

werden können, ist dies beim letzten Wert nicht mehr der Fall. Hier ist aber die zuvor erwähnte Unsicherheit der Meßresultate beim Trennrohr RW zu berücksichtigen, im Verein mit der Tatsache, daß ein so kleiner Wert von P_K unseres Wissens bisher nie beobachtet wurde.

Der Umstand, daß die P_K -Werte häufig Schwankungen unterworfen sind, die durch ein Verziehen des Heizrohres bedingt sind, bringt eine gewisse Unsicherheit in der Bestimmung des Trennfaktors mit sich. Das kann insbesondere bei quantitativen Anreicherungen zu größeren Fehlern führen, insbesondere, wenn sich diese über längere Zeiträume erstrecken. Das haben wir bei unseren Versuchen

zur quantitativen Anreicherung des ^{14}C in Altersproben erfahren müssen. Von diesen Schwankungen ist aber das Transportverfahren frei. Es hat darüber hinaus aber noch den Vorteil, daß es als ein Absolutverfahren gewertet werden kann, weil die Übereinstimmung zwischen Experiment und dem Wert, den die „ideale“ Theorie liefert, innerhalb der Fehlergrenze vollkommen ist und man keine Vergleichsmessungen zur Bestimmung der Größe P_t anstellen muß.

Wir möchten es nicht versäumen, an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln, die uns die Durchführung dieser Arbeiten ermöglichten, unseren Dank auszusprechen.

Wärmeleitfähigkeit, Thermokraft und elektrische Leitfähigkeit von halbleitenden Mischkristallen der Form $(A_{x/2}^I B_{1-x}^{IV} C_{x/2}^V) D^{VI}$ *

Von H. FLEISCHMANN

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen
(Z. Naturforsch. 16 a, 765—780 [1961]; eingegangen am 16. Juni 1961)

An halbleitenden Mischkristallen aus PbTe und den ternären Nachbildungen AgSbTe₂ und AgBiTe₂ der Form $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ und $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Bi_{x/2})Te$ wurden sehr niedrige Werte der Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 5 bis $7 \cdot 10^{-3}$ Watt cm⁻¹ °K⁻¹ gemessen. Wegen des peritektischen Charakters der ternären Randkomponenten waren jedoch auch in den Mischkristallen bei Anwendung der üblichen Herstellungsverfahren Ausbildungen von zweiten Phasen, im Fall der Sb-Reihe von Ag₂Te, nicht zu vermeiden. Die Ag₂Te-Einschlüsse verschlechterten bereits in geringen Mengen die thermoelektrischen Eigenschaften erheblich. Durch ein neuartiges Zonenschmelzverfahren konnte jetzt weitgehend einphasiges $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ -Material mit der Zusammensetzung $x=0,8$ hergestellt werden. Die thermoelektrische Effektivität erreichte bei den besten Präparaten zwischen 300° und 400 °C den Wert $3 \cdot 10^{-3}$ °K⁻¹.

Bei 200 °C traten Anomalien im Temperaturverhalten der Thermokraft und Leitfähigkeit von einphasigen mit einem Te-Überschuß hergestellten $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ -Präparaten auf. Zur Deutung wurden zweifach ionisierbare Akzeptoren angenommen, bei denen es sich wie im PbTe um Leerstellen im Kationenteilgitter handeln kann.

Hingegen konnte aus den Hochtemperaturmessungen von Thermokraft und Leitfähigkeit ($T > 200$ °C) an zweiphasigen $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ -Präparaten der Zusammensetzung $x=0,8$ ein Wert $\Delta E=0,6$ eV für die Breite der verbotenen Zone ausgewertet und auf ein großes Verhältnis der effektiven Massen m_n/m_p geschlossen werden. Bei etwa 200 °C wechselte nämlich bei allen zweiphasigen Präparaten der HALL-Koeffizient das Vorzeichen. Dieser Befund wurde mit der bei 150 °C stattfindenden Phasenumwandlung der zweiten Phase Ag₂Te von der gut leitenden β - in die schlechter leitende α -Phase erklärt. Während demnach das β -Ag₂Te das Vorzeichen des HALL-Effektes bei $T < 200$ °C bestimmte, konnte das α -Ag₂Te bei $T > 200$ °C den HALL-Effekt nicht mehr beeinflussen und damit erst recht nicht den Verlauf von Thermokraft und Leitfähigkeit.

Bei der Suche nach Halbleitermaterialien für die thermoelektrische Energie- und Kälteerzeugung hat sich in vielen Fällen eine von JOFFÉ¹ vorgeschlagene Regel bewährt, nach welcher das Verhältnis von elektrischer Leitfähigkeit zu Wärmeleitfähigkeit bei Mischkristallen im allgemeinen höher ist als bei den

Randverbindungen, aus denen der Mischkristall zusammengesetzt ist. JOFFÉ ging bei der Aufstellung dieser Regel von der Feststellung aus, daß die freie Weglänge der den Wärmetransport durch das Gitter tragenden Phononen um Größenordnungen kleiner ist als die freie Weglänge der Ladungsträger. In

* Auszug aus Dissertation, Marburg 1961.

¹ A. F. JOFFÉ, S. V. AYRAPETIAN, A. V. JOFFÉ, N. V. KOLO-

MOETS u. L. S. STILBANS, Dokl. Akad. Nauk, SSSR 20, 65 [1956]. — A. V. JOFFÉ u. A. F. JOFFÉ, Fiz. Tver. Tela 2, 781 [1960].



Mischkristallen mit einem gegenüber den Randverbindungen im atomaren Bereich leicht verzerrten Kristallgitter sollte daher nur die Phononenweglänge, nicht aber die der Ladungsträger wesentlich verringert sein.

FOLBERTH² konnte zeigen, daß bei halbleitenden Verbindungen Mischkristallbildung möglich ist, wenn neben Vergleichbarkeit der Gitter und der Gitterkonstanten weiterhin eine Übereinstimmung im Polarisationsgrad besteht. Bindungsüberlegungen dieser Art führten FOLBERTH³ zur Entdeckung einer Mischkristallbildung zwischen A^{III}B^V-Verbindungen und ihren ternären Nachbildungen vom Typus A^{II}B^{IV}C₂^V. FOLBERTH et al.⁴ erkannten auch, daß die von WERNICK, GELLER und BENSON⁵ gefundenen ternären Verbindungen vom Typus A^IB^VC₂^{VI} (z. B. AgSbTe₂, AgBiSe₂ usw.) als Nachbildungen von A^{IV}B^{VI}-Verbindungen (z. B. PbTe, PbSe, SnTe) aufgefaßt werden können und fanden, daß zwischen diesen und ihren Nachbildungen in allen untersuchten Fällen Mischkristallbildung möglich ist. Zwischen PbTe und AgSbTe₂ konnte inzwischen auch von WERNICK⁶ und von RODOT⁷ Mischkristallbildung nachgewiesen werden.

Wie HOCKINGS⁸ und WERNICK⁶ feststellten, besitzt das AgSbTe₂ eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit. Unsere Wärmeleitfähigkeitsmessungen⁴ an den Mischkristallen (Ag_{0,4}Pb_{0,2}Sb_{0,4})Te und (Ag_{0,4}Pb_{0,2}Bi_{0,4})Te ergaben im Einklang mit der JOFFÉschen Regel noch niedrigere Wärmeleitfähigkeiten.

Um die Eignung der Mischkristalle vom Typus (A_{x/2}B_{1-x}C_{x/2}^V)D^{VI} für die thermoelektrische Energie- und Kälteerzeugung beurteilen zu können, befaßten wir uns mit der Herstellung und Dotierung dieser Materialien und der Klärung der bisher vollkommen unbekannten physikalischen Eigenschaften.

1. Technologie der Mischkristalle

Als Beispiel für die Mischkristallbildung zwischen den eingangs genannten binären A^{IV}B^{VI} und den ternären A^IB^VC₂^{VI}-Verbindungen zeigt Abb. 1 das Zustandsdiagramm für die Mischkristallreihe der Zusammensetzung (Ag_{x/2}Pb_{1-x}Sb_{x/2})Te, das aus

den Ergebnissen einer von WERNICK⁶ angestellten differentiellen Thermoanalyse entnommen wurde. Die Liquidus- und Soliduskurve verlaufen stetig und es treten auch keine Phasenumwandlungen im festen Zustand auf. Für Mischkristalle übliche Zustandsdiagramme dieser Art wurden auch in den meisten anderen Fällen beobachtet⁶.

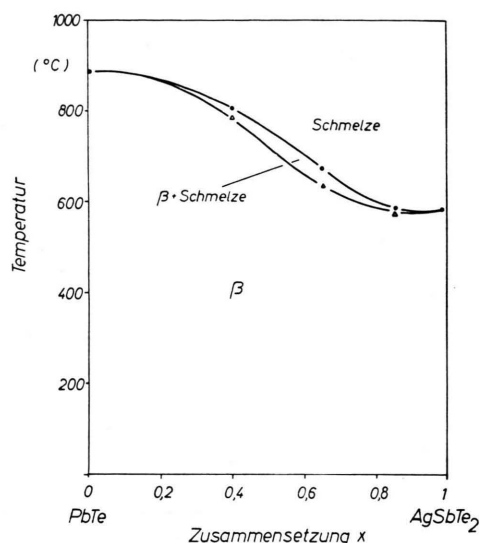


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems (Ag_{x/2}Pb_{1-x}Sb_{x/2})Te nach Angaben von WERNICK⁶.

Als ein weiterer Hinweis für die Mischkristallbildung werde der von uns stets festgestellte⁴ lineare Gang der Gitterkonstanten der Mischkristalle mit den Atomprozenten x der Reihe entsprechend der VEGARDSchen Regel angeführt (vgl. Abb. 2).

WERNICK⁶ glaubte im Gegensatz dazu, aus den Ergebnissen der Gitterkonstantenbestimmung in allen von ihm untersuchten Fällen starke negative Abweichungen von der VEGARDSchen Regel herleiten zu können. Die Abweichungen der Gitterkonstanten von einem linearen Verlauf rührten jedoch daher, daß WERNICK die Gitterkonstanten versehentlich gegenüber den Molprozenten der Ausgangsverbindungen auftrug. Wertet man dagegen die sehr präzisen RÖNTGEN-Messungen von WERNICK in Atomprozenten aus, so erhält man mit Ausnahme des bereits bei WERNICK genannten Systems AgSbTe₂ – PbSe in al-

² O. G. FOLBERTH, Z. Naturforschg. **13 a**, 856 [1958].

³ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforschg. **14 a**, 94 [1959].

⁴ H. FLEISCHMANN, O. G. FOLBERTH u. H. PFISTER, Z. Naturforschg. **14 a**, 999 [1959].

⁵ J. H. WERNICK, S. GELLER u. K. E. BENSON, J. Phys. Chem. of Solids **7**, 240 [1958].

⁶ J. H. WERNICK, in H. C. GATOS, Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Wiley & Sons, New York 1959, S. 69 ff.

⁷ H. RODOT, C. R. Acad. Sci., Paris **249**, 1872 [1959].

⁸ E. F. HOCKINGS, Phys. Chem. of Solids **10**, 341 [1959].

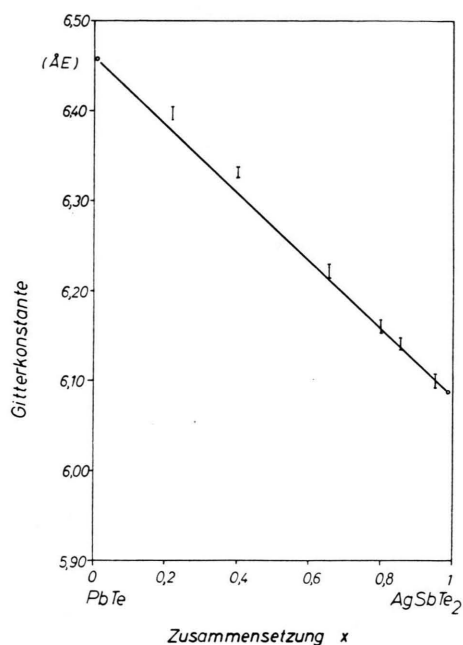


Abb. 2. Gitterkonstanten des Systems $(Ag_{x/2}Pb_{1-x}Sb_{x/2})Te$ bei 25 °C.

len übrigen Fällen eine hervorragende Übereinstimmung mit der VEGARDSchen Regel.

