

Wasserstoffähnliches Modell der Valenz in halbleitenden Verbindungen vom Typus $A^{III}B^V$

Von W. HEYWANG und B. SERAPHIN

Aus dem Werkstoffhauptlaboratorium der Siemens u. Halske AG., Karlsruhe, und dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen
(Z. Naturforsch. 11 a, 425—429 [1956]; eingegangen am 14. Februar 1956)

Herrn Professor TREDELENBURG zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Eigenschaften der halbleitenden Verbindungen vom Typus $A^{III}B^V$ sind gegenüber den isoelektronischen Elementgittern bestimmt durch die Veränderung der Bindungsverhältnisse, die einem Anwachsen des heteropolaren Bindungsanteils entsprechen¹. Es wurde bereits versucht, diesen Übergang modellmäßig zu erfassen unter Vernachlässigung der paarweisen Nahzuordnung der Atome, indem ein eindimensionales Gittermodell als Ganzes behandelt wurde². Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist es, dieser kollektiven Betrachtungsweise eine ergänzende Näherung gegenüberzustellen, die dem Diamantgitter als überwiegend kovalent gebundenem Gittertyp besser angemessen erscheint, indem sie von einer Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Paarvalenzen des Gitters ausgeht. Jede Hybridvalenz wird als isoliert von den anderen angesehen und es wird versucht, aus ihren Eigenschaften die des Gitters abzuleiten.

Zu diesem Zweck wird eine einzelne Elektronenbrücke aus dem Kristall herausgegriffen und ihr Verhalten studiert, wenn man von rein homöopolarem Bindungstyp zu einem solchen mit heteropolaren Anteilen übergeht. Bereits in den Eigenschaften der Einzelvalenz finden sich ähnliche Veränderungen wie beim Gesamtkristall.

1. Das Modell

Das einfachste Modell einer isolierten Elektronenbrücke findet sich im Wasserstoffmolekül. Um den Übergang zum schwach heteropolaren Bindungstyp zu erfassen, wurde ein hypothetisches zweiatomiges Molekül betrachtet, dessen Kernladung Z_a und Z_b die Werte $(1 + \varepsilon)$ bzw. $(1 - \varepsilon)$ annehmen kann. Dieses Molekül wurde für die Werte $\varepsilon = 0, \frac{1}{8}, \frac{2}{8}, \frac{3}{8}$ und die Werte des Kernabstandes R zwischen 1,2 und 1,8 atomaren Einheiten berechnet. Der Fall $\varepsilon = \frac{3}{8}$ entspricht hierbei dem Übergang vom IV—IV- zum III—V-Gitter, da dort ebenfalls ein Abweichen um ein Viertel der ursprünglichen Kernladung vorliegt.

Die Gesamtenergie des Systems wurde nach der Variationsmethode von RITZ³ berechnet, die mit

$$E = \iint \psi^* H \psi \, d\tau_1 \, d\tau_2 / \iint \psi^* \psi \, d\tau_1 \, d\tau_2 \quad (1)$$

eine obere Grenze für die Gesamtenergie E liefert.

Der HAMILTON-Operator H des Systems lautet in der üblichen Bezeichnungsweise

$$H = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{Z_a Z_b}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{Z_a}{r_{a1}} - \frac{Z_a}{r_{a2}} - \frac{Z_b}{r_{b1}} - \frac{Z_b}{r_{b2}}. \quad (2)$$

¹ H. WELKER, Z. Naturforsch. 7 a, 744 [1952]; 8 a, 248 [1953].

² B. SERAPHIN, Z. Naturforsch. 9 a, 450 [1954].

Als Näherungsfunktion ψ wurde eine dreigliedrige Summe angesetzt, die mit drei Parametern x_0, x_1, x_2 versehen ist:

$$\psi = x_0 \psi_0 + x_1 \psi_1 + x_2 \psi_2. \quad (3)$$

Zwei Parameter können frei variiert werden zur Erzielung des Minimums von E , der dritte ist durch die Normierung festgelegt.

