

Theorie der thermomagnetischen Effekte von nichtpolaren isotropen Halbleitern

Von J. APPEL

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft Augsburg
(Z. Naturforsch. 13 a, 386—402 [1958]; eingegangen am 27. Dezember 1957)

Die früher im magnetfeldfreien Fall $H=0$ angewandte Näherungsmethode zur simultanen Berechnung der Verteilungsfunktionen von Elektronen und Phononen aus zwei gekoppelten BOLTZMANN-Gleichungen wird verbessert und auf den allgemeinen Fall $H\neq 0$ erweitert. Unter Berücksichtigung der wesentlichen Streuprozesse für Elektronen und Phononen werden die isothermen und adiabatischen thermomagnetischen Effekte: transversale Thermokraft- und Wärmeleitfähigkeitsänderung und ETTINGHAUSEN-NERNST-Koeffizient als Funktion der Temperatur T und der magnetischen Feldstärke H berechnet. Die Effekte hängen außerdem von einem Kopplungsparameter λ ab, der den Einfluß der Phononen-Elektronen-Wechselwirkung auf die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht angibt.

Die Ergebnisse werden für schwache und starke magnetische Felder explizit angegeben. Bei mittleren Feldstärken sind die Effekte bei verschiedenem relativem Einfluß der einzelnen Streuprozesse numerisch berechnet worden. Es ergibt sich, daß in schwachen Feldern die Vorzeichen der Effekte vom Streumechanismus der Ladungsträger abhängen. Im Bereich mittlerer Feldstärken treten bei gemischter Stoßzeit Vorzeichenwechsel auf. In starken Feldern gehen Thermokraft und Wärmeleitfähigkeit gegen Sättigungswerte. Es beträgt z. B. — bei alleiniger Streuung der Ladungsträger an den thermischen Gitterschwingungen — die maximale Änderung für den Gitteranteil der Thermokraft 13,2%. Der ETTINGHAUSEN-NERNST-Koeffizient und die elektronische Wärmeleitfähigkeit verschwinden in starken Feldern unabhängig vom Streumechanismus (und vom Entartungsgrad). Dasselbe gilt für die Differenzen zwischen isothermen und adiabatischen Effekten. Die Wärmeleitfähigkeits-Korrektur, die durch Streuung von Phononen an Elektronen verursacht wird und die bei tiefen Temperaturen die Isolator-Gitterleitfähigkeit meßbar reduzieren kann, zeigt eine ähnliche Feldstärkeabhängigkeit — Sättigung in starken Feldern — wie die Thermokraft.

Die bei 80 °K an reinem p-Germanium gemessene Feldstärkeabhängigkeit der Thermokraftänderung ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie, wenn die Entartung des oberen Valenzband-Randes berücksichtigt und ein einfacher isotroper Zweibandmechanismus — leichte und schwere Lochelektronen — zugrunde gelegt wird.

In der konventionellen BLOCHSchen Theorie der elektrischen Transporteigenschaften von nichtpolaren Festkörpern wird die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht vernachlässigt. Die isotherme elektrische Leitfähigkeit ergibt sich mit dieser Voraussetzung so, als ob unabhängig von der zeitweisen Beschleunigung der Elektronen durch das äußere elektrische Feld und der dadurch induzierten Anisotropie in der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen das Gitter stets im Gleichgewicht wäre. An diese Voraussetzung für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit knüpfte eine erste wesentliche Kritik der BLOCHSchen Theorie. PEIERLS¹ wies schon im Jahre 1930 darauf hin, daß wegen der Interferenzbedingung $f' = f \pm q$ für die Stoßprozesse Elektronen — Phononen* (f Ausbreitungsvektor einer Elektronenwelle, q Ausbreitungsvektor einer longitudin. Gitterwelle) das Gleichgewicht des Gitters beim elektrischen Stromdurchgang nur dann erhalten bleibt, wenn der Energieaustausch unter den verschiedenen

Gitterschwingungen infolge der Anharmonizitäten der Gitterkräfte das Gleichgewicht wesentlich rascher wieder herstellt, als es durch Stoßprozesse verloren geht. Neben diesen Stoßprozessen kommt als weitere Ursache für die Abweichung der Gitterwellen vom Gleichgewicht ein Temperaturgradient in Frage, der zur Untersuchung von Thermokraft und Wärmeleitfähigkeit von außen an den elektrischen Leiter gelegt wird. Nach der BLOCHSchen Theorie² darf die Koppelung unter den Gitterwellen als so stark betrachtet werden, daß auch die durch ein Temperaturgefälle induzierte Abweichung der Gitterwellen vom Gleichgewicht klein ist und bei der Berechnung der thermoelektrischen Effekte im allgemeinen vernachlässigt werden kann. Die elektronische Wärmeleitfähigkeit und die absolute Thermokraft sind dann ausschließlich auf die thermische Driftbewegung der Ladungsträger zurückzuführen, weil die Matrix-Elemente und damit die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Wechselwirkung Elektronen — Phononen nur von

¹ R. PEIERLS, Ann. Phys., Lpz. 4, 121 [1930].

* Umklapp-Prozesse diskutieren wir hier nicht.

² s. H. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handb. d. Physik, Bd. 24, II, Berlin 1933.



der absoluten Differenz der Wellenvektoren f im Anfangs- und f' im Endzustand abhängen. Die thermischen Gitterwellen, deren Ausbreitungsvektoren mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Kristallrichtungen orientiert sind, streuen die Ladungsträger – wenn man dabei von deren Driftbewegung absieht – isotrop. Die absolute differentielle Thermokraft ist dann diejenige elektrische Feldstärke pro $^{\circ}\text{K}$, die nach dem Anlegen eines Temperaturgefälles an einen elektrischen Leiter die thermische Driftbewegung der Ladungsträger wieder zum Stillstand bringt.

Analog zur Vernachlässigung der Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht in der BLOCHSchen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit hat man bisher bei der Berechnung des *Wärmestromes*, der durch die *Gitterwellen* transportiert wird, angenommen, daß die Verteilungsfunktion der Elektronen im Gleichgewicht ist.

Der Anstoß zu einer umfassenden Revision der Theorie der Transporterscheinungen unter strenger Berücksichtigung der Abweichung der Verteilungsfunktionen von Elektronen und Gitterschwingungen vom thermischen Gleichgewicht kam sowohl von der experimentellen als auch von der theoretischen Seite her. Experimentelle Untersuchungen von FREDERIKSE³ über die thermoelektrischen Eigenschaften von reinem Germanium bei tiefen Temperaturen ergaben eine starke Zunahme der differentiellen Thermokraft mit abnehmender Temperatur. Die physikalische Ursache dieses Effektes liegt darin, daß infolge der Abweichung der Gitterwellen vom Gleichgewicht – die Gitterwellen laufen häufiger in Richtung des Temperaturgefälles als umgekehrt – die Ladungsträger bevorzugt in die negative Richtung des Temperaturgradienten gestreut werden. Die Anisotropie in der Übergangswahrscheinlichkeit für einen Stoßprozeß vergrößert sowohl die Thermokraft als auch die elektronische Wärmeleitfähigkeit. Erstmals hat HERRING⁴ die Thermokraft unter Berücksichtigung der Abweichung der Gitterwellen vom Gleichgewicht mit einer einfachen Betrachtung über den Energietransport des Gitters berechnet. SONDHEIMER⁵ zeigte einige Zeit

später, daß bei der Untersuchung der Effekte im Rahmen der statistischen Mechanik die beiden statistischen Fundamentalgleichungen, die in erster Näherung ein gekoppeltes System von zwei linearen Integralgleichungen für die Verteilungsfunktionen von Elektronen und Phononen darstellen, aus Symmetriegründen unter strenger Berücksichtigung der Abweichung beider Verteilungsfunktionen vom thermischen Gleichgewicht gelöst werden müssen. Im anderen Fall sind die ONSAGERSchen Symmetriebeziehungen⁶, z. B. die beiden KELVIN-Relationen, nicht erfüllt.

Eine geschlossene Auflösung der beiden BOLTZMANN-Gleichungen ist auch unter vereinfachenden Annahmen – sphärische Energieflächen, isotrope Stoßzeiten und Vernachlässigung der Dispersion der Gitterwellen – weder für Metalle noch für nichtpolare Halbleiter möglich. Durch Reihenentwicklung der gestörten Verteilungsfunktionen von Elektronen und Phononen nach den Absolutbeträgen der Wellenvektoren $|f|$ bzw. $|q|$ kann man die BOLTZMANN-Gleichungen simultan nach den Verteilungsfunktionen auflösen. Für Metalle sind diese Untersuchungen von HANNA und SONDHEIMER⁶ durchgeführt worden. Für Halbleiter haben wir in einer früheren Arbeit⁷ versucht, das simultane Gleichungssystem näherungsweise selbstkonsistent zu lösen. Es ergibt sich sowohl für Metalle als auch für Halbleiter eine kleinere elektrische Leitfähigkeit als nach der BLOCHSchen Theorie. Während die Absolutbeträge der Leitfähigkeitsänderungen bei Halbleitern unter optimalen Bedingungen nur in der Größenordnung von 1% liegen, können sie bei reinen Metallen im Bereich tiefer Temperaturen wesentlich größer sein.

Einfach zu behandeln ist der Grenzfall, in dem die Streuung der thermischen Gitterwellen an den elektrischen Ladungsträgern einen vernachlässigbar kleinen Einfluß auf die gestörte Verteilungsfunktion der Gitterwellen hat (kleine Ladungsträgerkonzentrationen, nicht zu tiefe Temperaturen). Dann werden die BOLTZMANN-Gleichungen entkoppelt und die ONSAGER-Beziehungen können *in Strenge* erfüllt werden. Dieser Grenzfall, in dem sich Thermokraft und

³ H. P. R. FREDERIKSE, Phys. Rev. **91**, 491 [1933].

⁴ C. HERRING, Phys. Rev. **96**, 1163 [1954] u. Intern. Kolloquium über Halbleiter und Phosphore, Garmisch-Partenkirchen 1956, Manuskript; L. GURNEVICH, J. Phys. (USSR) **9**, 477 [1945] u. **10**, 67 [1946] (Metalle).

⁵ E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc., Lond. **234**, 391 [1956], s. auch P. J. PRICE, Phys. Rev. **104**, 1223 [1956] und D. DORN, Z. Naturforschg. **12 a**, 739 [1957].

⁶ I. I. HANNA u. E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **239**, 247 [1957].

⁷ J. APPEL, Z. Naturforschg. **12 a**, 410 [1957]; ähnliche Untersuchungen wurden von J. E. PARROT, Proc. Phys. Soc., Lond. **70**, 590 [1957], angestellt.

elektronische Wärmeleitfähigkeit additiv aus einem elektronischen und einem „Gitter“-Anteil zusammensetzen, ist nach unseren Untersuchungen z. B. dann realisiert, wenn in kovalenten Halbleitern wie Germanium oder Silicium die Konzentration der elektrischen Ladungsträger kleiner als 10^{14} cm^{-3} ist. Dann genügt das von HERRING und uns gefundene Ergebnis für die Thermokraft eines Überschußhalbleiters

$$Q = Q_e + Q_g = - \frac{1}{e T} (2 k T - \zeta) - \frac{u_0 l^{(1)}}{T \mu_g}$$

der KELVIN-Beziehung $Q = II/T$ (II = PELTIER-Koeffizient). Bei höheren Ladungsträgerkonzentrationen wird die Wechselwirkung Elektronen – Phononen mitbestimmend für die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht. Für diesen Fall haben wir die Thermokraft und die Wärmeleitfähigkeit von nichtentarteten Halbleitern in Abhängigkeit von einem Kopplungsparameter

$$\lambda \sim \frac{l_g}{l^{(1)}} \quad \text{mit } \begin{cases} l_g & \text{freie Elektronenweglänge,} \\ l^{(1)} & \text{freie Phononenweglänge} \end{cases}$$

berechnet, der den relativen Einfluß der Elektronen–Phononen-Wechselwirkung auf die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht angibt. In der vorliegenden Arbeit wird diese Untersuchung durch die Einbeziehung magnetischer Felder erweitert. Dabei werden dieselben allgemeinen Voraussetzungen gemacht: sphärische Energieflächen, isotrope Stoßzeiten, elastische Stöße. Hinzu kommt, daß im Magnetfeld die Quantisierung der Elektronenbahnen vernachlässigt wird⁸. Die Effekte werden für Elektronen (Ladung e) berechnet. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf Lochelektronen-Halbleiter sind die bekannten Vorzeichenregeln anzuwenden.

