

treten konnten, ergab sich die Notwendigkeit, möglichst bei hohen Temperaturen zu messen. Aus diesem Grunde mußte die Selenprobe extrem lange (ca. 6 Wochen) getempert werden, um bei einer Meßtemperatur von ca. $+190^\circ\text{C}$ während der Messung keine Strukturänderungen zu registrieren. Messungen der Frequenzdispersion des hinsichtlich Cl extrem reinen Selen bis zu 185°C zeigten eindeutig noch kein Dispersionsmaximum in den dielektrischen Verlusten. Die dielektrischen Verluste nehmen von 1000 kHz bis zu 50 Hz monoton zu. Das

spricht offenkundig für das Vorhandensein eines sehr breiten Relaxationsspektrums.

Dieses Ergebnis bestätigt somit unsere an Selenproben mit eindeutig höheren Halogenbeimengungen gefundenen Aussagen, wonach mit abnehmender Halogenkonzentration das Spektrum der Relaxationsprozesse immer breiter, das Maximum der dielektrischen Verluste bei der mittleren Dispersionsfrequenz immer kleiner und das Dispersionsgebiet nach kleineren Frequenzen verschoben wird.

Die elektrischen Transportgrößen von ZnSb bei tiefen Temperaturen

Von O. V. EMELJANENKO, E. JUSTI und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. 16 a, 1108—1110 [1961]; eingeg. am 25. Juli 1961)

Es wird über Messungen der Thermokraft, der elektrischen Leitfähigkeit, des HALL-Effektes, des NERNST-ETTINGSHAUSEN-Effektes sowie der magnetischen Widerstandsänderung von ZnSb im Temperaturbereich zwischen 300°K und $4,2^\circ\text{K}$ berichtet. Aus dem NERNST-ETTINGSHAUSEN-Effekt wird die durch die Weglängen-Energie-Beziehung $1 \sim \varepsilon^r$ definierte und den Streumechanismus bestimmte Größe r berechnet. Hieraus sowie aus den Werten für Thermokraft und Ladungsträgerkonzentration kann die effektive Masse bestimmt werden. Die magnetische Widerstandsänderung erweist sich bei tiefen Temperaturen als negativ.

Wir haben bereits mehrmals über unsere Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften von ZnSb berichtet¹⁻³, zuletzt über die Thermokraft, die elektrische Leitfähigkeit und den HALL-Effekt bis hinab zu Heliumtemperaturen; in Abb. 1 fassen wir die Ergebnisse dieser Messungen an einer ZnSb-Probe zusammen. Im Anschluß hieran haben wir außerdem den NERNST-ETTINGSHAUSEN-Effekt und die magnetische Widerstandsänderung im gleichen Gebiet tiefer Temperaturen unter-

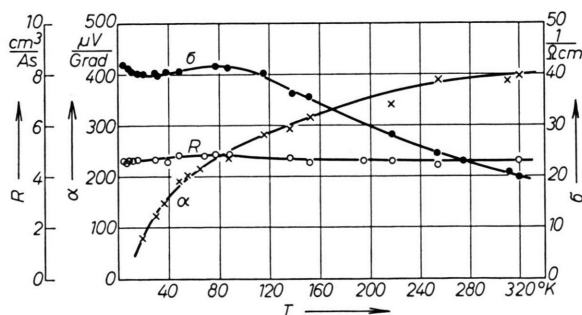


Abb. 1.

sucht, worüber wir nachstehend einen ersten Bericht geben.

Der transversale und der longitudinale NERNST-ETTINGSHAUSEN-Koeffizient Q^\perp und Q^\parallel können nähere Auskunft über den Streumechanismus geben, insbesondere über den Exponenten r in der Gleichung für die Energieabhängigkeit der freien Weglänge $l \sim \varepsilon^r$. In diesem Fall gilt für Störstellenleitung bei Nichtentartung in schwachen Magnetfeldern⁴

$$Q^\perp = \frac{k}{e} \frac{1-2r}{2} a_r \mu, \quad (1)$$

$$Q^\parallel = \frac{k}{e} \frac{1-2r}{2} A_r a_r^2 \mu^2, \quad (2)$$

wobei μ die Beweglichkeit und A_r und a_r positive Koeffizienten von der Größenordnung 1 sind. Das Vorzeichen von Q^\perp und Q^\parallel hängt also nicht vom Vorzeichen der Ladungsträger, sondern nur von der Art des Streumechanismus (gegeben durch r) ab. Abb. 2 zeigt unsere Messungen von Q^\perp und Q^\parallel bei einer Magnetfeldstärke von 13,5 kGauß.

