

gesamt 360° gegenüber der Phase der steuernden Hochfrequenzspannung zu verschieben. Der Multiplierstrom wird nach entsprechender Verstärkung in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung zwischen KERR-Spannung und Abtastimpuls gemessen. Um den z. B. vom Glühlampen des Atomstrahlofens und vom Eigenleuchten des Eisendampfstrahls herrührenden Störuntergrund klein zu halten, wird die Lichtquelle periodisch mit Hilfe einer rotierenden Sektorschweibe (1) abgedeckt und nur der Wechselstromanteil des Photomultiplierstroms nach Gleichrichtung mit einem phasenempfindlichen, durch die Unterbrecherfrequenz (27 Hz) gesteuerten Gleichrichter (11) gemessen.

Zur Messung wird zunächst über einen Spiegel das von der KERR-Zelle modulierte Licht direkt auf den Spektrographen gegeben und der Strom des Photomultipliers als Funktion der Phasenlage der Abtastimpulse gemessen. Hierbei ergibt sich eine Kurve, die ihr Maximum erreicht, wenn maximale Empfindlichkeit des Photomultipliers und maximale Lichtintensität zeitlich zusammenfallen. Wird in gleicher Weise das Resonanzlicht gemessen, so erhält man eine Kurve etwas anderer Form, die in der Lage des Maximums gegenüber der ersten verschoben ist. Die Form der von der KERR-Zelle durchgelassenen Lichtimpulse ist berechenbar ebenso wie die Modulationsform des vom Eisen gestreuten Lichtes, wenn eine bestimmte Abklingkonstante zugrundegelegt wird. Die „Verstärkungsfunktion“ des Multipliers, d. h. der Strom am Ausgang des Multipliers als Funktion der Zeit bei konstanter eingeschalteter Lichtleistung, muß experimentell ermittelt werden. Sie ist gegeben durch die Form der Abtastimpulse an der Anode und dem Zusammenhang zwischen Verstärkung und Spannung an der letzten Stufe des Multipliers. Durch Faltung der am Multiplier ankommenen Lichtimpulse errechneter Impulsform mit der gemessenen „Verstärkungsfunktion“ des Multipliers kann man zu jeder Phasenverschiebung zwischen KERR-Spannung und Abtastimpuls den mittleren Multiplierstrom berechnen.

Abb. 2 zeigt eine Zusammenstellung der Meßergebnisse. Nach dem oben angegebenen Verfahren wurden die Ströme für gestreutes Licht bei $A = 1,7 \cdot 10^7$ und $A = 5,9 \cdot 10^6$ sowie für ungestreutes Licht in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung gerechnet. Die Meßpunkte stimmen mit der von KOPFERMANN und WESSEL

angegebenen Abklingkonstante von $1,7 \cdot 10^7$ gut überein, während der von KING angegebene Wert ($5 \cdot 10^6/\text{sec}$) noch schlechtere Übereinstimmung ergeben würde als der hier gerechnete von $5,9 \cdot 10^6$. Der sich aus unseren Messungen ergebende Wert der Oszillatorenstärke ist — unter Berücksichtigung einer hier nicht zu erläuternden Korrektur — $f = 0,046 \pm 30\%$ entsprechend $A = 1,8 \cdot 10^7/\text{sec}$. Eine ausführliche Darstellung erscheint in Kürze.

