

am Rande der Meßgenauigkeit liegt, zu einer Entscheidung über das Vorzeichen als ausreichend angesehen wird. Es bietet sich aber hier prinzipiell die Möglichkeit, aus dem Vorzeichen des Unterschiedes zwischen isothermem und adiabatischem Hall-Effekt, auf den vorherrschenden Streumechanismus rückzuschließen; denn es wird bei Vorhandensein nur eines Streuprozesses

- a) $\Delta R > 0$ bei Gitterstreuung,
 - b) $\Delta R < 0$ bei Streuung an eingebauten Ionen,
 - c) $\Delta R = 0$ bei Streuung an neutralen Teilchen.
- a) – c) gilt für p-type Halbleitung.

Für ν ist also $-1/2$ einzusetzen. Um $\Delta R_{\text{theor.}}$ auswerten zu können, fehlt noch die Wärmeleitfähigkeit des Gitters. λ_G ist nicht gemessen, sondern abgeschätzt worden zu $0,001 \left[\frac{\text{Watt}}{\text{Grad cm}} \right]$. Hierüber

konnten in der Literatur keine genaueren Angaben gefunden werden. Die ohnehin kleine Gitterleitung des Reinselens wird durch die Zusätze noch gestört, so daß der angenommene Wert plausibel erscheint.

Damit ergibt dann $\Delta R_{\text{theor.}} = 0,6\%$. Der Unterschied zum experimentellen Ergebnis ist nicht verwunderlich:

1. ist Selen gegenüber physikalischen und chemischen Einflüssen sehr empfindlich, so daß es schwierig ist, reproduzierbare Werte zu bekommen,

2. liegt das experimentelle Ergebnis als Differenz zweier großer Zahlen hart an der Fehlergrenze und schließlich sind

3. auch in der Theorie vereinfachende Annahmen gemacht, wie Einbändermodell, Isotropie, Abschätzung der Gitterwärmeleitung λ_G usw.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Experiment und Theorie geben nur einen kleinen Unterschied zwischen isothermer Hall-Konstanten und adiabatischer Hall-Konstanten. Von Metallen weiß man, daß dieser Unterschied nur unmerklich ist, hier ist gezeigt, daß auch bei Halbleitern mit schlechter Gitterwärmeleitung diese Differenz praktisch vernachlässigbar ist, weil sie unmittelbar an der Fehlergrenze liegt.

Dieses Ergebnis steht in sinngemäßer Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Johnson und Shipley⁸, denen von Fukoroi, Tanuma, Tobisawa⁹ und der uns leider nicht zugänglich gewesenen Veröffentlichung von Stilbans¹⁰.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die Möglichkeit der experimentellen Durchführung möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. E. Justi sowie Herrn Prof. Dr. Kohler für die Unterstützung bei der Bearbeitung des theoretischen Teiles, meinen tiefen Dank aussprechen. Außerdem bin ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet, die durch Überlassung erforderlicher Apparaturen an das Institut für technische Physik der T. H. Braunschweig, wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

⁸ L. Shipley u. V. A. Johnson, *Physic. Rev.* **85**, 724 [1952].

⁹ T. Fukoroi, S. Tanuma u. S. Tobisawa, *Sci. Rep. Tōhoku. Imp. Univ. Ser. I* **2**, 238 [1950].

¹⁰ L. Stilbans, *Z. techn. Physik* **1**, 77 [1952].

Zur Frage der Defekthalbleitung im kristallinen Selen

(Bemerkung zur voranstehenden Arbeit von Herrn R. Diestel)

Von W. SCHOTTKY*

(Z. Naturforsch. **8a**, 457–459 [1953]; eingegangen am 23. Mai 1953)

Auf Wunsch von Herrn Diestel und Herrn Justi, mit denen ich über die Ergebnisse von Herrn Diestel korrespondiert habe, füge ich der vorstehenden Veröffentlichung eine aus dieser Korrespondenz stammende Diskussionsbemerkung an.

