

Die Thermokraft von nichtpolaren Halbleitern

Von J. APPEL

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft Augsburg

(Z. Naturforsch. 12 a, 410–424 [1957]; eingegangen am 28. Januar 1957)

Für nicht entartete isotrope Halbleiter werden die beiden statistischen Fundamentalgleichungen für die Verteilungsfunktionen von Elektronen und thermischen Gitterwellen simultan und damit „self-consistent“ gelöst. Dabei wird die Abweichung der Verteilungsfunktionen von Elektronen und Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht streng berücksichtigt. Als Stoßprozesse werden

für die *Elektronen* ihre elastische Wechselwirkung mit den longitudinalen akustischen Gitterwellen und den ionisierten Störatomen,

und für die *longitudinalen thermischen Gitterwellen* ihre Wechselwirkung mit gleichartigen Gitterwellen, mit Elektronen und mit Kristallgrenzen

erfaßt.

Die konsequente Anwendung der statistischen Mechanik gewährleistet durch die symmetrische Behandlung der Wechselwirkung Elektronen–Gitter die Erfüllung der ONSAGER-Beziehungen.

Die so gefundenen Ergebnisse für die Thermokraft Q sind in Grenzfällen, in denen sich Q in einen elektronischen und einen „Gitter“-Anteil trennen läßt, in quantitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der HERRINGSchen Theorie¹. Im allgemeinen jedoch läßt sich Q nicht in einen elektronischen und einen „Gitter“-Anteil zerlegen. Q hängt einerseits von den rein elektrischen Daten des Halbleiters ab: der scheinbaren Masse und der Konzentration der Ladungsträger bzw. der FERMI-schen Grenzenergie. Andererseits gehen die Eigenschaften des idealen Kristallgitters wesentlich in die Thermokraft ein: die mittlere freie Weglänge derjenigen thermischen Gitterwellen mit kleinen Ausbreitungsvektoren q , an denen vornehmlich die Leitungselektronen gestreut werden, sowie die Schallgeschwindigkeit. Schließlich bestimmt noch die Wechselwirkung Elektronen–Gitter und damit die mittlere freie Weglänge der Elektronen infolge der Stoßprozesse Elektronen–Phononen und Elektronen–Störstellen die Thermokraft bei mittleren und tiefen Temperaturen. Es werden in allgemeiner Form einige quantitative Ergebnisse mitgeteilt, die eine Anwendung auf interessierende Spezialfälle gestatten, sofern die genannten Halbleiter-Daten als Funktionen der Temperatur bekannt sind.

Die allgemeine, durch simultane Lösung der beiden Fundamentalgleichungen abgeleitete Beziehung für die durch Elektronen und longitudinale Gitterwellen getragene Wärmestromdichte ergibt bei tiefen Temperaturen eine näherungsweise linear von der Ladungsträgerkonzentration abhängige Reduktion der Isolator-Gitterleitung. In Übereinstimmung mit der Erfahrung ist in reinem n-Ge mit einer Störstellenkonzentration $\approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ der Einfluß, den die Streuung der longitudinalen akustischen Gitterwellen an den Elektronen auf die Gitterleitfähigkeit hat, bei allen Temperaturen vernachlässigbar klein. Erst bei Elektronenkonzentrationen $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ist bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs eine meßbare Reduktion der Isolator-Gitterleitfähigkeit ($\approx 1\%$) zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit wird die Wechselwirkung der Elektronen mit den thermischen Gitterwellen in nichtpolaren Halbleitern unter strenger Berücksichtigung der Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht untersucht. Für nicht entartete isotrope Halbleiter werden die stationären Verteilungsfunktionen f der Elektronen und N der thermischen Gitterwellen im gestörten Zustand ($\text{grad } T \neq 0$) durch simultane Lösung der beiden statistischen Fundamentalgleichungen

$$df/dt = 0, \quad dN/dt = 0 \quad (1)$$

bestimmt. Durch eine symmetrische Behandlung der Wechselwirkung Elektronen – Gitter sind die Reversibilitäts-Beziehungen der thermoelektrischen Effekte – wie sie in isotropen Leitern z. B. in der 2. THOM-

SONSchen Relation $Q = \int (\mu/T) dT$ zum Ausdruck kommen – erfüllt. In verschiedenen anderen theoretischen Arbeiten über die Wärmeleitfähigkeit und insbesondere über die thermoelektrischen Effekte von nichtpolaren Halbleitern scheinen diese Reversibilitäts-Beziehungen nicht gewährleistet zu sein¹.

Es ist somit ein Hauptanliegen dieser Arbeit, festzustellen, wie die Ergebnisse von HERRING¹ über die Thermokraft von Halbleitern bei tiefen Temperaturen durch die explizite Anwendung der statistischen Mechanik modifiziert werden.

SONDHEIMER² hat kürzlich die strenge Gültigkeit der 2. THOMSONSchen Relation in der Elektronentheorie der Metalle auch unter Berücksichtigung der Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht als Folge der mikroskopischen Re-

¹ C. HERRING, Phys. Rev. **96**, 1163 [1954]; D. TER HAAR u. A. NEAVES, Adv. Phys. **5**, 241 [1956].

² E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc., Lond. **234**, 391 [1956].



versibilität der Übergangswahrscheinlichkeiten der Elektronen bei einem Stoßprozeß nachgewiesen. Danach kann die 2. THOMSONSche Relation nur dann erfüllt sein, wenn bei der simultanen Lösung der statistischen Fundamentalgleichungen (1) konsequent beachtet wird, daß im allgemeinen sowohl $(\partial f / \partial t)_{\text{Stoß}}$ als auch $(\partial N / \partial t)_{\text{Stoß}}$, die Änderungen der Verteilungsfunktionen durch Stöße Elektronen – Phononen und umgekehrt usw., jeweils von beiden Störfunktionen $f - f_0$ und $N - N_0$ abhängen. (f_0 und N_0 sind die Gleichgewichts-Verteilungsfunktionen für Elektronen bzw. thermische Gitterwellen.) Wir wollen die allgemeinen Überlegungen von SONDHEIMER auf ein spezielles Modell, einen nichtpolaren isotropen Halbleiter übertragen. Wir beschränken uns dabei auf tiefe Temperaturen, d. h. auf Störstellen-Halbleiter. Den Einfluß von magnetischen Feldern berücksichtigen wir nicht, dieser wird später untersucht.

In (I) werden durch simultane Lösung der statistischen Fundamentalgleichungen die im gestörten Zustand stationären Verteilungsfunktionen für Elektronen und thermische Gitterwellen bestimmt. Mit den so berechneten gestörten Verteilungsfunktionen wird in (II) die allgemeine Beziehung für die Thermokraft eines Störstellenhalbleiters mit einer Ladungsträgerart hergeleitet. In (III) wird mit der nach (I) berechneten gestörten Verteilungsfunktion für die thermischen Gitterwellen die Wärmeleitfähigkeit eines Störstellen-Halbleiters ermittelt und vergleichend mit der entsprechenden Isolator-Gitterleitfähigkeit diskutiert.

I. Die statistischen Fundamentalgleichungen

Es wird ein homogener nicht entarteter Halbleiter mit isotroper Stoßzeit $\tau = \tau(K)$ und sphärischen Energieflächen für die Elektronen $E = E(K)$ vorausgesetzt. Der Zusammenhang zwischen der Energie E und dem Absolutbetrag K des Wellenvektors \mathbf{k} sei durch

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} K^2$$

gegeben. m^* ist die scheinbare Masse eines Elektrons. Wir nehmen an, daß die Stoßzeit τ der Ladungsträger durch ihre elastische Wechselwirkung mit den longitudinalen akustischen Gitterwellen und den ionisierten Störatomen bestimmt wird. Für die thermischen Gitterwellen werden als wesentliche Streuprozesse die

Wechselwirkung Phononen–Phononen und die Streuung der Gitterwellen an den Kristallgrenzen berücksichtigt. Die Streuung der thermischen Gitterwellen an den neutralen und ionisierten Störstellen sowie an Leerstellen und Versetzungen spielt in hinreichend reinen und sorgfältig gezogenen Halbleiter-Einkristallen nur eine untergeordnete Rolle. Die Hinzunahme weiterer Streumechanismen für Ladungsträger und Gitterwellen bietet keine Schwierigkeit, sofern die zugehörigen freien Weglängen bekannt sind. Der Zustand einer akustischen Gitterwelle ist durch den Ausbreitungsvektor \mathbf{q} festgelegt. Es gilt $\omega = u_0 |\mathbf{q}|$, wobei alle Gitterwellen die gleiche Schallgeschwindigkeit u_0 haben.

Die Verteilungsfunktionen im ungestörten Zustand sind:

$$f_0 = e^{-(E-\zeta)/kT}; \quad N_0 = 1/(e^{\hbar u_0 q/kT} - 1); \quad (2)$$

$E=0$ entspricht dem unteren Rand des Leitungsbandes. Die FERMISCHE Grenzenenergie ζ ist in einem nicht entarteten Halbleiter bestimmt durch

$$\exp(\zeta/kT) = \frac{n \hbar^3}{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}; \quad (3)$$

n = Elektronenkonzentration.

