

Die magnetische Thermokraftänderung von Germanium bei tiefen Temperaturen*

Von JOACHIM ERDMANN

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforschg. **13 a**, 650–662 [1958]; eingegangen am 8. Mai 1958)

Im Temperaturbereich von 20 °K bis 90 °K wird die Änderung der Thermokraft von n- und p-Germanium-Einkristallen mit wechselnder Störstellenkonzentration in einem transversal zum Wärmestrom gerichteten Magnetfeld gemessen. Die Untersuchungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die Thermokraftänderung hängt in ähnlicher Weise von Richtung und Betrag des Magnetfeldes ab wie die magnetische Widerstandsänderung. 2. Zunehmender Einfluß der Streuung an ionisierten Störstellen führt zu einer Verminderung der Thermokraftänderung. Dies wird entweder durch Senken der Temperatur oder durch Erhöhen der Störstellenkonzentration erreicht. Die gemessenen Ergebnisse stehen in qualitativer Übereinstimmung mit einer Theorie von APPEL, welche die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht berücksichtigt. Die Anisotropie der magnetischen Thermokraftänderung wird auf der Grundlage der Theorie von ABELES und MEIBOOM diskutiert.

In nichtisothermen Festkörpern können die Abweichungen der Phononenzustände vom thermischen Gleichgewicht beträchtliche Änderungen der gleichzeitig auftretenden elektronischen Prozesse verursachen. Ein Beispiel hierfür ist der sogenannte *phonon drag* der Thermokraft in nichtpolaren Halbleitern, der von verschiedenen Autoren vor allem an Germanium und Silicium theoretisch und experimentell untersucht worden ist¹. Man nimmt an, daß beim Vorhandensein eines Temperaturgradienten die Ausbreitungsvektoren der Phononen bevorzugt in der Richtung des Temperaturgefälles auftreten. Dann erfolgt zusätzliche Streuung der Ladungsträger in die gleiche Richtung. Hierdurch wird der Effekt der Ladungsträgerdiffusion – das Thermofeld – um ein Mehrfaches vergrößert. Diese Beeinflussung ist bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs am stärksten. Bei höheren Temperaturen wird der zusätzliche Phononenbeitrag mehr und mehr begrenzt durch verstärkte Phononen – Phononen-Stoßprozesse, die eine gerichtete Phononenbewegung verhindern. Aus diesem Grunde mißt man bei hohen Temperaturen – etwa oberhalb 200 °K – nur den elektronischen Anteil der Thermokraft, dessen Theorie gut

bekannt ist². Bei sehr tiefen Temperaturen ist die mittlere freie Weglänge der Phononen von der Größenordnung der Probenabmessungen abhängig. Dann wird durch die Streuung der Gitterwellen an den Kristallgrenzen den Elektronen – Phononen-Stoßprozessen so viel Energie entzogen, daß wiederum eine Begrenzung des Phononenbeitrags zur Thermokraft stattfindet. Den gleichen Einfluß zeigen auch Störstellen.

Unter dem Einfluß eines transversal zum Wärmestrom angelegten Magnetfeldes ändert sich die Thermokraft eines Halbleiters. Gleichzeitig tritt senkrecht zum Wärmestrom und senkrecht zum Magnetfeld die sogenannte ETTINGSHAUSEN–NERNST-Spannung auf. Die Theorie dieser thermomagnetischen Effekte ist in einer Reihe von Arbeiten behandelt worden^{3–6}. Nach GUREVICH, OBRAZTSOV⁴ und APPEL⁶ läßt sich bei genügend tiefen Temperaturen die Änderung der Thermokraft im Magnetfeld in einen elektronischen und einen vom *phonon drag* herrührenden Beitrag zerlegen. Bei hohen Temperaturen ist wiederum nur der elektronische Anteil meßbar.

Die bisher bekannt gewordenen Messungen der magnetischen Thermokraftänderung wurden an Ger-

* Gekürzte Wiedergabe der Dissertation, Braunschweig 1958.

¹ H. P. R. FREDERIKSE, Phys. Rev. **92**, 248 [1953]. — T. H. GEBALLE u. G. W. HULL, Phys. Rev. **94**, 1134 [1954]. — C. HERRING, Phys. Rev. **96**, 1163 [1955]. — T. H. GEBALLE u. G. W. HULL, Phys. Rev. **98**, 940 [1955]. — J. APPEL, Z. Naturforschg. **12 a**, 410 [1957].

² G. LAUTZ, Z. Naturforschg. **8 a**, 361 [1953]. — V. A. JOHNSON u. K. LARK-HOROVITZ, Phys. Rev. **92**, 226 [1953].

³ P. J. PRICE, Phys. Rev. **102**, 1245 [1956]. — F. G. BASS u. I. M. TSIDILKOVSKII, Soviet Phys.; J. Exp. Theor. Phys., USSR **4**, 565 [1957].

⁴ W. L. GUREVICH u. J. N. OBRAZTSOV, Soviet Phys.; J. Exp. Theor. Phys., USSR **5**, 302 [1957].

⁵ M. I. KLINGER, V. G. NONIKOVA u. V. N. AGARKOVA, Soviet Phys. — Techn. Phys. **1**, 2120 [1957].

⁶ J. APPEL, Z. Naturforschg. **13 a**, 386 [1958].



manium durchgeführt⁷. Sie berücksichtigen jedoch nicht die Anisotropie dieses Effektes, auch nicht die Abhängigkeit von der Störstellenkonzentration. Ebenso wenig ist bisher die Anisotropie der magnetischen Thermokraftänderung theoretisch behandelt worden. Die angeführten theoretischen Arbeiten³⁻⁶ gehen vielmehr alle vom isotropen Halbleitermodell aus.

In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen der Thermokraftänderung im transversalen Magnetfeld berichtet, durchgeführt im Temperaturbereich 20° bis 90°K an verschiedenen Germanium-Einkristallen mit wechselndem Gehalt an Donatoren bzw. Akzeptoren. Die Ergebnisse der Messungen können im Rahmen der Arbeit von APPEL⁶ qualitativ verstanden werden, soweit sie nicht von der Orientierung des Kristalles im Magnetfeld abhängen. Zur Deutung der beobachteten Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfeldes wird die Theorie von ABELES und MEIBOOM⁸ über die magnetische Widerstandsänderung von Germanium auf den untersuchten Fall erweitert. Das Ergebnis führt zu dem Schluß, daß die beobachtete starke Anisotropie der magnetischen Thermokraftänderung von n-Germanium bei tiefen Temperaturen durch das Halbleitermodell von ABELES und MEIBOOM nicht gedeutet werden kann.

I. Probenvorbereitung

Die verwendeten Germaniumproben stammten von Einkristallen, die in einer Hochvakuumanlage aus der Schmelze gezogen und in der gewünschten Kristallorientierung geschliffen und poliert wurden. Das Ausgangsmaterial war mit Antimon bzw. Gallium dotiert worden. Die zugeschliffenen und geätzten Proben hatten die Gestalt von Quadern mit dem für alle Kristalle einheitlich gewählten Querschnitt $2,0 \times 2,0 \text{ mm}^2$ und der Länge von ca. 15 mm. Die einheitliche Wahl des Querschnitts wurde deshalb getroffen, weil nach HERRING¹ die Thermokraft eines Halbleiterpräparates bei tiefen Temperaturen infolge der Phononenstreuung an den Kristallgrenzen von den Querabmessungen des Präparates abhängt.

Die Längsachse der Versuchsstäbchen war entweder in der [100]-, [110]- oder [111]-Richtung orientiert.

Für die Messungen der an den Stäbchen auftretenden elektrischen Potentialdifferenzen waren sperrfreie Kontakte notwendig. Diese wurden nach dem bekannten Legierungsverfahren bei n-Germanium mit reinem Zinn, bei p-Germanium mit reinem Zinn und einem Zusatz von Indium hergestellt.

II. Versuchsanordnung

Zur Einstellung und Aufrechterhaltung der Meßtemperaturen wurde ein Kryostat gemäß Abb. 1 benutzt. Er besteht aus einem Gefäß V, das durch einen seitlich angebrachten Stutzen P evakuiert wird, und einem Einsatz, der durch einen Flansch F mit dem Gefäß hochvakuumdicht verbunden ist. Der Einsatz besteht aus einer konzentrischen Anordnung von drei Kupferbehältern, die von außen durch Einfüllrohre mit flüssigen Kältemitteln gefüllt werden. Das äußerste Kältegefäß 1 wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Dadurch wird das innere Doppelgefäß 2, 3, das zur Aufnahme von flüssigem Wasserstoff bestimmt ist (Fassungsvermögen 0,8 l), gegen die Temperaturstrahlung des auf Zimmertemperatur befindlichen Außenmantels geschützt. Mit dem innersten Gefäß 3 steht ein Fortsatz H in Verbindung, der zwischen die Polschuhe des Magneten reicht und die Probe G trägt. Der Fortsatz enthält die Heizwicklung HK 1 (Manganindraht 0,1 mm, Widerstand 400 Ohm). Wird nun das Gefäß 2 z. B. mit flüssigem Wasserstoff gefüllt, während Gefäß 3 mit Wasserstoffgas gefüllt wird oder evakuiert bleibt, so lassen sich durch Heizen von HK 1 Zwischentemperaturen oberhalb des normalen Siedepunktes von Wasserstoff einstellen.