Die erste Funktion ψ_0 entspricht dem LONDON-HEITLERSchen Ansatz und beschreibt den rein kovalenten Anteil des Bindungszustandes:

$$\psi_0 = a(1) \cdot b(2) + a(2) \cdot b(1). \quad (4)$$

Für die Funktionen a und b wurden die normalen Wasserstoffeigenfunktionen wie bei LONDON-HEITLER benutzt, also

$$a = \frac{(1+\varepsilon)^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp[-(1+\varepsilon) \cdot r_a], \quad (5 \text{ a})$$

$$b = \frac{(1-\varepsilon)^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp[-(1-\varepsilon) \cdot r_b]. \quad (5 \text{ b})$$

Die Funktionen ψ_1 und ψ_2 entsprechen Ionenzuständen, bei denen sich beide Elektronen am Kern a oder am Kern b befinden:

$$\psi_1 = c_a(1) \cdot c_a(2), \quad (6 \text{ a})$$

$$\psi_2 = c_b(1) \cdot c_b(2). \quad (6 \text{ b})$$

³ W. RITZ, Crelles J. 135, 1 [1908]; Gesammelte Werke, Paris 1911, S. 192.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Bis hierher entspricht der Ansatz für $\varepsilon = 0$ der Berechnung des Wasserstoffmoleküls durch WEINBAUM⁴. Doch wurden jetzt in (6) anstelle von Wasserstofffunktionen diejenigen Funktionen eingesetzt, wie sie sich bei der Berechnung des Heliumatoms in nullter Näherung ergeben⁵ und die sich von den Wasserstofffunktionen durch die Berücksichtigung der Abschirmung unterscheiden, die das zweite Elektron durch die Anwesenheit des ersten erfährt. Die Kernladungszahl wird danach nicht in ihrem vollen Betrag eingesetzt, sondern um $\frac{5}{16}$ vermindert:

$$E = \frac{x_0^2 H_{00} + x_1^2 H_{11} + x_2^2 H_{22} + x_0 x_1 H_{01} + x_1 x_0 H_{10} + x_0 x_2 H_{02} + x_2 x_0 H_{20} + x_1 x_2 H_{12} + x_2 x_1 H_{21}}{x_0^2 S_{00} + x_1^2 S_{11} + x_2^2 S_{22} + x_0 x_1 S_{01} + x_1 x_0 S_{10} + x_0 x_2 S_{02} + x_2 x_0 S_{20} + x_1 x_2 S_{12} + x_2 x_1 S_{21}}. \quad (8)$$

Um die beste Approximation zu erhalten, die mit einem Ansatz der Form (3) möglich ist, muß man nach den x_i differenzieren und erhält ein in den x_i homogenes Gleichungssystem, dessen Determinante, die sogenannte Säkulardeterminante, verschwinden muß, damit andere als die triviale Lösung erhalten werden. Aus dieser Bedingung erhält man eine kubische Gleichung in E , deren tiefste Wurzel den Grundzustand, die nächst höhere den ersten angeregten Term approximiert.

Um zu einer Aussage über den Charakter des angeregten Terms zu gelangen, betrachten wir den Fall gleicher Kernladungen. Aus Symmetriegründen kombinieren hier ψ_0 , ψ_1 und ψ_2 zu folgenden Ausgangsfunktionen

$$\psi_0; \quad \psi_1 + \psi_2; \quad \psi_1 - \psi_2; \quad (9)$$

ψ_0 entspricht der üblichen Beschreibung des Grundzustandes in LONDON-HEITLERScher Näherung. $\psi_1 + \psi_2$ approximiert einen angeregten Zustand, bei dem sich jeweils alle beide Elektronen an einem Kern befinden, $\psi_1 - \psi_2$ gehört schließlich, seines Knotens in der Eigenfunktion wegen, zu einem noch höher angeregten Zustand.

Verbessert man diesen Ansatz nun, indem man eine Mischung der drei Funktionsgruppen zuläßt, so sieht man, daß zu der antisymmetrischen Funktion $\psi_1 - \psi_2$ aus Symmetriegründen keine der beiden anderen Funktionen zugefügt werden darf. Es bleiben nur die Ansätze

$$\psi_0 + \alpha(\psi_1 + \psi_2); \quad (\psi_1 + \psi_2) + \beta \psi_0; \quad \psi_1 - \psi_2. \quad (10)$$

⁴ S. WEINBAUM, J. Chem. Phys. **1**, 593 [1933].