Im gestörten Zustand, wenn ein elektrisches Feld und ein Temperaturgradient in x -Richtung vorhanden sind, wird für die Verteilungsfunktionen f und N der übliche Ansatz gemacht:

$$f = f_0 \left(1 + \frac{c(K)}{kT} K_x \right); \quad (4)$$

$$N = N_0 \left\{ 1 + \frac{b(q)}{kT} q_x / (e^{-\hbar u_0 q/kT} - 1) \right\}.$$

Die gesuchten Störfunktionen $c(K)$ und $b(q)$ wollen wir simultan aus den statistischen Fundamentalgleichungen bestimmen:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Feld}} = \frac{\hbar}{m^*} \frac{f_0}{kT} \left(e F'_x + \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{K^2}{T} \frac{dT}{dx} \right) K_x, \quad (5a)$$

$$F'_x = F_x + \frac{T}{e} \frac{d}{dx} \left(\frac{\zeta}{T} \right),$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = - \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{Temp}} = \frac{dN_0}{dT} \frac{dT}{dx} \frac{q_x}{q} u_0. \quad (5b)$$

Die linke Seite von (5a, b) enthält jeweils die zeitlichen Änderungen von f und N im stationären Zustand, die durch die verschiedenen, oben genannten Streuprozesse verursacht werden. Von diesen inter-

essiert besonders die Wechselwirkung Elektronen – Phononen

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}^{\text{Ph}} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}^{\text{El}},$$

weil diese beiden Stoßprozesse die simultane Verknüpfung von $c(K)$ und $b(q)$ enthalten. Mit der Bezeichnungsweise von SOMMERFELD und BETHE³ ist

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}^{\text{Ph}} = \frac{2C^2 G^{-3}}{9 M \hbar} \frac{\partial}{\partial t} \sum_q \frac{q}{u_0} \{ \Omega(E_{\mathbf{f}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{f}} - \hbar \omega) [f(\mathbf{f}+\mathbf{q}) N(\mathbf{q}+1) - f(\mathbf{f}) N(\mathbf{q})] \\ + \Omega(E_{\mathbf{f}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{f}} + \hbar \omega) [f(\mathbf{f}+\mathbf{q}) N(\mathbf{q}) - f(\mathbf{f}) N(\mathbf{q}+1)] \}, \quad (6a)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}^{\text{El}} = \frac{2C^2 G^{-3}}{9 M \hbar} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mathbf{f}} \frac{q}{u_0} \Omega(E_{\mathbf{f}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{f}} - \hbar \omega) [f(\mathbf{f}+\mathbf{q}) N(\mathbf{q}+1) - f(\mathbf{f}) N(\mathbf{q})]. \quad (6b)$$

Berücksichtigen wir nur lineare Glieder in den Störfunktionen $c(K)$ und $b(q)$, so ist:

$$f(\mathbf{f}+\mathbf{q}) N(\mathbf{q}+1) - f(\mathbf{f}) N(\mathbf{q}) = \frac{N_0 f_0}{k T} [c(E + \hbar u_0 q) (K_x + q_x) - c(E) K_x - b(q) q_x], \quad (7) \\ f(\mathbf{f}+\mathbf{q}) N(\mathbf{q}) - f(\mathbf{f}) N(\mathbf{q}+1) = \frac{N_0 f_0}{k T} [c(E - \hbar u_0 q) (K_x + q_x) - c(E) K_x - b(q) q_x] e^{\hbar u_0 q/k T}.$$

Bei nicht entarteten Halbleitern können die Elektronen unter Erhaltung des Energiesatzes nur mit den langen Gitterwellen des DEBYESchen Spektrums wechselwirken, deren Gitterquanten nach der klassischen Statistik verteilt sind:

$$N_0(q) \simeq k T / \hbar u_0 q. \quad (8)$$

Diese Näherung wird für nicht zu langsame Elektronen durch Impuls- und Energiesatz gerechtfertigt. Die Energieänderung der Elektronen beim Zusammenstoß mit den thermischen Gitterschwingungen wird nicht berücksichtigt:

$$c(E \pm \hbar u_0 q) \simeq c(E). \quad (9)$$

Die Stöße werden also näherungsweise als elastisch betrachtet. Diese Näherung ist oberhalb einiger °K zulässig (l. c.³, S. 558 ff.). Das sich daraus ergebende $T^{-3/2}$ -Gesetz für die Elektronenbeweglichkeit ist von DEBYE und CONWELL⁴ an reinen Ge-Einkristallen bis herunter zu 10° K näherungsweise experimentell bestätigt worden.

In (6a, b) werden die Summationen über q und \mathbf{f} nach Einführung von sphärischen Polarkoordinaten mit \mathbf{f} als Achse im q -Raum und mit q als Achse im \mathbf{f} -Raum durch die entsprechenden Integrationen ersetzt. Nach Ausführung der Winkelintegrationen ist mit (8) und (9):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}^{\text{Ph}} = - \frac{\hbar f_0(K)}{4 m^* k T} \frac{1}{l_g} K_x \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} [c(K) - b(q)] q^3 dq, \quad (10a)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}^{\text{El}} = \frac{1}{2 \hbar} \frac{q_x}{l_g} \left[\frac{\hbar^2}{m^* k T} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} f_0(K) c(K) K dK - \exp(\zeta/k T) b(q) \right]; \quad (10b)$$

l_g ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei alleiniger Streuung an den thermischen Gitterwellen:

$$l_g = \frac{9 \pi \delta \hbar^4 u_0^2}{4 C^2 m^{*2} k T}; \quad \delta = \text{Dichte}.$$

Die Integrationsgrenzen für die Integration über den q -Raum ergeben sich aus dem Energiesatz³. Danach ist $q_{\min} = 0$ und $q_{\max} = 2K$. Bei der Integration über den Absolutbetrag des Wellenvektors K (von

$K_{\min} = 0$ bis $K_{\max} = \infty$) müssen wir beachten, daß die Störfunktion $c(K)$ für $K \lesssim K_0 = 2 m^* u_0 / \hbar$ schon in der üblichen Leitfähigkeitstheorie nichtpolarer Halbleiter unbestimmt bleibt. Man muß sich bei der Lösung der BLOCHSchen Integralgleichung im allgemeinen auf Elektronen mittlerer und höherer Energie beschränken. Durch Anwendung eines Variationsverfahrens von KOHLER⁵ ist es kürzlich DORN⁶ gelungen, diese Schwierigkeit zu umgehen. Die Leit-

³ H. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handbuch d. Physik, Bd. 24, II, Berlin 1933.

⁴ P. P. DEBYE u. E. M. CONWELL, Phys. Rev. **93**, 693 [1954].

⁵ M. KOHLER, Z. Phys. **125**, 679 [1949].

⁶ D. DORN, Z. Naturforschg. **11a**, 383 [1956].

fähigkeitskorrektur beträgt bei den Temperaturen des flüssigen Heliums einige Prozent. Wir wollen hier eventuelle Schwierigkeiten, die mit dem unbekannten Verhalten der Funktion $c(K)$ im $\lim K \rightarrow 0$ zusammenhängen, dadurch vermeiden, daß die Störstellenstreuung im Sinne der MATTHIESSENSCHEN Regel in die Stoßzeit einbezogen wird. Die gemischte freie Weglänge der Elektronen und die zugehörige Störfunktion verhalten sich regulär im $\lim K \rightarrow 0$. Thermokraft und Wärmeleitung interessieren uns gerade in demjenigen Bereich tiefer Temperaturen, in dem die Streuung der Elektronen an den ionisierten Störatomen im allgemeinen mitbestimmend für den elektrischen Leitungsmechanismus ist. Zudem zeigt sich später, daß die Extrapolation der Endergebnisse auf verschwindende Störstellenstreuung zu einwandfreien, in gewissen Grenzfällen bekannten Ergebnissen führt.

Wesentlich ist, daß nach (10 a) die zeitliche Änderung von N infolge der Wechselwirkung Phononen – Elektronen von der Störfunktion $c(K)$ abhängt. Die daraus resultierende Verknüpfung von $b(q)$ mit $c(K)$ wollen wir im nächsten Abschnitt berechnen.

1. Die Verteilungsfunktion N der thermischen Gitterwellen

Unter Berücksichtigung der eingangs genannten Stoßprozesse für die thermischen Gitterwellen ist die Fundamentalgleichung für N nach (5 b):

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}^{\text{El}} + \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}^{\text{Ph}} + \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}^{\text{Kg}} = -\frac{k}{\hbar} \frac{q_x}{q} \frac{dT}{dx}. \quad (11)$$

Die Wechselwirkung Phononen – Elektronen kennen wir nach (10 b). Für den Streuprozess Phononen – Phononen machen wir den üblichen Ansatz:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}^{\text{Ph}} &= -\frac{u_0}{l_{\text{Ph}}} [N(q) - N_0(q)] \\ &= -\frac{u_0}{l_{\text{Ph}}} \frac{b(q)}{kT} \frac{N_0}{e^{-\hbar u_0 q / kT} - 1} q_x. \end{aligned} \quad (12)$$

Wir nehmen an, daß l_{Ph} für alle Gitterwellen q in einem definierten q -Bereich (s. u.) gleich groß ist und nur von der Temperatur abhängen kann. Diese Voraussetzung ist nicht notwendig, man könnte durchaus die Rechnung mit einem Ansatz für l_{Ph} weiterführen, wie er nach HERRING⁷ im $\lim q \rightarrow 0$ bei höheren Temperaturen gilt:

$$l_{\text{Ph}} = A T^{-m} q^{-n}.$$

Eine solche Beziehung für l_{Ph} könnten wir den Rechnungen zugrunde legen, wenn sowohl die q -Abhängigkeit von l_{Ph} über einen größeren q -Wertebereich als auch die Konstante A wenigstens in Spezialfällen bekannt wäre. Zur Zeit ist dieses noch nicht der Fall. Wir rechnen daher mit l_{Ph} im Sinne einer mittleren q -unabhängigen Weglänge der thermischen Gitterwellen. Bei tiefen Temperaturen, wenn die thermischen Gitterwellen vorwiegend an den Korn- und Kristallgrenzen gestreut werden, ist $l_{\text{Ph}} = l_{\text{Kg}}$, wobei die T -unabhängige mittlere freie Weglänge l_{Kg} nur von den Querdimensionen R des Kristalles abhängt. Für den allgemeinen Fall, daß sich beide Streumechanismen überlagern, führen wir eine gemischte Weglänge l ein:

$$l = l_{\text{Ph}} l_{\text{Kg}} / (l_{\text{Ph}} + l_{\text{Kg}}). \quad (13)$$

Wir unterscheiden nun grundsätzlich zwei gemischte Weglängen l , weil wir bei höheren Temperaturen zwei mittlere Phononen-Weglängen $l_{\text{Ph}}^{(1)}$ und $l_{\text{Ph}}^{(2)}$ unterscheiden müssen. HERRING^{1, 7} hat in ausführlichen Arbeiten gezeigt, daß die mittlere freie Weglänge $l_{\text{Ph}}^{(1)}$, die bei höheren Temperaturen in die Thermokraft eingeht, wesentlich größer ist als die mittlere Weglänge $l_{\text{Ph}}^{(2)}$, die für $T \gtrsim \Theta$ (Θ = DEBYE-Temperatur) durch die Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v u_0 l_{\text{Ph}}^{(2)}, \quad (14)$$

c_v = spezifische Wärme in $\text{cal}/^\circ\text{K cm}^3$,

definiert ist. Die Ursache liegt darin, daß zur Berechnung von $l_{\text{Ph}}^{(1)}$ diejenigen thermischen Gitterwellen mit kleinen Ausbreitungsvektoren q wesentlich sind, die mit den Leitungselektronen wechselwirken. Die Wärmeleitung wird dagegen vornehmlich von Gitterwellen mit großen q -Werten getragen. Die zugehörige mittlere freie Weglänge ist proportional zu T^{-1} für $T \gtrsim \Theta$ und proportional zu $e^{\Theta/2T}$ für $T \sim \Theta/10$, während $l_{\text{Ph}}^{(1)}$ im Fall des Germaniums proportional zu T^{-4} ist⁷.