Der experimentelle Befund von Herrn Diestel, wonach der Unterschied zwischen der isothermen und adiabatischen Hall-Konstante bei den untersuchten Selenproben an der Grenze der Nachweisbarkeit liegt, hat mich, wie ich den Kollegen schrieb,

weniger überrascht, als ein anderes Ergebnis dieser Messungen, das Herr Diestel in Form einer Aussage über den Betrag der nach zwei verschiedenen Methoden gewonnenen $|E_0 - \zeta|$ -Werte seiner Proben wiedergegeben hat. Der Definition dieser Größe nach ist für Defektelektroden $\zeta - E_0$ im nicht entarteten Gebiet positiv und (vgl. Schluß von Abschnitt B) durch $kT \ln(n_+^0/n_+)$ gegeben, wobei n_+^0 die

* Pretzfeld, Oberfranken.



Entartungskonzentration der Defektelektronen und n_+ die wirkliche Defektelektronenkonzentration bedeutet, die nach Voraussetzung $< n_+^0$ ist. Der Befund, daß $\zeta - E_0$ bei Zimmertemperatur aus der Hall-Effektmessung zu $3,6 kT$, aus der Thermokraftmessung zu $8 kT$ bestimmt wird, sagt also aus, daß aus der Hall-Messung

$$(n_+)_{\text{Hall}} = e^{-3,6} \cdot (n_+^0 \approx 2,5 \cdot 10^{19}) = 6,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

ermittelt wird, während sich

$$(n_+)_{\text{Thermo}} = 2,5 \cdot 10^{-19} \cdot e^{-8} = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

ergibt. Das Verhältnis beider Werte ist $e^{4,4}$ gleich 82. Faktoren, die sich von diesem nur um Prozente unterscheiden, wurden nach freundlicher Mitteilung der Braunschweiger Kollegen an sämtlichen untersuchten Proben gemessen. Damit scheint mir ein Befund gegeben, der einerseits experimentell absolut sichergestellt ist und andererseits mit der normalen theoretischen Erwartung, die $(n)_{\text{Hall}} = (n)_{\text{Thermo}}$, vermuten würde, in eklatantem Widerspruch steht. Man kann diesen Befund auch so formulieren, daß die von Herrn Diestel untersuchten Selenproben mit $860 \mu \text{ V/grad}$ eine Thermokraft zeigen, die mindestens doppelt so groß ist wie man sie nach dem n_+ -Wert der Hall-Messung erwarten würde.

Ich hielt diese Diskrepanz für sicher und ernsthaft genug, um mich nach möglichen Deutungen umzusehen; man konnte an Inhomogenität, Anisotropie, Versagen der Hall-Formel, Versagen der Thermokraftformel als Ursachen denken. Mir scheint nun, daß man mit den geringsten formalen Eingriffen in den vorhandenen, sonst doch vielfach bewährten, theoretischen Apparat auskommt, wenn man in der Thermokraftformel eine Verallgemeinerung zuläßt, die in ihrer Ableitung eigentlich schon vorgesehen ist, aber bisher noch kaum mit starker quantitativer Wirkung herangezogen werden mußte. Die Thermokraftformel, wie sie auch aus verschiedenen (unbezeichneten) Gleichungen von Herrn Diestel abzuleiten ist, lautet nämlich für Defektelektronen:

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{k}{e} \left(\ln \frac{n_+^0}{n_+} + \frac{2v+5}{2} \right), \quad (1)$$

wobei n_+ die wirkliche Defektelektronenkonzentration, n_+^0 die Entartungskonzentration der Defektelektronen:

$$n_+^0 = 2 \left(\frac{2\pi kT m_+}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2)$$

