

Neuere Untersuchungen an halbleitenden IV VI-I V VI₂- Mischkristallen

Von H. FLEISCHMANN †, H. LUY

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

und J. RUPPRECHT

Zentral-Werkslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Nürnberg

(Z. Naturforsch. 18 a, 646—649 [1963]; eingegangen am 9. März 1963)

Quaternäre Mischkristalle aus PbTe und AgSbTe₂ sind dem PbTe wegen ihrer niedrigeren Gitterwärmeleitfähigkeit in den thermoelektrischen Eigenschaften überlegen. Weitere Verbesserungen des Produktes $\alpha^2 \cdot \sigma$ werden durch den Übergang zu dem quinären System

$\text{Ag}_{x/2}\text{Pb}_{(1-x)(1-y)}\text{X}_{(1-x)y}\text{Sb}_{x/2}\text{Te}$, mit X=Ge, Sn,

erzielt. Es wurden Untersuchungen über die Änderung der physikalischen Eigenschaften mit der Mischkristallzusammensetzung (x, y) durchgeführt. Die Ergebnisse werden mitgeteilt.

Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 600 °C haben sich die IV VI-Verbindungen PbTe¹ und GeTe² als geeignete Materialien für die thermoelektrische Energieumwandlung erwiesen. Es wurde an verschiedenen Orten mit beträchtlichem Aufwand versucht, die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Halbleiter zu verbessern. Man fand³⁻¹¹ insbesondere, daß diese im kubischen System kristallisierenden Stoffe mit gewissen ternären I V VI₂-Verbindungen gleicher Struktur Mischkristalle mit guten thermoelektrischen Eigenschaften bilden.

Beispiele von I V VI₂-Verbindungen sind: AgSbTe₂, AgBiTe₂, CuSbTe₂ und die entsprechenden Selenide. Alle ternären Verbindungen dieser Art zeichnen sich durch besonders niedrige Wärmeleitfähigkeiten im Bereich von 0,007 bis 0,01 Watt cm⁻¹ °K⁻¹ aus. Die große Zahl aussichtsreicher Mischkristallsysteme wurde in letzter Zeit jedoch erheblich eingeschränkt durch die Erkenntnis, daß die genannten ternären Komponenten nur von gewissen relativ hohen Temperaturen ab als singuläre ternäre Phasen mit einer peritektischen Erstarrungsform existieren^{12, 13}, so

daß an den quasibinären Zustandsdiagrammen der IV VI—I V VI₂-Mischkristalle z. T. beträchtliche Korrekturen anzubringen sind.

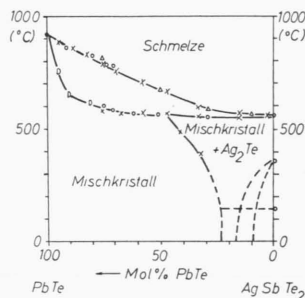


Abb. 1. Zustandsdiagramm PbTe—AgSbTe₂.

Abb. 1 zeigt das Zustandsdiagramm des als besonders aussichtsreich geltenden Systems PbTe—AgSbTe₂¹⁴. Das Gebiet der einphasigen Mischkristalle erstreckt sich demnach bis zu 46 Mol-Proz. PbTe. Mischkristalle mit Zusammensetzungen bis zu etwa 30 Mol-Proz. PbTe lassen sich nur herstellen, wenn dem peritektischen Charakter und der Zusam-

† Herr Dr. H. FLEISCHMANN ist leider vor der Drucklegung dieser Arbeit verstorben.

¹ R. W. FRITTS, Trans. Amer. Inst. Electr. Engrs. (pt I) **78**, 817 [1959].

² R. R. HEIKES u. R. W. URE JR., Thermoelectricity: Science and Engineering, Interscience Publishers, New York—London 1961.

³ J. H. WERNICK in H. C. GATOS, Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Wiley & Sons, New York 1959, S. 69 ff.

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

⁵ H. RODOT, C. R. Acad. Sci., Paris **249**, 1872 [1959].

⁶ F. D. ROSI, J. P. DISMUKES u. E. F. HOCKINGS, Electr. Eng., Juni 1960, S. 450.

⁷ R. WOLFE, J. H. WERNICK u. S. E. HASZKO, J. Appl. Phys. **31**, 1959 [1960].

⁸ F. D. ROSI, E. F. HOCKINGS u. N. E. LINDENBLAD, RCA Rev., März 1961, S. 82.

⁹ H. FLEISCHMANN, Z. Naturforsch. **16 a**, 765 [1961].

¹⁰ H. G. PLUST u. W. HUGI, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Tech. **27**, 458 [1960].