Die Kältegefäße stehen in Wärmeaustausch mit einer ausreichenden Menge Aktivkohle K. Es genügt daher, den Kryostaten zu evakuieren und darauf durch ein Ventil von der Pumpe zu trennen. Beim Einhebern des Kältemittels werden dann die Gasreste von der Kohle absorbiert, so daß der Druck im Vakuumraum auf etwa 10^{-4} Torr und weniger absinkt.

Der Kryostat läßt sich zwischen den Polschuhen des Magneten um seine Längsachse drehen. Der Drehwinkel wird an einem Winkelmesser abgelesen.

Abb. 2 zeigt, wie die Germaniumprobe mit einer Stirnfläche an den kupfernen Probenträger angelötet ist. Durch Heizen des Heizkopfes HK 2 läßt sich zwischen den Sonden a und b eine Temperaturdifferenz einstellen. HK 2 besteht aus einer Wicklung Manganindraht (0,1 mm) von insgesamt 520 Ohm Widerstand.

Als Probentemperatur galt im allgemeinen die mittlere Temperatur zwischen den Sonden a und b. Die Temperatur im Punkt a wurde mit einem Thermoelement aus Konstantan–Manganin gemessen. Die Temperaturdifferenz zwischen a und b wurde mit dem Differentialthermoelement D (Konstantan–Manganin–Konstantan) bestimmt. Nur eine der beiden Lötstellen durfte dabei mit der Probe durch Anlöten verbunden werden, die andere wurde in einer Bohrung im Kristall versenkt und mit einem Kitt aus Wasserglas und Talkum eingekittet, der auch bei tiefen Temperaturen gut hält und gute Wärmeleitfähigkeit besitzt. Die Temperaturdifferenzen betrugen 1–2% der mittleren Probentemperatur bei Heizleistungen bis zu einem maximalen Wert von 170 mW.

⁷ C. HERRING u. T. H. GEBALLE, Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. II 1, 117 [1956]. — J. ERDMANN, H. SCHULTZ u. J. APPEL, Z. Naturforsch. 12a, 171 [1957]. — M. C. STEELE, Phys.

Rev. 107, 81 [1957]. — I. V. MOCHAN, I. N. OBRATZOV u. T. V. KRYLOV, Soviet Phys.-Techn.-Phys. 2, 213 [1957].

⁸ B. ABELES u. S. MEIBOOM, Phys. Rev. 95, 31 [1954].

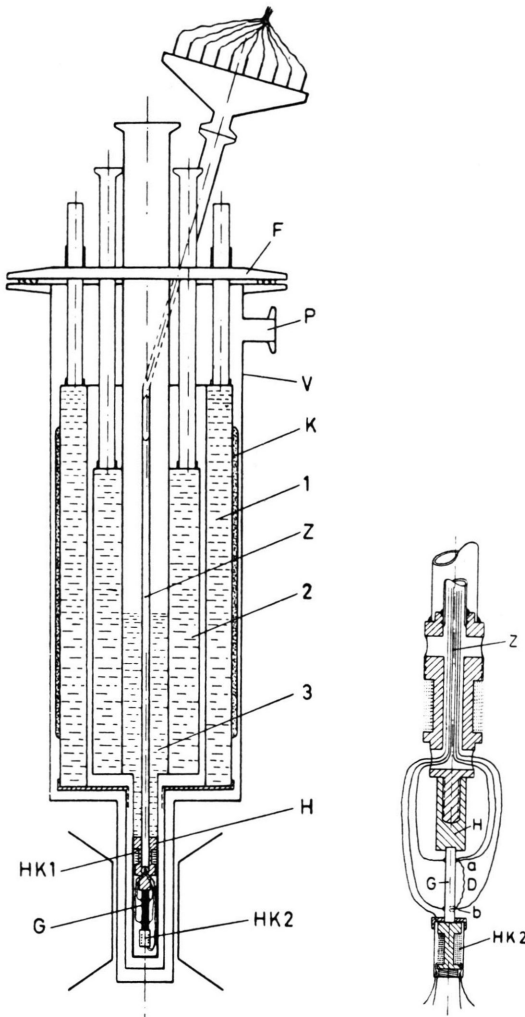


Abb. 1. Querschnitt durch den Meßkryostat.

Abb. 2. Die Halterung der Probe und Zuführung der elektrischen Leitungen.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, wurden die Potentialdrähte den Temperaturmeßstellen möglichst genau gegenüberliegend an den Kristall gelötet. Die beiden Leitungen bestanden aus Konstantan. Weitere Zuleitungen ermöglichten die Messung der HALL-Konstanten zur Bestimmung der Störstellenkonzentration. Die zwischen den Potentialleitungen bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten auftretende Thermospannung ist praktisch unabhängig vom Material der Drähte, da die absolute Thermokraft nichtpolarer Halbleiter fast drei Zehnerpotenzen größer als die von Metallen ist. Der Betrag dieser Spannung, dividiert durch die Temperaturdifferenz zwischen den Sonden, ist also in guter Näherung gleich der differentiellen Thermokraft des untersuchten Kristalles.

Die Zuleitungen zur Probe und zum Heizkopf stellen für den Wärmestrom im Kristall einen Nebenschluß

dar. Der hieraus folgende Fehler in der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, die zur Kontrolle der Kristalle vorgenommen wurde, war jedoch vernachlässigbar klein.

Die Eichung der Thermoelemente erfolgte durch Anschluß an ein geeichtes Platinwiderstandsthermometer, welches an Stelle der Probe an den Kristallhalter montiert und mit der Meßblötte des Thermoelementes gut wärmeleitend verbunden wurde. Gelegentlich mußten die Thermoelemente erneuert und die Eichung wiederholt werden. Hierzu wurde stets auf die gleiche Rolle Manganin- bzw. Konstantandraht zurückgegriffen, so daß die Unterschiede in den Eichkurven recht gering waren. Die differentielle Thermospannung war für alle Thermoelemente die gleiche.

In stärkeren Magnetfeldern ändert sich bei tiefen Temperaturen die Spannung der Thermoelemente ein wenig. Die Größe dieser Änderung hängt von der Verteilung der Temperaturgradienten in den Drähten der Thermoelemente zwischen den Magnetpolen ab. Bei einem Differentialthermoelement, dessen Leitungen möglichst benachbart verlegt sind, ist die Änderung jedoch genügend klein, so daß die Fehlermöglichkeiten auch in stärkeren Magnetfeldern gering sind.

Für die Messungen wurde ein Topfmagnet verwendet. Bei einem Polschuhdurchmesser von 20 mm und einem Polabstand von 21 mm beträgt seine maximale Feldstärke 22 kG.

III. Experimentelle Ergebnisse

a) Thermokraft und Wärmeleitfähigkeit

Tab. 1 enthält einige Daten der untersuchten Germaniumkristalle. Der Leitungstyp ergab sich aus

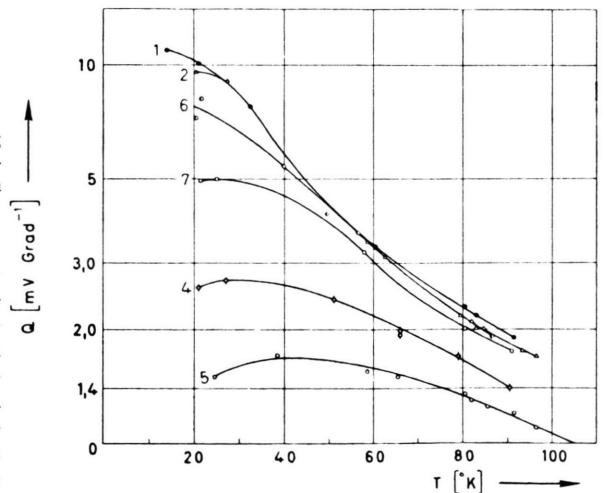


Abb. 3. Die differentielle Thermospannung von n- und p-Germanium unterschiedlicher Störstellenkonzentration.

