

während beim Weißöl das Gegenteil der Fall ist. Das ist ein weiteres unabhängiges Zeichen dafür, daß bei letzterem der viskose Fluß durch andere molekulare Vorgänge wesentlich bestimmt wird als die Orientierung der molekulären Komponente des Dipolmoments. Auch in Dekalin bleibt die Differenz noch deutlich höher als in Benzol und Heptan, eine Tendenz, die mit den Absolutwerten von τ_2 im Verhältnis zur Viskosität parallel geht.

Bei reinem n-Decylbromid finden BROT, MAGAT und REINISCH¹ eine Aktivierungsenergie der Dipolorientierung von 2,84 kcal/Mol, die also mit der beim Alkohol und seinen Mischungen gut übereinstimmt. τ_2 darf also auch danach mit rotatorischen Platzwechselprozessen von Alkoholmolekülen oder größeren Teilen der Kette in Zusammenhang ge-

bracht werden, ohne daß die OH-Gruppe und die von ihr betätigten H-Brücke darauf noch einen spezifischen Einfluß haben. Die dazugehörigen Aktivierungsentropien S_{τ_2} sind sehr klein und, von wenigen Ausnahmen abgesehen, negativ.

Für die dritte Dispersionsstufe lassen sich die Aktivierungsenergien wegen der größeren Unsicherheit in τ_3 nur der Größenordnung nach angeben. Sie ändern sich wenig mit dem Lösungsmittel und der Konzentration und betragen im Mittel etwa 1 kcal/Mol. Ähnlich niedrige Potentialschwellen gibt MIZUSHIMA¹⁸ für Umorientierungen der OH-Gruppe um die CO-Bindung aus Messungen im Gaszustand an.

¹⁸ S. MIZUSHIMA, Structure of Molecules and Internal Rotation, Acad. Press Inc. New York 1954.

Berechnung der Knight-Shift in elektronenleitenden III—V-Halbleitern

Calculation of the Knight Shift in *n*-Type III—V Semiconductors

KONRAD UNGER

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **23 a**, 178—185 [1968]; eingegangen am 19. September 1967)

The Knight shift for III—V semiconductors with strongly negative values of the *g*-factor (InSb, InAs) in dependence on the concentration of free electrons is calculated. According to the band structure model of KANE we take into account the *k*-dependence of the effective mass, of the *g*-factor and of the *S*-like part of the conduction band wave function. The influence of the fluctuating potential caused by high doping levels, on the Knight shift and on the resonance line width is discussed.

The nuclei “feel” via contact interaction mainly the spin moments and not the orbital moments of the electrons, therefore we have a diamagnetic resonance shift in InSb, InAs. This shift increases to $\Delta H/H = 1 \dots 2 \times 10^{-4}$ (for electron concentrations $n = 1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) showing there a maximum, and decreases for higher electron concentrations. The existing preliminary measurements of the Knight shift show values in fair agreement with the calculated ones.

Für die Verschiebung der Kernresonanz durch den Einfluß von Leitungselektronen in einem Festkörper („Knight-Shift“) ist hauptsächlich die Kontakt-Wechselwirkung verantwortlich: Die Verschiebung ist der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der unpaarigen Leitungselektronen am Ort des Kernes proportional. Da die Elektronen einen Spin besitzen, werden in einem äußeren Magnetfeld H alle Zustände z. B. in einem Metall um $\pm \mu_B H$ aufgespaltet (μ_B ist das Bohrsche Magneton). Im thermodynamischen Gleichgewicht bildet sich eine gemeinsame Besetzungsgrenze heraus. Das hat zur

Folge, daß in einem Metall ein Überschuß von Elektronen auftritt, deren Spindrehmoment das äußere Feld verstärkt; es tritt eine paramagnetische Resonanzverschiebung auf. Bei Metallen liegt fast immer sehr hohe Entartung vor, die Knight-Shift ergibt sich daher zu^{1, 2, 3}

$$\delta = \frac{\Delta H}{H} = \frac{8\pi}{3} \left| \psi_{\zeta}(0) \right|^2 \mathcal{Q} \mu_B^2 \cdot \frac{\partial n}{\partial \zeta} \quad (1)$$

(\mathcal{Q} : Volumen der Elementarzelle, n : Elektronenkonzentration, ζ : Fermi-Energie. $\psi_{\zeta}(0)$ ist der Wert der auf die Elementarzelle normierten Wellen-

¹ W. D. KNIGHT, Solid State Phys. **2**, 93 [1956].
² A. LÖSCHE: Kerninduktion, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

³ I. EBERT u. G. SEIFERT, Kernresonanz im Festkörper, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1966.



