

— wie es allgemeiner Erfahrung entspricht — viel empfindlichere Nachweismittel als Strukturuntersuchungen mit Röntgeninterferenzen<sup>15</sup>.

14. Meine photometrischen Messungen des Mitleuchtens mit Sperrsichtphotoelement und Spiegelgalvanometer zeigten, daß an Grün N bei Zimmertem-

<sup>15</sup> Durchgeführt von F. Wecker, Ann. Physik **42**, 561 [1943]. Vgl. dazu in allgemeiner Hinsicht P. W. Bridgeman, Physic. Rev. **57**, 237 [1940].

peratur keine Proportionalitätsabweichung auftritt, wenn die erregende Intensität in der Nähe der in Abschn. 2 angegebenen „Normalintensität“ liegt. Die entsprechenden Versuche an der  $\alpha$ -zerstörten Probe führten noch nicht zu einem sicheren Ergebnis. Ich vermute, daß bei kleinsten Intensitäten eine Proportionalitätsabweichung als Folge der  $\alpha$ -Bestrahlung neu auftritt, oder daß sie (im Sinne der Vorstellungen von Riehl<sup>12</sup>) schon bei einer Temperaturerhöhung deutlich wird, die nicht so groß zu sein braucht wie bei dem unbehandelten Phosphor.

## Leitfähigkeit und Hall-Effekt von Germanium

Von WALTER RINGER und HEINRICH WELKER

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **3a**, 20–29 [1948]; eingegangen am 25. Juli 1947)

Im experimentellen Teil der Arbeit wurden an unlegierten und mit Kupfer legierten Germaniumpräparaten, welche im Hochvakuum gegossen worden waren, Leitfähigkeit- und Hall-Effekt-Messungen durchgeführt. Dabei wurde an dem reinsten Germanium-präparat mit einem Verunreinigungsgehalt von ungefähr  $10^{-3}$  Gew.-% der spezif. Widerstand  $\varrho = 0,86 \Omega \text{ cm}$  und die Hall-Konstante  $R = 2000 \text{ cm}^3/\text{Amp.sec}$  gefunden, woraus sich eine Elektronenkonzentration von  $n = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und eine Elektronenbeweglichkeit  $b = 2000 \text{ cm sec}^{-1}/\text{Volt cm}^{-1}$  errechnet. Für die Präparate mit einem Fremdstoffgehalt  $< 0,1$  Gew.-% ist die Elektronenbeweglichkeit konstant und nimmt obigen Wert an, so daß die Leitfähigkeit in diesem Bereich nur noch von der Elektronenkonzentration abhängig ist, welche ihrerseits wieder als dem Fremdstoffgehalt proportional erscheint. Für reinstes Germanium ist demnach ein um Größenordnungen höherer Widerstand als der hier gemessene zu erwarten.

Im theoretischen Teil der Arbeit wird gezeigt, wie die aus den Messungen gefundene außerordentlich hohe Beweglichkeit im Sinne der wellenmechanischen Metalltheorie zu deuten ist.

Für das Verständnis der elektrischen Eigenschaften von Halbleitern erschien es zweckmäßig, die Größen, welche die elektrische Leitfähigkeit bestimmen, also Elektronenkonzentration und Elektronenbeweglichkeit, für ein halbleitendes Element aus Messungen des spezif. Widerstandes und des Hall-Effektes zu ermitteln und deren Beeinflussung durch Fremdmetallzusätze genau bekannter Größe zu studieren. Als Halbleiter wurde Germanium, als Zusatz Kupfer gewählt, also zwei nicht flüchtige Stoffe, so daß ein durch Synthese vorgegebenes Mengenverhältnis erhalten blieb. Die Untersuchungen sollten sich nur auf das Gebiet bis zu einem Kupfergehalt von 10 Gew.-% erstrecken, in welchem keine Mischkristallbildung oder gegenseitige Löslichkeit zu erwarten ist<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> R. Schwarz u. G. Elstner, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 289 [1934].

Die Leitfähigkeit ist unter der Voraussetzung, daß nur eine Art freier Ladungsträger vorhanden ist und der Leiter als isotrop angesehen werden kann, durch

$$\sigma = \frac{1}{\varrho} = n e b (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

gegeben, wobei  $n$  die Konzentration der Ladungsträger,  $e$  die Ladung und  $b$  die Beweglichkeit der geladenen Teilchen ist. Ist die am Präparat gemessene Querspannung  $E_H$  (Volt),  $d$  die vom Magnetfeld durchsetzte Schichtdicke in cm,  $J$  der Primärstrom in Ampère und  $H$  die magnetische Feldstärke in Gauß, so ist die Hall-Konstante  $R$  gegeben durch

$$R = \frac{E_H d}{J H} \cdot 10^8 (\text{cm}^{-3}/\text{Amp sec}).$$

Andererseits gilt nach der klassischen Statistik,



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

unter Annahme eines idealen Elektronengases, für die Hall-Konstante

$$R = \frac{3\pi}{8e n} = \frac{3\pi}{8n 1,6} \cdot 10^{19} (\text{cm}^3/\text{Amp sec}),$$

wenn die Elementarladung  $e$  im internationalen Maßsystem ausgedrückt ist. Nach experimenteller Bestimmung der Hall-Konstante durch Messung der erregten Querspannung, der Schichtdicke, des Primärstroms und des Magnetfeldes lässt sich die Elektronenkonzentration  $n$  und die Elektronenbeweglichkeit  $b$  ermitteln. Es gilt:

$$n = \frac{3\pi}{8R 1,6} \cdot 10^{19} (\text{cm}^{-3}),$$

$$b = \frac{8R}{3\pi g} (\text{cm sec}^{-1}/\text{Volt cm}^{-1}).$$

Zur Erzielung guter Meßresultate sollten die Messungen an Präparaten von einigen cm Länge und etwa 4 mm Dicke gemacht werden.

### Herstellung der Präparate

1. Das benutzte Germanium<sup>2</sup> war von hohem Reinheitsgrad und hatte nach spektralanalytischer Untersuchung einen Verunreinigungsgehalt  $< 5 \cdot 10^{-4}$  Gew.-%. Das zur Herstellung der legierten Präparate benutzte Kupfer war reinstes Naturkupferpulver. Sämtliche Proben wurden im Hochvakuum geschmolzen und gegossen.

Die eigentliche Schmelz- und Gießvorrichtung ist in Abb. 1 gezeigt. Sie wurde durch den Schliff  $S_1$  an die Pumpleitung angeschlossen und diente zur Herstellung der mit Kupfer legierten Präparate und nach nur geringfügiger Umstellung auch zur Herstellung der Präparate aus reinem Germanium. Die Heizung erfolgte mit einem Rohrofen mit Megapyrdrahtwicklung, der von unten über das Quarzmantelrohr 5 geschoben wurde.