In (I) werden unter Beschränkung auf einen gewissen λ -Bereich die statistischen Fundamentalgleichungen simultan, näherungsweise selbstkonsistent gelöst. In (II) werden mit den so berechneten gestörten Verteilungsfunktionen allgemeine Beziehungen für die isothermen und adiabatischen thermomagnetischen Effekte hergeleitet. Die Feldstärke-abhängigkeit des ETTINGHAUSEN–NERNST-Koeffizienten und der Thermokraft wird für schwache und starke magnetische Felder analytisch formuliert. Für mittlere Feldstärken haben wir bei verschiedenem

Einfluß der einzelnen Streuprozesse für Elektronen und Phononen die Effekte numerisch mit Hilfe einer programmgesteuerten elektronischen Ziffernmaschine (PERM München) berechnet. In (III) wird die Wärmeleitfähigkeit als Funktion von H und T untersucht. Insbesondere wird der Unterschied zwischen den adiabatischen und isothermen Effekten diskutiert.

I. Die statistischen Fundamentalgleichungen und ihre Lösungen

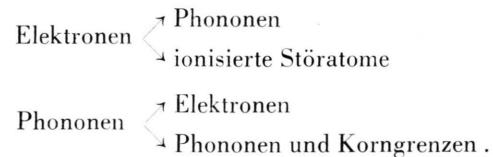
Zur Aufstellung der Fundamentalgleichungen machen wir die folgenden Annahmen über die Verteilungsfunktionen und die Stoßzeiten:

Die Verteilungsfunktionen von Elektronen und Phononen sind für nichtentartete, isotrope Halbleiter im ungestörten Zustand durch die klassischen Grenzbeziehungen der FERMI–DIRAC- bzw. BOSE–EINSTEIN–Statistik gegeben:

$$f_0 = e^{-[(\hbar^2/2m^*)K^2 - \zeta]/kT}; \quad N_0 = \frac{kT}{\hbar u_0 q}; \quad (1)$$

q und K sind die Absolutbeträge der Wellenvektoren $f(K_1, K_2, K_3)$ und $q(q_1, q_2, q_3)$. Die FERMISCHE Grenzenergie ζ ist auf den unteren Rand des Leitungsbandes als Nullpunkt der Energieskala bezogen.

Als wesentliche Streuprozesse berücksichtigen wir die Wechselwirkungen:



Die verschiedenen Stoßzeiten sollen *isotrop* sein, d. h. nur von $|f|$ bzw. $|q|$ abhängen. Atomare Störstellen streuen bei tiefen Temperaturen die langen Gitterwellen unwirksam.

Für die im gestörten Zustand stationären Verteilungsfunktionen f und N machen wir – unter der Annahme, daß ein elektrisches Feld und ein Temperaturgradient in der $x_1 - x_2$ -Ebene liegen und ein magnetisches Feld H in x_3 -Richtung eines kartesischen Koordinatensystems (x_1, x_2, x_3) orientiert ist – den Ansatz:

⁸ Den Einfluß der Bahnquantisierung auf die FERMISCHE Grenzenergie, die wesentlich den elektronischen Anteil Q_e der Thermokraft bestimmt, haben wir in einer früheren

Arbeit berechnet (J. APPEL, Z. Naturforschg. **11a**, 689 [1956]), s. auch P. T. LANDSBERG, Proc. Phys. Soc., Lond. **71**, 69 [1958].

$$f = f_0 \left(1 + \frac{1}{k T} \sum_{j=1,2} c_j(K) K_j \right), \quad (2 \text{ a})$$

$$N = N_0 \left(1 + \frac{1}{\hbar u_0 q} \sum_{j=1,2} b_j(q) q_j \right). \quad (2 \text{ b})$$

f und N ermitteln wir aus den beiden gekoppelten BOLTZMANN-Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}^{\text{Ph}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Feld}}^i = - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Feld}}, \quad (3 \text{ a})$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}^{\text{El}} + \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}^{\text{Ph, Kg}} = - \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{Temp}}. \quad (3 \text{ b})$$

Auf den rechten Seiten stehen die zeitlichen Änderungen der Verteilungsfunktionen unter dem Einfluß äußerer „Kräfte“:

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Feld}} = \frac{\hbar}{m^*} \frac{f_0}{k T} \sum_{j=1,2} \left(e F'_j + \frac{\hbar^2}{2 m^*} \frac{K^2}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} \pm \frac{e H}{\hbar c} c_{j \pm 1} \right) K_j, \quad (4 \text{ a})$$

$$-\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{Temp}} = \frac{\partial N}{\partial T} u_0 \sum_{j=1,2} \frac{\partial T}{\partial x_j} \frac{q_j}{q}; \quad F'_j = F_j + \frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\zeta}{T} \right). \quad (4 \text{ b})$$

Bei doppeltem Vorzeichen ist das obere dem Index $j=1$ und das untere dem Index $j=2$ zugeordnet. Die linken Seiten von (3 a, b) stellen die zeitlichen Änderungen von f und N infolge der genannten Stoßprozesse dar. Die beiden ersten Terme enthalten die Wechselwirkung Elektronen – Phononen. Sie sind unter Vernachlässigung der Glieder von höherer als erster Ordnung in den Störfunktionen $c_j(K)$ und $b_j(q)$ für elastische Stöße gegeben durch:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}^{\text{Ph}} = - \frac{\alpha}{2} \frac{f_0(K)}{\hbar l_g} \sum_j \frac{K_j}{K^3} \int_0^{2K} [c_j(K) - b_j(q)] q^3 dq, \quad (5 \text{ a})$$

$$\alpha = \hbar^2 / 2 m^* k T.$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}^{\text{El}} = - \frac{\alpha}{\hbar l_g} \sum_j \frac{q_j}{q} \int_{q/2}^{\infty} f_0(K) [c_j(K) - b_j(q)] K dK, \quad (5 \text{ b})$$

Für die anderen Stoß-Terme auf der linken Seite von (3 a, b) machen wir die üblichen Annahmen. Für die Streuung der Elektronen an den ionisierten Störatomen ist mit der freien Weglänge $l_i = l_i^0 K^4$ die zeitliche Änderung von f :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}^i = - 2 \alpha \frac{f_0(K)}{\hbar l_i(K)} \sum_j c_j(K) K_j. \quad (6)$$

Für die Wechselwirkung von Phononen mit Phononen und Korngrenzen ist die zeitliche Änderung von N :

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}^{\text{Ph, Kg}} = - \frac{u_0}{l^{(1)}} \frac{N_0^2}{k T} \sum_j b_j(q) q_j. \quad (7)$$

Dabei ist $l^{(1)}$ die gemischte freie Weglänge der langen Gitterwellen

$$l^{(1)} = \frac{l_{\text{Ph}}^{(1)} l_{\text{Kg}}}{l_{\text{Ph}}^{(1)} + l_{\text{Kg}}}.$$

$l_{\text{Ph}}^{(1)}$ ist die mittlere freie Weglänge (Phononen – Phononen) derjenigen longitudinalen thermischen Gitterschwingungen mit kleinen Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} .

ren q , die wesentlich für die Wechselwirkung mit den Leitungselektronen in Frage kommen⁷.

Einsetzen von (4) bis (7) in (3) führt auf ein gekoppeltes Gleichungssystem für die Störfunktionen $b_j(q)$ und $c_j(K)$. Im magnetfeldfreien Fall $H=0$ haben wir früher zur simultanen Berechnung von c_1 und b_1 als untere Grenze für die Integration über $|f|$ in (5 b) den Wert 0 anstatt $q/2$ eingesetzt. Mit dieser Vernachlässigung konnten die BOLTZMANN-Gleichungen für nichtentartete Halbleiter bei beliebigen Ladungsträger-Konzentrationen nach den Störfunktionen aufgelöst werden. Dabei wurde jedoch der Einfluß, den die Wechselwirkung Elektronen – Phononen auf die Abweichung $b_1(q)$ der Gitterwellen vom Gleichgewicht – $b_1(q)$ wird durch Stoßprozesse reduziert – und damit auf die Thermokraft hat, überschätzt. Wir werden in dieser Arbeit unter Beschränkung auf nicht zu stark dotierte Halbleiter, d. h. $\lambda \gtrsim 1$, die genannte Vernachlässigung nicht machen und von nahezu selbstkonsistenten Lösungen c_j und b_j ausgehen. Nach (3) ist mit $K \sqrt{\alpha} = y$ und $q \sqrt{\alpha} = z$:

$$c_j(y) = z(y) \left[\frac{1}{4} \int_0^{2y} b_j(z) z^3 dz - V \alpha l_g e F_j' y^3 - \frac{1}{V \alpha} \frac{\hbar^2 l_g}{2 m^* T} \frac{\partial T}{\partial x_j} y^5 \right] \\ \mp \gamma \bar{z}(y) \left[\frac{1}{4} \int_0^{2y} b_j(z) z^3 dz - V \alpha l_g e F_{j \pm 1} y^3 - \frac{1}{V \alpha} \frac{\hbar^2 l_g}{2 m^* T} \frac{\partial T}{\partial x_{j \pm 1}} y^5 \right], \quad (8a)$$

$$b_j(z) = \left(\frac{2z}{\lambda} \int_{z/2}^{\infty} e^{-y^2} c_j(y) y dy \right. - \left. \frac{\hbar u_0 l^{(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) / \left(\frac{2z}{\lambda} \int_{z/2}^{\infty} e^{-y^2} y dy + 1 \right). \quad (8b)$$

Zur Abkürzung ist gesetzt:

$$z(y) = \frac{y^4 + \beta^2}{(y^4 + \beta^2)^2 + \gamma^2 y^6}; \quad \bar{z}(y) = \frac{y^3}{(y^4 + \beta^2)^2 + \gamma^2 y^6}.$$

