

Eigenwert des halbierten Piles $\nu = 2,1314$, während der genaue Wert für das Abschaltelelement nach unserer Tabelle $\nu'_0 = 2,1014$ beträgt. Der halbierte Pile hat natürlich einen größeren Ausflußverlust an Neutronen, weil hier auch die schnellen Neutronen bei $x = 0$ nach außen abfließen, die in Wirklichkeit durch das Abschaltelelement hindurch in die andere Hälfte des Piles eintreten.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei einer Anreicherung des zentralen Elementes (Abb. 8 und 9). Die durch den größeren Spaltquerschnitt erhöhte Absorption im zentralen Element senkt den thermischen Fluß im 0-Punkt ab, die größere Zahl der Spaltungen erhöht jedoch die Queldichte q_+ , so daß der Moderatorfluß in der Umgebung des zentralen Elementes ansteigt. Die Normierung auf gleiche Leistung bedingt nunmehr kleinere Werte des Flusses Φ'_0 in den äußeren Elementen; die Flußbeulen im Moderator zwischen den Brennlementen sind dann kleiner als zuvor.

Wenn auch eine Änderung an einem Element in einem Gitter von 15 zunächst eine relativ kleine Störung zu sein scheint, so ergibt doch unsere genaue Lösung, daß das nicht der Fall ist. Kehren wir

noch einmal zum Fall des herausgezogenen Elementes zurück. Nach (36) lautet die zugehörige Eigenfunktion $\Phi'_0(x)$:

$$\Phi'_0(x) = \frac{d}{l} \sum_{k=0}^N \frac{\Phi_k(\nu'_0, x) \varepsilon_k}{\sigma_k(\nu'_0) - 1}. \quad (48)$$

Sie reduziert sich in Gitterpunkten $x = k d$ auf die Form [s. (31)]:

$$\Phi'_0(x) = \frac{d}{l} \sum_{k=0}^N \frac{u_k(x) \sigma_k(\nu'_0) \varepsilon_k}{\sigma_k(\nu'_0) - 1} = \sum_{k=0}^N a_k u_k(x), \quad (49)$$

$$x = k d.$$

Die Koeffizienten a_k der im Null-Punkt auf eins normierten Funktion sind:

$$a_0 = 0,22; \quad a_1 \approx a_2 \approx \dots \approx a_6 \approx 0,12; \quad a_7 \approx 0,06.$$

Die Voraussetzung der Störungsrechnung, daß nämlich die Amplitude der Grundlösung a_0 sehr groß gegenüber den Amplituden der höheren Eigenfunktionen a_i ($i = 1, 2, \dots$) sei, ist also nicht erfüllt. In den anderen Beispielen ist das Verhältnis teilweise noch ungünstiger.

Zum Abschluß möchte ich den Damen Dipl.-Math. A. DÖDERLEIN und R. KUHN sehr herzlich danken für die Durchrechnung der verschiedenen Beispiele.

Magnetische Suszeptibilität von Fremdatomen in Halbleitern Theoretische Betrachtungen

Von D. GEIST

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Köln
(Z. Naturforsch. **12 a**, 873—876 [1957]; eingegangen am 9. September 1957)

Der Beitrag von Störatomen zur magnetischen Suszeptibilität eines Halbleiters wird angegeben, insbesondere für solche Störatome, die nicht nur eines, sondern mehrere Elektronen abzuspalten vermögen.

Ein ideales Halbleitergitter besitzt als mögliche Energiezustände für die Elektronen Energiebereiche (Bänder), die durch verbotene Zonen getrennt sind. Werden in ein solches Gitter Fremdatome eingebaut, so verschieben diese eine entsprechende Anzahl von Bandtermen. Die modifizierten Terme sind um die Störstellen lokalisiert und fallen häufig in eine verbotene Zone des idealen Kristalls. Es ist möglich, daß ein spezielles Fremdatom nicht nur ein, sondern zwei oder mehrere Terme in der verbotenen Zone bedingt. Beispielsweise liefern in Silicium Elemente der fünften Gruppe (P, As, Sb) Donatoren mit  einem Grundterm im verbotenen Band. Andererseits

scheint Gold *zwei* Terme verschiedener Energie zu liefern.