Die Synthese der legierten Präparate erfolgte auf zweierlei Weise. Die Zusammensetzung der Präp. 17, 18 und 19 mit 10, 5 und 1 Gew.-% Kupfer wurde durch entsprechend bemessene Einwaagen von Kupfer und Germanium vorgegeben. Für die Herstellung der Präp. 20, 21 und 22 mit 0,5, 0,1 und 0,05 Gew.-% Kupfer wurde von den Präp. 18, 19 und 20 jeweils ein kleines Stückchen abgenommen und mit reinem Germanium zusammengeschmolzen, so daß der gewünschte Gehalt an Kupfer-Gew.-% resultierte. Zu dieser Art der Verdünnung mußte gegriffen werden, da nicht genügend Germanium zur Verfügung stand, um die Präp. 18, 19 und 20 insgesamt entsprechend zu verdünnen.

Zur Erzielung möglichst homogener Schmelzen bei der Legierungsherstellung konnte die Schmelze durch

einen feinen Gasstrom (Argon) gerührt werden. Dieser wurde aus einem Vorratsballon durch den Schliff  $S_4$  und den Vakumschlauch 18 in die Apparatur eingeleitet und konnte durch die Gasaustrittsöffnungen 13 in dem hohen Quarzstempel 12' in die Schmelze eintreten und wurde schließlich über den Schliff  $S_1$  abgepumpt. Der hohle Stempel nahm noch das Thermo-

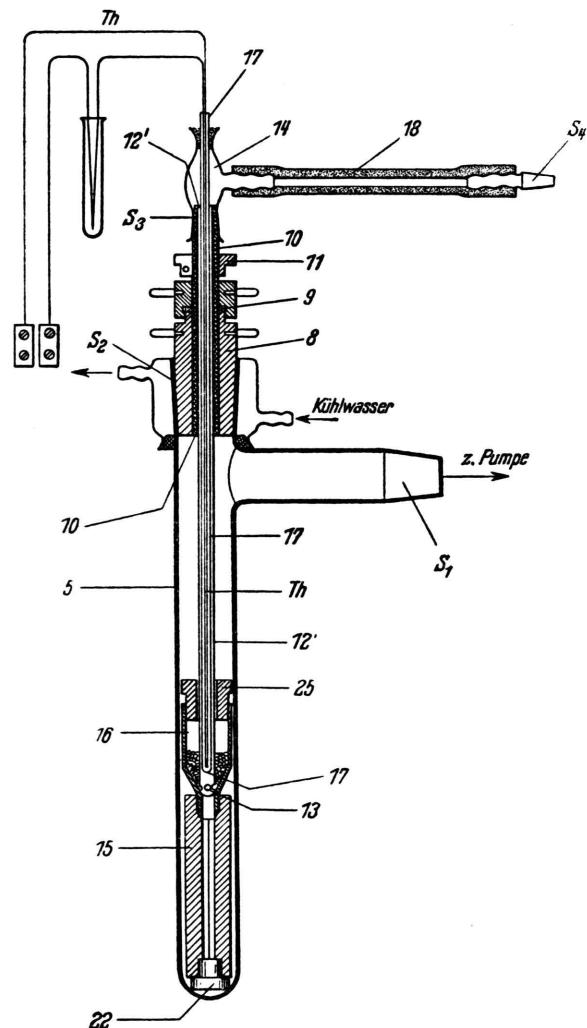


Abb. 1. Schmelz- und Gießapparatur.

element-Schutzrohr 17 mit dem Platin-Platinrhodium-Thermoelement auf. Da Germaniumschmelzen beim Abkühlen spratzen, wurde zur Entgasung der Schmelze nach Abstellen des Röhrgasstromes und Leerpumpen der gesamten Apparatur die Schmelze bei laufenden Pumpen unter den Erstarrungspunkt abgekühlt. Nach erneutem Schmelzen wurde durch Anheben der Manschette 10, welche im Konus 8 dank der simmerringartigen Konstruktion 9 hochvakuumdicht und beweglich eingebaut war, mittels des Handrades 11 der in 10 eingekittete Stempel 12' gehoben und der Schmelze der

<sup>2</sup> Firma: W. Frank, Frankfurt a. M., Gärtnerweg.

Ablauf in die Form freigegeben. Die legierten Präparate wurden rasch, d. h. in etwa 20 Min., von Gießtemperatur auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Schmelz- und Gießtemperatur betrug bei legierten Präparaten  $1100^{\circ}\text{C}$ , bei Präparaten aus reinem Germanium  $1000^{\circ}\text{C}$ . Der Gasdruck war bei  $1100^{\circ}\text{C}$  im allgemeinen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mm Hg, bei  $900^{\circ}\text{C}$  ging der Druck auf  $10^{-5}$  mm Hg zurück.

2. Für die Herstellung von Präparaten aus reinem Germanium wurde der Stempel 12' durch einen unten geschlossenen ersetzt, die Teile 14, 17, 18 und S<sub>4</sub> kamen in Wegfall und das Thermoelement wurde direkt durch den hohlen Quarzstempel eingeführt. In diesem Falle wurde die Abkühlzeit der Präparate groß gewählt; sie betrug ungefähr 5 Stdn. für den Temperaturbereich 1000 bis  $600^{\circ}\text{C}$ . Die nach diesem Verfahren hergestellten Reingermaniumpräparate hatten, wie röntgenographische Untersuchungen zeigten, durchweg Ein-kristallcharakter.

3. Die Gießform 15 und der Schmelziegel 16 waren beide aus Graphit gearbeitet. Der Gießraum war 4 bzw. 8 cm lang und hatte quadratischen Querschnitt von 4 mm Kantenlänge. Um die spröden Gußstücke gut aus der Form herausnehmen zu können, war diese in der Längsachse geteilt und oben und unten offen. Die durch Molybdändrahtklammern zusammengehaltene Form wurde von unten durch einen Graphitstopfen 22 verschlossen und von oben wurde der Auslauf des Schmelzgiegels 16 mit Paßsitz eingeführt, wodurch sich gleichzeitig eine Justierung und Zentrierung erreichen ließ. 25 ist ein Spritzdeckel, der ebenfalls aus Graphit hergestellt ist.

Nach dem erwähnten Verfahren ließen sich Präparate beliebiger Abmessungen herstellen, so z. B. auch dünne Minen von nur  $1\text{ mm}^2$  Querschnitt und 150 mm Länge (Präp. 4 und 6).

### Die elektrische Meßanordnung

1. Die Messungen wurden unter Verwendung einer Brückenschaltung durchgeführt, die der von H. H. v. Baum b a c h und C. Wagner<sup>3</sup> bei ihren Messungen an Halbleitern verwendeten nachgebildet war. Um die oft recht erheblichen und schwankenden Übergangswiderstände zwischen Material und Sonden auszuschalten, wurde mit Spannungsabgriff und Kompensation gearbeitet. Im Meßkreis waren Präparat und Vergleichswiderstand hintereinandergeschaltet und konnten über einen Regulierwiderstand aus einem Akkumulator passend belastet werden. Durch einen Umschalter ließen sich nacheinander Präparat (bzw. Spannungssonden) und Vergleichswiderstand mit dem Kompensationskreis verbinden. Als Nullinstrument diente ein Multiflex-Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von  $10^{-8}$  Amp je Skalenteil. Da Präparat und Vergleichswiderstand vom gleichen Strom durchflossen sind, verhalten sich die an ihnen abgegriffenen Widerstände wie die am Gefäßdraht abgegriffenen Strecken.