Der Parameter $\beta^2 = 6 \mu_g / \mu_i$ gibt den relativen Einfluß der beiden Streuprozesse für die elektrischen Ladungsträger an, der Parameter γ enthält die magnetische Feldstärke H [Gauß]: $\gamma = 3\sqrt{\pi}/4 \cdot 10^{-8} \mu_g H$. Den Kopplungsparameter

$$\lambda = \frac{l_g}{l^{(1)}} \frac{2 k T \sqrt{\alpha}}{\hbar u_0} \exp(-\zeta/k T)$$

haben wir für n-Ge, n-Si und n-InSb berechnet. Es ist z. B. für n-Ge: $\lambda \sim 3,3 \cdot 10^{13} T/n l^{(1)}$ (n = Elektro-

nenkonzentration). Als Funktion der Temperatur hat λ ein Minimum, wenn $l^{(1)}$ in die Größe der Querdimensionen des Kristalles kommt. Das ist etwa im Temperaturbereich des flüssigen Wasserstoffs der Fall. Bei $20^\circ K$ ist mit $l^{(1)} = 0,1 \text{ cm}$ $\lambda > 1$, wenn $n < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ist. Die Entartungskonzentration im n-Ge beträgt bei dieser Temperatur $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Beschränken wir uns auf Halbleiter, in denen die Konzentration der freien Ladungsträger um eine Größenordnung unter der Entartungskonzentration liegt, so ist für die kovalenten Halbleiter Ge, Si und InSb sicher $\lambda \lesssim 1$. Dann können wir die Störfunktionen $b_j(q)$ der thermischen Gitterwellen nach $1/\lambda$ entwickeln und finden mit (8 a, b) :

$$b_j(z) = - \frac{\hbar u_0 l^{(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} \left[1 + \sum_{r=1}^{\infty} \left(-\frac{z}{\lambda} \right)^r \exp\left(-\nu \frac{z^2}{4}\right) \right] \\ - 2 \exp\left(\frac{z^2}{4}\right) \int_{z/2}^{\infty} \exp(-y^2) c_j(y) y dy \sum_{r=1}^{\infty} \left(-\frac{z}{\lambda} \right)^r \exp\left(-\nu \frac{z^2}{4}\right), \quad (8c)$$

$$c_j(y) = -z(y) \left\{ V \alpha l_g e F_j' y^3 + \frac{\hbar u_0 l^{(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} y^4 + \frac{1}{V \alpha} \frac{\hbar^2 l_g}{2 m^* T} \frac{\partial T}{\partial x_j} y^5 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_0^{2y} \left[\exp\left(\frac{z^2}{4}\right) \int_{z/2}^{\infty} \exp(-y^2) c_j(y) y dy + \frac{1}{2} \frac{\hbar u_0 l^{(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right] \left[\sum_{r=1}^{\infty} \left(-\frac{z}{\lambda} \right)^r \exp\left(-\nu \frac{z^2}{4}\right) \right] z^3 dz \right\} \\ \pm \gamma \bar{z}(y) \left\{ V \alpha l_g e F_{j \pm 1} y^3 + \frac{\hbar u_0 l^{(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_{j \pm 1}} y^4 + \frac{1}{V \alpha} \frac{\hbar^2 l_g}{2 m^* T} \frac{\partial T}{\partial x_{j \pm 1}} y^5 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_0^{2y} \left[\exp\left(\frac{z^2}{4}\right) \int_{z/2}^{\infty} \exp(-y^2) c_{j \pm 1}(y) y dy + \frac{1}{2} \frac{\hbar u_0 l^{(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_{j \pm 1}} \right] \left[\sum_{r=1}^{\infty} \left(-\frac{z}{\lambda} \right)^r \exp\left(-\nu \frac{z^2}{4}\right) \right] z^3 dz \right\}. \quad (8d)$$

Diese Darstellungen der Störfunktionen c_j und b_j , die unter den eingangs genannten Voraussetzungen für $\lambda > (2/e)^{1/2}$ in Strenge gültig sind, erlauben eine einfache physikalische Deutung der einzelnen Terme. In (8c) entspricht der erste Term von b_j einer Abweichung der Gitterwellen vom Gleichgewicht, wie sie in einem Isolator im stationären Zustand vorhanden wäre. Der zweite und dritte Term reduzieren diese Abweichung durch Berücksichtigung der Streuung von thermischen Gitterschwingungen an Elektronen. Beide Terme verschwinden im $\lim \lambda \rightarrow \infty$, d. h. die Wechselwirkung Phononen – Elektronen hat keinen Einfluß

auf die $b_j(z)$. Es gibt noch einen zweiten Fall, in dem die b_j nicht von den elektronischen Störfunktionen c_j abhängen. Dieses ist der Grenzfall $\gamma \rightarrow \infty$ (starke magnetische Felder). Dann verschwinden die c_j , sofern kein elektrischer Strom fließt. Aus diesem Grund sind auch hier, in gewisser Analogie zur Theorie der isothermen galvanomagnetischen Effekte die Lösungen der statistischen Fundamentalgleichungen in sehr starken magnetischen Feldern wesentlich einfacher zu finden als bei mittleren Feldstärken oder im feldfreien Fall $H=0$ (s. Anm.⁹). Im $\lim \gamma \rightarrow \infty$ werden unabhängig von λ die Gln. (8 c, d) entkoppelt, so daß ohne Schwierigkeiten die exakten Beziehungen für die Störfunktionen c_j und b_j errechnet werden können. Indessen ist bei endlichen γ -Werten das Gleichungssystem im allgemeinen nicht exakt auflösbar, so daß man auf Näherungsmethoden angewiesen ist. Eine gute, wenn auch mit einem numerischen Aufwand verknüpfte Näherungsannahme zur Auflösung von (8 c, d) scheint uns, auf die Integralglieder, die $c_j(y)$ enthalten, den ersten Mittelwertsatz anzuwenden:

$$\begin{aligned} & \int_0^y \left[\exp\left(\frac{z^2}{4}\right) \int_{z/2}^{\infty} \exp(-y^2) c_j(y) y dy + \frac{1}{2} \frac{\hbar u_0 l^{(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right] \left[\sum_{r=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{\lambda}\right)^r z^{r+m} \exp\left(-r \frac{z^2}{4}\right) \right] dz \\ & \quad \simeq \sum_{r=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{\lambda}\right)^r l_{r,m}(y) \left[\exp\left(\frac{v+m}{2v}\right) \int_{\sqrt{\frac{v+m}{2v}}}^{\infty} \exp(-y^2) c_j(y) y dy + \frac{1}{2} \frac{\hbar u_0 l^{(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right]. \\ & \quad l_{r,m}(y) = \int_0^y \exp\left(-r \frac{z^2}{4}\right) z^{r+m} dz. \end{aligned} \quad (9)$$

Im Spezialfall $\lim H \rightarrow \infty$ gilt bei beliebigen λ - und β -Werten im stromlosen Fall (9) mit den Gleichheitszeichen. In allen anderen Fällen stellt Gl. (9) eine gute Näherung dar, weil einerseits der erste Faktor unter den Integralen sich nur wenig mit z ändert und andererseits die Summenglieder des zweiten Faktors $z^{m+r} \exp(-r z^2/4)$ ein ausgeprägtes Maximum bei $z = [2(v+m)/r]$ haben.

Zur endgültigen Berechnung der c_j übertragen wir (9) mit $m=3$ auf (8 d) und substituieren zur iterativen Auflösung (8 d) auf der rechten Seite $c_j(y)$ durch $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} c_j(y)$. Die dabei auftretenden Parameterintegrale werden mit $K_r^{(n)}$ bezeichnet:

$$K_r^{(n)} = \exp\left(\frac{r+3}{2r}\right) \int_{\sqrt{\frac{r+3}{2r}}}^{\infty} z(y) \exp(-y^2) y^{n+1} dy.$$

Die Integrale $K_r^{(n)}$ enthalten $z(y)$ im Integranden. Wir beschränken uns auf diesen ersten Integrationsprozeß. Er liefert bereits $c_j(y)$ für den interessierenden λ -Bereich mit guter Genauigkeit, weil für $\lambda > 1$ die Glieder unter der Summe wesentlich kleiner sind als die entsprechenden Driftglieder in der Störfunktion nullter Näherung $\lim c_j(y)$. In dieser Störfunktion nullter Näherung ist bereits der Einfluß der Isolator-Abweichung der Gitterwellen vom Gleichgewicht



Abb. 1. Schematische Darstellung der gestörten Verteilungsfunktion $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} f(\mathbf{k})$ ——— für $H=0$, \dots für $H \neq 0$.

berücksichtigt [s. (8 d)]. Die gestörte Verteilungsfunktion der Elektronen $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} f(\mathbf{k})$ ist für $H=0$ schematisch in Abb. 1 dargestellt. Das Thermokraftfeld und der Temperaturgradient ($\partial T/\partial x_1$) treiben die Elektronen in entgegengesetzte Richtungen. Bei kleinen K -Werten resultiert eine Verschiebung der ungestörten

⁹ L. GOLD u. L. M. ROTH, Phys. Rev. **103**, 61 [1956] (Halbleiter); M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. **38**, 183 [1940] (Metalle).

Verteilungsfunktion f_0 nach positiven K_1 -Werten, weil der Einfluß des elektrischen Feldes überwiegt. Bei großen K -Werten verursacht der Temperaturgradient eine Verschiebung von f_0 nach negativen K_1 -Werten.

II. Transversale Thermokraftänderung und Ettingshausen–Nernst-Koeffizient

Die Forderung, daß die Komponenten des elektrischen Stromes:

$$i_j = \frac{2}{3\pi^2} \frac{e}{\hbar \alpha^{3/2}} \int_0^\infty f_0(y) c_j(y) y^4 dy \quad (10)$$

verschwinden, liefert zwei Gleichungen für die Feldstärkekomponenten F'_j des elektrischen Feldes:

$$\begin{aligned} -F'_j(K_0^{(6)} - S_1) \pm \gamma F'_{j \pm 1}(K_0^{(6)} - \bar{S}_1) &= \frac{\partial T}{\partial x_j} \left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{u_0 l^{(1)}}{T \mu_g} (K_0^{(7)} - S_2) + \frac{k}{e} (K_0^{(8)} - S_3) \right] \\ &\mp \gamma \frac{\partial T}{\partial x_{j \pm 1}} \left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{u_0 l^{(1)}}{T \mu_g} (K_0^{(7)} - S_2) + \frac{k}{e} (K_0^{(8)} - S_3) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Die Integrale $K_0^{(n)}$ haben denselben Integranden wie $K_\nu^{(n)}$, nur haben die untere Grenze und der Exponent des Exponential-Faktors den Wert Null. Die S_n und \bar{S}_n stellen Symbole der folgenden Summen von $\nu = 1$ bis ∞ dar:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{2} \sum \left(-\frac{1}{\lambda} \right)^{\nu} (K_\nu^{(3)} L_\nu - \gamma^2 \bar{K}_\nu^{(3)} \bar{L}_\nu), \\ S_2 &= \frac{1}{2} \sum \left(-\frac{1}{\lambda} \right)^{\nu} [(K_\nu^{(4)} - \frac{1}{2}) - \gamma^2 \bar{K}_\nu^{(4)} \bar{L}_\nu], \\ S_3 &= \frac{1}{2} \sum \left(-\frac{1}{\lambda} \right)^{\nu} (K_\nu^{(5)} L_\nu - \gamma^2 \bar{K}_\nu^{(5)} \bar{L}_\nu), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{2} \sum \left(-\frac{1}{\lambda} \right)^{\nu} (K_\nu^{(3)} L_\nu + \bar{K}_\nu^{(3)} \bar{L}_\nu), \\ S_2 &= \frac{1}{2} \sum \left(-\frac{1}{\lambda} \right)^{\nu} [(K_\nu^{(4)} - \frac{1}{2}) L_\nu + \bar{K}_\nu^{(4)} \bar{L}_\nu], \\ S_3 &= \frac{1}{2} \sum \left(-\frac{1}{\lambda} \right)^{\nu} (K_\nu^{(5)} L_\nu + \bar{K}_\nu^{(5)} \bar{L}_\nu). \end{aligned}$$

Durch die Summen S_n und \bar{S}_n wird der Einfluß der Phononen–Elektronen-Stöße auf die Abweichung der Gitterwellen vom Gleichgewicht berücksichtigt. In den Summengliedern sind Integrale L_ν enthalten, die auf die Bildung der Stromkomponenten nach (10) zurückgehen:

$$L_\nu = \int_0^\infty z(y) l_{\nu,3}(y) \exp(-y^2) y^4 dy.$$

Die \bar{L}_ν enthalten $\bar{z}(y)$ im Integranden.