Entsprechend den zwei verschiedenen Weglängen $l_{\text{Ph}}^{(1)}$ und $l_{\text{Ph}}^{(2)}$ definieren wir zwei gemischte mittlere Weglängen. Für die Thermokraft ist

$$l_1 = \frac{l_{\text{Ph}}^{(1)} l_{\text{Kg}}}{(l_{\text{Ph}}^{(1)} + l_{\text{Kg}})} \quad (13a)$$

und für die Wärmeleitfähigkeit

$$l_2 = \frac{l_{\text{Ph}}^{(2)} l_{\text{Kg}}}{(l_{\text{Ph}}^{(2)} + l_{\text{Kg}})} \quad (13b)$$

⁷ C. HERRING, Intern. Kolloquium über Halbleiter und Phosphore, Garmisch-Partenkirchen 1956.

maßgebend. Bei sehr tiefen Temperaturen, wenn die thermischen Gitterwellen nur an den Kristallgrenzen gestreut werden, ist $l_1 = l_2 = l_{Kg}$.

l_{Kg} ist durch die Wärmeleitfähigkeit eines Isolators definiert⁸:

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v(T) u_0 l_{Kg} = 2,31 \cdot 10^3 R p(A)^{2/3} T^3; \quad c_v = AT^3. \quad (15)$$

Bei quadratischem Kristallquerschnitt mit der Seitenlänge d ist $R = 0,56 d$. Der dimensionslose Faktor p ist im allgemeinen 1,4.

Die statistische Fundamentalgleichung (11) liefert mit (10 b), (12) und (13 a) die gesuchte Störfunktion $b(q) = b_1(q)$ für die thermischen Gitterwellen mit kleinen Ausbreitungsvektoren q :

$$b_1(q) = \frac{\frac{\hbar u_0 q}{2 k T} \frac{l_1}{l_g} 2 \alpha \int_0^\infty f_0(K) c(K) K dK - \frac{\hbar u_0 l_1}{T} \frac{dT}{dx}}{\frac{\hbar u_0 q}{2 k T} \frac{l_1}{l_g} \exp(\zeta/k T) + 1}; \quad \alpha = \frac{\hbar^2}{2 m^* k T}. \quad (16)$$

Danach ist $b_1(q)$ eine Funktion von $c(K)$. Mit $b_1(q)$ kennen wir die gestörte Verteilungsfunktion N und

haben damit den Zugang zur Berechnung der gestörten Verteilungsfunktion f der Elektronen.

2. Die Verteilungsfunktion f der Elektronen

Bei Berücksichtigung der beiden wesentlichen Streuprozesse für Elektronen in nichtpolaren Halbleitern, Elektronen – Phononen und Elektronen – Störatome, ist die statistische Fundamentalgleichung für f nach (5 a)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}^{\text{Ph}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}^i = \frac{\hbar}{m} \frac{f_0}{k T} \left(e F_x' + \frac{\hbar^2}{2 m^*} \frac{K^2}{T} \frac{dT}{dx} \right). \quad (17)$$

Die Wechselwirkung Elektronen – Phononen kennen wir nach (10 a). Für die Streuung der Elektronen an den ionisierten Störstellen ist nach der RUTHERFORDSchen Streuformel die entsprechende freie Weglänge l_i proportional zu K^4 . Mit $l_i = l_i^0 K^4$ ist

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}^i = - \frac{\hbar}{m^*} \frac{c(K) f_0(K)}{l_i^0 K^3} \frac{K_x}{k T}. \quad (18)$$

l_i^0 sei temperaturunabhängig. Mit (18) und (10 a) erhalten wir die gesuchte Störfunktion $c(K)$ für die Verteilungsfunktion der Elektronen aus der statistischen Fundamentalgleichung (17):

$$c(K) = \frac{K^4}{K^4 + l_g/l_i^0} \left[\frac{1}{4 K^4} \int_0^{2K} b_1(q) q^3 dq - \frac{l_g e F_x'}{K} - \frac{\hbar^2}{2 m^* T} K \frac{dT}{dx} \right]. \quad (19)$$

Diese Gl. (19) ist mit (16) eine lineare inhomogene Integralgleichung für die Störfunktion $c(K)$. Nach der Integration über q führen wir durch den Ansatz

$$c(K) = \frac{1}{K^4 + l_g/l_i^0} \left[c_5 K^5 + c_4 K^4 + c_3 K^3 + c_2 K^2 + c_1 K + c_0 \log \left(\frac{2K}{\lambda'} + 1 \right) \right], \quad \lambda' = \frac{l_g}{l_i} \frac{2 k T}{\hbar u_0} \exp(-\zeta/k T), \quad (20)$$

die Integralgleichung auf ein System von sechs inhomogenen linearen Gleichungen für die Koeffizienten c_j ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5$) zurück. Die einfache Auflösung des Gleichungssystems liefert für die c_j die folgenden Werte:

$$c_0 = \frac{\lambda'^4}{4} c_4^*, \quad c_1 = -\frac{\lambda'^3}{2} c_4^*, \quad c_2 = \frac{\lambda'^2}{2} c_4^*, \quad c_3 = -\frac{2 \lambda'}{3} c_4^* - e F_x' l_g, \quad c_4 = c_4^* - \frac{\hbar u_0 l_1}{T} \frac{dT}{dx}, \quad c_5 = -\frac{\hbar^2}{2 m^* T} l_g \frac{dT}{dx}, \quad c_4^* = \frac{e F_x' l_g I_3 - c_5 I_5 - \left(\frac{1}{2 \alpha} - I_4 \right) \frac{\hbar u_0 l_1}{T} \frac{dT}{dx}}{\frac{\lambda'^4}{4} I_0^{\log} - \frac{\lambda'^3}{2} I_1 + \frac{\lambda'^2}{2} I_2 - \frac{2 \lambda'}{3} I_3 + I_4 - \frac{1}{2 \alpha}}. \quad (21)$$

Dabei ist

$$I_n = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} \frac{x^{n+1}}{x^4 + l_g/l_i^0} dx; \quad I_n^{\log} = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} \frac{x^{n+1}}{x^4 + l_g/l_i^0} \log \left(\frac{2x}{\lambda'} + 1 \right) dx.$$

⁸ H. B. C. CASIMIR, Physica 5, 595 [1938]; R. BERMAN, Adv. Phys. 2, 103 [1953].

Mit $c(K)$ kennen wir nach (3) die im gestörten Zustand stationäre Verteilungsfunktion f der Elektronen, die für die elektrische Stromdichte j_x in x -Richtung:

$$j_x = \frac{4e}{3(2\pi)^2} \frac{\hbar}{m^* k T} \int_0^\infty f_0(K) c(K) K^4 dK \quad (22)$$

und damit für die Thermokraft maßgebend ist. Mit bekanntem $c(K)$ können wir außerdem nach (3) und (16) die gestörte Verteilungsfunktion N der thermischen Gitterwellen berechnen. Wir erhalten dann als gesamte Wärmestromdichte w_x eines Störstellen-Halbleiters:

$$w_x = \frac{2}{3(2\pi)^2} \frac{\hbar^3}{m^{*2} k T} \int_0^\infty f_0(K) c(K) K^6 dK + \frac{2}{3(2\pi)^2} \frac{\hbar u_0^2}{k T} \int_0^{q_{\max}} \frac{N_0(q) b(q)}{1 - e^{\hbar u_0 q / k T}} q^4 dq. \quad (23)$$

Mit (19) bis (23) ist die explizite Berechnung von Thermokraft, thermischer und elektrischer Leitfähigkeit eine einfache Aufgabe der Analysis. Im folgenden werden vornehmlich diejenigen Effekte untersucht, bei denen die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht durch einen T -Gradienten verursacht wird. GOODMAN hat bereits darauf hingewiesen (l. c. ⁷, S. 59), daß in dem anderen, isothermen Fall, der für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit zutrifft, eine deutliche Ab-

weichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht nur dann zu erwarten ist, wenn die Ladungsträger- und damit auch die Störstellen-Konzentration hinreichend groß ist. Dann überwiegt jedoch bei tiefen Temperaturen die Wechselwirkung der Ladungsträger mit den Störatomen die der Ladungsträger mit den Gitterwellen. Wir kommen zu demselben Ergebnis. Nach (22) und (20) ist die isotherme elektrische Leitfähigkeit σ' ($N \neq N_0$) gegeben durch:

$$\sigma' = \sigma + \delta\sigma \quad \text{mit} \quad \frac{\delta\sigma}{\sigma} = -\alpha^{-3/2} \frac{I_3}{I_6} \frac{g(\lambda)}{h(\lambda)};$$

σ ist unter der Voraussetzung $N = N_0$ berechnet. Werden die Ladungsträger nur an den thermischen Gitterwellen gestreut, d. h. $l_i \rightarrow \infty$, so ist

$$\alpha^{-3/2} I_3 / I_6 = \sqrt{\pi}.$$

Mit den unten definierten Funktionen $g(\lambda)$ und $h(\lambda)$ erhält man im $\lim l_i \rightarrow \infty$:

$\lambda = \lambda' \sqrt{\alpha}$	10	20	50	10^2	10^3	∞
$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\delta\sigma}{\sigma}$	0,28	0,15	0,062	0,032	0,0032	0

Im n-Ge und n-Si liegt bei Elektronenkonzentrationen von 10^{14} cm^{-3} und Temperaturen um 50° K der zugehörige λ -Wert zwischen $5 \cdot 10^2$ und 10^3 . Im $\lim l_g \rightarrow \infty$ verschwindet $g(\lambda)$ und damit $\delta\sigma/\sigma$, die Ladungsträger werden nur an den ionisierten Störatomen gestreut.

