

Die Schlauchentladung wurde in Stoffen untersucht, welche wir in der technischen Praxis P-85 bzw. P-30 nennen. Diese Stoffe dienen bei der Herstellung von Strahlröhren zum Auftragen des Emissionsstoffes auf die Wolframkathoden oder des Lumineszenzstoffes auf die Rohrwand. Beide Stoffe unterscheiden sich durch ihre Zusammensetzung nur wenig, sie enthalten Methylalkohol, Azeton, Amylacetat und einfache Nitrozellulosen (10–12%). Die Entladung in der Atmosphäre dieser Stoffe hat interessante Eigenschaften. Vor allem wurde festgestellt, daß zur Bildung des Schlauches ein bestimmter, vom Druck abhängiger Minimalstrom notwendig ist. Nach der Zündung der Entladung entsteht der Schlauch nicht sofort. Unter dem kritischen Stromwert existiert eine geschichtete positive Säule. Die Schichten in diesem Strombereich haben eine ganz andere Form als die Schichten in Atomgasen, und ihre Form hängt von der Art der Entladungsatmosphäre, vom Entladungsstrom und vom Druck ab (Abb. 1*²). Es wurde festgestellt, daß mit wachsender Stromstärke die Spitzen der Kegel nicht in der Achse der Zylinderrohre liegen, sondern daß ihre Verbindungslinie ungefähr die Form der Schraubenlinie hat (Abb. 2). Diese Erscheinung zeigt den Einfluß des Eigenmagnetfeldes.

Der Übergang von der Schicht-Form zur Schlauch-Form erfolgt sprunghaft. Dabei nimmt die Stromstärke zu und die Spannung ab. Der Schlauch ist gebogen und im allgemeinen unregelmäßig und unruhig. Mit wachsender Stromstärke verlangsamt sich die Bewegung, und bei einem kritischen Wert stellt sich der Schlauch plötzlich in die Achse. Es ist interessant, die Erscheinungen bei abnehmender Stromstärke zu verfolgen. Im bisher homogenen Schlauch erscheinen Schichten, welche sich vor der Kathode vom Schlauch zu lösen beginnen. Bei weiterem Sinken der Stromstärke erscheinen im Schlauch hellere Zentren, und der Schlauch zerfällt in eine Reihe von leuchtenden Gebieten, welche voneinander durch dunkle Räume getrennt sind (Abb. 3). Die leuchtenden Gebiete sind nicht homogen und weisen eine Quereinteilung auf. Bei verschiedenen Stromstärken werden sie entweder zur Kathode oder zur Anode konkav.

Die Brennspannung, bei welcher der Schlauch entsteht, steigt fast linear mit dem Druck an. Es besteht eine gewisse Analogie zu PASCHEN-Kurven im Gebiet nach dem Überschreiten des Minimums der Spannung.

2. Der regelmäßige Schlauch

Die Schlauchentladung, wie sie von verschiedenen Autoren² beobachtet und untersucht wurde, wies im allgemeinen ein schnelle unregelmäßige Bewegung auf. Viele Beobachtungen zeigten, daß sich die Geschwindigkeit der Schlauchbewegung bei Anwesenheit größer und schwerer negativer Ionen vermindert. Bei den organischen Stoffen, welche in P-85 bzw. in P-30 enthalten sind, tritt in einem engen Druck- und Stromintervall eine regelmäßige Rotation des Schlauches auf. Wie schon gesagt, ist der Schlauch bei niedrigen Stromstärken aus der Achse herausgebogen und bewegt sich unregelmäßig. Mit wachsender Stromstärke verlegt er sich plötzlich in die Achse. Knapp unter diesem kritischen Wert liegt das Gebiet des regelmäßigen Umlaufes. Der Schlauch hat dann fast die Form einer Schraubenlinie um die Achse der Entladungsrohre. Existenz und Eigenschaften des Schlauches hängen ausschließlich vom Stand der positiven Säule ab. Der Schlauch kommt weder aus einem bestimmten Punkt der Anode, noch aus der Höhle der röhrenförmigen Anode, sondern sein Ansatzpunkt ist auf der Elektrode frei beweglich. Das zeigt, daß Form und Bewegung des Schlauches nicht, wie ähnliche Erscheinungen beim Bogen, von den Eigenschaften der Anode bzw. des Anodenraumes abhängen³. Nur bei größeren Inhomogenitäten der Oberfläche der Anode springt der Ansatzpunkt des Schlauches unregelmäßig über die Oberfläche. In der positiven Säule kann der Schlauch die Form von einigen Windungen einer Schraubenlinie (in engen Röhren) oder nur einer Hälfte oder eines Viertels einer Windung (in weiten Röhren) haben (Abb. 4).

Die Eigenschaften des Schlauches hängen empfindlich vom äußeren Magnetfeld ab. Diese Abhängigkeit wird zur Zeit an unserem Institut genauer untersucht.

* Abb. 1–4 auf Tafel S. 628 a.

² R. M. GHORAIN u. A. LUYCKX, J. Elektrochem. Soc. **97**, 159 [1950]. — J. KRACÍK u. P. KOCIAN, Czech. J. Phys. **B 10**, 772 [1960].

