

verschwindendes a_x und a_y gleichzeitig für beide Koordinaten Stabilität herrscht. Dieser Durchlaßbereich kann durch passende Wahl von U_G beliebig schmal gemacht werden. Dann ist $q_1 = q_2 = q_{\text{grenz}} = 0,706$ (siehe Tab. 1). Für eine ausführliche Begründung sei auf die Arbeit von PAUL und STEINWEDEL¹ oder PAUL und RAETHER² verwiesen.

Legen wir für ein mögliches Filter den Innenradius $r_0 = 0,2$ cm und ein Potentialverhältnis $U_e/U_0 = 4$ zugrunde und soll ferner das gesamte System aus mindestens 20 Perioden bestehen, so ergeben sich die Periodenlänge L und die Gesamtlänge $l = 20 L$, wie in Tab. 2 angegeben. Im 1. Bereich ist dabei q_{grenz} , im zweiten die Bereichsmittle der Rechnung zugrunde gelegt.

Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß der erste Bereich nicht nur wegen der Möglichkeit einer willkürlichen Einengung des Durchlaßbereiches vorzuziehen ist: Die Länge des Filters würde für den zweiten und erst recht für alle höheren Bereiche untragbar groß werden.

Bereich 1	Bereich 2	q_{grenz}
$0 < q < 0,92$	$7,50 < q < 7,52$	0,706

Tab. 1. Erster und zweiter Stabilitätsbereich der MATHIEUSCHEN Differentialgleichung.

	L (cm)	l (cm)
Bereich 1	1,5	30
Bereich 2	4,8	97

Tab. 2.

Legt man den Rechnungen statt der MATHIEUSCHEN Gleichung die MEISNERSCHE³ Gleichung zugrunde, die aus der MATHIEUSCHEN Gleichung hervorgeht, indem man $\cos 2\tau$ durch eine Rechteckfunktion mit den Amplituden ± 1 ersetzt, so verschieben sich die Stabilitätsbereiche etwas. Für das mittlere q des zweiten Bereiches mit $a=0$ erhält man $q_2 = 4,6$ und für den ersten Bereich $q_{\text{grenz}} = 0,57$ gegenüber 7,51 und 0,71 bei der MATHIEU-Gleichung. Die entsprechenden Längenabmes-

³ E. MEISNER, Schweiz. Bauztg. 1918, S. 95; ferner M. J. O. SRUTT, Physica, Eindhoven 7, 265 [1927].

Zur magnetischen Thermokraftänderung von Ge-Einkristallen bei tiefen Temperaturen

Von J. ERDMANN, H. SCHULTZ und J. APPEL

OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforsch. 12 a, 171—174 [1957]; eingegangen am 1. Februar 1957)

Die differentielle Thermokraft Q von Germanium ist zwischen Zimmertemperatur und dem Siedepunkt der flüssigen Luft annähernd konstant. Bei tieferen Temperaturen beobachtet man in hinreichend reinen Germanium-Einkristallen einen starken Anstieg der Thermo-

kraft, bis bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs ein Maximum erreicht wird. Die entsprechenden Thermokraftwerte liegen um eine Größenordnung über den bisher bekannten Q -Werten nicht entarteter kovalenter Halbleiter. Im allgemeinen hängt die Größe des Effektes und seine Temperaturabhängigkeit nach den experimentellen Untersuchungen von GEBALLE und HULL¹ wesentlich von der Konzentration der Ladungsträger und damit von der Störstellen-Konzentration ab.