⁵ A. HYLLERAAS, Z. Phys. **54**, 347 [1929].

$$c_a = \frac{(\frac{1}{16} + \varepsilon)^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp[-(\frac{1}{16} + \varepsilon) \cdot r_a], \quad (7a)$$

$$c_b = \frac{(\frac{1}{16} - \varepsilon)^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp[-(\frac{1}{16} - \varepsilon) \cdot r_b]. \quad (7b)$$

Unter Einführung der Bezeichnungen

$$H_{ik} = \iint \psi_i^* H \psi_k d\tau_1 d\tau_2, \\ S_{ik} = \iint \psi_i^* \psi_k d\tau_1 d\tau_2$$

ergibt (3) in (1) eingesetzt für die Gesamtenergie E des Systems

Den ersten beiden Gruppen entsprechen Grundterm und erster angeregter Term dieser Arbeit. Der Grundterm ist also aus einem rein homöopolaren Ansatz durch Zufügung einer Ionenfunktion, der erste angeregte Term aus einem reinen Ionenansatz durch Zufügung eines homöopolaren Anteils hervorgegangen. In der hier verwendeten Näherung entspricht also der angeregte Term einer anderen Konfiguration als im LONDON-HEITLERSchen Ansatz. Während dort der angeregte Term durch die antisymmetrische Form der Eigenfunktion des Grundzustandes angenähert wird (parallele Spins), entspricht er hier wegen seines Ursprungs aus einem reinen Ionenzustand mehr der später herangezogenen Analogie zum Leitungsband eines Kristalls, das ja ebenfalls in der atomistischen Auffassung der Bildung einer Lücke und eines doppelt besetzten Bausteins entspricht.

2. Berechnung der Integrale

Bis auf zwei sind sämtliche der in den H_{ik} und S_{ik} auftretenden Integrale geschlossen angebbar und können der Literatur entnommen werden⁶.

Diese beiden nicht geschlossen integrierbaren sind vom Typus

$$A(\varepsilon) = \int \int \frac{1}{r_{12}} \exp[(k + \varepsilon)(r_{a1} + r_{a2}) + (k - \varepsilon)(r_{b1} - r_{b2})] d\tau_1 d\tau_2; \quad k = 1 \text{ bzw. } \frac{11}{16}. \quad (11)$$

Für $\varepsilon = 0$ ist das Integral noch geschlossen angebbar⁷, für $\varepsilon \neq 0$ ist man jedoch auf Näherungsver-

⁶ P. GOMBAS, Mehrteilchenprobleme der Wellenmechanik, Verlag Birkhäuser, Basel 1950.

⁷ Y. SUGIURA, Z. Phys. **45**, 484 [1927].

fahren angewiesen. Das hier eingeschlagene Verfahren, das vor allem für kleine ε -Werte brauchbar erscheint, geht von der Tatsache aus, daß eine Vertauschung der Kernbezeichnung das Integral (11) unverändert läßt, so daß man es als Integral über die halbe Summe der kernvertauschten Integranden schreiben kann⁸.

$$\begin{aligned} A(\varepsilon) &= \int \int \frac{1}{r_{12}} \exp[k(r_{a1} + r_{a2} + r_{b1} + r_{b2})] \\ &\quad \cdot \frac{1}{2} \{ \exp[\varepsilon(r_{a1} - r_{b1}) + \varepsilon(r_{a2} - r_{b2})] \\ &\quad + \exp[\varepsilon(r_{b1} - r_{a1}) + \varepsilon(r_{b2} - r_{a2})] \} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \int \frac{1}{r_{12}} \exp[k(r_{a1} + r_{a2} + r_{b1} + r_{b2})] \\ &\quad \cdot \cos\{\varepsilon[(r_{a1} - r_{b1}) + (r_{a2} - r_{b2})]\} d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned} \quad (12)$$

Der Integrand des geschlossen angebbaren $A(0)$ ist für $\varepsilon \neq 0$ also mit $\cos\{\varepsilon[(r_{a1} - r_{b1}) + (r_{a2} - r_{b2})]\}$ zu multiplizieren. Da der Integrand von (12) überall positiv ist und für $(r_{ai} - r_{bi})$ stets gilt

$$0 < (r_{ai} - r_{bi}) < R, \quad (13)$$

findet man eine obere und eine untere Grenze für $A(\varepsilon)$, wenn man in (12) $(r_{ai} - r_{bi})$ durch die Grenzen des Intervalls (13) ersetzt, so daß gilt

$$A(0) < A(\varepsilon) < A(0) \cdot \cos(2\varepsilon R). \quad (14)$$

Innerhalb dieses Intervalls läßt sich ein Näherungswert für $A(\varepsilon)$ durch folgende Überlegung gewinnen: Wächst ε weiter an, so ist bei $\varepsilon = k$ der eine Kern verschwunden, der andere trägt die Kernladung $2k$. Hierbei geht $A(\varepsilon)$ stetig in ein Ein-