bedeutet. Der erwähnte $(n_+)_{\text{Thermo}}$ -Wert von Herrn Diestel ist mittels (1) aus dem gemessenen $\Delta V/\Delta T$ mit m_+ = der freien Elektronenmasse m_0 berechnet und führt dann, wie wir sahen, zu einem etwa 80-mal kleineren Wert für $(n_+)_{\text{Hall}}$. Läßt man jedoch die Möglichkeit zu, daß m_+ *wesentlich* von m_0 verschieden ist, so gelangt man formal zu einer völligen Übereinstimmung von $(n_+)_{\text{Hall}}$ und $(n_+)_{\text{Thermo}}$, wenn man n_+^0 80-mal größer als das mit m_0 berechnete n^0 annimmt; das wird nach (2) dadurch erreicht, daß die effektive Masse m_+ der Defektelektronen im Selen bei den von Herrn Diestel untersuchten Proben $80^{2/3} \approx 20$ -mal größer angenommen wird als die freie Elektronenmasse.

Nun, eine Annahme dieser Art hat formal zunächst den Vorteil, auch aus dem Dilemma der zu kleinen Weglängen im Selen, die man aus den mittels Leitfähigkeit und Hall-Effekt ermittelten Beweglichkeiten errechnet, herauszukommen. Mit der groben Beweglichkeitsformel:

$$\mu = \frac{e}{m} \cdot \frac{l}{v} = \frac{e}{\sqrt{m}} l \cdot \left(\frac{\pi}{8 kT} \right)^{1/2} \quad (3)$$

(vgl. Abschnitt A; μ Beweglichkeit, l freie Weglänge) kann man aus dem errechneten μ (cm^2/Vsec), das sich bei den Messungen von Herrn Diestel zu etwa 2 ergibt, l berechnen, falls man noch, mit e in Coul., die rechte Seite von (2) mit 10^7 multipliziert.

Das ergibt, mit l in cm, μ in cm^2/Vsec , und $T = 300^\circ \text{K}$:

$$l = 0,62 \cdot 10^{-8} \cdot (m/m_0)^{1/2} \mu,$$

also mit $\mu = 2$ und $m = m_0$ nur etwa $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, d. h. ein Drittel eines Atomabstandes, eine für die gewöhnlichen Stoßvorstellungen ganz unverständliche Größe. Für $m \approx 20 m_0$ wird dagegen l etwa gleich $6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, man kommt damit aus dem inneratomaren Gebiet heraus.

Aber noch weiter: es scheint, daß die Hall-Thermokatastrophe, der wir bei den Messungen von Herrn Diestel begegnet sind, noch viel ausgeprägter wird, wenn man von dem von Herrn Diestel untersuchten extrem gut leitenden Selen¹ ($\kappa \approx 1/4 [\Omega \text{ cm}]^{-1}$) zu gewöhnlichem Cl-haltigem Selen mit $\kappa \approx 10^{-2}$ oder

¹ Das Braunschweiger Institut wünschte aus apparativen Gründen für seine Hall-Effektmessungen möglichst gut leitende Selenproben. Es wurden deshalb von SSW Pretzfeld (Herrn Dr. Schweickert) Proben zur Verfügung gestellt, die durch Zusatz von FeCl_3 in der Größenordnung von $1/10\%$ anomal hoch leitend gemacht waren (Patent angemeldet).

zu „reinem“ Selen mit $\kappa < 10^{-3} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ übergeht. Nicht durch Zufall scheinen alle früheren Versuche der Hall-Effektbestimmung an hochohmigerem Selenmaterial fehlgeschlagen zu sein; nimmt man im großen den Drehwinkel der Äquipotentialfläche, der der Beweglichkeit proportional ist, als Kriterium für die Meßbarkeit des Effektes an, so müßte man also aus dem negativen Ausgang früherer Versuche auf noch viel kleinere μ -Werte beim gewöhnlichen Se-Material schließen als sie aus den Diestelschen Messungen bestimmt wurden.