Die physikalische Deutung dieser experimentellen Befunde haben unabhängig voneinander FREDERIKSE²

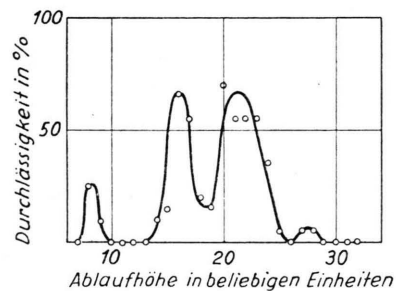


Abb. 2. Durchlässigkeit eines Filtermodells. Für jeden Meßpunkt wurden 20 Stahlkugeln in die Filteranordnung „eingeschossen“. Die Durchlässigkeit ist dann definiert durch die Beziehung $D = \frac{\text{Zahl der nicht ausgeblendeten Kugeln}}{20} \cdot 100\%$.

lässigkeit in Abhängigkeit von der Ablaufhöhe für eine aus 14 Perioden bestehende Anordnung wieder. Es sind deutlich drei getrennte Durchlaßbereiche zu unterscheiden.

Ich danke den Herren Dr. O. OSBERGHAUS und Dr. H. STEINWEDEL für wertvolle Diskussionen.

kraft, bis bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs ein Maximum erreicht wird. Die entsprechenden Thermokraftwerte liegen um eine Größenordnung über den bisher bekannten Q -Werten nicht entarteter kovalenter Halbleiter. Im allgemeinen hängt die Größe des Effektes und seine Temperaturabhängigkeit nach den experimentellen Untersuchungen von GEBALLE und HULL¹ wesentlich von der Konzentration der Ladungsträger und damit von der Störstellen-Konzentration ab.

Die physikalische Deutung dieser experimentellen Befunde haben unabhängig voneinander FREDERIKSE²

¹ T. H. GEBALLE u. G. W. HULL, Phys. Rev. 94, 1134 [1954]; 98, 940 [1955].



und HERRING³ gegeben. Danach werden bei Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht infolge eines Temperaturgefälles die Ladungsträger bevorzugt in die positive Richtung des Temperaturgradienten gestreut. Dieser Effekt, der in der Literatur als „phonon-drag“ bezeichnet wird, überlagert sich der thermischen Driftbewegung der Ladungsträger und vergrößert so das Thermofeld. In reinen Halbleitern überlagern sich die entsprechenden thermoelektrischen Feldstärken näherungsweise additiv. Die „phonon-drag“-Thermokraft Q_p hat HERRING für reine nicht polare Halbleiter berechnet. Es ist bei alleiniger Streuung der Elektronen an den thermischen Gitterwellen⁴:

$$Q = Q_e + Q_p = \mp \frac{1}{eT} (2kT - \zeta) \mp \frac{u_0 l}{T\mu} \quad (1)$$

(Q_e elektronischer Anteil, Q_p „Gitter“-Anteil, u_0 Schallgeschwindigkeit, μ Elektronenbeweglichkeit, ζ FERMI-Energie).

Das negative Vorzeichen bezieht sich auf Elektronen-, das positive auf Lochelektronen-Halbleiter. l ist die geeignet definierte mittlere freie Weglänge derjenigen thermischen Gitterwellen mit kleinen Ausbreitungsvektoren q , die für Stoßprozesse mit den Leitungselektronen in Frage kommen³. Temperaturabhängigkeit und Größenordnung von l sind wesentlich verschieden von der mittleren freien Weglänge l_x der longitudinalen akustischen Gitterwellen des gesamten Frequenzspektrums, die gemäß der DEBYESchen Beziehung

$$\kappa = \frac{1}{3} C u_0 l_x \quad (2)$$

die Wärmeleitfähigkeit κ eines Isolators bestimmt (C spezifische Wärme, u_0 Schallgeschwindigkeit).

In Erweiterung der Überlegungen von HERRING hat einer von uns⁴ die Thermokraft von isotropen nicht-polaren Halbleitern über die simultanen „self-consistent“-Lösungen der beiden statistischen Fundamentalgleichungen für Elektronen und thermische Gitterwellen unter strenger Berücksichtigung der Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht berechnet. Gl. (1) ergibt sich als Grenzfall für sehr reine Halbleiter. Im allgemeinen läßt sich die Thermokraft nur *formal* in einen elektronischen Anteil Q_e' und einen Gitteranteil Q_p' zerlegen, wobei beide Anteile u. a. von der Konzentration der Ladungsträger, dem Beweglichkeitsverhältnis für die beiden wesentlichen Stoßprozesse — Elektronen—Phononen und Elektronen—Störatome — und der maßgeblichen mittleren Phononenweglänge für diejenigen thermischen Gitterwellen mit kleinen Ausbreitungsvektoren q abhängen, an denen die Leitungselektronen wesentlich gestreut werden.

