Die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften des Systems [FORMEL]

Autor(en): **Gramberg, G. / Plust, H.G.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **36 (1963)**

Heft II

PDF erstellt am: **06.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-113369

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften des Systems $(Bi_{x-x_1}Sb_{2-x}Te_{x_1})(Te_ySe_{3-y})$

von **G. Gramberg** und **H. G. Plust**
Physikalisches Laboratorium der AG Brown, Boveri und Cie., Baden, Schweiz.

(20. IX. 62)

Zusammenfassung

Die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften der Mischkristalle vom Typ $Bi_xSb_{2-x}Te_ySe_{3-y}$ zeigte, dass sich sehr günstige thermoelektrische Eigenschaften erhalten lassen, wenn man in diesen Mischkristallen Bi durch Te substituiert. An der besonders interessanten Kombination $(Bi_{0,5}Sb_{1,4}Te_{0,1})(Te_{2,875}Se_{0,125})$ wurde die elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Thermokraft und der Halleffekt in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und die Ergebnisse an Hand der Fermi-Statistik diskutiert. Der Mischkristall fällt immer p-leitend an. Die optimale Ladungsträgerkonzentration beträgt ca. $4 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} und der Streuparameter $p \approx -0{,}75$. Die Gitterwärmeleitfähigkeit wurde bei 300° K zu $\lambda_g = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ Wcm^{-1} $Grad^{-1}$ bestimmt. In thermoelektrischer Hinsicht lassen sich Güteziffern von $z_p \approx 3 \cdot 10^{-3}$ $Grad^{-1}$ reproduzierbar erhalten, die auch im untersuchten Temperaturbereich von $-50 \ldots +160$° C keinen zu steilen Abfall zeigten. Dotierungsversuche waren bisher erfolglos.

Einleitung

Die halbleitenden Eigenschaften des Bi_2Te_3 sind schon häufig der Gegenstand von Untersuchungen gewesen[1])[2]). Strukturuntersuchungen ergaben für das hexagonale Bi_2Te_3 eine Schichtstruktur, deren Periodizität sich gemäss

$$Te^{(1)} - Bi - Te^{(2)} - Bi - Te^{(1)} - Te^{(1)} - Bi - Te^{(2)} - Bi - Te^{(1)}$$

beschreiben lässt. Danach sind verschiedene Te-Lagen möglich und wegen des grösseren Abstandes des Bi-$Te^{(2)}$ gegenüber dem des Bi-$Te^{(1)}$ ist die erstere Bindung schwächer. Die nur van der Waals'sche $Te^{(1)}$-$Te^{(1)}$-Bindung ist die Ursache für die leichte Spaltbarkeit des Bi_2Te_3 entlang der Basisfläche (0001). Es ist nun möglich, im Bi_2Te_3 das Te ganz oder teilweise durch Se und das Bi entsprechend durch Sb zu ersetzen. Das daraus resultierende 4-Stoffsystem $Bi_xSb_{2-x}Te_ySe_{3-y}$ wurde bereits von TERAMOTO und TAKAYANIGI[3]) untersucht und bezüglich der Verhältnisse der chemischen Bindungen in diesem System diskutiert. Ebenso weist DONAHOE[4]) auf die niedri-

gen Wärmeleitfähigkeiten der Verbindungen dieses Systems hin. Die in diesem Zusammenhang von allen Autoren durchgeführten Strukturuntersuchungen ergaben die Existenz eines grossen rhomboedrischen und eines kleineren orthorhombischen Gebietes, von denen letzteres in der Nähe der Verbindung Sb_2Se_3 auftritt. Dazwischen liegt ein Gebiet, in dem beide Strukturen nebeneinander vorliegen.

Die thermoelektrischen Eigenschaften des Vierstoffsystems $Bi_xSb_{2-x}Te_ySe_{3-y}$ lassen sich wesentlich verbessern durch Zusatz eines stöchiometrischen Überschusses von Te. SMIROUS und STOURAC[5]) berichten, dass sie mit $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$, dem ein Überschuss von 4 Gewichts-$^0/_0$ Te beigefügt war, p-leitende Proben mit einer Effektivität $z = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ Grad^{-1} erhalten haben. ROSI e. a.[6]) geben die thermoelektrischen Eigenschaften von Wismutantimontellurid verschiedener Zusammensetzung mit einem Überschuss von Tellur oberhalb Zimmertemperatur an.

Die vorliegende Untersuchung geht vom rhomboedrischen $Bi_xSb_{2-x}Te_ySe_{3-y}$ aus und befasst sich mit der Möglichkeit des teilweisen Ersatzes des Bi durch Tellur, wobei Kombinationen der allgemeinen Zusammensetzung

$$(Bi_{x-x_1}\,Sb_{2-x}\,Te_{x_1})\,(Te_y\,Se_{3-y})$$

mit $x = 0 \ldots 2$, $x_1 < x$ und $y = 0 \ldots 3$ untersucht wurden. Bei der beschriebenen Untersuchung war $x = 0{,}6$ und $y = 2{,}875$. Eine Variation von $x_1 = 0$ bis $x_1 = 0{,}2$ ergab für $x_1 \approx 0{,}1$ in thermoelektrischer Hinsicht optimale Werte, weswegen im folgenden die Kombination

$$(Bi_{0,5}Sb_{1,4}Te_{0,1})\,(Te_{2,875}Se_{0,125})$$

eingehender untersucht wurde.

Orientierende Untersuchungen hatten gezeigt, dass sich der Selenanteil vorteilhaft auswirkt. Wie die im folgenden beschriebenen Messergebnisse zeigen, zeichnet sich diese Verbindung durch eine geringe Temperaturabhängigkeit ihrer Effektivität aus.