II. Die Thermokraft Q

Zur Berechnung der Thermokraft fordert man, daß der Gesamtstrom und damit in unserem Fall auch j_x verschwindet:

$$j_x = 0 = \text{const} (c_5 I_8 + c_4 I_7 + c_3 I_6 + c_2 I_5 + c_1 I_4 + c_0 I_3^{\log}). \quad (24)$$

Die Auflösung von (24) nach

$$F_x' = F_x + \frac{1}{e} \frac{d\zeta}{dx} - \frac{\zeta}{e T} \frac{dT}{dx}$$

liefert die thermoelektrische Feldstärke

$$F_x^* = F_x + \frac{1}{e} \frac{d\zeta}{dx}.$$

Mit

$$I_n = \alpha^{1-\frac{n}{2}} K_n(\beta), \quad I_n^{\log} = \alpha^{1-\frac{n}{2}} K_n^{\log}(\beta, \lambda), \quad \beta = \alpha \left(\frac{l_g}{l_i^0} \right)^{1/2} = \left(6 \frac{\mu_g}{\mu_i} \right)^{1/2}, \quad \lambda = \lambda' \sqrt{\alpha} = \frac{3}{4\pi} \frac{\hbar^2}{\alpha^{3/2} u_0 m^* e n} \frac{\mu_g}{l_i},$$

$$\mu_g = \frac{4}{3} \frac{e}{(2\pi m^* k T)^{1/2}} l_g, \quad \mu_i = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{e(2m^* k T)^{3/2}}{\hbar^4} l_i^0,$$

– wobei μ_g und μ_i die Elektronen-Beweglichkeiten für die alleinigen Streuprozesse: Elektronen – Gitterwellen bzw. Elektronen – Störatome sind –, ist die Thermokraft

$$Q = \frac{F_x^*}{dT/dx} = \frac{\zeta}{eT} + \frac{\frac{k}{e} [K_8 h(\lambda) - K_5 g(\lambda)] + \frac{4}{3} \frac{\mu_0 l_1}{\sqrt{\pi} T \mu_g} [K_7 h(\lambda) + \beta^2 K_0 g(\lambda)]}{K_3 g(\lambda) - K_6 h(\lambda)}. \quad (25)$$

Dabei sind folgende Definitionen getroffen:

$$h(\lambda) = \frac{\lambda^4}{4} K_0^{\log} - \frac{\lambda^3}{2} K_1 + \frac{\lambda^2}{2} K_2 - \frac{2\lambda}{3} K_3 - \beta^2 K_0, \quad g(\lambda) = \frac{\lambda^4}{4} K_3^{\log} - \frac{\lambda^3}{2} K_4 + \frac{\lambda^2}{2} K_5 - \frac{2\lambda}{3} K_6 + K_7.$$

Die Integrale K_n ($n = -1, 0, 1, \dots, 8$) können durch partielle Integration auf die vier Grundintegrale K_{-1} , K_0 , K_1 und K_2 zurückgeführt werden, die sich über die Theorie der Integrallogarithmen bzw. lineare Differentialgleichungen zweiter Ordnung lösen lassen⁹:

$$\begin{aligned} K_{-1} &= \int_0^\infty e^{-x^2} \frac{dx}{x^4 + \beta^2} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \beta^{-3/2} \{ \cos \beta [\tfrac{1}{2} - S(\beta)] - \sin \beta [\tfrac{1}{2} - C(\beta)] \}, \\ K_0 &= \int_0^\infty e^{-x^2} \frac{x dx}{x^4 + \beta^2} = \frac{1}{2} \beta^{-1} \{ \sin \beta \quad \text{ci } \beta \quad + \cos \beta \quad \text{si } \beta \quad \}, \\ K_1 &= \int_0^\infty e^{-x^2} \frac{x^2 dx}{x^4 + \beta^2} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \beta^{-1/2} \{ \sin \beta [\tfrac{1}{2} - S(\beta)] + \cos \beta [\tfrac{1}{2} - C(\beta)] \}, \\ K_2 &= \int_0^\infty e^{-x^2} \frac{x^3 dx}{x^4 + \beta^2} = -\frac{1}{2} \{ \sin \beta \quad \text{si } \beta \quad + \cos \beta \quad \text{ci } \beta \quad \}. \end{aligned}$$

Dabei sind $S(\beta)$ und $C(\beta)$ die in üblicher Weise (JAHNKE-EMDE) definierten FRESNELSchen Integrale.

Nach (25) können wir (im allgemeinen) die Thermokraft Q nicht in einen elektrischen Anteil Q_e und einen „Gitteranteil“ Q_g zerlegen. Das ist, wie wir im nächsten Abschnitt sehen, nur näherungsweise im Grenzfall $\lambda \gg 1$ erlaubt.

1. Die Thermokraft für $\lambda \gg 1$

Unter der Voraussetzung $\lambda \gg 1$ dürfen die Parameterintegrale

$$K_n^{\log} = \int_0^\infty e^{-x^2} \frac{x^{n+1} dx}{x^4 + \beta^2} \log \left(\frac{2x}{\lambda} + 1 \right) \quad (26)$$

nach $1/\lambda$ entwickelt werden. Als obere Integrationsgrenze setzen wir anstatt ∞ den Wert $\lambda/2$ ein. Dann konvergiert der Integrand im gesamten Integrationsintervall. Der dabei gemachte Fehler darf wegen des Exponentialfaktors im Integranden vernachlässigt werden. Es gilt für $\lambda \gg 1$:

$$\begin{aligned} h(\lambda) &\sim \frac{\lambda^4}{4} \sum_{m=5}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m} \left(\frac{2}{\lambda} \right)^m K_m(\beta) - \frac{1}{2}, \\ g(\lambda) &\sim \frac{\lambda^4}{4} \sum_{m=5}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m} \left(\frac{2}{\lambda} \right)^m K_{3+m}(\beta). \end{aligned} \quad (27)$$

Diese halbkonvergenten Reihenentwicklungen für $h(\lambda)$ und $g(\lambda)$ unterliegen gewissen Einschränkungen, die durch die physikalische Verknüpfung der Parameter β und λ gegeben sind. Bei einer beliebigen festen Temperatur T ist

$$\lambda \sim 1/l_1 n \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} l_1 = \text{mittlere freie Phononen-Weglänge,} \\ n = \text{Elektronen-Konzentration.} \end{array}$$

Danach ist bei festem T , falls $l_1 > 0$ und damit $N \neq N_0$ ist, λ um so größer, je kleiner n und damit gemäß

$$n \sim n_a \exp(-\Delta E/2kT)$$

die Störstellenkonzentration n_a ist. Andererseits ist bei festem T die Beweglichkeit μ_i in erster Näherung proportional zu n_a^{-1} (l. c.⁴, S. 697). Es ist also β um so kleiner, desto kleiner die Störstellenkonzentration n_a ist. Daher wird in praktischen Fällen, falls $N \neq N_0$ vorausgesetzt werden darf, zu einem großen λ -Wert ($\lambda \gg 1$) im allgemeinen ein kleiner β -Wert ($\beta \ll 1$) gehören.

⁹ J. APPEL, Z. Naturforschg. **9a**, 167 [1954]; s. auch R. B. DINGLE u. D. ARNDT, Appl. Sci. Res. B **6**, 155 [1956].

Berücksichtigt man nur Glieder nullter und erster Ordnung in $1/\lambda$, so ist nach (25) und (27) die Thermokraft:

$$Q = \frac{\zeta}{eT} - \frac{\frac{k}{e} \frac{K_8}{2} + \frac{4u_0 l_1}{3\sqrt{\pi} T \mu_g} \left[\frac{8}{5\lambda} (K_7 K_3 - \beta^2 K_0 K_8) - \frac{K_7}{2} \right]}{\frac{8}{5\lambda} (K_8 K_3 - K_6 K_5) + \frac{K_6}{2}}. \quad (25a)$$

In (25a) machen wir den Grenzübergang $\lambda \rightarrow \infty$. Man erhält dann als Thermokraft für reine Halbleiter, in denen die Wechselwirkung Elektronen – Störatome erst bei sehr tiefen Temperaturen von Bedeutung ist,

$$Q = -\frac{1}{eT} \left(kT \frac{K_8}{K_6} - \zeta \right) - \frac{4u_0 l_1}{3\sqrt{\pi} T \mu_g} \frac{K_7}{K_6}. \quad (25b)$$

Nur in diesem Grenzfall läßt sich Q in einen elektrischen Anteil Q_e und einen „Gitter“-Anteil Q_g zerlegen. Der elektrische Anteil ist:

$$Q_e = -\frac{1}{eT} \left(\frac{K_8}{K_6} kT - \zeta \right) \text{ mit } \begin{cases} \lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{K_8}{K_6} = 2, \\ \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{K_8}{K_6} = 4. \end{cases} \quad (25c)$$

Damit erhalten wir nach (25c) dieselben Resultate, wie sie von LAUTZ¹⁰ für die Thermokraft von nicht entarteten Halbleitern unter der Voraussetzung $N = N_0$ berechnet worden sind. (25b) liefert den elektronischen Anteil der Thermokraft für beliebige β -Werte und damit für beliebige Elektronenkonzentrationen im Rahmen der Voraussetzung: nicht-entartete Halbleiter, weil der Grenzübergang $\lambda \rightarrow \infty$ hier gleichbedeutend mit $\lim_{l_1 \rightarrow \infty} n \neq 0$, ist.

Der „Gitteranteil“ der Thermokraft ist nach (25b) im $\lim_{\beta \rightarrow 0}$

$$Q_g = -\frac{4u_0 l_1}{3\sqrt{\pi} T \mu_g} \frac{K_7^0}{K_6^0} \text{ mit } \frac{K_7^0}{K_6^0} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}; \quad K^0 = K(\beta = 0). \quad (25d)$$

Danach finden wir im Grenzfall $\lambda \rightarrow \infty$ und $\beta \rightarrow 0$, d. h. für sehr reine Halbleiter, quantitative Übereinstimmung mit dem entsprechenden Ergebnis von HERRING (l. c.¹, S. 1168).

2. Die Thermokraft für $\lambda \lesssim 1$

Zur Berechnung der Thermokraft für beliebige λ schreiben wir unter Berücksichtigung der Definitio-

nen von Q_e und Q_g nach (25d) bzw. (25c) die Gl. (25) für Q um in

$$Q = Q_e' + Q_g' = \frac{\zeta}{eT} - \frac{2k}{e} G(\lambda, \beta) + Q_g H(\lambda, \beta) \quad (28)$$

$$\text{mit } G(\lambda, \beta) = \pm \frac{1}{2} \frac{K_8 h(\lambda) - K_5 g(\lambda)}{K_6 h(\lambda) - K_3 g(\lambda)}, \quad (29)$$

$$H(\lambda, \beta) = \pm \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{K_7 h(\lambda) + \beta^2 K_0 g(\lambda)}{K_6 h(\lambda) - K_3 g(\lambda)}.$$

sgn + : Überschuß-Halbleiter,

sgn - : Mangel-Halbleiter.