Die Anwendung der statistischen Mechanik liefert außerdem im Prinzip einen Zugang zur Berechnung der Thermokraftänderung im Magnetfeld. Ob die de-

taillierte Rechnung mit einem angemessenen Aufwand zu anwendbaren Ergebnissen führt, können wir z. Zt. noch nicht entscheiden. Die genaue experimentelle Untersuchung dieses Effektes bei tiefen Temperaturen wird weiteren Aufschluß über die elektronische Struktur und Stoßzeitfragen liefern können. In diesem Zusammenhang interessieren die thermomagnetischen Effekte besonders am Germanium und Silicium, bei denen die Deutung der experimentellen Befunde über die galvanomagnetischen Effekte bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs bis heute noch nicht in befriedigender Weise gelungen ist. Wir haben daher mit systematischen Untersuchungen der transversalen Thermokraftänderung im Magnetfeld bei tiefen Temperaturen als Funktion von Feldstärke und Temperatur für verschiedene Orientierungen Kristall—Temperaturgradient—Magnetfeld begonnen. Die Messungen werden an Germaniumproben mit verschiedener Störstellenkonzentration durchgeführt, die bereits auf HALL-Effekt und magnetische Widerstandsänderung untersucht worden sind. Gleichzeitig mit der Thermokraft wird die Wärmeleitfähigkeit der Proben gemessen. Eine Änderung der „Gitterleitung“ im Magnetfeld ist in reinen Halbleitern (Störstellenkonzentration $n_a \leq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) nicht zu erwarten, weil der Einfluß der gestörten Verteilungsfunktion der Elektronen auf die gestörte Verteilungsfunktion der thermischen Gitterwellen und damit auf die Wärmeleitfähigkeit bei kleinen Störstellenkonzentrationen gering ist⁴.

Als vorläufige Mitteilung zeigen wir Meßergebnisse von einer reinen n-Germanium-Probe. Die Abmessungen des Einkristalles sind $1,5 \times 1,8 \times 15 \text{ mm}$. Die Stäbchenachse fällt mit der 100-Richtung zusammen. Abb. 1 und 2 zeigen die Temperaturabhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit, HALL-Konstante und HALL-Beweglichkeit. Oberhalb 30° K beträgt die Elektronenkonzentration etwa 10^{14} cm^{-3} .

Die Thermokraft und die Wärmeleitfähigkeit dieser Probe wurden nach der LEESschen Methode gemessen. Zur Bestimmung der Temperatur und der Temperaturdifferenz an der Probe dienten Manganin—Konstantan-Thermoelemente. Die Messung der transversalen Thermokraftänderung im Magnetfeld wurde auf einen Feldstärkebereich beschränkt, in dem die Thermokraft der Thermoelemente von der magnetischen Feldstärke unabhängig ist. Sämtliche Strom- und Thermokraftmessungen erfolgten mit dem fünfstufigen Gleichstromkompensator nach DIESELHORST.

Wegen der kleinen Ladungsträger-Konzentration darf das Ergebnis von HERRING, d. h. die Gl. (1) zur Diskussion der Thermokraft ohne Feld herangezogen werden⁴. Nach Abb. 3 ist Q_p für $H=0$ proportional zu $T^{-2,17}$. Danach ist bei tiefen Temperaturen, wo die Streuung der thermischen Gitterwellen an den Kristalloberflächen noch keine wesentliche Rolle spielt, die maßgebliche mittlere Phononen-Weglänge $\sim T^{-2,8}$.