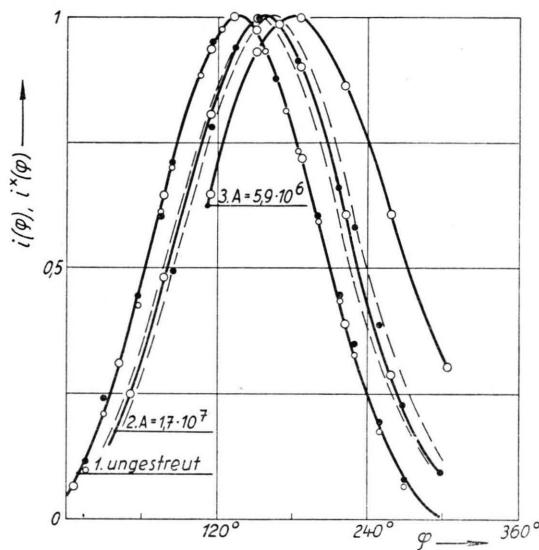


Abb. 2. Kurve 1, 2, 3: ○ gerechnete Werte; Kurve 1: ○ Meßwerte für ungestreutes Licht vor Messung des Resonanzlichts, ● Meßwerte für ungestreutes Licht nach Messung des Resonanzlichts; Kurve 2: ● Meßwerte. Die gestrichelten Kurven sind zur Abschätzung des Fehlers für die A -Werte $1,7 \cdot 10^7 + 30\%$ und -30% gerechnet.

Wir danken Herrn Professor PAUL, der uns auf das Problem der Oszillatorenstärke des Eisens aufmerksam gemacht hat, für die Förderung, die er dieser Arbeit hat angedeihen lassen.

Der Anteil der freien Defektelektronen an der Ultrarotabsorption in Germanium

Von R. KESSLER

II. Physikalisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforsch. 11 a, 763—765 [1956]; eingegangen am 2. August 1956)

Die bisherige Berechnung der Ultrarotabsorption freier Löcher in Germanium aus den elektrischen Eigenschaften

geschah unter der Annahme von nur *einer* Sorte Löchern mit *einer* effektiven Masse. Demgegenüber ergab sich experimentell eine um den Faktor 2000 zu hohe Löcherabsorption im p-Typ-Fremdleitungsbereich und eine um den Faktor 2300 zu hohe Absorption im Eigenleitungsbereich¹, wenn man für alle Träger die Masse freier Elektronen ansetzt. Im folgenden wird sich zeigen, daß man diese experimentell bestimmten Faktoren deuten kann, wenn man die Konsequenzen aus der jetzt bekannten Valenzbandstruktur zieht, nicht nur hinsichtlich der

beit an. Der Kürze halber sei es gestattet, auf die dortigen Ausführungen und Literaturangaben zu verweisen.

¹ J. JAUMANN u. R. KESSLER, Z. Naturforsch. 11 a, 387 [1956]. — Die vorliegende Betrachtung schließt sich an diese Ar-



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.

optischen Eigenschaften, sondern insbesondere auch der elektrischen.

Nach den Ergebnissen der Zyklotronresonanzmessungen² wird das Valenzband durch Überdeckung von drei Bändern gebildet. In erster Näherung ergibt sich für den besetzten Teil der Energieflächen im k -Raum eine parabolische Abhängigkeit von k und sphärische Symmetrie: $E_i = \hbar k^2 / 2m_i^*$; $i = 1, 2, 3$. Die Bänder 1 und 2 fallen für $k=0$ zusammen, während das Band 3 bei $k=0$ einen Energieabstand von etwa 0,3 eV besitzt. Die effektiven Massen ergaben sich aus den Messungen bei 4° K zu: $m_1^* = 0,3 \text{ m}$; $m_2^* = 0,04 \text{ m}$; $m_3^* = 0,08 \text{ m}$. Die gemittelte effektive Elektronenmasse beträgt:

$$m_E^* = 0,1 \text{ m} \quad (m = \text{freie Elektronenmasse}).$$

Im Gegensatz zu Übergängen zwischen diesen Bändern, die zu selektiven Absorptionen Anlaß geben und welche für die beobachteten „p-Banden“ im nahen UR verantwortlich gemacht werden³, geschieht die Absorption freier Ladungsträger während einer Beschleunigung innerhalb des jeweiligen Bandes. Die notwendigen Impulsänderungen werden auf die Wechselwirkung mit dem Gitter zurückgeführt. Man nimmt an – von der klassischen DRUDESCHEN Theorie ausgehend –, daß dabei die optische Beweglichkeit gleich der elektrischen ist. Tatsächlich liefert die quantenmechanische Behandlung nach FRÖHLICH nur einen geringen Unterschied.

Die quantenmechanische Absorptionsformel für freie Ladungsträger lautet:

$$K[\text{cm}^{-1}] = c' T^{-1/2} \lambda^{1.5} \sum_i \frac{N_i}{b_i m_i^{*2}} ;$$

N = Zahl der freien Ladungsträger, b = deren Beweglichkeit, $i = E, 1, 2, 3$.