Damit trennen wir *formal* die Thermokraft in zwei Anteile: Q_e' und Q_g' , wobei aber zu beachten ist, daß im allgemeinen Q_e' von $\lambda \sim 1/l_1$ abhängt. Bei hinreichend tiefen Temperaturen gilt für reine Halbleiter

$$Q_e' \ll Q_g'.$$

Dann ist nach (28) die Funktion $H(\beta, \lambda)$ näherungsweise gleich dem Faktor f^* in der HERRINGSCHEN Theorie. f^* hat eine anschauliche physikalische Bedeutung und ist dadurch definiert, daß die Gesamtwellenzahl \mathfrak{S} aller Elektronen und Phononen

$$\mathfrak{S} = \sum_{\mathbf{f}} f(\mathbf{f}) \mathbf{f} + \sum_{\mathbf{q}} N(\mathbf{q}) \mathbf{q}$$

sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes \mathfrak{E} in folgender Weise ändert:

$$\left(\frac{d\mathfrak{S}}{dt} \right)_{\text{Feld}} = f^* \frac{e \mathfrak{E} n}{\hbar}.$$

f^* gibt also an, welcher Bruchteil des von \mathfrak{S} pro Zeiteinheit auf die Elektronen übertragenen Gesamtimpulses durch Stoßprozesse an die thermischen Gitterwellen weitergegeben wird. Nach (25d) und (28) ist

$$\lim_{\substack{\beta \rightarrow 0 \\ \lambda \rightarrow \infty}} H(\lambda, \beta) = f^* = 1.$$

Bei alleiniger Streuung der Elektronen an den thermischen Gitterwellen ist $f^* = 1$, weil der gesamte

¹⁰ G. LAUTZ, Z. Naturforschg. **8a**, 361 [1953].

von \mathfrak{F} auf die Elektronen übertragene Impuls an die thermischen Gitterwellen weitergegeben wird.

Die Funktionen $H(\lambda, \beta)$ und $G(\lambda, \beta)$ haben wir für eine Reihe von Parameterkombinationen λ, β ermittelt. Die hierfür erforderlichen bestimmten Integrale $K_n^{\log}(\lambda, \beta)$ wurden numerisch berechnet. An Hand der in Abb. 1 und 2 aufgetragenen Kurven für die Faktoren H und G kann die Thermokraft von nicht entarteten Halbleitern, bei denen die oben

genannten Voraussetzungen über die verschiedenen Stoßprozesse hinreichend gut erfüllt sind – das wird z. B. für Germanium und Silicium, aber auch für kovalente intermetallische Verbindungen wie InSb zutreffen – für T -Werte im Bereich tiefer Temperaturen direkt abgelesen oder zumindest interpoliert werden. Man braucht dazu – im Falle eines Überschuß-Halbleiters – die Temperaturabhängigkeiten der Elektronenkonzentration n , der Beweglich-

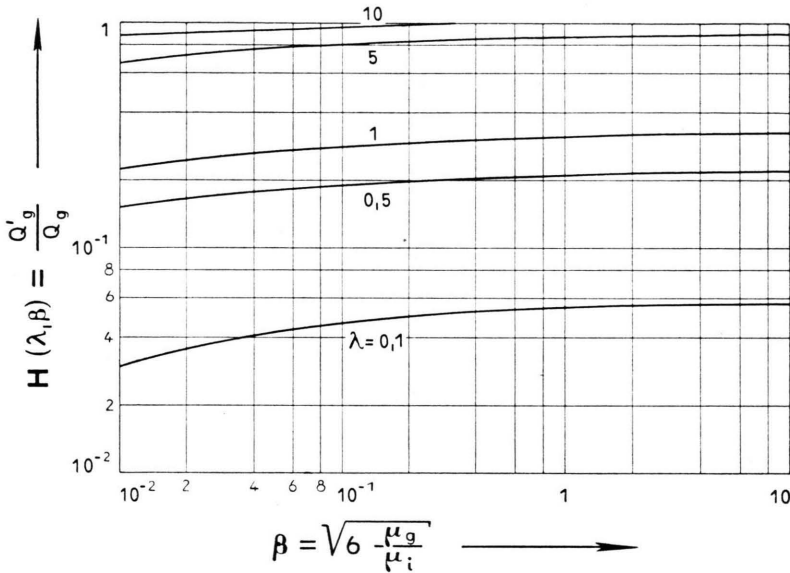


Abb. 1. Die durch (29) definierte Funktion $H(\lambda, \beta)$ ist maßgebend für den „Gitteranteil“ Q_g' der gesamten Thermokraft $Q = Q_g' + Q_e'$. Mit $\mu_g \sim T^{-3/2}$ und $\mu_i \sim T^{+3/2}$ ist der Abszissen-Parameter $\beta \sim T^{-3/2}$. Der Kurvenparameter λ ist gegeben durch

$$\lambda = 4,48 \cdot 10^{12} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \frac{T^{5/2} \mu_g}{u_0 l_1 n}$$

$l_1(T)$ ist die mittlere freie Weglänge derjenigen thermischen Gitterwellen mit kleinen Ausbreitungsvektoren q , an denen die Ladungsträger wesentlich gestreut werden.

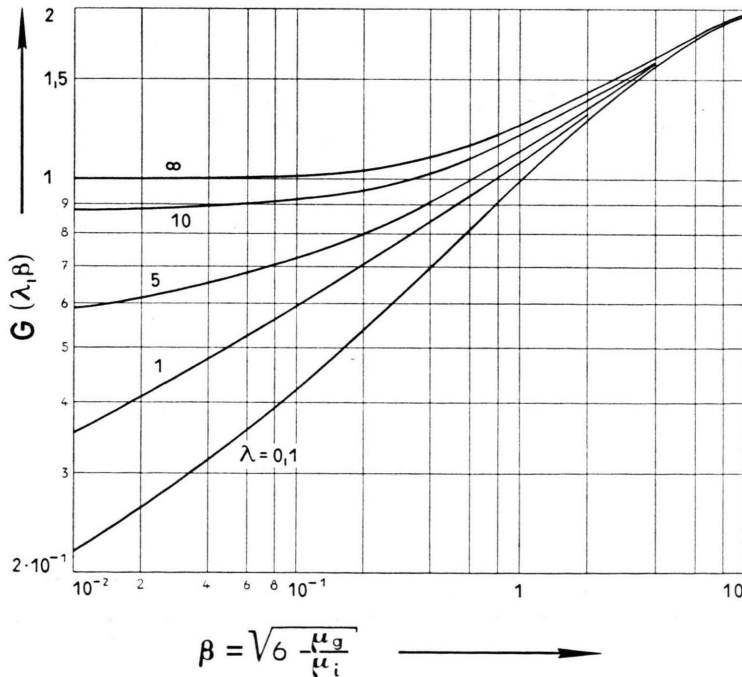


Abb. 2. Die durch (29) definierte Funktion $G(\lambda, \beta)$ ist maßgebend für den „elektronischen“ Anteil Q_e' der gesamten Thermokraft

$$Q = Q_g' + Q_e'.$$

Die Kurve $\lambda = \infty$ liefert nach (25 c) die elektronische Thermokraft Q_e , die man unter der Voraussetzung erhält, daß die thermischen Gitterwellen im Gleichgewicht sind: $N \rightarrow N_0$, $l_1 \rightarrow 0$. Zu β und λ s. Abb. 1.

keit μ_g (Wechselwirkung Elektronen – Phononen), der Beweglichkeit μ_i (Wechselwirkung Elektronen – ionisierte Störatome) und der maßgeblichen mittleren Phononen-Weglänge l_1 sowie u_0 und m^* . Ergeben diese Halbleiterdaten große λ -Werte, d. h. λ -Werte > 10 , so liefert Gl. (25 a) gute Näherungswerte für Q .

3. Diskussion der Ergebnisse und qualitativer Vergleich mit der Erfahrung

Die Thermokraft wird nach (25) wesentlich durch Funktionen bestimmt, die von den dimensionslosen Parametern

$$\beta = \left(6 \frac{\mu_g}{\mu_i} \right)^{1/2}; \quad \lambda = 4,48 \cdot 10^{12} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{2/3} \frac{T^{5/2} \mu_g}{u_0 l_1 n}$$

abhängen. Zum Vergleich unserer Ergebnisse mit der Erfahrung braucht man die T -Abhängigkeit der beiden Parameter λ und β für den jeweils interessierenden Spezialfall.

β kann als Funktion der Temperatur sofort der gemessenen Beweglichkeit μ :

$$\frac{1}{\mu} \sim \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{b T^{-3/2}} + \frac{1}{a T^{3/2}},$$

– d. h. den experimentell bestimmten Beweglichkeits-Konstanten a und b – entnommen werden. Im Maximum von μ gilt:

$$\beta \sim \sqrt{6}.$$

Für Germanium und Silicium hat b die Größenordnung 10^7 , für Indiumantimonid $10^8 \text{ cm}^2 \cdot ^\circ\text{K}^{3/2}$ pro Volt · sec. Die Konstante a ist näherungsweise proportional n_a^{-1} . In reinen Halbleitern ($n_a \sim 10^{14}$) hat a die Größenordnung $10^4 \text{ cm}^2 / ^\circ\text{K}^{3/2} \cdot \text{Volt} \cdot \text{sec}$. Danach braucht man zum Vergleich mit experimentellen Ergebnissen die Faktoren G und H im Bereich $0 \leq \beta \lesssim 10$.

λ ist bei einer beliebigen festen Temperatur proportional n_a^{-1} . Wir haben $\lambda(T)$ für einige kovalente Halbleiter berechnet (Tab. 1).

Dabei ist in λ für die effektive Masse m^* derjenige Wert eingesetzt, der für die Zustandsdichte maßgebend ist:

$$m^* = m_t^{2/3} m_l^{1/3}.$$

m_t ist die transversale, m_l ist die longitudinale Elektronenmasse, wie sie sich aus Zyklotron-Resonanzmessungen ergibt¹¹. u_0 ist die mit den gemessenen elastischen Konstanten¹² c_{11} bestimmte longitudinale Schallgeschwindigkeit: $u_0 = (c_{11}/\delta)^{1/2}$. Die Beweglichkeitskonstanten b sind den Arbeiten von PRINCE¹³ und MADELUNG u. WEISS¹⁴ entnommen. Abweichungen vom $T^{-3/2}$ -Gesetz für μ_g wurden nicht berücksichtigt. Als Funktion der Temperatur hat λ ein Minimum, wenn die mittlere freie Weglänge l_1 der thermischen Gitterwellen in die Größe R der Querdimension des Kristalles kommt. Das ist im allgemeinen bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs, d. h. um 20°K der Fall. Mit $l_1 = 0,1 \text{ cm}$ ist bei 20°K der Parameter λ größer als 50, wenn

$$\text{im n-Ge: } n < 1,3 \cdot 10^{14},$$

$$\text{im n-Si: } n < 2,2 \cdot 10^{13}$$

$$\text{und im n-InSb: } n < 8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

ist. Mit $\lambda = 50$ und $\beta = 0$ ist Q_g' um 10% kleiner als Q_g (Abb. 3). Zur Bestimmung der T -Abhängigkeit von λ oberhalb 20°K muß man l_1 als Funktion der Temperatur kennen. In guter Näherung kann $l_1(T)$ aus der an reinen Halbleitern bei höheren Temperaturen ($\lambda \gg 1$: $Q = Q_e + Q_g$) gemessenen T -Abhängigkeit von Q_g nach (25 d) bestimmt werden. Die Tatsache, daß z. B. im Falle des Siliciums nach den Meßergebnissen von GEBALLE und HULL¹⁵ oberhalb $\sim 200^\circ\text{K}$ bei Störstellen-Konzentrationen: $n_a < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ die Thermokraft $Q_g(T)$ unabhängig

Halbleiter	m^*	u_0 cm/sec	$\mu_g \cdot T^{3/2}$ cm ² /Volt sec	λ
n-Germanium	0,22 m	$5 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^7$	$\lambda(\text{n-Ge}) \simeq 3,3 \cdot 10^{13} T/n l_1$
n-Silicium	0,33 m	$8 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^6$	$\lambda(\text{n-Si}) \simeq 5,6 \cdot 10^{12} T/n l_1$
n-Indiumantimonid	0,013 m	$3,5 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^8$	$\lambda(\text{n-InSb}) \simeq 2 \cdot 10^{13} T/n l_1$

Tab. 1.