Im allgemeinen werden Mischkristalle aus stöchiometrischen Mengen der betreffenden Elemente in evakuierten Quarzampullen zusammengeschmolzen. Eine Homogenisierung kann entweder durch Temperieren der Schmelzen bei 1000 °C oder durch hin- und rückläufiges Zonenziehen⁹ erreicht werden. Bei dem von uns im folgenden vorwiegend diskutierten System $PbTe - AgSbTe_2$ war es mit dieser einfachen Methode nicht möglich, geringe Beimengungen einer zweiten Phase zu vermeiden. In Abb. 3* sind deutlich die nach dem Zonenhomogenisieren noch vorhandenen Einschlüsse der zweiten Phase in einem Mischkristall der Zusammensetzung $x = 0,8$ zu erkennen.

Bereits in der ternären Verbindung $AgSbTe_3$ hatten WOLFE, WERNICK und HASZKO^{10, 11} Zweitphaseneinschlüsse beobachtet. Abb. 4 zeigt das Schliffbild eines nach den Angaben von WOLFE und Mitarb.¹⁰ hergestellten $AgSbTe_2$ -Präparates mit eutektischen Ausscheidungen der zweiten Phase.

Die genannten Autoren konnten beweisen, daß die zweite Phase, die sich beim Erstarren der stöchiometrischen $AgSbTe_2$ -Schmelze ausbildet, aus Ag_2Te besteht. Der Grund für die Ag_2Te -Einschlüsse dürfte nach ARMSTRONG, FAUST und TILLER¹² in einem peritektischen Zustandsdiagramm des $AgSbTe_2$ ¹³ liegen.

Nach unseren Beobachtungen nahm bei den $(Ag_{x/2}Pb_{1-x}Sb_{x/2})Te$ -Mischkristallen die Tendenz zur Ausbildung der zweiten Phase deutlich in Richtung zum $AgSbTe_2$ hin zu, d. h. mit wachsendem Parameter x . Diese Tatsache, zusammen mit der weiter unten näher dargelegten auffallenden Analogie der elektrischen Eigenschaften von zweiphasigem $AgSbTe_2$ und von zweiphasigen Mischkristallpräparaten, führten uns zu der Annahme, daß die zweite Phase in den Mischkristallen ebenfalls aus Ag_2Te besteht.

Durch hinreichend langes Zonenziehen in einer Richtung gelang es WERNICK¹⁰, weitgehend einphasiges $AgSbTe_2$ zu erhalten. Bei den Mischkristallen hätte ein Zonenziehen in nur einer Richtung, wie ein Blick auf das Zustandsdiagramm in Abb. 1 zeigt, eine Entmischung zur Folge, wobei die Zusammensetzung x in Ziehrichtung zunehmen würde. Um einerseits eine Entmischung weitgehend zu vermeiden und andererseits durch den Zieffekt die Einschlüsse der zweiten Phase zu den Stabenden hin zu verschieben, versuchten wir ein hin- und rückläufiges Zonenziehen innerhalb des Stabes unter sukzessiver Auslassung der Stabenden. Die Abb. 5 a bis c zeigen Schliffbilder eines $(Ag_{0,4}Pb_{0,2}Sb_{0,4})Te$ -Präparates, in dem auf diese Weise bereits mit 4 Zonen die Stabmitte weitgehend einphasig gemacht wurde.

Die Gitterkonstantenbestimmung ergab unter Anwendung der VEGARDSchen Regel, daß sich die Stabmitte im Rahmen der Meßgenauigkeit noch nicht entmischte hatte. Eine chemische Analyse bestätigte diesen Befund.

Die weiter unten angeführten P_k -Präparate wurden aus derart einphasigem Material herausgeschmitten.

⁹ O. G. FOLBERTH, Deutsche Patentschrift 10 677 87.

* Abb. 3 bis 5 auf Tafel S. 768 a, b.

¹⁰ R. WOLFE, J. H. WERNICK u. S. E. HASZKO, J. Appl. Phys. **31**, 1959 [1960].

¹¹ J. H. WERNICK u. R. WOLFE, Electronics **33**, 103 [1960].

¹² R. W. ARMSTRONG, J. W. FAUST u. W. A. TILLER, J. Appl. Phys. **31**, 1954 [1960].

¹³ Untersuchungen von Herrn Dipl.-Ing. R. MAIER, Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen, führten zu demselben Ergebnis. Der Befund von TILLER u. Mitarb.¹² wurde kürzlich auch von A. STEGHERR, S. WALD u. P. ECKERLIN, Z. Naturforschg. **16 a**, 130 [1961], bestätigt.

2. Wärmeleitfähigkeit

Experimentelles Verfahren

Orientierende Wärmeleitfähigkeitsmessungen an den Mischkristallen ergaben Werte der Wärmeleitfähigkeit von nur einigen 10^{-3} Watt $\text{cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$. Die Messungen wurden nach der Absolutmethode im Vakuum in einer schon früher von WEISS¹⁴ benutzten Anlage durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß mit dieser einfachen und relativ raschen Methode bei entsprechend sorgfältiger Ermittlung der Strahlungsverluste auch im K-Bereich von 10^{-3} Watt $\text{cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ eine für unsere Zwecke ausreichende Genauigkeit von $\pm 5\%$ zu erreichen ist.

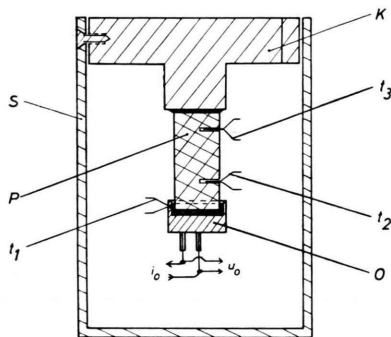


Abb. 6. Anordnung zur Messung der Wärmeleitfähigkeit. P=rechteckige oder zylindrische Probe mit $F \approx 0,15 \text{ cm}^2$ Querschnitt; K=Silberblock, mit einem Thermostaten auf der Temperatur t_K gehalten; O=Öfchen, an P angelötet; S=innenpolierter Strahlungsschutzzylinder aus Silber, auf Temperatur t_K . Die Temperaturen t_1 , t_2 und t_3 wurden mit drei geeichten NiCr/Ni-Thermoelementen von $0,1 \text{ mm } \phi$ gemessen.

In der in Abb. 6 halbschematisch dargestellten Versuchsanordnung wurden der Temperaturgradient $(t_2 - t_3)/\Delta x$ längs der Probe und die Wärmeleistung $i_0 u_0$ des Öfchens gemessen. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit K erfolgte dann nach der linearen Beziehung ($\Delta t_{\text{max}} = t_1 - t_K$ betrug nur 2 bis $4 \text{ } ^\circ\text{C}$):

$$i_0 u_0 = -K F \frac{t_2 - t_3}{\Delta x} + \dot{Q}_{\text{Verlust}}. \quad (2.1)$$

Die Strahlungs- und Wärmeableitungsverluste bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung \dot{Q}_{Verlust} wurden aus zwei weiteren unabhängigen Messungen der differentiellen Verluste von Öfchen und Probe nach Gl.(2.2) ausgewertet¹⁵.

$$(\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{Verlust}} = (1 - \gamma(t_K))(\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{ohne}} + \gamma(t_K) (\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{mit}}. \quad (2.2)$$

In Gl. (2.2) bedeuten:

$$(\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{mit}} = i_1 u_1 / (t_1 - t_K)$$

und $i_1 u_1$ die zur Aufrechterhaltung der Temperaturdifferenz $t_1 - t_K$ nötige Öfchenleistung, wenn Probe mit Öfchen vom Silberblock getrennt sind, vgl. Kurve 1 in Abb. 7:

$$(\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{ohne}} = i_2 u_2 / (t_1 - t_K)$$

und $i_2 u_2$ die Wärmeverluste des Öfchens ohne Probe, vgl. Kurve 2 in Abb. 7.

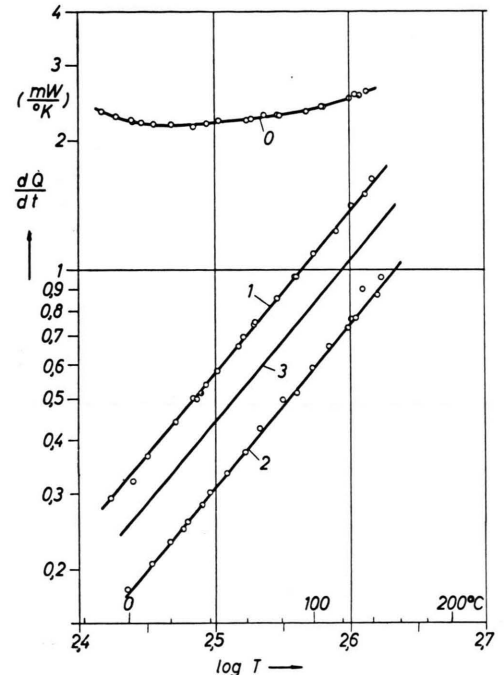


Abb. 7. Verhältnis von Öfchenleistung zur Temperaturdifferenz zwischen Öfchen und Umgebung in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur für das $(\text{Ag}_{0,4}\text{Pb}_{0,2}\text{Sb}_{0,4})\text{Te}$ -Präparat P₅. Es betrug $\Delta x/F = 3,01 \text{ cm}^{-1}$. Kurve 0: Anordnung wie in Abb. 6. Kurve 1: Probe und Öfchen von K getrennt. Kurve 2: Öfchen allein. Kurve 3: $(dQ/dt)_{\text{Verlust}}$, siehe Text.

Die Strahlungsverluste der Probe bei der Strahlungsverlustmessung („Öfchen mit Probe“) erhält man experimentell als Differenz

$$(\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{mit}} - (\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{ohne}}$$

(in Abb. 7 als Differenz von Kurve 1 und 2).

Die in Gl. (2.2) auftretende Funktion $\gamma(t_K)$ ist durch (2.3) definiert:

$$\gamma(t_K) = \frac{(\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{Verlust}} - (\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{ohne}}}{(\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{mit}} - (\Delta \dot{Q}/\Delta t)_{\text{ohne}}} \quad (2.3)$$

¹⁴ H. WEISS, Ann. Phys., Lpz. 4, 121 [1959].

¹⁵ Die Wärmeverluste durch die Thermoelementzuleitungen wurden getrennt berücksichtigt.

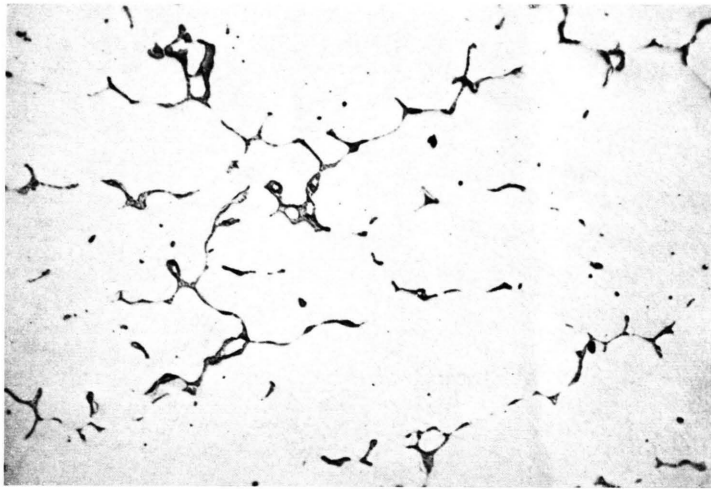


Abb. 3. Schliffbild eines $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ -Präparates der Zusammensetzung $x=0,8$, $V=100$ -fach (Präparat M_3).