Man wird versucht sein, diese anscheinende Variation der Beweglichkeit, die mit einer Änderung der Leitfähigkeit, also doch wohl auch des Defektelektronen- und Störstellengehaltes Hand in Hand zu gehen scheint, formal durch das Auftreten noch höherer m_+ -Werte zu erklären und damit das Auftreten anomal hoher und variabler m_+ -Werte mit einem durch die Störstellendichte primär bedingten Mechanismus in Verbindung zu bringen. Mit allem Vorbehalt möchte ich daher die Vermutung aussprechen, daß die Defekthalbleitung im kristallinen Selen nicht von freien Defektelektronen getragen wird, sondern vom Typ der zuerst von G. Busch für SiC

diskutierten Störbandleitung ist (verwandt mit meiner früheren „Tunnelleitung“), wobei die Elektronen oder Defektelektronen unter Überwindung relativ breiter und hoher Potentialberge zwischen besetzten und unbesetzten Störstellenniveaus überzugehen in der Lage sind. Hierbei wird die effektive Masse automatisch groß gegen die freie Elektronenmasse und nimmt überdies in exponentieller Weise mit abnehmender Störstellendichte zu.

Natürlich ist die Basis für eine solche Vermutung bisher sowohl experimentell wie theoretisch in keiner Weise ausreichend; insbesondere fehlt zur Auswertung der zahlreich vorhandenen Thermokraftmessungen an Selenproben verschiedenster Leitfähigkeit vorläufig noch eine genauere Theorie der Thermokraft von Elektronen oder Defektelektronen eines Störleitungsbandes. Ich hätte mich auch zur Mitteilung einer solchen Vermutung nicht entschlossen, wenn nicht der Wunsch nach Veröffentlichung meines Korrespondenzbeitrages vorgelegen hätte; so kann ich nur hoffen, daß diese Mitteilung für die anderen Kollegen als Anregung in einer Richtung wirkt, die von dem geraden Weg zur Wahrheit nicht allzu sehr divergiert.

Negative Ionen bei Dissoziation von SeH_2 und SH_2 durch Elektronenstoß und die Elektronenaffinität des Schwefels und des Selen

Von H. NEUERT

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut, Hamburg

(Z. Naturforschg. 8a, 459—462 [1953]; eingegangen am 26. Juni 1953)

Infolge von Dissoziation durch Elektronenstoß entstehen in H_2Se und H_2S zahlreiche negative Ionen, und zwar eindeutig fast nur Se^- - und S^- -Ionen. In beiden Fällen sind die Elektroneneinfangprozesse besonders ausgeprägt. Das *Appearance Potential* dieser Prozesse wird massenspektrometrisch für H_2Se zu $2,3 \pm 0,3$ eV, für H_2S zu $2,9 \pm 0,3$ eV gefunden. Nach der Energiebilanz dieser Prozesse ergibt sich für die Elektronenaffinität von S ein Wert von etwa 3,5 eV, für Se von etwa 2,9 eV. Bei H_2Se wird eine weitere schmale Gruppe von Se^- -Ionen gefunden, deren *Appearance Potential* von $5,5 \text{ eV} \pm 0,3$ eV gerade mit der zur Dissoziation von H_2Se in $\text{Se} + 2 \text{ H}$ benötigten Energie übereinstimmt. In Anlehnung an ähnliche Beobachtungen bei O^- -Ionen wird diese Gruppe angeregten Se^- -Ionen zugeordnet, wobei die Anregungsenergie dem Betrag nach etwa so groß ist wie die Elektronenaffinität.

Bei früheren massenspektrometrischen Untersuchungen an H_2S und H_2Se ¹ wurde festgestellt, daß bei der Dissoziation dieser Gase durch Elektronenstoß auch negative Ionen entstehen. Das Auftreten solcher Ionen ist nun, nachdem gegenüber den früheren Versuchen durch Verbesserung der

Ionenquelle die Ionenintensität des zur Verfügung stehenden Massenspektrometers wesentlich gesteigert werden konnte, erneut untersucht worden. Es zeigte sich, daß die relative Ausbeute an negativen Ionen beim H_2Se am größten ist. Die Besonderheiten des Zusammenhanges zwischen Ionenintensität und Elektronenenergie kommen daher beim H_2Se am deutlichsten zum Ausdruck.

¹ H. Neuert u. H. Clasen, Z. Naturforschg. 7a, 410 [1952].