<sup>3</sup> H. H. v. Baum b a c h u. C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B, **22**, 201 [1933].

2. Zur Messung der Hall-Spannung wurde prinzipiell die gleiche Meßanordnung verwendet und ihre Größe durch Vergleich mit der am Vergleichswiderstand abfallenden Spannung bestimmt. Zur Erzeugung des Magnetfeldes stand ein kleiner Elektromagnet zur

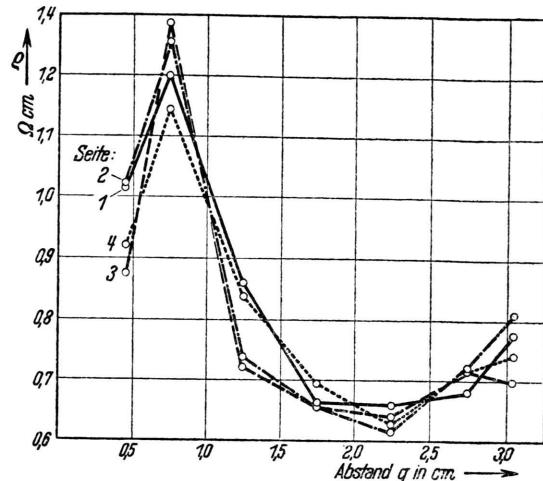


Abb. 2. Spezif. Widerstand, gemessen an den 4 Längsflächen von Präp. 1.

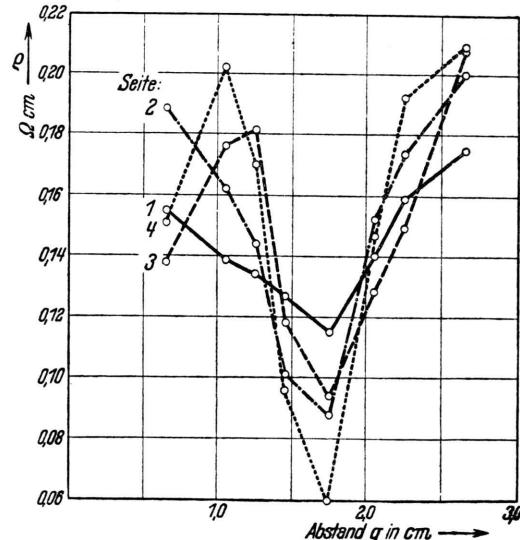


Abb. 3. Spezif. Widerstand, gemessen an den 4 Längsflächen von Präp. 10.

Verfügung, der bei einer Spaltbreite von 1 cm und einem Polschuhdurchmesser von 5 cm Felder bis zu 9000 Gauß lieferte. Mit einer Wismutspirale wurde eine Eichkurve für den Magnet angelegt, aus der die Abhängigkeit der erzeugten Feldstärke vom Erregerstrom hervorging. Aus ihr konnte die magnetische Feldstärke direkt in Gauß abgenommen werden.

3. Besonderes Augenmerk wurde auf die Entwicklung der Spannungsabgriff-Anordnungen gelegt. Bei den

ersten Bestimmungen des spezif. Widerstandes wurden als Sonden Platindrahtschlingen verwendet. Nachdem sich aber ergeben hatte, daß der spezif. Widerstand abhängig vom Sondenabstand  $a$  und auch ortsabhängig war, wurde eine Messingschneidenvorrichtung entwickelt, mit der verschiedene Sondenabstände

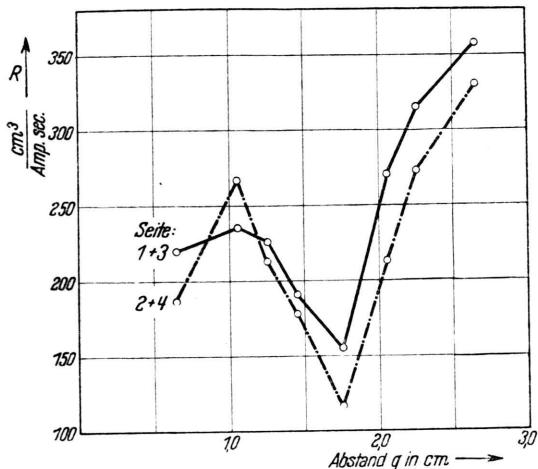


Abb. 4. Hall-Konstante, gemessen an den 2 Längsflächenpaaren von Präp. 10.

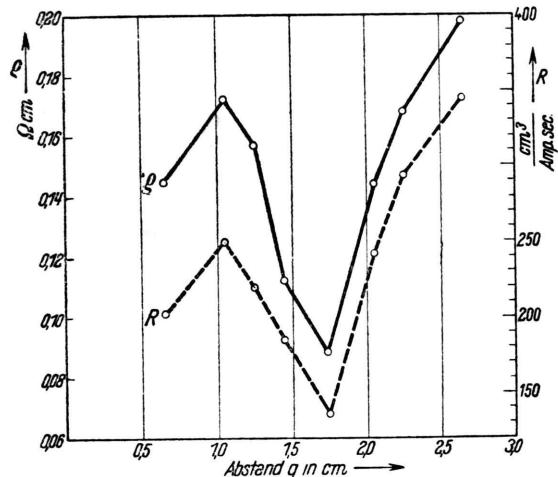


Abb. 5. Änderung des spezif. Widerstandes und der Hall-Konstante längs des Präp. 10 (Mittelwerte aus Abb. 3 u. 4).

eingestellt werden konnten und andererseits der spezifische Widerstand längs jeder einzelnen Seitenfläche eines Präparates gemessen werden konnte. Dabei zeigte sich, daß die Werte für  $q$  in gleichen Meßzonen an den verschiedenen Seitenflächen verschieden große Werte annehmen. Abb. 2 und Abb. 3 zeigen die Meßergebnisse für Präp. 1 und Präp. 10, wovon ersteres aus reinem Germanium hergestellt war und letzteres ungefähr 0.1 Gew.-% Kupfer enthielt. Die Meßzonen-

länge, welche dem Sondenabstand gleich ist, war konstant gehalten worden und betrug, wie bei allen späteren Reihenmessungen, 5,00 mm. Die Meßzonen reichten sich lückenlos aneinander. Zur Darstellung wurde jeweils der Abstand  $q$  des Meßzonenmittelpunktes von dem einen Präparatende verwendet. Es zeigte sich, daß die Unterschiede in den Meßergebnissen längs der vier verschiedenen Seiten bei Präparaten aus reinem Germanium verhältnismäßig klein sind, jedoch bei Präparaten mit Kupferzusätzen größer werden.

