

Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Hall-Effekt, Thermospannung und spezifische Wärme von Ag_2Se

Von Y. BAER, G. BUSCH, C. FRÖHLICH

Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich

und E. STEIGMEIER

AG Brown, Boveri & Cie., Baden *

(Z. Naturforsch. 17 a, 886—889 [1962]; eingegangen am 16. Juli 1962)

The thermal conductivity, electrical conductivity, HALL coefficient und thermoelectric power of Ag_2Se have been measured between 80 and 600 °K. In the low temperature semiconductor phase the thermal conductivity increases with increasing temperature due to the high amount of carrier contribution. The latter has been calculated using the PRICE formula. Agreement with experiment is satisfactory. The specific heat has been measured between 30 and 200 °C. For the latent heat a value of $(5.7 \pm 0.5) \text{ cal/gr}$ was determined in agreement with measurements of BELLATI and LUSSANA ⁴. In addition to the transition at 133 °C an unknown new transition has been found at about 90 °C.

Kürzlich haben wir über Messungen der Wärmeleitfähigkeit an Ag_2Se berichtet ¹, einer Verbindung, die unterhalb der Umwandlungstemperatur von 133 °C halbleitend ist, während sie oberhalb metallisches Verhalten zeigt. Die Messungen wurden nun erweitert und insbesondere im Umwandlungsgebiet und in der metallischen Phase verbessert.

Die Proben wurden im doppelten, evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglas durch Zusammenschmelzen der spektroskopisch reinen Elemente hergestellt und langsam abgekühlt. Zonengeschmolzen wurde in einem Graphitschiffchen unter kontrolliertem Dampfdruck mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,5 mm/min (ca. 25 Durchgänge). Dann wurden die Proben langsam ($5 - 10^\circ/\text{h}$) bis 150 °C abgekühlt, um sie mit $1 - 2^\circ/\text{h}$ durch die Umwandlung zu bringen. Unterhalb der Umwandlung wurden die Proben erneut einige Stunden getempert. In einigen der sehr langsam abgekühlten Proben konnten größere einkristalline Bereiche festgestellt werden. Eine während 8 Stunden bei 850 °C getemperte Probe zeigte nach dem Abkühlen an einem Ende sogar 3–4 mm große, aus der Gasphase gewachsene Einkristalle.

Die zur Messung der Wärmeleitfähigkeit verwendete Apparatur ist früher beschrieben worden ². Wir erreichten mit Ag_2Se eine relative Genauigkeit von etwa 5%. Die Wärmeleitfähigkeit von 5 polykristal-

linen Proben zwischen 80 und 600 °K ist in Abb. 1 dargestellt. Die ebenfalls eingetragenen Messungen von CONN und TAYLOR ³ konnten nicht bestätigt werden.

Um nun die Frage zu klären, ob der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zwischen Zimmertemperatur und 133 °C nicht auf eine kontinuierliche Umwandlung des Gitters zurückzuführen ist, wurde in diesem Temperaturbereich die spezifische Wärme gemessen. Dazu wurde ein adiabatisches Kalorimeter verwendet. Die Heizwicklung wurde in einem axial in die zylindrischen Proben (6 mm \varnothing , 30 mm Länge) gebohrten Loch untergebracht. Eine Leistung von ca. 2 mW war nötig, um die Probe mit $5^\circ/\text{h}$ aufzuheizen. Testmessungen an Armcoseisen zeigten, daß eine relative Genauigkeit von 1% ohne großen Aufwand erreicht werden konnte, obwohl das verwendete System nicht völlig adiabatisch war, falls man nur die spezifische Wärme aus zwei verschiedenen Leistungen bzw. Aufheizgeschwindigkeiten berechnet. Die Messungen wurden im Vakuum bei einem Druck kleiner als 10^{-5} Torr durchgeführt. Die absolute Genauigkeit beträgt etwa 5%. Die Ergebnisse der Messungen an zwei Proben sind in Abb. 2 dargestellt. Sie stimmen befriedigend mit den im Jahre 1888 aus den Wärmehalten berechneten Werten von BELLATI und LUSSANA ⁴ überein. Wie sich feststellen läßt, ist die Umwandlung bei $134 \pm 1^\circ\text{C}$ so scharf,

* Jetzt RCA Laboratories, Princeton, N.J., USA.