Die Auflösung der Gln. (11) nach den Komponenten F'_1 und F'_2 des elektrischen Feldes ergibt die gesuchten Größen. Die absolute Thermokraft Q und der ETTINGSHAUSEN–NERNST-Koeffizient B sind definiert durch:

$$-\frac{\left(F'_1 - \frac{\zeta}{eT} \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)}{\frac{\partial T}{\partial x_1}} = Q; \quad -\frac{\left(F'_2 - \frac{\zeta}{eT} \frac{\partial T}{\partial x_2} \right)}{\frac{H}{c} \frac{\partial T}{\partial x_1}} = B. \quad (12)$$

Die Definition des ETTINGSHAUSEN–NERNST-Koeffizienten ist in der Literatur hinsichtlich der Vorzeichenvereinbarung nicht einheitlich. Wir haben uns WILSON¹⁰ angeschlossen.

¹⁰ A. H. WILSON, The Theory of Metals, Cambridge 1953.

Bevor die Effekte im einzelnen untersucht werden, erscheint es zweckmäßig, den Unterschied zwischen adiabatischen und isothermen Effekten zu diskutieren. Die adiabatischen Effekte treten auf, wenn kein Wärmestrom in x_2 -Richtung (quer zum Kristallstab) fließt, während bei den isothermen Effekten in x_2 -Richtung kein Temperaturgefälle vorhanden ist. Gemessen werden Q und B im allgemeinen unter Versuchsbedingungen, bei denen sich der Kristallstab im Hochvakuum befindet, so daß man wegen der kleinen Wärmeableitung im Hochvakuum die adiabatischen Effekte mißt. An Hand der Gln. (11) kann sofort eine allgemeine Symmetriebeziehung für den Zusammenhang zwischen adiabatischen (Index a) und isothermen (Index i) Effekten hergeleitet werden:

$$\begin{aligned} Q_a &= Q_i - B_i \frac{H}{c} \frac{\partial T}{\partial x_2} / \frac{\partial T}{\partial x_1}, \\ B_a &= B_i + Q_i \frac{H}{c} \frac{\partial T}{\partial x_2} / \frac{\partial T}{\partial x_1}. \end{aligned} \quad (13)$$

Danach braucht man nicht zwischen adiabatischen und isothermen Effekten zu unterscheiden, wenn $(\partial T / \partial x_2) / (\partial T / \partial x_1) \ll 1$ ist. Wie später bei der Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Halbleitern gezeigt wird, ist zur Erfüllung dieser Ungleichung

nicht allein die Forderung hinreichend, daß der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit klein gegenüber der Isolator-Gitterleitfähigkeit ist¹¹. Eine weitere notwendige Voraussetzung dafür, daß das Temperaturgefälle quer zum Stab klein ist gegenüber demjenigen parallel zum Stab, ist, daß die Gitterleitfähigkeit nicht wesentlich durch die Streuung der thermischen Gitterwellen an freien Ladungsträgern reduziert wird. Das trifft bei tiefen Temperaturen nur für sehr reine Halbleiter zu¹².

Bemerkt sei noch, daß sich als Folge der Voraussetzung isotroper Halbleiter keine Umkehreffekte im Magnetfeld ergeben. In kristallinen, insbesondere in nicht kubisch kristallisierenden Substanzen sind im allgemeinen bei Berücksichtigung der Stoßzeit-

und Bindungs-Anisotropie nach eingehenden Untersuchungen von KOHLER¹³ über die isothermen und adiabatischen thermomagnetischen Effekte von Metallen Umkehreffekte zu erwarten.

Im folgenden beschränken wir uns auf die Diskussion der isothermen Effekte, die entsprechenden adiabatischen Größen können nach (13) leicht ermittelt werden. Wir beginnen mit dem einfachen Grenzfall $\lambda \rightarrow \infty$.

1. Die thermomagnetischen Effekte im $\lim \lambda = \infty$

In diesem Grenzfall vereinfachen sich die Gln.(11) für die F_j' erheblich, weil die Summen-Terme fortfallen. Mit (12) sind die isothermen Größen gegeben durch:

$$Q_i = Q_{i,e} + Q_{i,g} = \frac{\zeta}{eT} - \frac{1}{N} \left\{ \frac{k}{e} (K_0^{(8)} K_0^{(6)} + \gamma^2 K_0^{(8)} K_0^{(6)}) + \frac{4u_0 l^{(1)}}{3\sqrt{\pi T \mu_g}} (K_0^{(6)} K_0^{(7)} + \gamma^2 K_0^{(6)} K_0^{(7)}) \right\}, \quad (14)$$

$$B_i = B_{i,e} + B_{i,g} = - \frac{3\sqrt{\pi} \mu_g}{4} \left\{ \frac{k}{e} (K_0^{(8)} K_0^{(6)} - K_0^{(8)} K_0^{(6)}) + \frac{4u_0 l^{(1)}}{3\sqrt{\pi T \mu_g}} (K_0^{(7)} K_0^{(6)} - K_0^{(7)} K_0^{(6)}) \right\}.$$

Dabei ist der Nenner $N = (K_0^{(6)})^2 + \gamma^2 (K_0^{(6)})^2$. Die in Strenge gültige Zerlegung der Effekte im $\lim \lambda = \infty$ in einen elektronischen und einen Gitter-Anteil hat eine einfache physikalische Bedeutung. Die elektrischen Felder, die von der Driftbewegung der Ladungsträger einerseits und von dem Einfluß des „phonon-drag“ auf die Ladungsträger andererseits herrühren, superponieren sich unabhängig voneinander. Der Kopplungsparameter λ ist in (11) nicht enthalten, so daß nach (8) der Leitungsmechanismus ausschließlich durch die Driftterme bestimmt wird.

$$\begin{aligned} \beta \rightarrow 0 \quad & Q_{i,e} = \frac{\zeta}{eT} - 2 \frac{k}{e} \left[1 + \frac{\gamma^2}{2} \left(1 - \frac{\pi}{8} \right) \right], \\ & B_{i,e} = - \frac{3\pi}{16} \frac{k}{e} \mu_g \left[1 + \gamma^2 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) \right], \\ \beta \rightarrow \infty \quad & Q_{i,e} = \frac{\zeta}{eT} - 4 \frac{k}{e} \left[1 + \left(\frac{\gamma_i}{6} \right)^2 \frac{1}{8} \left(3 \frac{\Gamma(11/2)^2}{\Gamma(4)^2} - \Gamma(7) \right) \right], \\ & B_{i,e} = \frac{945\pi}{1024} \frac{k}{e} \mu_i \left[1 - \left(\frac{\gamma_i}{6} \right)^2 \left(\frac{\Gamma(11/2)^2}{\Gamma(4)^2} + 3 \frac{\Gamma(17/2)}{\Gamma(11/2)} - \frac{\Gamma(7)}{2} \right) \right], \end{aligned} \quad (14a)$$

¹¹ Eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Untersuchungen über thermomagnetische Effekte an Halbleitern findet man bei O. MADELUNG, Handb. d. Physik, Bd. 22, Berlin 1957.

¹² In gedopten Ge- und Si-Einkristallen beeinflussen nach experimentellen und theoretischen Untersuchungen von CARRUTHERS, GEBALLE, ROSENBERG und ZIMAN (Proc. Roy. Soc., Lond. **238**, 502 [1957]) auch die gebundenen Ladungsträger die Wärmeleitfähigkeit qualitativ in demselben Sinne wie freie Ladungsträger. Das gilt auch für den Bereich der Störbandleitung, in dem nach der klassischen Vorstellung alle Ladungsträger an Donatoren und Akzeptoren gebunden sind. Seitdem von HUNG und GLIESSMANN

(Phys. Rev. **79**, 726 [1950]) sowie FRITZSCHE und LARK-HOROVITZ (Physica **20**, 834 [1954]) bei Temperaturen des flüssigen Heliums noch ein „normales“ Leitfähigkeitsverhalten (elektrische Leitfähigkeit, HALL-Effekt usw.) beobachtet worden ist, nimmt man — in Übereinstimmung mit quantenmechanischen Vorstellungen — an, daß die Ladungsträger im Störband eine endliche Beweglichkeit haben. Danach ist auch eine endliche Thermokraft zu erwarten, und wegen des großen Streuquerschnittes der Ladungsträger für die thermischen Gitterschwingungen sollte nach (25) ein deutlicher Unterschied zwischen adiabatischen und isothermen Effekten zu messen sein.

¹³ M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. **40**, 601 [1941].

für starke magnetische Felder, $\gamma^2 \gg 1$:

$$\begin{aligned} \lim_{\gamma \rightarrow \infty} Q_{i,e} &= \frac{\xi}{eT} - \frac{5}{2} \frac{k}{e}, \\ \beta \text{ beliebig} \quad \lim_{\gamma \rightarrow \infty} B_{i,e} &= 0. \end{aligned} \quad (14 \text{ b})$$

Nach (14 a, b) hängt das Vorzeichen der Thermokraftänderung im Magnetfeld vom relativen Einfluß der einzelnen Streuprozesse ab. Dasselbe gilt für den ETTINGSHAUSEN–NERNST-Koeffizienten im $\lim H = 0$. Das Ergebnis (14 b), wonach in starken Feldern der elektronische Anteil des ETTINGSHAUSEN–NERNST-Koeffizienten gegen null geht, ist nicht auf diesen Spezialfall beschränkt. Es gilt unabhängig vom Streumechanismus der Elektronen und Phononen auch für den gesamten ETTINGSHAUSEN–NERNST-Koeffizienten [s. auch (14 d)]. Dieses Resultat entspricht der allgemeinen Aussage der Theorie der galvanomagnetischen Effekte über den HALL-Koeffizienten R . Danach gilt unabhängig vom Streumechanismus, vom Entartungsgrad und von der speziellen Energiebandanisotropie¹⁴:

$$\lim_{\gamma \rightarrow \infty} R = \frac{1}{n e c}.$$

b) Die Gitter-Anteile $Q_{i,g}$ und $B_{i,g}$

Die Gitter-Anteile der thermomagnetischen Effekte sind nach (14) nur dann von null verschieden, wenn die thermischen Gitterschwingungen nicht im Gleichgewicht sind. Nur dann wird die mittlere Phononenweglänge $l^{(1)}(T) \neq 0$. Bei endlicher Phononenweglänge $l^{(1)}$ ist der Grenzübergang $\lambda \sim 1/n l^{(1)} \rightarrow \infty$ mit dem Grenzübergang $n \rightarrow 0$ verknüpft. Die Ergebnisse für $Q_{i,g}$ und $B_{i,g}$, die unter der Voraussetzung $\lambda \rightarrow \infty$ berechnet worden sind, dürfen daher nur auf sehr reine Halbleiter angewandt werden. Das nahezu isotrope p-Germanium erlaubt die Anwendung der Grenzwerte (14) von $B_{i,g}$ und $Q_{i,g}$ zur Diskussion von experimentellen Ergebnissen, wenn die Störstellenkonzentration kleiner als 10^{14} cm^{-3} ist. Dann werden herunter bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs die Ladungsträger fast ausschließlich an den thermischen Gitterschwingungen gestreut¹⁵. Daher interessieren die Effekte im $\lim \lambda = \infty$ nur für $\beta \approx 0$. Mit $\beta = 0$ liefert die Entwicklung der Parameterintegrale

für schwache magnetische Felder, $\gamma^2 \ll 1$:

$$\begin{aligned} Q_{i,g} &= -\frac{u_0 l^{(1)}}{T \mu_g} \left[1 + \gamma^2 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) \right], \\ B_{i,g} &= -\left(\frac{3\pi}{8} - 1 \right) \frac{u_0 l^{(1)}}{T} \left[1 + \gamma^2 \left(\frac{11\pi - 32}{3\pi - 8} - \frac{\pi}{4} \right) \right], \end{aligned} \quad (14 \text{ c})$$

für starke magnetische Felder, $\gamma^2 \gg 1$:

$$\begin{aligned} \lim_{\gamma \rightarrow \infty} Q_{i,g} &= \frac{32}{9\pi} \frac{u_0 l^{(1)}}{T \mu_g}, \\ \lim_{\gamma \rightarrow \infty} B_{i,g} &= 0. \end{aligned} \quad (14 \text{ d})$$

In schwachen Feldern haben $Q_{i,g}$ und $B_{i,g}$ dasselbe Vorzeichen wie die entsprechenden elektronischen Anteile $Q_{i,e}$ und $B_{i,e}$. In starken Feldern beträgt die maximale Thermokraftänderung 13,2%. Dieses Ergebnis für die Thermokraft in starken Feldern stimmt genau mit den Werten überein, den DORN⁵ mit dem verallgemeinerten KOHLERSchen Variationsprinzip in erster Näherung für den feldfreien Fall erhält.