¹¹ G. DRESSELHAUS, A. F. KIP, C. KITTEL u. G. WAGONER, Phys. Rev. **98**, 368 [1955] und Phys. Rev. **98**, 556 [1955].

¹² M. E. FINE, J. Appl. Phys. **26**, 862 [1955]; M. BLACKMAN, Handb. d. Phys. VII/1, Berlin 1955; R. F. POTTER, Phys. Rev. **103**, 47 [1956].

¹³ M. B. PRINCE, Phys. Rev. **92**, 681 [1953] und Phys. Rev. **93**, 1204 [1954].

¹⁴ O. MADELUNG u. H. WEISS, Z. Naturforsch. **9 a**, 527 [1954].

¹⁵ T. H. GEBALLE u. G. W. HULL, Phys. Rev. **98**, 940 [1955] und **94**, 1134 [1954].

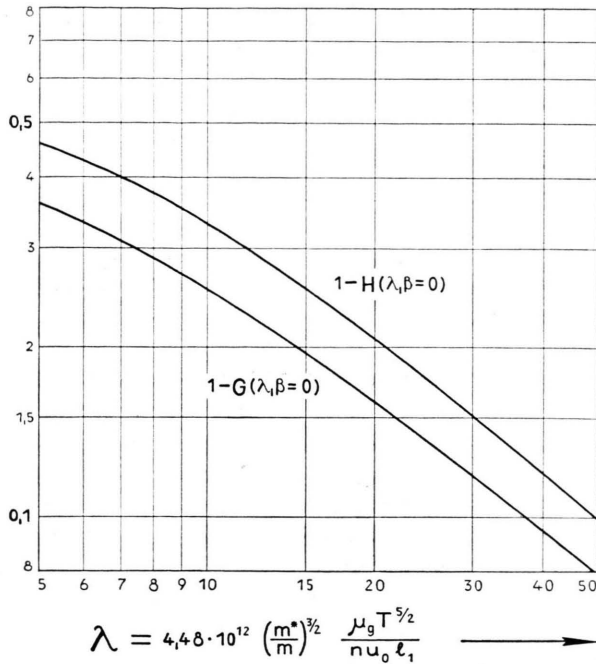


Abb. 3. Die für den „Gitteranteil“ Q_g' und den „elektronischen“ Anteil Q_e' der gesamten Thermokraft $Q = Q_e' + Q_g'$ maßgebenden Funktionen G und H bei alleiniger Streuung der Elektronen an den thermischen Gitterwellen ($\beta=0$).

von n_a ist, zeigt, daß für Silicium – das obige gilt nach den Meßergebnissen von FREDERICKSE¹⁶ näherungsweise auch für Germanium – die mittlere Phononenweglänge l_1 von der Störstellenkonzentration unabhängig ist. Daraus darf man schließen, daß diejenigen thermischen Gitterwellen mit kleinen Ausbreitungsvektoren q , die mit den Ladungsträgern wechselwirken, an den ionisierten Störatomen nicht wesentlich gestreut werden. Mit unserem Meßergebnis¹⁷ für die Thermokraft Q_g eines reinen n-Ge-Einkristalles ($n_a = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $d = 0,17 \text{ cm}$; T -Gradient in 100-Richtung), das in Abb. 4 dargestellt ist, erhalten wir mit der gemessenen T -Abhängigkeit von μ_g ^{17, 13} und mit dem aus der gemessenen spezifischen Wärme c_v ¹⁸ berechneten Wert für $l_{Kg} = 6,93 \cdot 10^3 p R c_v^{-1/3} u_0^{-1} T = 0,2 \text{ cm}$:

$$\frac{1}{l_1(T)} = \frac{1}{l_{Ph}^{(1)}(T)} + \frac{1}{l_{Kg}} = \frac{1}{1,4 \cdot 10^3 T^{-2,8}} + \frac{1}{0,2}. \quad (13 a_1)$$

In Abb. 6 ist die so ermittelte mittlere Phononenweglänge $l_1(T)$ zusammen mit der durch die Wärmeleitfähigkeit nach (14) definierten mittleren freien Weglänge $l_2(T)$ aufgetragen. Der angegebenen T -

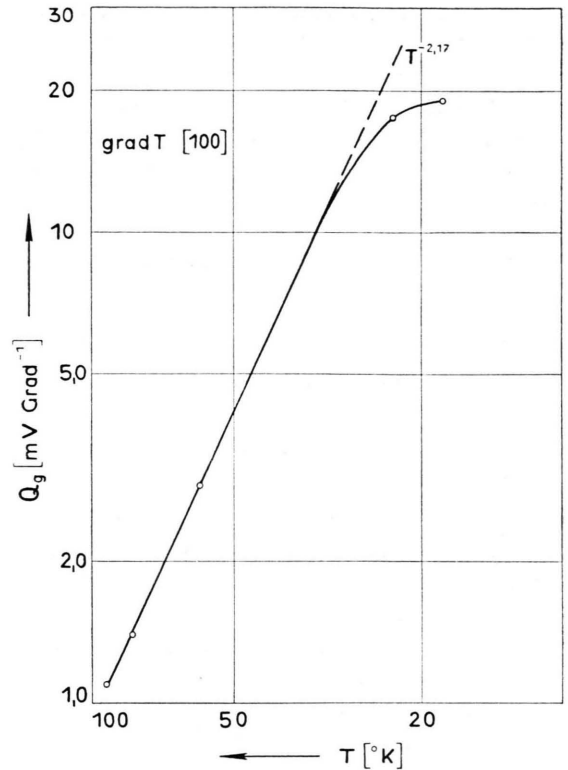


Abb. 4. Die gemessene T -Abhängigkeit der Thermokraft Q eines n-Ge-Einkristalles¹⁷. T -Gradient in 100-Richtung, Störstellenkonzentration $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $d = 0,17 \text{ cm}$.

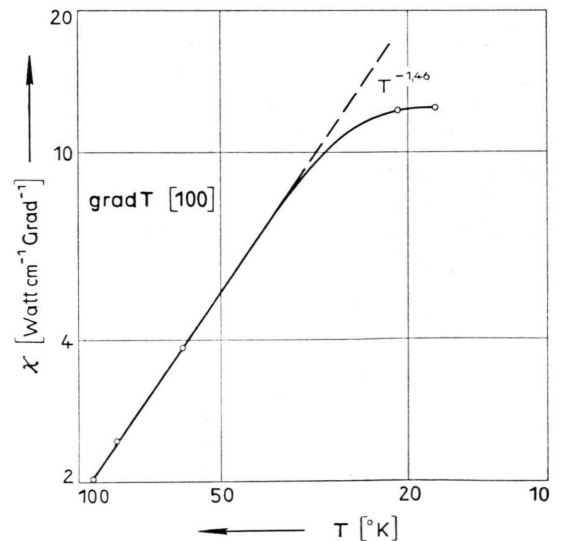


Abb. 5. Die gemessene T -Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit κ eines n-Ge-Einkristalles¹⁷ (s. auch Abb. 4).

¹⁶ H. P. R. FREDERICKSE, Phys. Rev. **92**, 248 [1953].

¹⁷ J. ERDMANN, H. SCHULTZ u. J. APPEL, Z. Naturforsch. **12 a**, 171 [1957].

¹⁸ I. ESTERMANN u. J. R. WEERTMAN, J. Chem. Phys. **20**, 972 [1952].

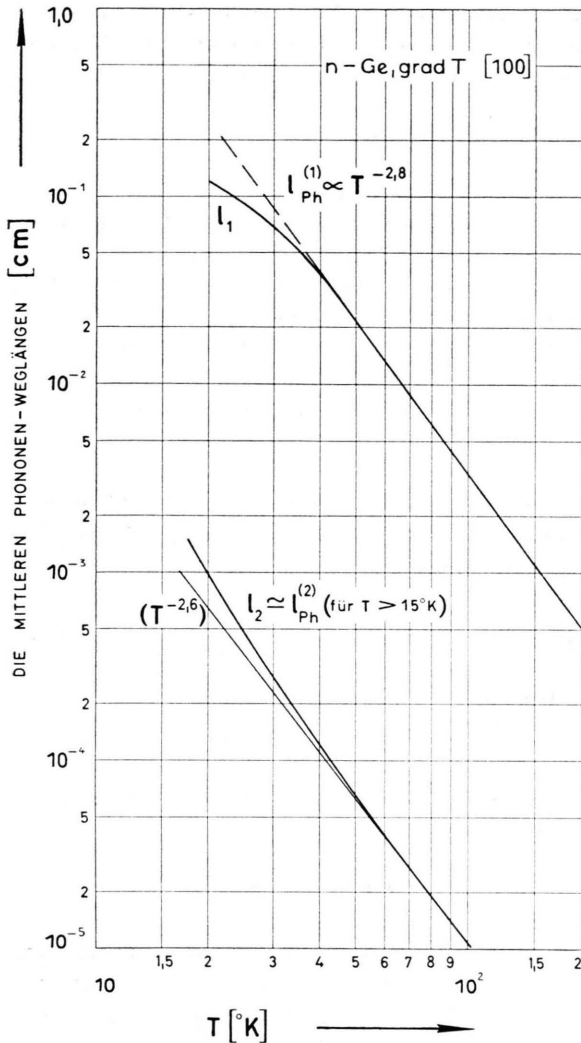


Abb. 6. $l_1(T)$ ist die aus der gemessenen Thermokraft (Abb. 4) nach (25 d) und (13 a₁) berechnete mittlere freie Weglänge der thermischen Gitterwellen mit kleinen Ausbreitungsvektoren q . $l_2(T)$ ist die aus der gemessenen Wärmeleitfähigkeit (Abb. 5) nach (13 b₁) berechnete mittlere freie Weglänge der thermischen Gitterwellen, wie sie durch die Wärmeleitfähigkeit: $\kappa(T) = \frac{1}{3} u_0 c_v(T) l_2(T)$ definiert ist. Für die spezifische Wärme $c_v(T)$ wurden die gemessenen Werte von ESTERMANN und WEERTMAN zugrunde gelegt.