Störatome, die nur einen Term im verbotenen Gebiet bedingen, lassen sich durch das „Wasserstoffmodell“ beschreiben. Das Extralektron des Donators benimmt sich analog zum 1s Elektron eines freien Wasserstoffatoms. Da ein Bahnmoment nicht vorhanden ist, wird das magnetische Verhalten durch den Spin bestimmt, zusammen mit einem kleinen diamagnetischen Anteil. Die resultierende Suszeptibilität wurde von MOOSER¹ angegeben.

¹ E. MOOSER, Phys. Rev. **100**, 1589 [1955].



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.

Beachtung verdient das magnetische Verhalten von Störatomen, die mehrere Energieterme im verbotenen Gebiet liefern. (Derartige Störatome fungieren insbesondere als Traps, die für die Gleichgewichtseinstellung zwischen Elektronen- und Löcherdichte verantwortlich sind.) Es ist zu unterscheiden, ob diese Terme gleichzeitig oder nur je einer besetzt werden können, ferner, welchen Bedingungen bei zweifacher Besetbarkeit der Spin unterliegt. Schließlich ist damit zu rechnen, daß die Elektronen nicht nur in s-Zuständen vorhanden sein müssen.

Die einfachste Donatortyp-Störstelle dieser Art vermag keines, ein oder zwei Elektronen abzuspalten; die abspaltbaren Elektronen sollen in s-Zuständen gebunden sein. Im neutralen Zustand der Störstelle besitzen die beiden Extralelektronen antiparallele Spins. Im einfach ionisierten Zustand verfügt das noch gebundene Elektron über zwei Spineinstellmöglichkeiten. Die gesamte Dichte an Donatorstörstellen sei N_d , neutral (mit zwei Elektronen besetzt!) seien n_2 , einfach geladen seien n_+ bzw. n_- (je nach Spinrichtung) und doppelt ionisiert (elektronenfrei) n_0 Störstellen pro Volumeneinheit. Dann gilt

$$N_d = n_2 + n_+ + n_- + n_0.$$

Im Magnetfeld stellen sich die Elektronenspins der mit *einem* Elektron besetzten Störstellen bevorzugt in Feldrichtung ($n_+ > n_-$), so daß eine Magnetisierung J resultiert.

Zur Berechnung dieser Magnetisierung J ist die Verteilung von

$$N = n_+ + n_- + 2 n_2 \quad (1)$$

Elektronen auf die N_d verfügbaren Störstellen zu ermitteln. E_1 ist die Energie des Elektrons an einer einfach besetzten Störstelle ohne Magnetfeld, $\pm \mu_B H$ die Zusatzenergie im Feld (μ_B BOHRsches Magneton). $2 E_2$ ist die Energie der beiden Elektronen einer neutralen Störstelle. Im thermischen Gleichgewicht hat das elektrochemische Potential ζ (FERMI-Energie) für alle Elektronengruppen einen einheitlichen Wert². Mit Hilfe der freien Energie der Elektronen an den Störstellen

$$F = n_+ (E_1 - \mu_B H) + n_- (E_1 + \mu_B H) + 2 n_2 E_2 - k T \ln (N_d! / n_+! n_-! n_2! n_0!) \quad (2)$$

folgt der Zusammenhang zwischen ζ und den n gemäß

² Vgl. W. SCHOTTKY, Halbleiterprobleme, Bd. 1, Verlag Vieweg, Braunschweig 1954, p. 139 ff.

$$\zeta = \frac{\partial F}{\partial n_+} = \frac{\partial F}{\partial n_-} = \frac{\partial F}{\partial n_2}$$

zu

$$\begin{aligned} n_+/n_0 &= \exp \left(\frac{\zeta - (E_1 - \mu_B H)}{k T} \right), \\ n_-/n_0 &= \exp \left(\frac{\zeta - (E_1 + \mu_B H)}{k T} \right), \\ n_2/n_0 &= \exp \left(\frac{2 \zeta - 2 E_2}{k T} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

$$N_d = n_0 (1 + n_+/n_0 + n_-/n_0 + n_2/n_0). \quad (4)$$

Werden Elektronen ins Leitfähigkeitsband abgespalten, so findet man dort

$$n = n_+ + n_- + 2 n_0 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{E'' - \zeta}{k T} \right) + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\zeta - E'}{k T} \right)} \\ &+ \frac{N_d}{\frac{1}{2} + \exp \left(\frac{\zeta - E''}{k T} \right) + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\zeta - E'}{k T} + \frac{\zeta - E''}{k T} \right)} \end{aligned}$$