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.

funktion eines Elektrons mit der Energie ζ am Kernort).

Bei den III-V-Halbleitern können die Leitungselektronen gut mit isotropen effektiven Massen beschrieben werden. Diese effektiven Massen werden aber bei den Halbleitern mit kleiner Energielücke E_g zwischen Leitungs- und Valenzband stark energieabhängig. Bei kleinem E_g (InSb, InAs) wird außerordentlich die Spin-Bahn-Kopplung so groß, daß die Aufspaltung der Terme im Magnetfeld um

$$\pm \mu_B (g/2) H$$

negativen g -Faktoren entspricht: $g_{\text{InSb}} \approx -50$, $g_{\text{InAs}} \approx -15$. An jedes Spinnmoment eines Leitungselektrons ist eine Kreisbahnbewegung angekoppelt, deren magnetisches Bahnmoment dem Spinnmoment entgegengerichtet ist und es bei weitem übertrifft. Entsprechend gibt es im thermodynamischen Gleichgewicht einen Überschuß von Elektronen, deren Spinnmomente das äußere Feld schwächen. Diese Spinnmomente bewirken über die Kontaktwechselwirkung entsprechend eine diamagnetische Resonanzverschiebung.

Wie YAFET^{4,5} zeigen konnte, ist demgegenüber der Einfluß der großen Bahnmomente vernachlässigbar. Diese kommen nämlich durch eine Kreisbahnbewegung mit einem Radius, der groß gegen die Gitterkonstante ist, zustande. Die Kerne werden also durch die Kontaktwechselwirkung praktisch nur die Spinnmomente „spüren“ und nicht die innerhalb einer Zelle fast geradlinig verlaufende Bahnbewegung, die nur über einen nichtlokalen Wechselwirkungsprozeß (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) einen Einfluß haben kann.

Die Zahl der unpaarigen Elektronen ist proportional zu g ; wird der Einfluß der Bahnmomente vernachlässigt, wird auch die Knight-Shift proportional zu g und bekommt daher für InSb und InAs als diamagnetische Verschiebung ein negatives Vorzeichen. Wenn dagegen die gesamte vom Spin herührende Suszeptibilität betrachtet wird, erhält man $\chi_{\text{spin}} \sim g^2 > 0$ ⁶. Beobachtet man eine Resonanzverschiebung in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration, so könnten im Prinzip auch

Quadrupoleffekte eine wesentliche Rolle spielen. Eine solche Erklärung der Verschiebung ist aber nur möglich, wenn mit der Verschiebung zusammen eine starke Intensitätsabnahme der Resonanz beobachtet wird⁷.

Erste Messungen der Knight-Shift an InSb, InAs⁸ in unserem Institut scheinen das geforderte negative Vorzeichen zu bestätigen. Da nur geringe Intensitätsabnahmen beobachtet wurden, ist die Deutung der beobachteten Verschiebung als Knight-Shift berechtigt.

In der vorliegenden Arbeit soll die Knight-Shift für isotrope nichtparabolische Bänder, wie sie bei den III-V-Verbindungen vorliegen, nach dem Bandstrukturmodell von KANE⁹ berechnet werden.

Zahlenwerte werden für InSb, InAs angegeben, GaAs wird als Beispiel für eine Substanz mit größerer Energielücke zum Vergleich herangezogen.