Für die Leitfähigkeit erhält man:

$$\sigma[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}] = e \sum_i N_i b_i .$$

Der HALL-Koeffizient ergibt sich für den nichtentarteten Fall zu

$$R[\text{cm}^3 \text{ A}^{-1} \text{ sec}^{-1}] = - \frac{3 \pi}{8 e c} \cdot \frac{b_E^2 N_E - b_1^2 N_1 - b_2^2 N_2}{(b_E N_E + b_1 N_1 + b_2 N_2)^2} .$$

Zunächst sei der *Fremdleitungsfall* betrachtet: $N_E = 0$. Ferner ist $N_3 = 0$, da die FERMI-Verteilung entsprechend dem Energieabstand 0,3 eV von den Bändern 1 und 2 eine relativ vernachlässigbare Besetzung ergibt. Über das Verhältnis N_1/N_2 läßt sich auf Grund der bestehenden Vorstellungen eine Aussage machen: Die Zahl der Löcher in einem Band ergibt sich zu⁴:

$$N = 2 \int_{\text{Bandrand}}^{\infty} D(E) f(E) dE ; \quad f(E) = \text{FERMI-Verteilung.}$$

Da die Bänder 1 und 2 am Bandrand zusammenfallen, sind in beiden Fällen die Integrationsgrenzen gleich. Die

² G. DRESSELHAUS, A. F. KIP u. C. KITTEL, Phys. Rev. **98**, 368 [1955].

³ A. H. KAHN, Phys. Rev. **97**, 1647 [1955].

⁴ H. FRÖHLICH, Elektronentheorie der Metalle, Springer-Verlag, Berlin 1936.

Termdichten $D(E)$ und damit die Zahl der freien Löcher je Band verhalten sich:

$$D_1/D_2 = N_1/N_2 = (m_1^*/m_2^*)^{3/2} = 21 .$$

Auch das Beweglichkeitsverhältnis sei zunächst aus der Theorie entwickelt. Nach SHOCKLEY^{5, 6} gilt:

$$\beta = b_1/b_2 = (P_2/P_1)^2 \cdot (m_2^*/m_1^*)^{5/2} ;$$

P = „Deformationspotential“ als Maß der Bänderveränderung durch thermische Schallwellen.

Da die beiden Bänder am Bandrand zusammenfallen (nur dort ist die Besetzungsichte groß!), wird man annehmen können, daß sie beide das gleiche Deformationspotential haben. Wäre das nicht der Fall, so würde das bedeuten, daß sich die Bänder mit wachsender Temperatur (von 4° K ausgehend) – thermische Dilatation des Gitters – trennen. Damit ergäben sich neue Diskussionsgesichtspunkte. Bleibt man bei gleichem Deformationspotential, so ergibt sich $\beta = 1/155$.

Führt man diese Verhältnisse in die Formeln für die Leitfähigkeit, den HALL-Koeffizienten und den Absorptionskoeffizienten ein, berücksichtigt man die effektiven Massen und eliminiert man die unbekannten Größen N_2 und b_2 , indem man in die Formel für den Absorptionskoeffizienten das experimentell meßbare Produkt $1/R^2 \sigma$ einführt, so erhält man:

$$K = c T^{-1/2} \lambda^{1.5} \frac{1}{R^2 \sigma} \cdot 25000 .$$

Das bedeutet einen Korrekturfaktor 25 000 zu der früheren Berechnung (eine Sorte Löcher, $m_L^* = m$). Das Experiment lieferte dazu einen Korrekturfaktor 2000.