Elektronen; der letzte Ausdruck gilt für kleine Felder und hohe Temperaturen ($H \lesssim 50\,000$ Oe, $T \gtrsim 10^5$ K). E' und E'' sind die Umladungsenergien für die Übergänge „neutral \rightarrow einfach ionisiert“ und „einfach ionisiert \rightarrow doppelt ionisiert“; mit den Energieniveaus E_1 und E_2 sind sie gemäß $E' = 2 E_2 - E_1$ und $E'' = E_1$ verknüpft. Für den besonders interessierenden Fall $2(E_2 - E_1) \gg k T$, der merklich verschiedene Umladungsenergien bedeutet, findet man für die Zahl n der abgespaltenen Elektronen, solange $\zeta > E'$ und $\zeta \gg E''$ gemäß (5)

$$n \approx N_d / \left[1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\zeta - E'}{k T} \right) \right].$$

N_d Störniveaus (Spin außer acht gelassen) der Energie $E' + k T \ln 2$ würden dieselbe Anzahl Elektronen abspalten (beim selben ζ und T).

Im Fall $\zeta \ll E'$ und $\zeta < E''$ ($|\zeta - E''| > 2 k T$) andererseits ist

$$n \approx 2 N_d / \left[1 + \exp \left(\frac{\zeta - E''}{k T} \right) \right].$$

Jetzt würden $2 N_d$ Störniveaus der Energie E'' äquivalent sein. Entsprechend sind die in bekannter Weise³ aus Leitfähigkeits- oder HALL-Effekt-Messungen zu ermittelnden Aktivierungsenergien bzw. Energieniveaus auf die Umladungsenergien des vorliegenden Falles umzurechnen. Liegt ζ im Energie-

³ Vgl. W. SHOCKLEY, Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, New York 1950, p. 471 ff.

bereich zwischen den soeben diskutierten Fällen ($E'' < \zeta < E'$), so ist die überwiegende Anzahl der Störstellen einfach ionisiert und bedingt eine Magnetisierung $J = \mu_B (n_+ - n_-) = \chi H$. Ganz allgemein ist die Volumsuszeptibilität χ (für alle Temperatur- und Feldbereiche) gemäß Gl. (3)

$$\chi = \frac{(1/H) \mu_B N_d \sinh(\mu_B H/kT)}{E + \cosh(\mu_B H/kT)} \quad (6)$$

mit der Abkürzung

$$E = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E'' - \zeta}{kT}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\zeta - E'}{kT}\right).$$

Bei mittleren und hohen Temperaturen ($T \gtrsim 10^{\circ}\text{K}$, $H \lesssim 50\,000 \text{ Oe}$) liefern die Störstellen eine paramagnetische Suszeptibilität

$$\chi = \mu_B^2 N_d / kT (1 + E). \quad (7)$$

Für tiefe Temperaturen erhält man nur im Falle $E'' < \zeta < E'$ (das ist dort allenfalls durch Mitwirkung tiefliegender Akzeptoren möglich) $E \approx 1$ und findet eine Sättigungsmagnetisierung

$$J = \mu_B N_d.$$

Allgemein hängt das magnetische Verhalten entscheidend von ζ ab. Für einen Halbleiter, der *nur* die diskutierte Störstellenart aufweist, ist für tiefe Temperaturen $\zeta > E'$, für hohe $\zeta < E''$; d. h. die Störstellen sind neutral bzw. doppelt ionisiert. In beiden Fällen verschwindet die Magnetisierung; nur im Zwischenbereich existieren einfach ionisierte Störstellen mit ihrem magnetischen Moment (s. das numerische Beispiel am Ende).

Der mit den gebundenen Störstellenelektronen verknüpfte induzierte Diamagnetismus

$$\chi_{\text{dia}} = -e^2 r^2 (2N_d - n) / 6m^* c^2$$

erreicht nur für sehr kleine effektive Masse m^* merkliche Werte (r Bahnradius)⁴.