- | | | |
|---|---|----|
| 1 | $n_D - n_A = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ | Sb |
| 2 | $n_D - n_A = 7,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ | Sb |
| 4 | $n_D - n_A = 3,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ | Sb |
| 5 | $n_D - n_A = 1,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | Sb |
| 6 | $n_A - n_D = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ | Ga |
| 7 | $n_A - n_D = 7,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ | Ga |

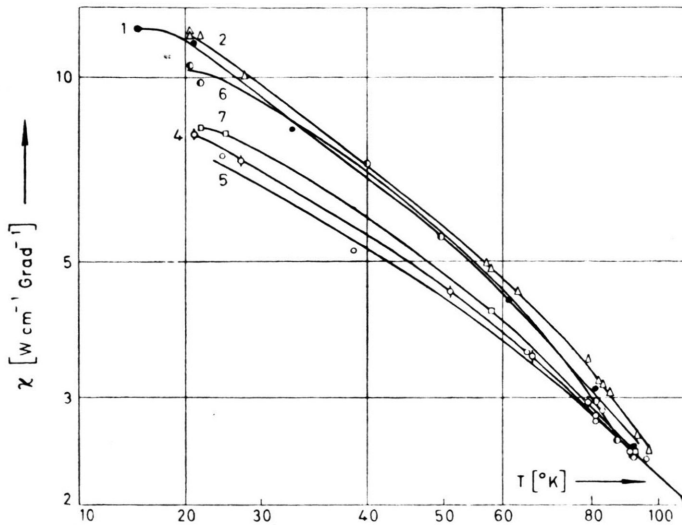


Abb. 4. Die Wärmeleitfähigkeit von n- und p-Germanium mit verschiedenem Störstellengehalt in Abhängigkeit von der Temperatur.

dem Vorzeichen der Thermokraft. Die Störstellenkonzentration wurde aus der HALL-Konstanten bei 80 °K bestimmt. Sie beträgt bei den gemessenen Kristallen 10^{14} bis 10^{17} cm^{-3} . Probe 5 mit $n = 1,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ liegt bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs an der Entartungsgrenze.

Die Abb. 3 und 4 stellen in Abhängigkeit von der Temperatur den gemessenen Verlauf von Thermokraft und Wärmeleitfähigkeit einer Anzahl der in Tab. 1 aufgeführten Proben dar. Die Thermokraft zeigt den durch *phonon drag* verursachten Anstieg in Richtung tieferer Temperaturen. Am stärksten ist die Thermokrafterhöhung bei den Proben mit niedriger Störstellenkonzentration. Die Kurven stehen in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GEBALLE und HULL¹.

Die Wärmeleitfähigkeit reiner Germaniumproben sollte oberhalb 40 °K theoretisch nach einem T^{-1} -

Gesetz verlaufen. Hiermit stimmen die Messungen von CARRUTHERS u. a. überein⁹. Die in Abb. 4 dargestellten Meßergebnisse liefern für den Exponenten im Temperaturgesetz der Wärmeleitfähigkeit der reineren Proben oberhalb 40 °K einen zwischen $-1,1$ und $-1,2$ gelegenen Wert. Die gedopten Proben haben eine kleinere Wärmeleitfähigkeit als die reinen. Der Betrag des Exponenten im Temperaturgesetz nimmt mit der Störstellendichte zu, ähnlich wie in der angeführten Arbeit⁹.

b) Die magnetische Thermokraftänderung

In den Abb. 5 bis 8 ist für einige der in Tab. 1 aufgeführten Kristalle die Abhängigkeit der magnetischen Thermokraftänderung vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Jede Abbildung enthält eine Skizze, aus der die Orientierung

Krist. Nr.	Leit.-typ	Störstellen-Konz. in cm^{-3} und Art	Spez. Widerst. Ohm cm bei 300° K	Beweglk. bei 80° K cm^2/Vs	Abmessung in mm	Richtung der Längsachse
1	n	$1,4 \cdot 10^{14}$ Sb	12,4	26300	14 · 2,01 · 2,02	[100]
2	n	$7,4 \cdot 10^{14}$ Sb	2,6	23000	14 · 2,09 · 2,10	[100]
3	n	$2,8 \cdot 10^{15}$ Sb	0,64	20900	15 · 2,16 · 2,17	[100]
4	n	$3,6 \cdot 10^{16}$ Sb	0,067	6000	15 · 2,17 · 2,11	[100]
5	n	$1,0 \cdot 10^{17}$ Sb	0,02	3600	15 · 2,04 · 2,05	[100]
6	p	$1,7 \cdot 10^{14}$ Ga	18,0	40000	15 · 1,95 · 2,00	[100]
7	p	$7,2 \cdot 10^{15}$ Ga	0,123	8370	13 · 2,06 · 2,03	[100]
8	n	$1,1 \cdot 10^{14}$ Sb	13,0	31700	12 · 2,01 · 2,04	[111]
9	n	$1,4 \cdot 10^{14}$ Sb	12,3	22300	13 · 2,03 · 2,01	[110]

Tab. 1. Zusammenstellung einiger Eigenschaften der untersuchten Kristalle.

⁹ J. A. CARRUTHERS, T. H. GEBALLE, H. M. ROSENBERG u. J. M. ZIMAN, Proc. Roy. Soc., Lond. **238**, 502 [1957].

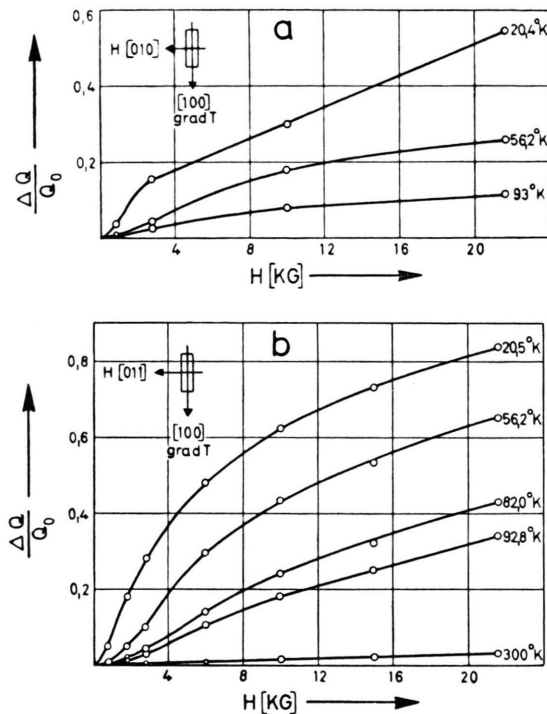


Abb. 5. Die magnetische Thermokraftänderung von n-Germanium in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen.

Störstellenkonzentration $n_D - n_A = 7,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Temperaturgradient $\parallel [100]$.

Magnetfeldrichtung: a) $[010]$, b) $[011]$.

des Kristalls zur Richtung des Wärmestromes und der des Magnetfeldes hervorgeht. Abb. 5 zeigt, daß für n-Germanium eine recht bemerkenswerte Abhängigkeit der magnetischen Thermokraftänderung von der Richtung des Magnetfeldes besteht. Abb. 6 läßt dagegen erkennen, daß dieser Anisotropieeffekt für p-Germanium nur klein ist.

Die Richtungsabhängigkeit wurde an einigen Proben näher untersucht. Abb. 9 zeigt die Ergebnisse für drei n-Germaniumproben mit annähernd gleicher Störstellenkonzentration, aber verschiedener Orientierung des Temperaturgradienten. Wenn die Richtung des Wärmestromes mit der $[111]$ -Richtung im Kristall zusammenfällt, besteht die Frage, ob bei der Abhängigkeit der Thermokraftänderung vom Drehwinkel der transversalen Magnetfeldrichtung um die Probenachse eine drei- oder eine sechszählige Symmetrie zu erwarten ist. Bei dreizähliger Symmetrie könnte dennoch eine sechszählige vorgetäuscht werden, wenn man — wie üblich — den Meßwert als Mittelwert zweier Werte bildet, die zu entgegengesetzt gerichteten Magnetfeldern von gleichem Betrag ge-

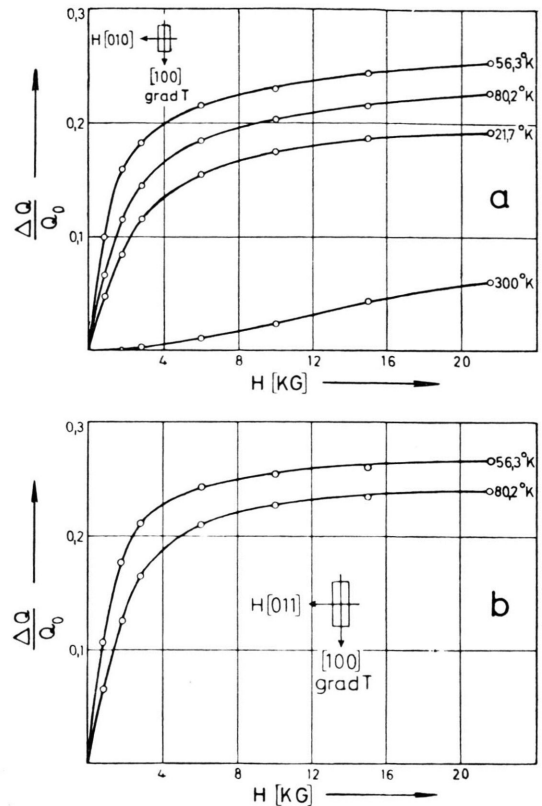


Abb. 6. Die magnetische Thermokraftänderung von p-Germanium in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen.