1. Grundgleichungen für die Knight-Shift

Wir suchen zuerst die Verallgemeinerung von (1) für die interessierenden Fälle. Die Zahl der Zustände mit dem reduzierten Ausbreitungsvektor k im Intervall $k \cdots k + dk$ ist $\varrho(k) dk = (1/\pi^2) k^2 dk$. Jeder Zustand ist nach der Fermi-Statistik mit

$$f(k) = \left[1 + \exp \left(\frac{E(k) - \zeta}{kT} \right) \right]^{-1}$$

Elektronen besetzt. Die Aufspaltung der Energieniveaus $E(k)$ im Magnetfeld ergibt für beide Spinrichtungen unterschiedliche Besetzungsfaktoren; für die Konzentration der unpaarigen Spins erhält man in erster Ordnung bezüglich H

$$n_+ - n_- = \mu_B H \frac{\partial}{\partial \zeta} \int \frac{\varrho(k)}{2} f(k) g(k) dk \quad (2)$$

und für die Knight-Shift

$$\delta = \frac{8\pi}{3} \mu_B^2 \Omega \frac{\partial}{\partial \zeta} \int \frac{\varrho(k)}{2} f(k) g(k) |\psi_k(0)|^2 dk. \quad (3)$$

Unter $\varrho(k)$ ist die gesamte Zustandsdichte für beide Spinrichtungen zu verstehen. In einem äußeren Magnetfeld entsteht aus dem Zustandskontinuum des Leitungsbandes durch die Quantisierung der

⁴ Y. YAFET, Solid State Phys. **14**, 2 [1963].

⁵ Y. YAFET, J. Phys. Chem. Sol. **21**, 99 [1961].

⁶ Knight-Shift und Spinsuszeptibilität sind also in Halbleitern nicht einfach proportional zueinander, insbesondere wenn g stark energieabhängig wird.

⁷ A. LÖSCHE, Proc. XIII. Colloque AMPERE, Leuven 1964, S. 68.

⁸ A. LÖSCHE u. S. GRANDE, Symposium über die chemische Bindung in Halbleitern, Minsk 1967.

⁹ O. E. KANE, J. Phys. Chem. Sol. **1**, 249 [1957]; Semiconductors and Semimetals (Hrsg.: WILLARDSON, BEER) I, Academic Press, N.Y., London 1966, S. 75.

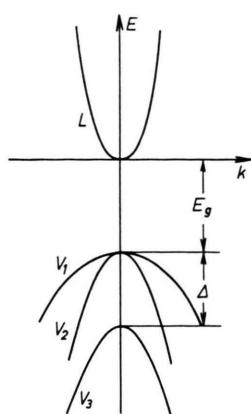


Abb. 1. Bänderstruktur in der Nähe von $k = 0$ mit einem Leitungsband (L) und drei Valenzbändern (V_1, V_2, V_3).

Bahnbewegung, genau genommen eine Folge von Landau-Termen, durch die die Zustandsdichte periodisch moduliert wird. Hierdurch entsteht ein meist kleiner oszillierender Anteil der Knight-Shift¹⁰, der aber hier nicht interessiert, da schon die Verschiebung selbst bei Halbleitern an der Grenze des bisher Meßbaren liegt.

Bei nicht zu hohen Dotierungen ist das Elektronengas noch nicht entartet. Hierbei ergibt sich eine wesentliche Temperaturabhängigkeit der Knight-Shift. Bei einer Entartung des Elektronengases wird die Verschiebung dagegen temperaturunabhängig. Sind z. B. g , die effektive Masse m^* und $|\psi_k(0)|^2$ konstant, erhält man nach (1) bzw. (3)

$$n \sim \exp(\zeta/kT), \quad \delta \sim n/T \quad \text{ohne Entartung}, \\ n \sim \zeta^{3/2}, \quad \delta \sim n^{1/3} \quad \text{mit Entartung}.$$

Dieses Verhalten ist z. B. für III-V-Halbleiter mit großer Energiedicke E_g im interessierenden Dotierungsbereich typisch. Für InSb, InAs ist die k -Abhängigkeit der eingehenden Parameter wichtig. Im folgenden Abschnitt sollen die Funktionen $\varrho(k)$, $g(k)$ und $|\psi_k(0)|^2$ für nichtparabolische, sphärische Bänder der Reihe nach besprochen werden.

