

berechnet werden. Mit den Werten dieser Arbeit aus den Tab. 1, 2 und 3 ergeben sich die Kurven in Abb. 8. Schon im Teil I wurde λ für zwei Polystyrole berechnet; die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß das früher gefundene Maximum sich in zwei Maxima und ein relatives Minimum auflöst. Da das zweite Maximum mit der Kettenlänge abnimmt, wollen wir fernerhin nur von dem Minimum sprechen, das bemerkenswerterweise bei der Einfrier-temperatur T_G liegt.

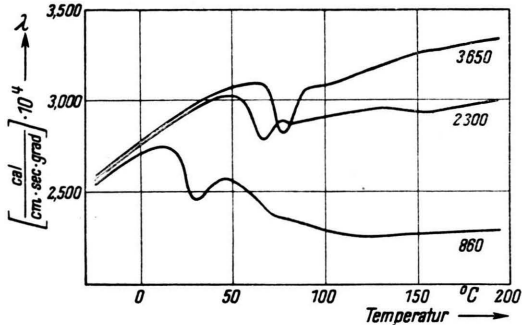


Abb. 8. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ einiger Polystyrole vom Molekulargewicht M .

Die λ -Kurven folgen im Festkörpergebiet fast unabhängig von der Kettenlänge einer Grenzkurve, divergieren dann und durchlaufen ein Minimum, dessen Koordinaten Funktionen der Kettenlänge sind. Nach Überschreiten des auf das Minimum folgenden Maximums fällt λ beim niedrigmolekularen Polystyrol sehr stark ab, bei längeren Ketten hingegen kaum noch. Der weitere Temperaturanstieg von λ wird hauptsächlich von c_p beeinflusst. Man entdeckt weiterhin auf der Kurve im fixiert-

flüssigen Zustandsgebiet eine Sprungstelle, welche durch den Temperaturleitfähigkeitssprung Δa_F hervorgerufen wird. Die Werte des Einfrierminimums von λ folgen der Beziehung

$$\lambda_G = 2,95 \cdot 10^{-4} - 0,0419/M. \quad (18)$$

B. Deutung der Ergebnisse

Infolge der bereits ausführlich besprochenen Kurven der Temperaturleitfähigkeit und spezifischen Wärme kann die Diskussion der λ -Kurven kurz gefaßt werden. Die Wärmeleitfähigkeit zeigt wie c_p , daß der Einfluß der Kettenlänge im Festkörperbereich zu vernachlässigen ist. Erst bei Anregung der Torsionsschwingungen im Einfriergebiet wird durch den Abfall der Kopplung der Kettenglieder ein Minimum erzeugt. Die Wärmeleitfähigkeit bei T_G steigt jedoch mit der Kettenlänge nach der Beziehung (18), die sich auch durch Kombination von (13) mit (2), (10) und der Formel für v_G aus der Arbeit I. c.⁶, allerdings in unhandlicher Form, erhalten läßt. Das Minimum wird also durch die Überlagerung von abfallender Temperaturleitfähigkeit und steigender Wärmekapazität erzeugt.

Der zweite, sehr geringe Abfall von λ charakterisiert den Übergang fixiert-flüssig — flüssig, wenn der Spannungsausgleich auf den Ketten eine schnell mit wachsender Kettenlänge verschwindende Herabsetzung der Kopplung hervorruft.

Der Abfall der Wärmeleitfähigkeit λ rechts vom Maximum, das dem Minimum bei T_G folgt, wird beim niedrigmolekularen Polystyrol durch das Verhalten der spezifischen Wärme verursacht. Für alle Werte der Wärmeleitfähigkeit auch oberhalb T_G ist c_p maßgebend, weshalb auf das in dem Abschnitt über die spezifische Wärme Gesagte verwiesen wird.

NOTIZEN

Zur Deutung von Leitfähigkeitsmessungen an Indiumantimonid

Von O. G. Folberth und O. Madelung

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen

(Z. Naturforsch. 8a, 673—675 [1953]; eingeg. am 16. September 1953)

Zur Bestimmung der Breite der verbotenen Zone in Halbleitern benutzt man allgemein die Tatsache, daß die Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen (d. h. im Gebiet der Eigenleitung) exponentiell ansteigt und der

Hall-Koeffizient multipliziert mit $T^{3/2}$ exponentiell abfällt. Aus der Neigung der beiden Kurven $\ln \sigma_i$ bzw. $\ln R_i T^{3/2}$ in Abhängigkeit von $1/T$ folgt dann direkt die Breite der verbotenen Zone. Beide Methoden führen bei Germanium zu den gleichen Ergebnissen.