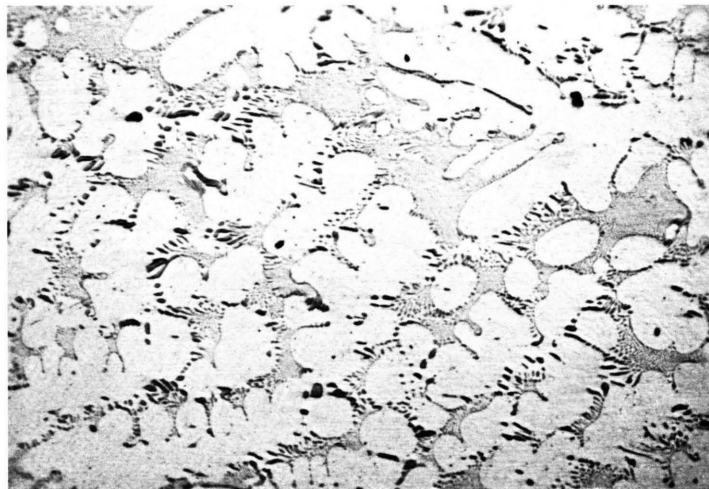


Abb. 4. Schliffbild eines $AgSbTe_2$ -Präparates mit eutektischen Ag_2Te -Ausscheidungen. $V=100$ -fach (Präparat M_3).

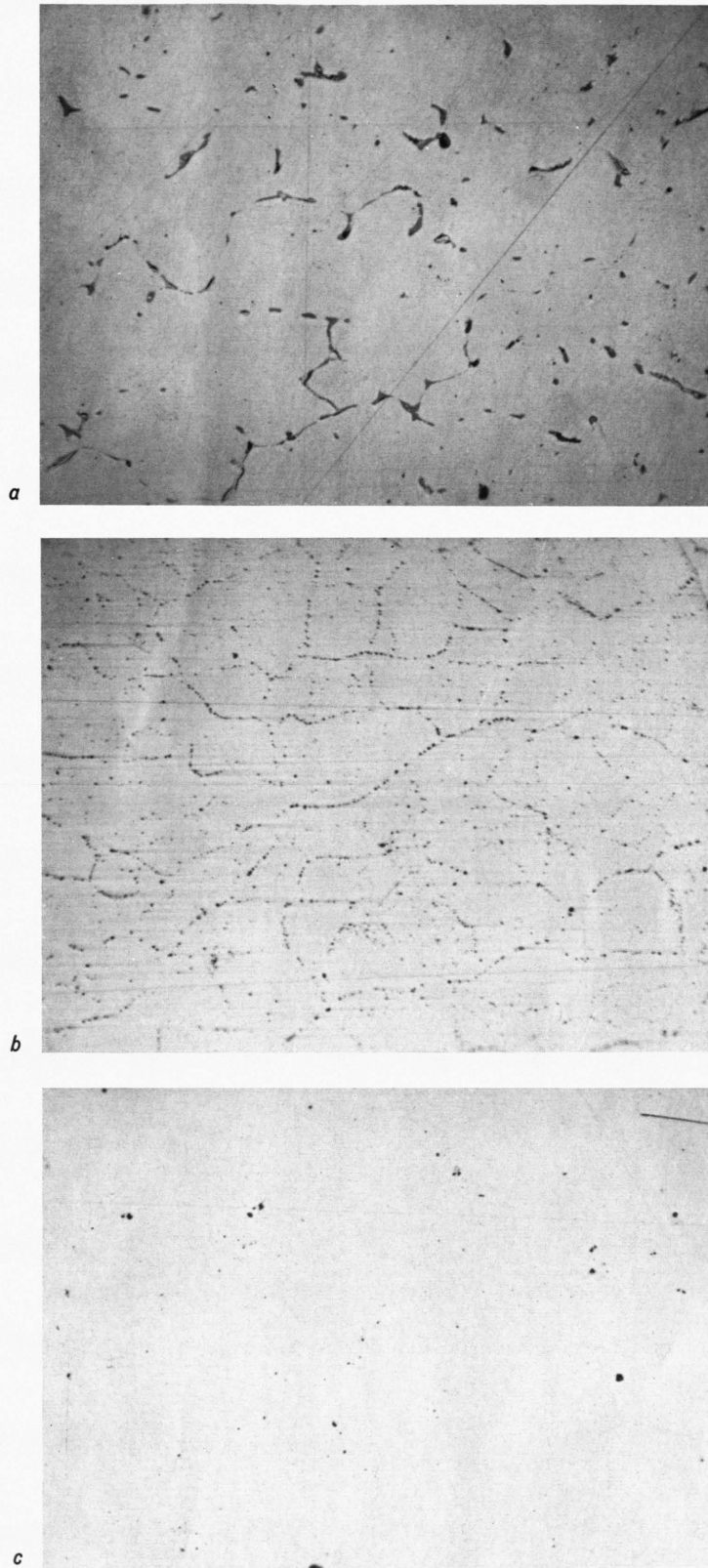


Abb. 5. Schliffbilder eines zonengeschmolzenen $(\text{Ag}_{0,4}\text{Pb}_{0,2}\text{Sb}_{0,4})\text{Te}$ -Stabes von 15 cm Länge. a) 1 cm vom zuletzt erstarrten Stabende entfernt; b) 4 cm vom Stabende entfernt; c) 6 cm vom Stabende entfernt.

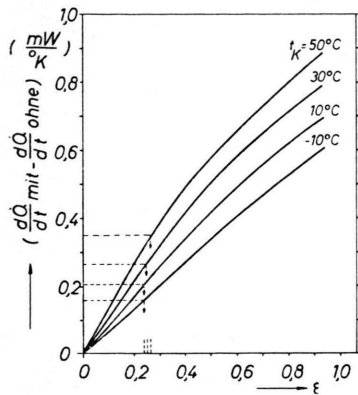


Abb. 8. Ermittlung der Emissionskonstanten ε einer Probe durch Vergleich mit den berechneten Strahlungsverlusten.

Metalle	Halbleiter	Isolatoren	Gase
\equiv Ag \equiv Cu \equiv Ni \equiv Fe \equiv Pb \equiv Mo \equiv Hg	— Diamant — Si — Ge — InSb — PbTe — $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ — AgSbTe ₂ — $(Ag_{1/2}Pb_{1-x}Sb_{x/2})Te$ $x=0,8$	— KCl — NaCl — Porzellan — Quarzglas — Glimmer — Celluloid — Papier — Hartgummi — Holz — Kork	— H ₂ — Luft — Ar — Kr — Xe
Wärmeleitfähigkeit K (Watt \cdot cm ⁻¹ \cdot Grad ⁻¹) bei Zimmertemperatur			

Abb. 9. Wärmeleitfähigkeit verschiedener Stoffe.

und läßt sich exakt nur durch Rechnung erfassen. Nun sind im Grenzfall verschwindenden Widerstandes der Probe die Strahlungsverluste bei der Wärmeleitungsmessung [Zähler von Gl. (2.3)] gerade halb so groß wie bei der Strahlungsverlustmessung, d. h. $\gamma = \frac{1}{2}$. Mit $\gamma = \frac{1}{2}$ erhält man bereits nach (2.2) und (2.1) einen verhältnismäßig genauen Wert für K .

Eine genauere Ermittlung der Strahlungsverluste, d. h. der Funktion $\gamma(t_K)$, setzt neben der Kenntnis von K auch die der Emissionskonstanten ε der Probe voraus. Ist K wie in unserem Fall ungefähr bekannt, so lassen sich die Strahlungsverluste aus der exakten Temperaturverteilung mit ε als Parameter näherungsweise berechnen und mit den experimentellen Werten $(\Delta\dot{Q}/\Delta t)_{\text{mit}} - (\Delta\dot{Q}/\Delta t)_{\text{ohne}}$ vergleichen, was in Abb. 8 erläutert ist. Mit diesem Wert für ε können dann $\gamma(t_K)$ und die Strahlungsverluste bei der Wärmeleitungsmessung berechnet werden. Kurve 3 in Abb. 7 wurde auf diese Weise mit $\varepsilon_{\text{exp}} = 0,25$ gewonnen. Die sich damit ergebende Korrektur von K lag unter 1%, d. h. innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen¹⁶.

Meßergebnisse

Im Vergleich zu den bekannten halbleitenden Substanzen und selbst zu den Isolatoren, zeichnen sich

die vorliegenden Mischkristalle durch ihre außerordentlich niedrige Wärmeleitfähigkeit aus, wie in Abb. 9, in der die Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Festkörper und Gase¹⁷ zusammengestellt sind, zum Ausdruck gebracht ist.

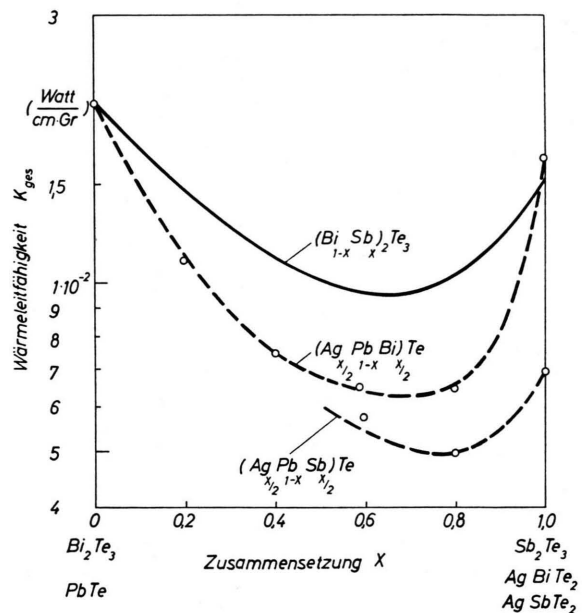


Abb. 10. Gesamtwärmeleitfähigkeit von Mischkristallsystemen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

¹⁶ Die durch Abstrahlung bedingte Abweichung vom linearen Temperaturverlauf [Gl. (2.1)] könnte bei der Auswertung von K durch eine entsprechende Korrektur der gemessenen Temperaturen t_2 und t_3 berücksichtigt werden. Die Korrek-

turen liegen jedoch für $\varepsilon = 0,25$ und $K = 5 \cdot 10^{-3}$ Watt $\text{cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ unter 1%.

¹⁷ Daten aus: J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker (2. Aufl.), Springer, Berlin 1949.

Nach Abb. 10 ist durch die Mischkristallbildung im Sinne der JOFFÉschen Regel¹ eine deutliche Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber den Randverbindungen PbTe, AgSbTe₂ und AgBiTe₂ erzielt worden. Die K_{ges} -Werte des zum Vergleich in Abb. 10 mit aufgeführten Systems $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ beziehen sich auf annähernd optimal dotierte Präparate mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ^{18,19}. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Mischkristallpräparate lagen vergleichsweise zwischen 100 und $300 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (s. Anm. ²⁰). $(\text{Ag}_{x/2}\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_{x/2})\text{Te}$ -Präparate mit $x < 0,5$ enthielten herstellungsbedingte Einschlüsse von Lunkern, die K -Werte wurden daher nicht eingetragen.

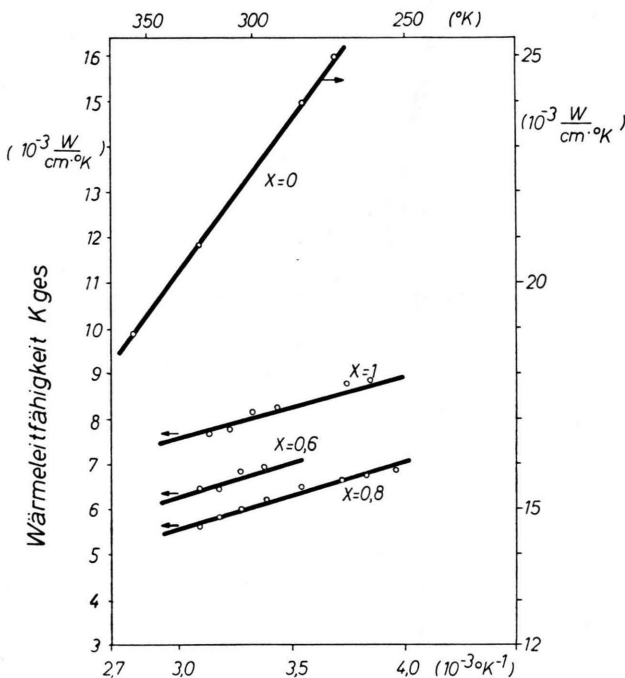


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Systems $(\text{Ag}_{x/2}\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_{x/2})\text{Te}$.