¹¹ T. ONO, T. TAKAMA u. T. IRIE, J. Phys. Soc., Japan **17**, 1070 [1962].

¹² J. P. McHUGH, W. A. TILLER, S. E. HASZKO u. J. H. WERNICK, J. Appl. Phys. **32**, 1785 [1961].

¹³ A. STEGHERR, F. WALD u. P. ECKERLIN, Z. Naturforsch. **16 a**, 130 [1961].

¹⁴ R. MAIER, Z. Metallkunde, erscheint demnächst. — Wir danken Herrn MAIER für die Überlassung dieser Daten.



mensetzung der ternären Phase AgSbTe₂ Rechnung getragen wird⁹. Es hat sich früher⁴ herausgestellt, daß Mischkristalle mit einer Zusammensetzung zwischen 30 und 50 Mol-Proz. PbTe eine besonders niedrige Wärmeleitfähigkeit von $K_{\text{Gitter}} = 5 \cdot 10^{-3}$ Watt cm⁻¹ °K⁻¹ besitzen. Es schien damit eine untere Grenze für die Wärmeleitfähigkeit überhaupt erreicht zu sein^{2,9}. Wir wollen im folgenden diese Mischkristalle mit 40 Mol-Proz. PbTe mit M bezeichnen. Mischkristalle M konnten mit Tellur hoch dotiert werden bis zu Werten der elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma = 120 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Der ausschlaggebende Material-Parameter für die Beurteilung eines thermoelektrischen Materials ist die sogenannte Gütezahl:

$$zT = \alpha^2 \sigma T / K. \quad (1)$$

Hierin bedeuten: z = thermoelektrische Effektivität, T = absolute Temperatur, α = absolute Thermokraft, σ = elektrische Leitfähigkeit, K = Wärmeleitfähigkeit.

Nach früheren Untersuchungen erreichten die besten Präparate bei etwa 600 °K eine nahezu doppelt so hohe Gütezahl wie das PbTe⁹.

Nun ist zwar die Gütezahl allein für den Wirkungsgrad entscheidend. Bei der praktischen Ausführung eines Thermogenerators – und notabene auch bei einer PELTIER-Kühlplatte – hat man jedoch mit konstruktionsbedingten Wärmeleitungs- und -strahlungsverlusten zu rechnen. Daher ist weiterhin unter einer Reihe von Materialien vergleichbarer Gütezahl dasjenige mit der größten spezifischen elektrischen Leistung $\alpha^2 \sigma$ am vorteilhaftesten.

Zur Beantwortung der damit nahegelegten Frage, ob sich nicht im Falle der Mischkristalle M eine Verbesserung mindestens in dieser Hinsicht erzielen ließe, bot sich die Methode einer weiteren Mischkristallbildung mit M als einer Komponente an.

Nach den früheren Ergebnissen sollte sich die Gütezahl der Mischkristalle M noch weiter steigern lassen, wenn es gelänge, sie noch höher zu dotieren; denn eine Senkung der Wärmeleitfähigkeit schien, wenn schon nicht nutzversprechend, so auch kaum noch möglich zu sein.

Wir wählten als Mischungspartner je eine weitere IV VI-Verbindung, nämlich GeTe einerseits und SnTe andererseits. Wegen der von Haus aus hohen Ge-Leerstellenkonzentration des GeTe² ($p = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, Lage des maximalen Schmelzpunktes bei 50,61

At.-Proz. Te) – beim SnTe¹⁵ liegen die Verhältnisse ähnlich ($p = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) – waren bei den entsprechenden Mischkristallen eine Verschiebung der Löslichkeitsgrenze des Te nach höheren Te-Gehalten und damit höhere Dotierungen zu erhoffen.

Die Lage der von uns erschmolzenen und zonenhomogenisierten fünfkompontigen Mischkristallpräparate im quasiternären System PbTe–AgSbTe₂–A^{IV}Te (mit A^{IV} = Ge, Sn) ist in Abb. 2 zu erkennen.

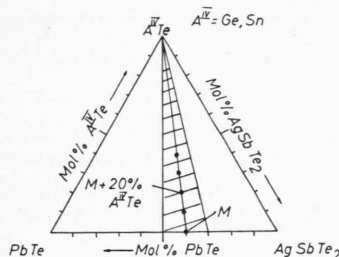


Abb. 2. Untersuchte Mischkristallzusammensetzungen im quasiternären System PbTe–A^{IV}Te–AgSbTe₂ mit A^{IV} = Ge, Sn.