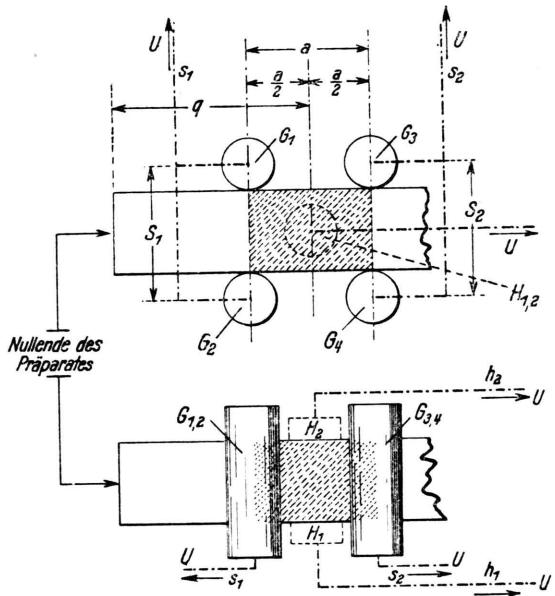


Abb. 6. Schematische Darstellung der Sondenanordnung.

$G_1, 2, 3, 4$  = Graphitrundstäbe.

$G_1 + G_2 = S_1$  = Sonde 1.

$G_3 + G_4 = S_2$  = Sonde 2.

$s_1 + s_2$  = Leitungen zum Umschalter.

Schraffierte Fläche = Meßzone.

$a$  = Sondenabstand = Meßzonelänge.

$q$  = Abstand der Meßzonenmitte vom Nullende.

$H_1$  und  $H_2$  = Hall-Elektroden.

$h_1$  und  $h_2$  = Leitungen zum Umschalter.

In gleicher Weise erhält man verschiedene Kurvenzüge für die Änderung der Hall-Konstante längs eines Präparates, wenn die Hall-Elektroden, die ebenfalls als Messingschneiden ausgebildet waren, wohl im gleichen Abstand  $q$ , aber an den zwei verschiedenen Längsflächenpaaren aufgesetzt wurden. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse einer derartigen Meßreihe für Präp. 10. Hatte man darauf geachtet, daß  $q$  und  $R$  am gleichen Präparat in gleichen Zonen gemessen wurden, und errechnete man aus den Einzelmessungen für jede Meßzone die Mittelwerte für  $q$  und  $R$ , so stellte man fest, daß sich zwei einander ähnliche Kurvenzüge ergaben, wenn man die so errechneten Mittelwerte in ein gemeinsames Diagramm eintrug. Abb. 5 zeigt diese Zusammenfassung für Präp. 10.

|                                       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Primärstrom in mA . . . . .           | 7,0   | 20,0  | 37,0  | 110   | 200   | 280   | 360   | 410   |
| Spezif. Widerst. in $\Omega$ cm . . . | 0,129 | 0,130 | 0,130 | 0,130 | 0,130 | 0,130 | 0,130 | 0,130 |

Tab. 1. Abhängigkeit des spezif. Widerstandes vom Primärstrom (Präp. 5).

|  |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Primärstrom in mA . . . . .                    | 4,2  | 10,7 | 30,8 | 44,0 | 100  | 190  | 290  | 400  |
| Hall-Konstante in $\text{cm}^3/\text{Amp sec}$ | 1795 | 1795 | 1785 | 1785 | 1780 | 1785 | 1790 | 1790 |

Tab. 2. Abhängigkeit der Hall-Konstante vom Primärstrom bei konst. Magnetfeld (Präp. 1).

|  |      |      |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Magnetfeld in Gauß . . . . .                   | 4000 | 4880 | 5550 | 6920 | 7500 | 8830 |
| Hall-Konstante in $\text{cm}^3/\text{Amp sec}$ | 2400 | 2450 | 2500 | 2500 | 2470 | 2500 |

Tab. 3. Abhängigkeit der Hall-Konstante vom Magnetfeld bei konst. Primärstrom (Präp. 1).

4. Um bei den folgenden Reihenmessungen mit einmäglicher Messung auszukommen, wurde eine Vorrichtung konstruiert, welche es erlaubte, bei der Messung des spezif. Widerstandes an zwei gegenüberliegenden Flächen gleichzeitig Spannungssonden anzulegen. Zugleich konnte an einer Millimeterteilung der genaue Abstand  $q$  des Meßzonenmittelpunktes vom Präparatende auf 0,05 mm abgelesen werden. Als Sonden dienten zwei Paare von Graphittrundstäbchen, die im festen Abstand  $a = 5,00 \pm 0,05$  mm durch Schraubenfedern gegen das Präparat gedrückt wurden (vgl. Abb. 6). Die Hall-Elektroden waren bei der neuen Anordnung als Graphitscheibchen von 3 mm  $\varnothing$  ausgebildet, in Kugelgelenken gefaßt und wurden durch Federn stets mit der ganzen Oberfläche gegen das Präparat gedrückt. Da auch hier eine genaue Einstellung des Abstandes  $q$  mittels einer Millimeterskala erfolgte, konnte mit diesen beiden Anordnungen wirklich die Gewähr erzielt werden, daß  $q$  und  $R$  in gleichen Meßzonen gemessen wurden. Vergleichsmessungen zwischen Messingschneiden- und Graphitanordnungen zeigten gleiche Ergebnisse.

### Die Meßergebnisse

1. Die Reproduzierbarkeit der Messungen bei der Bestimmung des spezif. Widerstandes war beliebig genau, dagegen zeigten sich Schwankungen bis zu  $\pm 1\%$  bei der Messung der Hall-Konstante.

2. Zunächst wurde an Präp. 5 die Abhängigkeit des spezif. Widerstandes von der Stärke des Meßstromes untersucht. Wie Tab. 1 zeigt, ist in dem durchgemessenen Gebiet bis zu einer Stromdichte von 2,5 Amp pro  $\text{cm}^2$ , entsprechend einer Meßstromstärke von 400 mA, das Ohmsche Gesetz voll gültig.

3. Eine Abhängigkeit der Hall-Konstante  $R$  von der Stärke des Primärstromes bei konstantem Magnetfeld konnte nach Tab. 2 ebensowenig festgestellt werden wie eine Abhängigkeit der Hall-Konstante vom Magnetfeld bei konstantem Primärstrom (Tab. 3). Die auftretenden Schwankungen liegen innerhalb der Fehlergrenze für die Messungen.

Das Vorzeichen der Hall-Konstante wurde stets normal gefunden, wie es Elektronenleitern entspricht. Die vollkommene Umkehrbarkeit des Hall-Effekts wurde in einer Reihe von Versuchen festgestellt. Das Auftreten eines galvanomagnetischen Longitudinaleffektes wurde beobachtet, derselbe jedoch nicht ausgemessen.

Insgesamt wurden 15 Präparate in der Weise untersucht, daß spezif. Widerstand und Hall-Konstante in genau übereinstimmenden, sich aneinanderreichenden Zonen von  $a = 5$  mm Länge mit den geschilderten Graphitsonden-Anordnungen gemessen wurden. Die Präp. 1—6 waren aus reinem Germanium ohne Zusätze hergestellt. Die Präp. 10, 11 und 12 enthielten Zusätze nicht genau bekannter Höhe, während diese für die Präp. 17—22 genau bekannt waren. Die Messungen wurden alle bei Zimmertemperatur durchgeführt, gelten also für  $20^\circ\text{C}$ . Die sich aus den Einzelmessungen für jedes Präparat errechnenden Mittelwerte sind in Tab. 4 zusammengestellt.