Die Temperaturabhängigkeit von K folgte auch bei den Mischkristallen im Bereich $-60^\circ\text{C} < T < +200^\circ\text{C}$ einem $1/T$ -Gesetz (vgl. Abb. 11). Für PbTe (entsprechend $x=0$) wurde der Maßstab (vgl. die rechte Ordinate) der Übersichtlichkeit halber nach unten verschoben. Eine durch Fremdphaseneinschlüsse (Ag_2Te) hervorgerufene Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit um etwa 10 bis 15%, wie sie

von WOLFE¹⁰ an AgSbTe_2 -Präparaten beobachtet wurde, konnten wir an einzelnen AgSbTe_2 -Präparaten bestätigen. Es ist gut möglich, daß der auch in Präparaten der Mischkristallreihe mit Bi gefundene Fremdphaseneinschluß eine geringe Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit zur Folge hatte. Da sich insbesondere das AgBiTe_2 bisher nicht einphasig herstellen ließ, gelten die K -Werte für diese Verbindung nur unter Vorbehalt. Die Bi-Präparate mit $x < 0,6$ waren aber nach dem metallographischen und röntgenographischen Befund einwandfrei einphasig.

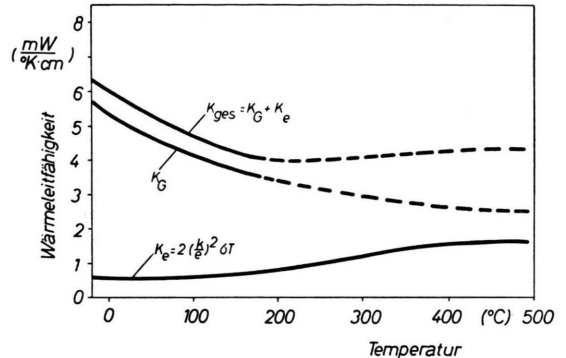


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Gesamtwärmeleitfähigkeit K_{ges} von dem $(\text{Ag}_{0,4}\text{Pb}_{0,2}\text{Sb}_{0,4})\text{Te}$ -Präparat P_5 . Der gestrichelte Verlauf über 200°C ergab sich aus dem elektronischen Anteil K_e und der über 200°C hinaus extrapolierten Gitterwärmeleitfähigkeit K_g (vgl. Text).

Die K -Messung konnte aus apparativen Gründen nur bis 200°C durchgeführt werden, so daß zur weiter unten durchgeführten Beurteilung der Materialeigenschaften bei höheren Temperaturen eine Extrapolation nötig war. In Abb. 12 ist aus den Meßwerten von K_{ges} von Präparat P_5 (vgl. Abb. 17b) zunächst die Gitterwärmeleitfähigkeit K_g nach der Beziehung

$$K_g = K_{\text{ges}} - K_e \quad (2.4)$$

berechnet worden. Nach WIEDEMANN-FRANZ gilt für den elektrischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit K_e

$$K_e = \lambda (k/e)^2 T \sigma. \quad (2.5)$$

Der Zahlenfaktor λ liegt je nach dem Entartungsgrad der Ladungsträger zwischen 2 und $\pi^2/3$. Wir wählten speziell $\lambda=2$, da der Entartungsgrad nicht bekannt war. Für die später erfolgende Extrapolation ist die Wahl von λ ohne Einfluß. Aus der Temperaturabhängigkeit von K_{ges} und σ ergab sich wie

¹⁸ U. BIRKHOLZ, Z. Naturforsch. **13a**, 780 [1958].

¹⁹ F. D. ROSI, B. ABELES u. R. V. JENSEN, J. Phys. Chem. Solids **10**, 191 [1959].

²⁰ Bei den Mischkristall-Präparaten ist daher der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zum Bi_2Te_3 relativ gering (vgl. Abb. 12).

in Abb. 11 $K_G \sim 1/T$. Dieses Ergebnis fügt sich gut in die zahlreichen Erfahrungen über die Temperaturabhängigkeit der Gitterleitfähigkeit bei hohen Temperaturen ein²¹. Wie in Abb. 12 weiter erläutert ist, haben wir daher zunächst K_G unter Zugrundelegen der $1/T$ -Abhängigkeit bis 500 °C extrapoliert. Weiterhin wurde der nach Gl. (2.5) berechnete elektronische Beitrag aufgetragen und nach Gl. (2.4) K_{ges} ausgewertet (gestrichelter Verlauf).

Der Faktor λ und damit K_e könnten infolge zunehmender Entartung mit steigender Temperatur wachsen. Dann würde aber die Gitterwärmeleitfähigkeit K_G nach Gl. (2.4) unter Verwendung der experimentellen Werte für K_{ges} im Widerspruch zur Erfahrung²¹ stärker als $1/T$ sinken.

Ein Anstieg des elektronischen Anteils K_e könnte ferner bei Einsetzen der Eigenleitung durch ambipolare Diffusion möglich sein. Nach PRICE²² gilt für den ambipolaren Beitrag

$$\frac{K_e + K_{amb}}{K_e} = 1 + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma^2} (\Delta E/kT + 4)^2, \quad (2.6)$$

wenn σ_n die Elektronen- und σ_p die Löcherleitfähigkeit bedeuten. Nach Gl. (2.6) setzt ein nennenswerter ambipolarer Beitrag bei der Temperatur T einerseits ein nicht zu stark von eins verschiedenes Beweglichkeitsverhältnis μ_n/μ_p voraus, andererseits auch ein nicht zu großes Verhältnis $\Delta E/kT$ ²³. Wie aber weiter unten diskutiert wird, hat man bei den $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ -Mischkristallen für $x=0,8$ $\mu_n/\mu_p \ll 1$ und ein relativ großes $\Delta E \approx 0,6$ eV anzunehmen. Für $T < 500$ °C dürfte daher die ambipolare Diffusion nur eine untergeordnete Rolle spielen.

3. Thermokraft, elektrische Leitfähigkeit und Hall-Effekt

Meßverfahren

Die Messung der Thermospannung konnte auf einfache konventionelle Weise²⁴ durchgeführt werden. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des HALL-Effektes mit dem üblichen Gleichstromkompensationsverfahren wurde dagegen durch Thermospannungen gestört, die durch einen unvollkommenen Temperatureausgleich innerhalb der Meßproben infolge der niedrigen

Wärmeleitfähigkeiten der vorliegenden Materialien bedingt waren. Wir benutzten aus diesem Grund zur Messung von Leitfähigkeit und HALL-Effekt eine Rechteckwechselspannungsmethode, die störende Gleichspannungen automatisch eliminiert. Das Verfahren wurde im wesentlichen von MOOSER und DAUPHINE²⁵ bereits beschrieben. An Stelle der in²⁵ genannten mechanischen Zerkhacker verwandten wir S&H-Fernschreibrelais der Type Tris 66 a b o b mit ausreichend prellarmen Gold-Platin-Kontakten. Zur Erzeugung der Rechteckimpulse und der Steuerspannungen für die Relais bewährten sich SIMATIC-Bauelemente. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist grundsätzlich etwas geringer als die der üblichen Kompensationsverfahren. Mit 100 μF MP-Kondensatoren konnten wir jedoch noch 10 μV zwischen den Meßsonden einwandfrei messen.

Meßergebnisse

Bei unseren Messungen stellte es sich heraus, daß die erwähnten zweiten Phasen in den Mischkristallen die elektrische Leitfähigkeit σ und den HALL-Koeffizienten R_H stark beeinflussen. Da die Tendenz zur Ausbildung einer zweiten Phase zum $AgSbTe_2$ hin deutlich zunahm, haben wir diesen störenden Effekt zunächst am $AgSbTe_2$ näher untersucht. Während jedoch WOLFE, WERNICK und HASZKO¹⁰ nur bis 300 °K messen, haben wir unsere Untersuchungen bis in die Nähe des Schmelzpunktes (etwa bis 800 °K) ausgedehnt.

a) $AgSbTe_2$

In Abb. 13 sind Messungen von σ und R_H an drei heterogenen $AgSbTe_2$ -Präparaten zusammengestellt. Wir haben zweiphasige Präparate im folgenden durchweg mit M_k bezeichnet. Die Präparate M_1 , M_2 und M_3 enthielten nach metallographischen Schätzungen der Reihe nach etwa 5%, 20% und 40% Ag_2Te -Gehalt (vgl. Abb. 4). Wie man in Abb. 13 erkennt, stieg R_H von M_1 nach M_3 , während σ etwas abnahm. Der Verlauf von R_H bei höheren Temperaturen ($T > 300$ °K) ist in Abb. 13 nur punktiert angedeutet, da Werte von $R_H < 0,2$ cm³ A⁻¹ sec⁻¹ mit unserer Apparatur nicht mehr einwandfrei gemessen werden konnten. Der Vorzeichenwechsel bei etwa 500 °K dürfte jedoch sicher stehen. Die Thermokraft Abb. 14 war im gesamten Temperaturbereich stets positiv.

²¹ R. BERMAN, Adv. Phys. **2**, 103 [1953]. — G. LEIBFRIED u. E. SCHLÖMANN, Nachr. Gött. Akad. **2 a**, 71 [1954].

²² P. J. PRICE, Phil. Mag. **46**, 1252 [1955].

²³ Wenn beispielsweise $\mu_n/\mu_p \ll 1$ ist, wird in Gl. (2.6) $\sigma_n \sigma_p / \sigma^2 \approx \sigma_n / \sigma_p \approx \mu_n / \mu_p \cdot n_0 / p_A e^{(-\Delta E + 2 \zeta_p) / kT}$, wobei n_0 die Entartungskonzentration der Elektronen und p_A

die Akzeptorenkonzentration bedeuten. Bei p-Dotierung ist ferner $\zeta_p / \Delta E \ll 1$.

²⁴ A. E. MIDDLETON u. W. W. SCANLON, Phys. Rev. **92**, 219 [1953]. — H. WEISS, Z. Naturforsch. **11 a**, 131 [1956].

²⁵ E. MOOSER u. T. DAUPHINE, Rev. Sci. Instrum. **26**, 660 [1953].

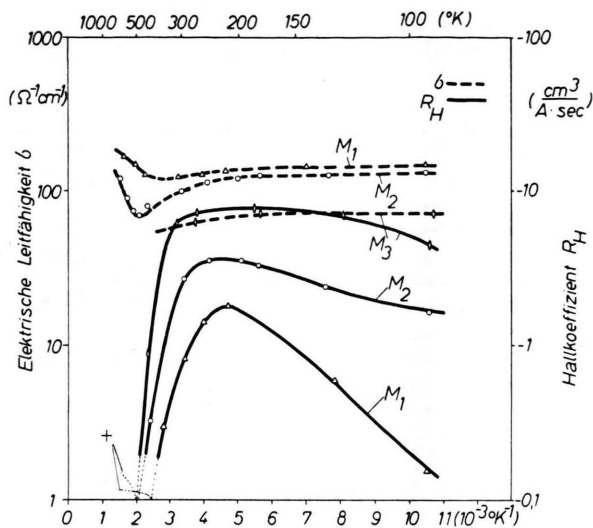


Abb. 13. HALL-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit von AgSbTe_2 -Präparaten verschiedenen Ag_2Te -Gehaltes. (M_1 enthält ca. 5%, M_2 ca. 20% und M_3 ca. 40% Ag_2Te .)

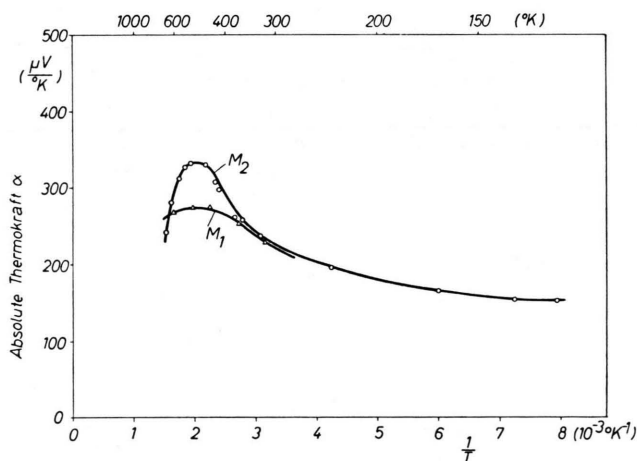


Abb. 14. Absolute Thermokraft von zwei AgSbTe_2 -Präparaten (vgl. Abb. 13).