Wir untersuchten zunächst den Gang der Wärmeleitfähigkeit des Gitters in Abhängigkeit von den A^{IV}Te-Gehalten entlang der quasibinären Schnitte M–A^{IV}Te. Die Messung von K erfolgte nach der bekannten Absolutmethode im Hochvakuum⁹. Man entnimmt aus Abb. 3, daß die Wärmeleitfähigkeit – wenn auch erwartungsgemäß nicht linear – so doch stetig von M aus nach beiden Seiten zum SnTe und GeTe hin zunimmt.

Betrachten wir nun den Gang der elektrischen Eigenschaften. Legt man dazu den optimalen Ar-

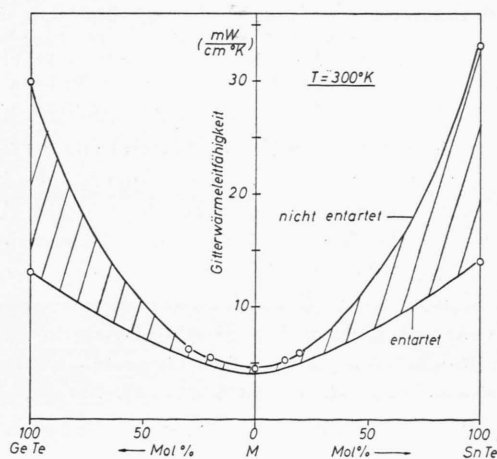


Abb. 3. Gitterwärmeleitfähigkeit entlang den quasibinären Schnitten GeTe–M–SnTe, wobei M ein Mischkristall aus 40 Mol-Proz. PbTe und 60 Mol-Proz. AgSbTe₂ bedeutet.

¹⁵ K. HASHIMOTO u. K. HIRAKAWA, J. Phys. Soc., Japan 11, 716 [1956].

beitstemperaturbereich der Mischkristalle M von 400° bis 700 °K zugrunde, so erübrigte sich für uns wegen der in diesem Bereich schlechteren Eigenschaften des GeTe und des SnTe die Untersuchung von Mischkristallen M-A^{IV}Te mit höheren A^{IV}Te-Gehalten. Überdies findet im GeTe eine Phasenumwandlung¹⁶ statt, wobei das oberhalb 700 °K vorliegende Steinsalzgitter in eine rhomboedrische Struktur übergeht. Diese wegen der Anomalie im Ausdehnungsverhalten in der Praxis unerwünschte Phasenumwandlung wurde auch an Mischkristallpräparaten M-GeTe mit hohen GeTe-Gehalten bis herunter zu 40 Mol-Proz. GeTe nachgewiesen¹⁷.

Zur Veranschaulichung der Phasenumwandlung und der mit ihr zusammenhängenden Hysterese-Erscheinungen im elektrischen Verhalten der Mischkristalle werde in Abb. 4 das Ergebnis von Leit-

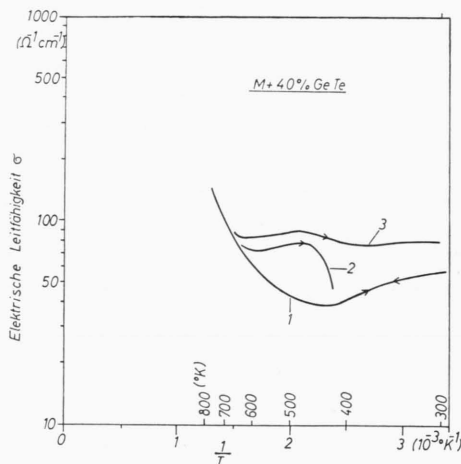


Abb. 4. Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit eines Präparates aus M mit 40 Mol-Proz. GeTe. Kurve 1: bei langsamer Erwärmung und Abkühlung. Kurve 2: beim Abkühlen von 800 °K auf 500 °K mit 9 °K min⁻¹. Kurve 3: beim Abkühlen von 800 °K auf 300 °K mit 30 °K min⁻¹.

fähigkeitsmessungen an einem Präparat von 40 Mol-Proz. GeTe angeführt. Den Temperaturverlauf von σ nach Kurve 1 erhielten wir bei langsamem Aufheizen und Abkühlen des Präparates. Bei einer Abkühlrate von 9 °K min⁻¹ ergab sich ab 628 °K der Verlauf nach Kurve 2 bis $T = 500$ °K, von wo ab das Präparat nicht weiter abgekühlt wurde. Nach einer Stunde hatte die Leitfähigkeit praktisch wieder die Kurve 1 erreicht. Bei einer Abkühlrate von 30 °K min⁻¹ blieb σ ab 628 °K praktisch konstant.