4. Aus dem letzten Absatz der Tab. 4 ist deutlich ersichtlich, daß spezif. Widerstand und Hall-Konstante mit steigendem Fremdstoffgehalt stark

| Präparat                                 | Zusätze<br>in | Spezif. Wider-<br>stand in | Hall-Konstante<br>in | Beweglichkeit<br>in<br>cm/sec<br>Volt/cm | Anzahl der Lei-<br>tungselektronen<br>je cm <sup>3</sup> in | Spezif. Leit-<br>fähigkeit in      |
|--|---------------|----------------------------|----------------------|--|---|------------------------------------|
|  | Nr.           | Gew.-%                     | Ω cm                 | cm <sup>3</sup> /Amp sec                 | cm <sup>-3</sup>  | Ω <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> |
| 1  | 0             | $8,64 \cdot 10^{-1}$       | $1,96 \cdot 10^3$    | 1995                                     | $3,5 \cdot 10^{15}$   | $1,16 \cdot 10^0$                  |
| 2  | 0             | $4,09 \cdot 10^{-1}$       | $6,4 \cdot 10^2$     | 1300                                     | $1,2 \cdot 10^{16}$   | $2,45 \cdot 10^0$                  |
| 3  | 0             | $3,61 \cdot 10^{-1}$       | $8,60 \cdot 10^2$    | 2020                                     | $8,6 \cdot 10^{15}$   | $2,8 \cdot 10^0$                   |
| 4  | 0             | $3,49 \cdot 10^{-1}$       | $4,96 \cdot 10^2$    | 1210                                     | $1,5 \cdot 10^{16}$   | $2,9 \cdot 10^0$                   |
| 5  | 0             | $1,30 \cdot 10^{-1}$       | $1,55 \cdot 10^2$    | 1000                                     | $4,8 \cdot 10^{16}$   | $7,7 \cdot 10^0$                   |
| 6  | 0             | $4,97 \cdot 10^{-2}$       | $9,70 \cdot 10^1$    | 1650                                     | $7,6 \cdot 10^{16}$   | $2,0 \cdot 10^1$                   |
| Mit Zusätzen nicht genau bekannter Höhe: |               |                            |                      |  |   |                                    |
| 10                                       | 0,1           | $1,49 \cdot 10^{-1}$       | $2,38 \cdot 10^2$    | 1350                                     | $3,1 \cdot 10^{16}$   | $6,7 \cdot 10^0$                   |
| 11                                       |               | $4,53 \cdot 10^{-2}$       | $9,50 \cdot 10^1$    | 1780                                     | $7,7 \cdot 10^{16}$   | $2,2 \cdot 10^1$                   |
| 12                                       | 1             | $6 \cdot 10^{-3}$          | $4,0 \cdot 10^0$     | 400–850                                  | $2 \cdot 10^{17}$   | $7 \cdot 10^2$                     |
|  |               | $-1,4 \cdot 10^{-2}$       | $-4,1 \cdot 10^1$    |  | $-2 \cdot 10^{18}$  | $-1,7 \cdot 10^2$                  |
| Mit Zusätzen genau bekannter Höhe:       |               |                            |                      |  |   |                                    |
| 17                                       | 10,0          | $3,81 \cdot 10^{-4}$       | $2,2 \cdot 10^{-3}$  | 4,9                                      | $3,3 \cdot 10^{21}$   | $2,6 \cdot 10^3$                   |
| 18                                       | 5,0           | $9,20 \cdot 10^{-4}$       | $3,9 \cdot 10^{-2}$  | 36,8                                     | $1,9 \cdot 10^{20}$   | $1,1 \cdot 10^3$                   |
| 19                                       | 1,0           | $8,50 \cdot 10^{-3}$       | $7,6 \cdot 10^0$     | 750                                      | $9,7 \cdot 10^{17}$   | $1,2 \cdot 10^2$                   |
| 20                                       | 0,5           | $9,98 \cdot 10^{-3}$       | $9,4 \cdot 10^0$     | 920                                      | $7,8 \cdot 10^{17}$   | $1,0 \cdot 10^2$                   |
| 21                                       | 0,1           | $4,80 \cdot 10^{-2}$       | $1,0 \cdot 10^2$     | 1770                                     | $7,3 \cdot 10^{16}$   | $2,1 \cdot 10^1$                   |
| 22                                       | 0,05          | $6,70 \cdot 10^{-2}$       | $1,47 \cdot 10^2$    | 1870                                     | $4,9 \cdot 10^{16}$   | $1,5 \cdot 10^1$                   |
| 1  | 0,005–0,001   | $8,64 \cdot 10^{-1}$       | $1,96 \cdot 10^3$    | 1995                                     | $3,5 \cdot 10^{15}$   | $1,16 \cdot 10^0$                  |

Tab. 4. Zusammenstellung der Mittelwerte der Gesamtpräparate.

abnehmen. Die aus der Literatur bisher bekannten Werte für den spezif. Widerstand sind in Tab. 5 zusammengestellt und liegen durchweg niedriger, dürften also an Präparaten mit einem höheren Fremdstoffgehalt gemessen sein, als das von uns durchgemessene Präp. 1 hatte. Für dieses Präparat wurde nach Ausführung der Messungen der Fremdstoffgehalt durch Spektralanalyse ermittelt, wobei sich der Gesamtverunreinigungsgehalt zu ungefähr  $10^{-3}$  Gew.-% ergab.

| Verfasser                | Spezif.<br>Widerst.<br>Ω cm | Literaturstelle  |
|--------------------------|-----------------------------|--|
| C. C. Bidwell . . . . .  | 0,089                       | Physic. Rev. <b>19</b> ,<br>447 [1922]                   |
| T. R. Briggs. . . . .    | 0,0753                      | J. physic. Chem.<br><b>33</b> , 1080 [1929]              |
| P. W. Bridgman . . . . . | 0,0118                      | Proc. Amer.<br>Acad. Arts Sci.<br><b>70</b> , 304 [1935] |
| W. Ringer u. H. Welker   | 0,864                       | diese Arbeit   |

Tab. 5. Literaturstellen über Messungen des spezif. Widerstands an Germanium.

5. Die Abhängigkeit der Leitungselektronen-Konzentration und der Elektronenbeweglichkeit vom Gew.-%-Gehalt an Kupfer ist in Abb. 7 wiedergegeben.

Die Elektronenbeweglichkeit nimmt von niedrigen Werten bei hohen Kupfergehalten, die sogar unter den Beweglichkeitswerten von reinem Kupfer liegen, mit abnehmendem Kupfergehalt rasch zu und erreicht für alle Präparate mit einem Kupfergehalt  $< 0,1$  Gew.-% den konstanten Endwert von rund  $2000 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ . Dieser konstante Endwert liegt außerordentlich hoch und muß als Gittereigenschaft des Diamantgitters von reinem Germanium angesehen werden.