Unsere Ergebnisse am AgSbTe_2 bestätigten die von WOLFE, WERNICK und HASZKO¹⁰ nur bei $T < 300^\circ\text{K}$ durchgeführten Messungen in vollem Umfang. Diese führten die beobachtete Diskrepanz zwischen den Vorzeichen des HALL-Koeffizienten und der Thermokraft für $T < 300^\circ\text{K}$: $R_H < 0$, $\alpha > 0$ auf die elektrischen Eigenschaften der elektronenleitenden Phase Ag_2Te zurück, das nach APPEL²⁶ eine im Vergleich zum AgSbTe_2 um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeit, verbunden mit einer hohen Elektronenbeweglichkeit von etwa $6000 \text{ cm}^2/\text{Volt sec}$, besitzt.

Nach unseren Messungen ist diese Diskrepanz nur im Tieftemperaturgebiet ($T < 500^\circ\text{K}$) vorhanden. Für $T > 500^\circ\text{K}$ besteht Übereinstimmung der Vorzeichen vom HALL-Effekt und Thermokraft. Dies kann, wie auf S. 777 gezeigt wird, mit der bei 423°K stattfindenden Phasenumwandlung des Ag_2Te von der gut leitenden β - in die schlecht leitende α -Phase in Zusammenhang gebracht werden.

Von WOLFE u. Mitarb.¹⁰ wurden auch elektrische Messungen an einphasigen AgSbTe_2 -Präparaten durchgeführt. Es ergab sich keine Diskrepanz der Vorzeichen von HALL-Effekt und Leitfähigkeit. Der HALL-Effekt war z. Tl. sehr klein, $R_H = +0,003 \text{ cm}^3 \text{ A}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, und konnte nur mit einer besonders empfindlichen Apparatur gemessen werden.

b) $(\text{Ag}_{x/2}\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_{x/2})\text{Te}$ -Mischkristalle

Bei den $(\text{Ag}_{x/2}\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_{x/2})\text{Te}$ -Mischkristallen lagen die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim AgSbTe_2 . Der Übersichtlichkeit halber wollen wir im folgenden nur unsere Messungen an Präparaten der Zusammensetzung $x=0,8$ anführen. Bei der Herstellung gelang es, durch geringe Abweichungen von der Stöchiometrie bezüglich des Tellurgehaltes (bis zu 5%) die Leitfähigkeit über eine Größenordnung zu variieren. Wie beim PbTe ²⁷ konnte die Leitfähigkeit durch einen Te-Überschuß erhöht werden. Präparate mit einem Te-Unterschluß waren hingegen zweiphasig, und zwar zunehmend zweiphasig mit wachsendem Te-Defizit, wobei die Leitfähigkeit weiter sank. Wir bezeichnen sie wie im Falle des AgSbTe_2 mit M_k , wobei mit wachsendem Index k einerseits der Te-Unterschluß und andererseits auch der Anteil der zweiten Phase zunahm. Die weitgehend einphasigen Präparate mit einem Te-Überschuß bezeichnen wir mit P_k .

Bei den zweiphasigen Mischkristallpräparaten trat dieselbe Diskrepanz bei den Vorzeichen von HALL-Koeffizient und Thermokraft wie beim AgSbTe_2 auf. Das Präparat M_0 enthielt ca. 5%, Präparat M_5 ca. 10% Einschlüsse (vgl. Abb. 3). Wie beim AgSbTe_2 war R_H für $T < 500^\circ\text{K}$ negativ (Abb. 15).

Bei 500°K wechselte R_H das Vorzeichen und nahm gut meßbare positive Werte an. Der HALL-Koeffizient von M_0 war wie bei unseren AgSbTe_2 -Präparaten kleiner als $0,2 \text{ cm}^3 \text{ A}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, so daß lediglich der Vorzeichenwechsel sichergestellt ist.

²⁶ J. APPEL, Z. Naturforschg. **10 a**, 530 [1955].

²⁷ W. W. SCANLON, in SEITZ-TURNBULL, Solid States Physics, Academic Press, New York 1959, Vol. 9, 83 ff.

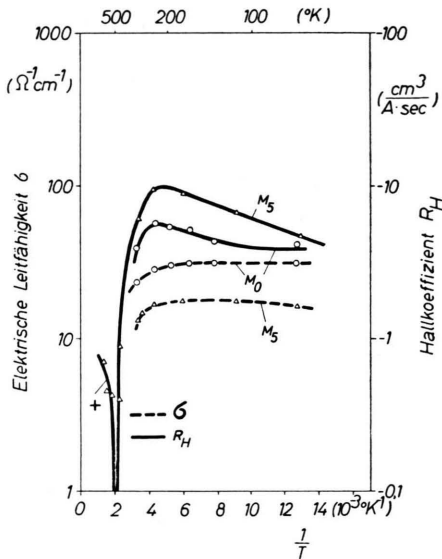


Abb. 15. HALL-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit von zwei zweiphasigen $(Ag_{0.4}Pb_{0.2}Sb_{0.4})Te$ -Präparaten (M_0 enthält ca. 5%, M_5 ca. 10% Einschlüsse).

Die Messungen von α und σ der M_k -Präparate sind in Abb. 16 a und 16 b wiedergegeben.

An den weitgehend *einphasigen* P_k -Präparaten mit *Te-Überschuß* war der HALL-Effekt so klein, daß mit unserer Apparatur nicht einmal eine Aussage über das Vorzeichen gewonnen werden konnte. Wegen der Analogie zu den entsprechenden Versuchen

von WOLFE u. Mitarb. an einphasigem $AgSbTe_2$ besteht aber keine Veranlassung, eine Diskrepanz zwischen HALL-Effekt und Thermokraft anzunehmen. Die Messungen von α und σ bei hohen Temperaturen sind in Abb. 17 a und 17 b dargestellt. Die Leitfähigkeit stieg bereits bei etwa $450^\circ K$ mit einer von den M_k -Präparaten verschiedenen Steigung an. Dasselbe gilt für die Thermokraft. Bei $T \approx 500^\circ K$ biegt überraschenderweise die Leitfähigkeit nach höheren Temperaturen zu von einem exponentiellen Anstieg in einen Ast mit einem negativen Temperaturkoeffizienten ab. Diesem „Abbiegen“ von σ entspricht ein Abbiegen von α in einen flacheren Verlauf. Die P_k -Präparate wurden mehrfach durchgemessen; wie bei den M_k -Präparaten traten dabei keine Tempereffekte auf. Vergleichbare Messungen an einphasigen $AgSbTe_2$ -Präparaten liegen bei WOLFE u. Mitarb. wegen der Beschränkung auf das Tieftemperaturgebiet nicht vor.

c) $(Ag_{x/2}Pb_{1-x}Bi_{x/2})Te$ -Mischkristalle

In Abb. 18 a und 18 b sind ferner Messungen von Thermokraft und Leitfähigkeit an Präparaten verschiedener Zusammensetzung der Mischkristallreihe $(Ag_{x/2}Pb_{1-x}Bi_{x/2})Te$ zusammengestellt. Die Kurven für $PbTe$ sind zum Vergleich mit unseren Messungen den Arbeiten von PUTLEY²⁸ und von FRITTS²⁹ entnommen und beziehen sich auf Präparate ver-

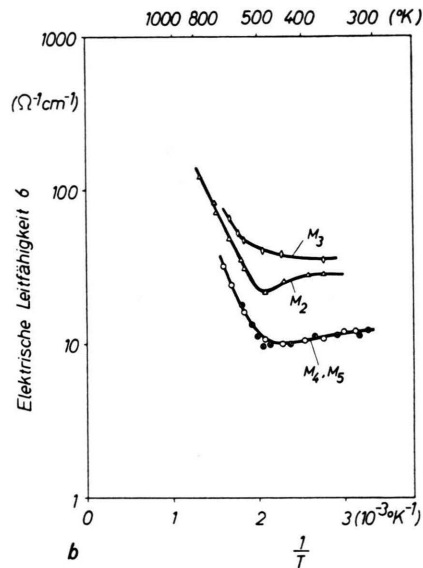
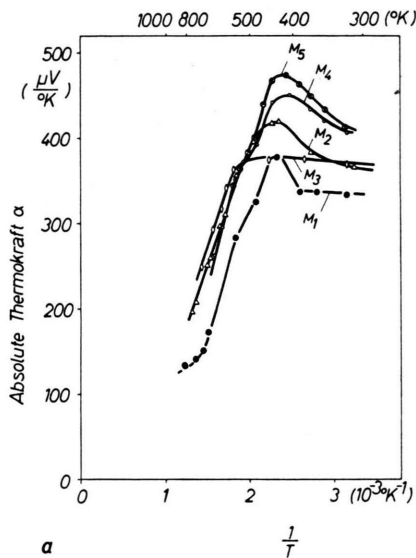


Abb. 16. a) Absolute Thermokraft, b) Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur von zweiphasigen $(Ag_{0.4}Pb_{0.2}Sb_{0.4})Te$ -Präparaten mit 2 bis 10% Einschlüssen, die von M_1 nach M_5 zunehmen (vgl. Abb. 15).

²⁸ E. H. PUTLEY, Proc. Roy. Soc., Lond. B **68**, 22 [1955].

²⁹ R. W. FRITTS, Trans. Amer. Inst. Elect. Engrs. (pt I) **78**, 817 [1959].

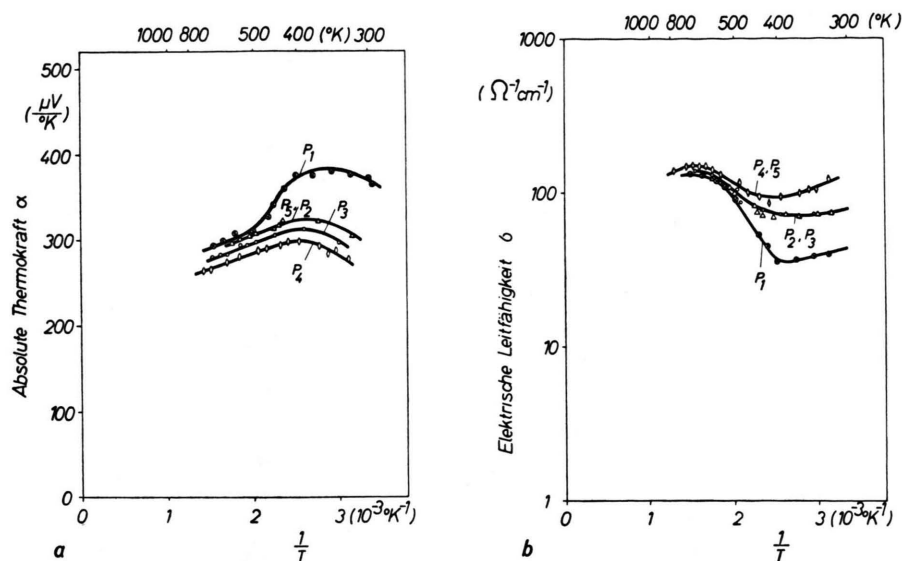


Abb. 17. a) Absolute Thermokraft, b) Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur von einphasigen $(\text{Ag}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.4})\text{Te}$ -Präparaten, die mit einem von P_1 nach P_4 steigenden Te-Überschuß hergestellt wurden. Präparat P_5 wurde wie P_4 hergestellt und danach noch 100h lang in einer Te-Atmosphäre von 1 Torr bei 520°C getempert.