2. Die thermomagnetischen Effekte für $\lambda \gtrsim 1$.

Im oben diskutierten Grenzfall $\lambda \rightarrow \infty$ ist für die Abweichung $b_j(q)$ der Gitterwellen vom Gleichgewicht nur die mittlere Phononenweglänge $l^{(1)}$ und der Temperaturgradient maßgebend. Der Einfluß von Phononen – Elektronen-Stößen auf b_j wurde als vernachlässigbar klein angesehen. Bei höheren Temperaturen ist in nicht entarteten Halbleitern wie Ge und Si oberhalb $\sim 150^\circ\text{K}$ diese Vernachlässigung erlaubt, weil dann die mittlere Phononenweglänge $l^{(1)}$ hinreichend klein ist ($< 10^{-3} \text{ cm}$). Nach tiefen Temperaturen wird die Phononen – Phononen-Kopplung schwächer, $l^{(1)}$ nimmt zu, weil die Anharmonizitäten der Gitterkräfte geringer werden. Das hat zur Folge, daß die Streuung von thermischen Gitterschwingungen an den elektrischen Ladungsträgern mitbestimmend für die b_j wird. Bei nicht zu hohen Ladungsträgerkonzentrationen berücksichtigen die Summen über $1/\lambda$ in (8c, d) die durch Stoßprozesse Phononen – Elektronen induzierte Abweichung der Gitterwellen vom Gleichgewicht. Der entsprechende Einfluß auf die thermomagnetischen Effekte geht aus (14) hervor, wenn von den K_0^n jeweils die Summen S_{n-5} subtrahiert werden [s. Gln. (11)]. So erhält man z. B. für den Gitteranteil der isothermen Thermokraft:

¹⁴ J. A. SWANSON, Phys. Rev. **99**, 1799 [1955] (Halbleiter); M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. **5**, 99 [1950] (Metalle).

¹⁵ H. SCHULTZ, Intern. Kolloquium über Halbleiter und Phosphore, Garmisch-Partenkirchen 1956.

$$Q_{i,g} = - \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{u_0 l^{(1)} (K_0^{(6)} - S_1) (K_0^{(7)} - S_2) + \gamma^2 (K_0^{(6)} - S_1) (K_0^{(7)} - S_2)}{T \mu_g (K_0^{(6)} - S_1)^2 + \gamma^2 (K_0^{(6)} - S_2)^2}. \quad (15)$$

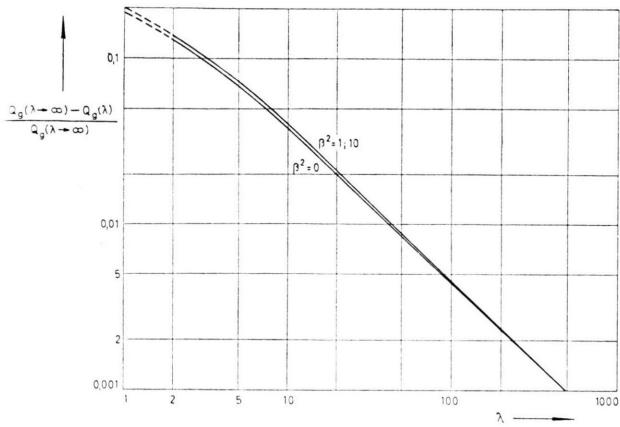


Abb. 2. Der Gitteranteil der Thermokraft für $H=0$ in Abhängigkeit von dem Kopplungsparameter

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

Mit $Q_g^* = \frac{u_0 l^{(1)}}{T \mu_g}$ ist:

$Q_g(\lambda \rightarrow \infty)$	1	1,010	1,136	1,251	1,286
Q_g^*					
β^2	0	0,01	1	6	10

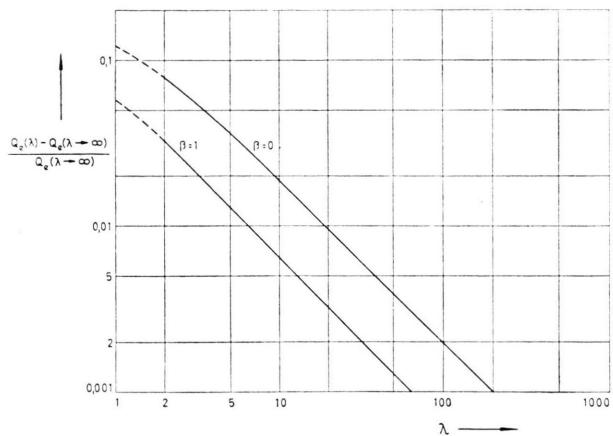


Abb. 3. Der elektronische Anteil der Thermokraft für $H=0$ in Abhängigkeit von λ (s. Abb. 2). Es ist:

$Q_e - \zeta/eT$	2	2,030	2,470	2,951	3,111
β^2	0	0,01	1	6	10

Für $\beta^2 \geq 10$ ist $\frac{Q_e(\lambda)}{Q_e(\lambda \rightarrow \infty)} - 1 < 10^{-3}$ für $\lambda > 1$.

Einen entsprechenden Ausdruck liefert (9) für $Q_{i,e}$. Beide Größen sind durch den Parameter λ gekoppelt, also nicht unabhängig voneinander. Dasselbe gilt für den elektronischen und den Gitteranteil des ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizienten.

Die Ergebnisse für den feldstärkefreien Fall $H=0$ sind in Abb. 2 und 3 dargestellt. Der Verlauf $Q_g(\lambda)$ – mit abnehmendem λ wird der Gitteranteil der Thermokraft kleiner – ist in qualitativer Übereinstimmung mit unserem ersten Ergebnis (s. Anm. 7, S. 420). Der quantitative Unterschied ist dadurch verursacht, daß in der ersten Arbeit der Einfluß überschätzt worden ist, den die Streuung von Phononen an freien Elektronen auf $b_1(q)$ hat.

Für $H \neq 0$ sind die Ergebnisse in den Abb. 4 und 5 dargestellt. Zur Berechnung der Feldstärkeabhängigkeit von Q_i und B_i wurden für $\lambda \geq 2$ im allgemeinen die drei ersten Summenglieder berücksichtigt. Die Reihen konvergieren schneller als die geometrische Reihe für $-1/\lambda$, weil die entsprechenden Faktoren mit wachsendem Summationsindex v stark abnehmen¹⁶. Wir haben die Effekte für drei β^2 -Werte untersucht.

Bei alleiniger Streuung der Elektronen an den thermischen Gitterschwingungen, $\beta^2 = 0$, sind die Themokräfteänderungen positiv und monotone Funktionen von H . Je größer der Kopplungsparameter λ ist, desto stärker reduzieren die Stoßprozesse Phononen-Elektronen im Magnetfeld die Störfunktionen b_j und desto weniger ändert sich daher der Gitteranteil der Thermokraft mit H . Das Produkt vom ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizient und magnetischer Feldstärke hat für beide Anteile ein ausgeprägtes Maximum bei $10^{-8} \mu_g H \simeq 1$. Nach höheren Feldstärken geht $B_i \times H$ asymptotisch gegen null (s. Anm. 4, Manuskript S. 70).

Unterliegen die Ladungsträger beiden Streumechanismen gleichzeitig, $\beta^2 = 1$, so ist im allgemeinen ein Vorzeichenwechsel der Effekte im Magnetfeld zu erwarten. Die Änderung der beiden Thermokraft-

¹⁶ Die Parameterintegrale $K_0^{(n)}$ und $K_v^{(n)}$ ($v=1, 2, 3$) wurden für $n=0$ bis 10 , $\beta^2=0, 1, 10$ und $\gamma=0, \frac{1}{2}, 1, 2, 4, 6, 10$ an einer programmgesteuerten elektronischen Ziffernmaschine (PERM München) berechnet. Die $K^{(n)}$ hängen linear von den $\bar{K}^{(n)}$ ab, z. B. ist $K_0^{(n)} = \bar{K}_0^{(n+1)} + \beta^2 K_0^{(n-3)}$. Das Entsprechende gilt für die L_v und \bar{L}_v , die ebenfalls numerisch berechnet worden sind.

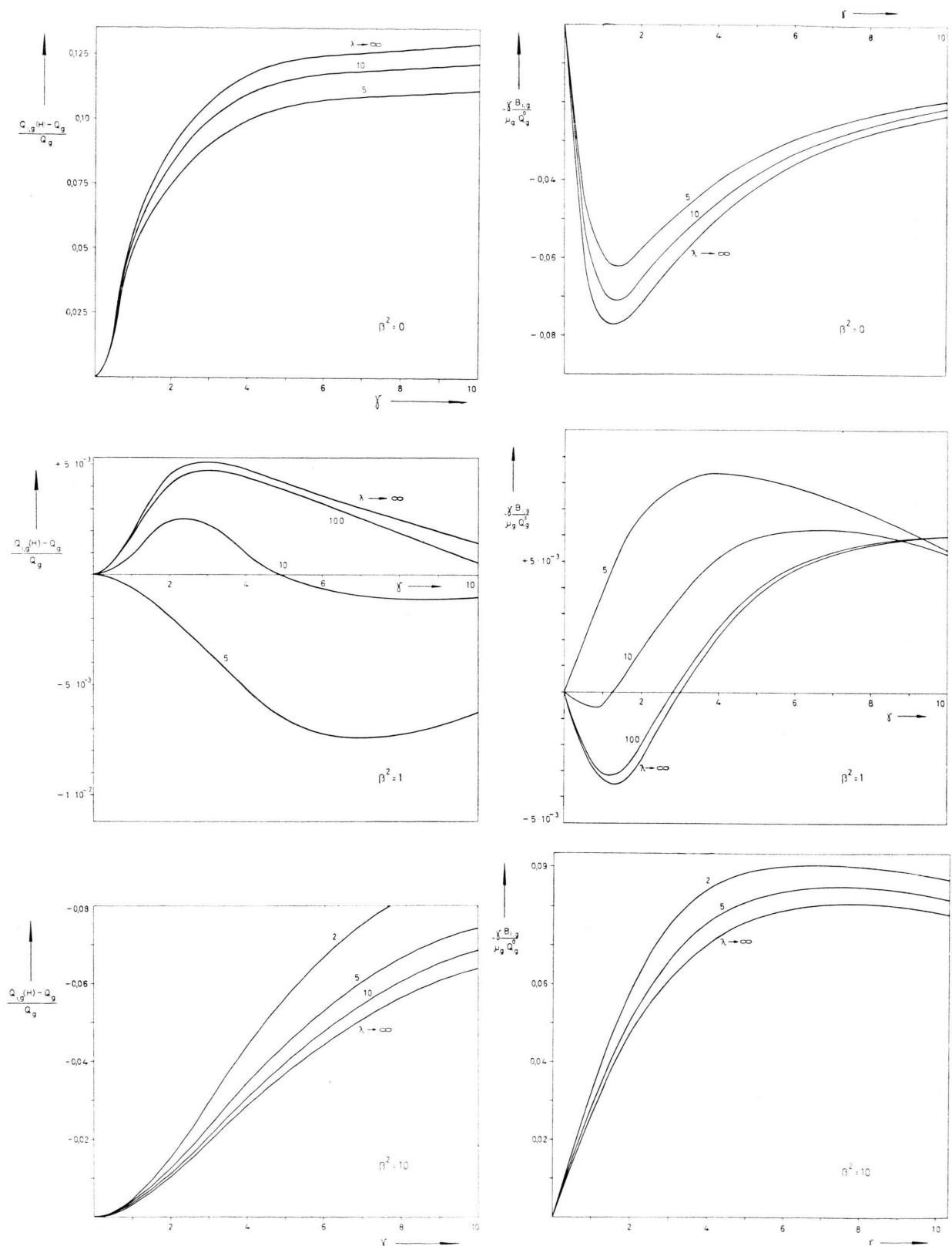


Abb. 4. Der Gitteranteil von Thermokraftänderung $\frac{Q_{i,g}(H) - Q_g}{Q_g}$ und ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizient $\frac{\gamma B_{i,g}}{\mu_g Q_g^0}$ als Funktion der magnetischen Feldstärke, $\gamma = 3\sqrt{\pi}/4 \cdot 10^{-8} \mu_g H$ (μ_g in $\text{cm}^2/\text{Volt sec}$, H in Gauß), für $\beta^2 = 6 (\mu_g/\mu_i) = 0, 1$ und 10 . Bezuglich λ s. Abb. 2.