Die behandelbaren Störstellen lassen sich noch allgemeiner voraussetzen. Es mögen mehrere Störstellenarten A, B, ... mit evtl. mehreren Termen $A_1, A_2, \dots, B_1 \dots$ vorhanden sein. Die Störstellen seien durch einen Index d , ihre Terme durchlaufend durch einen Index b gekennzeichnet. Der Term E_b (ohne Magnetfeld) möge p -fach besetzbar sein ($p \geq 1$). Die Störstellenelektronen sollen sich verhalten wie die Elektronen in freien Atomen und durch Quantenzahlen L, S und J (Bahn, Spin und deren Resultierende in RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung)

beschrieben werden. Für die Störstellen gilt dann

$$N_d = n_{0d} + \sum n_{0d} Q_b \exp(p \zeta/kT - p E_b/kT), \quad (8)$$

$d = \text{A, B, ...}$ und $b = 1, 2, \dots$ mit

$$Q_b = \frac{\sinh\{(J_b + \frac{1}{2}) g_b \mu_B H/kT\}}{\sinh\{\frac{1}{2} g_b \mu_B H/kT\}} \quad (\text{g}_b \text{ LANDÉ-Faktor}).$$

In der Summe steht die Besetzung (Anzahlen pro Volumeinheit) der einzelnen Terme. Die Anzahl n_{0d} der völlig ionisierten Terme ist aus dieser Summe herausgenommen und explizit als erstes Glied rechts angeschrieben.

Für die Magnetisierung folgt schließlich

$$J = \sum_b n_{0d} g_b \mu_B Q_b \text{Br}_b \exp(p \zeta/kT - p E_b/kT)$$

mit

$$\text{Br}_b = (J_b + \frac{1}{2}) \coth\{(J_b + \frac{1}{2}) g_b \mu_B H/kT\} - \frac{1}{2} \{\coth \frac{1}{2} g_b \mu_B H/kT\}$$

(BRILLOUIN-Funktion).

Die vorstehende Formel unterstellt, daß nur die zu *einem* J_b -Wert gehörigen möglichen Energien im Feld $E = p E_b + J_{bz} g_b \mu_B H$ (J_{bz} Komponente in Feldrichtung) in Frage kommen. Für den komplementären Fall (mehrere J_b zu berücksichtigen) muß man für die Niveaus $E = p E_b + (L_{bz} + 2 S_{bz}) \mu_B H$ schreiben und verfährt dann wie oben⁵.

Die Formeln des vorstehenden Absatzes sollen nicht bedeuten, daß das Störatom dieselben Terme habe wie im freien Zustand. Die L - und S -Werte, die dem eingebauten Störatom zugeschrieben werden, hängen wesentlich von dem Kristallgitter ab, in das es eingebaut ist. Das in der Einleitung erwähnte Antimon-Donator-Atom ist z. B. frei in einem $^4S_{3/2}$ -Zustand ($L = 0, S = 3/2$), während im Kristall $L = 0, S = 1/2$ anzusetzen ist. Allgemein kann man erwarten, daß der Bahndrehimpuls unter dem Einfluß der elektrischen Felder im Kristall kein magnetisches Moment liefert⁴; das Störatom benimmt sich, als ob $L = 0$ wäre.

Die Berechnung der Störstellensuszeptibilität wurde explizit nur für Donatoren ausgeführt; für Akzeptoren sind die Überlegungen völlig analog. — Die magnetische Suszeptibilität der Störstellen eines Halbleiters tritt natürlich nicht allein auf. Wesentliche Anteile der Gesamtsuszeptibilität stammen vom Grundgitter und von den freien Ladungsträgern⁴; diese Anteile sollten hier jedoch nicht behandelt werden.

⁴ G. BUSCH u. E. MOOSER, Helv. Phys. Acta **26**, 627 [1953].

⁵ Vgl. VAN VLECK, Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, p. 231, 234, 257.

Abschließend möge an Hand eines numerischen Beispiels das magnetische Verhalten von zwei Halbleitern verglichen werden, von denen der eine doppelt ionisierbare Störstellen der oben ausführlich diskutierten Art enthalte (Fall 1), der andere jedoch zwei Störstellenarten einfacher Ionisierbarkeit (Fall 2). Bei gleicher Dichte aller Störstellen und paarweise gleichen Umladungsenergien werden die Trägerzahlen (und damit auch wesentlich die elektrischen Eigenschaften) in beiden Fällen (nahezu) gleich sein. Merkliche Unterschiede zeigt dagegen das magnetische Verhalten dieser Störstellen. Im Fall 1 gilt Formel (7); im Fall 2 tritt an ihre Stelle