Abhängigkeit von l_2 liegt die gemessene Wärmeleitfähigkeit $\kappa(T)$:

$$\frac{1}{\kappa(T)} = \frac{1}{\frac{1}{3} u_0 c_v(T) l_2(T)} = \frac{1}{\frac{1}{3} u_0 c_v(T)} \left[\frac{1}{l_{Ph}^{(2)}(T)} + \frac{1}{l_{Kg}} \right]$$

des Germanium-Kristalles in 100-Richtung zugrunde (Abb. 5). $c_v(T)$ wurde aus der von ESTERMANN und WEERTMAN¹⁸ gemessenen T -Abhängigkeit von c_p berechnet. Danach ist $c_v(T)$ nahezu unabhängig von

der Störstellenkonzentration. Mit (13 a₁) erhalten wir für n-Germanium (T -Gradient in 100-Richtung):

$$\lambda(T) = 1,65 \cdot 10^{14} \frac{1,43 \cdot 10^{-4} T^{-2,8} + 1}{n}. \quad (30)$$

Danach ist $\lambda \lesssim 10$, d. h., es sind deutliche Abweichungen von $Q_g(T)$ zu erwarten und es gilt — auch näherungsweise — nicht mehr $Q = Q_e + Q_g$, wenn

$$n \gtrsim 1,65 \cdot 10^{13} (1,43 \cdot 10^{-4} T^{-2,8} + 1). \quad (30 a)$$

So ist z. B. $\lambda < 10$, wenn bei 50° K: $n > 7,5 \cdot 10^{15}$ und bei 100° K: $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ist. Beim Silicium sind mit den Meßergebnissen von GEBALLE und HULL die entsprechenden Werte für die Elektronenkonzentration n noch kleiner. Nach (30a) und (29) beginnt in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen^{15, 16} die Abweichung der Thermokraft $Q_g'(T)$ von $Q_g(T)$ bei um so höheren Temperaturen, je größer die Störstellen-Konzentration ist. In qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung¹⁵ verschiebt sich außerdem das Maximum von $Q_g'(T)$ mit zunehmender Störstellen-Konzentration nach höheren Temperaturen, der zugehörige Betrag von $Q_g'(\text{max})$ nimmt dabei ab. Nach Abb. 1 ist bei festem β $H(\lambda, \beta)$ um so kleiner, je kleiner $\lambda \sim 1/(n l_1)$ ist. Auf einen quantitativen Vergleich mit der Erfahrung müssen wir hier verzichten, weil zur Berechnung von $H(\lambda, \beta)$ und $G(\lambda, \beta)$ die Beweglichkeit und die Ladungsträger-Konzentration bzw. die FERMISCHE Grenzenenergie als Funktion der Temperatur bekannt sein müssen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß nach Abb. 2 der „elektronische“ Anteil der Thermokraft Q_e' wesentlich kleiner als Q_e ($\lambda \rightarrow \infty$, d. h. hier $N = N_0$) ist, falls $\lambda \lesssim 50$ ist.

III. Die Wärmeleitfähigkeit κ

Die gesamte Wärmeleitfähigkeit eines Störstellenhalbleiters mit nur einer Ladungsträgerart — d. h. kein Energietransport durch ambipolare Diffusion — ist nach (23):

$$\begin{aligned} \kappa = \kappa_e' + \kappa_g' = & - \frac{1}{dT/dx} \frac{2}{3(2\pi)^2} \\ & \cdot \left[\frac{\hbar^3}{m^{*2} k T} \int_0^\infty f_0(K) c(K) K^4 dK \right. \\ & \left. + \frac{\hbar u_0^2}{k T} \int_0^{q_{\max}} \frac{N_0(q) b(q)}{1 - e^{-\hbar u_0 q/kT}} q^4 dq \right]. \end{aligned} \quad (31)$$

Danach läßt sich im allgemeinen die Wärmeleitfähigkeit eines Halbleiters *nicht* in einen elektrischen An-

teil und einen Gitteranteil trennen. Wir haben in (31) formal κ in zwei Anteile κ_e' und κ_g' zerlegt, weil κ_e' ($N \neq N_0$) und ebenso κ_e ($N = N_0$) in reinen Halbleitern bei tiefen Temperaturen um einige Größenordnungen kleiner sind als die „Gitterleitung“ κ_g' ($f \neq f_0$) bzw. κ_g ($f = f_0$). Werden die Ladungsträger nur an den thermischen Gitterwellen gestreut, d. h. $\beta = 0$, so ist

$$\frac{\kappa_e}{\kappa_g} = \frac{2(k/e)^2 T n e \mu_g}{\frac{1}{3} u_0 c_v l_2} = 7,04 \cdot 10^{-27} \frac{n \mu_g T}{u_0 c_v l_2}.$$

Für n-Ge ist mit den oben genannten Daten:

$$\kappa_e/\kappa_g \simeq 10^{-22} n T.$$

Im folgenden wollen wir den maßgeblichen Wärmeleitungsanteil κ_g' berechnen.

Die freie Weglänge der thermischen Gitterwellen $l_{ph}(q, T)$ ist in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Ausbreitungsvektor q für das gesamte Spektrum $0 < q < q_{\max} = k \Theta / \hbar u_0$ der longitudinalen und transversalen akustischen Gitterwellen eines kovalenten Halbleiters zur Zeit noch nicht bekannt⁷. Die transversalen Gitterwellen bleiben unberücksichtigt. Wir nehmen an – wie es in der Metalltheorie üblich ist –, daß die Wechselwirkung der transversalen Gitterwellen mit den Leitungselektronen vernachlässigt werden darf. Es interessiert uns der Einfluß, den die Streuung der longitudinalen Gitterwellen an den Ladungsträgern auf die Wärmeleitfähigkeit eines Halbleiters hat, d. h.

$$\delta \kappa_g = \kappa_g(f = f_0) - \kappa_g'(f \neq f_0).$$

Diese Korrektur $\delta \kappa_g$ können wir nur *näherungsweise* berechnen, weil $l_{ph}(q, T)$ unbekannt ist (s. auch II). Die Rechnung wird aber die Abhängigkeit der Kor-

rektur von gewissen Parametern, wie Temperatur und Elektronen-Konzentration und zumindest ihre Größenordnung richtig ergeben.

1. Die „Gitterwärmeleitfähigkeit“ κ_g'

Zur näherungsweisen Berechnung von κ_g' zerlegen wir das DEBYESche Spektrum der longitudinalen Gitterwellen eines Kristalles in zwei Teile. Der erste Teil umfaßt diejenigen Gitterwellen mit kleinen Ausbreitungsvektoren $q < q_1$, die wesentlich mit den Leitungselektronen wechselwirken. Der zweite Teil erstreckt sich auf Gitterwellen $q_1 < q < q_{\max}$, deren Wechselwirkung mit den wenigen energiereichen Elektronen der MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilung insgesamt gesehen schwach ist. Den zwei q -Bereichen entsprechen unter Berücksichtigung der Phononenstreuung an den Kristallgrenzen die mittleren Phononenweglängen:

$$\begin{aligned} l_1(T) & \text{ für } 0 < q < q_1 \\ \text{und } l_2'(T) & \text{ für } q_1 < q < q_{\max}; \end{aligned} \quad (32)$$

q_1 hat die Größenordnung

$$\bar{K} = \sqrt{3 m^* k T / \hbar}.$$

$2\pi/\bar{K}$ ist die mittlere thermische Wellenlänge eines Elektrons. Bei tiefen Temperaturen ist mit

$$\frac{\bar{K}}{q_{\max}} = 4,43 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{m^*}{m} \frac{u_0}{\Theta} \frac{\sqrt{T}}{\Theta}}$$

q_1 um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als q_{\max} . Daher ist $l_2'(T)$ näherungsweise gleich der mittleren Phononenweglänge $l_2(T)$ des gesamten Spektrums und wir erhalten nach (16) als Störfunktionen $b_1(q)$ und $b_2(q)$ für $q < q_1$ bzw. $q < q_{\max}$

$$b_{1,2}(q) = - \frac{\hbar u_0 l_{1,2}}{T} \frac{dT}{dx} + c_4^*(l_{1,2}) \frac{\frac{\hbar u_0 q}{2 k T} \frac{l_{1,2}}{l_g} \exp(\zeta/k T)}{1 + \frac{\hbar u_0 q}{2 k T} \frac{l_{1,2}}{l_g} \exp(\zeta/k T)}. \quad (33)$$

Es ist c_4^* nach (21) und (25)

$$c_4^* = \left\{ k [K_5 - 2 K_3 G(\lambda, \beta)] + e Q_g \left[K_3 H(\lambda, \beta) - \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} \beta^2 K_0 \right] \right\} \frac{\alpha^{1/2} l_g}{h(\lambda)} \frac{dT}{dx}. \quad (34)$$

In $c_4^*(l_2)$ ist bei den in (II) definierten Funktionen Q_g , H , G usw. $l_2(T)$ an Stelle von $l_1(T)$ einzusetzen. Mit (33) und (34) ist die Wärmeleitfähigkeit κ_g' gegeben durch $\kappa_g' = \kappa_g - \delta \kappa_g$ mit

$$\kappa_g = \frac{1}{3} u_0 c_v(T) l_2(T) \simeq \frac{2}{3(2\pi)^2} \frac{\hbar u_0^2}{k T} \left[\frac{\hbar u_0 l_1}{T} \int_0^{q_1} F(q) dq + \frac{\hbar u_0 l_2}{T} \int_{q_1}^{q_{\max}} F(q) dq \right]; \quad (35)$$

$$\delta\kappa_g = \frac{1}{3(2\pi)^2} \frac{\hbar^2 u_0^3}{(kT)^2} \exp(\zeta/kT) \left[\frac{l_1}{l_g} c_4^*(l_1) \int_0^{q_1} \frac{F(q) q dq}{1 + \frac{\hbar u_0 q}{2kT} \frac{l_1}{l_g} \exp(\zeta/kT)} + \frac{l_2}{l_g} c_4^*(l_2) \int_{q_1}^{q_{\max}} \frac{F(q) q dq}{1 + \frac{\hbar u_0 q}{2kT} \frac{l_2}{l_g} \exp(\zeta/kT)} \right] \frac{1}{dT/dx}. \quad (36)$$