Störstellenkonzentration $n_A - n_D = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Temperaturgradient $\parallel [100]$.

Magnetfeldrichtung: a) $[010]$, b) $[011]$.

hören. Daher wurde im Falle der Abb. 9 b die Justierung der Kontakte am Kristall besonders sorgfältig vorgenommen, um Störungen durch Fremdeffekte zu vermeiden und so aus einem gemessenen Wert allein die Thermokraftänderung bestimmen zu können. Auf diese Weise war es möglich, die Frage der Symmetrie zu Gunsten der sechszähligen zu entscheiden. Im Falle der Abb. 9 c wurde entsprechend verfahren.

Abb. 10 zeigt den Einfluß der Temperatur auf den Anisotropieeffekt für den Fall, daß der Temperaturgradient die Richtung $[100]$ hat.

Die Abhängigkeit der magnetischen Thermokraftänderung vom Magnetfeld zeigt Ähnlichkeit mit der magnetischen Widerstandsänderung. Beide Effekte wurden an einem in $[111]$ -Richtung geschnittenen Kristall gemessen. Abb. 11 und 12 stellen die Ergebnisse dar.

Schließlich zeigt Abb. 13 die magnetische Thermokraftänderung einiger n- und p-Germaniumkristalle in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 20° bis 90°K . Die Kristalle sind sämtlich in $[100]$ -Richtung geschnitten. Das Magnetfeld weist in die $[010]$ -Richtung.

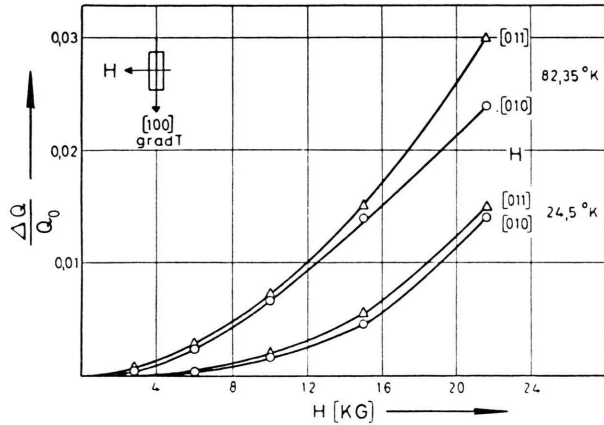


Abb. 7. Die magnetische Thermokraftänderung von n-Germanium in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke für verschiedene Temperaturen und Richtungen des Magnetfeldes. Störstellenkonzentration $n_D - n_A = 1,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

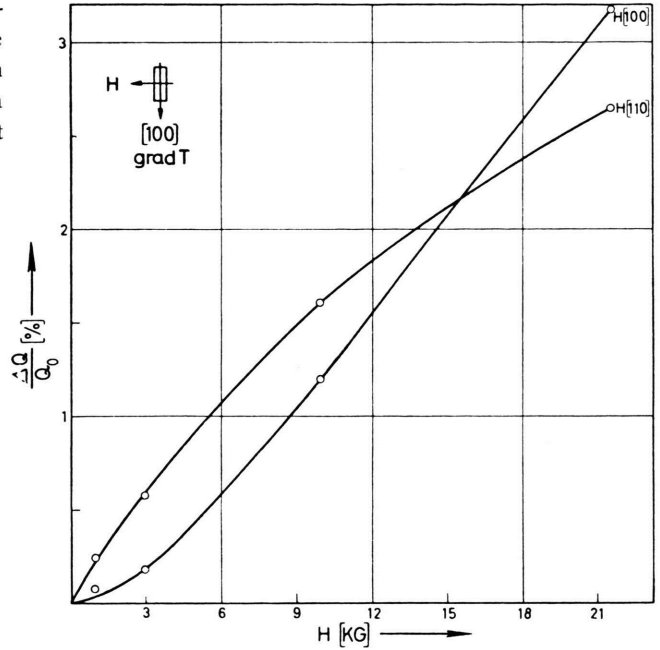


Abb. 8. Die magnetische Thermokraftänderung von n-Germanium in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke bei Zimmertemperatur. Störstellenkonzentration $n_D - n_A = 7,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

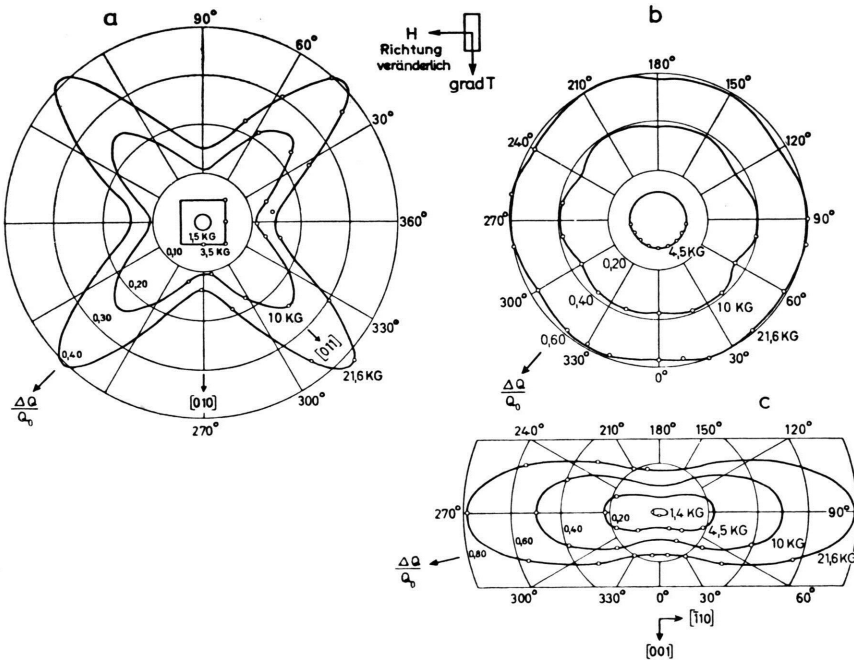


Abb. 9. Die Anisotropie der Änderung der Thermokraft von reinem n-Germanium im transversalen Magnetfeld bei 80°K und verschiedenen magnetischen Feldstärken.

- a) Temperaturgradient $\parallel [100]$.
Störstellenkonzentration $n_D - n_A = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.
- b) Temperaturgradient $\parallel [111]$.
Störstellenkonzentration $n_D - n_A = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.
- c) Temperaturgradient $\parallel [110]$.
Störstellenkonzentration $n_D - n_A = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

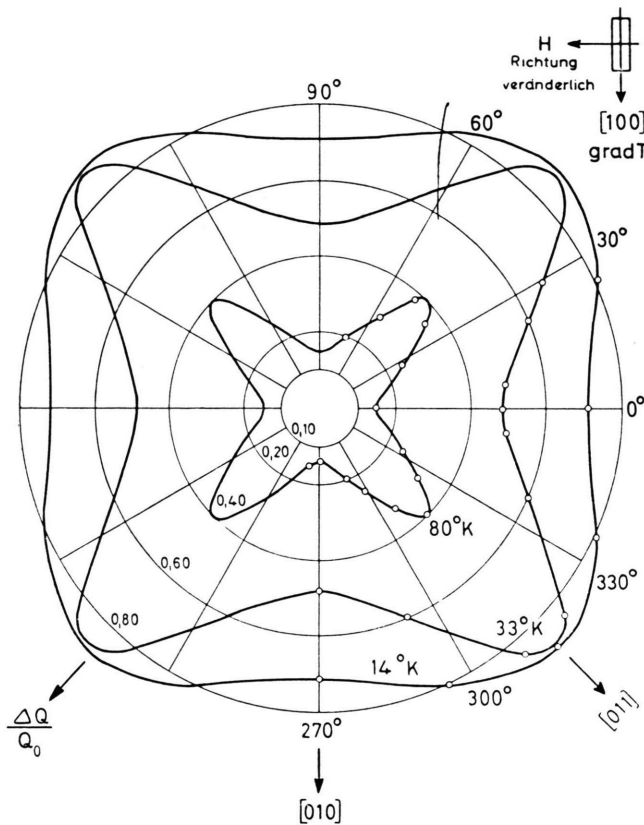


Abb. 10. Die Anisotropie der magnetischen Thermokraftänderung von n-Germanium bei verschiedenen Temperaturen.
Störstellenkonzentration $n_D - n_A = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.
Temperaturgradient $\parallel [100]$.
Magnetische Feldstärke $H = 21,6 \text{ KG}$.