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{kT} \left(\frac{N_1}{1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{E' - \zeta}{kT} \right)} + \frac{N_2}{1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{E'' - \zeta}{kT} \right)} \right).$$

Für $T = 100^\circ\text{K}$ und 300°K , $N_1 = N_2 = N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $E' = -0,03 \text{ eV}$, $E'' = -0,09 \text{ eV}$ gibt Abb. 1 den Verlauf von $\chi(\zeta)$ wieder. Die im Diagramm zugelassene Möglichkeit, ζ (durch zusätzliche Dotierung, die hier nicht diskutiert wird) willkürlich zu verschieben, bleibe außer Betracht. Dann gehört zu

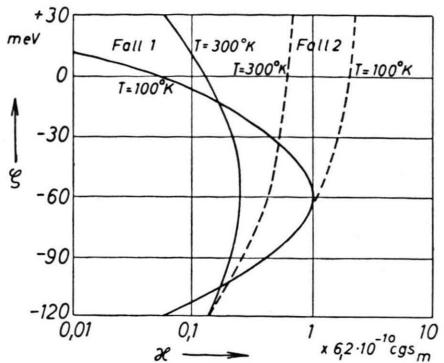


Abb. 1. Verlauf der Störstellensuszeptibilität für einen doppelt ionisierbaren Donator (Fall 1) oder zwei einfach ionisierbare Donatoren derselben Umladungsenergien (Fall 2).

niederen Temperaturen ein ζ -Wert über -30 meV , zu hohen Temperaturen ein ζ -Wert unter -90 meV . Das bedeutet, daß mit steigender Temperatur im Fall 1 von kleinen Suszeptibilitätswerten kommend ein Maximum durchlaufen wird, dagegen im Fall 2 die Suszeptibilität mit großen Werten beginnend monoton abnimmt.

Über Stickstoffionen im Plasma

Von H. DREESKAMP *

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. **12 a**, 876—881 [1957]; eingegangen am 5. August 1957)

Mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer wurden die aus dem Plasma einer Stickstoff-Niederdruck-Entladung effundierenden Ionen gemessen. Es traten nur N^+ - und N_2^+ -Ionen auf. Ihr Verhältnis wurde in Abhängigkeit von Druck und Stromstärke in der Entladung bestimmt. Ferner wurden die Stickstoff-Ionen in einem Driftraum in Abhängigkeit von \mathcal{E}/P massenspektrometrisch untersucht. Neben N^+ - und N_2^+ - traten N_3^+ -Ionen auf. Die Ergebnisse lassen sich durch ein von \mathcal{E}/P abhängiges Gleichgewicht $\text{N}^+ + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_3^+$ erklären. Durch eine rechnerische Bestimmung des Radialfeldes vor der Wand des Entladungsgefäßes wird gezeigt, daß unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit N_3^+ -Ionen nicht unter den aus dem Plasma einer Entladung effundierenden Ionen beobachtet werden können, während mit ihrer Existenz im Zentrum der Entladung gerechnet werden muß.

Problemstellung

Stickstoffionen im Kathodenfallgebiet einer Gasentladung sind von TÜXEN¹ nach der Kanalstrahlmethode mit einem Parabelspekrographen untersucht worden. Er fand N^+ - und N_2^+ -Ionen, aber weder negative noch Anlagerungs-Ionen. Mit einem rich-

tungsfokussierenden Massenspektrometer untersuchte LUHR^{2,3} Stickstoffionen, die aus einer Gasentladung stammten und in einer Driftstrecke Um- oder Anlagerungen erlitten hatten. Er fand N^+ - und N_2^+ -Ionen und bei Drucken über 0,2 Torr auch N_3^+ - und N_4^+ -Ionen. In einer neueren Arbeit von VARNEY⁴ über die Driftgeschwindigkeit von Ionen wird die Reak-

* z. Zt. Notre Dame University, Department of Chemistry, Indiana, U.S.A.

¹ O. TÜXEN, Z. Phys. **103**, 463 [1935].

² O. LUHR, Phys. Rev. **38**, 1736 [1931].

³ O. LUHR, Phys. Rev. **44**, 459 [1933].

⁴ R. N. VARNEY, Phys. Rev. **89**, 708 [1953].