6. Ein konstanter Wert für die Beweglichkeit bedeutet aber, daß die Leitfähigkeit ausschließlich eine Funktion der Leitungselektronen-Konzentration geworden ist. Diese entspricht bei Präp. 17 mit 10 Gew.-% Kupfer annähernd der Kupferatom-Konzentration in dieser Legierung. Sie nimmt zunächst sehr stark ab, wesentlich schneller als die Kupferatom-Konzentration und scheint,

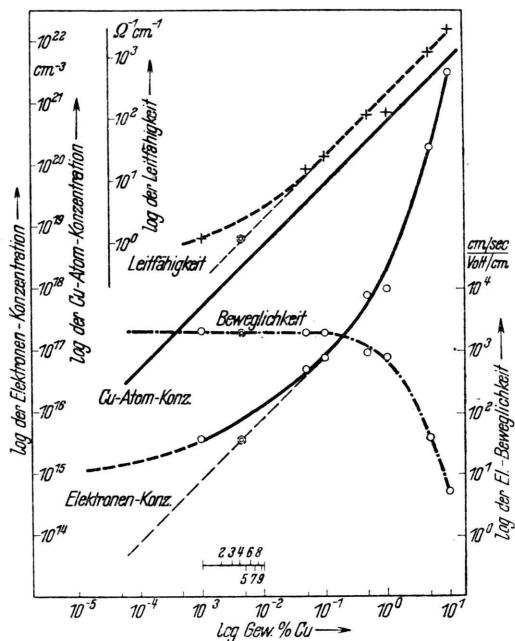


Abb. 7. Elektronenkonzentration und Elektronenbeweglichkeit als Funktion des Gew.-%-Gehaltes an Kupfer.

wenn für Präp. 1 ein Verunreinigungsgehalt von  $10^{-3}$  Gew.-% zugrunde gelegt wird, ebenfalls umzubiegen und einem konstanten Endwert von ungefähr  $10^{15}$  Elektronen pro  $\text{cm}^3$  zuzustreben. Eine derartige Abnahme der Leitungselektronen-Konzentration über 6 Zehnerpotenzen kann nur dadurch erklärt werden, daß eine ähnlich große Abnahme der Elektronenspender parallel geht, d.h. also, daß die hier in Erscheinung tretenden Leitungselektronen aus dem Kupfer stammen müssen. Nimmt man an, daß der Fremdstoffgehalt von Präp. 1 ungefähr  $4 \cdot 10^{-3}$  ist, so würde ein Umbiegen der Elektronenkonzentrationskurve nicht mehr in Erscheinung treten, sondern diese weiterhin parallel zur Kupferatom-Konzentrationskurve verlaufen. Die Annahme, daß der wahre Fremdstoffgehalt von Präp. 1 zwischen  $10^{-3}$  und  $5 \cdot 10^{-3}$  Gew.-% liegt, erscheint dadurch gerechtfertigt, daß für die Spektralanalyse keine geeichten Vergleichssubstanzen zur Verfügung standen und daher eine gewisse Fehlergrenze offen gelassen werden muß. Der Analysenbefund im einzelnen war:

|                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| Silbergehalt          | $< 10^{-4}$ Gew.-% |
| Eisengehalt           | $< 10^{-4}$ Gew.-% |
| Kupfergehalt ungefähr | $10^{-3}$ Gew.-%.  |

Eine graphische Addition der Werte für die Elektronenkonzentration und Elektronenbeweglichkeit

führt zur Leitfähigkeit und hier zu ihrer Abhängigkeit vom Fremdstoffgehalt und zeigt einen parallelen Verlauf zur Kupferatom-Konzentrationskurve.

7. Für ideal reines Germanium ist somit ein um Größenordnungen höherer spezif. Widerstand als der hier an Präp. 1 gemessene zu erwarten. Ob Germanium überhaupt Leitungselektronen zur Verfügung stellen kann, geht aus dieser Untersuchung nicht hervor, sicher jedoch ist, daß deren eventueller Anteil am Leitungsmechanismus in dem hier durchgemessenen Bereich von den Fremdstoffatomen bei weitem übertroffen wird. Vielleicht ist sogar die Vermutung statthaft, daß ganz reines Germanium Isolatoreigenschaften hat.

8. Trägt man die Elektronenbeweglichkeit und den spezif. Widerstand als Funktion der Leitungselektronen-Konzentration auf, wie es in Abb. 8 geschehen ist, so gewinnt man eine Darstellungsweise, die es erlaubt, auch die Messungen jener Präparate zur Darstellung zu bringen, deren Fremdstoffgehalt nicht genau bekannt ist. In Abb. 8 sind für jedes Präparat alle Einzelmessungen zur Darstellung gekommen.

Es zeigt sich, daß bei gleichen Elektronen-Konzentrationswerten Schwankungen in der Beweglichkeit bis zu  $\pm 20\%$  um den Mittelwert auftreten und naturgemäß zu Schwankungen gleicher Größe bei den Widerstandswerten Veranlassung geben. Die Beweglichkeit unterliegt offenbar verschiedenen Einflüssen. Einmal hängt sie ab von der Elektronenkonzentration bzw. dem Fremdstoffgehalt. Diese Abhängigkeit ist die primäre und ist verantwortlich für die Größenordnung des Betrages der Beweglichkeit, sie nimmt allmählich ab und ist bei Elektronenkonzentrationen  $< 10^{17}$  gleich Null. Des weiteren treten sekundäre Einflüsse auf, welche zu den erwähnten Schwankungen Veranlassung geben. Diese behalten ihre Größe auch in dem Elektronen-Konzentrationsbereich bei, in welchem die Beweglichkeit großenteils konstant ist. Welcher Art diese Einflüsse im einzelnen sind, kann nicht gesagt werden, doch scheint es sich um Übergangswiderstände an Korngrenzflächen, Unregelmäßigkeiten im Kristallbau und um verschiedene großen Sauerstoffgehalt zu handeln. Bei Elektronenkonzentrationen  $< 10^{17}$ , bei welchen der Endwert der Beweglichkeit schon erreicht ist, nimmt der spezif. Widerstand genau umgekehrt proportional zur Elektronenkonzentration zu. Diese Abhängigkeit bleibt sogar innerhalb