Über Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung berichtet auch J. RUPPRECHT[7]).

Technologie und Messverfahren

a. *Herstellung der Proben*

Die Herstellung der Legierungen erfolgte durch Zusammenschmelzen der Elemente im evakuierten Quarzrohr. Die Elemente waren vorher speziell gereinigt worden. Während das Antimon durch Zonenreinigung, das Tellur durch mehrfache Sublimation im gereinigten N_2-Trägergasstrom und das Selen durch fraktionierte Destillation sowie durch Oxydations- und Reduktionsverfahren gereinigt wurden, konnte das Bi nach einem neuartigen Reduktionsprozess[8]) in hochreiner Form erhalten werden.

Da das im evakuierten Rohr vorgenommene Zonenziehen nach Röntgenfluoreszenz-Untersuchungen zu einer Veränderung des Sb/Se-Verhältnisses über die Stablänge führte, wurden die Proben mittels der Bridgman-Technik zu zylindrischen Stäben von ungefähr 1 cm Durchmesser und etwa 10 cm Länge verarbeitet. Die Absenkgeschwindigkeit im Bridgman-Ofen betrug rund 6 mm/h und der zur Erstarrung durchlaufene Temperaturgradient etwa 60...70°C/cm. Aus den erhaltenen Stäben wurden Proben für die Messungen so herausgeschnitten, dass der Meßstrom parallel zur Spaltebene (0001) floss.

b. *Messverfahren*

1. Messung der thermoelektrischen Eigenschaften

Die Messung der Thermokraft α, der elektrischen Leitfähigkeit σ, der Wärmeleitfähigkeit λ und der Effektivität $z = \alpha^2 \sigma/\lambda$ erfolgte nach der von HARMAN und anderen[9]) angegebenen Methode, bei der der Peltiereffekt zur Erzeugung eines Temperaturgradienten ausgenutzt wird. Die verwendeten Proben hatten ca. 1 cm Durchmesser und 1 cm Länge. Zur Messung bei veränderlicher Temperatur wurde die Probe in einem evakuierbaren Gefäss aufgehängt, dessen Mantel thermostatisiert wurde. Um zu vermeiden, dass durch die Stromzuführungen und durch die Thermoelemente eine Temperaturdifferenz an der Probe erzeugt wurde, wurden sämtliche Leitungen durch ein ebenfalls thermostatisiertes, dünnes Kupferrohr geführt.

Die Wärmeverluste durch Strahlung der Probe und Wärmeleitung in den Zuleitungen wurden, ähnlich wie bei KAGANOV und anderen[10]), rechnerisch berücksichtigt. Sie wirken wie ein Wärmeleiter, der parallel zur Probe liegt, so dass die Korrektur die Form hat:

$$\lambda = \lambda' - G$$

$$z = z' \frac{\lambda'}{\lambda},$$

wobei z' und λ' die unkorrigierten Werte der Effektivität und Wärmeleitfähigkeit sind. Das Korrekturglied G hängt von den Abmessungen und der Emissivität der Probe und der Zuleitungen sowie von der Temperatur ab. Figur 1 zeigt dieses Korrekturglied in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Emissivität der Probe wurde auf $\varepsilon = 0{,}7$ geschätzt. Bei Zimmertemperatur beträgt die Korrektur etwa 10%, bei 150°C fast 20%. Die Messgenauigkeit beträgt bei Zimmertemperatur 2% in σ, 3% in α, 3% in z und 6% in λ.

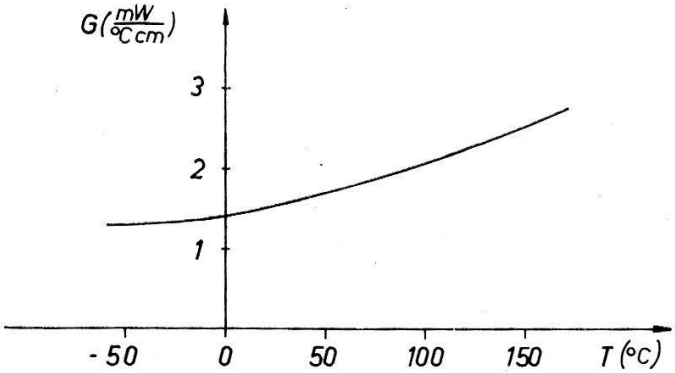

Fig. 1

Korrekturglied G für die Messung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

2. Messung von Widerstand und Halleffekt

Zur Messung von Widerstand und Halleffekt wurde ein Meßstand benutzt, der nach dem von JAGGI und SOMMERHALDER angegebenen Prinzip[11]) arbeitet. Der Messstrom (rund 300 mA, 70 Hz) fliesst durch die Probe und die Primärseite eines Stromwandlers. Die Sekundärseite des Stromwandlers ist mit einer Widerstandsdekade belastet, die so eingestellt wird, dass sie die ohmsche Spannung bzw. die Hallspannung an der Probe kompensiert.

Die Schaltung des elektrischen Meßstandes zeigt Figur 2. Der Bereichschalter S_1 gestattet die Variation des Stromverhältnisses zwischen 1 : 1 und 1 : 10^4. Der Abgleichwiderstand R_v ist in Stufen von 0,01 Ω einstellbar, so dass auf $10^{-6}\,\Omega$ abgeglichen werden kann, was auch der Empfindlichkeit des Nullindikators entspricht.