Zur Abkürzung ist

$$q^4 / (e^{\hbar u_0 q/kT} - 1) (1 - e^{-\hbar u_0 q/kT}) = F(q)$$

gesetzt worden. Für die langen Gitterwellen $q < q_1$ ist bei nicht zu tiefen Temperaturen ($T \gtrsim 20^\circ\text{K}$)

$$\frac{\hbar u_0 q}{kT} \ll 1 \quad \text{und} \quad F(q) \simeq \left(\frac{kT}{\hbar u_0} \right)^2 q^2.$$

Nach (II) führen wir den Parameter λ ein:

$$\lambda(l_{1,2}) = \lambda_{1,2} = \frac{2kT}{\hbar u_0} \frac{l_g}{l_{1,2}} \exp(-\zeta/kT) \alpha^{1/2}.$$

Die Auswertung des zweiten Integrales auf der rechten Seite von (36) vereinfacht sich deswegen, weil $l_2(T)$ oberhalb 15°K nach Abb. 6 um zwei bis drei Größenordnungen kleiner ist als $l_1(T)$. Dieses hat zur Folge, daß im allgemeinen gilt:

$$\frac{l_2}{l_g} \frac{\hbar u_0 q}{2kT} \exp(\zeta/kT) = \frac{\alpha^{1/2} q}{\lambda_2} \ll 1 \quad \text{für} \quad q \leq q_{\max}. \quad (37)$$

$$\delta\kappa_g = \frac{1}{6} \frac{n e}{T \mu_g} (u_0 l_1)^2 \left[A\left(\lambda, \frac{q_1}{K}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{l_2}{l_1}\right)^2 \left(\frac{kT}{m^* u_0^2}\right)^2 \mathfrak{F}_5^*\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right]. \quad (39)$$

Dabei sind folgende Definitionen getroffen ($\lambda = \lambda_1$):

$$A\left(\lambda, \frac{q_1}{K}\right) = \left\{ \frac{1}{3\lambda^3} \left(\frac{3}{2}\right)^{3/2} \left(\frac{q_1}{K}\right)^3 - \frac{3}{4\lambda^2} \left(\frac{q_1}{K}\right)^2 + \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \frac{q_1}{\lambda K} - \log \left[\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \frac{q_1}{\lambda K} + 1 \right] \right\} \frac{\lambda^4 H(\lambda)}{-h(\lambda)},$$

$$\mathfrak{F}_5^*\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \mathfrak{F}_5\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \int_0^{\hbar u_0 q_1/kT} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}.$$

Zahlenwerte für das in üblicher Weise definierte Integral \mathfrak{F}_5 findet man bei WILSON¹⁹. Bei tiefen Temperaturen ($T/\Theta \sim 0,1$) hat \mathfrak{F}_5 die Größenordnung 100. Für einige λ -Werte ist die Funktion $A(\lambda)$ mit $q_1/\bar{K} = 1$ in Tab. 2 angegeben.

λ	5	10	20	50	∞
A	0,62	0,78	0,91	1,04	1,125

Tab. 2.

2. Das Korrekturglied $\delta\kappa_g$ für $\beta = 0$

Mit den in (II) angegebenen Funktionen $H(\lambda, \beta)$ und $G(\lambda, \beta)$ kann man leicht $\delta\kappa_g$ für beliebige β -Werte berechnen. In dem wichtigen Grenzfall $\beta = 0$ – d. h. alleinige Streuung der Elektronen an den thermischen Gitterwellen – ergeben sich wesentliche Vereinfachungen. Es ist nach (34) für $\beta = 0$:

$$c_4^*(l_{1,2}) = -\frac{3\pi}{8} \frac{u_0 l_{1,2} \hbar}{T} \frac{H(\lambda_{1,2})}{h(\lambda_{1,2})} \frac{dT}{dx}. \quad (38)$$

Unter Berücksichtigung von (37) ist

$$c_4^*(l_2) \simeq \frac{3\pi}{4} \frac{u_0 l_2 \hbar}{T} \frac{dT}{dx}. \quad (38a)$$

Im lim $\lambda \rightarrow \infty$ ist $h(\lambda) = -0,5$.

Die Korrektur $\delta\kappa_g$ an der Wärmeleitfähigkeit eines Isolators, die sich infolge der Streuung der Elektronen an den thermischen Gitterwellen ergibt, ist unter Vernachlässigung der Wechselwirkung Elektronen – Störstellen nach (3), (36) und (38)

3. Diskussion der Ergebnisse

Gl. (39) für den Wärmeleitfähigkeits-Anteil $\delta\kappa_g$, um den die Gitterleitfähigkeit κ_g infolge der Streuung der thermischen Gitterwellen an den Ladungsträgern reduziert wird, gilt bis zu Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs. Unterhalb 20°K gelten die Näherungen für die Funktionen $F(q)$ und $\mathfrak{F}_5^*(\Theta/T)$

¹⁹ A. H. WILSON, The Theory of Metals, Cambridge 1953, S. 335 ff.

für $q < q_1$ nicht mehr. Die Ergebnisse für $T < 20^\circ \text{K}$ interessieren hier nicht, weil im allgemeinen unterhalb 20°K die thermische Konzentration der freien Ladungsträger exponentiell mit der Temperatur abnimmt und Störbandleitung einsetzt*.

Nach (39) haben die Beiträge der beiden Wellenlängen-Bereiche: $q < q_1$ und $q_1 < q < q_{\max}$ zum Korrekturglied $\delta\kappa_g$ die gleiche Größenordnung (s. geschweifte Klammer), wenn wie im Fall des Ge und Si $(l_2/l_1)^2 \sim 10^{-5}$ ist. Die geschweifte Klammer hängt nicht wesentlich von der Temperatur oder der Elektronenkonzentration ab, so daß näherungsweise gilt:

$$\delta\kappa_g \simeq \frac{1}{6} \frac{n e}{T \mu_g} (u_0 l_2)^2. \quad (39 a)$$

Im Rahmen der vorliegenden Näherung für κ_g' gilt (39 a) auch noch für $\beta \lesssim 1$, weil nach (34)

$$c_4^*(\beta=0) \simeq c_4^*(\beta \lesssim 1) \text{ ist.}$$

* Anm. b. d. Korrr.: Nach den neuen Meßergebnissen über die Wärmeleitfähigkeit von gedopten Ge- und Si-Einkristallen zwischen 200 und 300°K von J. A. CARPENTERS, T. H. GEBALLE, H. M. ROSENBERG u. J. M. ZIMAN, Proc. Roy. Soc., Lond. **238**, 502 [1957], wird im Temperaturbereich der Störbandleitung die Isolator-Gitterleitfähigkeit durch die Streuung der thermischen Gitter-

Nach unseren Meßergebnissen am Germanium¹⁷ (T -Gradient in 100-Richtung) ist mit (39 a):

$$\delta\kappa_g \simeq 4 \cdot 10^{-10} n T^{-5}.$$

Danach muß bei 20°K die Elektronenkonzentration n im n-Germanium von der Größenordnung 10^{15} ; 10^{16}cm^{-3} sein, damit $\delta\kappa_g$ etwa 1; 10% der Gitterleitfähigkeit $\kappa_g(20^\circ \text{K}) \simeq 10 \text{ Watt/cm}^\circ \text{K}$ ausmacht. Dieses Ergebnis können wir hier nicht mit der Erfahrung vergleichen, weil uns noch keine Meßergebnisse über die Wärmeleitfähigkeit von gedopten n-Ge-Kristallen bei tiefen Temperaturen bekannt sind. Meßergebnisse von ROSENBERG²⁰ und unsere eigenen (s. Abb. 5) an sehr reinen n-Ge-Einkristallen ($n_a \simeq 10^{14} \text{cm}^{-3}$) zeigen bei tiefen Temperaturen keinen Einfluß der Phononen – Elektronen-Stoßprozesse auf die Wärmeleitfähigkeit.

Herrn Prof. KRAUTZ bin ich für die stete Förderung dieser Arbeit dankbar. Für zahlreiche Diskussionen danke ich Herrn Prof. KRAUTZ und Herrn Dr. SCHULTZ.

wellen an den in Störatomen gebundenen Ladungsträgern erheblich reduziert. Bei höheren Temperaturen: $20 \lesssim T \lesssim 100^\circ \text{K}$ ist die Wärmeleitfähigkeit κ_g' um so kleiner, je größer die Störstellenkonzentration und damit die Konzentration der freien Ladungsträger ist.

²⁰ R. M. ROSENBERG, Proc. Phys. Soc., Lond. A **67**, 837 [1954].

Untersuchungen über die Wechselwirkung Ion-Lösungsmittel, insbesondere auf Grund von Viskositätsmessungen

Von MANFRED KAMINSKY

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg (Lahn), Theoretische Abtlg.

(Z. Naturforschg. **12 a**, 424–433 [1957]; eingegangen am 18. März 1957)

Für den Temperaturbereich von 15°C bis $42,5^\circ \text{C}$ und für verschiedene Valenztypen läßt sich der B -Koeffizient der JONES-und-DOLE-Gleichung aus einzelnen, den Ionen zukommenden Anteilen (B_{ion} -Werte) zusammensetzen. Für die Abhängigkeit der B_{ion} -Werte von der Art des Ions und der Temperatur werden zwei Regeln aufgestellt. Es läßt sich zeigen, daß die Wechselwirkung Ion-Lösungsmittel in ihrer Temperaturabhängigkeit für die Zähigkeit in gesetzmäßiger Weise bestimmend ist.

Die B_{ion} -Werte, die scheinbaren Molwärmen C_{p0} und die scheinbaren Molvolumina Φ_0 zeigen ein fast gleiches Temperaturverhalten für die einzelnen Ionen. Aus dem Parallelismus des Temperaturanges der drei Größen läßt sich voraussagen, daß die noch nicht gemessenen Temperaturkoeffizienten der B_{ion} -Werte der Ionen Sr^{2+} , Rb^+ , Cs^+ und Br^- positiv sind. Weiterhin läßt sich aus dem Temperaturverlauf der B_{ion} -Werte voraussagen, daß ebenso wie die experimentell untersuchten Salze Li_2SO_4 , BeSO_4 und MgSO_4 (s. Anm. ⁷) auch die Salze BeCl_2 und BeJ_2 einen negativen Temperaturkoeffizienten des B -Wertes besitzen.

In sehr verdünnten wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte wird eine Zähigkeitserhöhung gegenüber der Zähigkeit des Wassers auf Grund der interionischen Wechselwirkung beobachtet, die sich nach

FALKENHAGEN¹ auch gut theoretisch berechnen läßt. Dagegen ist für die Zähigkeitsänderungen wäßriger Lösungen, die bei mittleren und höheren Konzentrationen auftreten und auf der Wechselwirkung der

¹ H. FALKENHAGEN, Phys. Z. **32**, 365, 745 [1931].