³ W. FINKELNBURG, Hochstromkohlebogen, Springer-Verlag, Berlin 1948.

Bi₂Te₃-Sb₂Te₃-Legierungen mit Tellur- und Selenzusatz

VON J. RUPPRECHT

Laboratorium der Zentral-Werksverwaltung
der Siemens-Schuckertwerke AG, Nürnberg

(Z. Naturforsch. **17 a**, 628–629 [1962]; eingegangen am 8. Juni 1962)

Alle gegenwärtig in der elektrothermischen Kühltchnik gebräuchlichen Halbleiter sind feste Lösungen des Bi₂Te₃ mit Bi₂Se₃ bzw. Sb₂Te₃. Als p-leitendes Ma-

terial wurde bis vor kurzem vorzugsweise eine Legierung von 70 Mol-Proz. Sb₂Te₃ und 30 Mol-Proz. Bi₂Te₃ benutzt, die in Schmelztechnik hergestellt, eine Effektivität $Z = (\alpha^2 \cdot \sigma) / \kappa$ von etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ mit der absoluten Thermokraft α , der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit κ ergibt.

SMIROUS und STOURAC¹ gelangten mit einer ähnlichen Legierung (75 Mol-Proz. Sb₂Te₃ – 25 Mol-Proz. Bi₂Te₃) und hohem Tellurüberschuß (4,0 Gew.-Proz.) zu Effek-

¹ K. SMIROUS u. L. STOURAC, Z. Naturforsch. **14 a**, 848 [1959].



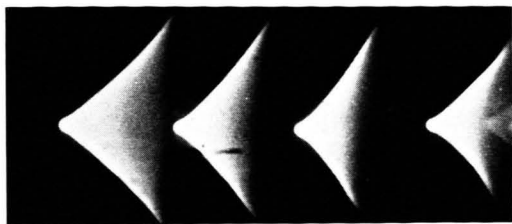


Abb. 1.

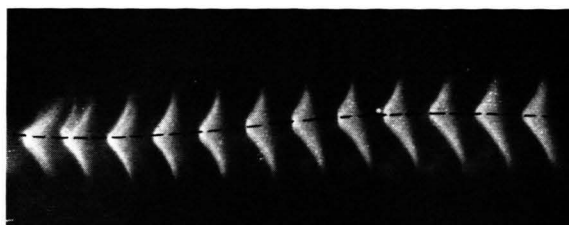


Abb. 2.

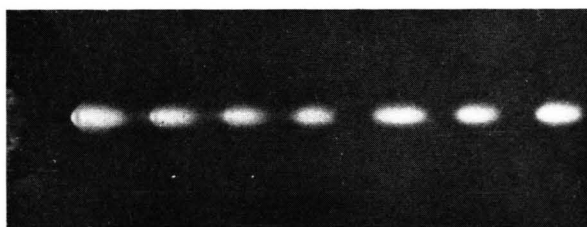


Abb. 3.

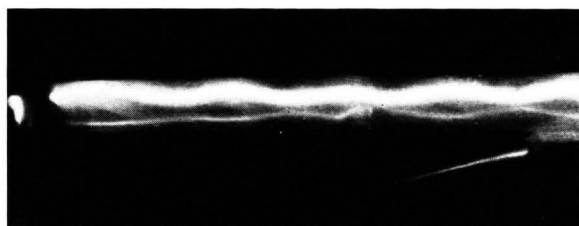


Abb. 4 a.

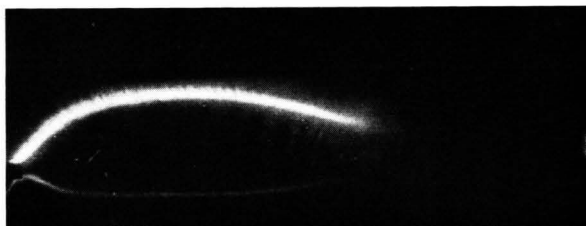


Abb. 4 b.

tivitäten von $3,5 - 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ bei Raumtemperatur. ROSI, HOCKINGS und LINDENBLAD² bestätigten im wesentlichen die Ergebnisse von SMIROUS und STOURAC, dehnten die Untersuchungen auf benachbarte Zusammensetzungen mit Tellurzugaben aus und erreichten andererseits durch ausschließliches Zulegieren von großen Selenanteilen ebenfalls Effektivitäten, die über $3 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ lagen.

Eigene Untersuchungen hatten über die Ergebnisse der genannten Arbeiten hinaus die thermoelektrischen Eigenschaften von Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 -Legierungen mit hohem Tellur- und gleichzeitigem Selenzusatz zum Gegenstand.

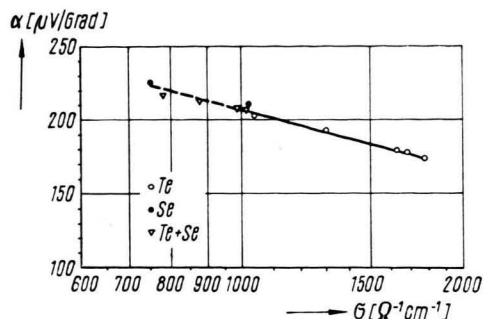


Abb. 1. SCHOTTKY-PISSARENKO-Diagramm einer Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 -Legierung mit Tellur- und Selenzusätzen.