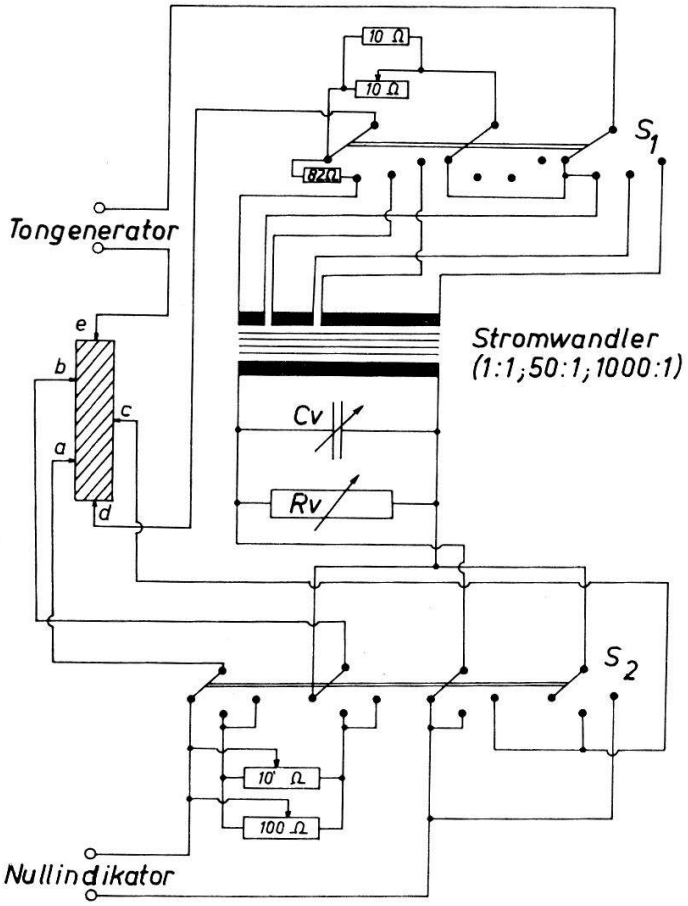

Fig. 2
Schaltbild der Anordnung zur Messung von Widerstand und Halleffekt.

Die parallel geschaltete Kapazitätsdekade C_v dient zur Kompensation eines Phasenwinkels δ zwischen den abzugleichenden Spannungen, der jedoch sehr gering ($\mathrm{tg}\,\delta < 1\,\%$) ist. Schalter S_2 dient zum Umschalten auf die Messung von Widerstand, positiver und negativer Hallspannung. Bei der Messung des Halleffektes werden vor Einschalten des Magnetfeldes die beiden an den Probenabgriffen a und b liegenden Potentiometer so eingestellt, dass in dem Messkreis keine ohmsche Spannung auftritt.

Die Genauigkeit dieser Messungen ist $0{,}5\,\% \pm 10^{-6}\,\Omega$ für den Widerstand, $2\,\% \pm 0{,}001$ cm³/As für den Hallkoeffizienten.

Messergebnisse

Figur 3 zeigt die thermoelektrischen Eigenschaften α, σ, λ und z zweier Proben a und b von $(Bi_{0,5}Sb_{1,4}Te_{0,1})$ $(Te_{2,875}Se_{0,125})$. In Figur 4 sind die Thermokraft und die elektrische Leitfähigkeit noch einmal in der Form $\alpha = f(\lg T)$ und $\lg \sigma = f(\lg T)$ dargestellt. Die Thermokraft steigt in einem weiten Temperaturbereich logarithmisch