Die Korrektur beruht im wesentlichen darauf, daß für die optischen Eigenschaften die 21-mal zahlreicheren Löcher (N_1) mit 7,5-mal größerer Masse, für die elektrischen aber die Löcher (N_2) der kleineren Masse maßgebend sind:

$$K \sim N_2 m_2^{*1/2} (7,5^{1/2} \cdot 21 + 1) ;$$

$$\sigma \sim N_2 m_2^{*-5/2} (7,5^{-5/2} \cdot 21 + 1) ;$$

$$R \sim (7,5^{-5} \cdot 21 + 1) / N_2 (7,5^{-5/2} \cdot 21 + 1)^2 ;$$

$$KR^2 \sigma \sim (m_2^*/m)^{-2} \cdot 40 = 625 \cdot 40 = 25000 .$$

Eine Löcherart, selbst wenn man die mit der kleineren Masse (m_2^*) wählt, könnte nur den Faktor $(m_2^*/m)^{-2} = 625$ liefern.

Im *Eigenleitungsfall* bleiben die Verhältnisse N_1/N_2 und β bestehen. Hinzu tritt $N_E = N_1 + N_2$ (Neutralitätsbedingung). Ferner sei angenommen, daß das aus elektrischen Messungen gewonnene Verhältnis der Elektronen- zur Löcherbeweglichkeit γ jetzt bezogen werden muß auf die Löcher der leichteren effektiven Masse, die mit ihrer höheren Beweglichkeit Leitfähigkeit und HALL-Koeffizient praktisch allein bestimmen ($\gamma = b_E/b_L = b_E/b_2 = 1,5$; aus HALL-Beweglichkeitsmes-

⁵ W. SHOCKLEY, Electrons and Holes in Semiconductors, D. van Nostrand Company, Inc., New York 1950.

⁶ G. BUSCH u. U. WINKLER, Erg: exakt. Naturw. **29**, 145 [1956].

sungen). Unter diesen Voraussetzungen erhält man jetzt für den Absorptionskoeffizienten im Eigenleitungsfall gegenüber der früheren Berechnung, die mit $m_E^* = m_L^* = m$

$$K = c T^{-1/2} \lambda^{1.5} \frac{1}{R^2 \sigma} (\gamma - 2 + 1/\gamma)$$

lieferte, einen Korrekturfaktor 13 000.

Es ergeben sich also rechnerisch noch erheblich höhere Absorptionswerte, als sie experimentell gemessen wurden. Eine Anpassung ist möglich, wenn man die Deformationspotentiale der beiden Bänder ungleich annimmt. Schon bei geringer Verschiedenheit ändern sich die Beweglichkeitsverhältnisse und über die zu erwartende Trennung der Bänder auch das Besetzungsverhältnis stark. Damit ändert sich der Absorptionskoeffizient, verglichen mit dem Produkt $1/R^2 \sigma$, erheblich. Ändert sich die Breite der Bänder, so werden sich außerdem die effektiven Massen ändern.

Das nach SHOCKLEY abgeleitete Beweglichkeitsverhältnis (siehe oben) hat sich schon bei 4° K nicht bestätigt. DRESSELHAUS, KIP und KITTEL geben auf Grund der Auswertung der Zyklotronresonanzmessungen² für die Relaxationszeiten folgende Werte an: $\tau_1 = 5 \cdot 10^{-11}$ sec und $\tau_2 = 7 \cdot 10^{-11}$ sec. Daraus ergibt sich ein Beweglichkeitsverhältnis:

$$\beta = \frac{b_1}{b_2} = \frac{m_2^*}{m_1^*} \cdot \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{1}{10.5}.$$

Nunmehr sind die optischen und elektrischen Eigenchaften nicht mehr so unabhängig voneinander durch die zwei Löcherarten bestimmt. Führt man mit diesem Wert die analogen Rechnungen durch, so erhält man in

der *Fremdleitungen* einen Korrekturfaktor 160 zur früheren Rechnung. Bei der Berechnung für den *Eigenleitungsfall* sei noch berücksichtigt, daß das Beweglichkeitsverhältnis γ temperaturabhängig ist: $\gamma = \text{const} \cdot T^{0.7}$. Für den Absorptionskoeffizienten bei 600° K ergibt sich damit ($\gamma = 2.4$) ein Korrekturfaktor 2100 zu der früheren Rechnung, die mit $m_E^* = m_L^* = m$ und $\gamma = 1.5$ durchgeführt war und zu der das Experiment den Korrekturfaktor 2300 lieferte.