Der Verlauf der relativen Thermokraftänderung im transversalen Magnetfeld

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} = \frac{Q_H - Q_0}{Q_0} \quad (3)$$

² H. P. R. FREDERIKSE, Phys. Rev. **92**, 248 [1953].

³ C. HERRING, Phys. Rev. **96**, 1163 [1954] und Manuskript zum Tagungsvortrag, Internat. Kolloquium f. Halbleiter u. Phosphore, Garmisch 1956.

⁴ J. APPEL, im Druck.

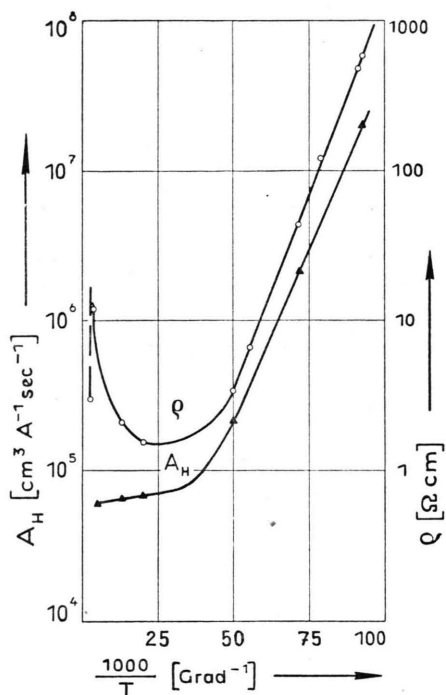


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des spez. Widerstandes und der HALL-Konstanten von n-Germanium.

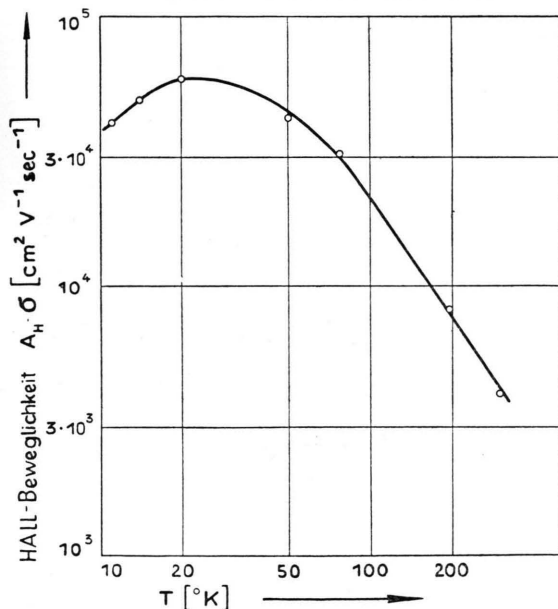


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der HALL-Beweglichkeit von n-Germanium.

ist in Abb. 4 als Funktion der magnetischen Feldstärke H und der Temperatur T dargestellt. Danach ist die Thermokraftänderung für die drei Meßtemperaturen

⁵ G. LAUTZ u. W. RUPPEL, Z. Naturforschg. **10a**, 521 [1955].

⁶ H. SCHULTZ, Tagungsvortrag, Internat. Kolloquium f. Halbleiter u. Phosphore, Garmisch 1956.