Bei den Messungen an InSb zeigt es sich jedoch, daß hier diese beiden Methoden nicht ohne weiteres anwendbar sind. Die Eigenleitungsäste der Leitfähigkeitskurven sind im logarithmischen Maßstab keine Geraden, sondern verlaufen leicht gekrümmt. Die „Eigenleitungscurven“ p-leitender Präparate verlaufen steiler als die n-leitender Präparate. Mit wachsendem Störstellengehalt nimmt die Steilheit der Eigen-



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 digitalized 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.

leistungsäste p-leitender Präparate zu, gleichzeitig rücken diese (im Diagramm $\ln \sigma - 1/T$) weiter nach links, während im gleichen Fall die Eigenleistungsäste n-leitender Präparate flacher werden und sich nach rechts verschieben^{1,2}. Ähnlich verhält es sich bei den Hall-Effektmessungen.

Diese Ergebnisse lassen sich leicht deuten, wenn man folgende Tatsachen beachtet:

1. Das Gebiet, in welchem die Leitfähigkeit steil ansteigt, ist noch nicht exakt das Gebiet der Eigenleitung. Ist eine gewisse Anzahl von Störstellen in dem Halbleiter enthalten, so unterscheiden sich Elektronendichte n und Löcherdichte p bei hohen Temperaturen (d. h. wenn alle Störstellen ionisiert sind) immer um einen festen Betrag, der gleich der Differenz zwischen Donatoren und Acceptoren ist. Mit wachsender Temperatur steigt die Zahl der thermisch erzeugten Elektron-Lochpaare und der Leitungstyp nähert sich asymptotisch der Eigenleitung.

2. In InSb ist das Verhältnis von Elektronenbeweglichkeit zu Löcherbeweglichkeit $b = \mu_n/\mu_p$ sehr groß. Das Minimum der Leitfähigkeit liegt nicht bei $p = n$ (Eigenleitung), sondern bei $p = bn$, also im Gebiet überwiegender Löcherdichte³. Abb. 1 zeigt schematisch Leitfähigkeitsisothermen in Abhängigkeit von $x = n/n_i = (p/n_i)^{-1}$, wo n_i die Elektronen- bzw. Löcherdichte in der Eigenleitung bedeutet. Wir betrachten jetzt drei Fälle:

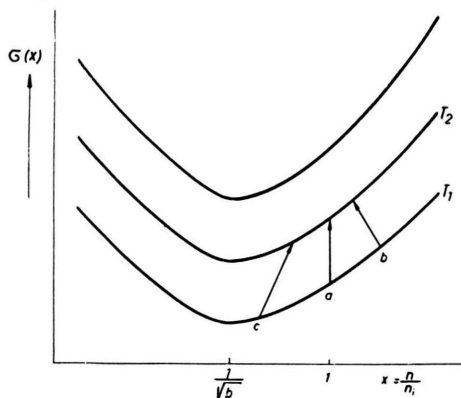


Abb. 1. Leitfähigkeitsisothermen in Abhängigkeit von der Elektronen- bzw. Löcherdichte (schematisch).

Eigenleiter: Der Eigenleiter liegt in Abb. 1 bei $x = 1$. Mit wachsender Temperatur steigt die Leitfähigkeit an. Der Übergang von einer Leitfähigkeitsisotherme zur nächsten verläuft im Diagramm senkrecht nach oben (Pfeil a).

Überschußleiter: Im Überschußleiter nähert man sich mit wachsender Temperatur im Diagramm von rechts dem Wert $x = 1$, d. h. der Übergang von einer Leit-

fähigkeitsisotherme zur nächsten verläuft nach links oben (Pfeil b).

Defektleiter: Hier verläuft entsprechend der Übergang nach rechts oben (Pfeil c).

Hieraus folgt:

1. Defektleiter können vor Erreichen der Eigenleitung einen kleineren Leitfähigkeitswert annehmen, als der Eigenleitung entspricht. Mit wachsender Temperatur nähert sich die Leitfähigkeit der Eigenleitung, wobei der Leitfähigkeitsanstieg stärker ist als der eines Eigenleiters (Pfeil c länger als Pfeil a).