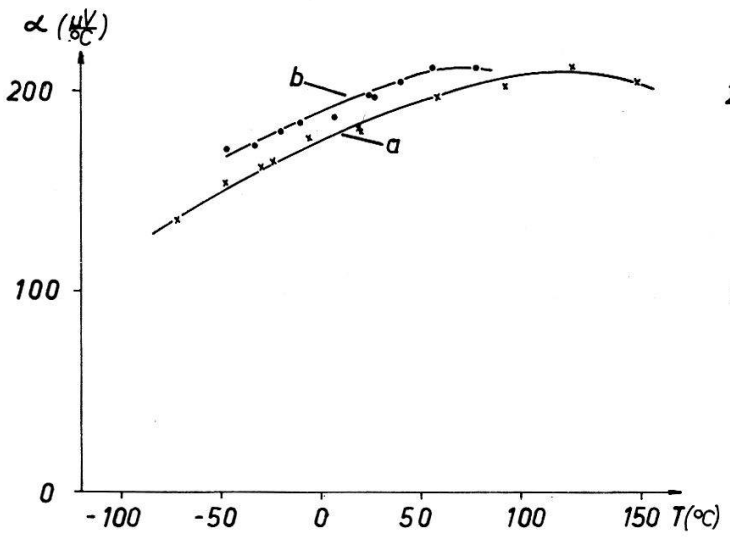

Fig. 3a

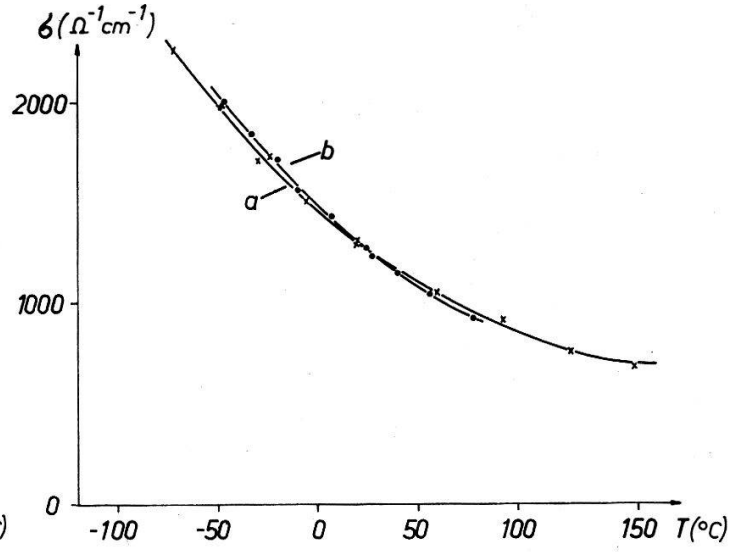

Fig. 3b

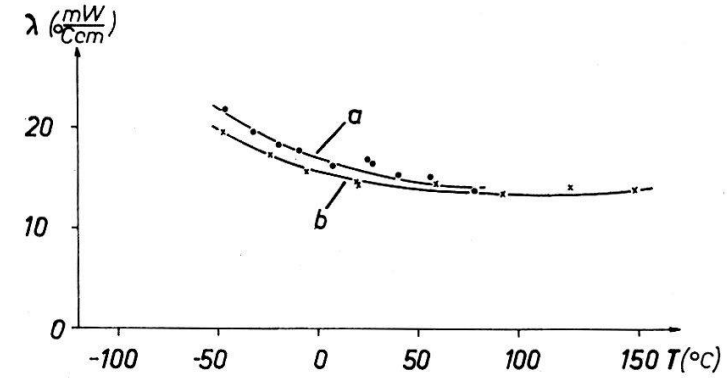

Fig. 3c

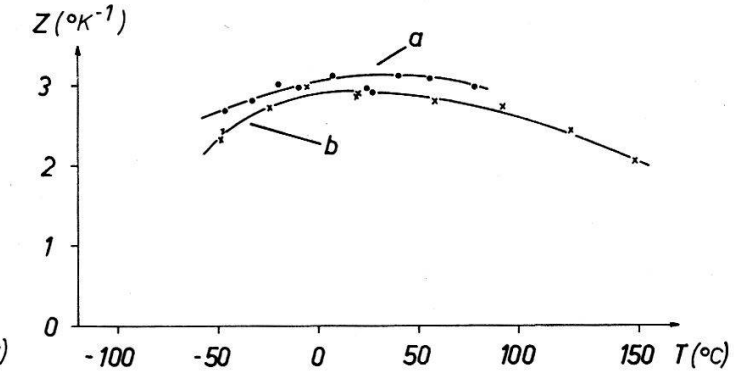

Fig. 3d

Fig. 3

a) Thermokraft α, b) elektrische Leitfähigkeit σ, c) Wärmeleitfähigkeit λ und d) Effektivität z zweier Proben von $(Bi_{0,5}Sb_{1,4}Te_{0,1})$ $(Te_{2,875}Se_{0,125})$.

mit der Temperatur an. Die erhaltene Steigung $d\alpha/d \lg T = 280\ \mu V/Grad$ stimmt nur annähernd mit der bei Gültigkeit der Boltzmann-Statistik zu erwartenden Steigung $d\alpha/d \lg T = 298\ \mu V/Grad$*) überein.

Bei den höchsten Temperaturen ist die Thermokraft geringer, als es diesem logarithmischen Anstieg entspricht; hier macht sich bereits das Einsetzen der Eigenleitung bemerkbar. Dies steht in Einklang mit der Breite der verbotenen Zone, die $\Delta E = 0{,}20$ eV**) beträgt.

Für den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur gilt ein Potenzgesetz, und zwar ist für die beiden Proben $\sigma \sim T^{-1,65}$ bzw. $\sim T^{-1,85}$. Die Wärmeleitfähigkeit λ steigt unterhalb 0° C stark mit sinkender Temperatur, oberhalb Zimmertemperatur wird sie annähernd konstant. Die Effektivität z besitzt bei beiden Proben ein Maximum von 2,9 bzw. $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ Grad^{-1} in der Nähe der Zimmertemperatur.

*) In diesem Fall ist $d\alpha/d \ln T = 3\,k/2\,e$.

**) Die ΔE-Bestimmung erfolgte aus der Ultrarot-Absorption durch Herrn Dr. Serboli in unserem Laboratorium.

Den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des Hallkoeffizienten einer dritten Probe c in einem etwas grösseren Temperaturbereich zeigt Figur 5. Die elektrische Leitfähigkeit folgt oberhalb $-40°$C einem Potenzgesetz $\sigma \sim T^{-1,74}$, unterhalb $-40°$C nimmt der Exponent den Wert $-0{,}99$ an. Der Hallkoeffizient ist im wesentlichen konstant und beträgt 0,100 cm³/As; nur bei den tiefsten Temperaturen wird er etwas kleiner, bei den höchsten Temperaturen etwas grösser.