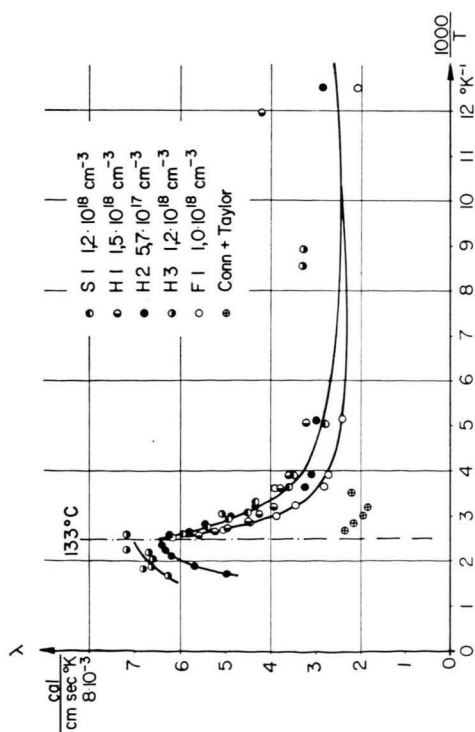
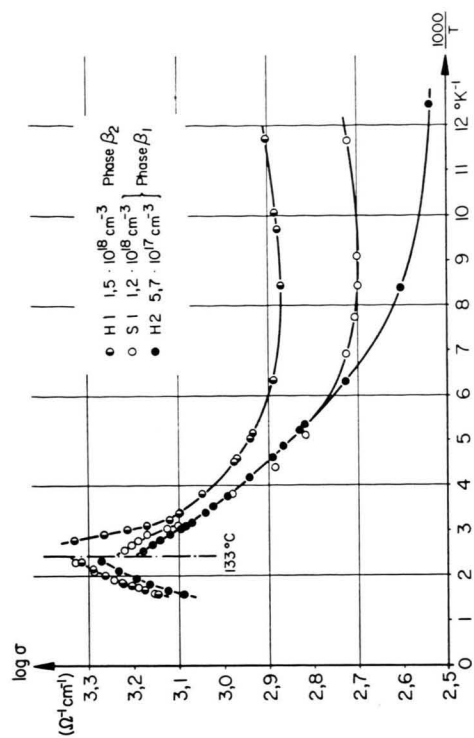
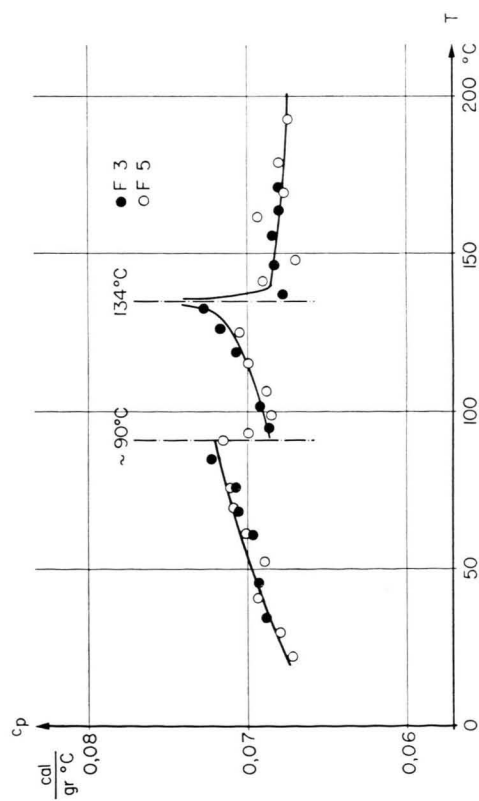
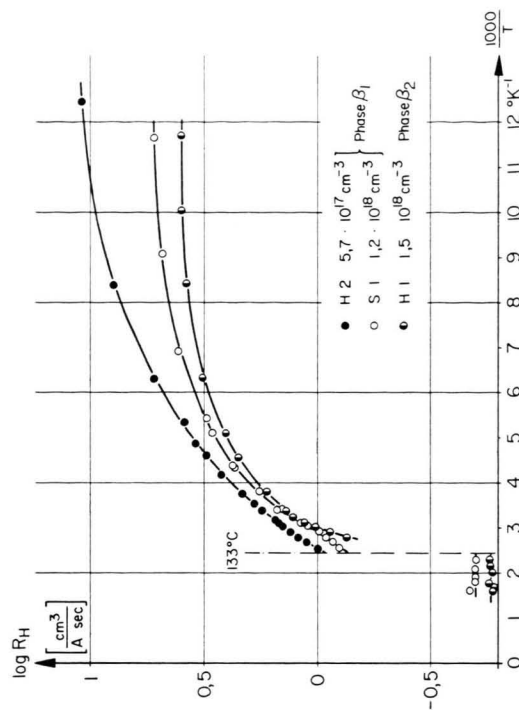
¹ G. BUSCH, B. HILTI u. E. STEIGMEIER, Z. Naturforsch. 16 a, 627 [1961].