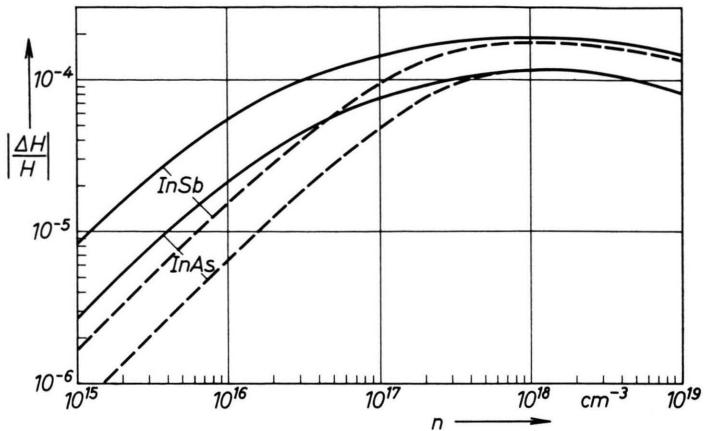


Abb. 2. Knight-Shift von InSb und InAs in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration n : — 80°K , - - - 300°K .

2. Knight-Shift für ungestörte, sphärische, nichtparabolische Bänder

Wir betrachten die Umgebung der Bandextrema bei $k = 0$ (s. Abb. 1). Für die Leitungsphänomene hat man es bei den III-V-Halbleitern bis auf GaP und AlN in erster Linie mit den eingezeichneten vier Bändern zu tun: einem Leitungsband, das bei $k = 0$ reinen S-Charakter hat, und drei Valenzbändern mit P-Charakter. Die Wellenfunktionen haben die Form $\psi_k^n(\mathbf{r}) = u_k^n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, wobei n ein Bandindex ist. Die Bloch-Funktionen $u_k^n(\mathbf{r})$ haben die Periodizität des Gitters. Sämtliche Bloch-Funktionen bei festem \mathbf{k} (z. B. $\mathbf{k} = 0$) ergeben einen vollständigen orthogonalen Funktionssatz, so daß die Wellenfunktionen für $\mathbf{k} \neq 0$ nach diesem Satz entwickelt werden können. Beschränkt man sich hierbei auf die vier den wichtigen Bändern entsprechenden $u^n(\mathbf{r})$ und berücksichtigt nur den von \mathbf{k} unabhängigen Anteil der Spin-Bahn-Kopplung, so erhält man nach KANE⁹ als Dispersionsgesetz $E(k)$ für das Leitungsband

$$\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_0}\right) \left(E + E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_0}\right) \left(E + E_g + \Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_0}\right) - k^2 P^2 \left(E + E_g + \frac{2 \Delta}{3} - \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_0}\right) = 0. \quad (4)$$

Δ ist die Energie der Aufspaltung der Valenzbänder bei $k = 0$. P bezeichnet bis auf hier unwichtige Faktoren das Impulsmatrixelement, genommen zwischen Leitungsband und Valenzbändern. P wird meistens durch den experimentell gewonnenen Wert der effektiven Masse am unteren Rand des Leitungsbandes $m^*(k=0) = m_0^*$ festgelegt: Es wird gefordert, daß für kleine k^2 aus (4) folgt $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2 m_0^*$. Da $m_0^* \ll m_0$ (m_0 ist die Masse freier Elektronen) gilt, und da uns Werte von $E \leq E_g$ interessieren, kann in

¹⁰ D. G. DOGOPOLOW u. P. S. BYSTRIK, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **46**, 593 [1964].