Aus der Gewinnung des HALL-Beweglichkeitsverhältnisses und auch aus der Temperatur des Nulldurchgangs des HALL-Koeffizienten beim Übergang in die Eigenleitung ist zu ersehen, daß man das Beweglichkeitsverhältnis γ fast vollständig auf die leichten Löcher zu beziehen hat. Würde man es auf die schweren Löcher beziehen, so würde der HALL-Koeffizient zufällig fast Null, empfindlich gegenüber der Angabe von γ und ein schlechtes Maß für die Trägerzahl sein. Grundsätzlich wäre noch die Verwendung des Drift-Beweglichkeitsverhältnisses zu diskutieren.

Auf diese Weise hat also die hohe Abweichung der experimentellen Absorption freier Löcher von der berechneten eine überraschend genaue Erklärung gefunden, und es darf erwartet werden, daß eine genauere Kenntnis der maßgebenden Größen bei höheren Temperaturen die noch verbliebenen Abweichungen beseitigt. Umgekehrt kann man aus den Ultrarotmessungen das Beweglichkeitsverhältnis bestimmen, wenn man das Besetzungsverhältnis der beiden Bänder kennt. Da die Korrekturfaktoren der Eigenleitung und der Fremdleitungen (letztere stärker) vom Beweglichkeitsverhältnis abhängen, kann man aus den gemessenen Korrekturfaktoren in p- und Eigenleitung das Beweglichkeitsverhältnis bei verschiedenen Temperaturen bestimmen.

Ultraschallabsorption und -geschwindigkeit in Triäthylamin*

Von G. BUSCH und W. MAIER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Brg.
(Z. Naturforsch. 11 a, 765–766 [1956]; eingegangen am 14. Juli 1956)

Mit der früher beschriebenen¹ Impulsapparatur haben wir den Absorptionskoeffizienten α ($= p_0 \cdot e^{-\alpha x}$) im Temperaturbereich von -55°C bis $+35^{\circ}\text{C}$ für Ultraschall von $1,340 \pm 0,006$ und $4,17 \pm 0,02$ MHz an der flüssigen Phase des Triäthylamins gemessen. Bei 4,17 MHz wurde außerdem auch die Schallgeschwindigkeit v bestimmt. Die Substanz befand sich in einer ganz aus V4A-Stahl verfertigten Meßküvette. Temperaturkonstanz: $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$; Genauigkeit von α : $\pm 2\%$; Genauigkeit von v : $\pm 0,5\%$. Das zur Messung verwendete Triäthylamin [p. a., Firma Fluka/Buchs (Schweiz)] hatte einen Schmelzpunkt von -115°C und einen Siedepunkt von $+89^{\circ}\text{C}$ und wurde ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

Abb. 1. bringt die Ergebnisse. Als Ordinate ist für die Absorption der durch das Quadrat der Frequenz ν dividierte Absorptionskoeffizient aufgetragen.

α konnte bei Temperaturen oberhalb -10°C mit 1,34 MHz der zu geringen Absorption ($< 0,02$) wegen nicht mehr mit befriedigender Genauigkeit gemessen werden.

Zur Kontrolle haben wir bei einigen Temperaturen die α -Werte auch an destillierter p. a.-Substanz und an Proben geringeren Reinheitsgrades gemessen. Es zeigten sich hierbei keinerlei außerhalb der Fehlergrenzen fallende Abweichungen gegenüber den in Abb. 1 angegebenen Werten. Die beobachtete Absorption hat also nichts mit Verunreinigungen und irgendwelchen Entmischungsvorgängen zu tun, sondern ist eine Eigenschaft des reinen Stoffes.

Um den durch die Scherviskosität η verursachten Absorptionskoeffizienten α_η berechnen zu können, haben wir η in einem Kugelfallviskosimeter gemessen ($\pm 2\%$) und die Dichten ϱ pyknometrisch bestimmt ($\pm 0,5\%$). Aus diesen Daten wurde α_η/ν^2 berechnet nach

* Auszug aus: G. BUSCH, Dissertation Freiburg 1955.

¹ G. BUSCH u. W. MAIER, Z. Phys. 137, 494 [1954].