² G. BUSCH u. E. STEIGMEIER, Helv. Phys. Acta 34, 1 [1961].

³ J. B. CONN u. R. C. TAYLOR, J. Electrochem. Soc. 107, 977 [1960].

⁴ M. BELLATI u. S. LUSSANA, Atti ist. Veneto 7, 1051 [1888/89].




 Abb. 1. Wärmeleitfähigkeit von Ag_2Se .

 Abb. 3. Elektrische Leitfähigkeit von Ag_2Se .

 Abb. 2. Spezifische Wärme von Ag_2Se .

 Abb. 4. Hall-Effekt von Ag_2Se .

daß eine langsame Umwandlung ausgeschlossen werden kann. Die latente Wärme wurde zu $(5,7 \pm 0,5)$ cal/g bestimmt, gegenüber 5,46 cal/g von BELLATI und LUSSANA. Interessanterweise ist bei 90°C eine weitere Unstetigkeit festzustellen, die vermutlich einer bisher noch nicht bekannten Umwandlung 2. Art zuzuschreiben ist, deren Charakter jedoch nicht näher untersucht wurde.

Zur Deutung der Wärmeleitfähigkeit in der Halbleiterphase wurde eine Temperaturabhängigkeit der Gitterleitfähigkeit proportional zu T^{-1} angenommen, was für Temperaturen höher als 200°K völlig hinreichend ist, da der Gitteranteil ohnehin sehr klein ist. Die zur Berechnung des Ladungsträgeranteils nötigen Daten liefern die an denselben Proben ausgeführten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 3), des HALL-Effektes (Abb. 4) und der Thermospannung (Abb. 5). Wir schließen aus

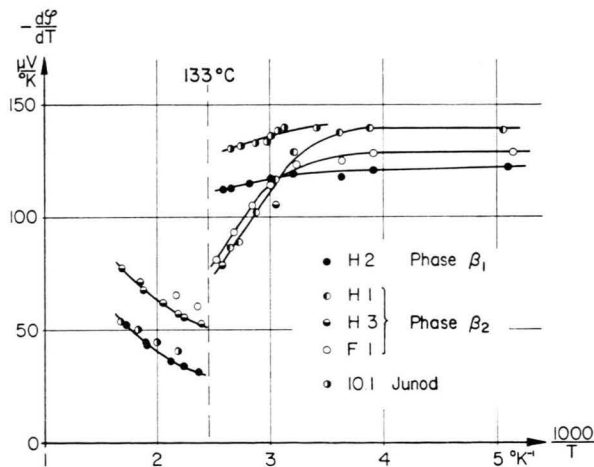


Abb. 5. Thermospannung von Ag_2Se .

den Messungen auf zwei verschiedene Modifikationen in der Halbleiterphase, die Phasen β_1 und β_2 mit folgenden Bandabständen ΔE_0 und Beweglichkeitsverhältnissen b :

Phase β_1 : $\Delta E_0 = 0,05$ eV; $b = 3,5$;

Phase β_2 : $\Delta E_0 = 0,18$ eV; $b \approx 15$.