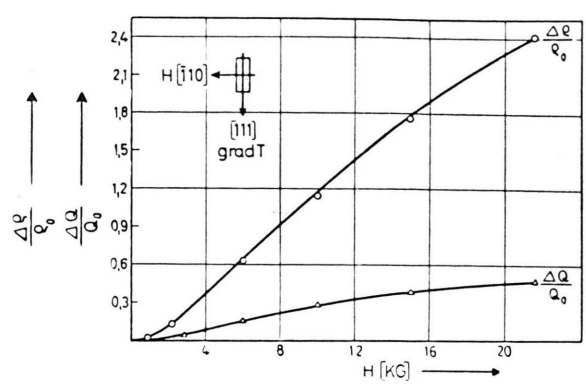


Abb. 11. Die transversale magnetische Widerstandsänderung und Thermokraftänderung von n-Germanium in Abhängigkeit vom Magnetfeld.
Störstellenkonzentration $n_D - n_A = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.
Temperaturgradient bzw. elektr. Stromrichtung $\parallel [111]$.

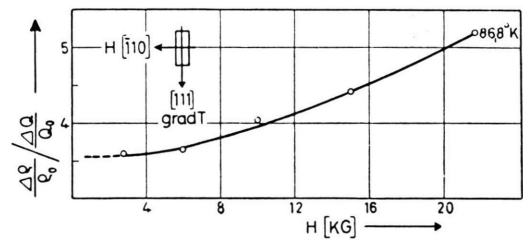


Abb. 12. Das Verhältnis der transversalen magnetischen Widerstandsänderung zur transversalen magnetischen Thermokraftänderung von n-Germanium bei 87 °K in Abhängigkeit vom Magnetfeld.
Störstellenkonzentration $n_D - n_A = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.
Temperaturgradient bzw. elektr. Stromrichtung $\parallel [111]$.

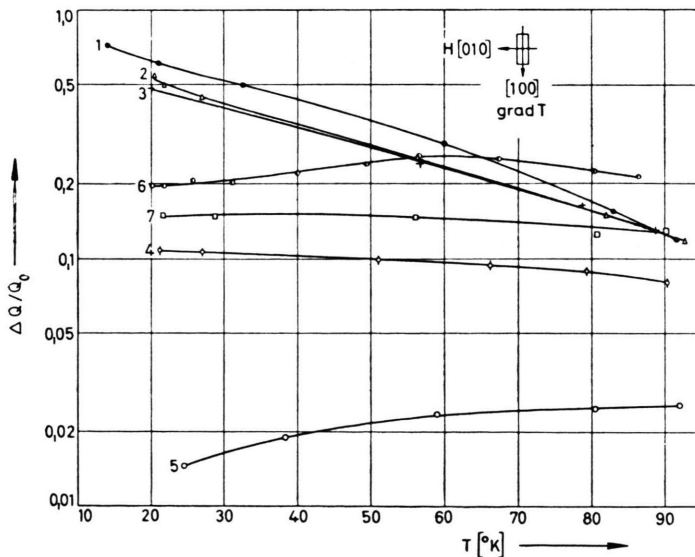


Abb. 13. Die magnetische Thermokraftänderung von n- und p-Germanium in Abhängigkeit von der Temperatur.
Magnetische Feldstärke $H = 21,6 \text{ KG}$.
Magnetfeldrichtung $\parallel [010]$.
Temperaturgradient $\parallel [100]$.

Störstellenkonzentration:

- 1 $n_D - n_A = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, Sb
- 2 $n_D - n_A = 7,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, Sb
- 3 $n_D - n_A = 2,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, Sb
- 4 $n_D - n_A = 3,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, Sb
- 5 $n_D - n_A = 1,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, Sb
- 6 $n_A - n_D = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, Ga
- 7 $n_A - n_D = 7,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, Ga

IV. Diskussion der Ergebnisse

Die Thermokraftänderung von p-Germanium ist annähernd isotrop. Man kann daher zur Diskussion die Arbeit von APPEL⁶ heranziehen, die vom isotropen Halbleitermodell ausgeht. Qualitativ lassen sich auch einige Ergebnisse an n-Germanium mit dieser Theorie vergleichen. Hierauf wird noch eingegangen werden. Zur Deutung der Anisotropie der Thermokraftänderung von n-Germanium liegt es nahe, die Theorie von ABELES und MEIBOOM⁸ über die Anisotropie der magnetischen Widerstandsänderung auf den Fall zu erweitern, daß außer dem magnetischen und elektrischen Feld noch ein Temperaturgradient vorhanden ist.

Die Annahmen von ABELES und MEIBOOM sind folgende:

1. Die Stoßzeit τ , die man in der üblichen Behandlung der Transportphänomene elektrischer Leiter einführt, ist eine Funktion der Energie ε allein.

2. Es soll nur thermische Streuung der Ladungsträger stattfinden. Dann ist

$$\tau = l \varepsilon^{-1/2}, \quad (1)$$

wobei l die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger ist.

3. Die Flächen konstanter Energie sind Rotationsellipsoide. Die Rotationsachsen fallen mit den acht Richtungen $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, ... des Impulsraumes zusammen. Die Ellipsoide lassen sich in vier Scharen zusammenfassen. Mittelpunkt jedes Ellipsoides ist der Ursprung des Impulsraumes. In einem geeigneten Koordinatensystem gilt dann z. B. für eine der vier Ellipsoidscharen

$$\varepsilon = \frac{P_1^2}{2m_1} + \frac{P_2^2}{2m_2} + \frac{P_3^2}{2m_3}; \quad m_1 = m_2. \quad (2)$$

Dabei ist $\mathfrak{P} = \{P_1, P_2, P_3\}$ der Impulsvektor. m_1, m_2, m_3 sind die effektiven Massen der Ladungsträger in den Hauptrichtungen.

ABELES und MEIBOOM errechneten auf dieser Grundlage die Anisotropie der magnetischen Widerstandsänderung von n-Germanium und verglichen das Ergebnis mit der Erfahrung. Die gute Übereinstimmung ließ eine Erweiterung der Theorie dieser Autoren auf die thermomagnetischen Effekte aussichtsreich erscheinen, allerdings mit folgender Einschränkung: Die Theorie erfaßt nur diejenigen Vorgänge, welche mit der Störung der elektronischen Verteilungsfunktion verbunden sind. Die Abweichungen der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht werden nicht berücksichtigt. Gerade diese haben aber bei genügend tiefen Temperaturen auf die Thermokraft von Germanium großen Einfluß. Die Diskussion der theoretischen Ergebnisse erscheint daher nur sinnvoll für Temperaturen, bei denen die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht keine größere Rolle spielt, d. h. vor allem bei Zimmertemperatur.

Ist \mathfrak{E} das elektrische Feld, $\mathfrak{H} = \{H_1, H_2, H_3\}$ das Magnetfeld, grad T der Temperaturgradient, so liefert die Rechnung für die Summe der von den einzelnen Ellipsoiden herrührenden Strombeiträge

$$\mathfrak{J}_{\text{ges}} = (S_{ik}) \mathfrak{E} - \{(S_{ik}) \Psi - (T_{ik})\} \text{grad } T. \quad (3)$$

Hierin ist

$$\Psi = \frac{1}{e} \left(\frac{\zeta}{T} - \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right), \quad (4)$$

— e = Ladung eines Elektrons, ζ = FERMIsche Grenzenergie.

Der Leitfähigkeitstensor (S_{ik}) wurde von ABELES und MEIBOOM berechnet und lautet in der Bezeichnungsweise dieser Autoren:

$$\begin{aligned} S_{11} &= u \sum_{j=1}^4 \left[\frac{1}{3} (2K+1) \alpha_2(\omega_j) + v^2 H_1^2 K^2 \alpha_1(\omega_j) \right], \\ S_{12} &= u \sum_{j=1}^4 \left[\frac{1}{3} (K-1) (-1)^j \alpha_2(\omega_j) - v K q_j \alpha_{3/2}(\omega_j) \frac{1}{3} + v^2 H_1 H_2 K^2 \alpha_1(\omega_j) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Hierin bedeuten: $K = m_3/m_1$,

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 3^{-1/2} v K^{1/2} [(K+2)(H_1^2 + H_2^2 + H_3^2) + 2(K-1)(H_1 H_2 + H_2 H_3 + H_3 H_1)]^{1/2}, \\ \omega_2 &= 3^{-1/2} v K^{1/2} [(K+2)(H_1^2 + H_2^2 + H_3^2) + 2(K-1)(-H_1 H_2 - H_2 H_3 + H_3 H_1)]^{1/2}, \\ \omega_3 &= 3^{-1/2} v K^{1/2} [(K+2)(H_1^2 + H_2^2 + H_3^2) + 2(K-1)(H_1 H_2 - H_2 H_3 - H_3 H_1)]^{1/2}, \\ \omega_4 &= 3^{-1/2} v K^{1/2} [(K+2)(H_1^2 + H_2^2 + H_3^2) + 2(K-1)(-H_1 H_2 + H_2 H_3 - H_3 H_1)]^{1/2}; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
q_1 &= (K-1) H_1 + (K-1) H_2 + (K+2) H_3, \\
q_2 &= (K-1) H_1 - (K-1) H_2 + (K+2) H_3, \\
q_3 &= -(K-1) H_1 - (K-1) H_2 + (K+2) H_3, \\
q_4 &= -(K-1) H_1 + (K-1) H_2 + (K+2) H_3;
\end{aligned} \tag{7}$$

$$u = 2^2 \cdot 3^{-1} \cdot \pi^{-1/2} e^2 (kT)^{-1/2} l n m_3^{-1}, \quad (8) \quad v = c^{-1} e l (kT)^{-1/2} m_3^{-1}$$

$$(k \text{ BOLTZMANN-Faktor, } n \text{ Elektronenkonzentration, } c \text{ Lichtgeschwindigkeit}). \tag{9}$$