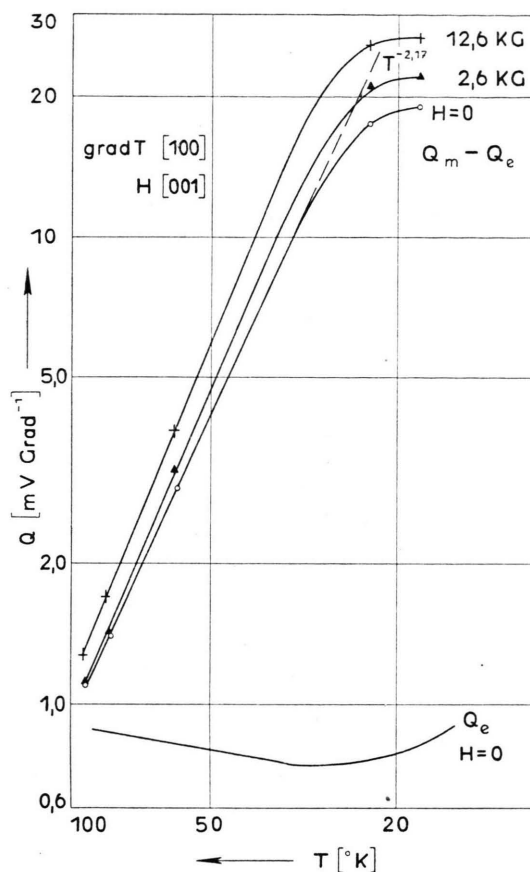


Abb. 3. „Gitter“-Anteil $Q_m - Q_e$ und Elektronen-Anteil Q_e der Thermokraft von n-Germanium in Abhängigkeit von der Temperatur.

im ganzen Feldstärke-Bereich positiv. In schwachen Feldern ist $\Delta Q/Q_0$ eine quadratische Funktion der Feldstärke. Mit sinkender Temperatur nimmt der quadratische Bereich für die Thermokraftänderung ab. Bei 82,4° K macht sich oberhalb 12 KG — das sind starke Felder im Sinne der galvanomagnetischen Effekte — eine deutliche Sättigungstendenz bemerkbar. Ein qualitativ ähnliches Verhalten hat man bei der magnetischen Widerstandsänderung nichtpolarer Halbleiter bei den entsprechenden Temperaturen beobachtet^{5, 6}.

In Abb. 5 ist die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 20° bis 90° K dargestellt. Oberhalb 35° K ist \propto proportional zu $T^{-1,46}$. Eine exponentielle Zunahme der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen konnte in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen von ROSENBERG⁷ und von WHITE und WOODS⁸ nicht beobachtet werden. Eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit im Magnetfeld haben wir im Rahmen der Meßgenauigkeit von 2% nicht festgestellt.

⁷ H. M. ROSENBERG, Proc. Phys. Soc., Lond. A **67**, 837 [1954].

⁸ G. K. WHITE u. S. B. WOODS, Phys. Rev. **103**, 569 [1956].

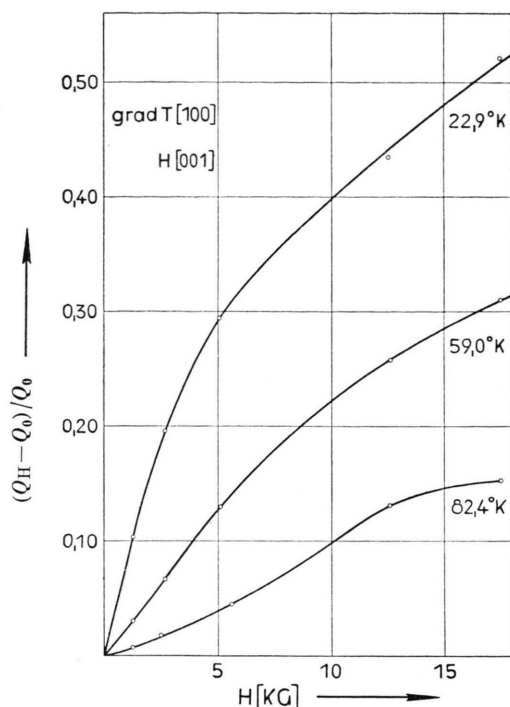


Abb. 4. Magnetische Thermokraftänderung von n-Germanium in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen.