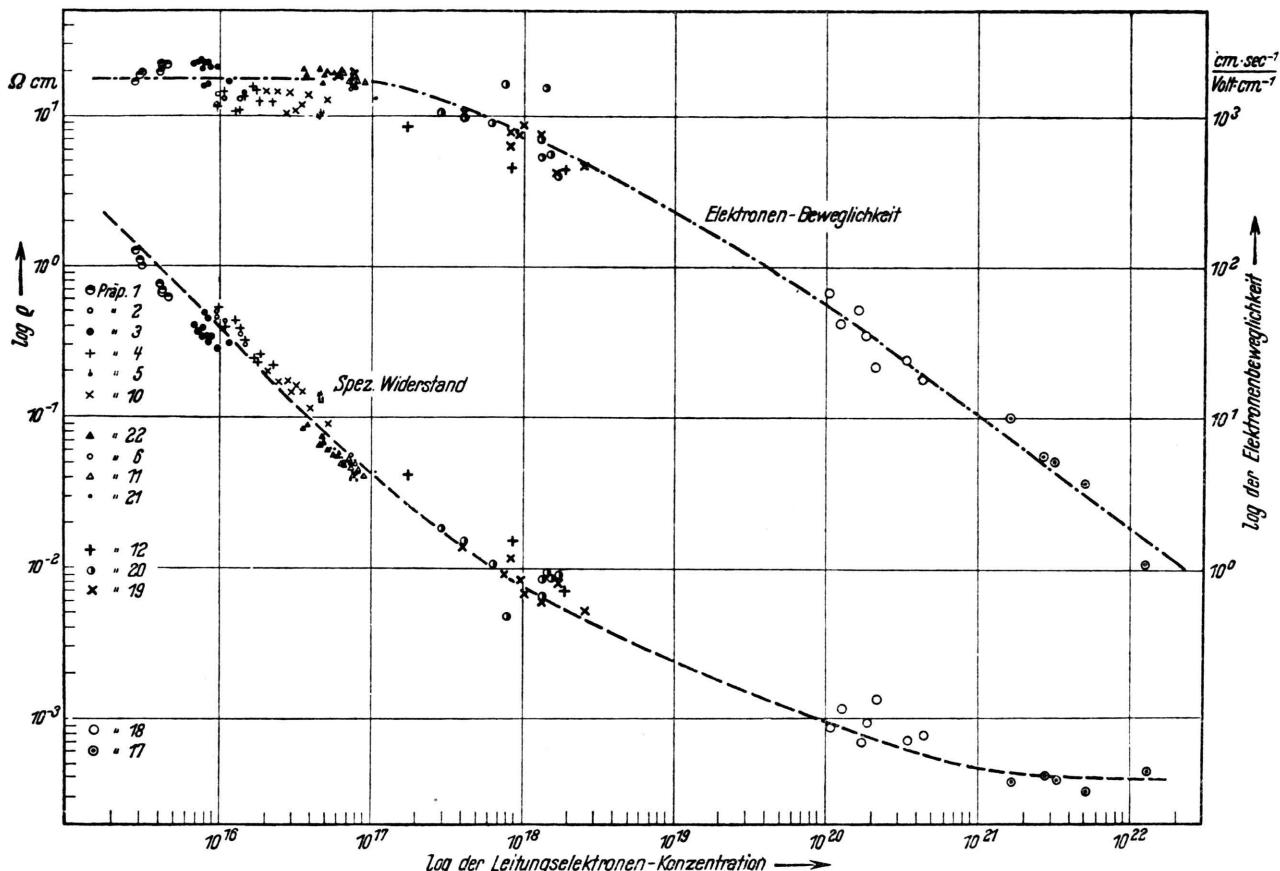


Abb. 8. Elektronenbeweglichkeit und spezif. Widerstand als Funktion der Elektronenkonzentration.

der einzelnen Präparate streng gewahrt und gilt auch für Präp. 1. Diese Abnahme der Elektronenkonzentration ist aber nur durch eine Abnahme der Fremdstoffkonzentration zu erklären.

9. Zum strukturellen Aufbau der legierten Präparate sei gesagt, daß Ätzbilder deutlich erkennen lassen, wie die Kristallitgröße mit wachsendem Fremdstoffgehalt schnell abnimmt, und daß zwischen Kristalliten aus reinem Germanium Fremdstoffe in Form von Nestern bzw. Adern, wenn es sich um Mengen  $> 1$  Gew.-% handelt, ausgeschieden werden. Einfache gleichstrommäßige Untersuchungen des Sperrverhältnisses beim Aufsetzen einer Detektorspitze auf die Präparate zeigten, daß sich dieses mit steigendem Kupfergehalt kaum änderte, wohl aber die Zahl der Kurzschlüsse durch Aufsetzen der Nadel auf Kupfernester ganz erheblich anstieg. Will man sich also für die Germaniumpräparate mit höheren Fremdstoffgehalten ein Ersatzschaltbild zurechtlegen, so

besteht dies aus einer Reihe hintereinander- und parallelgeschalteter Widerstände. Auf diese Weise lassen sich auch die eingangs erwähnten Unterschiede erklären, wenn man den spezif. Widerstand an den Präparaten durch Aufsetzen einfacher Messingschneiden an den vier verschiedenen Seiten mißt.

#### Zur Theorie des Halbleitereffektes

1. Germanium besitzt einen Gleichrichtereffekt, der 1915 von Benedicks<sup>4</sup> entdeckt und später von E. Merritt<sup>5</sup> genauer untersucht wurde. Bei den von uns hergestellten Präparaten war der Gleichrichtereffekt am besten bei den reinen Germaniumpräparaten ausgebildet, bei welchen die Elektronenkonzentration von der Größenordnung

<sup>4</sup> C. Benedicks, Z. Metallogr. 7, 229 [1915].

<sup>5</sup> E. Merritt, Proc. nat. Acad. Sci. USA 11, 743 [1925].

$10^{16} \text{ cm}^{-3}$  war. Dieselbe Elektronenkonzentration<sup>6</sup> wird bei den gut gleichrichtenden Selen-Präparaten festgestellt. Der Vergleich mit Kupferoxydul ist etwas schwieriger, weil bei den Kupferoxydul-Gleichrichtern im allgemeinen eine inhomogene Elektronendichte vorliegt, welche gegen das Mutterkupfer hin klein, gegen die äußere Oberfläche des Kupferoxyduls hin groß ist. Immerhin treten auch hier für die Elektronenkonzentration Zahlen wie  $10^{14}$  bzw.  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  in Erscheinung. Damit scheint die Existenz eines Gleichrichtereffekts bei homogenen Substanzen an eine Elektronenkonzentration von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  gebunden zu sein. Macht man sich die neueren Theorien des Gleichrichtereffektes in Kristallen, insbesondere die Theorie von W. Schottky, zu eigen, so bedeutet das, daß die innere Geometrie der Sperrschicht, d. i. im wesentlichen die Verteilung der elektrischen Raumladung, bei Selen-Gleichrichtern und Germanium-Detektoren weitgehend dieselbe ist.

Die großen physikalischen Unterschiede in bezug auf die elektrische Trägheit, die zweifelsohne zwischen beiden Gleichrichtern bestehen, sind durch die verschiedenen Beweglichkeiten bei Germanium und Selen zu erklären. Während wir bei Germanium den sehr hohen Wert von  $2000 \text{ cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sec}$  gemessen haben, haben andere<sup>6,7</sup> bei Selen den recht niedrigen Wert von etwa  $1 \text{ cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sec}$  festgestellt. Bei Kupferoxydul, welches hinsichtlich seiner elektrischen Trägheit zwischen Germanium und Selen liegt, wurde für die Beweglichkeit der Wert  $40 \text{ cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sec}$  gemessen.

2. Der hohe Wert der Beweglichkeit der Elektronen im Germanium läßt sich nach der wellenmechanischen Metalltheorie wenigstens teilweise verständlich machen. Wir knüpfen hierbei an die Theorie der Bewegung eines Elektrons im periodischen Potentialfeld des Kristallgitters an, und zwar in der vereinfachten mathematischen Form, die unter dem Namen „Eindimensionales Modell“ von Kronig<sup>8</sup> bekannt ist. Der Zusammenhang zwischen Energie  $E$  und Wellenzahl  $k$  ist nach diesem Modell gegeben [vgl.<sup>8</sup>, Gl. (10.10), S. 380] durch:

$$P \frac{\sin z a}{z a} + \cos z a = \cos k a,$$

<sup>6</sup> W. Schottky, Z. Physik **118**, 561 [1942].