2. Überschußleiter nähern sich nur langsam der Eigenleitung (Pfeil b kürzer als Pfeil a). Ihre Leitfähigkeit ist stets größer als diejenige eines Eigenleiters bei gleicher Temperatur.

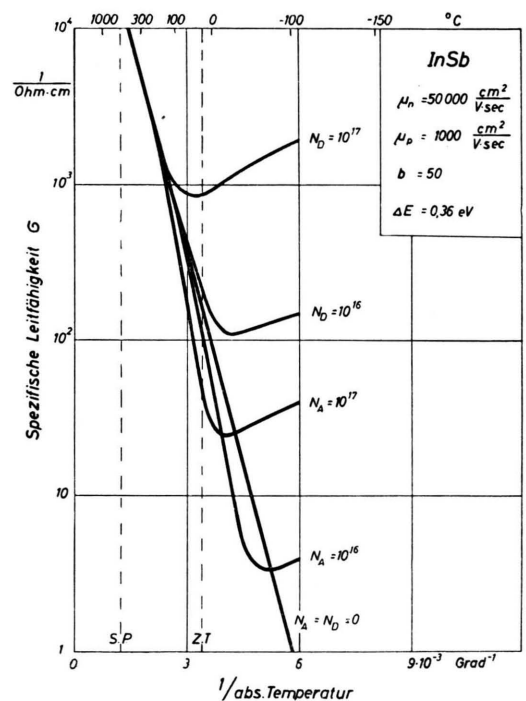


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für Halbleiter mit einem großen Verhältnis von Elektronenbeweglichkeit zu Löcherbeweglichkeit nach Gl. (3).

Im einzelnen liefert die Theorie hier folgendes:

Der allgemeine Ausdruck für die Leitfähigkeit lautet:

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p = en_i\mu_p(bx + 1/x). \quad (1)$$

Kombiniert man (1) mit der Neutralitätsbedingung

$$n - p = N_D - N_A, \quad x - \frac{1}{x} = \frac{N_D - N_A}{n_i} = s, \quad (2)$$

¹ H. Weiß, Z. Naturforschg. **8a**, 463 [1953].

² M. Tanenbaum u. J. F. Maita, Physic. Rev. **91**, 1009 [1953]. Wir sind Herrn Dr. M. Tanenbaum für die Übersendung des Manuskriptes vor der Veröffentlichung zu Dank verpflichtet.

³ Auf die Tatsache, daß das Minimum von σ nur für $\mu_n = \mu_p$ in der Eigenleitung liegt, hat zuerst W. Schottky und E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. XVIII. Bd. 3. Heft, Springer-Verlag, Berlin 1939, aufmerksam gemacht.

also der Forderung, daß bei völliger Ionisation der Störstellen die Differenz zwischen der Elektronendichte und der Löcherdichte gleich der Differenz zwischen der Dichte der positiv geladenen Donatoren N_D und der negativ geladenen Akzeptoren N_A ist, so wird

$$\sigma = \sigma_i \left\{ \frac{s}{2} \frac{b-1}{b+1} + \sqrt{\frac{s^2}{4} + 1} \right\}, \quad \sigma_i = e n_i \mu_p (b+1). \quad (3)$$

Entsprechend folgt für den Hall-Koeffizienten:

$$R = - \frac{3\pi}{8en_i} \frac{1}{(b+1)^2} \left(\frac{\sigma_i}{\sigma} \right)^2 \left\{ \frac{b^2+1}{2} s + (b^2-1) \sqrt{\frac{s^2}{4} + 1} \right\}. \quad (4)$$

Abb. 2 und 3 zeigen die nach (3) bzw. (4) berechnete Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bzw. des Hall-Koeffizienten. Hier sind für die Breite der verbotenen Zone und die Beweglichkeiten größenordnungsmäßig richtige Werte von InSb eingesetzt, während die Temperaturabhängigkeit von ΔE vernachlässigt wurde und für die scheinbaren Massen der Elektronen und Löcher willkürlich der Wert der Elektronenmasse benutzt wurde. Beide Abbildungen stimmen mit den experimentellen Ergebnissen qualitativ völlig überein. Auf einen genauen Vergleich von Theorie und Experiment und eine Fortführung der Theorie zur Bestimmung weiterer Halbleiterparameter aus Leitfähigkeit und Hall-Effekt soll später noch genauer eingegangen werden.