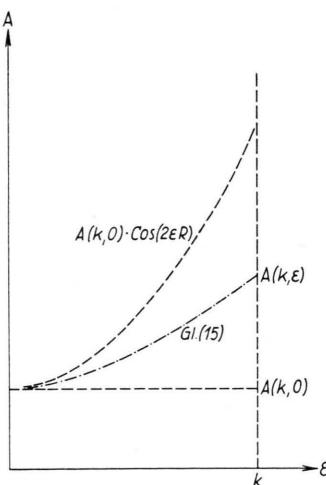


Abb. 1. Zur Ableitung der Näherungsformel (15) für das Integral $A(\varepsilon)$.

⁸ H. PREUSS, Z. Naturforsch. 9a, 376 [1954].

* Die auf diese Weise erhaltenen Werte stimmen gut mit

zentrenintegral $A(k)$ über, das sich wieder geschlossen angeben läßt. Während dieses Überganges läßt sich durch Aufrechterhalten der Proportionalität zu den durch (14) bestimmten Intervallgrenzen die Lage von $A(k, \varepsilon)$ innerhalb von (14) genauer angeben, wie die Abb. 1 geometrisch unmittelbar anschaulich macht.

$$\begin{aligned} A(k, \varepsilon) &= (15) \\ &= A(k, 0) + [A(k, k) - A(k, 0)] \frac{\cos(2\varepsilon R) - 1}{\cos(2kR) - 1}. \end{aligned}$$

Integraltabellen⁶ entnimmt man, daß für die beiden mit den Werten $k = 1$ und $k = \frac{11}{16}$ hier auftretenden Integrale $A(k, k)$ gesetzt werden muß:

$$A(1, 1) = \frac{5}{8}; \quad A\left(\frac{11}{16}, \frac{11}{16}\right) = \frac{55}{128}.$$

Mit diesen Werten wurde $A(k, \varepsilon)$ nach (15) berechnet *.

3. Die Bindungsfestigkeit

Ausgehend von der Gesamtenergie E , die man aus einer Lösung der Säkulardeterminante erhält, kann man eine Aussage über den Energiebetrag machen, der umgesetzt wird, wenn man die Bindung auf trennt und die Kerne sehr weit auseinanderführt. Dazu ist jedoch eine Annahme nötig, in welchem Elektronenzustand sich die getrennten Kerne nach dem Auseinanderführen befinden sollen. Die in Abb. 2 aufgetragenen Bindungsenergien beziehen sich auf ein Auseinanderführen der Kerne unter Mitnahme je eines Elektrons, so daß für $\varepsilon \neq 0$ das Molekül in Ionen der Ladung $+\varepsilon$ bzw. $-\varepsilon$ gespalten wird. Jede andere Annahme über das Auseinanderführen – etwa eine Trennung in neutrale Spaltstücke unter Teilung der Elektronenladung – bringt nur eine vertikale Verschiebung der Kurven in Abb. 2 mit sich, so daß die „infinitesimalen“ Eigenschaften der Potentialkurven, wie Gleichgewichtsabstand und Krümmung, unverändert bleiben.

Die hier vollzogene Art der Trennung entspricht der sogenannten Bindungsfestigkeit im Gitter. Man versteht darunter ein Auseinanderführen der Bausteine unter Aufrechterhaltung der Elektronenkonfiguration, in der die Valenz betätigt wurde. Umlagerungen von Elektronen innerhalb oder zwischen den Bausteinen sollen beim Auseinanderführen ausgeschlossen sein, so daß die Bindungsfestigkeit ein wirkliches Maß für den Energieumsatz bei der Be-

den von I. LUKAS mittels einer Reihenentwicklung gewonnenen überein (Privatmitteilung).

tätigung einer chemischen Valenz liefert. Diese isoelektronische Aufspaltung unterscheidet sich von der Dissoziationsenergie um den Betrag der Umlagerungs- und Ionisationsenergie. Sie entspricht, von inneratomaren Umlagerungen abgesehen, im III-V-Gitter einem Auseinanderführen in $(A^{III})^-$ - und $(B^V)^+$ -Ionen.