Die beiden Tieftemperaturphasen können wie folgt hergestellt werden: Proben, die vom Schmelzpunkt oder von Temperaturen oberhalb 700°C abgekühlt werden, zeigen immer das Verhalten der Phase β_1 . Wenn man dagegen eine Probe aus der β_1 -Phase nur wenig über die Umwandlung bei 133°C erhitzt und wieder abkühlt, so entsteht die Phase β_2 . Verschiedene Bandabstände bedeuten aber eine verschiedene Anordnung der Atome in der Elementarzelle. RÖNTGEN-Aufnahmen an Pulvern zeigten die gleichen d -Werte für beide Modifikationen, die Intensitäten jedoch waren verschieden. Wie JUNOD⁵ gezeigt hat, bestehen in der Hochtemperaturphase prinzipiell drei Möglichkeiten der Anordnung der Silberatome im kubisch raumzentrierten Gitter der Selenatome. Wenn man nun annimmt, daß diese Anordnung temperaturabhängig ist, d. h. daß sie verschieden ist, je nachdem, ob von hohen Temperaturen abgekühlt wird oder ob die α -Phase aus der β -Phase entstanden ist, läßt sich das Tieftemperaturverhalten qualitativ erklären.

Die aus den gemessenen Daten nach der für Nicht-entartung und thermische Streuung gültigen Formel

$$\lambda_{LT} = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \sigma T \left\{ 2 + \frac{n p b}{(n b + p)^2} \left(\frac{\Delta E}{k T} + 4 \right)^2 \right\}$$

berechnete Beitrag an Ladungsträgern zur Wärmeleitfähigkeit ist neben den experimentellen Ergebnissen in Abb. 6 dargestellt. Die Übereinstimmung

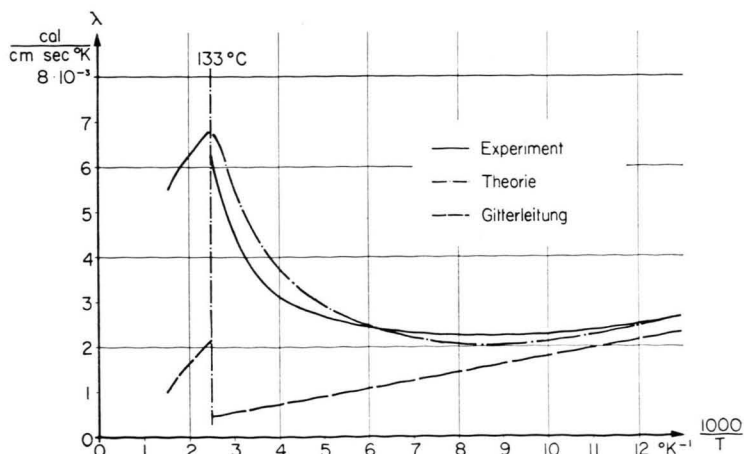


Abb. 6. Vergleich der experimentellen und berechneten Werte der Wärmeleitfähigkeit von Ag_2Se .

⁵ P. JUNOD, *Helv. Phys. Acta* **32**, 581 [1959].

ist recht gut. In der metallischen Phase wurde der Ladungsträgeranteil nach WIEDEMANN-FRANZ berechnet und von der gemessenen totalen Wärmeleitfähigkeit abgezogen, um den Gitteranteil zu erhalten. Die Gitterwärmeleitung nimmt danach am Umwandlungspunkt Halbleiter – Metall um etwa einen Faktor 4 zu, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß es sich um eine Umwandlung von einer niedersymmetrischen β -Phase, deren Struktur nicht eindeutig bestimmt werden konnte, zu einer hochsymmetrischen kubischen α -Phase handelt.

Daß man den oben erwähnten Unterschied in den

Breiten der verbotenen Zone und in den Beweglichkeitsverhältnissen in der Wärmeleitung nicht bemerkt, ist darauf zurückzuführen, daß der Ladungsträgeranteil für die verschiedenen Phasen gerade gleich groß ist.