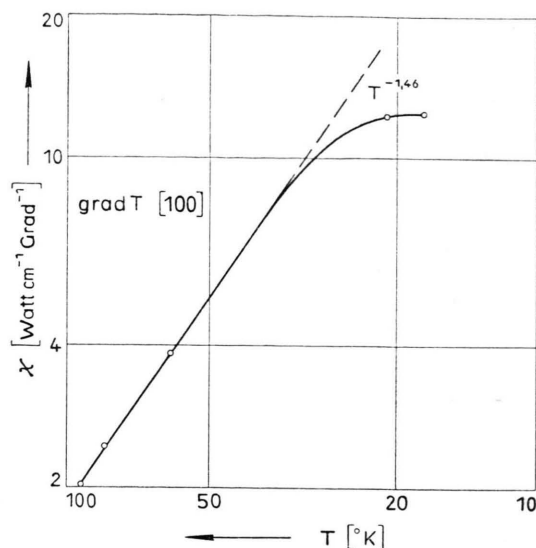


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung von n-Ge.

Meßergebnisse über die Thermokraftänderung von dotierten Ge-Einkristallen, deren elektrische und galvanomagnetische Konstanten bekannt sind, und über die Anisotropie des Effektes werden in einer ausführlichen Arbeit von ERDMANN mitgeteilt werden.

Herrn Prof. KRAUTZ danken wir für die Förderung dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

Nadelkristallwachstum von Alkalihalogeniden

Von G. MATTHÄI und G. SYRBE

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. 12 a, 174 [1957]; eingegangen am 27. Dezember 1956)

Zur Erklärung des Wachstums von haarförmigen Nadelkristallen (*whiskers*), das man bei vielen Metallen unter bestimmten Bedingungen beobachtet, wird angenommen¹, daß solche Kristalle aus den Enden von Schraubenversetzungen wachsen und als einzigen Gitterbaufehler eine Schraubenversetzung haben, deren BURGERS-Vektor parallel zur Nadelachse liegt. Diese Annahme diene uns als Grundlage für folgendes Verfahren zur Züchtung von Nadelkristallen der Alkalihalogenide.

Nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen von DAWSON und VAND² enden auf Paraffinoberflächen Schraubenversetzungen. Wir vermuteten, daß diese als Wachstumskeime für Nadelkristalle dienen könnten. Deshalb wählten wir folgende Anordnung: Der Boden einer PETRI-Schale wird mit Paraffin ausgegossen und

mit der entsprechenden Salzlösung bedeckt. Das Wasser läßt man bei Zimmertemperatur langsam verdunsten. Wenn nahezu alles eingetrocknet ist, werden die entstandenen (gewöhnlichen) kubischen Kristalle gewendet. Nach etwa einem Tag sind dann an den Kristallen zahlreiche Nadelkristalle gewachsen. Werden die Kristalle nicht gewendet, so entstehen keine Nadelkristalle! Abb. 1* zeigt als Beispiel Nadelkristallwachstum von NaCl.

Mit dieser Methode wurden NaCl-, KCl-, KBr-, KJ- und CsCl-Nadelkristalle gezüchtet. Sie haben einen Durchmesser von einigen Hundertsteln Millimetern und erreichen Längen bis etwa 10 mm. Über ihre Eigenschaften wird später berichtet.

An dieser Stelle sei noch eine einfache Methode zur Züchtung von KJ-Nadelkristallen erwähnt: Läßt man gesättigte KJ-Lösung in einem Becherglas langsam verdunsten, so bilden sich an den Glaswänden nach einigen Tagen Salzkusten, aus denen Nadelkristalle in großer Anzahl herauswachsen. Die Kristalle sind schlanke Säulen von etwa 0,01 mm Durchmesser und haben Längen bis zu 25 mm. Für andere Alkalihalogenide eignet sich dieses Verfahren nicht.

¹ G. W. SEARS, Acta Met. 1, 457 [1953]. — G. W. SEARS, Acta Met. 3, 361, 367 [1955]. — S. S. BRENNER u. G. W. SEARS, Acta Met. 4, 268 [1956]. — S. S. BRENNER, Acta Met. 4, 62 [1956].

² I. M. DAWSON u. V. VAND, Proc. Roy. Soc., Lond. A 206, 555 [1951].

* Abb. 1 auf Tafel S. 126 a.