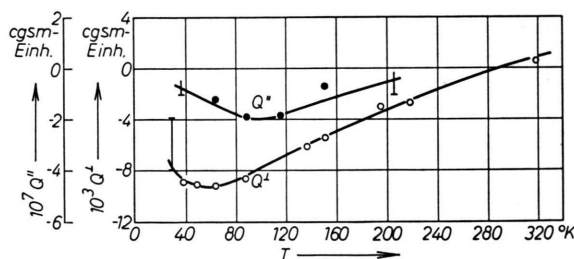


Abb. 2.

Da sich Q^\parallel als sehr klein erwies, haben wir unsere Rechnungen auf Q^\perp gestützt. Es ergibt sich für $T = 320^\circ\text{K}$ ein Wert von $r = 0,45$, Streuung an reinen thermischen Gitterschwingungen würde bekanntlich $r = 0$ entsprechen. Dabei wächst r zu tiefen Temperaturen hin an, bei 200°K haben wir $r = 0,8$, bei 60°K wird $r = 1$. Bei tiefen Temperaturen wird es infolge der zu-

¹ E. JUSTI, G. NEUMANN u. G. SCHNEIDER, Z. Phys. 156, 217 [1959].

² E. JUSTI, Proc. Int. Conf. Semicond. Physics, Prag 1960, S. 1074.

³ E. JUSTI u. G. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. 16 a, 628 [1961].

⁴ K. B. TOLPYGO, Trudy Inst. Phys. AN, UkrSSR 3, 52 [1952]. F. G. BASS u. I. M. TSIDILKOSKII, J. Techn. Phys. UdSSR 24, 1834 [1954].



nehmenden Entartung etwas schwieriger, r genau zu berechnen. Es gilt dann⁵

$$Q \perp = \frac{k}{e} K_1(\eta^*) \mu, \quad (3)$$

wobei

$$K_1(\eta^*) = \frac{3}{2} \frac{F_{1/2}}{(1+r)^3 F_r^3} \left[(2+r) \left(2r + \frac{1}{2} \right) F_{1+r} F_{2r-1/2} - (1+r) \left(2r + \frac{3}{2} \right) F_r F_{2r+1/2} \right],$$

$$F_r(\eta^*) = \frac{x^r dx}{e^{x-\eta^*} + 1}$$

und η^* das reduzierte FERMI-Niveau ist.

Letzteres kann man aus den Thermokraftwerten (Abb. 1) berechnen, jedoch geht in die Formel für die Thermokraft bereits das gesuchte r ein gemäß

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{r+2}{r+1} \cdot \frac{F_{r+1}(\eta^*)}{F_r(\eta^*)} - \eta^* \right], \quad (4)$$

so daß nur eine graphische Auswertung helfen kann. Für 40 °K erhält man somit die Werte $\eta^* \sim 4$ und $r \sim 1,4$.

Nach noch tieferen Temperaturen hin nimmt der NERNST-ETTINGSHAUSEN-Effekt infolge starker Entartung erheblich ab. Der Wert von $r=2$ für reine Streuung an ionisierten Störzentren wird im durchgemessenen Intervall offenbar nicht erreicht. Wie man die Werte $r=0,45$ bis 1,4 zu deuten hat, soll hier nicht näher diskutiert werden. Jedenfalls sind diese Werte durchaus in Einklang zu bringen mit der in Abb. 3 in einem doppelt logarithmischen Diagramm dargestellten Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit $\mu = R \sigma$, woraus man üblicherweise r zu gewinnen sucht gemäß $\mu = a T^{r-1/2}$ für thermische Gitterschwingungen ($r=0$), $\mu = a T^{r-1/2}$ für Streuung an ionisierten Störstellen ($r=2$) usw. Es ist jedoch schwieriger, aus diesem Diagramm Zwischenwerte von r zu interpolieren, weil im Exponenten $r-3/2$ bzw. $r-1/2$ steht.

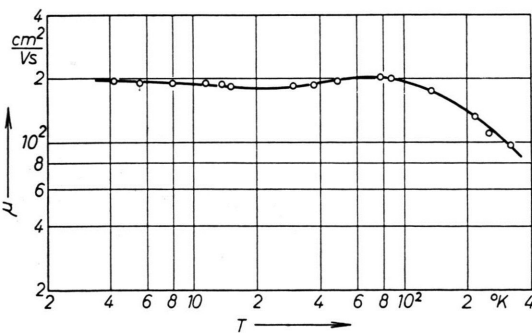


Abb. 3.

Mit den für r gewonnenen Zahlenwerten kann man dann die effektive Masse m^* bestimmen. Für $T=300$ °K liegt keine Entartung vor, weshalb man die Näherungsformel nach SCHOTTKY und PISSARENKO gemäß

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(2 + r + \ln \frac{2(2\pi m^* k T)^{3/2}}{h^3 n} \right) \quad (5)$$

anwenden kann. Mit Hilfe der Zahlenwerte $\alpha=390$ μ V/Grad, $n=1/R \cdot e=1,35 \cdot 10^{18}$, $r=0,5$ erhalten wir $m^*=0,54 m_0$. Für $T=40$ °K kann man m^* leichter aus der für starke Entartung geltenden Formel für die Ladungsträgerkonzentration

$$n = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \eta^{*3/2} \quad (6)$$

berechnen, wobei wir $m^*=0,35 m_0$ mit $\eta^*=4$ erhalten.

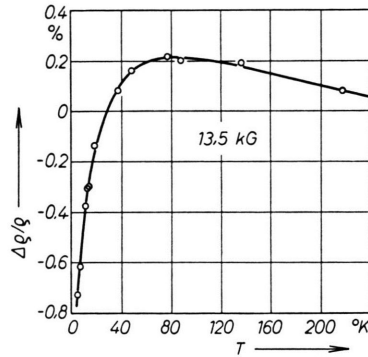


Abb. 4.

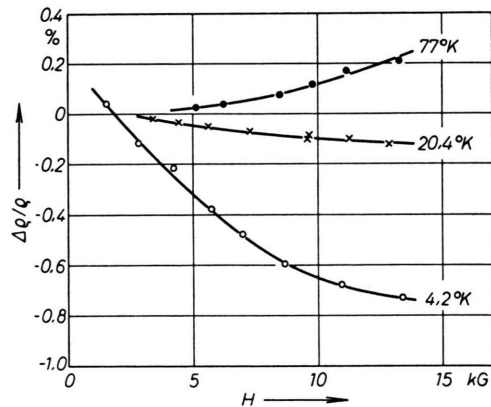


Abb. 5.

Abb. 4 zeigt die magnetische Widerstandsänderung $\Delta Q/Q$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem magnetischen Querfeld von $H=13,5$ kGauß, Abb. 5 die magnetische Widerstandsänderung $\Delta Q/Q$ in Abhängigkeit vom Querfeld H bei verschiedenen Fixtemperaturen. Hiernach nimmt $\Delta Q/Q(T)$ von Zimmertemperatur bis hinab zu 80 °K zu, nach tieferen Temperaturen hin nimmt die Widerstandsänderung wieder ab, um bei 30 °K das Vorzeichen zu wechseln und negativ zu werden. Am Stickstoff-Siedepunkt 77 °K zeigt das positive $\Delta Q/Q$ eine etwas verzögerte Abnahme mit sinkendem Magnetfeld, während bei 20,4 °K und 4,2 °K die Abnahme des negativen $\Delta Q/Q$ beschleunigt erfolgt, um bei 4,2 °K und geringen Feldstärken wieder positiv zu werden. Demgemäß ist der Nulldurchgang der magneti-

⁵ I. M. TSIDILKOVSKII, Thermomagnetische Effekte in Halbleitern, Moskau 1960 (in Russisch).

schen Widerstandszunahme $\Delta\rho/\rho(T)$ feldstärkenabhängig. Diese auch bei anderen halbleitenden Verbindungen gefundene negative magnetische Widerstandsänderung kann zur Zeit noch nicht befriedigend erklärt werden; es kann auch noch nicht ausgeschlossen werden, daß es sich um einen Oberflächeneffekt handelt.

Asymmetrische Bragg-Reflexion am Idealkristall zur Erhöhung des Doppelspektrometer-Auflösungsvermögens

Von M. RENNINGER

Kristallographisches Institut der Universität Marburg
(Z. Naturforsch. 16 a, 1110—1111 [1961]; eingeg. am 29. Juli 1961)

Eine bisher der Beachtung entgangene Eigenschaft von RÖNTGEN-Strahl-Reflexionen an Idealkristallen ist die starke Variation der Reflexions-Winkelbreite mit dem Winkel φ der Kristalloberfläche gegen die reflektierenden Netzebenen, eine für das ein- und für das austretende Bündel in entgegengesetztem Sinn verlaufende Variation. Speziell für den asymmetrischen BRAGG-Fall z. B. weist dasjenige Bündel, das mit der Kristalloberfläche den *größeren* Winkel bildet, eine *kleinere* Reflexions-Winkelbreite auf als beim symmetrischen Fall, und umgekehrt, das mit dem *kleineren* Glanzwinkel eine *größere*. Die Variation geht also gerade in entgegengesetztem Sinn wie diejenige der Bündel-Querschnitte bei asymmetrischer Reflexion. — Diese Verhältnisse lassen sich auch sehr leicht theoretisch an der EWALDSchen Dispersionsfläche ablesen.