Für den Tensor (T_{ik}) errechnet man

$$\begin{aligned}
T_{11} &= \frac{k}{e} u \sum_{j=1}^4 \left[\frac{1}{3} (2K+1) \alpha_3(\omega_j) + v^2 H_1^2 K^2 \alpha_2(\omega_j) \right], \\
T_{12} &= \frac{k}{e} u \sum_{j=1}^4 \left[\frac{1}{3} (K-1) (-1)^j \alpha_3(\omega_j) - \frac{1}{3} v K q_j \alpha_{5/2}(\omega_j) + v^2 H_1 H_2 K^2 \alpha_2(\omega_j) \right].
\end{aligned} \tag{10}$$

Die nicht angeschriebenen Elemente von (S_{ik}) und (T_{ik}) erhält man durch zyklische Vertauschung der Indizes in den Gln. (5) und (10). Es gilt

$$S_{ik}(\xi) = S_{ki}(-\xi); \quad T_{ik}(\xi) = T_{ki}(-\xi). \tag{11}$$

Die Funktionen α_n sind gegeben durch

$$\alpha_n(\omega) = A^{-1} (kT)^{2-n} I_n, \tag{12}$$

wobei

$$A = -kT e^{\zeta/kT}$$

und

$$I_n = \int_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{\varepsilon + kT \omega^2} \tag{13}$$

mit

$$\omega = c^{-1} e l (kT)^{-1/2} m_3^{-1} K^{1/2} [H_1^2 + H_2^2 + K H_3^2]^{1/2}.$$

$f_0 = \exp\left\{-\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}\right\}$ ist die ungestörte MAXWELLSche Verteilungsfunktion.

Setzt man $\mathfrak{J}_{\text{ges}} = 0$, so erhält man unter Berücksichtigung der Gl. (4)

$$-e \mathfrak{E} = \left[e(S_{ik})^{-1} (T_{ik}) - \frac{\zeta}{T} \right] \text{grad } T + \text{grad } \zeta. \tag{14}$$

$$\text{Es sei} \quad (S_{ik})^{-1} (T_{ik}) = (Q_{ik}). \tag{15}$$

Zur Berechnung der Thermokraft sei in Gl. (14) die

x_1 -Komponente betrachtet:

$$\begin{aligned}
-e E_1 &= e \left(Q_{11} \frac{\partial T}{\partial x_1} + Q_{12} \frac{\partial T}{\partial x_2} + Q_{13} \frac{\partial T}{\partial x_3} \right) \\
&\quad - \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} + \frac{\partial \zeta}{\partial x_1}.
\end{aligned} \tag{16}$$

Setzt man hierin

$$e Q_{11} - \frac{\zeta}{T} + e \left(Q_{12} \frac{\partial T}{\partial x_2} + Q_{13} \frac{\partial T}{\partial x_3} \right) = L, \tag{17}$$

so ist die Definition der absoluten Thermokraft¹⁰:

$$Q = -L/e. \tag{18}$$

Nimmt man an, daß $\frac{\partial T}{\partial x_2} : \frac{\partial T}{\partial x_1} \ll 1$; $\frac{\partial T}{\partial x_3} : \frac{\partial T}{\partial x_1} \ll 1$

und vernachlässigt diese Größen, so bedeutet das eine Beschränkung auf den isothermen Fall, in welchem senkrecht zum Wärmestrom keine Temperaturdifferenz auftritt. Unter dieser Voraussetzung wird die absolute Thermokraft

$$Q = -\frac{1}{e} \left(e Q_{11} - \frac{\zeta}{T} \right) = -\frac{k}{e} \left(e Q_{11} - \frac{\zeta}{kT} \right). \tag{19}$$

Dabei ist

$$Q_{11} = \frac{T_{11}(S_{22} S_{33} - S_{23} S_{32}) - T_{21}(S_{12} S_{33} - S_{13} S_{32}) + T_{31}(S_{12} S_{23} - S_{13} S_{22})}{S_{11}(S_{22} S_{33} - S_{23} S_{32}) - S_{12}(S_{21} S_{33} - S_{31} S_{23}) + S_{13}(S_{21} S_{32} - S_{31} S_{22})}. \tag{20}$$

Die Berechnung von Q_{11} erfolgt nach Gl. (20) unter Anwendung der Gln. (5) und (10). Für $H=0$ geht Gl. (19) in die bekannte Beziehung für den elektro-

nischen Anteil der Thermokraft von n-Leitern über:

$$Q_0 = -\frac{k}{e} \left(2 - \frac{\zeta}{kT} \right). \tag{21}$$

Für $H \neq 0$ erhält man für die Thermokraftänderung

¹⁰ A. H. WILSON, The Theory of Metals, University Press, Cambridge 1954, S. 204.

$$\Delta Q = Q - Q_0 = -\frac{k}{e} \left(\frac{e}{k} Q_{11} - 2 \right)$$

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} = \frac{(e/k) Q_{11} - 2}{2 - \zeta/k T}. \quad (22)$$

Die Ergebnisse sollen auf die beiden folgenden praktischen Fälle angewendet werden:

1. grad $T \parallel [100]$, $\zeta \parallel [001]$: Q_{100}^{001} .
2. grad $T \parallel [100]$, $\zeta \parallel [011]$: Q_{100}^{011} .

Als Verhältnis der effektiven Massen wird

$$m_3/m_1 \equiv K = 19$$

gewählt, in Übereinstimmung mit dem aus Zyklotronresonanzmessungen erhaltenen Wert¹¹. Zur Elimination der freien Weglänge l wird an Stelle von Gl. (9) der Arbeit von ABELES und MEIBOOM die aus der HALL-Konstanten für schwache Magnetfelder folgende Beziehung

$$v = 2 \pi^{-1/2} \mu_H \frac{K(K+2)}{2K+1} \quad (23)$$

entnommen (μ_H = HALL-Beweglichkeit).

Es werden nun die Spezialfälle starker und schwacher Magnetfelder betrachtet.

I. Starke Magnetfelder

Die Entwicklung des Integranden in Gl. (13) nach Potenzen von $\varepsilon/k T \omega^2$ liefert bei Beschränkung auf die Glieder nullter und erster Ordnung einfache Ausdrücke für die Funktionen α_n . Man erhält dann – unabhängig von K – in beiden Fällen

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Q_{11} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\alpha_{1/2}}{\alpha_{3/2}} = \frac{5}{2};$$

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} = \frac{Q - Q_0}{Q_0} = \frac{1}{2(2 - \zeta/k T)}. \quad (24)$$

Das Ergebnis darf sicher auf allgemeine transversale Magnetfeldrichtungen übertragen werden. Damit erhält man die Aussage, daß sich der elektronische Teil der Thermokraft in starken transversalen Magnetfeldern isotrop verhält.

II. Schwache Magnetfelder

Der Integrand in Gl. (13) ist jetzt nach $k T \omega^2/\varepsilon$ zu entwickeln. Es werden wiederum nur die Glieder nullter und erster Ordnung berücksichtigt. Die magnetische Thermokraftänderung ist in schwachen Magnetfeldern isotrop, und zwar ist

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} = \frac{1 - \frac{3\pi}{8} K \frac{K+2}{(2K+1)^2} \omega^2}{2 - \zeta/k T}, \quad (25)$$

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2K+1}{K^{1/2}(K+2)^{1/2}} \mu_H H.$$

Der elektronische Teil der Thermokraftänderung ist also sowohl in schwachen als auch in starken Magnetfeldern isotrop. Für beliebige magnetische Feldstärken müssen die Funktionen α_n numerisch ausgewertet werden. Der in dieser Weise berechnete Verlauf der magnetischen Thermokraftänderung ist für die beiden diskutierten Sonderfälle in Abb. 14

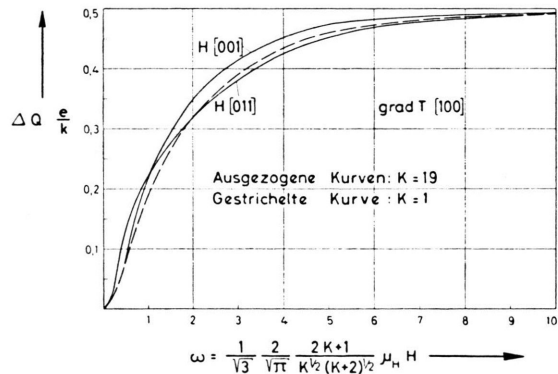


Abb. 14. Der elektronische Anteil der magnetischen Thermokraftänderung in Abhängigkeit vom Produkt aus HALL-Beweglichkeit und magnetischer Feldstärke.

dargestellt. Demgegenüber zeigt Abb. 8 den bei Zimmertemperatur gemessenen Verlauf. Für die verwendete Probe ist $\zeta/k T = -8,16$. Der Schnittpunkt der beiden Meßkurven liegt bei $\Delta Q/Q_0 = 0,022$. Aus Gl. (22) folgt dann $\Delta Q(e/k) = 0,224$, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert $\Delta Q(e/k) = 0,226$.