<sup>7</sup> F. Eckart, Naturwiss. **29**, 371 [1941].

<sup>8</sup> Vgl. H. Bethe u. A. Sommerfeld, Hdb. d. Physik, Bd. XXIV/2, S. 379, Ziff. 10.

<sup>9</sup> Vgl. H. Fröhlich, Metalltheorie.

wobei  $z$  mit der Energie  $E$  verknüpft ist durch

$$z \hbar = \sqrt{2 m E} \quad (\text{m Elektronenmasse}).$$

$a$  ist die Gitterkonstante und  $P$  ein Maß für die Mächtigkeit der rechteckig gedachten Potentialberge, nämlich

$$P = \frac{m V_0}{\hbar^2} a b,$$

wobei  $b$  ( $\rightarrow 0$ ) die Breite der Potentialberge und  $V_0$  ( $\rightarrow \infty$ ) ihre Höhe bedeutet.

In einem solchen Potentialfeld bewegen sich die Elektronen unter dem Einfluß äußerer elektrischer Felder so, als ob sie eine scheinbare Masse<sup>9</sup> von der Größe:

$$m^* = \hbar^2 / (d^2 E / dk^2)$$

hätten. Damit ergibt sich im Falle schwacher Potentialberge bzw. hoher Energien (große Quantenzahl  $n$ ) wegen  $E = \hbar^2 k^2 / 2 m$

$$m^* = m,$$

d. h. die Elektronen verhalten sich so, als ob sie frei wären. Hingegen ergibt sich an den Rändern der Energiebänder (Braggsche Reflexion,  $ka = n\pi$ ):

$$m^* = -m \frac{P}{(n\pi)^2}$$

für den oberen Rand des  $n$ -Bandes,

$$m^* = m \frac{P}{(n\pi)^2}$$

für den unteren Rand des  $(n+1)$ -Bandes. Man erkennt, daß im Bereich der Gültigkeit unserer Näherung  $m^* \ll m$  ist. Dieses Verhalten tritt bei Metallen, in denen die Besetzung der Energiebänder mit Elektronen sehr stark ist, nicht in Erscheinung. Bei Halbleitern hingegen, in denen wegen der schwachen Besetzung der Energiebänder mit Elektronen die Eigenschaften der Bandränder in Erscheinung treten, können wir die geringe scheinbare Masse der Elektronen indirekt durch Messung der Beweglichkeit  $b$  beobachten. Wir schreiben dazu die Leitfähigkeitsformel in der Gestalt:

$$\sigma = e^2 n \tau / m^* = e n b,$$

wobei  $b = e\tau/m^*$  und  $\tau$  die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen des betreffenden Elektrons bedeuten. Ersichtlich führen kleine scheinbare Massen zu einer großen Beweglichkeit.

Im Falle des Germaniums scheinen die obigen Voraussetzungen für eine große Beweglichkeit erfüllt zu sein. Wegen seiner geringen Leitungselektronen-Konzentration ist es in die Klasse der Halbleiter einzureihen. Zahlreiche abgeschlossene innere Schalen (insgesamt 32 Elektronen pro Atom, wovon die 4 Elektronen der äußersten vollbesetzten Schale homöopolare Brücken zwischen den Atomen bilden) lassen ein hohes  $n$  erwarten. Über die Größe von  $P$  kann man allerdings nichts aussagen, da man über den Verlauf der periodischen Kristallfelder noch nicht viel weiß.

3. Zur physikalischen Interpretation der scheinbaren Masse  $m^*$  kann etwa folgendes gesagt werden. Am Bandrand wird das Elektron wegen der Braggschen Reflexion durch eine stehende Welle dargestellt. Daher führt es keine fortschreitende Bewegung aus, sondern lediglich eine zwar starke, aber rein oszillierische Nullpunktsbewegung. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes findet zunächst eine Vergrößerung der Wellenzahl des Elektrons nach Maßgabe der Stärke des elektrischen Feldes statt (normale Beschleunigung eines freien Elektrons). Gleichzeitig ruft aber das elektrische Feld noch einen zweiten Effekt hervor.

Von den beiden fortlaufenden Wellen, aus denen die stehende Welle aufgebaut ist, wird die verstärkt, welche eine Bewegung des Elektrons in Feldrichtung darstellt, während die entgegengesetzt laufende Welle in ihrer Amplitude geschwächt wird. Der durch die Beschleunigung entstandene Zustand ist keine reine stehende Welle mehr, sondern stellt auch eine fortschreitende Bewegung dar. Die zur Erzeugung dieser Bewegung erforderliche Energie entnimmt das Elektron nur zum geringsten Teil dem angelegten Feld. Der größte Teil seiner fortschreitenden Bewegung stammt aus der oszillatorischen Bewegung. Bei dem Beschleunigungsvorgang handelt es sich im wesentlichen um einen Steuervorgang. Das elektrische Feld führt das Elektron aus einem Zustand mit oszillatorischer Bewegung in einen Zustand mit translatorischer Bewegung über. Mathematisch haben wir den Vorgang so beschrieben, als ob das Elektron seine große Zunahme an gerichteter Geschwindigkeit einer sehr großen Beschleunigung infolge einer sehr kleinen Masse verdanke.

Hrn. Prof. Dr. K. Clusius danken wir für sein Interesse an der Arbeit und deren Förderung durch Bereitstellung von Institutsmitteln.

## Zur Theorie der Additions- und Umlagerungsreaktionen aromatischer Systeme

VON HERMANN HARTMANN

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 3a, 29—34 [1948]; eingegangen am 13. Oktober 1947)

Resultate der quantenmechanischen Theorie der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden mit experimentellen Daten über Anlagerungs- und Umlagerungsreaktionen von aromatischen Systemen verglichen. Zum Vergleich mit der Theorie werden herangezogen: 1. Die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, 2. die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an aromatische Kohlenwasserstoffe, 3. die Redoxpotentiale der Chinone, 4. die Anthron-Anthrano-Umlagerung. Es zeigt sich, daß die Theorie geeignet ist, den qualitativen Zusammenhang eines großen empirischen Materials befriedigend darzustellen.

Die neuere Theorie der aromatischen Kohlenwasserstoffe führt zu der Beziehung

$$E = E_K + E_s$$

für die atomare Bildungswärme  $E$  eines Kohlenwasserstoffmoleküls<sup>1</sup>.  $E_K$  bedeutet die Energie,

<sup>1</sup> E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938, S. 85 ff.

die sich unter Zugrundelegung einer der klassisch möglichen Valenzstrichformeln aus Bindungskonstanten additiv errechnet.  $E_s$  bedeutet den Sonderanteil der Energie (Resonanzenergie).

Zur Ermittlung von  $E_s$  muß für das betreffende Molekül die Energie des Grundzustandes des  $\pi$ -Elektronensystems mit einem geeigneten quantenmechanischen Näherungsverfahren berechnet werden. Als Näherungsverfahren kommen in Frage: