

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 26 (1953)
Heft: VI

Artikel: Die magnetischen Eigenschaften der Halbleiter mit besonderer Berücksichtigung des grauen Zinns
Autor: Busch, G. / Mooser, E.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112430>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 19.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Die magnetischen Eigenschaften der Halbleiter mit besonderer Berücksichtigung des grauen Zinns

von G. Busch und E. Mooser, ETH., Zürich.

(18. VI. 1953).

Zusammenfassung: Die magnetische Suszeptibilität von reinem und mit Fremdatomen verschiedenster Art verunreinigtem grauem Zinn wurde zwischen Zimmertemperatur und -200°C gemessen. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität ist stark abhängig von Art und Menge der im Zinngitter enthaltenen Verunreinigungen.

Zur Deutung der Messungen werden einerseits die magnetischen Eigenschaften von Elektronen- und Löchergas in Halbleitern diskutiert, andererseits an verschiedenen Störstellenmodellen der Einfluss der Verunreinigungen auf die Suszeptibilität untersucht. Experiment und Theorie stehen in guter Übereinstimmung, und die entsprechend der Theorie interpretierten Messungen geben weitgehend Aufschluss über die Bänderstruktur des grauen Zinns.

Einleitung.

In systematischen Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften des grauen Zinns wiesen BUSCH, WIELAND und ZOLLER (1951) eindeutig dessen Halbleitercharakter nach. Da das graue Zinn bis heute nur als Pulver darstellbar ist, stiess indessen die Auswertung der elektrischen Messungen auf erhebliche Schwierigkeiten. Es wurde daher schon in zwei früheren Arbeiten von BUSCH und MOOSER (1951 a, b) versucht, aus der durch die Pulverform der Proben nicht beeinträchtigten magnetischen Suszeptibilität ähnliche Aufschlüsse über die Bänderstruktur des grauen Zinns zu erhalten, wie sie sich aus den elektrischen Messungen ergaben.

In der Tat gelang es, durch Übertragung der bekannten Theorien des Bahndiamagnetismus (LANDAU, 1930) und des Spinparamagnetismus (PAULI, 1927) freier Elektronen auf die Leitungselektronen und Löcher eines Halbleiters eine einfache Beziehung zwischen der Zahl dieser Ladungsträger und der Suszeptibilität des Halbleiters herzuleiten. Diese Beziehung ist sowohl für Einkristalle als auch für pulvrige Substanzen gültig. Abgesehen davon aber besitzt sie gegenüber den die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter mit deren Ladungsträgerkonzentrationen verbindenden Gleichungen den grossen Vorteil, dass sie in erster Näherung nicht von der theoretisch

schwer zu behandelnden Wechselwirkung der Ladungsträger mit den Gitterschwingungen und den Störzentren abhängt. Suszeptibilitätsmessungen sind deshalb leicht interpretierbar und lassen weitgehende Schlüsse auf das Bändermodell der Halbleiter zu.

Neben dem Einfluss der freien Ladungsträger auf die Suszeptibilität sind auch eventuell im Gitter eingelagerte Fremdatome magnetisch wirksam: Einerseits können durch den Einbau solcher Störatome die Konzentrationen der Leitungselektronen und Löcher und damit deren Magnetismus geändert werden, andererseits besitzen die Störstellen selbst bestimmte magnetische Eigenschaften. Aus diesen Eigenschaften lassen sich Rückschlüsse auf die Art des Einbaus der Verunreinigungen im Kristallgitter ziehen, denn gerade die wesentlich am Einbau beteiligten Elektronen bestimmen das magnetische Verhalten der Störstellen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, in einem ersten Teil die angeführten Probleme theoretisch zu diskutieren. Im zweiten Teil werden die an reinem und mit verschiedenen Fremdatomen verunreinigtem grauem Zinn durchgeführten Suszeptibilitätsmessungen im Rahmen der theoretischen Betrachtungen gedeutet.

I. Theoretischer Teil.

Um die Suszeptibilität χ^1) eines Halbleiters zu berechnen, teilen wir sämtliche in ihm enthaltenen Elektronen und Löcher entsprechend ihrer energetischen Lage in drei Gruppen, nämlich:

1. in die Elektronen, welche sich im Valenzband und in tieferliegenden Energiezuständen aufhalten;
2. in die freien Ladungsträger, d. h. die Elektronen im Leitungsband und die Löcher im Valenzband und
3. in die Elektronen und Löcher, welche die durch Einlagerung von Fremdatomen im Kristallgitter erzeugten, zwischen Valenz- und Leitungsband liegenden Störniveaux und -bänder besetzen.

Die Elektronen der ersten Gruppe sind alle mehr oder weniger stark an die Gitteratome gebunden. Wir nennen ihren Beitrag zur Suszeptibilität daher im folgenden «*Atomsuszeptibilität*» und bezeichnen ihn mit χ_A . Während die Zahl der die tiefliegenden Zustände (innere Elektronenschalen der Atome) besetzenden Elektronen kon-

¹⁾ Es bedeuten hier χ immer spezifische, κ dagegen Volumensuszeptibilitäten. Überdies sind im folgenden magnetische Grössen stets in el. magn. cgs-Einheiten, elektrische Grössen in el. stat. cgs-Einheiten gemessen.

stant ist, variiert diejenige der Valenzelektronen mit der Temperatur, indem ein Teil der Valenzelektronen durch die Temperaturbewegung in die Störniveaux und ins Leitungsband gehoben wird. Da indessen diese «aktivierten» Elektronen bei praktisch erreichbaren Temperaturen nur einen geringen Bruchteil der im Valenzband zurückbleibenden ausmachen, können wir auch die Zahl der Valenzelektronen als konstant ansehen. Die Atomsuszeptibilität χ_A wird deshalb proportional zur Zahl der den Halbleiter aufbauenden Atome.

Die freien Ladungsträger eines Halbleiters liefern einen dem Magnetismus der freien Elektronen in Metallen entsprechenden Beitrag χ_L zur Suszeptibilität. Im Gegensatz zu den in Metallen vorliegenden Verhältnissen ist die Zahl der Leitungselektronen und Löcher in Halbleitern stark temperaturabhängig. Dank der dadurch bedingten, charakteristischen Temperaturabhängigkeit der «Ladungsträgersuszeptibilität» gelingt es, die totale Suszeptibilität $\chi = \chi_A + \chi_L$ eines nicht durch Fremdatome verunreinigten Halbleiters in ihre Teile zu zerlegen. Die in der Einleitung erwähnte Beziehung zwischen χ_L und der Ladungsträgerkonzentration gestattet dann schliesslich, diese aus dem experimentellen Wert von χ_L zu bestimmen.

Um die «Störstellensuszeptibilität» χ_S , d. h. den Anteil der in den Störniveaux liegenden Elektronen und Löcher an der Suszeptibilität berechnen zu können, müssen wir über die Art und Weise des Zustandekommens dieser Störniveaux Bescheid wissen. Umgekehrt, wenn wir χ_S aus dem Experiment kennen, so liefert es uns eine Auskunft über die Form der durch die Fremdatome erzeugten Störstellen. Leider ist es sehr schwer, χ_S aus der gemessenen, totalen Suszeptibilität $\chi = \chi_A + \chi_L + \chi_S$ eines verunreinigten Halbleiters zu bestimmen, da die hier gültigen χ_A - und χ_L -Werte im allgemeinen nicht mit denjenigen des reinen Halbleiters übereinstimmen.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen zu den Anteilen der verschiedenen Elektronengruppen an der Suszeptibilität eines Halbleiters gehen wir dazu über, diese Anteile einzeln zu berechnen.

1. Die Atomsuszeptibilität χ_A .

Wir haben oben gesehen, dass die Atomsuszeptibilität proportional der Zahl der das Kristallgitter aufbauenden Atome ist. Beschränken wir uns auf elementare Halbleiter, die pro Kubikzentimeter N Atome und zusätzlich weitere N_{S_i} Störatome einer i -ten Art enthalten, dann ergibt sich die Atomsuszeptibilität zu:

$$\chi_A = C \cdot N + C_{S_1} \cdot N_{S_1} + C_{S_2} \cdot N_{S_2} + \dots \quad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor C ist sowohl abhängig von der Natur der den Halbleiter bildenden Atome als auch von den zwischen diesen herrschenden Bindungen. Die Faktoren C_{S_i} sind bestimmt durch die dem Halbleiter beigemischten Fremdatome und durch die Art ihres Einbaues im Kristallgitter. Im allgemeinsten Fall können die C , C_{S_1} , C_{S_2} , \dots alle Funktionen der Temperatur und des Magnetfeldes sein.

Wir wenden uns zunächst dem reinen Halbleiter zu, für den $N_{S_1} = N_{S_2} = \dots = 0$, d. h.:

$$\chi_A = C \cdot N \quad (2)$$

ist und werden die C_{S_i} später zusammen mit dem Suszeptibilitätsanteil χ_S für einige spezielle Störstellenmodelle diskutieren.

Im Hinblick auf die durchgeführten Messungen beschränken wir uns auf eine Untersuchung der Verhältnisse, wie sie beim grauen Zinn vorliegen. Das graue Zinn besitzt Diamantstruktur. Während die Valenzelektronen $5s^2 5p^2$ eines Zinnatoms vier kovalente sp^3 -Bindungen mit den in den Ecken eines Tetraeders sitzenden nächsten Nachbarn bilden, füllen die innern Elektronen des Atoms alle Schalen bis zur $4f$ -Schale vollständig auf. Die $4f$ -Schale selbst bleibt leer. Daraus folgt sofort, dass der Faktor C für α -Zinn negativ, temperatur- und feldunabhängig ist, da die an den kovalenten Bindungen beteiligten Valenzelektronen und die Elektronen der vollbesetzten innern Schalen nur zu einem konstanten Diamagnetismus Anlass geben können.

Man kann den Wert von χ_A wie folgt abschätzen: Als Beitrag der innern Elektronenschalen zu χ_A erhält man aus der von KLEMM (1942) zu $-16 \cdot 10^{-6}$ angegebenen molaren Suszeptibilität des Sn^{4+} -Ions ungefähr:

$$\chi = -\frac{N}{\varrho} \cdot \frac{16 \cdot 10^{-6}}{L} = -1,35 \cdot 10^{-7}.$$

N = Zahl der Atome pro Kubikzentimeter

L = Loschmidtsche Zahl

ϱ = Dichte des α -Zinns

Der Anteil der vier Valenzelektronen an der Atomsuszeptibilität lässt sich mit Hilfe der bekannten *Larmor-Langevin*-Formel:

$$\chi = -\frac{N e^2}{6 \varrho m c^2} \cdot \sum_i \overline{r_i^2} \quad (3)$$

e = Elektronenladung

m = Elektronenmasse

c = Lichtgeschwindigkeit

r_i = Abstand des i -ten Elektrons vom Kern

berechnen. Obwohl diese Formel streng nur für kugelsymmetrische Atome gültig ist, zeigte sich¹⁾, dass sie unter anderem gerade für die an sp^3 -Tetraederbindungen beteiligten Valenzelektronen recht gute Werte liefert, wenn für \bar{r}_i^2 das Quadrat des effektiven Radius des die Tetraederbindungen bildenden Atoms eingesetzt wird.

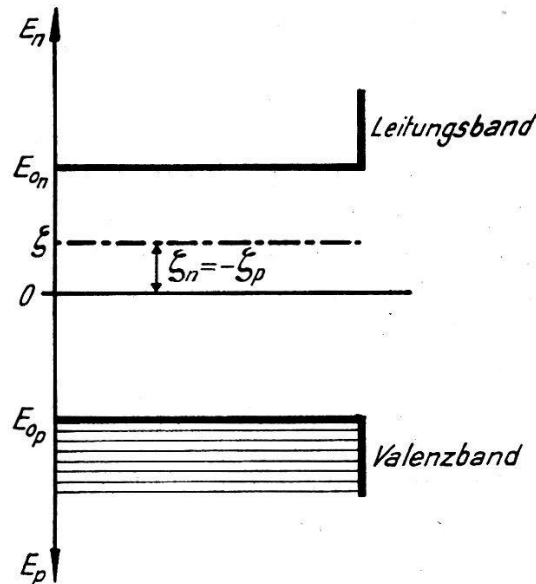


Fig. 1.

Mit einem effektiven Atomradius $r_i = 1,4 \text{ \AA}$ für Zinn findet man aus (3) für die Suszeptibilität der Valenzelektronen allein einen Wert von $-1,85 \cdot 10^{-7}$ und damit wird:

$$\chi_A = -3,2 \cdot 10^{-7}.$$

Das zugehörige C ist:

$$C = -1,1 \cdot 10^{-29}.$$

Die hier gefundene Atomsuszeptibilität stimmt innerhalb der Erwartung mit dem aus dem Experiment extrapolierten Wert

$$\chi_{A \text{ exp}} = -2,65 \cdot 10^{-7}$$

überein.

2. Die Ladungsträgersuszeptibilität χ_L .

Das System der im Valenzband eines Halbleiters enthaltenen Löcher und dasjenige der Elektronen im Leitungsband bilden beide für sich ein Fermigas. Um die Suszeptibilitäten dieser beiden Fermigase nicht getrennt bestimmen zu müssen, normieren wir die Energie der Ladungsträger wie folgt: Der Nullpunkt der Energie liege in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband. Von diesem Nullpunkt

¹⁾ Vergl. z. B. K. LONSDALE (1937).

aus zählen wir die Energie E_n der Elektronen positiv nach oben, die Energie E_p der Löcher dagegen positiv nach unten (vgl. Fig. 1). Dadurch werden Löcher- und Elektronengas äquivalent. Wir können die Indizes n und p weglassen, müssen dabei allerdings beachten, dass der Zustand des einen Gases von dem des andern abhängt: Erstens besitzen die Gase dieselbe Fermigrenzenergie ζ , was sich in unserer Normierung ausdrückt als:

$$\zeta_n = -\zeta_p.$$

Zweitens aber besteht zwischen den Zahlen n_n und n_p der in ihren respektiven Bändern enthaltenen Elektronen und Löcher eine Beziehung. Diese sogenannte «Neutralitätsbedingung» sagt aus, dass die Gesamtladung eines Halbleiters verschwinden muss und lautet z. B. für einen Eigenhalbleiter

$$n_n = n_p.$$

Jetzt brauchen wir zur Bestimmung der Suszeptibilität des betrachteten Fermigas nur die Summe:

$$\Omega = -kT \sum \ln \left(1 + e^{\frac{\zeta - E}{kT}} \right) \quad (4)$$

auszuwerten, denn es gilt:

$$\kappa = - \frac{1}{V \cdot H} \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial H} \quad (5)$$

κ = Volumensuszeptibilität

ζ = Fermigrenzenergie

V = Volumen

H = Magnetfeld

T = absolute Temperatur

k = Boltzmannsche Konstante

LANDAU (1930) hat das thermodynamische Potential Ω für ein Gas freier Elektronen in einem Magnetfeld berechnet und findet dafür:

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{(\mu H)^2}{6} \cdot \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \zeta^2}. \quad (6)$$

Dabei bedeuten Ω_0 den Wert von Ω bei Abwesenheit eines Magnetfeldes und

$$\mu = \frac{eh}{4\pi mc}$$

das Bohrsche Magneton.

In dieser Beziehung ist der Elektronenspin nur durch die Multiplizität der Eigenwerte berücksichtigt. Die Wechselwirkung zwischen Spin und Magnetfeld und damit der Spinparamagnetismus

der Ladungsträger sind zunächst vernachlässigt. Weiter ist die Anwendbarkeit von (6) auf solche Felder H und Temperaturen T beschränkt, für welche

$$\mu H \ll k T \quad (7)$$

ist.

Das für freie Elektronen gültige Landausche Resultat lässt sich leicht auf die Ladungsträger in Metallen und Halbleitern übertragen, da einerseits, wie PEIERLS (1933) gezeigt hat, die Wechselwirkung der Ladungsträger mit den Gitterschwingungen und Störstellen dieses Resultat nicht beeinflusst¹⁾, solange nur:

$$\frac{h}{\tau} \ll k T, \quad (8)$$

wenn die mittlere freie Flugzeit der Ladungsträger zwischen zwei Zusammenstößen mit τ bezeichnet wird.

Andererseits aber kann der Einfluss des periodischen Gitterpotentials durch Einführen einer effektiven Masse beschrieben werden. Sei f_k ein Tensor mit den Komponenten

$$f_{rs} = \frac{4\pi^2 m}{h^2} \cdot \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_r \partial k_s} \quad r, s = x, y, z, \quad (9)$$

wo $E(\mathbf{k})$ die Energie eines Elektrons oder Loches mit dem Wellenvektor $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ und m die Elektronenmasse bedeuten.

Dann ist die effektive Masse m_k^* eines Ladungsträgers definiert als:

$$m_k^* = m \cdot f_k^{-1}.$$

Transformieren wir den Massentensor m_k^* auf Hauptachsen, so stehen diese in einem kubischen Kristall senkrecht aufeinander, und wir lassen sie mit den Achsen des Koordinatensystems x, y, z zusammenfallen. Wenn wir jetzt das Magnetfeld H in die Richtung der z -Achse legen, macht sich der Einfluss von H auf einen Ladungsträger dadurch bemerkbar, dass für dessen Geschwindigkeitskomponenten v_x und v_y folgende Vertauschungsrelation gilt:

$$[v_x, v_y] = \frac{2i}{(m_{xx}^* \cdot m_{yy}^*)^{\frac{1}{2}}} \cdot (f_{xx} \cdot f_{yy})^{\frac{1}{2}} \cdot \mu \cdot H \quad (10)$$

mit

$$m_{xx}^* = \frac{m}{f_{xx}}, \quad m_{yy}^* = \frac{m}{f_{yy}}.$$

¹⁾ Vgl. auch die eingehende Diskussion des Einflusses der Zusammenstöße auf das magnetische Verhalten eines Elektronengases von DINGLE (1952a).

Die von Landau gegebene Darstellung (6) von Ω ist eine Folge der entsprechenden, für ein freies Elektron gültigen Beziehung:

$$[v_x, v_y] = \frac{2i}{m} \cdot \mu \cdot H.$$

Man erkennt daher, dass (10) wieder auf das Landausche Resultat führt, nur ist darin jetzt das Bohrsche Magneton μ zu ersetzen durch $(\overline{f_{xx} f_{yy}})^{\frac{1}{2}} \cdot \mu$:

$$\Omega = \Omega_0 - \overline{f_{xx} f_{yy}} \cdot \frac{(\mu H)^2}{6} \cdot \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \zeta^2}. \quad (6a)$$

$\overline{f_{xx} f_{yy}}$ ist der über alle in der Nähe der Grenzenergie ζ liegenden, d. h. in unserem Falle über alle überhaupt besetzten Zustände gemittelte Wert des Produktes $f_{xx} \cdot f_{yy}$. Dieser Mittelwert muss deshalb gebildet werden, weil die Tensorkomponenten f_{rs} nach (9) im allgemeinen in unbekannter Weise vom Zustand der Ladungsträger abhängen und sich somit die zur Berechnung von Ω notwendige Integration erst nach dieser Mittelung ausführen lässt.

Die nach Voraussetzung nur für kubische Kristalle gültige Formel (6a) kann auch auf polykristallines Material angewendet werden. Indessen ist zu beachten, dass in Polykristallen die zu H parallele z -Achse im allgemeinen nicht mehr Hauptachse des Massentensors ist und $f_{xx} f_{yy}$ daher in

$$f_{xx} f_{yy} - f_{xy}^2$$

übergeht¹⁾.

Setzen wir der Einfachheit halber den jetzt auch über alle Lagen der xy -Ebene in bezug auf die Kristallachsen gemittelten Wert

$$\overline{f_{xx} f_{yy} - f_{xy}^2} = \overline{F^2},$$

so wird schliesslich für polykristallines Material:

$$\Omega = \Omega_0 - \overline{F^2} \cdot \frac{(\mu H)^2}{6} \cdot \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \zeta^2}, \quad (6b)$$

vorausgesetzt, dass

$$(\overline{F^2})^{\frac{1}{2}} \cdot \mu H \ll k T \quad (7b)$$

und

$$\frac{h}{\tau} \ll k T. \quad (8)$$

Jetzt bleibt uns noch die bisher vernachlässigte Wechselwirkung zwischen Spin und Magnetfeld zu berücksichtigen. Die Energie

¹⁾ Siehe z. B. H. FRÖHLICH (1936).

eines Ladungsträgers, dessen Spin parallel, bzw. antiparallel zum Felde H orientiert ist, wird dank dieser Wechselwirkung um μH erniedrigt, bzw. erhöht. Die Zusatzterme $\pm \mu H$ der Ladungsträgerenergie können nach Gleichung (4) bei der Berechnung des thermodynamischen Potentials Ω einfach zur Fermienergie ζ hinzugezählt werden¹⁾, so dass:

$$\Omega_{\text{spin}}(\zeta) = \frac{1}{2} \{ \Omega(\zeta + \mu H) + \Omega(\zeta - \mu H) \}.$$

Entwickeln wir Ω_{spin} nach μH und brechen nach den quadratischen Gliedern ab²⁾, so wird:

$$\Omega_{\text{spin}} = \Omega + \frac{(\mu H)^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \zeta^2}.$$

Mit dem in (6b) gefundenen Ω ergibt sich daraus, wenn wieder nur Terme bis und mit H^2 zugelassen werden:

$$\Omega_{\text{spin}} = \Omega_0 + \frac{(\mu H)^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \zeta^2} \left(1 - \frac{\overline{F^2}}{3} \right). \quad (11)$$

Da Ω_0 vom Magnetfeld unabhängig ist, lässt sich die Volumenssuszeptibilität κ des betrachteten Fermigas nach Gleichung (5) leicht aus (11) berechnen:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \cdot \mu^2 \cdot \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \zeta^2} \cdot \left(1 - \frac{\overline{F^2}}{3} \right). \quad (12)$$

Unter Berücksichtigung der für die Anzahl n der im Kubikzentimeter enthaltenen Gasteilchen gültigen Beziehung:

$$n = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial \zeta} \quad (13)$$

können wir (12) mit Hilfe der bei verschwindendem Magnetfeld vorhandenen Ladungsträgerkonzentration n_0 auch schreiben:

$$\kappa = \mu^2 \frac{\partial n_0}{\partial \zeta} \left(1 - \frac{\overline{F^2}}{3} \right). \quad (14)$$

Der positive Term rührt vom Spinparamagnetismus, der negative, $\overline{F^2}$ enthaltende dagegen vom Bahndiamagnetismus der Ladungs-

¹⁾ Vergl. R. B. DINGLE (1952b).

²⁾ Das Vernachlässigen höherer Glieder entspricht der zur Herleitung von (6) gemachten Näherung. Dadurch wird eine für $\mu H \ll kT$ unwesentliche Feldabhängigkeit der Suszeptibilität zum vornherein ausgeschlossen.

träger her. Setzen wir entsprechend der oben eingeführten Energienormierung

$$\zeta_n = -\zeta_p = \zeta,$$

so werden die Suszeptibilitäten κ_n bzw. κ_p der Leitungselektronen bzw. der Löcher:

$$\kappa_n = \mu^2 \cdot \frac{\partial n_{0n}}{\partial \zeta} \left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} \right) \quad (14a)$$

$$\kappa_p = \mu^2 \cdot \frac{\partial n_{0p}}{\partial \zeta} \left(\frac{\overline{F_p^2}}{3} - 1 \right) \quad (14b)$$

n_{0n} = Konzentration der Elektronen für $H = 0$

n_{0p} = Konzentration der Löcher für $H = 0$.

Nach der Definition (9) der Tensorkomponenten f_{rs} stellt

$$\overline{F_n^2} = \overline{(f_{xx} f_{yy} - f_{xy}^2)_n} \quad \text{bzw.} \quad \overline{F_p^2} = \overline{(f_{xx} f_{yy} - f_{xy}^2)_p}$$

im wesentlichen die mittlere Krümmung der Schnittkurven der Energieoberflächen $E_n = \text{const.}$ bzw. $E_p = \text{const.}$ mit den zum Magnetfeld senkrechten Ebenen $k_z = \text{const.}$ dar. Die Mittelung erstreckt sich über alle mit Elektronen bzw. Löchern besetzten Zustände (k_x, k_y, k_z) des Leitungs- bzw. Valenzbandes und über alle möglichen Richtungen der z -Achse in bezug auf die Kristallachsen. Bei nicht zu hohen Temperaturen liegen alle besetzten Zustände in der Nähe der Bandränder E_{0n} bzw. E_{0p} auf unter sich fast gleichen Energieflächen. Daher hängen für solche Temperaturen $\overline{F_n^2}$ und $\overline{F_p^2}$ nur unwesentlich von der Zahl der besetzten Zustände, d. h. von den Ladungsträgerkonzentrationen n_n und n_p ab.

Fassen wir (14a) und (14b) zusammen und dividieren durch die Dichte ϱ des Halbleiters, so erhalten wir für den gesuchten Anteil χ_L aller Ladungsträger an dessen spezifischer Suszeptibilität:

$$\chi_L = \frac{\kappa_n + \kappa_p}{\varrho} = \frac{\mu^2}{\varrho} \left\{ \frac{\partial n_{0n}}{\partial \zeta} \left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} \right) + \frac{\partial n_{0p}}{\partial \zeta} \left(\frac{\overline{F_p^2}}{3} - 1 \right) \right\}. \quad (15)$$

μ = Bohrsches Magneton

ϱ = Dichte

n_{0n} = Elektronenkonzentration für $H = 0$

n_{0p} = Löcherkonzentration für $H = 0$

ζ = Fermigrenzenergie

$\overline{F_n^2}$ = mittlere Krümmung der Elektronenenergieoberflächen

$\overline{F_p^2}$ = mittlere Krümmung der Löcherenergieoberflächen.

Der durch diese Gleichung gegebene Ausdruck für die Suszeptibili-

tät χ_L hängt explizit von der Fermigrenzenergie ζ ab. Aus der Neutralitätsbedingung lässt sich ζ jedoch in der üblichen Weise bestimmen und kann aus (15) eliminiert werden.

Wie man sich leicht durch Einsetzen von Ω_{spin} in (13) überzeugt, hängen die Ladungsträgerkonzentrationen n_n und n_p vom Magnetfeld ab. Die bei Anwesenheit eines Feldes gültige Neutralitätsbedingung führt daher im allgemeinen auf ein variables $\zeta = \zeta(H)$. Indessen sind beide Feldabhängigkeiten, diejenige der Ladungsträgerkonzentrationen und diejenige der Grenzenergie unter der Voraussetzung (7b) vernachlässigbar. Wir können daher in unserer Näherung ζ unabhängig vom Magnetfeld aus der für verschwindendes H gültigen Neutralitätsbedingung bestimmen.

Die durch Einsetzen des aus der Neutralitätsbedingung gefundenen ζ -Wertes in (15) erhaltene ζ -freie Darstellung von χ_L ist stets von der speziellen Form der Neutralitätsbedingung abhängig. Sie kann daher nie die umfassende Gültigkeit¹⁾ von (15) erreichen. Überdies ist es im allgemeinen gar nicht möglich, aus der Neutralitätsbedingung einen geschlossenen Ausdruck für ζ zu erhalten, und man ist zu dessen Ermittlung auf graphische Methoden²⁾ angewiesen.

Hier wollen wir kurz auf den mathematisch leicht zu behandelnden, *nichtentarteten Eigenhalbleiter* eingehen. In diesem Falle sind:

$$n_{0n} = 2 \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{f_n^{3/2}} \cdot (kT)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_{0n} - \zeta}{kT}} \quad (16a)$$

und

$$n_{0p} = 2 \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{f_p^{3/2}} \cdot (kT)^{3/2} \cdot e^{-\frac{\zeta - E_{0p}}{kT}} \quad (16b)$$

f_n = Freiheitszahl der Elektronen

f_p = Freiheitszahl der Löcher

E_{0n} = unterer Rand des Leitungsbandes

E_{0p} = oberer Rand des Valenzbandes

m = Elektronenmasse

h = Plancksches Wirkungsquantum = $6,62 \cdot 10^{-27}$ erg sec.

Über den Zusammenhang zwischen den Freiheitszahlen f_n bzw. f_p und den oben eingeführten Mittelwerten \overline{F}_n^2 bzw. \overline{F}_p^2 kann nichts ausgesagt werden, solange die Form der Energieflächen $E(\mathbf{f}) = \text{const.}$ nicht bekannt ist.

¹⁾ (15) liefert nicht nur die Ladungsträgersuszeptibilität beliebiger Halbleiter, sondern mit $n_{0n} = \frac{8\pi}{3h^3} [2m(\zeta - E_{0n})]^{3/2}$ (vollständige Entartung) und $n_{0p} = 0$ auch den bekannten Wert der Suszeptibilität freier Metallelektronen.

²⁾ Vgl. z. B. W. SHOCKLEY (1950). Eine Beschreibung des in dieser Arbeit zur Ermittlung von ζ benützten Gerätes erscheint demnächst in der ZAMP.

Die partiellen Ableitungen von n_{0n} und n_{0p} nach ζ ergeben sich zu:

$$\frac{\partial n_{0n}}{\partial \zeta} = 2 \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{f_n^{3/2}} \cdot (kT)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_{0n}-\zeta}{kT}} = \frac{n_{0n}}{kT} \quad (17a)$$

und

$$\frac{\partial n_{0p}}{\partial \zeta} = -2 \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{f_p^{3/2}} \cdot (kT)^{1/2} \cdot e^{-\frac{\zeta-E_{0p}}{kT}} = -\frac{n_{0p}}{kT}. \quad (17b)$$

Führen wir den aus der für Eigenhalbleiter gültigen Neutralitätsbedingung

$$n_{0n} = n_{0p} \quad (18)$$

gefundenen Wert

$$\zeta = \frac{E_{0n} + E_{0p}}{2} + \frac{kT}{2} \cdot \ln \left(\frac{f_n}{f_p} \right)^{3/2} \quad (19)$$

in (17a) und (17b) ein, so wird:

$$\begin{aligned} \chi_L &= \frac{n_{0n}}{q} \cdot \frac{\mu^2}{kT} \left\{ \left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} \right) + \left(1 - \frac{\overline{F_p^2}}{3} \right) \right\} \\ &= \frac{2}{q} \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} \right) + \left(1 - \frac{\overline{F_p^2}}{3} \right)}{(f_n \cdot f_p)^{3/4}} \mu^2 (kT)^{1/2} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} \quad (20) \end{aligned}$$

q = Dichte

m = Elektronenmasse

$\overline{F_n^2}, \overline{F_p^2}$ = mittlere Krümmungen der Energieoberflächen

f_n = Freiheitszahl der Elektronen

f_p = Freiheitszahl der Löcher

μ = Bohrsches Magneton

ΔE = Aktivierungsenergie des Halbleiters = $E_{0n} - E_{0p}$.

Zum Schlusse dieses Abschnitts sei auf den Einfluss hingewiesen, den die im Gitter eingelagerten Fremdatome auf die Ladungsträgersuszeptibilität ausüben. Werden nämlich durch die Fremdatome neue Elektronenzustände im verbotenen Energiegebiet zwischen Valenz- und Leitungsband (d. h. in der Gegend der Fermigrenzenergie) eingeführt, so beeinflussen diese Störniveaux die Lage der Fermigrenze ganz wesentlich. Deshalb sind in diesem Falle die Ladungsträgerkonzentrationen n_{0n} und n_{0p} und damit χ_L von der Zahl der vorhandenen Störatome abhängig.

¹⁾ In zwei früheren Arbeiten von BUSCH und MOOSER (loc. cit.) wurde irrtümlicherweise ein Faktor $1/3$ unterdrückt und $\overline{F^2}$ mit f^2 identifiziert.

Ein Störhalbleiter enthalte pro Kubikzentimeter N_D Elektronenspenderstellen in einem Donatorniveau der Energie E_D und N_A Elektronenempfängerstellen in einem Akzeptorniveau E_A (Fig. 2).

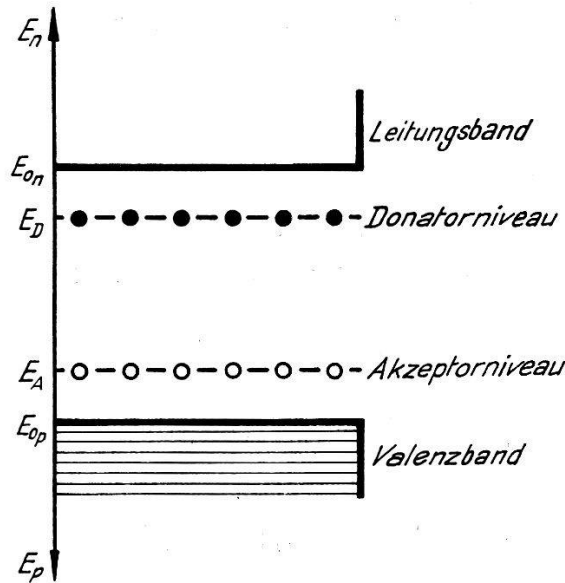


Fig. 2.

Die Zahl s_D der im Donatorniveau enthaltenen Elektronen und die Zahl s_A der mit Löchern besetzten Empfängerstellen sind bei gegebener Temperatur beide Funktionen des am Halbleiter liegenden Magnetfeldes H . Man kann diese H -Abhängigkeit aber wie oben diejenige von n_n und n_p für $\mu H \ll kT$ vernachlässigen und s_D bzw. s_A durch ihre Werte s_{0D} bzw. s_{0A} bei verschwindendem Magnetfeld ersetzen und erhält daher:

$$s_D \approx s_{0D} = N_D \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{E_D - \zeta}{kT}}} \quad (21 a)$$

und

$$s_A \approx s_{0A} = N_A \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{\zeta - E_A}{kT}}} \quad (21 b)$$

Die Neutralitätsbedingung, mit deren Hilfe ζ bestimmt werden kann, lautet hier:

$$n_{0n} + s_{0D} + N_A = n_{0p} + s_{0A} + N_D. \quad (22)$$

Diese Neutralitätsbedingung ist nicht geschlossen nach ζ auflösbar. Wir beschränken uns deshalb bei der weiteren Diskussion des Einflusses der Störniveaux auf die Ladungsträgersuszeptibilität auf den

rechnerisch zugänglichen, *nichtentarteten Überschusshalbleiter*. In diesem Falle sind:

$$N_A = s_A = n_{0p} = 0$$

und wegen der vorausgesetzten Nichtentartung des Störniveaus:

$$s_{0D} = N_D \left(1 - e^{-\frac{E_D - \zeta}{kT}} \right), \quad (23)$$

während n_{0n} immer noch durch (16a) gegeben wird.

Jetzt lautet die Neutralitätsbedingung (22):

$$n_{0n} + s_{0D} = N_D \quad (24)$$

und liefert in bekannter Weise die Fermienergie:

$$\zeta = \frac{E_{0n} + E_D}{2} + kT \left\{ \ln N_D^{1/2} - \ln \left[\sqrt{2} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/4} \cdot \frac{1}{f_n^{3/4}} \cdot (kT)^{3/4} \right] \right\}. \quad (25)$$

Setzt man diesen Wert in (16a) ein und beachtet, dass nach (17a):

$$\frac{\partial n_{0n}}{\partial \zeta} = \frac{n_{0n}}{kT}$$

ist, so ergibt sich aus (15) eine wesentlich von der Zahl N_D der Donatoren abhängige Ladungsträgersuszeptibilität:

$$\chi_L = \frac{(2 N_D)^{1/2}}{\varrho} \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/4} \cdot \frac{1 - \frac{\overline{F}_n^2}{3}}{f_n^{3/4}} \cdot \mu^2 (kT)^{-1/4} \cdot e^{-\frac{\Delta E_D}{2kT}} \quad (26)$$

N_D = Zahl der Elektronenspender pro Kubikzentimeter

ϱ = Dichte

m = Elektronenmasse

\overline{F}_n^2 = mittlere Krümmung der Elektronenenergieoberflächen

f_n = Freiheitszahl der Elektronen im Leitungsband

μ = Bohrsches Magneton

ΔE_D = Aktivierungsenergie der Donatoren = $E_{0n} - E_D$.

3. Die Störstellensuszeptibilität χ_S .

Wir haben am Schlusse des letzten Abschnitts auf das mit der Einlagerung von Fremdatomen im Kristallgitter verbundene Auftreten von zusätzlichen Energieniveaus im verbotenen Energiegebiet hingewiesen und deren Einfluss auf die Ladungsträgersuszeptibilität diskutiert. Indessen sind wir nicht näher auf ein spezielles

Störstellenmodell eingetreten. Wenn wir nun in diesem Abschnitt den Magnetismus der in den Störniveaux enthaltenen Elektronen und Löcher bestimmen wollen, so müssen wir von ganz konkreten Modellvorstellungen ausgehen.

a) Wasserstoffähnliche Störstellen.

Betrachten wir zunächst die magnetischen Eigenschaften derjenigen Störstellen, die durch den Einbau drei- bzw. fünfwertiger Atome (Al, Ga, In, ... bzw. P, As, Sb, ...) im Diamantgitter der Halbleiter der vierten Gruppe des periodischen Systems (Si, Ge, α -Sn) erzeugt werden. Aus zahlreichen, hauptsächlich amerikanischen Arbeiten¹⁾ hat sich für solche Störstellen folgendes Bild ergeben:

1. Die im Kristallgitter eingelagerten Fremdatome sitzen auf regulären Gitterplätzen (Substitutionsmischkristalle).

2. Vier der fünf Valenzelektronen eines fünfwertigen Fremdatoms bilden kovalente Bindungen mit den vier nächsten Nachbaratomen. Das fünfte Elektron aber kreist entweder im Feld der überschüssigen Ladung um das Störatom oder kann durch thermische Anregung ins Leitungsband gehoben werden (Elektronenspender, Donator).

3. Ein dreiwertiges Störatom fängt, um die Tetraederbindungen abzusättigen zu seinen drei Valenzelektronen ein viertes ein (Elektronenempfänger, Akzeptor). Dadurch wird die Störstelle zum negativen Ion und vermag das durch das eingefangene Elektron im Valenzband erzeugte Loch bei tiefen Temperaturen an sich zu binden.

4. Das an eine Störstelle gebundene Elektron bzw. Loch bewegt sich in einem Feld

$$F = \frac{e}{r^2} \cdot \frac{1}{\epsilon},$$

wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante der Umgebung der Störstelle und r den Abstand des gebundenen Ladungsträgers von deren Zentrum bedeuten. Diese Form des Feldes bewirkt, dass die Störstelle ein wasserstoffatomähnliches Gebilde darstellt: Die Radien der Elektronen- bzw. Löcherbahnen sind ϵ -mal grösser, die zugehörigen Energiewerte ϵ^2 -mal kleiner als die entsprechenden Grössen des

¹⁾ Vgl. z. B. G. L. PEARSON und J. BARDEEN (1949).

Wasserstoffatoms. Insbesondere wird der Radius R_0 der dem Grundzustand der Störstelle entsprechenden Bohrschen Bahn einerseits:

$$R_0 = r_0 \cdot \varepsilon \cdot f = 0,53 \cdot 10^{-8} \varepsilon \cdot f \text{ cm} \quad (27)$$

$$r_0 = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1. \text{ Bohrscher Radius des H-Atoms}$$

und ihre Ionisierungsenergie andererseits:

$$\Delta E_S = I_H \cdot \frac{1}{\varepsilon^2 \cdot f} = \frac{13,5}{\varepsilon^2 \cdot f} \text{ eV}, \quad (28)$$

$$I_H = 13,5 \text{ eV} = \text{Ionisierungsenergie des H-Atoms}$$

wenn man berücksichtigt¹⁾, dass die effektive Masse des kreisenden Ladungsträgers gleich der durch die Freiheitszahl f dividierten Elektronenmasse ist. Je nachdem die betrachtete Störstelle ein Donator oder ein Akzeptor ist, wird f gleich der Freiheitszahl f_n der Leitungselektronen oder gleich derjenigen f_p der Löcher im Valenzband.

5. Die wegen der Ähnlichkeit mit dem Wasserstoffatom zu erwartende, unendliche Folge angeregter Zustände zwischen dem Grundzustand (E_D bzw. E_A in Fig. 2) und dem Ionisationskontinuum (Leitungs- bzw. Valenzband) fällt weg. Wegen ihrer durch die Dielektrizitätskonstante bedingten, grossen räumlichen Ausdehnung überlappen die Wellenfunktionen der angeregten Zustände bei den üblichen Störstellenkonzentrationen stark. Dadurch spalten die angeregten Zustände in Energiebänder auf, die mit dem Ionisationskontinuum verschmelzen²⁾.

Der Magnetismus, der in einem durch Störstellen der eben beschriebenen Art erzeugten Störniveau liegenden Elektronen bzw. Löcher, lässt sich für kleine Verunreinigungskonzentrationen leicht berechnen. In diesem Falle überlappen die Wellenfunktionen der Grundzustände nicht, und man kann die Störstellen daher wie ein Gas freier Wasserstoffatome behandeln. Entsprechend dem Wasserstoffatom befinden sich die nichtionisierten Störstellen in einem $^2S_{1/2}$ -Zustand und besitzen das magnetische Moment $\mu_S = \sqrt{3} \mu$ (μ = Bohrsches Magneton). Das Störstellenmoment μ_S gibt nach *Langevin* Anlass zu einer positiven Suszeptibilität:

$$\chi_S^{\text{para}} = + \frac{s \cdot \mu_S^2}{3 q k T} = + \frac{s \cdot \mu^2}{q k T}, \quad (29)$$

¹⁾ Vergl. N. F. MOTT und R. W. GURNEY (1940).

²⁾ Siehe z. B. C. ERGINSOY (1950).

wobei ϱ die Dichte des verunreinigten Halbleiters und s die Zahl der neutralen Störstellen bedeuten.

Wegen ihrer durch das Magnetfeld erzeugten Larmorpräzession liefern die an die Störstellen gebundenen Elektronen bzw. Löcher einen zweiten, negativen Beitrag χ_S^{dia} zur Störstellenssuszeptibilität. Nach der *Larmor-Langevin-Formel* (3) ist χ_S^{dia} proportional dem mittleren Quadrat des Radius der Elektronen- bzw. Löcherbahn und umgekehrt proportional der effektiven Masse der kreisenden Ladungsträger. Unter Berücksichtigung von (27) erhält man daher aus der molaren diamagnetischen Suszeptibilität $\chi_{\text{Mol}}^H = -2,42 \cdot 10^{-6}$ ¹⁾ des einatomigen Wasserstoffs:

$$\chi_S^{\text{dia}} = \frac{s}{\varrho} \cdot \frac{\varepsilon^2}{L} \cdot f^3 \cdot \chi_{\text{Mol}}^H = -2,42 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{s}{\varrho} \cdot \frac{\varepsilon^2}{L} \cdot f^3. \quad (30)$$

L = Loschmidtsche Zahl.

Beachtet man noch, dass nach (21) s ungefähr gleich seinem Wert s_0 für verschwindendes Magnetfeld ist, so wird der gesamte Beitrag χ_S kleiner Konzentrationen wasserstoffähnlicher Störstellen zur Suszeptibilität eines Halbleiters:

$$\chi_S = \chi_S^{\text{para}} + \chi_S^{\text{dia}} = \frac{s_0}{\varrho} \left(\frac{\mu^2}{kT} - 2,42 \cdot 10^{-6} \frac{\varepsilon^2}{L} \cdot f^3 \right) \quad (31)$$

s_0 = Zahl neutraler Störstellen pro Kubikzentimeter

ϱ = Dichte

μ = Bohrsches Magneton

ε = Dielektrizitätskonstante

L = Loschmidtsche Zahl

f = Freiheitszahl

Sind gleichzeitig Akzeptoren und Donatoren vorhanden, so setzt sich χ_S aus zwei Termen obiger Form zusammen.

Mit zunehmender Störstellenkonzentration beginnen die Wellenfunktionen der sich im Grundzustand aufhaltenden Störeelektronen und -löcher gegenseitig zu überlappen. Wie die oben erwähnten angeregten Zustände spalten nun auch die Grundzustände in Energiebänder auf²⁾. Wir können versuchen, in diesem Falle die Elektronen im Donatorenband bzw. die Löcher im Akzeptorenband als mehr oder weniger freie Ladungsträger zu behandeln und werden entsprechend den für die Ladungsträger im Leitungs- und Valenzband

¹⁾ J. H. VAN VLECK (1932).

²⁾ Vergl. z. B. C. ERGINSOY (loc. cit.)

gültigen Beziehungen (14a) und (14b) erwarten, dass einerseits für die Donatorenelektronen gilt:

$$\chi_S^D = \frac{\kappa_S^D}{\varrho} = \frac{\mu^2}{\varrho} \cdot \frac{\partial s_{0D}}{\partial \xi} \left(1 - \frac{\overline{F_D^2}}{3} \right) \quad (32a)$$

μ = Bohrsches Magneton

ϱ = Dichte

s_{0D} = Zahl der mit Elektronen besetzten Spenderstellen

$\overline{F_D^2}$ = über die mit Elektronen besetzten Zustände gemittelte Krümmung der Energieoberflächen

und andererseits für die Akzeptorlöcher:

$$\chi_S^A = \frac{\kappa_S^A}{\varrho} = \frac{\mu^2}{\varrho} \cdot \frac{\partial s_{0A}}{\partial \xi} \left(\frac{\overline{F_A^2}}{3} - 1 \right) \quad (32b)$$

s_{0A} = Zahl der mit Löchern besetzten Empfängerstellen

$\overline{F_A^2}$ = über die mit Löchern besetzten Zustände gemittelte Krümmung der Energieoberflächen.

Es zeigt sich jedoch, dass die im vorigen Abschnitt zur Bestimmung der Ladungsträgersuszeptibilität χ_L gemachte Näherung von freien Ladungsträgern her nicht in dieser Weise auf die Störbandelekttronen und -löcher übertragen werden darf. Dort wurde wesentlich von der Tatsache Gebrauch gemacht, dass die Fermiverteilung (für Löcher ihr Komplement zu 1) innerhalb eines Teils des betrachteten Bandes auf Null abfällt, für den die Eigenwertdichte ungefähr proportional derjenigen freier Elektronen ist. Ganz anders sind die Verhältnisse in den Störbändern. Hier besitzt die Fermiverteilung über die ganze Ausdehnung der Bänder einen endlichen Wert. Die obere Grenze der besetzten Zustände wird nicht durch das Verschwinden der Fermiverteilung, sondern durch den oberen Rand der Störbänder gegeben. Als Folge davon müssen (32a) und (32b) durch H -abhängige Zusatzterme ergänzt werden. Es lohnt sich jedoch nicht, diese Zusatzterme abzuschätzen. Da jetzt nämlich alle, auf ganz verschieden geformten Energieoberflächen liegenden Zustände der Störbänder besetzt werden können, hängen die über die besetzten Zustände gemittelten Krümmungen $\overline{F_D^2}$ und $\overline{F_A^2}$ stark von der Art der Besetzung der Störbänder ab: Mit der durch die Temperatur gegebenen Form und Lage der Fermiverteilung variieren die $\overline{F_D^2}$ und $\overline{F_A^2}$, d. h. sie sind im Gegensatz zu den entsprechenden für Leitungs- und Valenzband massgebenden Mittelwerten $\overline{F_n^2}$ und $\overline{F_p^2}$ stark temperaturabhängig. Man kann daher auch nach einer Korrektur von (32a) und (32b) in der von freien Ladungsträgern ausgehenden Näherung den Verlauf der Störstellensuszeptibilität χ_S nie zuverlässig

berechnen, solange die für die Ladungsträger in den Störbändern gültige Energie-Impulsbeziehung oder, was dasselbe ist, die Energieoberflächen nicht bekannt sind.

Eine zweite, von PEIERLS (loc. cit.) angegebene Näherung von gebundenen Elektronen her versagt für die Ladungsträger der Störbänder ebenfalls, da sie dieselben \bar{F}_D^2 und \bar{F}_A^2 enthält, die wir in (32a) und (32b) angetroffen haben.

Es sei darauf hingewiesen, dass beide hier erwähnten Approximationen zur Berechnung der Suszeptibilität der Ladungsträger in den Störbändern die elektrostatische Wechselwirkung zwischen diesen Ladungsträgern vernachlässigen. Ein von N_D bzw. N_A Störstellen erzeugtes Störband enthält in diesem Fall entsprechend den zwei möglichen Spinstellungen $2 N_D$ bzw. $2 N_A$ Zustände. Dies trifft natürlich nur für stark verbreiterte Störbänder zu und bewirkt, dass man an Stelle von (21a) und (21b) für die Zahlen s_D bzw. s_A der besetzten Zustände jetzt

$$s_D \approx s_{0D} = 2 N_D \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{\bar{E}_D - \zeta}{kT}}} \quad (33a)$$

und

$$s_A \approx s_{0A} = 2 N_A \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{\zeta - \bar{E}_A}{kT}}} \quad (33b)$$

erhält, wenn \bar{E}_D und \bar{E}_A die mittleren Energien des Donator- bzw. Akzeptorbandes bedeuten.

b) Helium- und lithiumähnliche Störstellen.

Wenden wir uns nun den in Silizium, Germanium und α -Zinn durch zwei- und sechs- bzw. ein- und siebenwertige Fremdatome erzeugten Störstellen zu. In analoger Weise wie die drei- und fünf-wertigen Fremdatome auf wasserstoffähnliche, können die hier betrachteten auf helium- und lithiumähnliche Störstellen führen. So ist es denkbar, dass z. B. ein im Diamantgitter eingelagertes Selenatom vier seiner sechs Valenzelektronen zur Sättigung der Tetraederbindungen benützt, während die restlichen zwei die 1s-Schale einer solchen «Heliumstörstelle» besetzen. Man erhält eine Elektronenspenderstelle. Andererseits kann ein Goldatom zur Vervollständigung der kovalenten Bindungen mit seinen vier Nachbarn drei Elektronen aus dem Valenzband einfangen. Ein solches dreifach negativ geladenes Störstellenion vermag drei Löcher an sich zu binden. Man erhält eine als Akzeptor wirkende «Lithiumstörstelle»,

deren $1s$ -Schale mit zwei Löchern vollständig, die $2s$ -Schale dagegen mit nur einem Loch halb besetzt sind.

Bei kleinen Verunreinigungskonzentrationen lassen sich die magnetischen Eigenschaften solcher He- und Li-Störstellen aus denjenigen der entsprechenden Atome ableiten. Falls die thermische Energie nicht ausreicht, um eine hier mögliche mehrfache Ionisation herbeizuführen, ergeben sich die folgenden Zustände und zugehörigen magnetischen Momente für neutrale und ionisierte He- und Li-Störstellen:

Tabelle 1.
Zustände und magnetische Momente der He- und Li-Störstellen.

Störstelle	Zustand	magnet. Moment
He	$1S_0$	0
He ⁺	$2S_{1/2}$	$\sqrt{3} \mu$
Li	$2S_{1/2}$	$\sqrt{3} \mu$
Li ⁺	$1S_0$	0

Aus dieser Tabelle erkennt man, dass die Lithiumstörstellen wie die Wasserstoffstörstellen im neutralen Zustand ein magnetisches Moment $\mu_s = \sqrt{3} \mu$ besitzen, das bei der Ionisation verschwindet. Ihr paramagnetischer Beitrag χ_s^{para} zur Störstellensuszeptibilität wird daher ebenfalls durch (29) gegeben.

Die Heliumstörstellen dagegen weisen im neutralen Zustand kein magnetisches Moment auf, und erst nachdem sie ionisiert sind, werden sie zu Trägern eines Momentes $\mu_s = \sqrt{3} \mu$. Daher hat man, um in diesem Falle χ_s^{para} zu erhalten, in (29) die Zahl s der neutralen Störstellen durch die Zahl $N_s - s$ der ionisierten zu ersetzen. (N_s ist die Gesamtzahl neutraler und ionisierter Störstellen.)

Der Diamagnetismus der in den Störniveaux enthaltenen Ladungsträger kann aus der diamagnetischen Suszeptibilität der freien He- und Li-Atome bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass im Gegensatz zu den Wasserstoffstörstellen hier auch die ionisierten Störstellen einen Beitrag zu χ_s^{dia} liefern.

Wenn mit zunehmender Verunreinigung zwischen den äussersten Elektronen bzw. Löchern der Störstellen eine Wechselwirkung auftritt, so spalten die Störniveaux in Bänder auf. Es treten in diesem Falle wieder dieselben Schwierigkeiten auf, wie bei hohen Konzentrationen von Wasserstoffstörstellen, und man ist nicht mehr in der Lage χ_s zuverlässig abzuschätzen.

Die Diskussion der H-, He- und Li-Störstellen abschliessend, wollen wir kurz auf deren Einfluss auf die Atomsuszeptibilität eingehen. Im vollständig ionisierten Zustand unterscheiden sich diese

Störstellen, abgesehen von ihrer Ladung, nur durch die Zahl der die innern Schalen besetzenden Elektronen von den Atomen, deren Plätze sie einnehmen. Insbesondere bilden die Fremdatome ebenfalls Tetraederbindungen mit ihren Nachbarn. Da jede innere Elektronenschale der bisher betrachteten Fremdatome stets entweder vollständig besetzt oder vollständig leer ist, so verändern die durch solche Fremdatome erzeugten Störstellen die Atomsuszeptibilität χ_A nur wenig. Die Koeffizienten C_{S_i} der Gleichung (1) werden negativ, temperaturunabhängig und von der gleichen Grössenordnung wie der im Abschnitt 1 für das reine Zinn berechnete Koeffizient C .

c) Andere Störstellen

Die Atome der meisten drei- und fünfwertigen Elemente erzeugen, in kleinen Konzentrationen in Silizium, Germanium oder α -Zinn eingelagert, Wasserstoffstörstellen. Dagegen entstehen, wie die unten wiedergegebenen Suszeptibilitätsmessungen zeigen, nur in einigen wenigen Fällen Helium- bzw. Lithiumstörstellen, wenn zwei- und sechs- bzw. ein- und siebenwertige Fremdatome im α -Zinn eingelagert werden. In der Tat können Fremdatome auch in anderer Weise in einem Diamantgitter eingeschlossen sein, nämlich im wesentlichen:

1. auf Zwischengitterplätzen,
2. an Korngrenzen und Versetzungen (dislocations),
3. in Form ganzer Kristallite der Verunreinigungselemente und
4. in einem von den beilegierten Elementen mit dem Halbleiter möglicherweise gebildeten Eutektikum.

Solche Einschlüsse, ausgenommen vielleicht die Atome auf den Zwischengitterplätzen, zeichnen sich dadurch aus, dass sie keine neuen Niveaux zwischen Valenz- und Leitungsband einführen. Sie liefern daher einerseits keinen Störstellenbeitrag χ_S zur Suszeptibilität, sind andererseits weder als Donatoren noch als Akzeptoren wirksam und verändern somit die Ladungsträgersuszeptibilität χ_L nicht. Ihr Einfluss auf das magnetische Verhalten der Halbleiter äussert sich lediglich in der Atomsuszeptibilität χ_A .

Wenn jede innere Elektronenschale der Störatome entweder vollständig besetzt oder leer ist, sind abgesehen von einem schwachen Bahndiamagnetismus aller Elektronen nur die Valenzelektronen magnetisch wirksam. Im Kristallfeld wird aber die Richtungs-entartung des Bahndrehimpulses dieser Elektronen weitgehend aufgehoben, sein Beitrag zur Suszeptibilität daher praktisch null

(quenching of orbital moment)¹⁾: Der Spin der Valenzelektronen ist allein verantwortlich für ein entstehendes Störstellenmoment μ_S , welches sich somit zu:

$$\mu_S = 2 \cdot \sqrt{S(S+1)} \mu \quad (34)$$

μ = Bohrsches Magneton
 S = Spinresultante

ergibt. Wir erwarten solche Störstellenmomente dann, wenn die Fremdatome sich auf Zwischengitterplätzen befinden, ihre Valenzelektronen daher vermutlich nicht an Bindungen beteiligt sind. Die C_{Si} der Gleichung (1) werden in diesem Falle von der Form:

$$C_S = + \frac{4 S(S+1)}{3 g k T} \cdot \mu^2. \quad (35)$$

Andererseits, falls die Valenzelektronen der Fremdatome an kovalenten Bindungen teilnehmen, werden deren Spinnmomente in diesen Bindungen kompensiert (quenching of spin): Der ursprüngliche Paramagnetismus der Störatome verschwindet vollständig. Dies dürfte

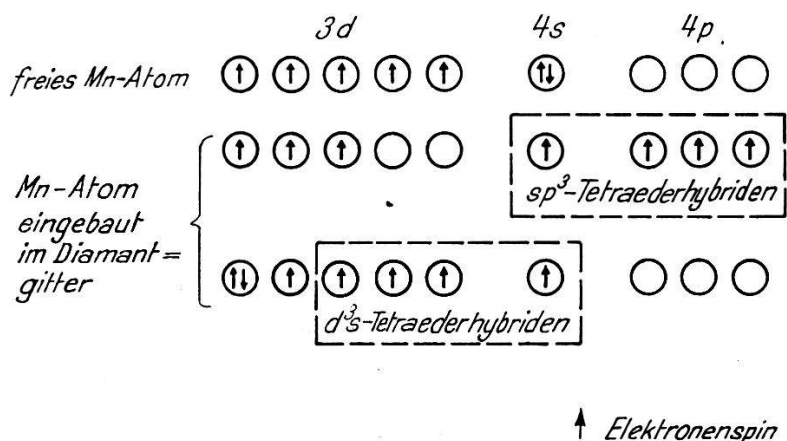


Fig. 3.

Die beim Einbau des Mangans in das α -Zinn entstehenden Tetraederhybriden.

für die entsprechend 2., 3., und 4. eingelagerten Fremdatome zu treffen. Es ergeben sich demnach in diesen Fällen kleine, temperaturunabhängige C_{Si} in Gleichung (1): Die Atomsuszeptibilität wird nur unwesentlich geändert.

Zum Schluss seien zwei weitere, nur für Übergangselemente mögliche Einbaumechanismen erwähnt. Ein auf einem Gitterplatz sitzendes Atom eines Übergangselementes kann in zwei Arten Tetraederbindungen mit seinen Nachbarn im Diamantgitter bilden, ohne dazu Elektronen aus dem Valenzband aufnehmen zu müssen. Da

¹⁾ Siehe z. B. J. H. VAN VLECK (1950).

sich hier die Elektronen der unaufgefüllten d -Schale an den Bindungen beteiligen können, ist es z. B. möglich, dass zwei der fünf $3d$ -Elektronen und eines der beiden $4s$ -Elektronen eines Manganatoms in die energetisch nur wenig höher liegende $4p$ -Schale springen (siehe Fig. 3). Die dabei entstehenden sp^3 -Tetraederhybriden werden durch vier Valenzelektronen der Nachbaratome zu Tetraederbindungen abgesättigt. Andererseits, wenn eines der $4s$ -Elektronen auf einen freien Platz in der $3d$ -Schale übergeht, so bilden sich d^3s -Tetraederhybriden, welche wieder auf Tetraederbindungen führen. In beiden Fällen entstehen Störstellen, die weder als Elektronenspender noch als -empfänger wirksam sind und die magnetischen Eigenschaften der betrachteten Halbleiter nur über die Atomsuszeptibilität beeinflussen.

Für ein mit seinen Nachbarn sp^3 -Bindungen bildendes Manganatom ist

$$S = \frac{3}{2} \quad (\text{siehe Fig. 3}).$$

Somit wird das Störstellenmoment μ_S , wenn es entsprechend (34) nur durch den Spin erzeugt wird:

$$\mu_S = 3,88 \mu.$$

Bildet das Manganatom aber d^3s -Bindungen, so ergeben sich S und μ_S zu:

$$S = \frac{1}{2}$$

und

$$\mu_S = 1,73 \cdot \mu.$$

Die am Beispiel des Mangans erläuterten Einbaumechanismen lassen sich auch auf andere Übergangselemente übertragen.

II. Experimenteller Teil.

1. Herstellung der Zinnproben.

Alle untersuchten α -Zinnproben wurden aus der metallischen β -Modifikation des Zinns durch Umwandlung bei zirka -60°C (Trockeneis) gewonnen. Als Ausgangsmaterial diente für eine Probe *Chempur*-Zinn, für alle übrigen spektroskopisch reines Zinn von

JOHNSON, MATTHEY Ltd. London. Die von den Lieferanten angegebenen Analysen sind in Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2.
Analysen des Zinns.

	Chempur	Johnson, Matthey
Antimon	0,003 %	0,001 %
Blei	0,0025%	0,0012 %
Eisen	0,0016%	0,00027%
Wismut	0,0004%	0,00012%
Kupfer	0,0004%	0,0002 %
Schwefel	0,0002%	0,00003%
Arsen	0,0001%	0,0002 %
Zinn	99,9918%	99,997 %

Um das Zinn von den Oxyden möglichst zu befreien, wurde es in hochevakuierten Glasgefäßen umgeschmolzen und in Stäbe von zirka 5 mm Durchmesser gegossen. In Reagenzgläser abgefüllt und mit Spuren grauen Zinns geimpft, wandelten sich diese zirka 10 g schweren Zinnstäbe in einem Trockeneis enthaltenden Dewargefäß innerhalb 3 bis 6 Tagen in die α -Modifikation um.

Neben den reinen wurden auch durch geringe Zusätze anderer Elemente verunreinigte Zinnproben hergestellt und in derselben Weise wie das reine Zinn in die Tieftemperaturmodifikation umgewandelt. Die dem Zinn beilegierten Elemente sind, geordnet nach ihrer Stellung im periodischen System in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.
Zusammenstellung der dem Zinn beilegierten Elemente

Periode	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII Gruppe
2		Mg	Al	Si				
3				Ti	V		Mn	Fe Co Ni
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se		
4	Ag	Cd	In		Sb	Te		
6	Au		Tl	Pb	Bi			

Mit jedem dieser ebenfalls spektroskopisch reinen Elemente wurde zunächst je eine im Kubikzentimeter $4,35 \cdot 10^{20}$ Fremdatome enthaltende Stammlegierung hergestellt. Das Schmelzen der Legierungen geschah entweder in Graphittiegeln (Si-, Ge-, Ti-, und V-Legierungen) oder in Pyrexgefäßen, stets jedoch im Vakuum. Ausgehend

von den Stammlegierungen wurden durch Verdünnung weitere Proben folgender Fremdatomkonzentrationen gewonnen:

Tabelle 4.

Legierung	Fremdatome/cm ³
1 (Stammlegierung)	$4,35 \cdot 10^{20}$
2	$1,45 \cdot 10^{20}$
3	$4,35 \cdot 10^{19}$
4	$1,45 \cdot 10^{19}$
5	$4,35 \cdot 10^{18}$

Die Legierungen der in Tabelle 3 fettgedruckten Elemente mit Zinn wandelten sich bei der beschriebenen Behandlung in mindestens einer Konzentration in die α -Modifikation um. Dagegen zeigten die mit Ag, Mg¹⁾, Tl und Pb verunreinigten Zinnproben auch nach zweijähriger Aufbewahrung bei -60°C keine oder nur geringe Spuren einer Umwandlung. Es bestätigt sich damit der von COHEN und LIESHOUT (1937) gefundene Einfluss geringer Verunreinigungen auf die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlungsgeschwindigkeit des Zinns. In Ergänzung der von jenen Autoren angegebenen Resultate sei hier mitgeteilt, dass Mg, In und Tl eine verzögernde, Ga, Si, Ge, Ti und V keine wesentliche und As und Se eher eine beschleunigende Wirkung auf die Umwandlung ausüben.

Alle heute bekannten Darstellungsmethoden liefern das α -Zinn in Form feinkörnigen Pulvers. Um stets unter denselben Versuchsbedingungen zu arbeiten, siebten wir aus den umgewandelten Proben diejenigen Körner heraus, deren Durchmesser zwischen 0,4 und 0,2 mm lagen. In der Regel wurden die Suszeptibilitätsmessungen an Pulver dieser Korngrösse ausgeführt. Ausnahmsweise stellten wir jedoch eine Serie von vier Proben reinen Zinns her, deren Korngrößen bzw. 0,5–0,4, 0,4–0,25, 0,18–0,1 und kleiner als 0,05 mm waren. Indessen konnte kein Einfluss der Korngrösse auf die Suszeptibilität festgestellt werden.

2. Messmethode und Apparatur.

Die Suszeptibilität wurde nach der *Faradayschen Methode* bestimmt durch Messen der Kraft, die eine Zinnprobe in einem inhomogenen Magnetfeld erfährt.

¹⁾ *Anmerkung bei der Korrektur:* Inzwischen haben sich einige der Mg enthaltenden Proben bei 0°C umgewandelt. Ihre Suszeptibilität wird demnächst bestimmt. Die von G. BUSCH und E. MOOSER (1951 b) mitgeteilte Suszeptibilität einer Mg-haltigen Probe ist möglicherweise falsch. Jene Probe wurde zur Beschleunigung der Umwandlung kalt gewalzt, und es ist möglich, dass sie dabei in unkontrollierbarer Weise verunreinigt wurde.

Ein zur Hälfte mit dem gesiebten Pulver gefülltes, evakuiertes Pyrexröhrchen von 130 mm Länge und ca. 4 mm Durchmesser hängt auf der einen Seite einer empfindlichen Balkenwaage an einem langen Glasfaden zwischen die Pole eines Elektromagneten (vgl. Fig. 4). Die Lage des Proberöhrchens wird so justiert, dass seine Mitte in die Achse der rotationssymmetrischen Magnetpole fällt.

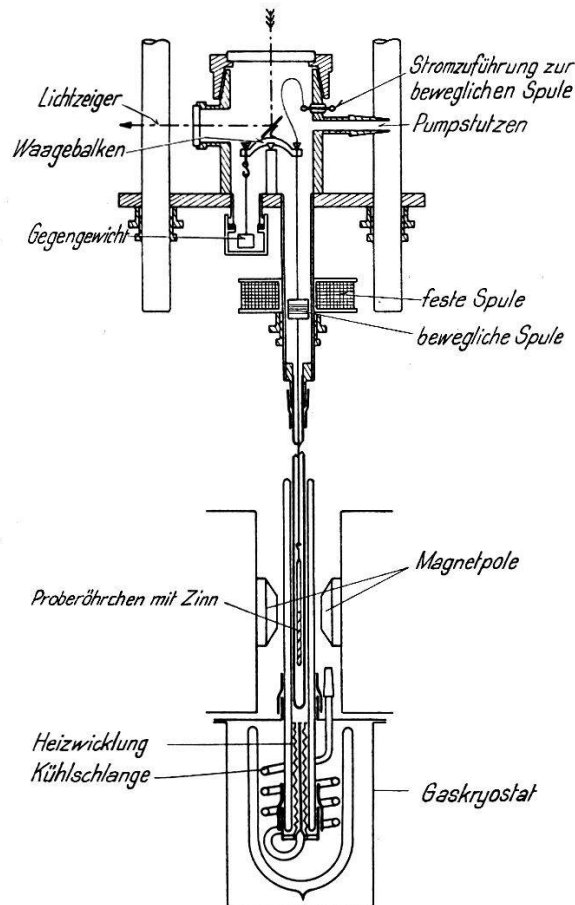


Fig. 4.

Die Apparatur.

Dadurch verschwindet aus Symmetriegründen die Kraftwirkung des Magnetfeldes auf das Glas des Röhrchens: der Ausschlag der Waage ist ein Mass für die Suszeptibilität der im Röhrchen enthaltenen Probe.

Sei χ die zu bestimmende Suszeptibilität einer Zinnprobe, m ihre Masse. Dann wird die von einem inhomogenen Feld auf diese Probe ausgeübte Kraft K , wenn die Feldstärke an den Probenenden $H(0)$ bzw. $H(l)$ beträgt:

$$K = \frac{\chi \cdot m}{2l} \cdot \{H^2(0) - H^2(l)\}.$$

Analog gilt für eine Eichprobe gleicher geometrischer Form der Masse m_0 und bekannter Suszeptibilität χ_0^1), welche sich an derselben Stelle des Magnetfeldes befindet:

$$K_0 = \frac{\chi_0 m_0}{2l} \{H^2(0) - H^2(l)\}.$$

Man findet somit unter Umgehung der schwierigen Absolutmessung von $H(0)$ und $H(l)$ für die gesuchte Suszeptibilität:

$$\chi = \chi_0 \cdot \frac{m_0}{m} \cdot \frac{K}{K_0}.$$

K und K_0 wurden nicht aus dem Waageausschlag selbst bestimmt. Vielmehr kompensierten wir diesen durch Ausnützung der elektrodynamischen Anziehung zweier Spulen, deren eine mit der Probe am Waagbalken aufgehängt sich in der zweiten, fest mit dem Gehäuse verbundenen bewegt. Wenn I und I' die Spulenströme bedeuten, für welche der durch das Magnetfeld erzeugte Ausschlag der Waage gerade kompensiert wird, so ergeben sich:

$$K = a \cdot I \cdot I'$$

und

$$K_0 = a \cdot I_0 \cdot I_0',$$

wobei a eine nur von der Spulengeometrie abhängige Konstante ist. Die gesuchte Suszeptibilität wird daher:

$$\chi = \chi_0 \cdot \frac{m_0}{m} \cdot \frac{I \cdot I'}{I_0 \cdot I_0'}$$

und ihre Bestimmung ist auf leicht und genau durchführbare Strommessungen zurückgeführt.

Die totale Änderung der Suszeptibilität des α -Zinns übersteigt im ganzen untersuchten Temperaturbereich normalerweise 15–20% des Suszeptibilitätswertes bei Zimmertemperatur nicht. Um eine möglichst grosse Messgenauigkeit zu erhalten, wurde daher mit einem ziemlich hohen Magnetfeld $H(0) = 9000$ Amp/cm gearbeitet²⁾. Bei einer Poldistanz von 27 mm und einem Poldurchmesser von 40 mm

¹⁾ Als Eichsubstanz wurde destilliertes Wasser verwendet, dessen Suszeptibilität bei 20° C nach AUER (1933) $-0,7218 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

²⁾ An einigen Zinnproben wurden Messungen bei verschiedenen Magnetfeldern ausgeführt. Es konnte jedoch keine Abhängigkeit der Suszeptibilität von $H(0)$ gefunden werden.

3. Messresultate und Diskussion.

a) Die Suszeptibilität des reinen α -Zinns.

Die totale Suszeptibilität des reinen α -Zinns setzt sich additiv aus der Atomsuszeptibilität χ_A und der Ladungsträgersuszeptibilität χ_L zusammen. Da mit den freien Ladungsträgern auch deren Magnetismus am absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet, lässt

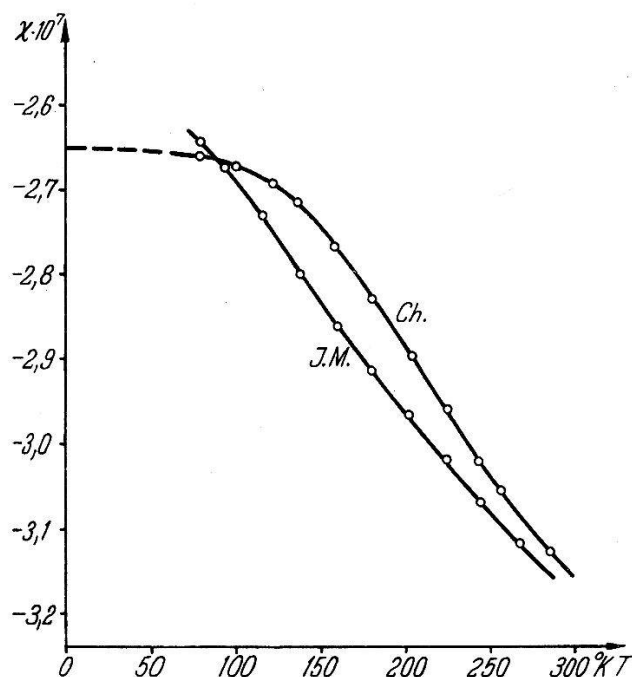


Fig. 6.

Die Suszeptibilität des reinen α -Zinns.

Ch. = Chempur-Zinn, J. M. = Johnson, Matthey-Zinn.

sich χ_A aus dem Experiment durch die Extrapolation $T \rightarrow 0$ bestimmen. Allerdings wird diese Extrapolation dadurch erschwert, dass die untersuchten reinen Zinnproben noch genügend Verunreinigungen enthalten, um gerade bei tiefen Temperaturen den χ -Wert zu fälschen.

In Fig. 6 ist der Temperaturgang der Suszeptibilität zweier Zinnproben – Chempur (Ch.) und Johnson, Matthey (J. M.) – wiedergegeben. Die gefundenen Werte liegen in der Nähe der von DE HAAS und VAN ALPHEN (1933) für das graue Zinn angegebenen Suszeptibilitäten $-2,5 \cdot 10^{-7}$ bei $+16^\circ \text{C}$ und $-2,0 \cdot 10^{-7}$ bei -253°C . Während die beiden in Fig. 6 dargestellten Kurven bei hohen Temperaturen bis auf eine kleine, durch den Fehler der Absolutmessung bedingte Parallelverschiebung übereinstimmen, fallen sie bei tiefen Temperaturen auseinander. Dieser Unterschied dürfte auf den verschiedenen Verunreinigungsgehalt der beiden Proben zurückzuführen sein.

Fig. 7 enthält, aufgetragen über der Temperatur, die Differenz $\chi - \chi_A$, d. h. die Ladungsträgersuszeptibilität χ_L der Chempur-Probe. Entsprechend der in Fig. 6 angedeuteten Extrapolation wurde χ_A zu $-2,65 \cdot 10^{-7}$ angenommen. Gleichzeitig ist in Fig. 7

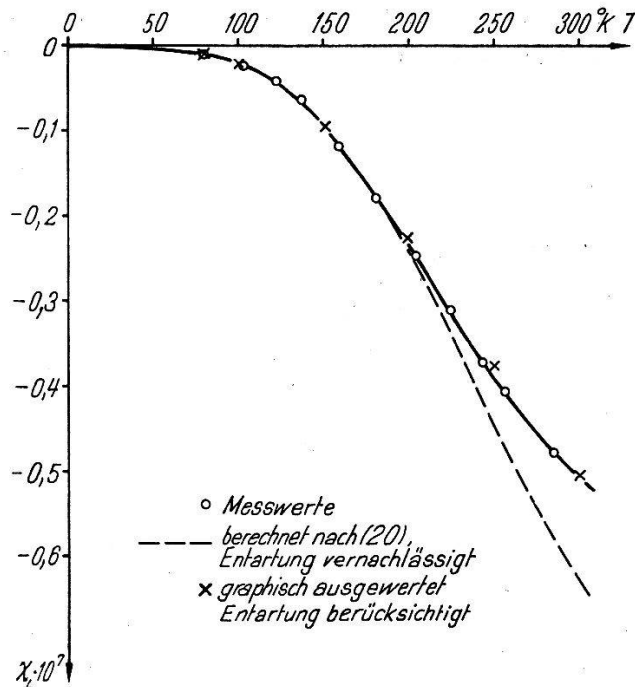


Fig. 7.

Die Ladungsträgersuszeptibilität des reinen α -Zinns.

der nach Gleichung (20) berechnete Verlauf von χ_L eingezeichnet, wobei zur Anpassung der Theorie an das Experiment folgende Parameterwerte benützt wurden:

$$\Delta E = 0,08 \text{ eV}$$

$$f_n = 1,5, \quad f_p = 0,33$$

$$\overline{F}_n^2 = 41 \text{ und } \overline{F}_p^2 = 23.$$

Bei tiefen Temperaturen ist die Übereinstimmung von berechneter und gemessener Suszeptibilität gut, bei höheren Temperaturen dagegen macht sich eine zunehmende Diskrepanz bemerkbar. Diese Diskrepanz rührt her von der in Gleichung (20) nicht berücksichtigten beginnenden Entartung des Elektronengases im Leitungsband. In der Tat erkennt man in Fig. 8, dass sich die Fermigrenzenergie ζ mit steigender Temperatur immer mehr dem unteren Rand E_{0n} des Leitungsbandes nähert, womit die Voraussetzung für ein Entarten des Elektronengases erfüllt ist. In diesem Falle versagt die

Näherung (16a) für n_{0n} und mit ihr verliert Gleichung (20) ihre Gültigkeit. Der Wert (16a) von n_{0n} ist zu ersetzen durch:

$$n_{0n} = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{f_n^{3/2}} \cdot (kT)^{3/2} \cdot F(\eta),$$

wo

$$F(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{1 + e^{x-\eta}},$$

mit

$$\eta = \frac{\zeta - E_{0n}}{kT}.$$

Weiter muss beachtet werden, dass jetzt:

$$\frac{\partial n_{0n}}{\partial \zeta} = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{f_n^{3/2}} \cdot (kT)^{1/2} \cdot \frac{dF}{d\eta} = \frac{n_{0n}}{kT} \cdot \frac{F'(\eta)}{F(\eta)}.$$

Die Funktionen $F(\eta)$ und $F'(\eta)$ sind nicht geschlossen darstellbar, wurden aber von Mc DOUGALL und STONER (1939) numerisch berechnet. Daher ist es auch nach eingetretener Entartung noch

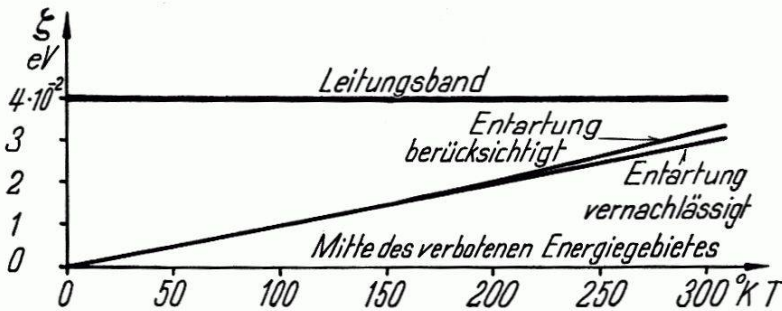


Fig. 8.

Der Temperaturverlauf der Fermienergie bei reinem α -Zinn.

möglich, die Neutralitätsbedingung, allerdings nur graphisch zu lösen und somit Fermienergie, Ladungsträgerkonzentrationen und Ladungsträgersuszeptibilität zu bestimmen. Wird die Entartung berücksichtigt, so findet man mit den oben angegebenen Parameterwerten aus (15) den ebenfalls in Fig. 7 eingezeichneten Verlauf von χ_L , der nun auch bei hohen Temperaturen ausgezeichnet mit dem Experiment übereinstimmt.

Die Aktivierungsenergie $\Delta E = 0,08$ eV, die wir hier durch Anpassung der Gleichung (15) an die Messresultate gefunden haben ist gleich der von BUSCH und WIELAND (1953) aus den elektrischen Eigenschaften des grauen Zinns bestimmten.

Zu den Freiheitszahlen sei kurz folgendes bemerkt: Die Quadrate f_n^2 und f_p^2 der Freiheitszahlen unterscheiden sich stark von den zugehörigen \bar{F}_n^2 und \bar{F}_p^2 -Werten. Dies bedeutet, dass die mit Löchern

bzw. Elektronen besetzten Zustände des Valenz- bzw. Leitungsbandes auf stark von der Kugelform abweichenden Energieoberflächen liegen. Wären nämlich die Flächen konstanter Energie Kugeln, so würden, wie man sich leicht überzeugt:

$$f_n^2 = \overline{F_n^2} \quad \text{und} \quad f_p^2 = \overline{F_p^2}.$$

Der Vollständigkeit halber sind in Fig. 9 die sich aus den obigen Werten von ΔE , f_n und f_p ergebenden Ladungsträgerkonzentrationen $n_{0n} = n_{0p}$ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

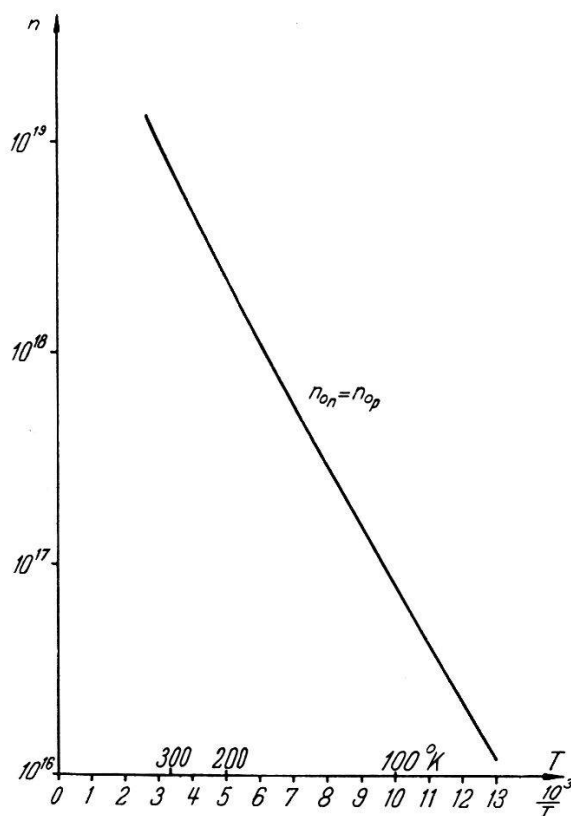


Fig. 9.

Die Konzentration der freien Ladungsträger in reinem α -Zinn.

b) Die Suszeptibilität des mit drei- und fünfwertigen Fremdatomen verunreinigten α -Zinns. Die Wasserstoffstörstellen.

Wir nehmen zunächst an, dass alle drei- und fünfwertigen Fremdatome als Wasserstoffstörstellen im α -Zinn eingebaut sind. Dann kommt zu den beiden Suszeptibilitäten χ_A und χ_L hier eine dritte hinzu, die durch (31) gegebene Störstellensuszeptibilität χ_S .

In Fig. 10 bzw. Fig. 11 sind die Suszeptibilitäten der mit verschiedenen Zusätzen von Aluminium (Akzeptoren) bzw. Antimon

(Donatoren) verunreinigten Zinnproben dargestellt. Die gleichzeitig in diesen Figuren eingezeichneten, theoretisch zu erwartenden

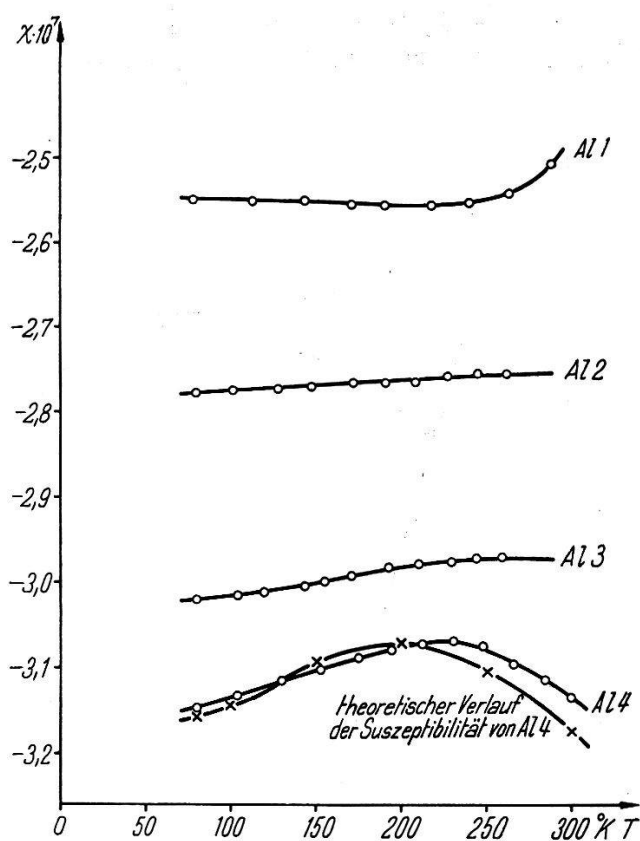


Fig. 10.

Die Suszeptibilität des mit Al verunreinigten α -Zinns.

Fremdatomkonzentrationen:

Al 1.....	$4,35 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	Al 3.....	$4,35 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Al 2.....	$1,45 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	Al 4.....	$1,45 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

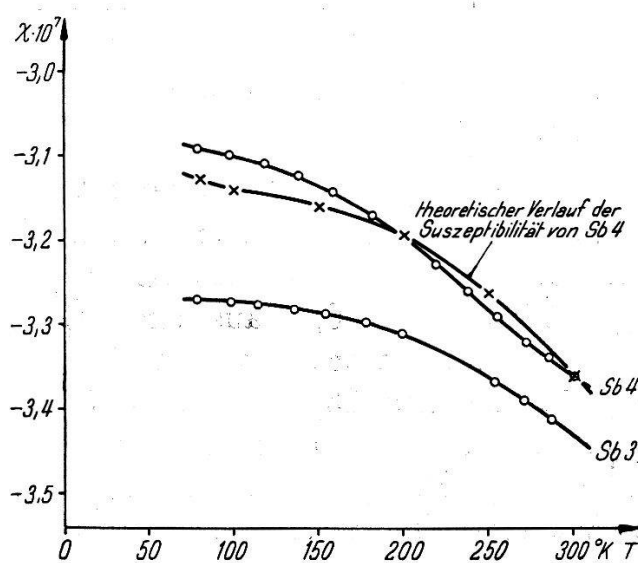


Fig. 11.

Die Suszeptibilität des mit Sb verunreinigten α -Zinns.

Suszeptibilitäten der Proben mit den kleinsten Störstellenkonzentrationen ermittelten wir in der folgenden Weise:

Als Atomsuszeptibilität χ_A wurde diejenige des reinen Zinns übernommen. Wie oben im theoretischen Teil erwähnt, ist dies gerecht-

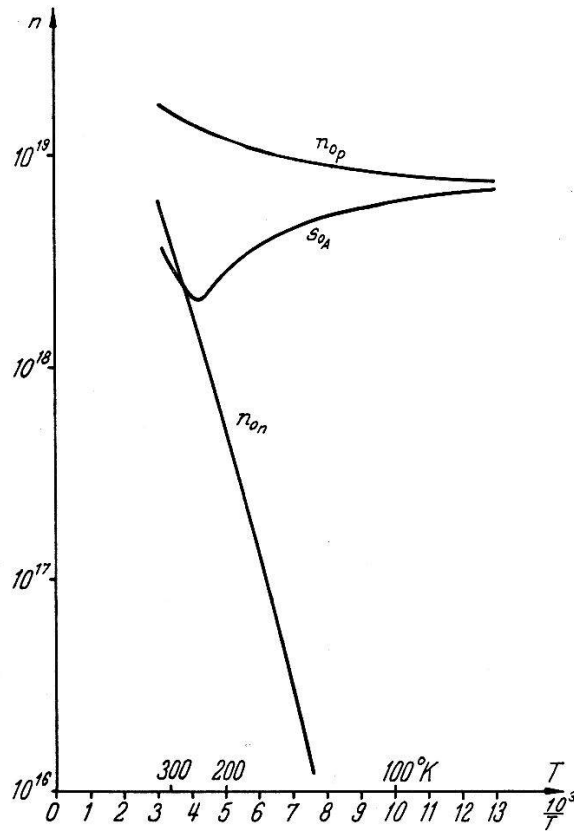


Fig. 12.

Die Konzentrationen der Ladungsträger in der Probe Al 4.

fertigt, da die Anwesenheit weniger Wasserstoffstörstellen χ_A nur unwesentlich beeinflusst.

Die Ladungsträgersuszeptibilität berechneten wir mit den für das reine Zinn gefundenen \bar{F}_n^2 - und \bar{F}_p^2 -Werten aus Gleichung (15), nachdem die Ladungsträgerkonzentrationen n_{0n} bzw. n_{0p} mit $\Delta E = 0,08$ eV, $f_n = 1,5$ und $f_p = 0,33$ aus der graphisch ermittelten Fermigrenzenergie bestimmt worden waren. Der Verlauf von n_{0n} und n_{0p} (siehe Fig. 12 bzw. Fig. 13) ist stark abhängig von den Konzentrationen N_A und N_D der Störstellen und von deren Aktivierungsenergien ΔE_A und ΔE_D . Entsprechend der Annahme, dass jedes Fremdatom eine Wasserstoffstörstelle erzeugt, wurde

$$N_A = N_D = 1,45 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

gesetzt. Für ΔE_A und ΔE_D aber ergab die Anpassung an das Experiment die Werte:

$$\Delta E_A = 0,005 \text{ eV und } \Delta E_D = 0,004 \text{ eV.}$$

Schliesslich berechneten wir χ_S aus (31). Für die Akzeptoren darf der diamagnetische Anteil (30) der Störstellensuszeptibilität wegen der kleinen Freiheitszahl $f_p = 0,33$ gegenüber dem paramagnetischen

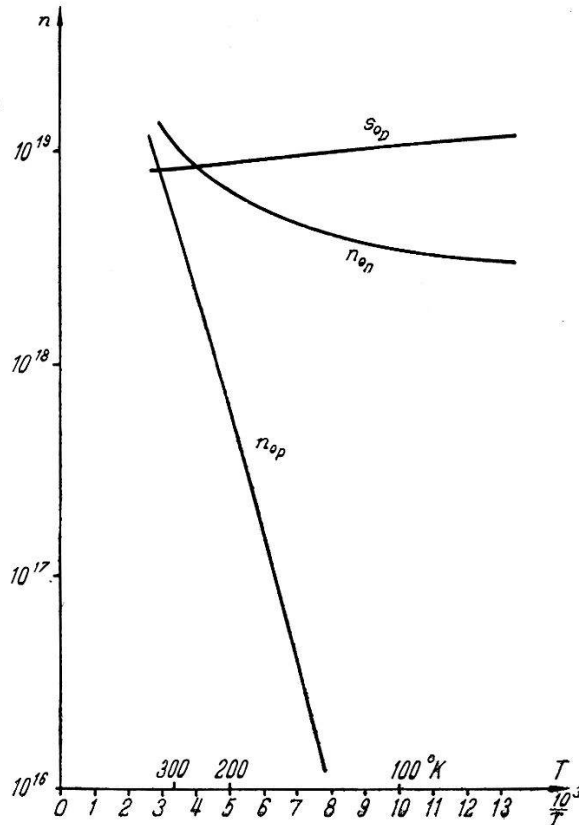


Fig. 13.

Die Konzentrationen der Ladungsträger in der Probe Sb 4.

Anteil (29) vernachlässigt werden. Er beträgt bei vollständig mit Löchern besetztem Akzeptorniveau ($s_{0A} = 1,45 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) nur:

$$\chi_S^{\text{dia}} = -8 \cdot 10^{-10}.$$

Dabei wurde die Dielektrizitätskonstante ϵ des α -Zinns entsprechend der von Moss (1951) für die Halbleiter der vierten Gruppe des periodischen Systems gefundenen Beziehung $\Delta E \cdot \epsilon^2 = 174$ zu $\epsilon = 47$ angenommen. Dagegen überwiegt bei der mit Antimon verunreinigten Probe der negative Anteil von χ_S . Zur besseren Anpassung musste f_n hier gleich 1,2 anstatt wie bei der Berechnung der Ladungsträgerkonzentrationen gleich 1,5 gesetzt werden.

Die in Fig. 10 bzw. 11 eingetragenen theoretischen Werte ergeben sich als Summe von χ_A , χ_L und χ_S . Die Übereinstimmung mit dem

Experiment ist sehr gut, obwohl im wesentlichen nur die am reinen Zinn gefundenen Parameterwerte verwendet wurden (siehe Tabelle 5). Es sei darauf hingewiesen, dass auch die oben angegebenen Werte von ΔE_A und ΔE_D ziemlich gut mit den nach (28) berechneten $\Delta E_A = 0,018$ eV und $\Delta E_D = 0,004$ eV übereinstimmen.

Tabelle 5.

Die zur Anpassung der Theorie an das Experiment verwendeten Parameterwerte.

	ΔE	f_n	f_p	\bar{F}_n^2	\bar{F}_p^2	N_A	N_D	ΔE_A	ΔE_D
α -Sn rein	0,08eV	1,5	0,33	41	23				
α -Sn + Al	0,08eV	1,5	0,33	41	23	$1,45 \cdot 10^{19}$		0,005eV	
α -Sn + Sb	0,08eV	$\chi_L: 1,5$ $\chi_S: 1,2$	0,33	41	23		$1,45 \cdot 10^{19}$		0,004eV

Fig. 14 enthält den Temperaturverlauf der Fermigrenzenergie der beiden eben diskutierten Proben. Bei der mit Aluminium verunreinigten Probe rückt ζ unterhalb ca. 100°C so nahe an den Rand

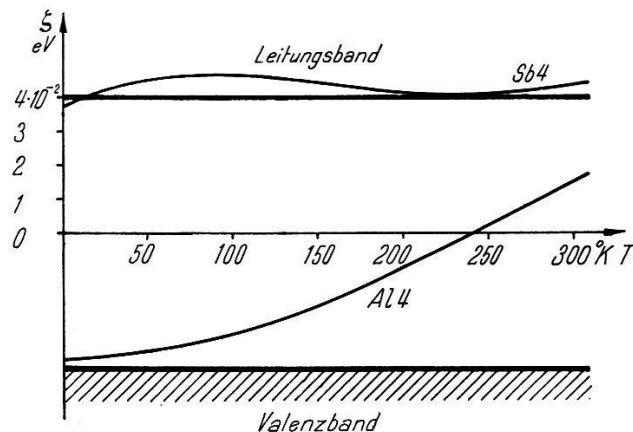


Fig. 14.

Der Temperaturverlauf der Fermigrenzenergie bei den Proben Al 4 und Sb 4.

des Valenzbandes heran, dass das Löchergas in diesem Band schwach entartet. Das Elektronengas der Antimonprobe ist im ganzen Temperaturbereich ziemlich stark entartet, liegt doch die Grenzenenergie hier im Leitungsband selbst.

Mit zunehmendem Verunreinigungsgrad bricht die Näherung (31) für χ_S zusammen. Gleichzeitig beginnt sich die Anwesenheit der Fremdatome auf χ_A bemerkbar zu machen. Wir dürfen daher bei den Legierungen 1, 2 und 3 keine gute Übereinstimmung mehr zwischen Theorie und Experiment erwarten. Insbesondere muss hier noch erwähnt werden, dass \bar{F}_n^2 und \bar{F}_p^2 von der Zahl der Ladungsträger abhängen können. Falls infolge wachsender Störstellenzahlen die

Konzentrationen n_{0n} bzw. n_{0p} stark über ihre normalen Werte ansteigen, so werden im Leitungs- bzw. Valenzband mehr und mehr Zustände höherer Energien besetzt. Die Energieoberflächen, auf denen diese Zustände liegen, sind aber vermutlich annähernd kugelförmig. Daher sollten sich die $\overline{F^2}$ -Werte mit steigenden Ladungsträgerkonzentrationen (d. h. mit steigender Verunreinigung) mehr

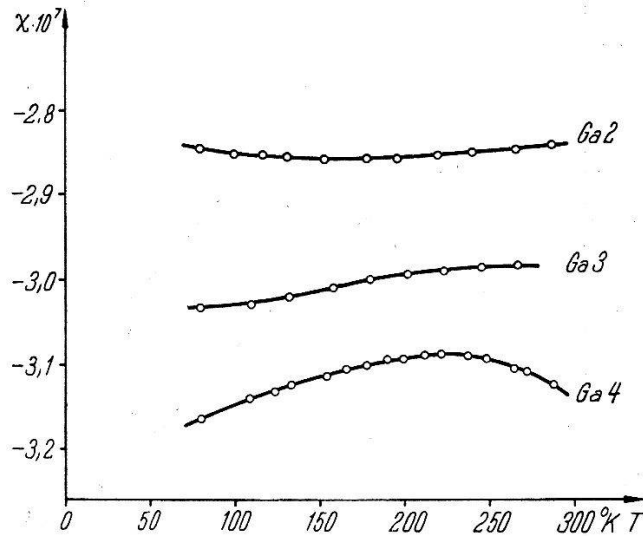


Fig. 15.

Die Suszeptibilität des mit Ga verunreinigten α -Zinns.

und mehr den Quadraten f_n^2 und f_p^2 der Freiheitszahlen nähern. Tatsächlich beobachtet man mit zunehmender Aluminiumkonzentration ein Absinken der Suszeptibilität, das in dieser Weise interpretiert

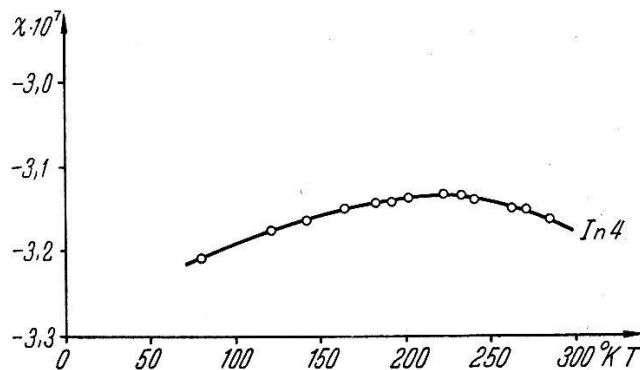


Fig. 16.

Die Suszeptibilität des mit In verunreinigten α -Zinns.

werden kann. Leider haben sich keine Proben höheren Antimon-gehaltes in die α -Modifikation umgewandelt, so dass der Effekt an Donatoren enthaltenden Proben nicht festgestellt werden konnte.

Die Suszeptibilitäten der mit Ga und In verunreinigten Proben (Fig. 15 und Fig. 16) sind quantitativ dieselben wie diejenigen der

Al-Proben. Dagegen weisen die As- und Bi-Proben (Fig. 17 und Fig. 18) nicht den gleichen Suszeptibilitätsverlauf wie die Sb-Proben

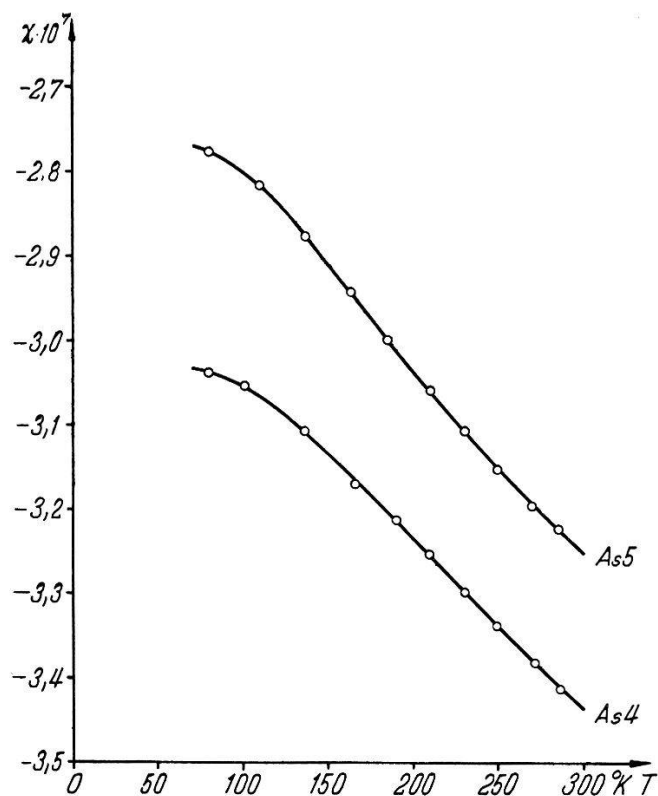


Fig. 17.

Die Suszeptibilität des mit As verunreinigten α -Zinns.

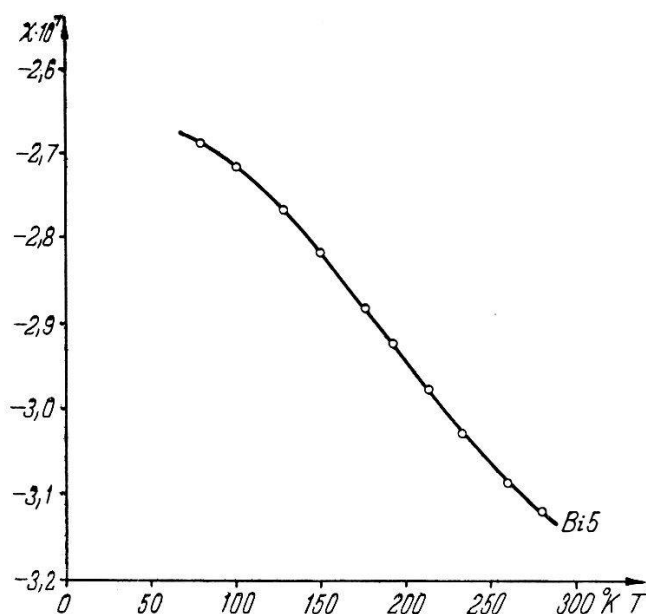


Fig. 18.

Die Suszeptibilität des mit Bi verunreinigten α -Zinns.

auf. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität dieser Proben ist ähnlich der des reinen Zinns. Das deutet darauf hin, dass hier

offenbar nur ein Teil der beilegierten Fremdatome als Donatoren wirksam sind. In der Tat erzeugen nach BUSCH und WIELAND (1953) nur ca. 25% der im Zinn enthaltenen Bi-Atome Wasserstoffstörungen.

Zum Schlusse dieses Abschnitts geben wir den Suszeptibilitätsverlauf dreier gleichzeitig Aluminium und Antimon enthaltenden Proben wieder (Fig. 19). Die Suszeptibilität der Probe Al3 + Sb3,

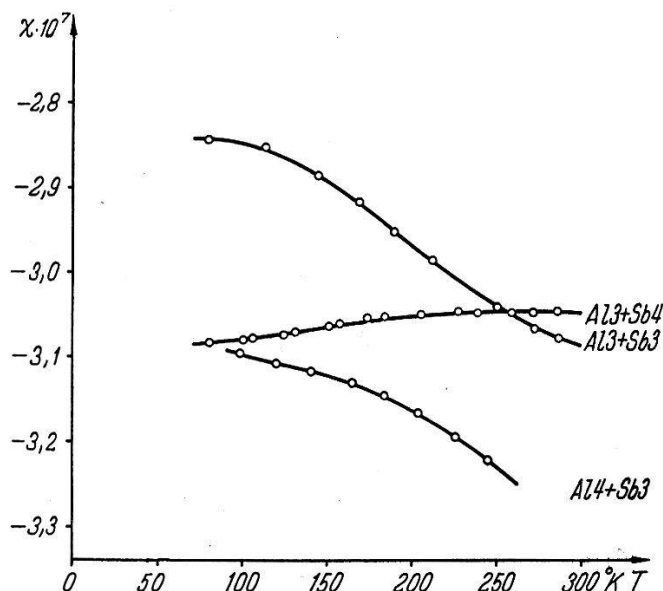


Fig. 19.

Die Suszeptibilität des mit Al und Sb verunreinigten α -Zinns.

Fremdatomkonzentrationen:

Al 3 + Sb 3... $4,35 \cdot 10^{19}$ Al-Atome + $4,35 \cdot 10^{19}$ Sb-Atome/cm³

Al 3 + Sb 4... $4,35 \cdot 10^{19}$ Al-Atome + $1,45 \cdot 10^{19}$ Sb-Atome/cm³

Al 4 + Sb 3... $1,45 \cdot 10^{19}$ Al-Atome + $4,35 \cdot 10^{19}$ Sb-Atome/cm³

welche gleich viele, nämlich $4,35 \cdot 10^{19}$ Aluminium- und Antimonatome enthält, gleicht in ihrem Verlauf stark der Suszeptibilität des reinen α -Zinns. Dies rührt davon her, dass sich die Störstellen teilweise «kompensieren», indem die Elektronen des Donatorniveaus in das tieferliegende Akzeptorniveau hinunterfallen. Eine vollständige gegenseitige Kompensation der Störstellen und damit eine derjenigen des reinen Zinns gleiche Ladungsträgersuszeptibilität ist deshalb nicht möglich, weil einerseits die Freiheitszahlen in Leitungs- und Valenzband und andererseits die Aktivierungsenergien der Donatoren und Akzeptoren verschieden sind.

Die einen Aluminiumüberschuss enthaltende Probe Al3 + Sb4 besitzt einen Suszeptibilitätsverlauf ähnlich dem der Aluminiumproben (Fig. 10); die Suszeptibilität der Probe Al4 + Sb3 mit überschüssigem Antimon dagegen verläuft ungefähr gleich wie die Suszeptibilität der Antimonproben (Fig. 11).

c) Die Suszeptibilität des mit ein- zwei- und sechswertigen Fremd-
atomen verunreinigten α -Zinns. Die Helium- und Lithiumstörstellen.

In den Fig. 20–22 sind die Suszeptibilitäten der mit Zn, Cd und
Au verunreinigten Proben dargestellt. Der Kurvenverlauf erinnert
stark an den bei den Al-, Ga- und In-Proben gefundenen. In Über-
einstimmung mit der im theoretischen Teil gegebenen Interpretation

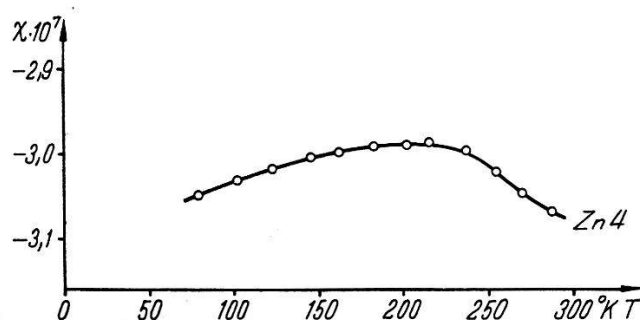


Fig. 20.

Die Suszeptibilität des mit Zn verunreinigten α -Zinns.

ist es daher wahrscheinlich, dass Zn und Cd heliumähnliche, Au
aber lithiumähnliche Elektronenempfängerstellen im α -Zinn er-
zeugen.

Indessen sind nicht alle im Zinn eingelagerten Fremdatome, deren
Wertigkeit um mehr als ± 1 von derjenigen des Zinns abweicht, als

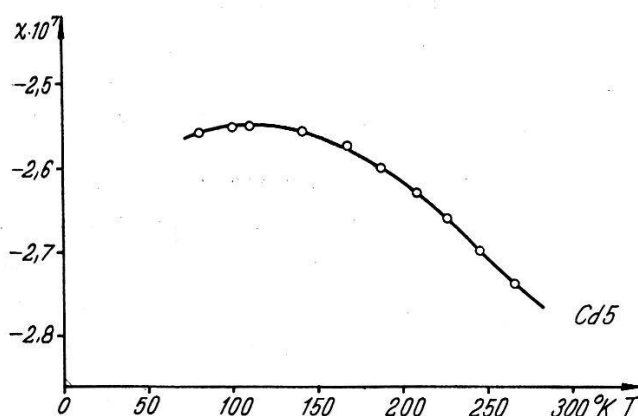


Fig. 21.

Die Suszeptibilität des mit Cd verunreinigten α -Zinns.

Donatoren bzw. als Akzeptoren wirksam. So verändern geringe Bei-
legierungen von Cu, Se und Te die Suszeptibilität des Zinns nicht
merklich. In allen diesen Fällen scheint einer der im I. Teil, Ab-
schnitt 3c, erwähnten Einbaumechanismen (2., 3. oder 4.) im Spiele
zu sein: Atom- und Ladungsträgersuszeptibilität bleiben erhalten,
eine Störstellensuszeptibilität tritt gar nicht auf.

d) Die Suszeptibilität des mit vierwertigen Fremdatomen verunreinigten α -Zinns.

Die Suszeptibilitäten der mit verschiedenen Mengen von Si und Ge legierten Zinnproben unterscheiden sich nicht von der des reinen Zinns. Das ist zu erwarten, da die vermutlich auf Gitterplätzen

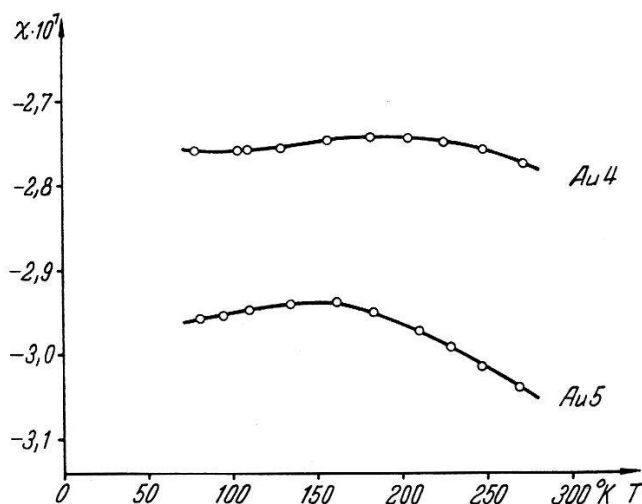


Fig. 22.

Die Suszeptibilität des mit Au verunreinigten α -Zinns.

sitzenden Si- und Ge-Atome sp^3 -Tetraederbindungen mit den Nachbaratomen eingehen. Die so entstehenden Störstellen beeinflussen nur die Atomsuszeptibilität und auch diese kaum feststellbar.

e) Die Suszeptibilität des mit Übergangselementen verunreinigten α -Zinns.

In Fig. 23 ist die Suszeptibilität der Mangan enthaltenden Zinnproben in Funktion der Temperatur dargestellt. Man erkennt, dass das beilegierte Mangan die Suszeptibilität des Zinns vollständig verändert: Die Proben mit den grössten Verunreinigungskonzentrationen weisen einen ziemlich grossen, stark temperaturabhängigen Paramagnetismus auf. Dies lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass die Manganatome in einer der beiden im theoretischen Teil für die Übergangselemente diskutierten Weisen im Zinn eingebaut sind. Da in diesem Falle keine Störniveaux zwischen Valenz- und Leitungsband auftreten, ist die Veränderung der Suszeptibilität infolge der Mn-Beilegierungen allein auf eine veränderte Atomsuszeptibilität zurückzuführen. Bilden wir die Differenz zwischen der Suszeptibilität der Mn-Proben und derjenigen der reinen Zinnprobe, so ist

diese Differenz daher gleich dem durch die beilegierten Mn-Atome erzeugten Zuwachs der Atomsuszeptibilität

$$\Delta\chi_A = C_S \cdot N_S \quad (\text{vgl. (1)})$$

Wenn wir von dem vernachlässigbar kleinen Diamagnetismus aller Elektronen der Mn-Atome absehen und annehmen, dass der Para-

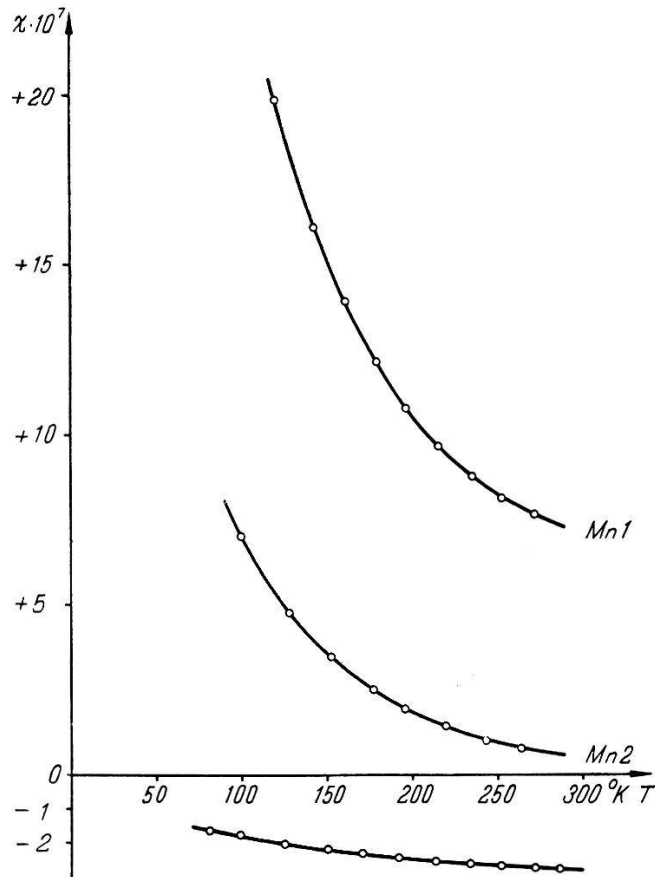


Fig. 23.

Die Suszeptibilität des mit Mn verunreinigten α -Zinns.

magnetismus allein vom Spin ihrer 3d-Elektronen herrührt, so erhält C_S den Wert (35) und $\Delta\chi_A$ wird:

$$\Delta\chi_A = 4 S(S+1) \cdot \frac{N_S \mu^2}{3 \varrho k T}.$$

S = Spinresultante

N_S = Zahl der Störatome pro Kubikzentimeter

μ = Bohrsches Magneton

Demnach liegen die über $\frac{N_S \mu^2}{3 \varrho k T}$ aufgetragenen $\Delta\chi_A$ -Werte auf einer Geraden, aus deren Steilheit der resultierende Spin der 3d-Elektronen bestimmt werden kann.

In der Tat liefert das Experiment einen linearen Zusammenhang zwischen $\Delta\chi_A$ und $\frac{N_S\mu^2}{3gkT}$ (siehe Fig. 24). Und zwar wird:

$$4S(S+1) = 17,$$

das heisst

$$S = 1,62.$$

Dieser S -Wert liegt nahe dem Wert $S = 3/2$, den man erwartet, falls das Mangan im α -Zinn sp^3 -Tetraederbindungen bildet (vgl. Fig. 3). Die kleine Abweichung des experimentellen S -Wertes vom

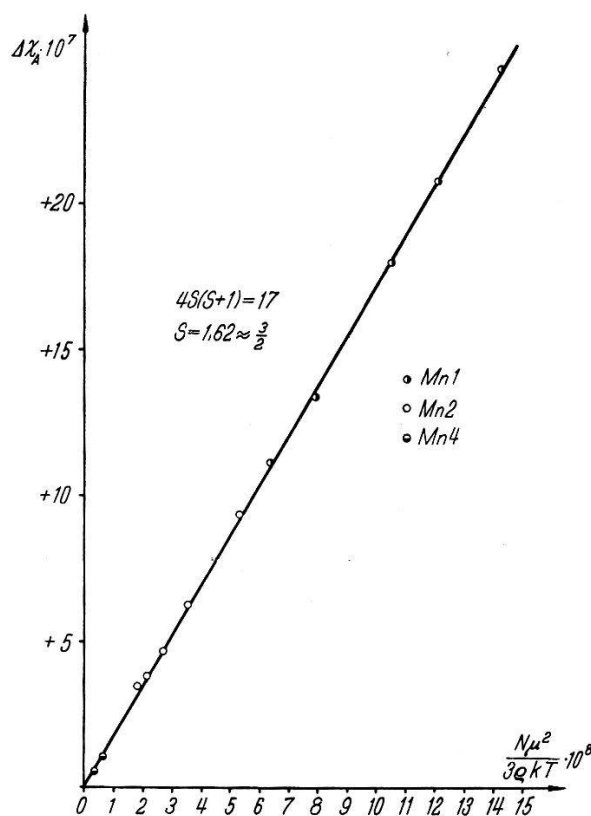


Fig. 24.

Der Zuwachs der Atomsuszeptibilität des mit Mn verunreinigten α -Zinns.

theoretischen ist vermutlich auf einen restlichen Beitrag des Bahndrehimpulses der $3d$ -Schale zum Moment der Mn-Atome zurückzuführen (unvollständiges «quenching»).

Nachdem sich das Auftreten von sp^3 -Tetraederbindungen beim Einbau des Mangans im α -Zinn so gut bestätigt hat, erwarten wir für die andern Übergangselemente ein ähnliches Verhalten. So können die derjenigen des reinen α -Zinns gleichen Suszeptibilitäten der Titan- und Eisenproben gedeutet werden, wenn man annimmt, dass Titan sp^3 - oder d^3s - und Eisen d^3s -Bindungen mit den benachbarten Zinnatomen bilden. Immer wird dabei $S = 0$, d. h. $\Delta\chi_A = 0$.

Nun unterscheiden sich aber die Suszeptibilitäten der mit V, Co und Ni verunreinigten Proben auch nicht von der Suszeptibilität des reinen Zinns. Da in diesen Fällen sowohl das Entstehen von sp^3 - als auch von d^3s -Bindungen auf ein $S \geq 1/2$, d. h. auf ein

$$\Delta\chi_A \geq \frac{N_S \mu^2}{\varrho k T}$$

führt, scheint hier ein anderer Einbaumechanismus vorzuliegen. Wir denken dabei insbesondere an das Auftreten von sehr kleinen Kristalliten der Verunreinigungselemente, welche die Suszeptibilität des Zinns nur unwesentlich beeinflussen. Diese Annahme wird gestützt durch den Verlauf der Suszeptibilität der Stammlegierung Co1. Während die Suszeptibilitäten der Proben Co2, Co4 und Co5 mit der des reinen Zinns identisch sind, ist diejenige der Probe Co1 für alle Temperaturen um $1,3 \cdot 10^{-7}$ cgs-Einheiten nach paramagnetischen Werten hin verschoben. Diese Verschiebung hat ihren Grund vermutlich darin, dass bei dem hohen Verunreinigungsgrad der Probe Co1 einzelne Kristallite eine genügende Grösse erreichen, um ferromagnetisch zu werden. Es sei hier nachgetragen, dass auch die Suszeptibilität der Eisenstammlegierung Fe1, allerdings nur um $0,3 \cdot 10^{-7}$ cgs-Einheiten in diesem Sinne verschoben ist.

Zusammenfassend lässt sich folgendes über die durch eingelagerte Übergangselemente im Zinn erzeugten Störstellen aussagen:

1. Die Manganatome sitzen auf Gitterplätzen und bilden sp^3 -Tetraederbindungen mit den benachbarten Zinnatomen.
2. Vanadium, Kobalt und Nickel sind in Form kleiner Kristallite eingelagert.
3. Bei Titan und Eisen kann das Experiment nicht eindeutig entscheiden, welcher Einbaumechanismus vorliegt.
4. Alle diese Störstellen zeichnen sich dadurch aus, dass sie weder als Donatoren noch als Akzeptoren wirksam sind.

III. Schluss.

Zum Schluss seien die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kurz zusammengestellt.

Der I. Teil enthält eine theoretische Deutung der im Zusammenhang mit dem Magnetismus der Halbleiter auftretenden Probleme. Danach lässt sich die totale Suszeptibilität eines Halbleiters in drei Teile zerlegen, nämlich in Atom-, Ladungsträger- und Störstellen-suszeptibilität, die einzeln berechnet oder doch mindestens abgeschätzt werden können.

Vom elektronentheoretischen Standpunkt aus betrachtet, erweist sich die Ladungsträgersuszeptibilität als besonders interessant, gestattet sie doch die Aktivierungsenergie eines Halbleiters und die Ionisierungsenergien der in ihm enthaltenen Akzeptoren und Donatoren zu bestimmen. Darüber hinaus aber gibt sie Aufschluss über den Temperaturgang von Fermigrenzenergie und Ladungsträgerkonzentrationen und liefert die Freiheitszahlen, d. h. die effektiven Massen der Löcher und Elektronen in ihren resp. Bändern.

Bei der Einlagerung von Fremdatomen in einen Halbleiter verändern sich normalerweise dessen Atom- und Ladungsträgersuszeptibilität. Diese Veränderungen und die gleichzeitig damit auftretende Störstellensuszeptibilität gewähren Einblick in den Einbaumechanismus der Fremdatome.

Der II. Teil enthält neben einer kurzen Beschreibung von Messmethode und Apparatur die experimentell bestimmten Suszeptibilitäten verschiedener, pulverförmiger Grauzinnproben. Die im Sinne der angeführten Theorie gedeuteten Messresultate ergeben für die Aktivierungsenergie des α -Zinns, die Ionisierungsenergie von Akzeptoren und Donatoren und für die effektiven Ladungsträgermassen Werte, welche weitgehend mit den aus elektrischen Messungen gefundenen übereinstimmen.

Der Suszeptibilitätsverlauf der verunreinigten Proben ist charakteristisch für die Art der durch die Verunreinigungen erzeugten Störstellen. Wir können daher die dem Zinn beilegierten Elemente wie folgt einteilen:

1. Als Akzeptoren wirken:

Al, Ga, In;
Zn, Cd;
Au.

2. Als Donatoren wirken:

As (teilweise), Sb, Bi (teilweise).

3. Weder als Akzeptoren noch als Donatoren wirken:

Cu;
Si, Ge;
Se, Te;
Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni.

Aus dieser Zusammenstellung der Resultate erkennt man die Bedeutung, welche den Suszeptibilitätsmessungen im Suchen nach Kenntnis und Verständnis der Halbleiter und ihrer Eigenschaften zukommt. Die Elektronentheorie findet ein neues Anwendungsgebiet, das noch keineswegs erschöpft ist. Wir denken insbesondere an

eine genauere Abschätzung der Störstellenssuszeptibilität und im Zusammenhang damit an die Aufstellung von Kriterien, welche erlauben, aus den magnetischen Eigenschaften verunreinigter Proben in eindeutiger Weise auf die beim Einbau von Fremdatomen wirksamen Mechanismen zu schliessen.

Die Autoren sind der Eidgenössischen Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Bereitstellung finanzieller Mittel zu bestem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

- H. AUER, 1933, Ann. Phys. **18**, 593.
G. BUSCH und H. LABHART, 1946, Helv. Phys. Acta **19**, 463.
G. BUSCH und E. MOOSER, 1951a, Helv. Phys. Acta **24**, 329.
G. BUSCH und E. MOOSER, 1951b, Z. Phys. Chem. **198**, 23.
G. BUSCH, J. WIELAND und H. ZOLLER, 1951, Helv. Phys. Acta **24**, 49.
G. BUSCH und J. WIELAND, 1953, erscheint demnächst in den Helv. Phys. Acta.
E. COHEN und A. K. W. A. VAN LIESHOUT, 1937, Z. Phys. Chem. A **178**, 221.
W. DE HAAS und P. M. VAN ALPHEN, 1933, Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amst. **36**, 263.
R. B. DINGLE, 1952a, Proc. Roy. Soc. A **211**, 517.
R. B. DINGLE, 1952b, Proc. Roy. Soc. A **211**, 500.
C. ERGINSOY, 1950, Phys. Rev. **80**, 1104.
H. FRÖHLICH, 1936, Elektronentheorie der Metalle, J. Springer, Berlin.
W. KLEMM, 1942, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 223.
L. LANDAU, 1930, Z. Phys. **64**, 629.
K. LONSDALE, 1937, Proc. Roy. Soc. A **159**, 149.
J. MC DOUGALL, und E. C. STONER, 1939, Phil. Trans. Roy. Soc. A **237**, 67.
T. S. MOSS, 1951, Proc. Phys. Soc. A **64**, 590.
N. F. MOTT und R. W. GURNEY, 1940, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University Press.
W. PAULI, 1927, Z. Phys. **41**, 81.
G. L. PEARSON und J. BARDEEN, 1949, Phys. Rev. **75**, 865.
R. PEIERLS, 1933, Z. Phys. **80**, 763.
W. SHOCKLEY, 1950, Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand Co., New York.
J. H. VAN VLECK, 1932, The Theorie of El. and Magn. Susceptibilities, Oxford University Press.
J. H. VAN VLECK, 1950, Americ. J. Phys. **18**, 495.
-