Die für den elektronischen Teil der Thermokraftänderung im Magnetfeld ausgeführte Rechnung stimmt also mit den Meßergebnissen bei Zimmertemperatur befriedigend überein, jedenfalls im Bereich der Magnetfelder mittlerer Stärke. Der Bereich starker Felder läßt sich mit den üblichen experimentellen Mitteln bei Raumtemperatur nicht erreichen, so daß die Kontrolle fehlt, ob der Sättigungswert der Thermokraftänderung tatsächlich unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes ist oder nicht. Auf keinen Fall vermag die Berechnung des elektronischen Teils die gemessene starke Anisotropie bei tiefen Temperaturen zu erklären. Es liegt daher der Schluß nahe, daß nur der Gitteranteil der Thermokraftänderung stark anisotrop ist. Jedoch ist es nicht

¹¹ C. KITTEL, Physica 20, 829 [1954].

möglich, dies einfach dadurch zu zeigen, daß man in die Theorie von ABELES und MEIBOOM außer dem elektronischen Teil auch den Gitteranteil der Thermokraft einbezieht. Dann müßte nämlich in der Lösung der BOLTZMANNschen Fundamentalgleichung zum Temperaturgradienten ein den *phonon drag* berücksichtigender Anteil hinzutreten. Wie auch immer die Energieabhängigkeit dieses Anteils beschaffen sein möge, es läßt sich zeigen, daß der Sättigungswert der Thermokraftänderung auch in diesem Falle unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes ist. Hier handelt es sich offenbar um einen grundsätzlichen Mangel des ABELES-MEIBOOMschen Ansatzes.

Für die Deutung der Richtungsabhängigkeit der magnetischen Thermokraftänderung im Bereich des *phonon drag*, d. h. bei tiefen Temperaturen, ergeben sich also noch keine sicheren Anhaltspunkte. Der experimentelle Befund ist folgender: Nach Abb. 9 ist die Anisotropie der Thermokraftänderung gerade diejenige, welche durch die Kristallsymmetrie nahegelegt wird, wie man sich durch Ausführen der einfachsten Symmetrioperationen an einem Würfel überzeugen kann. In schwachen Magnetfeldern ist die Thermokraftänderung nahezu isotrop. Der Anisotropiegrad nimmt mit wachsender magnetischer Feldstärke zu, wie aus Abb. 9 hervorgeht. Ferner zeigt ein Vergleich der Abb. 5 und 6, daß die Tendenz zur Sättigung der Thermokraftänderung von n-Germanium bei Erhöhung der magnetischen Feldstärke nicht so stark wie bei p-Germanium ist. Besonders bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs stellt man auffällige Unterschiede zwischen n- und p-Germanium fest. Unterhalb 90 °K nimmt der Anisotropiegrad mit sinkender Temperatur ab (Abb. 10). Dies gilt sowohl für reine als auch für stark dotierte Proben, wie Abb. 7 zeigt.

Im Gegensatz zu n-Germanium entspricht p-Germanium weitgehend dem isotropen Modell. Die geringe Anisotropie der magnetischen Thermokraftänderung – s. Abb. 6 – ist darauf zurückzuführen, daß das Valenzband des Germaniums aus zwei Teilbändern besteht, die nur in erster Näherung als isotrop angesehen werden dürfen.

Nach APPEL^{1,6} hängt in nichtpolaren Halbleitern der Einfluß der Phononen – Elektronen-Wechselwirkung auf die Abweichung der Phononenverteilungsfunktion vom thermischen Gleichgewicht von der Störstellenkonzentration und dem Streumechanismus der Ladungsträger ab. Diese Theorie führt zu folgenden Aussagen:

1. Im Grenzfall verschwindender Störstellenkonzentration und überwiegender Gitterstreuung erhält man eine magnetische Thermokraftänderung, die der gemessenen annähernd entspricht. Dieser Fall ist mit reinen Kristallen bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs zu verwirklichen. Ein quantitativer Vergleich wird weiter unten durchgeführt.

2. Für gleiche Anteile von Gitterstreuung und Streuung an ionisierten Störstellen erhält man bei nicht zu kleinen Störstellenkonzentrationen einen Vorzeichenwechsel der Thermokraftänderung, und zwar bei um so niedrigeren magnetischen Feldstärken, je größer die Störstellenkonzentration ist. Dasselbe gilt auch dann, wenn die Abschirmung der COULOMB-Felder der ionisierten Störatome berücksichtigt wird. Nur verschieben sich dann nach Maßgabe der Abschirmung die Vorzeichenwechsel nach höheren magnetischen Feldstärken.

3. Bei alleiniger Störstellenstreuung ist im ganzen Feldstärkebereich und bei beliebiger Störstellenkonzentration das Vorzeichen der Thermokraftänderung negativ.

Vorzeichenwechsel der Thermokraftänderung entsprechend den Aussagen 2 und 3 wurden experimentell nicht gefunden. Jedoch ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung: Die Aussagen 2 und 3 bedeuten nämlich, daß die Thermokraftänderung mit steigender Störstellendichte abnehmen sollte, ferner, daß die Thermokraftänderung stärker dotierter Proben bei konstantem Magnetfeld mit sinkender Temperatur, d. h. zunehmender Störstellenstreuung abnehmen sollte. Dies wird experimentell qualitativ bestätigt, wie man aus Abb. 13 am Beispiel der Probe 5 erkennen kann.

Für die Thermokraft eines nichtpolaren, isotropen Halbleiters im Magnetfeld im Grenzfall sehr reiner Kristalle und alleiniger Gitterstreuung erhält APPEL einen Ausdruck, der sich aus dem elektronischen Anteil und dem durch den *phonon drag* verursachten Beitrag streng additiv zusammensetzt:

$$Q = Q_e + Q_g.$$

Für Defektleiter gilt dabei mit den hier gebrauchten Bezeichnungen

$$Q_e = \frac{k}{e} \frac{\alpha_2 \alpha_3 + \gamma^2 \alpha^{3/2}_2 \alpha^{3/2}_3}{\alpha_2^2 + \gamma^2 \alpha^{3/2}_2{}^2} - \frac{\zeta}{eT}; \quad (26)$$

$$Q_g = F \frac{\alpha_2 \alpha^{3/2}_2 + \gamma^2 \alpha_2 \alpha^{3/2}_2}{\alpha_2^2 + \gamma^2 \alpha^{3/2}_2{}^2}; \quad \gamma = \frac{2}{1\pi} \mu_H H. \quad (27)$$

Der Faktor F hängt außer von der Temperatur von der Schallgeschwindigkeit, der mittleren freien Pho-

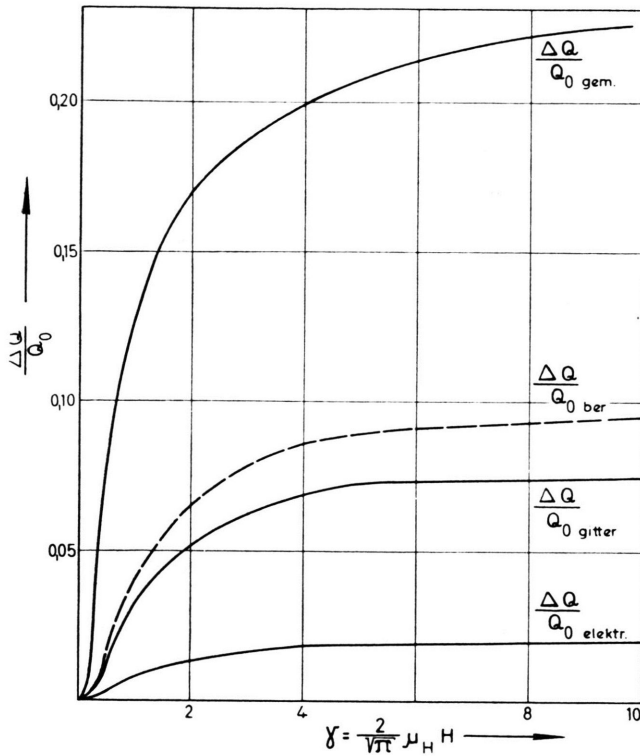


Abb. 15. Die magnetische Thermokraftänderung in Abhängigkeit vom Produkt aus HALL-Beweglichkeit und magnetischer Feldstärke. $T=80^\circ\text{K}$.
 $(\Delta Q/Q_0)_{\text{elektr.}}$ = elektronischer Anteil der Thermokraftänderung, berechnet.
 $(\Delta Q/Q_0)_{\text{gitter}}$ = Gitteranteil der Thermokraftänderung, berechnet.
 $(\Delta Q/Q_0)_{\text{ber.}}$ = Die Gesamtthermokraftänderung, berechnet.
 $(\Delta Q/Q_0)_{\text{gem.}}$ = Die Gesamtthermokraftänderung, gemessen.

nenenweglänge und der Ladungsträgerbeweglichkeit bei thermischer Streuung ab.