Ist nun das „streifendere“ Bündel das eintretende und das „steilere“ das austretende, so tritt infolge dieses Sachverhalts eine „Kontraktion“ der Winkeldivergenz des reflektierten Bündels gegenüber dem einfallenden ein, bei entgegengesetzter Reflexion eine entsprechende „Expansion“.

In Ausnutzung dieses Verhaltens wird es möglich, mit dem Doppelspektrometer in $(n^V, -n^R)$ -Stellung Reflexionskurven zu gewinnen, deren Halbwertsbreite nur einen Bruchteil derjenigen mit symmetrischen Reflexionen an derselben Netzebene beträgt. [Mit den oberen Indizes wird ein Ergänzungsvorschlag gemacht für die Nomenklatur von Mehrfachreflexionen, durch zusätzliche Kennzeichnung des Asymmetrie-Sinnes jeder Reflexion: Neigung der Oberflächen-Normale in bezug auf

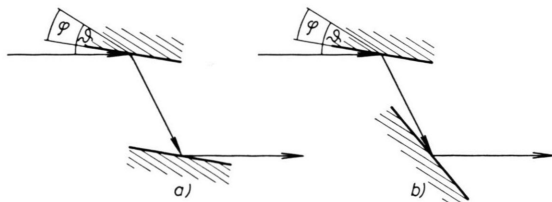


Abb. 1. Doppelreflexion schematisch, a) in $(n^V, -n^R)$ -, b) in $(n^V, -n^V)$ -Stellung.

Der Akademie der Wissenschaften und der Literatur (Mainz) sind wir für die materielle Förderung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Der eine von uns (O. V. E.) dankt dem Auswärtigen Amt der Bundesrepublik für ein Stipendium im Rahmen des Deutsch-Sowjetischen Kulturaustausches.

den Strahlengang, nach vorwärts (V), nach rückwärts (R), oder gleich Null (S), s. Abb. 1.] Das bei dieser Stellung vom *ersten* Kristall *austretende* Bündel hat eine verminderte Winkelbreite, für das in den *zweiten*, mit seinem entgegengesetzten Asymmetrie-Sinn *eintretende* ist der Bereich der Winkel-Stellungen, unter denen es reflektiert werden kann, vermindert. Die Reflexionskurve, die reflektierte Leistung in Abhängigkeit von der Winkelstellung des zweiten Kristalls, ergibt sich als Faltung der Winkelverteilung des aus dem ersten Kristall austretenden Bündels mit derjenigen der Einfallrichtungen, die vom zweiten reflektiert werden. Dabei bleibt natürlich die für die doppelspektrometrische $(n, -n)$ -Stellung charakteristische Elimination der spektralen Dispersion erhalten. Die Winkeldivergenz des aus dem zweiten Kristall (in zeitlichem Nacheinander) austretenden Bündels ist ebenso wie die des in den ersten eintretenden *erhöht* gegenüber dem symmetrischen Fall, was aber der Schärfe der Reflexionskurve keinen Abbruch tut. Auf diese Weise konnte bereits an guten Si-Kristallen für die $(333^V, -333^R)$ -Kurve mit Cu-K α -Strahlung bei einem φ von 38° ($\vartheta = 48^\circ$) eine gegenüber dem symmetrischen Fall $(333^S, -333^S)$ von $2,6''$ auf $1,0''$ verminderte Halbwertsbreite gefunden werden. Die Absolut-Höhe („percent reflection“) sank dabei nur von 60% — einem bei Interferenzen solcher Schärfe bisher noch unbekannt hohen Wert — auf 50

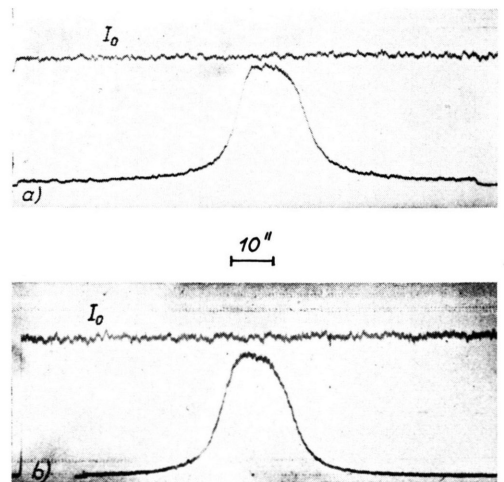


Abb. 2. Diffraction pattern für symmetrische BRAGG-Reflexion Ge 111 mit $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$; $\vartheta = 14^\circ$. a) Als Reflexionskurve (Calcit 422S, + Calcit 422S, Ge 111); b) als Reflexionskurve (Ge 111V, - Ge 111S) mit $\varphi = 12^\circ$.