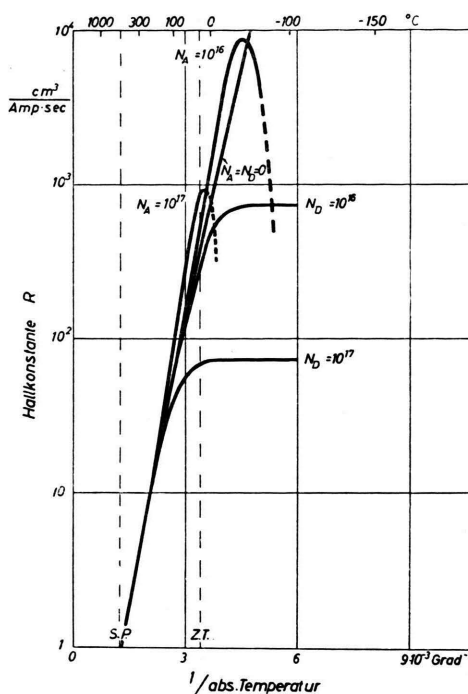


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Hall-Koeffizienten nach Gl. (4) (Parameterwerte wie in Abb. 2).

Magnetismus und Atomabstand

Von Franz Bader

Institut für theor. und angew. Physik der Technischen Hochschule und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abt. Prof. U. Dehlinger, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 8a, 675—676 [1953]; eingeg. am 7. Oktober 1953)

In der Eisen- und Platingruppe nimmt der Atomabstand beim Einbringen der ersten fünf d -Elektronen stark ab, bleibt aber beim Auffüllen mit den restlichen fünf d -Elektronen konstant oder nimmt sogar wieder etwas zu¹, obwohl nach der Slaterschen Abschätzung² der Radius der d -Schalen selbst ständig abnimmt. Dieser experimentelle Befund beweist direkt die Besetzung der oberen lockernden Bänder ab Mn^{3,4}, da die gegenseitige Abstoßung von Elektronen benachbarter Atome, die nunmehr diese Bänder füllen, die Schalenkontraktion kompensiert.

Nach der vorliegenden Auffassung geben die Elektronen in oberen Bändern außerdem die Möglichkeit des Ferromagnetismus infolge der Parallelstellung benachbarter Spins. Durch Berücksichtigung des Antiferromagnetismus in den unteren Bändern kann sogar

der Umschlagpunkt vom magnetischen in den unmagnetischen Zustand angegeben werden⁴. Für raumzentrierte Gitter liegt er zwischen Mn und Fe, sofern ein einheitliches d -Elektronengas wie z. B. in reinen Metallen vorliegt, so daß die raumzentriert-ähnliche Struktur von Mn unmagnetisch sein muß. Bei flächenzentrierten Gittern konnte der Umschlagpunkt bei 20% Ni in FeNi quantitativ richtig deduziert werden, so daß γ -Fe antiferromagnetisch sein muß.

Den so theoretisch verständlichen Zusammenhang zwischen dem Atomabstand R und dem Faktor N des Weisschen Molekularfeldes deutete man bisher durch das Heisenbergsche Austauschintegral $A(R)$ ⁵, das, um den experimentellen Befund richtig wiederzugeben, zwischen Mn und Fe von negativen zu positiven Werten übergehen sollte (Bethes Kurve). Eine theoretische Begründung für diesen Vorzeichenwechsel überhaupt, geschweige denn an dieser Stelle, konnte aber nicht erbracht werden, noch weniger ein Verständnis für das andersartige Verhalten der flächenzentrierten Phasen. Doch glaubte man in der Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur θ einen Beweis für den angenommenen Verlauf von $A(R)$ zu besitzen. Setzt man Fe unter Druck, so verkleinert sich der Atomabstand, so daß

¹ R. Bozorth, Ferromagnetism, New York 1953, S. 41.

² J. C. Slater, Physic. Rev. 36, 57 [1930]; Hdb. d. Physik 2. Auflage, Bd. 24, 2, S. 596; R. Bozorth, l. c.¹, S. 445.

³ K. Ganzhorn, Stuttgarter Dissertation 1952; Z. Naturforschg. 7a, 201 [1952].

⁴ F. Bader, Z. Naturforschg. 8a, 334, 498 [1953].

⁵ Hdb. d. Physik, 2. Aufl. Bd. 24, 2, S. 595; R. Bozorth, l. c.¹, S. 444.