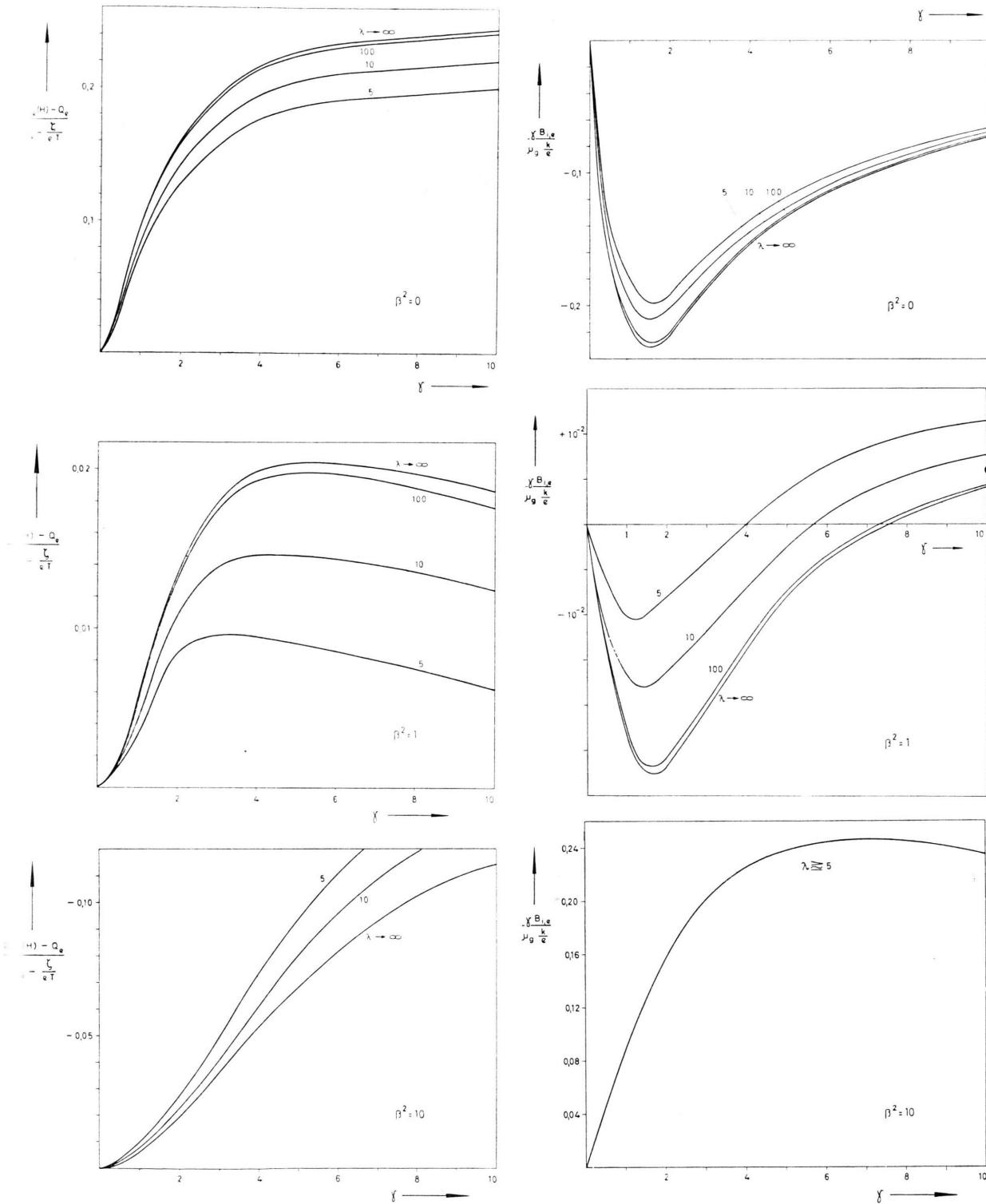


Abb. 5. Der elektronische Anteil von Thermokraftänderung $\frac{Q_{i,e}(H) - Q_e}{Q_e - \zeta/e T}$ und Ettingshausen-Nernst-Koeffizient $\frac{\gamma B_{i,e}}{\mu_g(k/e)}$ als Funktion der magnetischen Feldstärke. Bezüglich γ , β^2 und λ s. Abb. 2 und 4.

anteile mit der magnetischen Feldstärke kann in diesem Fall Extrem-Werte aufweisen. Die Feldstärke-abhängigkeit von $B_{i,g} \times H$ und $B_{i,e} \times H$ hat ein Minimum vor und ein Maximum nach dem Null-Durchgang (nicht zu stark dotierte Halbleiter). Die Vorzeichenwechsel der Effekte verschieben sich mit zunehmendem Anteil der Störstellenstreuung nach kleineren magnetischen Feldstärken.

Überwiegt die Streuung der Ladungsträger an ionisierten Störatomen, $\beta^2 = 10$, so haben sowohl die Thermokraftänderungen als auch die ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizienten das entgegengesetzte Vorzeichen wie bei hohen Temperaturen. Die Thermokräfte $Q_{i,g}$ und $Q_{i,e}$ nehmen mit zunehmender Feldstärke ab, weil im Magnetfeld der Einfluß der Störstellenstreuung auf den Leitungsmechanismus größer ist als im feldfreien Fall.

Für den ETTINGHAUSEN-NERNST-Koeffizienten gilt im allgemeinen, unabhängig von β :

$$B_{i,g} \gg B_{i,e}, \quad \text{wenn } \frac{u_0 l(1)}{T \mu_g} \gg 2 \frac{k}{e}.$$

Zu bemerken ist, daß die qualitativen Ergebnisse auch dann gelten, wenn zur Berechnung des Streuquerschnittes für die Streuung von Elektronen an ionisierten Störatomen ein *abgeschirmtes COULOMB-Potential* angenommen wird. Die Abschirmung reduziert die β^2 -Werte.

3. Vergleich mit der Erfahrung

Bis jetzt liegen nur wenig experimentelle Ergebnisse über die thermomagnetischen Effekte an nicht-

polaren Halbleitern vor. — An einem n-Ge-Einkristall hat STEELE¹⁷ die Thermokraftänderung zwischen Zimmertemperatur und 78 °K gemessen. ERDMANN¹⁸ hat in einer ausführlichen Arbeit die Thermokraftänderung von n- und p-leitenden Ge-Einkristallen zwischen 20 °K und 90 °K untersucht. Danach zeigt n-Ge eine starke Anisotropie der Effekte im Magnetfeld, während die Thermokraftänderung des p-Ge nahezu isotrop ist. Der ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizient einer p-Ge-Probe wurde von HERRING und GEBALLE¹⁹ in Abhängigkeit von H und T gemessen *. Wegen der anisotropen Energiebandstruktur des n-Ge ist ein Vergleich mit der Erfahrung nur für p-leitende Kristalle sinnvoll²⁰.

In Abb. 6 ist die von ERDMANN bei 80 °K gemessene Thermokraftänderung eines reinen p-Ge-Einkristalles aufgetragen. Während sich die mit $\beta^2 = 0$ berechnete Thermokraftänderung in starken Feldern nur wenig von der gemessenen unterscheidet, liegt in schwachen Feldern eine deutliche Diskrepanz vor²¹. Sieht man von der geringen Bindungs- und Stoßzeit-anisotropie der Lochelektronen ab, so kommt als Ursache dieser Differenz ein spezieller Zweibandmechanismus in Frage. Der obere Rand des Valenzbandes von Germanium ist entartet, so daß sich bei $K=0$ zwei Bänder berühren. Die entsprechenden scheinbaren Massen sind $m_l = 0,042 \text{ m}$ (leichte Lochelektronen) und $m_s = 0,36 \text{ m}$ (schwere Lochelektronen). Unter der einfachen Annahme, daß die Stromanteile der leichten und schweren Lochelektronen unabhängig voneinander sind, haben WILLARDSON, HARMANN und BEER²² die isothermen galvanomagnetischen

¹⁷ M. C. STEELE, Phys. Rev. **107**, 81 [1957].

¹⁸ J. ERDMANN, Physiker-Tagung, Heidelberg 1957.

¹⁹ C. HERRING u. T. H. GEBALLE, Bull. Amer. Phys. Soc. **1**, 117 [1956]. Bei höheren Temperaturen ($T > 150$ °K) haben BASHIROV und TSIDIL'KOVSKI (J. Techn. Phys. USSR **26**, 2195 [1956]) den ETTINGHAUSEN-NERNST-Koeffizienten an drei n-Ge- und zwei p-Ge-Proben (z. Tl. Einkristalle) gemessen.

* Anm. b. d. Korr.: Ausführliche Meßergebnisse über die Temperatur- und Feldstärke-abhängigkeit des ETTINGHAUSEN-NERNST-Koeffizienten von p-Ge-Einkristallen sind in neuester Zeit von I. V. MOCHAN, I. A. N. OBRATSOV u. T. V. KRYLOV (J. Techn. Phys. USSR **27**, 242 [1957]) publiziert worden. Der beobachtete Vorzeichenwechsel des Effektes verschiebt sich mit abnehmender Meßtemperatur nach kleineren Feldstärken. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

²⁰ Zur Diskussion der experimentellen Ergebnisse von n-Ge und n-Si ist eine Erweiterung unserer Untersuchungen auf anisotrope Halbleiter notwendig. Im $\lim \lambda \rightarrow \infty$ — d. h. die BOLTZMANN-Gleichungen werden entkoppelt — können nach der Methode, die ABELES und MEIBOOM (Phys. Rev. **95**, 31 [1954]) zur Berechnung der galvanomagnetischen Ef-

fekte von n-Ge und n-Si angewandt haben, die entsprechenden Ergebnisse für die thermomagnetischen Effekte ohne Schwierigkeiten gefunden werden. Es ergeben sich für $Q_{i,e}(H)$ und $Q_{i,g}(H)$ bei mittleren Feldstärken ähnliche Symmetrieverhältnisse wie bei den galvanomagnetischen Effekten. In starken magnetischen Feldern sind auch bei Berücksichtigung der Bindungsanisotropie die Effekte isotrop, d. h. die Sättigungswerte der Thermokraftanteile hängen nicht von der Orientierung Kristall-Magnetfeld-Temperaturgradient ab. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit dem experimentellen Befund am n-Ge überein (J. ERDMANN, Dissertation, Braunschweig 1958). Die Ursache dieser Diskrepanz sehen wir wie im Falle der galvanomagnetischen Effekte von n-Ge nicht in der Vernachlässigung der Elektronenbahn-Quantisierung im Leitungsband, sondern in der Stoßzeit-Konzeption $\tau = \tau(E)$.

²¹ Der elektronische Anteil der Thermokraftänderung $\Delta Q_{i,e}/Q_e$ wurde mit $-\zeta/k T = 8$ berechnet. Als Beweglichkeit der Lochelektronen wurde der Wert $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Volt sec}$ zugrunde gelegt.

²² R. K. WILLARDSON, T. C. HARMANN u. A. C. BEER, Phys. Rev. **96**, 1512 [1954].

Effekte berechnet. Sie finden mit $n_l/n_s = 0,02$ und $\mu_{g,l}/\mu_{g,s} = 8$ quantitative Übereinstimmung zwischen der berechneten und der bei höheren Temperaturen gemessenen H -Abhängigkeit des HALL-Koeffizienten.

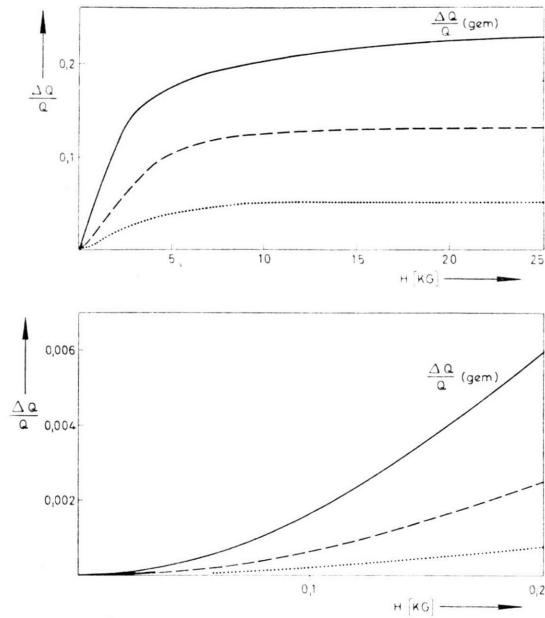


Abb. 6. Vergleich der bei 80°K an einem p-Ge-Einkristall gemessenen und der mit $\beta^2=0$ berechneten Thermokraftänderung für schwache und starke magnetische Felder. elektronischer Anteil, - - - Gitteranteil der berechneten Thermokraftänderung.

Später haben GOLDBERG, ADAMS und DAVIS²³ die Streumechanismen der Lochelektronen genauer untersucht. Die Autoren finden, daß bei 78°K beide Stoßzeiten $\tau_{g,l,s} \sim E^{-1/2}$ sind. Dieses Ergebnis entspricht unserer Voraussetzung $l_g = \text{const}$, die zur Berechnung der gestörten Verteilungsfunktionen f und N gemacht worden ist. Indem wir nach (8 a) zwei Störfunktionen $c_{j,1}$ und $c_{j,s}$ definieren, ist der elektrische Strom gegeben durch:

$$i_j = \frac{2}{3\pi^2} \frac{e}{\hbar} \sum_{k=s,1} \alpha_k^{-3/2} \int_0^\infty f_{0,k}(y) c_{j,k}(y) y^4 dy \quad (j=1,2), \quad (16)$$

$$f_{0,k} = n_k (2\pi\alpha_k)^{3/2} \exp(-y^2).$$

Mit diesem einfachen Modell für den Zweibandmechanismus der Lochelektronen findet man die modifizierten Ergebnisse durch die Substitution:

$$(K_0^{(n)} - S_{n-5}) \rightarrow (K_{0,s}^{(n)} - S_{n-5,s}) + \frac{\sigma_l}{\sigma_s} (K_{0,1}^{(n)} - S_{n-5,1}), \quad (17)$$

$$(K_0^{(n)} - S_{n-5}) \rightarrow (K_{0,s}^{(n)} - S_{n-5,s}) + \frac{\mu_l \sigma_l}{\mu_s \sigma_s} (K_{0,1}^{(n)} - S_{n-5,1}).$$

Der Index s bedeutet z. B., daß in allen Parametern, die von Lochelektronen-Daten abhängen, $m^* = m_s^*$; $\mu_g = \mu_{g,s}$ und $n = n_s$ zu setzen ist.

Zur Diskussion der experimentellen Ergebnisse von ERDMANN bei 80°K können wir uns auf den Grenzfall $\lambda_{l,s} \rightarrow \infty$, $\beta^2 = 0$ beschränken. Dann ist in schwachen Feldern, $\gamma^2 \ll 1$:

$$Q_{i,g} = \frac{u_0 l^{(1)}}{T \mu_g} \left[1 + \gamma_s^2 \left(\frac{1}{3} \frac{1+c}{1+a} + \frac{2}{3} - \frac{\pi}{4} \right) \right],$$

$$B_{i,g} = - \left(\frac{3\pi}{8} - 1 \right) \frac{u_0 l^{(1)}}{T} \left[1 + \gamma_s^2 \left(2 \frac{1+c}{1+a} + \frac{5\pi-16}{3\pi-8} - \frac{\pi}{4} \right) \right]. \quad (18)$$

Dabei ist $a = \frac{\sigma_l}{\sigma_s}$, $c = \frac{\sigma_l \mu_l^2}{\sigma_s \mu_s^2}$.

Ein Vergleich von (14) und (18) zeigt, daß sich für $n_l \neq 0$ (zwei Valenzbänder) die Gitteranteile von Thermokraft und ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizient stärker mit H ändern als für $n_l = 0$ (ein Valenzband). Dasselbe gilt für die elektronischen Anteile. Im Falle des p-Ge ist mit geeigneten Werten von a und c ^{22,23} die Thermokraftänderung in schwachen Feldern um einen Faktor 2 bis 3 größer als für $a=c=0$. Bei mittleren Feldstärken ist der Einfluß der leichten Lochelektronen nicht mehr so groß.

In starken Feldern bestimmen ausschließlich die schweren Lochelektronen die Thermokraftänderung, die Sättigungswerte sind unabhängig von a und c . Daraus schließen wir, daß die in starken Feldern bei 80°K gefundene Differenz zwischen gemessener und berechneter Thermokraftänderung (Abb. 6) durch eine geringe Bindungs- und Stoßzeitanisotropie der schweren p-Elektronen verursacht wird. Damit steht im Einklang, daß am p-Ge eine endliche longitudinale Widerstandsänderung gemessen wird.

Noch empfindlicher als die Thermokraftänderung hängt der ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizient von der Energiebandstruktur und der Stoßzeit ab. Mit dem modifizierten isotropen Modell können die Meß-

²³ C. GOLDBERG, E. N. ADAMS u. E. DAVIS, Phys. Rev. **99**, 623 [1955] und nach freundlicher privater Mitteilung.

ergebnisse am p-Ge von HERRING und GEBALLE in schwachen Feldern gedeutet werden. Die Lage der beobachteten Minima von $B(H, T = \text{const})$ sollte weiteren Aufschluß über die Parameter a und c liefern. Der schon bei 103 °K beobachtete Vorzeichenwechsel von B kann im Rahmen eines isotropen Ein- oder Mehrbändermodells nur durch den Einfluß der Störstellenstreuung, d. h. $\beta^2 \neq 0$, erklärt werden. Im anderen Fall, $\beta^2 = 0$, kann man im $\lim \lambda = \infty$ an Hand der SCHWARZSCHEN *Ungleichheit*

$$\left(\int_0^\infty h g \, dy \right)^2 \leq \left(\int_0^\infty h^2 \, dy \right) \left(\int_0^\infty g^2 \, dy \right)$$

und (14), (17) leicht zeigen, daß bei beliebigen $\gamma_{s,1}$ -Werten

$$w_j = w_{j,e} + w_{j,g} = \frac{1}{6\pi^2 m^* \alpha^{5/2}} \left[2 \int_0^\infty f_0(y) c_j(y) y^6 \, dy + \frac{m^* u_0^2}{k T} \int_0^{z_{\max}} F(z) b_j'(z) \, dz \right], \quad (19)$$

$$F(z) = z^4 / (e^{\hbar u_0 z / V \alpha k T} - 1) (1 - e^{-\hbar u_0 z / V \alpha k T}).$$

$b_j'(z)$ ist der Störanteil von N für $z < z_{\max} = \frac{k \Theta \sqrt{\alpha}}{\hbar u_0}$ und geht bei kleinen Ausbreitungsvektoren q in $b_j(z)$ über. Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich im Rahmen unserer Näherung ($\lambda \gtrsim 1$) aus einem elektronischen und einem Gitteranteil zusammen, die im allgemeinen durch den Kopplungsparameter λ miteinander verknüpft sind. Nur im $\lim \lambda = \infty$ sind $w_{j,e}$ und $w_{j,g}$ unabhängig voneinander. Der elektronische Anteil spielt bei tiefen Temperaturen ($T < 300$ °K) eine untergeordnete Rolle. Daher beschränken wir uns bei der Diskussion der elektronischen Wärmeleitfähigkeit \varkappa_e auf die wichtigsten Punkte.

1. Der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit

Mit den nach (8) bekannten Störfunktionen c_j kann $\varkappa_{e,j}$ leicht explizit berechnet werden. Für große λ ergibt sich im feldfreien Fall $H = 0$:

$$\varkappa_e = \sqrt{2} k T \mu_g \left[\frac{k}{e} \left(K_0^{(10)} - \frac{K_0^{(8)}}{K_0^{(6)}} \right) + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{u_0 l^{(1)}}{T \mu_g} \left(K_0^{(9)} - \frac{K_0^{(7)}}{K_0^{(6)}} \right) \right]. \quad (20)$$

Der erste Term in der eckigen Klammer entspricht der durch T -Gradient und Thermokraftfeld induzierten elektronischen Wärmeleitfähigkeit eines Störstellenhalbleiters für $N = N_0$. Der zweite, positive Term

$$(K_{0,s}^{(7)} + a K_{0,l}^{(7)}) (K_{0,s}^{(6)} + a \frac{\mu_1}{\mu_s} \bar{K}_{0,1}^{(6)}) \geq (K_{0,s}^{(6)} + a K_{0,l}^{(6)}) (\bar{K}_{0,s}^{(7)} + a \frac{\mu_1}{\mu_s} K_{0,1}^{(7)})$$

ist. Daraus folgt: $B_{i,g} \leq 0$.

Dasselbe gilt für $B_{i,e} (\beta^2 = 0)$.

III. Die Wärmeleitfähigkeit

Die x_j -Komponente ($j = 1, 2$) der Wärmestromdichte ist unter der eingangs genannten Voraussetzung über die Orientierung von Magnetfeld (x_3 -Richtung) und T -Gradient ($x_1 - x_2$ -Ebene) gegeben durch:

$$w_j = w_{j,e} + w_{j,g} = \frac{1}{6\pi^2 m^* \alpha^{5/2}} \left[2 \int_0^\infty f_0(y) c_j(y) y^6 \, dy + \frac{m^* u_0^2}{k T} \int_0^{z_{\max}} F(z) b_j'(z) \, dz \right], \quad (19)$$

berücksichtigt den Einfluß des Gitters ($l^{(1)} \neq 0$). Es ist nach (20):

$$\varkappa_e (N = N_0) < \varkappa_e (N \neq N_0)$$

unabhängig von β^2 .

Im Magnetfeld nimmt $\varkappa_{e,j}$ mit zunehmender Feldstärke H monoton ab. In starken Feldern gilt bei beliebigen λ -Werten:

$$\lim_{H \rightarrow \infty} \varkappa_{e,j} = 0.$$

Die Elektronen selbst liefern keinen Beitrag mehr zum Energietransport. Als Streuzentren beeinflussen sie jedoch, wie im folgenden gezeigt wird, den Energietransport durch die thermischen Gitterschwingungen auch in starken Feldern.

2. Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit

Die Gitteranteile $\varkappa_{g,j}$ können nur näherungsweise berechnet werden, denn die freie Weglänge $l_{\text{Ph}}(z, T)$ ist wegen der großen mathematischen Schwierigkeiten, die bei der Auflösung der BOLTZMANN-Gleichungen für die Phononen auftreten, bis jetzt nicht bekannt. Zur näherungsweisen Berechnung von $\varkappa_{g,j}$ zerlegen wir das DEBYESche Spektrum in zwei Bereiche, $0 \leq z < z_1$ und $z_1 \leq z \leq z_{\max}$, denen die mittleren Phononenweglängen $l^{(1)}(T)$ und $l^{(2)}(T)$ zugeordnet werden. In der Wahl von z_1 liegt eine gewisse Will-

kür, die jedoch dadurch eingeschränkt wird, daß sich der Energieaustausch bei Stoßprozessen in einem nichtentarteten Elektronengas im Energienbereich einiger kT abspielt. z_1 hat somit die Größenordnung $y = K/\sqrt{\alpha} = \sqrt{3}/2$. Die Abweichung $b_j'(z)$ der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht kann nur im Wertebereich $z < z_1$ durch Stoßprozesse Phononen – Elektronen wesentlich beeinflußt werden. Im kurzwelligen Bereich $z > z_1$ wird $b_j'(z)$ und damit auch $z_{g,j}$ fast ausschließlich durch die Kopplung der Gitterwellen untereinander, d. h. $l_{\text{Ph}}^{(2)}(T)$ bestimmt. Ver-

nachlässigen wir die Stoßprozesse der wenigen energiereichen Elektronen, so ist der Gitteranteil der Wärmestromdichte gegeben durch:

$$w_{g,j} = w_{g,j}^{(0)} - \delta w_{g,j}. \quad (21)$$

Dabei sind die

$$w_{g,j}^{(0)} = w_{g,j}(N=N_0) = \frac{1}{3} u_0 c_v l^{(2)} \frac{\partial T}{\partial x_j}. \quad (21 \text{ a})$$

Komponenten des Wärmestromes in einem Isolator. Die $w_{g,j}^{(0)}$ werden durch Stoßprozesse Phononen – Elektronen in einem (Halb-)Leiter reduziert um:

$$\begin{aligned} \delta w_{g,j} &= -\delta z_{g,j,1} \frac{\partial T}{\partial x_1} - \delta z_{g,j,2} \frac{\partial T}{\partial x_2} = \frac{1}{6 \pi^2} \frac{\hbar u_0^2}{k T \alpha^{5/2}} \int_0^{z_1} \left[b_j(z) + \frac{\hbar u_0 l^{(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right] F(z) dz \\ &\simeq -\frac{1}{6 \pi^2} \frac{k T}{\hbar \alpha^{5/2}} \sum_{r=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{\lambda} \right)^r l_{r,3}(z_{\max}) \left[\frac{\hbar u_0 l^{(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} + 2 \exp \left(\frac{r+2}{2r} \right) \int_{2r}^{\infty} e^{-y^2} c_j(y) y dy \right]. \end{aligned} \quad (21 \text{ b})$$

Dabei ist nach (9) der Mittelwertsatz angewandt und für $F(z)$ ist die Näherung für kleine z eingesetzt.

Im feldfreien Fall ist mit $\beta^2 = 0$ und $\lambda \gg 1$:

$$\delta z_{g,11}(H=0) = \delta z_g = \frac{2}{9 \pi} \frac{n e}{T \mu_g} (u_0 l^{(1)})^2. \quad (22)$$

Diese Korrektur gilt näherungsweise auch für $\beta^2 > 0$, denn die relativen Anteile der *Elektronen*-Stoßprozesse sind nahezu unabhängig von den relativen Anteilen der *Phononen*-Stoßprozesse. δz_g kann, wie

früher gezeigt wurde (s. Anm. 7, S. 424), die Isolator-Gitterleitfähigkeit erheblich reduzieren.

Die relative Änderung der isothermen Wärmeleitfähigkeitskorrektur im Magnetfeld ist in Abb. 7 dargestellt. Für $\beta^2 = 0$ ist die Änderung positiv, und es gilt

$$\lim_{H \rightarrow \infty} \delta z_{g,jj} = 1,128 \delta z_g.$$

Danach sollte unter optimalen Bedingungen – schwach dotierte Halbleiter ($\delta z_g \sim n$), tiefe Temperaturen ($\beta^2 \approx 0$) – eine Wärmeleitfähigkeitsänderung in der Größenordnung von 1% meßbar sein.

3. Isotherme und adiabatische Effekte

Der Wärmeleitfähigkeits-Tensor eines Störstellenhalbleiters hat nach (21) die Form

$$\begin{pmatrix} z_g^{(0)} - \delta z_{g,11} + z_{e,11} & -\delta z_{g,12} + z_{e,12} \\ -\delta z_{g,21} + z_{e,21} & z_g^{(0)} - \delta z_{g,22} + z_{e,22} \end{pmatrix}. \quad (24)$$

Der Tensor ist symmetrisch, das folgt sofort aus den allgemeinen Voraussetzungen: sphärische Energieflächen, Stoßzeitisotropie.

Die Differenz zwischen isothermen und adiabatischen Effekten ($\partial T / \partial x_2 = 0$ bzw. $w_2 = 0$) ist proportional zu $(\partial T / \partial x_1) / (\partial T / \partial x_2)$. Nach (24) ist:

$$\frac{\partial T / \partial x_1}{\partial T / \partial x_2} = \frac{\delta z_{g,21} - z_{e,21}}{z_g^{(0)} - \delta z_{g,22} + z_{e,22}}. \quad (25)$$

Danach ist der Unterschied zwischen isothermen und adiabatischen Effekten vernachlässigbar,

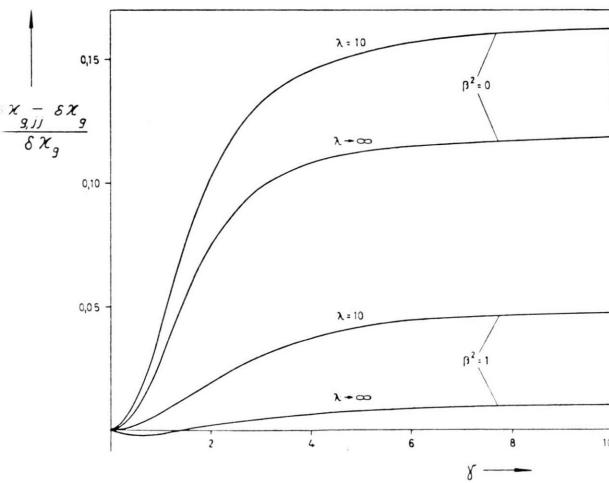


Abb. 7. Die relative Änderung der Wärmeleitfähigkeitskorrektur als Funktion der magnetischen Feldstärke. Bezuglich γ , β^2 und λ s. Abb. 2 und 4.

$$\partial T / \partial x_2 \ll \partial T / \partial x_1,$$

wenn

- a) der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit klein gegenüber der Isolator-Gitterleitfähigkeit ist, $\zeta_{e,ij} \ll \zeta_g^{(0)}$, und diese nicht wesentlich durch die Streuung von Phononen und Elektronen reduziert wird, $\delta\zeta_{g,ij} \ll \zeta_g^{(0)}$,
- b) die Effekte in starken magnetischen Feldern untersucht werden. Im $\lim H = \infty$ verschwinden $\zeta_{e,ij}$ und $\delta\zeta_{g,ij}$ für $i \neq j$.

In nichtentarteten Halbleitern beträgt bei tiefen Temperaturen der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit weniger als 1% der Isolator-Gitterleitfähigkeit. Dagegen ist $\delta\zeta_{g,ij}$ nun in den reinen

Halbleitern ($n < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) wesentlich kleiner als $\zeta_g^{(0)}$. In dotierten Halbleitern sollte $\zeta_g^{(0)}$ durch Streuung von Phononen an Elektronen meßbar reduziert werden und nach Maßgabe dieser Reduktion eine transversale Temperaturdifferenz auftreten, sofern die thermomagnetischen Effekte, wie es im allgemeinen der Fall ist, adiabatisch gemessen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Teil der quantitativen Ergebnisse mit einer programmgesteuerten elektronischen Ziffernmashine (PERM, T.H. München) berechnet. Für die Anleitung zum Programmieren der Parameterintegrale $K_0^{(n)}$, $K_r^{(n)}$ und für die freundliche Hilfe bei der Durchführung der Rechnungen möchte ich den Herren Priv.-Doz. Dr. BAUER, Dr. SAMELSON und insbesondere Dr. SCHECHER aufrichtig danken.

Nicht-Supraleiter bei tiefen Temperaturen

Von HERMANN WEYERER

(Z. Naturforsch. 13 a, 402—404 [1958]; eingegangen am 13. März 1958)

Ausgehend von Überlegungen zur Supraleitung² wird das Elektronenpaarmodell^{2a} auch zur Erklärung einiger Erscheinungen von Nicht-Supraleitern bei tiefen Temperaturen verwendet. Die Widerstandsanhomalien finden hierbei eine qualitative Deutung; die zu einem Wiederanstieg des elektrischen Widerstandes führenden Beimengungen werden in Übereinstimmung mit dem Experiment festgelegt, die Grenze zur Supraleitung hin aufgezeigt. Auf Grund von Meßergebnissen³ erscheint es möglich, die Ferromagnetika, welche ja bereits als Beimengungen zu einem Nicht-Supraleiter die Minimum-anomalien herbeiführen, unter sehr speziellen Bedingungen zu einer Supraleitung zu veranlassen.

Die Vermutung, daß die Supraleitung mit den Widerstandsanhomalien von Nicht-Supraleitern bei tiefen Temperaturen irgendwie zusammenhängen könnte, wurde schon mehrmals geäußert¹. Im Anschluß an den Deutungsversuch der Supraleitung durch ein Elektronenpaarmodell² tritt nun die Frage auf, ob sich dieses Modell auch hier sinngemäß anwenden läßt. Weil der plötzliche Widerstandsabfall im Supraleiter erst nach Überschreiten der kritischen Elektronenpaar-Dichte $n_g(\text{cm}^{-3})$ eintritt, ist sofort der Hinweis gegeben, daß diese Grenzzahl n_g bei den im normalleitenden Zustand verharrenden Metallen nicht erreicht sein könnte. Gestützt wird diese Vermutung u. a. dadurch, daß die Alkalimetalle und Edelmetalle (großer Reinheit), welche kein Widerstandsminimum ausbilden¹, bis zu Temperaturen von mindestens $0,1 \text{ }^\circ\text{K}$ herab auch keine Supraeigenschaften zeigen. Daß andererseits eine Tendenz zur

Supraleitung hin besteht, darf z. B. aus dem gemessenen Abfall der spezifischen Wärme geschlossen werden: An Ag wurde oberhalb $T \approx 4 \text{ }^\circ\text{K}$ eine breite Übergangskurve beobachtet³. Man kann sie als unterdrücktes und verbreitertes „Sprungintervall“ auffassen, bei welchem also der Lawinenmechanismus des Phasenüberganges Normalphase — Supraphase ausbleibt. Auch andere Erscheinungen, wie z. B. die Abschwächung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes im Bereich tiefer Temperaturen können in diesem Sinn gedeutet werden.

Widerstandsminimum

Während sich der elektrische Widerstand bei Proben aus Ag und Au (vielleicht auch Cu, Mg, Ni), falls sie in einem Zustand großen Reinheitsgrades

* Braunschweig, Bundesallee 100.

¹ D. K. C. MACDONALD, Hdb. Phys. 14, 152 ff. u. 188 ff. [1956].

² H. WEYERER, Z. Naturforsch. 13 a, 286 [1958].

^{2a} Es wurde in der bereits zitierten Arbeit² entwickelt.

³ W. H. KEESOM u. J. A. KOK, Physica 1, 770 [1934].