Die Gln. (26) und (27) werden mit Meßergebnissen verglichen. Probe Ge-6 ist ein p-leitender Germaniumkristall mit einer Lochelektronenkonzentration $p = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Die HALL-Beweglichkeit für $T = 80^\circ\text{K}$ beträgt $40\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Für diese Probe ist die bei 80°K gemessene magnetische Thermokraftänderung in Abb. 6 a in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke, in Abb. 15 in Abhängigkeit von γ dargestellt (oberste Kurve). Abb. 15 enthält ferner die nach den Gln. (26) und (27) berechneten Anteile $(\Delta Q/Q_0)_{\text{elektr.}}$ und $(\Delta Q/Q_0)_{\text{gitter}}$ sowie ihre Summe $(\Delta Q/Q_0)_{\text{ber.}}$ (gestrichelte Kurve). Zur Berechnung wurden $m_p/m = 0,3$ und $\zeta/kT = -8,13$ zugrunde gelegt. Dann ist $\zeta/eT = -7 \cdot 10^{-4} \text{ V}/^\circ\text{K}$. Aus dem experimentellen Wert für die Thermokraft ohne Magnetfeld — $Q_0 = 2,1 \text{ mV}/^\circ\text{K}$ (Abb. 3, Kurve 6) — wurde der Faktor F zu $0,92 \text{ mV}/^\circ\text{K}$ bestimmt.

Aus Abb. 15 ist ersichtlich, daß die gemessenen Werte der magnetischen Thermokraftänderung für starke Felder etwa doppelt so groß wie die berechneten sind. Diese Diskrepanz der Sättigungswerte

dürfte teilweise mit der Stoßzeitanisotropie der p-Elektronen zu begründen sein⁶. Für schwache und mittlere Magnetfelder erhält man eine bessere Übereinstimmung, wenn man im Valenzband die Existenz von leichten und schweren Löchern nebeneinander berücksichtigt. Hierzu sei auf die Arbeit von APPEL verwiesen⁶.

Es soll nun noch das Verhältnis $(\Delta Q/Q_0)/(\Delta Q/Q_0)$ der transversalen magnetischen Widerstandsänderung zur magnetischen Thermokraftänderung betrachtet werden. STEELE hat dieses Verhältnis in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke an einer in [111]-Richtung geschnittenen n-Germaniumprobe bei Temperaturen oberhalb 80°K gemessen und fand bis zu Feldstärken von 12 KG einen konstanten, nur von der Temperatur abhängigen Wert⁷. Eigene in Abb. 9 b dargestellte Messungen zeigen, daß die Thermokraftänderung in Magnetfeldern transversal zur [111]-Richtung annähernd isotrop ist, so daß man den von STEELE untersuchten Fall mit der isotropen Theorie vergleichen darf, wenn man von richtungsunabhängigen Zahlenfaktoren absieht. Unter dieser Voraussetzung wird das von STEELE gefundene Ergebnis, daß das Verhältnis

$(\Delta Q/Q_0)/(\Delta Q/Q_0)$ unabhängig von der magnetischen Feldstärke sein soll, durch die für den elektronischen Teil durchgeführte Rechnung recht gut bestätigt. So erhält man für schwache Magnetfelder

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} / \frac{\Delta Q}{Q_0} = \frac{1 - \pi/4}{1 - \pi/8} \left(2 - \frac{\zeta}{kT}\right) = 0,353 \left(2 - \frac{\zeta}{kT}\right)$$

für starke Felder

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} / \frac{\Delta Q}{Q_0} = \left(\frac{64}{9\pi} - 2\right) \left(2 - \frac{\zeta}{kT}\right) = 0,264 \left(2 - \frac{\zeta}{kT}\right).$$

Dagegen trifft das STEELESche Ergebnis im Bereich des *phonon drag* weniger gut zu, wie die vorliegende Messung bei 87 °K zeigt (Abb. 12).

Herrn Prof. Dr. E. KRAUTZ danke ich herzlich für die ständige Förderung dieser Arbeit, der Geschäftsleitung der OSRAM-Studiengesellschaft für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen, den Herren Dr. J. APPEL und Dr. H. SCHULTZ für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen. Herrn Dipl.-Phys. H. BRUNS bin ich für die Herstellung der einkristallinen Germaniumproben zu großem Dank verpflichtet.

Berechnung der Gitterschwingungen in Kristallen mit Zinkblendestruktur

I. Gitterschwingungen ohne Berücksichtigung der Coulomb-Kräfte

Von LUDWIG MERTEN

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Münster (Westf.)

(Z. Naturforsch. 13 a, 662—679 [1958]; eingegangen am 31. März 1958)

In der nachfolgenden Arbeit werden die Gitterschwingungen in Kristallen mit Zinkblendestruktur theoretisch untersucht. Insbesondere wird die Abhängigkeit der Frequenz ω vom Wellenzahlvektor q , das sogenannte Dispersionspektrum, berechnet. Bei den Zinkblendestrukturen ergeben sich sechs als Funktionen von q stetige Eigenfrequenzen $\omega(q)$, die als Schwingungszweige bezeichnet werden. Für einige ausgezeichnete Richtungen wie die (111)- und (010)-Richtung lassen sie sich durch geschlossene Ausdrücke darstellen.

In den allgemeinen Beziehungen wurden Kräfte zwischen ersten bis dritten Nachbaratomen berücksichtigt, da Abschätzungen ergaben, daß Kräfte von zweiten und eventuell dritten Nachbarn, aber nicht mehr von weiter entfernten die Gitterschwingungen noch merkbar beeinflussen. Für eine numerische Auswertung der erhaltenen Gleichungen ist die zahlenmäßige Bestimmung der in den Gleichungen auftretenden Koeffizienten, der sogenannten Kopplungsparameter, erforderlich. Berücksichtigt man in erster Näherung nur Kräfte zwischen ersten Nachbarn, so lassen sich die Kopplungsparameter durch die elastischen Konstanten festlegen.

Beim Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Werten für die Dispersionsfrequenz (= Frequenz der optischen Schwingungen in der Grenze $q=0$) ergeben sich noch Diskrepanzen, die vermutlich nicht allein von Meßfehlern in den elastischen Konstanten herrühren. Da in den Zinkblendestrukturen neben den homöopolaren Bindungskräften auch noch COULOMB-Kräfte als wesentliche Kräfte auftreten, wurde vermutet, daß diese Diskrepanzen sich wenigstens zum Teil durch Einbeziehung der COULOMB-Kräfte erklären lassen. Deshalb soll in einem zweiten Teil der zusätzliche Einfluß der COULOMB-Kräfte auf die Gitterschwingungen behandelt werden.

Die Behandlung vieler Fragen der Kristallphysik setzt die Kenntnis der thermischen Schwingungen im Kristall voraus (z. B. die Berechnung der spezifischen Wärme, Deutung der optischen Erscheinungen im Ultraroten). Da die Kristalle mit Zinkblendestruktur wegen ihrer teilweise ausgeprägten Halbleitereigenschaften — hier sind besonders die erst in jüngster Zeit (etwa ab 1952) näher untersuchten sogenannten III—V-Verbindungen zu nennen — in den Vordergrund des Interesses gerückt sind und bis heute keine allgemeinen Berechnungen

der Schwingungen in ihnen vorliegen, wurde mit ihrer Berechnung begonnen.

Die grundlegenden Theorien über die Gitterschwingungen sind von BORN und Mitarbeitern entwickelt¹ und von verschiedenen Autoren bei Nichtmetallen, soweit bekannt, bisher auf folgende Substanzen angewandt worden:

Natriumchloridgitter:

NaCl (1938, 1940)^{2,3}, KCl (1941)⁴;

Diamantgitter:

C (1948)⁵, Ge, Si (1953)⁶.

¹ Als zusammenfassende Darstellungen siehe etwa: a) M. BORN u. K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford, Clarendon Press 1954; b) G. LEIBFRIED, *Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle*, im *Handbuch der Physik*, Bd. VII, Teil I, Springer-Verlag, Berlin 1955.

² R. H. LYDDANE u. K. F. HERZFELD, *Phys. Rev.* **54**, 846 [1938].

³ E. W. KELLERMANN, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **238**, 513 [1940].

⁴ M. JONA JR., *Phys. Rev.* **60**, 822 [1941].

⁵ H. M. J. SMITH, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **241**, 105 [1948].

⁶ YÜ-CHANG HSIEH, *J. Chem. Phys.* **22**, 306 [1954].