Abb. 1 gibt die Thermokraft einer aus 75 Mol-Proz. Sb_2Te_3 + 25 Mol-Proz. Bi_2Te_3 bestehenden Legierung mit unterschiedlichen Tellur-, Selen- und gemeinsamen Zugaben beider Elemente über der logarithmisch aufgetragenen Leitfähigkeit wieder. Nach SCHOTTKY³ und PISSARENKO⁴ läßt sich die Thermokraft unter Berücksichtigung von $\sigma = e n \mu$ in folgender Form darstellen:

$$\alpha = (k/e) (C - \log \sigma), \quad (1)$$

wo C die Beweglichkeit μ , die effektive Masse m^* und die Streukonstante A enthält. Nimmt man nun an, daß m^* und μ durch den Einbau von Tellur und Selen nicht geändert werden, so ergibt sich im $\alpha - \log \sigma$ -Diagramm eine Gerade bestimmter Neigung. Eine Änderung des Streumechanismus hätte Parallelverschiebung dieser Geraden zur Folge. Man erkennt, daß der Streumechanismus bei allen Zusätzen nahezu gleich ist, da die Meßpunkte nicht allzuweit von einer Geraden entfernt liegen. Selenzusatz scheint einen leicht höheren Streufaktor zur Folge zu haben. Außerdem ist bei höheren Zugaben – im

Bereich unter $1000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ – ein Abweichen der Werte von der Geraden nach unten eben noch zu erkennen.

Insgesamt kann man an diesen nichtstöchiometrischen Materialien folgende Gesetzmäßigkeiten feststellen:

1. Bei konstantem Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 -Verhältnis vermindert Tellurzusatz die elektrische Leitfähigkeit und erhöht die Thermokraft.
2. Selenzusatz hat in noch stärkerem Maße diese Folgen.
3. Wachsender Sb_2Te_3 -Anteil bedingt steigende Tellur- und Selenmengen zur Einstellung einer bestimmten elektrischen Leitfähigkeit.

Wegen des beträchtlichen Tellur- bzw. Selenüberschusses zeigen die Materialien Zweiphasigkeit⁵.

Die Legierungen mit Tellur- und Selenzusatz besitzen außer hohen Effektivitäten bei Raumtemperatur eine besonders gute Reproduzierbarkeit der thermoelektrischen und mechanischen Eigenschaften. Starke Inhomogenitäten der Proben, wie sie oft bei Legierungen mit – für die Anwendung erforderlicher – sehr hoher Tellurüberstöchiometrie auftreten, werden auf diese Weise vermieden. Typische thermoelektrische Daten einer solchen Legierung mit 75 Mol-Proz. Sb_2Te_3 , 25 Mol-Proz. Bi_2Te_3 , 4 Gew.-Proz. Tellur (der Gesamteinwaage) und 1,0 Gew.-Proz. Selen gibt Tab. 1 für 25°C wieder.

Thermokraft α	+208 $\mu\text{V/Grad}$
Elektr. Leitfähigkeit σ	1160 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit κ	$1,42 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm Grad}$
Thermoelektr. Effektivität Z	$3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$

Tab. 1. Thermoelektrische Eigenschaften eines in Tellur nichtstöchiometrischen Halbleiters bei Selenzusatz.

Der für Kühlanwendungen besonders geeignete Zusammensetzungsbereich erstreckt sich von 73 Mol-Proz. Sb_2Te_3 –27 Mol-Proz. Bi_2Te_3 bis 80 Mol-Proz. Sb_2Te_3 –20 Mol-Proz. Bi_2Te_3 , die überstöchiometrische Tellurzugabe beträgt zweckmäßigerweise das Zwei- bis Fünffache des Selenanteils. Die Überstöchiometrie in Tellur selbst liegt im genannten Verbindungsintervall zwischen 2 und 8 Gew.-Proz. der Gesamteinwaage. Die Proben wurden im „normal-freezing“-Verfahren erschmolzen, ihre thermoelektrischen Eigenschaften nach den Methoden von KOHLRAUSCH-DIESELHORST⁶ und HARMAN⁷ bestimmt.

² F. D. ROSI, E. F. HOCKINGS u. N. E. LINDENBLAD, RCA Rev., March 1961, p. 82.

³ W. SCHOTTKY, Vorles. über Halbleiterttheorie, Erlangen 1950.

⁴ A. F. JOFFE, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch Ltd., London 1956.

⁵ Für die Überlassung dieser Untersuchungsergebnisse bin ich Herrn R. MAIER (SSW-Forschungslaboratorium) zu Dank verpflichtet.

⁶ U. BIRKHOLZ, Solid State Electronics 1, 34 [1960].

⁷ T. C. HARMAN, J. Appl. Phys. 29, 1372 [1958].