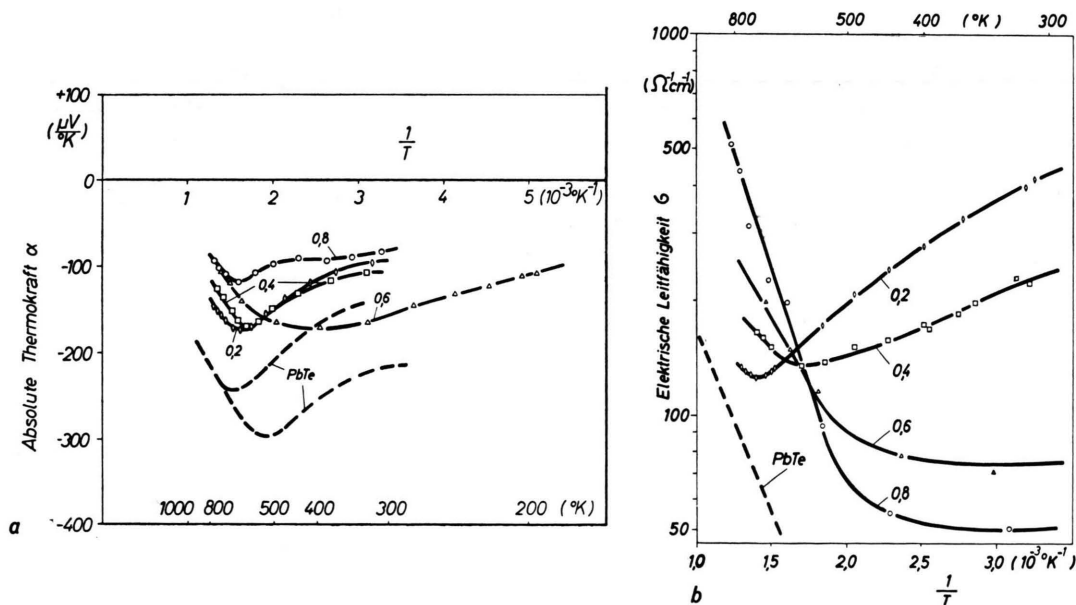


Abb. 18. a) Absolute Thermokraft, b) Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur von Mischkristallen der Reihe $(\text{Ag}_{x/2}\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{x/2})\text{Te}$ mit x als Parameter.

schiedener Dotierung mit PbI_2 . Im Unterschied zu der Sb-Reihe ließen sich die Bi-Präparate einfacher lunkerfrei herstellen und waren mit Ausnahme des Präparates der Zusammensetzung $x = 0,8$ einphasig. Dagegen konnte die ternäre Verbindung AgBiTe_2 bis-

her noch nicht einphasig hergestellt werden, worüber bereits DUDKIN und OSTRANITZA³⁰ berichteten.

4. Diskussion

Die mangelnde Kenntnis des HALL-Koeffizienten und der Umstand, daß ein Teil der Präparate zweiphasig war, erschwerten eine Bestimmung der Halb-

³⁰ L. D. DUDKIN u. A. P. OSTRANITZA, Dokl. Akad. Nauk, SSSR 124, 94 [1959].

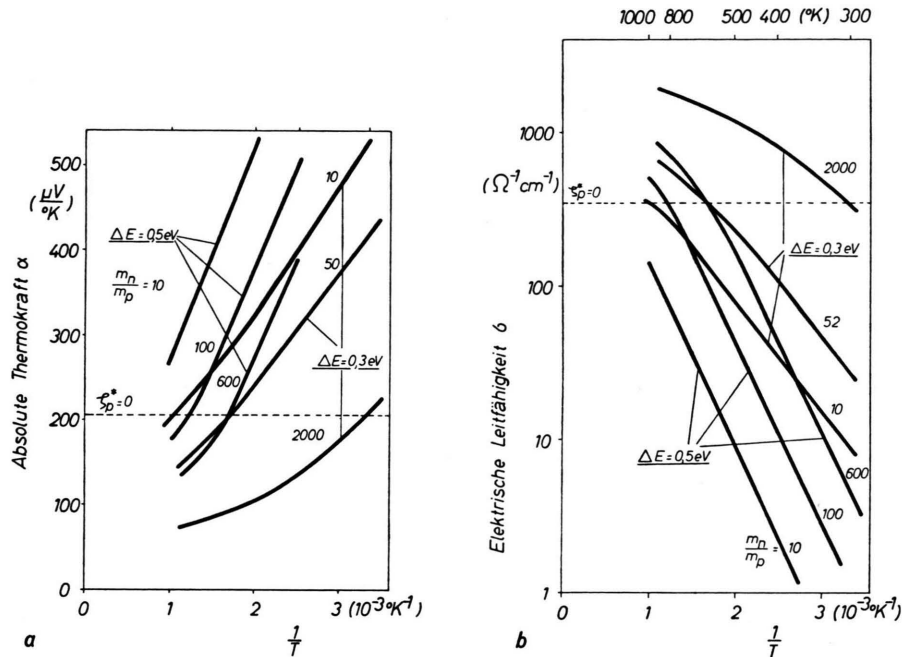


Abb. 19. a) Absolute Thermokraft, b) Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet für einen Eigenhalbleiter mit ΔE und m_n/m_p als Parameter.

leiterparameter grundsätzlich. Im folgenden soll trotzdem versucht werden, aus den allein verfügbaren Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen Deutungsmöglichkeiten aufzuzeigen.

Allgemeine Theorie

Da die üblichen auf der Kenntnis des HALL-Koeffizienten beruhenden direkten Bestimmungsmethoden der Halbleiterparameter³¹ nicht angewandt werden können, werden in den folgenden Abbildungen die auf Grund des Bändermodells möglichen Aussagen über die Thermokraft und die elektrische Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Entartungserscheinungen generell zusammengestellt.

In Abb. 19 a und 19 b haben wir die Thermokraft und die Leitfähigkeit eines eigenleitenden Modellhalbleiters für zwei Werte der Breite der verbotenen Zone ΔE und verschiedene Werte des Massenverhältnisses m_n/m_p berechnet. Um nur die wesentlichen Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und Thermokraft zu verdeutlichen, haben wir α und σ in Abb. 19 und Abb. 20 allein für den einfachsten Fall der akustischen Gitterstreuung berechnet. In diesem Fall ist nicht nur α , sondern auch σ eine eindeutige Funktion des FERMI-Potentials.

In Abb. 20 a und 20 b wurden die Thermokraft und die Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der obigen Ergebnisse für verschiedene Dotierung unter spezieller Wahl von $\Delta E = 0,3$ eV und $m_n/m_p = 10$ berechnet.

In Abb. 21 ist die Thermokraft α in Abhängigkeit von dem reduzierten FERMI-Potential $\zeta_p^+ = (E_v - \zeta)/kT$ für verschiedene Werte des Streuparameters r aufgetragen.

Dabei besteht der Zusammenhang:

- $r = 0$ Streuung an akustischen Gitterschwingungen
- $r = 1$ Streuung an optischen Gitterschwingungen
- $r = 2$ Streuung an ionisierten Störstellen.

Der Einfluß des Streumechanismus auf die Thermokraft ist also, abgesehen von einer Korrektur ihres Betrages, nicht grundlegend. Im Vergleich dazu wird die Beweglichkeit und damit σ ganz entscheidend vom Streumechanismus bestimmt und kann nur von Fall zu Fall diskutiert werden.

Vergleich mit den Meßergebnissen

a) $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ -Mischkristalle

Während die α - und σ -Kurven der zweiphasigen M_k -Präparate im Hochtemperaturbereich ($T > 500$ °K) als Eigenleitungsäste (nach Abb. 19 und 20) mit $\Delta E = 0,6$ eV deutbar sind, fügen sich die der ein-

³¹ G. BUSCH u. O. WINKLER, Erg. exakt. Naturwiss. 27, [1953].

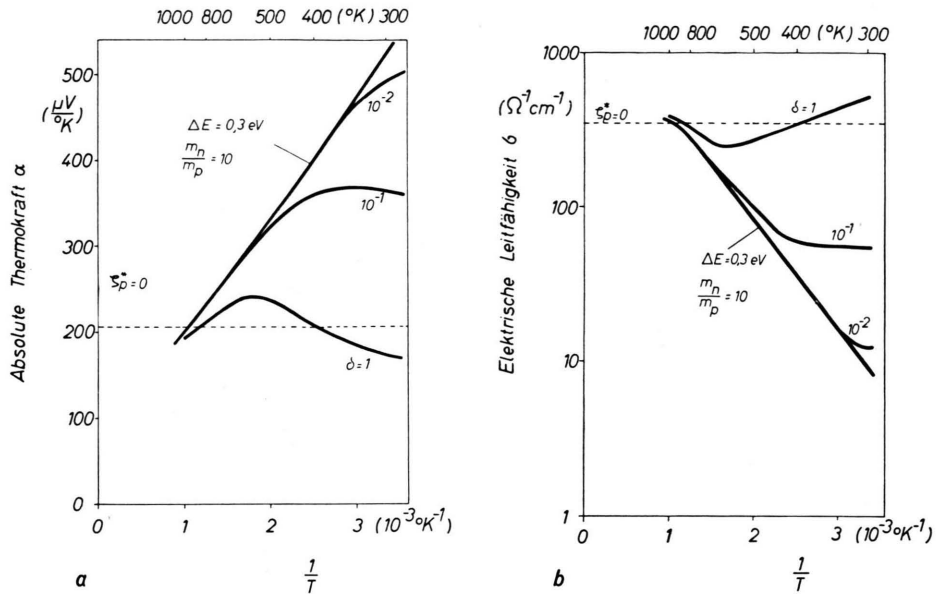


Abb. 20. a) Absolute Thermokraft, b) Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet für einen Störstellenhalbleiter mit verschiedener Dotierung. Der Parameter δ bedeutet: $\delta = p_A/p_0 (T/T_0)^{3/2}$, wobei p_A = Akzeptorenkonzentration und $p_0 = 2/h^3 (2\pi m_p k T_0)^{3/2}$ = Entartungskonzentration bei $T = T_0$.

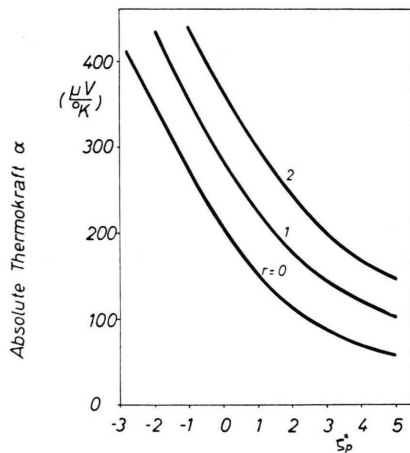


Abb. 21. Absolute Thermokraft in Abhängigkeit von dem reduzierten FERMI-Potential $\zeta_p^+ = (E_v - \zeta)/kT$ für verschiedene Werte des Streuparameters r .

phasigen P_k -Präparate mit Te-Überschuß (Abb. 17 a und 17 b) nicht in die üblichen Vorstellungen³². Lediglich am beinahe stöchiometrischen Präparat P_1 ist noch ein σ -Anstieg bzw. α -Abfall mit etwa $\Delta E = 0,3$ eV zu erkennen, der als Eigenleitungsast gedeutet werden könnte. An Präparaten der Zusammensetzung $x = 0,6$ und bei den von uns hergestell-

ten AgSbTe₂-Präparaten (Abb. 13 und 14) erhielten wir analoge Ergebnisse.

Zur Klärung der an und für sich sehr verwinkelten Verhältnisse schicken wir eine kurze Vorbemerkung über heterogene Gefüge voraus:

Das einfachste Modell, das die Wirkung einer elektronenleitenden zweiten Phase in einem löcherleitenden Grundmaterial zu beschreiben vermag, ist das eines Halbleiters mit gemischter Elektron-Lochleitung. Als Elektronenkonzentration des Modellhalbleiters hat man dann die Größe xn anzusetzen, wenn n die Elektronenkonzentration der zweiten Phase und x deren Volumteil bedeuten. Die Löcherkonzentration im Modell ist dann entsprechend $(1-x)p$, wenn p die Lochkonzentration des Grundmaterials bedeutet. Dieses Modell dürfte um so zutreffender sein, je feiner (d. h. atomarer) die zweite Phase im Grundgitter verteilt ist.

Es gilt dann:

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{(1-x)p\mu_p(A - \zeta_p/eT) - xn\mu_n(A - \zeta_n/eT)}{(1-x)p\mu_p + xn\mu_n}, \quad (4.1)$$

$$\sigma_{\text{eff}} = (1-x)p\mu_p + xn\mu_n, \quad (4.2)$$

$$R_{H, \text{eff}} = \frac{(1-x)p\mu_p^2 - xn\mu_n^2}{[(1-x)p\mu_p + xn\mu_n]^2}. \quad (4.3)$$

³² Die naheliegende Möglichkeit, das verschiedene Verhalten der M_k - und der P_k -Präparate durch einen Strukturunterschied oder eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung zu erklären, war nach mehreren chemischen und röntgenographischen Untersuchungen auszuschließen.