Der hohe Wert hielt sich bei Raumtemperatur mehrere Tage lang, bis die Probe wieder erneut erwärmt wurde und σ von Kurve 3 nach 1 wanderte.

Bei dem Vergleich der elektrischen Eigenschaften der Mischkristallsysteme mit denen des PbTe genügt es nun nicht, allein das Verhältnis von höchstmöglicher elektrischer Leitfähigkeit zur Wärmeleitfähigkeit zu betrachten. Durch eine Mischkristallbildung werden außer der Wärmeleitfähigkeit und Beweglichkeit und damit σ_{\max} im allgemeinen gleichzeitig die Streuung der Ladungsträger und die Breite der verbotenen Zone verändert. Die sich gegenseitig sehr kompliziert kompensierenden Erscheinungen lassen sich daher allein durch Ermittlung der Größe $(\alpha^2 \sigma T)_{\text{opt}}$ erfassen. Aus Abb. 5 geht nun hervor, daß das Optimum im Fall von p-leitendem PbTe, für Mischkristalle M und M-GeTe bei etwa 600 °K, dagegen für die Mischkristalle M-SnTe schon bei etwa 500 °K liegt. Wir fanden weiterhin, daß sich das Optimum mit wachsendem GeTe-Gehalt nach höheren, mit wachsendem SnTe-Gehalt nach niedrigeren Temperaturen verschiebt, was auf den Einfluß der Breite der verbotenen Zone zurückgeführt werden kann.

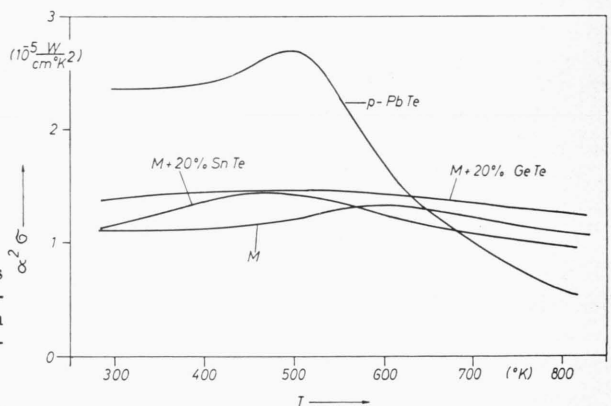


Abb. 5. Temperaturverlauf von $\alpha^2 \sigma$ für je ein Präparat der drei Mischkristalle M, M+20% SnTe, M+20% GeTe.

Um die Abschätzung der bei gegebener Temperatur mit den möglichen Mischkristallsystemen maximal erreichbaren $(\alpha^2 \sigma T)$ -Werte übersichtlich und anschaulich zu gestalten, trugen wir die zusammengehörigen Werte von Thermokraft und elektrischer Leitfähigkeit von den einzelnen Präparaten der jeweiligen Systeme, die sich nur durch die Dotierung

¹⁶ Vgl. hierzu die Literatur in M. HANSEN u. K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, 2. Aufl., New York 1958.

¹⁷ Wir danken Herrn MAIER für die Überlassung der Resultate seiner dilatometrischen Messungen.

voneinander unterschieden, in der von SCHOTTKY¹⁸ und PISSARENKO¹⁹ angegebenen Weise in Abb. 6 ein. Als Temperatur gaben wir 500 °K vor. Es wurden ferner aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Halbleiterarten p-PbTe¹, M⁹, M-20% GeTe, M-20% SnTe aufgenommen und zum Vergleich auch die internationalen Spitzenwerte – allerdings bei 300 °K – für unstöchiometrische Bi₂Te₃-Sb₂Te₃-Te-Se-Legierungen²⁰, sowie die des GeTe² und eines Mischkristalles aus PbTe mit 25 Mol-Proz. SnTe. Die Einzelwerte für jedes System liegen in dieser Darstellung angenähert auf Geraden, Abweichungen wie beim p-PbTe sind durch die bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen einsetzende Entartung bedingt. Der maximale Wert $(\alpha^2 \sigma)_{\max}$ und damit die optimale Leitfähigkeit eines Systems ist nun offenbar an der von der jeweiligen System-Geraden tangierten Kurve der $\alpha^2 \sigma = \text{const}$ -Kurvenschar abzulesen. Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhanges läßt sich nun der in Abb. 6 ausgedrückte empirische Befund folgendermaßen formulieren:

Durch weitere Mischkristallbildung der quaternären Mischkristalle der Zusammenhang M mit GeTe einerseits und SnTe andererseits ist eine Verbesserung der spezifischen elektrischen Leistung $(\alpha^2 \sigma)_{\max}$ zu erzielen. Die besten Werte scheinen bei Zusätzen von etwa 10 Mol-Proz. GeTe bzw. 5 Mol-Proz. SnTe möglich zu sein.