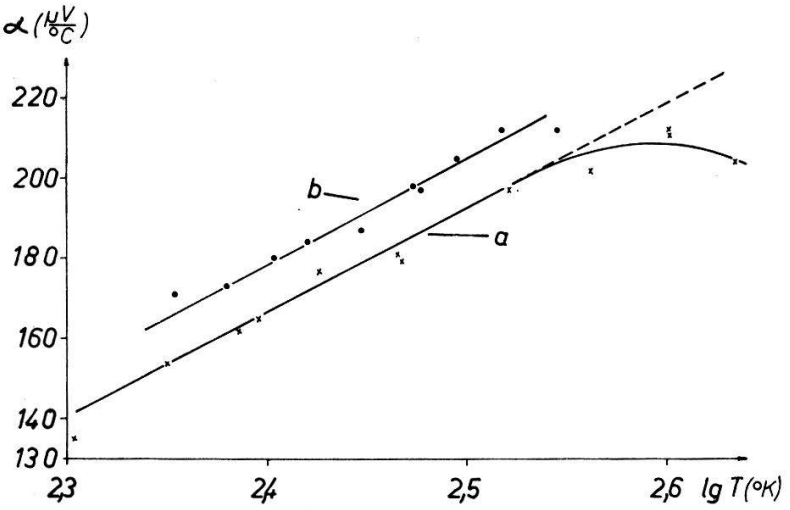

Fig. 4a

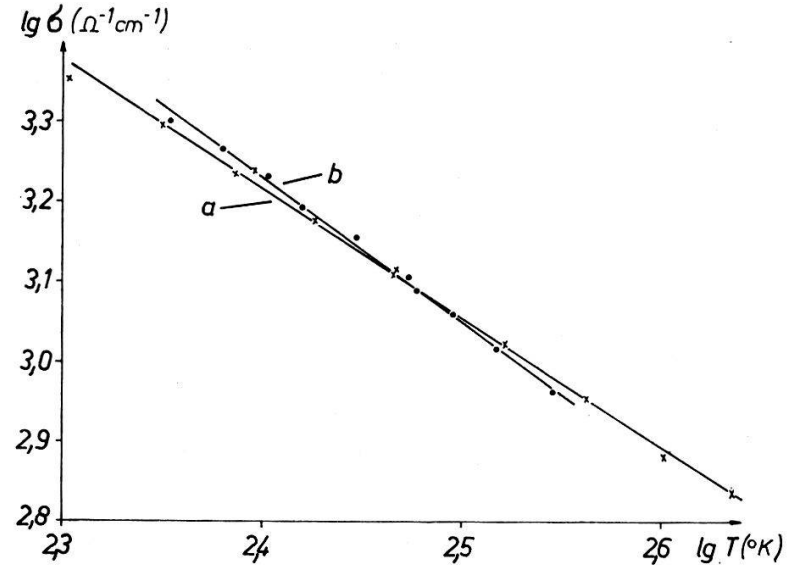

Fig. 4b

a) Thermokraft α in Abhängigkeit vom Logarithmus der Temperatur, b) Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit vom Logarithmus der Temperatur.

Aus diesen Messungen ergibt sich die Hallbeweglichkeit bei Zimmertemperatur zu $\mu_H = \sigma\, R_H = 174$ cm²/Vs und die Ladungsträgerkonzentration n, wenn man näherungsweise $n = 1/e \cdot R_H$ setzt, zu $n = 6{,}2 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}. Diese hohe Ladungsträgerkonzentration und das Verhalten der Thermokraft lassen darauf schliessen, dass das Material entartet ist und die Boltzmann-Statistik nur eine grobe Näherung ergibt.

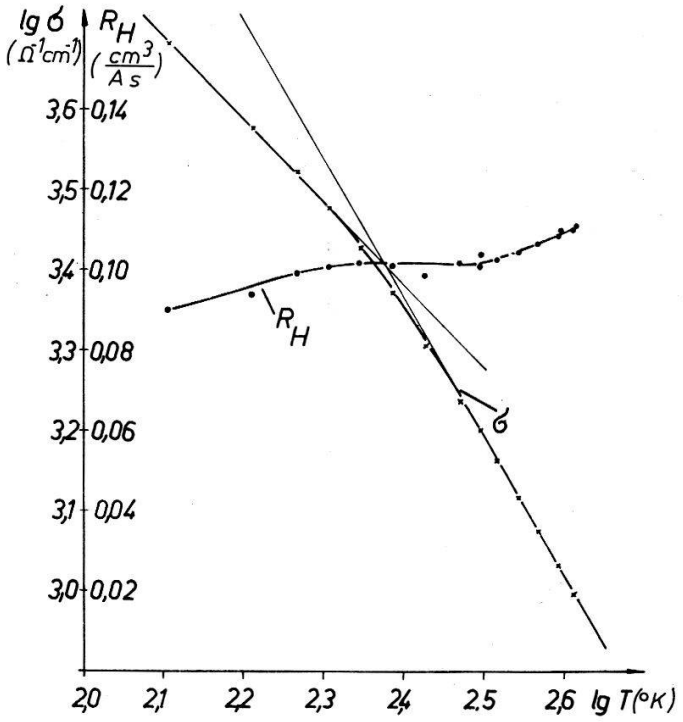

Fig. 5

Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit und Hallkoeffizient in Abhängigkeit vom Logarithmus der Temperatur.

Diskussion der Ergebnisse

Wie orientierende Strukturuntersuchungen zeigten, bleibt bei dem untersuchten Mischkristall die hexagonale Struktur des Wismuttellurids erhalten.

In elektrischer Hinsicht konnte jedoch bei Substitution des Wismuts durch Tellur kein dem Wismuttellurid entsprechendes Verhalten festgestellt werden. Von diesem ist bekannt, dass bei Te-Überschuss das Tellur Bi-Plätze im Gitter besetzt und dass diese Verbindungen dann n-Leitung zeigen.

Im Falle des $(Bi_{0,6-x_1}Sb_{1,4}Te_{x_1})$ $(Te_{2,875}Se_{0,125})$ konnte durch Ersetzen des Wismuts durch Tellur ($x_1 = 0 \ldots 0{,}4$) kein Umschlag des Leitungstyps von p nach n erhalten werden. Auch zeigte sich kein Absinken der Thermokraft etwa infolge der Zunahme des ambipolaren Leitungscharakters des Materials, wie man annehmen müsste, wenn das Te wie im Wismuttellurid eingebaut wird und als Donator wirksam wird. Dies lässt sich damit erklären, dass zwischen den Me- und den $Te^{(2)}$-Plätzen offenbar eine gleichgewichtsmässige Besetzung möglich ist. Beim Überwiegen von Antimon als metallischer Komponente wird beim formelmässigen Ersatz des Wismuts durch Tellur dieses dann nicht auf die $Te^{(2)}$-Plätze eingebaut. Dieser Einbau erfolgt vielmehr, ohne dass die elektronischen Eigenschaften des Mischkristalls wesentlich beeinflusst werden, indem das Te auf die Gitterplätze so eingebaut wird, dass Bi-Leerstellen erzeugt werden, die als zusätzliche Akzeptoren wirken und somit den p-Typ Charakter des Mischkristalls nicht mehr entscheidend verändern.

Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass bei Ersatz des Te durch das stärker elektronegative Se gemäss $(Bi_{0,5}Sb_{1,4}Te_{0,1})$ (Te_ySe_{3-y}) mit $y = 2{,}37 \ldots 2{,}87$ dieses an die $Te^{(2)}$-Plätze eingebaut wird und so eine gleichgewichtsmässige Verschiebung der Sb-Atome von $Te^{(2)}$-Plätzen auf die normalen Me-Plätze bewirkt. Dadurch wird die

Akzeptor-Konzentration erniedrigt, was eine Erniedrigung der Thermokraft zur Folge hat.

Die Bestimmung der Gitterwärmeleitfähigkeit λ_G kann durch Subtraktion der elektronischen Wärmeleitfähigkeit λ_{el} von der gemessenen Gesamtleitfähigkeit erfolgen[1]). Wir nehmen dabei Gültigkeit des Zweibändermodells mit sphärischen Energieflächen an. Wie oben festgestellt wurde, liegt zu starke Entartung vor, als dass dabei die Gesetze der Boltzmann-Statistik benutzt werden könnten.

Aus der stets gültigen Fermi-Statistik ergibt sich:

$$\lambda_{el} = L\,\sigma\,T = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left[\frac{p + 7/2}{p + 5/2}\,\frac{F_{p+5/2}}{F_{p+1/2}} - \left(\frac{p + 5/2}{p + 3/2}\,\frac{F_{p+3/2}}{F_{p+1/2}}\right)^2\right] \sigma\,T\,, \tag{1}$$

wobei die F_i die Fermi-Integrale

$$F_i(\eta^*) = \int_0^\infty \eta^i\,[1 + e^{(\eta - \eta^*)}]^{-1}\,d\eta\,, \tag{2}$$

η^* die reduzierte Fermi-Energie und p den Streuparameter bedeuten; p gibt die Abhängigkeit der Relaxationszeit τ der Elektronen von ihrer Energie ε gemäss $\tau \sim \varepsilon^p$ an.

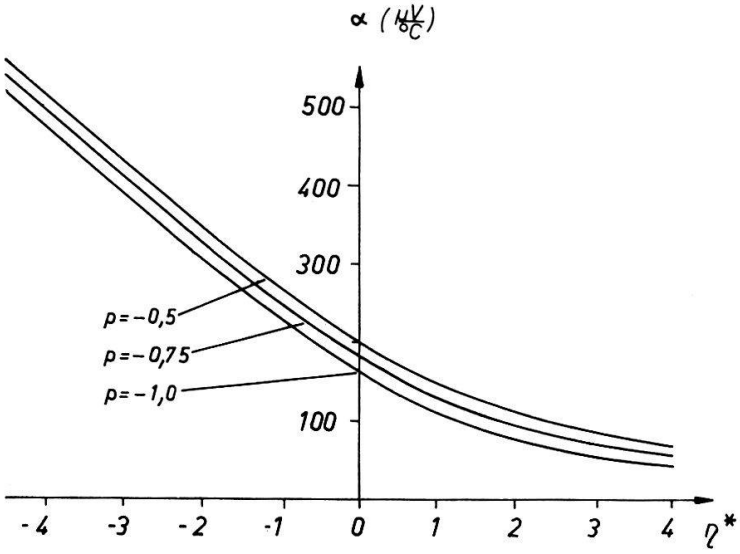

Fig. 6a

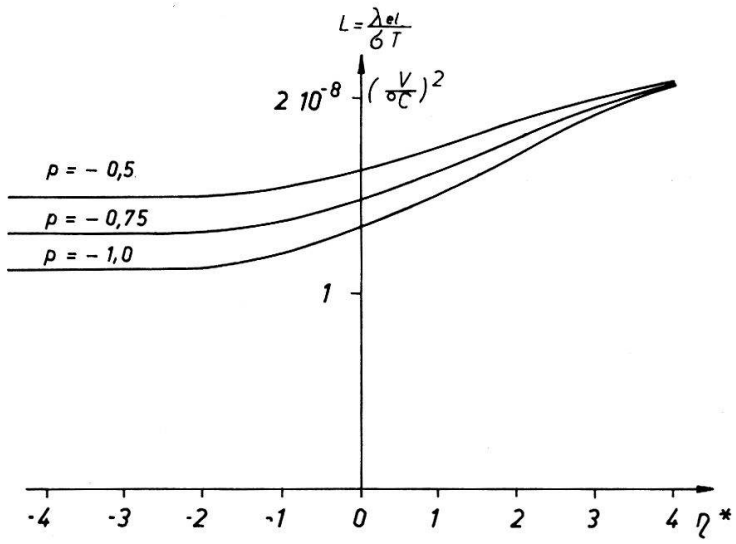

Fig. 6b

a) Thermokraft α, *b*) Lorentz-Verhältnis $L = \lambda\,e\,l/\sigma\,T$ in Abhängigkeit von der reduzierten Fermi-Energie η^* nach Gleichung (3) und (1) für $p = -0{,}5$, $p = -0{,}75$ und $p = -1{,}0$. (Für $p = -0{,}75$ interpoliert).