Die Effektivität der Probe mit $1,5 \cdot 10^{18}$ Störstellen pro cm^3 zeigt ein flaches Maximum bei 0°C von $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$.

Für die Gewährung finanzieller Mittel aus dem Arbeitsbeschaffungskredit des Bundes sind wir der Eidg. Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sehr zu Dank verpflichtet.

Zur Theorie des p-n-Übergangs bei Berücksichtigung der Rekombination im Übergangsgebiet

Von H. DIEHL

Aus dem Institut für Struktur der Materie der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforschg. 17 a, 889–899 [1962]; eingegangen am 8. August 1962)

Bisher zur Theorie des p-n-Übergangs erschienene Arbeiten gehen von der Annahme aus, daß die elektrochemischen Potentiale im Übergangsgebiet nahezu konstant sind. Damit ist der Gültigkeitsbereich dieser Theorien auf große Diffusionslängen beschränkt, ohne daß jedoch eine genauere Grenze angegeben werden konnte. Eine solche Angabe wird durch die vorliegende Arbeit ermöglicht. Ausgehend von den Stromgleichungen für Elektronen und Löcher wird ein allgemeiner Formalismus entwickelt, der zu einem geschlossenen Ausdruck für die elektrochemischen Potentiale führt. Diese Überlegungen werden auf den abrupten symmetrischen p-n-Übergang spezialisiert und für ein konkretes Beispiel numerisch ausgewertet. Es zeigt sich, daß die Anwendbarkeit der obengenannten Theorien auf Diffusionslängen begrenzt ist, die größer sind als die Breite des Übergangsgebietes im unbelasteten Fall. Außerdem wird die Änderung der Strom-Spannungs-Charakteristiken mit abnehmender Diffusionslänge diskutiert und so die Verbindung zu dem in der Literatur bekannten Grenzfall verschwindender Diffusionslänge hergestellt. Die durchgeführten Untersuchungen umfassen die früheren Rechnungen als Spezialfälle und zeigen im wesentlichen Übereinstimmung mit deren Ergebnissen.

Die ersten theoretischen Untersuchungen des p-n-Übergangs stammen von SHOCKLEY¹. Sie beschränken sich auf den Fall geringer Rekombination, die im Übergangsgebiet vernachlässigt wird. Die durchgeführten Rechnungen liefern den Strom

$$i = i_s (e^{qV/(kT)} - 1);$$

i_s ist der Sättigungsstrom bei Sperrbelastung, q die Elementarladung, V die angelegte Spannung, k die BOLTZMANN-Konstante, T die absolute Temperatur.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik eines p-n-Übergangs in Germanium bei Zimmertemperatur wird durch diese Theorie gut beschrieben. Gehen wir jedoch zu tiefen Temperaturen über oder be-

trachten einen p-n-Übergang in Silicium, so zeigen die theoretischen und experimentellen Ergebnisse im allgemeinen keine Übereinstimmung. In diesen Fällen ist die Vernachlässigung der Rekombination im Übergangsgebiet nicht zulässig, denn der durch sie bedingte Strom wächst mit abnehmender Eigenleitungskonzentration n_i , die bei Silicium um den Faktor 10^3 kleiner ist als bei Germanium und um so geringer wird, je tiefer die Temperatur ist.

Eine Berücksichtigung der Rekombination im Übergangsgebiet erfolgt bei BERNARD², SAH, NOYCE und SHOCKLEY³ sowie CHEVYCHELOV⁴. Die drei Arbeiten beschränken sich auf p-n-Übergänge, deren

¹ W. SHOCKLEY, Bell. Syst. Tech. J. **28**, 435 [1949].

² M. BERNARD, J. Electronics **2**, 579 [1957].

³ C. T. SAH, R. N. NOYCE u. W. SHOCKLEY, Proc. Inst. Radio Engrs. **45**, 1228 [1957].

⁴ A. D. CHEVYCHELOV, Soviet Phys.-Solid State **1**, 1102 [1960].