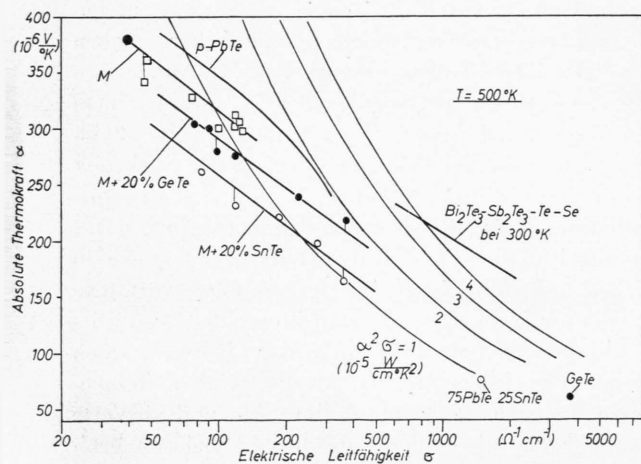


Abb. 6. SCHOTTKY-PISSARENKO-Diagramme für p-PbTe und drei Mischkristalle.

Da jedoch gleichzeitig nach Abb. 3 die Wärmeleitfähigkeit mit steigenden A^{IV}Te-Gehalten anwächst, läßt sich wohl keine wesentliche Erhöhung der Gütezahl zT erzielen. Für die praktischen Anwendungen dürften sich aber die fünfkomponentigen Mischkristalle nach dem oben Gesagten besser eignen, da wegen ihrer größeren Wärmeleitfähigkeit konstruktionsbedingte Wärmeverluste leichter in Kauf zu nehmen sind.

Der hier nahegelegte empirische Befund über eine doch sehr umfangreiche Materialklasse, daß sich trotz verschiedenartigster kontinuierlicher Variation aller möglicher Grundeigenschaften die Gütezahl zT nicht wesentlich steigern läßt, ist im Zusammenhang mit kürzlich angestellten theoretischen Überlegungen²¹ dieser Art von besonderem Interesse.

Aus den vorliegenden Daten (Abb. 3 und 6) wurden für 500° und 600 °K an Hand von Kurvenblättern und Nomogrammen² die wichtigen Materialparameter und die maximal erreichbaren Gütezahlen ausgewertet. Nach Tab. 1 sind demnach, was bereits früher abgeschätzt wurde⁹, die Mischkristalle dem p-PbTe deutlich überlegen.

Wir möchten an dieser Stelle bemerken, daß die häufig – gewissermaßen als Naturgesetz – angenommene Grenze $(zT)_{\max} = 1$ nach unseren Ergebnissen nur eine größenordnungsmäßige Bedeutung haben kann. Die interessante Beziehung $(zT)_{\max} = \text{const}$ dürfte eher, wie ein Vergleich der $(zT)_{\max}$ -Werte nach Tab. 1 und der in Abb. 3 anschaulich ausgedrückte Sachverhalt lehren, für eine derartige Materialklasse in einem gewissen optimalen Temperaturbereich gelten.

Material	$\frac{\mu}{K_G} \cdot \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{5/2}$ für $\tau \sim E^{-1/2}$, $T = 500^\circ\text{K}$ ($\text{cm}^3 \text{ } ^\circ\text{K V}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ W}^{-1}$)	$(zT)_{\max}$	
		500 °K	600 °K
p-PbTe	$2,6 \cdot 10^4$	0,65 ^a	0,72 ^a
M	$7,0 \cdot 10^4$	1,4	2,0 ^b
M+20% GeTe	$4,3 \cdot 10^4$	1,0	1,4
M+20% SnTe	$2,8 \cdot 10^4$	0,7	0,7

^a Nach¹ gemessene Werte.

^b In⁹ wurde für Präparat P 5 in Abb. 23 $zT = 1,8$ extrapoliert. Nach jetzt durchgeführten Messungen (Luv) der Wärmeleitfähigkeit von 300° bis 600 °K konnte diese Angabe bestätigt werden.

Tab. 1. Vergleich der maximalen Gütezahlen der untersuchten Materialien.

¹⁸ W. SCHOTTKY, Vorlesungen über Halbleiterttheorie, Erlangen 1950.

¹⁹ A. F. JOFFE, Semiconducting Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch Ltd., London 1956.

²⁰ J. RUPPRECHT, Z. Naturforsch. 17 a, 628 [1962].

²¹ R. C. MILLER, R. R. HEIKES u. A. E. FEIN, J. Appl. Phys. 33, 1928 [1962].