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen ist danach die Kenntnis des Streuparameters p und der reduzierten Fermi-Energie η^* notwendig. Der Streuparameter p lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bestimmen, für die unter der Voraussetzung, dass die freie Weglänge der Elektronen der Temperatur umgekehrt proportional ist, gilt: $\sigma \approx T^{-1+p}$. Dieses für die Boltzmann-Statistik gültige Gesetz gilt mit guter Näherung auch für entartete Halbleiter. Als Mittelwert aus allen drei Proben ergibt sich: $p = -0{,}75$.

Die Fermi-Energie erhält man aus der Thermokraft nach

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[\frac{p+5/2}{p+3/2}\,\frac{F_{p+3/2}}{F_{p+1/2}} - \eta^*\right]. \tag{3}$$

Die zur Berechnung mit $p = -0{,}75$ notwendigen Fermi-Integrale $F_{3/4}$ und $F_{-1/4}$ sind nicht tabelliert. Es ist jedoch möglich, durch Interpolation den Verlauf der Thermokraft mit der reduzierten Fermi-Energie zu bestimmen. Figur 6a zeigt die Thermokraft für $p = -0{,}5$, $p = -1{,}0$ und die für $p = -0{,}75$ interpolierte Kurve.

In gleicher Weise wurde das Wiedemann-Franzsche Verhältnis gefunden (Figur 6b). Figur 7 zeigt die berechnete Gitterwärmeleitfähigkeit für die beiden Proben *a* und *b*. Die Differenz liegt ausserhalb der Messgenauigkeit und ist vermutlich auf geringfügige Unterschiede in der stöchiometrischen Zusammensetzung zurückzuführen. Die Temperaturabhängigkeit ist etwas stärker, als es dem $1/T$-Gesetz entspricht. Bei hohen Temperaturen tritt bei der Probe *a* ein Wiederanstieg der berechneten Gitterwärmeleitfähigkeit ein. Dieser Anstieg dürfte durch den ambipolaren Anteil[12]) der Elektronenwärmeleitfähigkeit vorgetäuscht sein. Bei Probe *b* ist dieser Anstieg nur angedeutet.

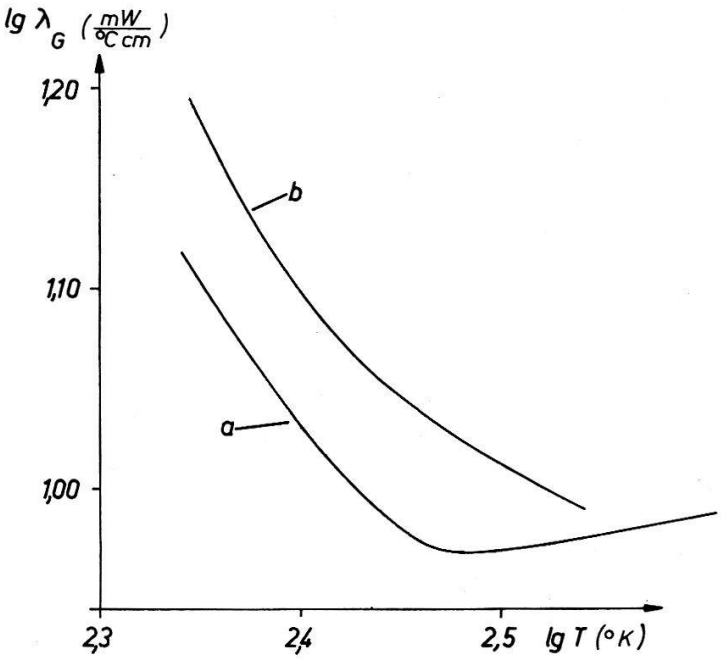

Fig. 7
Berechnete Gitterwärmeleitfähigkeit λ_g der Proben *a* und *b*.

Nach DEBYE[13]) ist für die Gitterwärmeleitfähigkeit eine $1/T$-Abhängigkeit zu erwarten: Die Wärmeleitfähigkeit ist gegeben durch

$$\lambda_G \sim l_p\, c$$

(l_p = mittlere freie Weglänge der Phononen, c = spezifische Wärme). In dem betrachteten Temperaturbereich ist die spezifische Wärme c als konstant anzusehen. Die freie Weglänge der Phononen ist nach DEBYE $\sim 1/T$.

Die stärkere Temperaturabhängigkeit der Gitterwärmeleitfähigkeit liesse sich auf ein entsprechendes Verhalten der freien Weglänge der Phononen zurückführen. Es liegt daher der Gedanke nahe, auch die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit so zu erklären, dass die freie Weglänge der Elektronen ebenfalls stärker als mit $1/T$ sinkt, während der Streuparameter den für Gitterstreuung erwarteten Wert $p = -0{,}5$ hat. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mit diesem Streuparameter ergibt die gleiche Temperaturabhängigkeit, jedoch um $7\,^0/_0$ kleinere Werte der Gitterwärmeleitfähigkeit als die mit dem Streuparameter $p = -0{,}75$. Die vorhandenen experimentellen Daten reichen jedoch nicht aus zu entscheiden, welche Annahme richtiger ist. Die Hallkonstante lässt sich auf ähnliche Weise interpretieren wie die Thermokraft und die Wärmeleitfähigkeit. Unter denselben Voraussetzungen, die oben gemacht wurden, ergibt sich für die Hallkonstante:

$$R_H = \frac{r}{n\,e}\,, \tag{4}$$

$$r = \frac{3}{2}\,\frac{2\,p + 3/2}{(p + 3/2)^2}\,\frac{F_{1/2}\,F_{2p+1/2}}{F^2_{p+1/2}} \qquad \left(p \neq -\frac{3}{4}\right), \tag{4a}$$

$$r = \frac{8}{3}\,\frac{F_{1/2}}{(1 + e^{\eta^*})\,F^2_{-1/4}} \qquad \left(p = -\frac{3}{4}\right), \tag{4b}$$

wobei n die Ladungsträgerkonzentration und e die Elementarladung bedeuten. Da das Fermi-Integral $F_{-1/4}$ nicht tabelliert ist, beschränken wir uns bei der Auswertung auf die reduzierte Fermi-Energie $\eta^* = 0$*). In diesem Fall gilt:

$$F_{-1/4}(0) = (1 - 2^{+1/4})\left(-\frac{1}{4}\right)!\,\zeta\left(\frac{3}{4}\right).$$