Nach Gln. (4.1) und (4.2) gehen in die effektive Thermokraft und die effektive Leitfähigkeit die Trägerbeweglichkeiten mit einer um 1 niedrigeren Potenz ein als nach Gl. (4.3) in den HALL-Koeffizienten. Deshalb wird sich eine zweite Phase hoher Elektronenbeweglichkeit μ_n mit wachsendem Anteil x zuerst beim HALL-Effekt bemerkbar machen. Dazu kommt noch, daß bei einer Phase von entgegengesetztem Leitungstyp wie die des Grundmaterials der entsprechende Beitrag zum HALL-Effekt (und auch zur Thermokraft) das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie die HALL-Konstante (bzw. die Thermokraft) des Grundmaterials, so daß es bei hinreichend großem x und μ_n zu einer Vorzeichenumkehr kommt. Von dieser Vorzeichenumkehr wird aber zunächst der HALL-Effekt betroffen, und erst bei noch höherem x auch die Thermokraft. So kommt es, daß ein Einschluß von entgegengesetztem Leitungstyp und hoher Elektronenbeweglichkeit bei nicht zu großen Konzentrationen das Vorzeichen der HALL-Konstante umkehrt, während das der Thermokraft erhalten bleibt.

In dem im vorliegenden Fall interessierenden Eigenleitungsgebiet ($T > 500^\circ\text{K}$) liegt nun aber nach APPEL²⁶ das Ag_2Te nicht in der gut leitenden β -Phase ($\sigma = 2000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\mu_n = 6000 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$, $n = 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$), sondern in der schlechter leitenden kubischen α -Phase ($\sigma = 100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\mu_n = 1000 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$, $n = 6 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) vor. Die Umwandlungstemperatur liegt bei $T = 423^\circ\text{K}$. Während die β -Phase zwar nicht das Vorzeichen der Thermokraft, jedoch dasjenige des HALL-Effektes zu bestimmen vermag, sind Elektronenkonzentration und Beweglichkeit der α -Phase so gering, daß sie sich bei hohen Temperaturen auch beim HALL-Effekt nicht mehr durchsetzen kann. Das α - Ag_2Te vermag also trotz seiner im Vergleich zum $(\text{Ag}_{x/2} \text{Pb}_{1-x} \text{Sb}_{x/2})\text{Te}$ immer noch hohen Trägerbeweglichkeit nicht mehr das Vorzeichen des HALL-Effektes bei hohen Temperaturen zu bestimmen. Es

kommt zur Übereinstimmung der Vorzeichen von Thermokraft und HALL-Effekt. Aus den Gln. (4.1) bis (4.2) kann nunmehr geschlossen werden, daß unter dieser Bedingung die zweite Phase nur einen zu vernachlässigenden Beitrag zu α und σ liefert. Daraus ergibt sich aber, daß der Wert $\Delta E = 0,6 \text{ eV}$ bei den zweiphasigen Präparaten nicht den Ag_2Te -Einschlüssen, sondern dem $(\text{Ag}_{x/2} \text{Pb}_{1-x} \text{Sb}_{x/2})\text{Te}$ -Grundgitter selbst zuzuschreiben ist.

Werten wir nun die M_k -Präparate nach Abb. 19 a und 19 b aus, so ergibt sich erstens, daß im Sinne eines anomalen Halbleiters³¹ das Verhältnis m_n/m_p von Elektronen- zur Löchermasse größer als 1 ist. Wegen der sehr steilen und gleichzeitig relativ niedrigen Lage der α -Kurven (Abb. 16 a) muß m_n/m_p sogar ausnahmsweise große Werte annehmen³³. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit muß deutlich geringer sein als beim PbTe , da sonst die σ -Kurven steiler verlaufen würden. Die Folgerung, daß die Breite der verbotenen Zone der Mischkristalle größer ist als die des PbTe ($\Delta E_{\text{PbTe}} = 0,3 \text{ eV}$, s. Anm. 27), fügt sich gut in die Erfahrungen³⁴ an anderen Mischkristallsystemen. Demnach sollte auch für das AgSbTe_2 ein vergleichbarer hoher Wert für ΔE angenommen werden³⁵.

Die Steigerung der Leitfähigkeit durch einen Te-Überschuß dürfte wie beim PbTe ²⁷ zu verstehen sein. Im PbTe wird überschüssiges Te auf Gitterplätzen eingebaut, wobei Blei-Leerstellen erzeugt werden. Die Pb-Lücken wirken als Akzeptoren.

Das von uns im Gebiet niedriger Temperaturen $T < 500^\circ\text{K}$ bei den Mischkristallen und beim AgSbTe_2 mit steigendem Ag_2Te -Gehalt beobachtete Sinken der Leitfähigkeit (vgl. Abb. 16 b) steht im Einklang mit den Meßergebnissen von WOLFE u. Mitarb.¹⁰. Es ist naheliegend, das Sinken der Leitfähigkeit mit einer bei Ausscheidung von Ag_2Te zu erwartenden Dotierungsänderung der Mischkristall- bzw. der AgSbTe_2 -Phase zu erklären³⁶.

³³ Nach S. V. AYRAPETIANTS, B. A. EFIMOVA, T. S. STAVITSKAYA, L. S. STILBANS u. L. M. SYSOEVA, Zhur. Tekn. Fiz. 27, 2167 [1957], wächst auch in der Mischkristallreihe $(\text{Bi}_{1-x} \text{Sb}_x)_2 \text{Te}_3$ mit zunehmendem x die Elektronenmasse m_n sehr viel stärker als die Löchermasse m_p entgegen der einfachen JoffÉschen Regel¹.

³⁴ H. WEISS, Z. Naturforsch. 11 a, 430 [1956]; O. G. FOLBERTH, Z. Naturforsch. 10 a, 502 [1955]: Für das System $\text{In}(\text{As}_{1-y} \text{P}_y)$ ergab sich ein linearer, für die Systeme $\text{Ge}_{1-x} \text{Si}_x$ und $\text{Ga}(\text{As}_{1-y} \text{P}_y)$ ein leicht gekrümmter Verlauf von ΔE mit x bzw. y .

³⁵ Nach einer vorläufigen Ultrarotabsorptionsmessung soll

nach WERNICK⁶ für die Randverbindung AgSbTe_2 $\Delta E \approx 0,35 \text{ eV}$ betragen.

³⁶ WOLFE und Mitarb.¹⁰ verwenden u. a. auch eine von HERRING, J. Appl. Phys. 31, 1939 [1960], abgeleitete Formel für die effektive Leitfähigkeit von heterogenem Material [Gl. (5) in Arbeit¹⁰]. Für den vorliegenden Fall eines β - Ag_2Te -Einschlusses im AgSbTe_2 , wobei also $\sigma_1/\sigma_2 \approx 10$ und $x < 0,2$ vorauszusetzen ist, versagt diese Formel: Man erhielte sogar $\sigma_{\text{eff}} < \min(\sigma_1, \sigma_2)$. Die Näherungsmethode ist, worauf auch bereits HERRING hinwies, nur für geringe Unterschiede in den Materialeigenschaften ausreichend.

b) ($\text{Ag}_{x/2}\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{x/2}$)Te-Mischkristalle

Nach DUDKIN und OSTRANITZA³⁰ existiert im System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ anscheinend keine ternäre Phase AgBiTe_2 . Auch ist das Zustandsdiagramm der Mischkristallreihe $(\text{Ag}_{x/2}\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{x/2})\text{Te}$ noch unbekannt. Da sich die Präparate bis $x=0,6$ jedoch ohne Schwierigkeit einphasig herstellen ließen und der Gang der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung linear war⁴, dürfte zumindest eine begrenzte Mischkristallbildung nicht auszuschließen sein. Es soll daher versucht werden, die Messungen in Abb. 18 a und 18 b vom bekannten Verhalten des PbTe ausgehend zu interpretieren. In Abb. 18 a verschiebt sich mit wachsendem Ag- und Bi-Gehalt die Lage der deutlich ausgeprägten Eigenleitungsgeraden der Thermokraft etwa parallel nach oben. Nach Abb. 19 a bedeutet dies, daß zwar nach wie vor das Verhältnis $m_n/m_p > 1$ bleibt, aber insgesamt sinkt. Ein daraus herzuleitendes Wachsen der Elektronenmasse stimmt mit den Beobachtungen an der Sb-Reihe überein. Die Breite der verbotenen Zone sollte nach Abb. 18 a gegenüber dem PbTe nicht zunehmen. Der in Abb. 18 b mit der Zusammensetzung x wachsende Anstieg der Eigenleitungsgeraden dürfte dann auf einen abnehmenden Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit zurückzuführen sein. Wenn man von möglichen Fremdphaseneffekten absieht, läßt sich derselbe Schluß aus dem zunehmend flacheren Verlauf bei tiefen Temperaturen ziehen, der für $x=0,2$ noch sehr an die starke T -Abhängigkeit der polaren Beweglichkeit des PbTe erinnert.

Zur Deutung des Hochtemperaturverhaltens der Präparate mit Te-Überschuß

Die weiter oben angestellte Berechnung von Thermokraft α und Leitfähigkeit σ diene ursprünglich der Fragestellung, ob das auf S. 773 erwähnte „Abbiegen“ der σ -Kurven der P_k -Präparate (Abb. 17 a und 17 b) mit einer bei etwa 450 °K beginnenden Entartung zusammenhängt. Nach Abb. 19 und Abb. 20 ist aber das durch Entartung bedingte Abbiegen selbst für extreme Massenverhältnisse m_n/m_p so schwach, daß diese Möglichkeit auszuschließen ist.

Ein gekrümmter Temperaturverlauf von α und σ in der Eigenleitung kann auch durch einen Wechsel des Streumechanismus hervorgerufen werden. Den

stärksten Effekt in dieser Richtung müßte ein Übergang in eine Elektron-Lochstreuung bringen, da diese als typischer Eigenleitungseffekt mit zunehmender Temperatur im wesentlichen exponentiell ansteigt. Für den darauf zurückzuführenden Streuanteil gilt nämlich im Eigenleitungsfall³⁷ (n_i = Eigenleitungskonzentration):

$$1/\mu_{np} \sim n_i/T^{3/2} \sim T^{-3/2} e^{-\Delta E/kT}.$$

Da aber für überwiegende Elektron-Lochstreuung $\sigma = e n_i \mu_{np}$ ist, ergibt sich schließlich immer noch ein, wenn auch nicht mehr exponentieller, Anstieg $\sigma \sim T^{3/2}$. Berücksichtigt man außerdem die bei höheren Temperaturen sicher vorliegende Entartung, so ergibt sich, wie eine eingehendere Rechnung zeigt, sogar wieder ein etwas steilerer Anstieg. In keinem Fall kommt man jedoch zu dem experimentellen Ergebnis (vgl. Abb. 17 b), welches etwa durch $\sigma = \text{const}$ bzw. $\sim T^{-1/2}$ wiedergegeben wird.

Da es sich als unmöglich erweist, die bei $T > 500$ °K beobachteten elektrischen Eigenschaften als Grundgittereigenschaften des untersuchten Halbleiters zu erklären, soll im folgenden³⁸ eine einfachste Erklärung skizziert werden, die auf den mit der sogenannten „Störstellenerschöpfung“ zusammenhängenden Sättigungserscheinungen beruht:

Die P_k -Präparate enthalten einen Te-Überschuß, der in Analogie zum PbTe, wie oben erläutert wurde, im Kationenteilgitter zusätzliche Leerstellen mit maximal zwei Ionisierungsstufen erzeugen kann (s. Anm. ³⁹). Das hat aber ein Auftreten von zwei Störniveaus verschiedener Lage in der verbotenen Zone (vgl. Abb. 22) zur Folge, entsprechend ein-

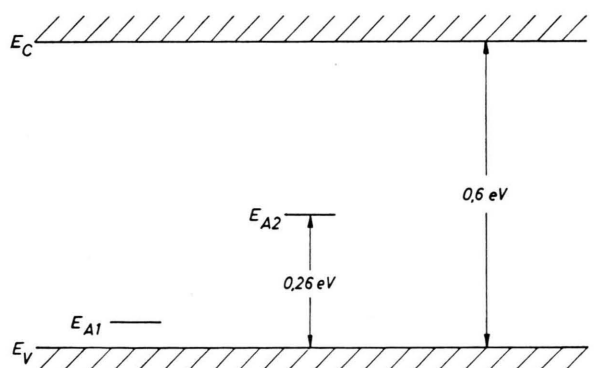


Abb. 22. Störstellenmodell mit zwei Akzeptorenniveaus verschiedener Lage.