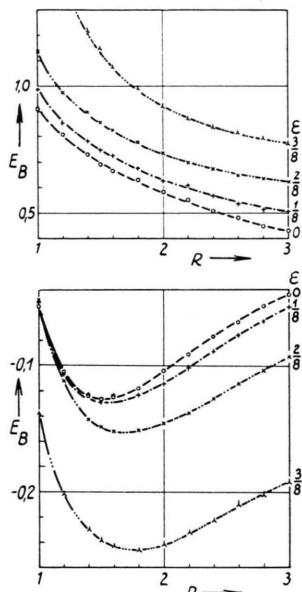


Abb. 2. Die Bindungsenergie E_B des wasserstoffähnlichen Moleküls bei einem Auseinanderführen der Kerne unter Mitnahme je eines Elektrons. E_B und R in atomaren Einheiten.

Da im hier berechneten Modell jeder Kern ein Elektron mit sich führt, beträgt ihre Energie in sehr großem Abstand

$$E_0^+ + E_0^- = -\frac{1}{2}[(1+\varepsilon)^2 + (1-\varepsilon)^2] = -(1+\varepsilon^2). \quad (16)$$

Ausgehend von der Gesamtenergie E gewinnt man also die Bindungsfestigkeit E_B durch Subtraktion der folgenden Werte:

$$\begin{aligned} &= 1,000, \quad = 1,016, \quad = 1,063, \quad = 1,141 \\ \text{für } \varepsilon = 0, \quad \varepsilon = \frac{1}{8} \quad \varepsilon = \frac{2}{8} \quad \varepsilon = \frac{3}{8}. \end{aligned}$$

4. Vergleich mit einem reinen London-Heitler-Ansatz

Streicht man in dem Näherungsansatz (3) die Ionenfunktionen, so entspricht die Berechnung dem LONDON-HEITLERSCHEN Ansatz für das Wasserstoff-

⁹ T. L. COTTRELL u. L. E. SUTTON, Proc. Roy. Soc., Lond. **207** A, 49 [1951].

molekül. Auf der Grundlage dieser Näherung berechneten COTTRELL und SUTTON⁹ im Zusammenhang mit valenztheoretischen Betrachtungen ein Modellmolekül mit ungleichen Kernladungen. Sie fanden bereits in dieser Näherung ein Anwachsen der Bindungsfestigkeit gegenüber dem symmetrischen Wasserstoffmolekül. Die Hereinnahme ionogener Zustände setzt die Bindungsfestigkeit noch weiter hinauf. COTTRELL und SUTTON überzeugen sich davon für einen Punkt der Kurve des Moleküls mit den Kernladungen 0,8 und 1,2 unter Verwendung eines Näherungsansatzes, der sich von dem hier verwendeten durch die Vernachlässigung der Abschirmwirkung unterscheidet.

5. Übergang zum Heliumgrenzfall

Daß die Bindungsfestigkeit mit anwachsender Ungleichheit der Kerne zunehmen muß, zeigt eine grobe Abschätzung, die den Übergang zum Grenzfall des Heliums benutzt. Läßt man den Kern a weiter wachsen auf Kosten des Kernes b , so hat man schließlich das Heliumatom vor sich. Als Gesamtenergie E würde sich in diesem Grenzfall die Energie des Heliumatoms ergeben, und zwar in der durch (6) beschriebenen Näherung, die ja dann als einzige von der Eigenfunktion übrig geblieben wäre. Zur Gewinnung der Bindungsfestigkeit ist davon nach (16) die Energie des Heliumatoms abzuziehen, so daß man für die Bindungsfestigkeit E_B erhält:

$$E_B = -(Z - \frac{5}{16})^2 - (-2) = -0,848 \text{ atom. Einh.} \quad (17)$$

Im Rahmen der hier verwendeten Näherung muß mit anwachsendem ε auch die Bindungsfestigkeit anwachsen, bis sie im Grenzfall des Heliums den Wert $-0,848$ erreicht.