Die ζ-Funktion wurde durch die Interpolationsformel

$$\zeta(x) = \frac{-1}{1-x} + 0{,}5 + 0{,}078\,x \quad (0{,}4 < x < 0{,}9) \text{ zu } \zeta\left(\frac{3}{4}\right) = -3{,}442 \text{ bestimmt.}$$

Damit ergibt sich $F_{-1/4}(0) = 0{,}800$ und

$$R_H = \frac{1{,}42}{n \cdot e}\left(\eta^* = 0,\, p = -\frac{3}{4}\right).$$

Die Trägerkonzentration würde sich damit zu $8{,}5 \cdot 10^{19}\ \mathrm{cm}^{-3}$ ergeben.

Die Berechnung der Trägerkonzentration erfolgte jedoch unter unzulässigen Voraussetzungen. Das zugrunde gelegte Modell – ein isotroper Kristall mit sphärischen Energieflächen – ergab zwar bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des Wismuttellurids, das die gleiche Struktur besitzt, zuverlässige Ergebnisse[1]). Beim Halleffekt ist dieses Modell jedoch sicherlich zu einfach. Wie Drabble und andere[2]) gezeigt haben, ergeben sich aus der Symmetrie des Wismuttellurids zwei voneinander unabhängige Hallkonstanten. Die experimentellen Ergebnisse an dieser Substanz lassen sich mit einem Bändermodell mit mehreren Energieminima deuten, wobei die Flächen konstanter Energie in der Nähe der Minima Ellipsoide im k-Raum sind[14]).

*) η^* liegt bei Probe c zwischen $-0{,}40$ und $+1{,}40$ und beträgt bei 80° C $\eta^* = 0$.

Der Halleffekt ergibt sich dann zu

$$R = \frac{r}{n\,e}\,B\,,$$

wobei der Anisotropiefaktor B für die beiden Hallkoeffizienten verschieden ist und von der Bandstruktur abhängt. Im Falle des n-Bi_2Te_3 wurden die Werte von B zu 0,33 und 0,67[2]) im Falle des p-Bi_2Te_3 zu 0,47 und 0,98 [15])berechnet. Für den hier betrachteten Mischkristall, der die gleiche Struktur wie Bi_2Te_3 besitzt, liegen wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse vor.

Unsere Experimente, die an polykristallinem Material ausgeführt wurden, ermöglichen eine Berücksichtigung dieses Bändermodells nicht. Es ist jedoch anzunehmen, dass ebenfalls ein Anisotropiefaktor auftritt, der zwischen 0,5 und 1 liegt. Der Halleffekt gestattet daher lediglich die Schätzung der Trägerkonzentration mit Hilfe der Näherung

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e}$$

wobei mit einem Fehler von 30 % zu rechnen ist.

Aus Gründen der Probengeometrie war die Messung des Halleffektes an den Proben a und b nicht möglich. Da man annehmen kann, dass die Beweglichkeiten in allen Proben gleich sind, ergibt sich die Ladungsträgerkonzentration dieser Proben durch Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten. Die Ladungsträgerkonzentration beträgt also

$$n = 6 \cdot 10^{19}\ \mathrm{cm}^{-3} \text{ für Probe } c,$$

$$n = 4 \cdot 10^{19}\ \mathrm{cm}^{-3} \text{ für Probe } a \text{ und } b.$$

Literatur

1) Goldsmid, H. J., Proc. Phys. Soc. *69*, 203 (1956); *71*, 633 (1958); *72*, 17 (1958).
2) Drabble, J. R., Groves, R. D., und Wolf, R., Proc. Phys. Soc. *71*, 430 (1958).
3) Teramoto, J., und Takayanigi, Sh., J. Phys. Chem. Solids *19*, 124 (1961).
4) Donahoe, F. J., Franz. Patent Nr. 1253454 vom 1. 3. 1960.
5) Smirous, K., und Stourac, L., Z. Naturforschung *14a*, 848 (1959).
6) Rosi, F. D., Hockings, E. F., und Lindenblad, N. E., RCA Review *22*, 82 (1961).
7) Rupprecht, J., Z. Naturforschung *17a*, 628 (1962).
8) Antonsen, O., und Plust, H. G., Veröffentlichung demnächst in «Nature».
9) Harman, T. C., Cahn, J. H., und Logan, M. J., J. Appl. Physics *30*, 1351 (1959).
10) Kaganov, M. A., Lisker, J. S., und Mushkin, J. G., Soviet Physics Solid State *1*, 905 (1959).
11) Jaggi, R., und Sommerhalder, R., Helv. Phys. Acta *32*, 167 (1959).
12) Price, P. J., Phil. Mag. [7] *46*, 1252 (1955).
13) Debye, P., Vorträge über die kinetische Theorie der Materie, Berlin 1914.
14) Drabble, J. R., und Wolf, R., Proc. Phys. Soc. *69*, 1101 (1956).
15) Drabble, J. R., Proc. Phys. Soc. *72*, 380 (1958).