³⁷ P. P. DEBYE u. E. M. CONWELL, Phys. Rev. **93**, 693 [1954].

³⁸ Unter der Voraussetzung, daß keine Phasenumwandlung stattfindet, was späteren eingehenderen röntgenographischen Untersuchungen vorbehalten bleibt.

³⁹ In den Mischkristallen kommen gegenüber dem PbTe auch Ag- und Sb-Leerstellen in Betracht.

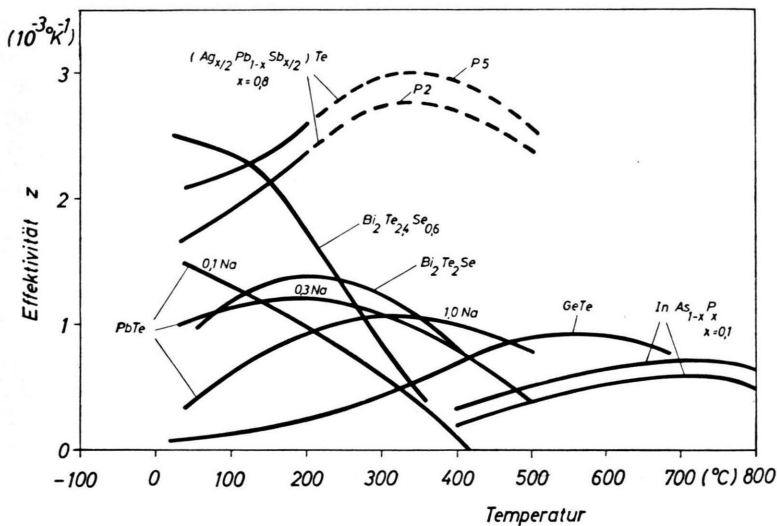


Abb. 23. Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Effektivität verschiedener Materialien. Die Werte für PbTe sind der Arbeit von FRITTS entnommen, die übrigen Angaben aus H. C. GATOS, Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Wiley & Son, New York 1959.

facher und zweifacher Ionisierung der gleichen Leerstelle⁴⁰. Wir können dann annehmen, daß bei tiefen Temperaturen das erste Niveau bereits vollständig ionisiert, d. h. von einem Elektron aus dem Valenzband besetzt ist. Der bei hohen Temperaturen ($T > 450^\circ\text{K}$) beobachtete Anstieg von σ würde dann durch eine zunehmende Ionisierung des zweiten Niveaus zu deuten sein und nicht als Beginn der Eigenleitung. Das Abbiegen von σ von $T \approx 600^\circ\text{K}$ ab wäre dann als Erschöpfung des zweiten Akzeptorenniveaus zu erklären⁴¹. Daß in Abb. 17 b die Steigerung der Leitfähigkeit durch Te-Einbau bei hohen Temperaturen weniger in Erscheinung tritt als bei tiefen, hängt zum Teil mit dem verwendeten logarithmischen Maßstab zusammen, zum Teil mit der möglicherweise bei tiefen Temperaturen zusätzlich auftretenden Störbandleitung.

5. Ausblick auf die thermoelektrische Energie- und Kälteerzeugung

Der materialbedingte Anteil des Wirkungsgrades eines Thermoelements bei der Energie- und Kälteerzeugung ist durch die thermoelektrische Effektivität Z gekennzeichnet:

$$Z = \alpha^2 \sigma / K_{\text{ges}}. \quad (5.1)$$

Die aus experimentellen Unterlagen nach (5.1) berechneten Effektivitäten von bekannten halbleitenden Verbindungen und Legierungen sind in Abb. 23 mit den entsprechenden Werten der zwei besten einphasigen Mischkristallpräparate der Zusammensetzung $(\text{Ag}_{0,4}\text{Pb}_{0,2}\text{Sb}_{0,4})\text{Te}$ verglichen. Der Z -Verlauf der Mischkristalle wurde ab 200°C gestrichelt eingetragen, da nach Abb. 12 K_{ges} oberhalb von $T = 200^\circ\text{C}$ nicht gemessen wurde. Aus den bisher erreichten Z -Werten des Mischkristallmaterials berechnet sich der Gesamtwirkungsgrad eines Thermogenerators, der zwischen 500°C und Raumtemperatur arbeitet, zu rund 18%. Dieser Wert ist jedoch hypothetisch, da z. Zt. noch kein n-leitendes Material gleicher Güte verfügbar ist.

Die Lage des Z -Maximums der Mischkristalle liegt nach Abb. 23 bei etwas höheren Temperaturen als beim PbTe. Das ist aber wegen der größeren Breite der verbotenen Zone und des daher späteren Einsetzens der Eigenleitung verständlich. Auch die recht hohen Werte der Effektivität erscheinen im Sinne der JOFFÉschen Regel verständlich. So beträgt nach

⁴⁰ W. SCHOTTKY u. F. STÖCKMANN, in W. SCHOTTKY, Halbleiterprobleme, F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1954, Bd. 1, S. 80 ff.

⁴¹ An mit geringem Te-Überschuß hergestellten Ag_2Te -Präparaten beobachtete APPEL²⁶ im Temperaturbereich der α -Phase bei etwa 500°K ein ganz ähnliches Abbiegen der Leitfähigkeit nach vorhergehendem exponentiellem Anstieg. Er deutete diesen Effekt als Erschöpfung eines hoch-

liegenden Te-Akzeptorenniveaus⁴⁰. Da aber das Ag_2Te im Unterschied zu den Mischkristallen von Haus aus ein Elektronenleiter ist, bei dem das FERMI-Niveau in der Nähe der Leitungsbandkante liegt, ist das Akzeptorniveau im Ag_2Te bei niedrigen Temperaturen von einem Elektron besetzt, also negativ aufgeladen. Die Ionisierung besteht dann in einer Elektronenabgabe an das Leitungsband.

FRITTS²⁹ die Wärmeleitfähigkeit K_{ges} von p-PbTe, das mit Na dotiert wurde, bei 300 °C:

$$K_{\text{ges}} = 17,5 \text{ mWatt cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1},$$

während vergleichsweise für das beste ($\text{Ag}_{0,4}\text{Pb}_{0,2}\text{Sb}_{0,4}$) Te-Präparat P_5 bei 300 °C nach Abb. 12

$$K_{\text{ges}} = 4,75 \text{ mWatt cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

beträgt. Infolge der niedrigen Wärmeleitfähigkeit sind die Mischkristalle daher nach (5.1) dem PbTe um den Faktor 3,7 überlegen. Bei strukturell nahe verwandten Halbleitern läßt sich annehmen, daß in erster Näherung bei optimalen Bedingungen⁴²

$$(\alpha^2 \sigma)_{\text{Sb}_{0,8}}: (\alpha^2 \sigma)_{\text{PbTe}} \approx 1$$

⁴² Bei Nichtentartung ist $(\alpha^2 \sigma)_{\text{opt}}$ im wesentlichen proportional zu $m_p^{3/2} \mu_p$. Mit den Werten für PbTe bei 25 °C (vgl. Anm. ²⁷): $m_p = 0,4 m_0$ und $\mu_p \approx 300 (T/300)^{-2,2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und den vorläufigen Werten für AgSbTe_2 (nach WOLFE u. Mitarb.¹⁰): $m_p = 1,1 m_0$ und $\mu_p = 25$

ist. FRITTS²⁹ erzielte bei 300 °C an p-PbTe eine optimale Effektivität von $Z_{\text{opt}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$. Es sollte daher bei 300 °C mit Mischkristallen günstigstenfalls eine Effektivität von $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ erzielt werden können.

Für die Anregung zu diesen Untersuchungen sowie zahlreiche eingehende Diskussionen möchte ich Herrn Prof. H. WELKER, und für das der Arbeit entgegengebrachte fördernde große Interesse Herrn Prof. W. WALCHER herzlich danken. Den Herren Dr. O. G. FOLBERTH, Dr. H. PFISTER und Dipl.-Ing. R. MAIER danke ich für wertvolle Hinweise und die Überlassung von metallographischen und röntgenographischen Analysen, und nicht zuletzt Frau H. BIEBL und Fräulein G. MANDL für die Hilfe bei den Messungen und numerischen Berechnungen.

$(T/300)^{-1/2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ergibt sich bei 300 °C ebenfalls $(m_p^{3/2} \mu_p)_{\text{AgSbTe}_2}: (m_p^{3/2} \mu_p)_{\text{PbTe}} \approx 1$. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von F. D. ROST, J. P. DISMUKES u. E. F. HOCKINGS, *Elect. Engr. Merch.* **79**, 450 [1960], wird sogar für AgSbTe_2 $\mu_p \approx 200 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ angegeben.

Über die kernparamagnetischen Relaxationszeiten von Wasser, das durch Aluminiumoxyd sorbiert ist*

VON HORST WINKLER

Aus dem Physikalischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **16 a**, 780—790 [1961]; eingegangen am 28. Dezember 1960)

Es wird über Untersuchungen der Protonenrelaxation in Wasser, das von Aluminiumoxyd (Pulver) sorbiert ist, von maximalem Wassergehalt bis zu etwa monomolekularer Bedeckung berichtet. Die Ergebnisse lassen sich mit der Existenz von Mikro- und Makroporen im Adsorbens erklären, ferner durch die Bewegungsbehinderung der H_2O -Moleküle in der ersten monomolekularen Schicht, wodurch die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmt wird. Für diese Schicht errechnet sich eine Korrelationszeit τ_{CM} von 10^{-7} sec , deren Wert näher an dem für Eis als an dem für normales Wasser liegt. Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wird durch die paramagnetische Verunreinigung (Eisen) des Adsorbens bedingt. Eine Abschätzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_{ion} der Fe^{3+} -Ionen im Adsorbens ergibt einen Wert zwischen dem im Festkörper und dem in wäßriger Lösung.

Sorbierte Flüssigkeiten oder Gase mit Kernresonanzverfahren zu untersuchen wird unter anderem dadurch nahegelegt, daß die zur Beschreibung des Verhaltens der Kernmagnetisierung eingeführten longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten T_1 und T_2 auch von der Beweglichkeit der betreffenden Moleküle abhängen. Über zahlreiche Untersuchungen dieser Art wird in ¹ kurz referiert. Es handelt sich dabei unter anderem um die Bestimmung des Wassergehaltes poröser Substanzen und um Messungen der Linienbreiten der Kernresonanzsignale aus adsorbierten Stoffen an verschiedenen Adsor-

bentien (jedoch nicht an Aluminiumoxyd). Vor allem seien die grundlegenden Veröffentlichungen von ZIMMERMAN und Mitarbeitern²⁻⁴ genannt. Dort werden die beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 von Protonen in Wasser, das durch Silicagel sorbiert ist, als Funktion des Wassergehaltes untersucht. Allerdings wird zur Deutung der Ergebnisse die Existenz von Mikro- und Makroporen im Adsorbens nicht herangezogen.

Im übrigen sollten Kernresonanzmethoden nicht nur Aussagen über die Bewegung sorbierter Moleküle gestatten, sondern die hochauflösenden Kern-

* Auszug aus ¹.

¹ H. WINKLER, Dissertation, Leipzig 1960.

² J. R. ZIMMERMAN, B. G. HOLMES u. J. A. LASATER, *J. Phys. Chem.* **60**, 1157 [1956].

³ J. R. ZIMMERMAN u. W. E. BRITTIN, *J. Phys. Chem.* **61**, 1328 [1957].

⁴ J. R. ZIMMERMAN u. J. A. LASATER, *J. Phys. Chem.* **62**, 1157 [1958].