6. Die Elektronendichte entlang der Kernverbindungsline

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ϱ eines Elektrons, etwa des Elektrons 1, erhält man durch Ausintegrieren der Eigenfunktion über die Koordinaten des Elektrons 2:

$$\varrho(\nu) = \int \psi^2 d\tau_2 / \int \int \psi^2 d\tau_1 d\tau_2. \quad (18)$$

Als zweitem Schritt eines Variationsverfahrens haftet der Berechnung bereits eine solche Rechnungenauigkeit an, daß in Abb. 3 nur eine qualitative

Darstellung der Elektronendichte längs der Kernverbindungsline für den Kernabstand $R = 1,6$ atom. Einheiten gegeben werden soll. Erwartungsgemäß steigt die Dichte am höher geladenen Kern an, während sie am schwächer geladenen Kern absinkt. Ihr Absolutwert ist im angeregten Term etwa halb so groß wie im Grundterm. Eine Erhöhung der minimalen Dichte mit anwachsender Heteropolarität wurde weder für den Grundzustand noch für den angeregten Zustand gefunden.

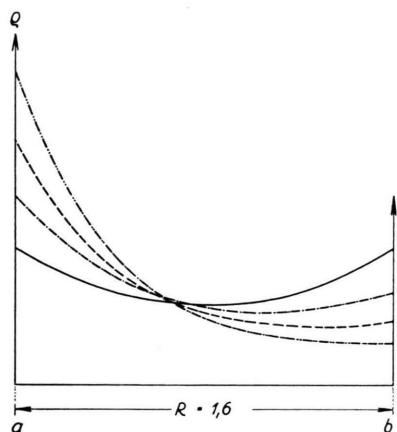


Abb. 3. Die Elektronendichte entlang der Kernverbindungsline als Funktion des Kernladungsparameters bei einem Kernabstand $R = 1,5$ atomare Einheiten.

Kurve:	—	— · —	— · — —	— · · —
ε	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{2}{8}$	$\frac{3}{8}$

7. Diskussion

Bevor ein Vergleich zwischen der vorliegenden Berechnung und den Bindungsverhältnissen im Gitter gezogen wird, seien einige kritische Betrachtungen vorausgeschickt:

a) Die Wechselwirkung zwischen den Paarvalenzen des Gitters muß vernachlässigbar sein, so daß die Eigenschaften des Kristalls sich additiv aus denen der einzelnen Elektronenbrücken zusammensetzen.

b) Die hier miteinander verglichenen Valenzen sind beide vom σ -Typ. Daher darf der Vergleich nur soweit getrieben werden, als der unterschiedliche

Charakter des sp^3 -Hybrids gegenüber den im Modell verwendeten s-Zuständen nicht ins Gewicht fällt. Insbesondere können Umlagerungsvorgänge wie die Überführung der Elektronenkonfiguration der freien Atome in den Valenzzustand des Gitters nicht erfaßt werden. Auch können Aussagen über die absolute Größe des Kernabstandes wegen der Exzentrizität des sp^3 -Hybrids im Gegensatz zur Zentralsymmetrie des s-Zustandes nicht erwartet werden.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen lassen sich aus dem Verhalten der hier berechneten Modellvalenz folgende Schlüsse auf die Eigenschaften des Gitters ziehen:

a) Die Bindungsfestigkeit nimmt mit anwachsender Heteropolarität zu. Doch bezieht sich diese Aussage auf ein Auseinanderführen ohne Umlagerungen.

β) Mit anwachsender Heteropolarität streben Grundterm und erster angeregter Term auseinander. Im Gesamtkristall entsprechen diesen Termen das Valenz- und das Leitungsband, deren Abstand, die Breite der sogenannten verbotenen Zone, also ansteigt.

γ) Der Gleichgewichtsabstand der Kerne ist nur schwach vom Bindungstyp abhängig.

Zusammen mit den aus dem KRONIG-Modell gewonnenen Ergebnissen² kommt man damit zu folgender gittertheoretischen Beschreibung der halbleitenden Eigenschaften der III – V-Verbindungen:

1. Die anwachsende Heteropolarität bringt in beiden Bildern eine Zunahme der Breite der verbotenen Zone mit sich.

2. Für die beobachteten Beweglichkeiten der Ladungsträger ist das in beiden Bildern erscheinende Anheben des Leitungsbandes sowie das Absinken des Valenzbandes überwiegend maßgebend. Die Mischung homöopolarer und heteropolarer Zustände in der Eigenfunktion bringt keine Erhöhung der Ladungsträgerdichte in den Elektronenbrücken mit sich.

Den Herren H. HOFFMANN und K. H. BISCHOFF vom Mathematischen Institut der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen, sowie Herrn Dipl.-Phys. WINSTEL, Karlsruhe, danken wir für die Mitarbeit bei der Ausführung der numerischen Rechnungen.