(4) $\hbar^2 k^2/2m_0$ gegenüber E_g vernachlässigt werden. Außerdem soll E gegenüber E_g bzw. $E_g + \Delta$ nur linear berücksichtigt werden. Nach der genannten Eliminierung von P^2 folgt dann aus (4) als vereinfachtes Dispersionsgesetz

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} = E(1 + \alpha E) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{E_g^2 + \frac{4}{3}E_g\Delta + \frac{2}{3}\Delta^2}{E_g\left(E_g + \frac{2\Delta}{3}\right)(E_g + \Delta)}. \quad (5)$$

Diese Form mit $\alpha = 1/E_g$ ist bei InSb mit $\Delta \gg E_g$ häufig und mit Erfolg angewendet worden. Messungen der k -abhängigen effektiven Masse

$$m^*(k) = \hbar^2 k \frac{dk}{dE}^{11}$$

an InAs¹² bestätigen den Zusammenhang (4) bis zu $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Von dieser Elektronenkonzentration ab steigt $m^*(k)$ stärker als nach (4) an — das Band ist dann so weit gefüllt, daß auch die oben vernachlässigte Wechselwirkung mit den höher gelegenen Bändern wichtig wird. Eine Berücksichtigung dieser Einflüsse würde hier nur neue, und zwar unbekannte Parameter in die Theorie hineinbringen. Die Beziehung (5) ergibt für die genannte hohe Dotierung, bei der $E \approx 1/\alpha$ noch gefüllt ist, gegenüber (4) etwas höhere effektive Massen. Solange der Einfluß der höheren Bänder nicht direkt berück-

sichtigt wird, ist also die Verwendung der vereinfachten Gl. (5) sogar besser als die von (4). Die Experimente sollten also bis zu $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ mit (5) gut beschrieben werden können, bei höheren n -Werten muß der Parameter α gegenüber (5) etwas erhöht werden.

Durch das Dispersionsgesetz $E(k)$ ist es nun möglich, $\varrho(k) dk$ in (3) durch $\varrho(E) (dk/dE) dE$ zu ersetzen und die auftretenden Integrale mit der Energie als Variable zu lösen.

Die k -Abhängigkeit des g -Faktors hat im wesentlichen die gleiche Ursache wie die der effektiven Masse: Bei höheren k - bzw. E -Werten verringert sich wegen des wachsenden energetischen Abstandes die Wechselwirkung mit den Valenzbändern. Wie die Formeln zeigen, verschwinden alle k -Abhängigkeiten im Grenzfall $E_g \rightarrow \infty$.

BOWERS und YAFET¹³ und in vereinfachter Form ZAWADZKI¹⁴ erhalten aus der für ein äußeres Magnetfeld erweiterten Kaneschen Rechnung

$$g(k) = 2 \left[1 - \left(\frac{m_0}{m^*(k)} - 1 \right) \frac{\Delta}{2\Delta + 3(E_g + E - \hbar^2 k^2/2m_0)} \right]. \quad (6)$$

Daraus entsteht nach (5) und für $\hbar^2 k^2/2m_0 \ll E_g$

$$g(E) = 2 \left[1 - \left(\frac{m_0}{m_0^*(1 + 2\alpha E)} - 1 \right) \frac{\Delta}{2\Delta + 3E_g + 3E} \right]. \quad (7)$$

Der Sonderfall von (7) für $E = 0$ wurde zuerst von ROTH¹⁵ abgeleitet. Die sich ergebenden g -Werte konnten durch die Messungen bestätigt werden. Für einen kleinen E -Bereich fand BEMSKI¹⁶ Übereinstimmung mit (6).

Schließlich ist noch der Symmetriecharakter der Wellenfunktionen in Abhängigkeit von der Energie zu berücksichtigen. Nach KANE⁹ haben die Wellenfunktionen im Leitungsband folgende Anteile

$$\begin{aligned} \psi_{\pm} = & \frac{1}{N} \left[k P \left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) \psi_{S\pm} + \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} \left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) \psi_{P\perp\pm} \right. \\ & \left. + \left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) \left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) \psi_{P\parallel\pm} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

¹¹ Hier handelt es sich um die sogenannte effektive Impulsmasse, vgl. J. KOŁODZIECZAK u. L. SŁOSNOWSKI, Acta Phys. Polonica **21**, 399 [1962].

¹² L. L. KORENBLIT, D. W. MASCHOWEZ u. S. S. SCHALYT, Fiz. Tverd. Tela **6**, 559 [1964].

¹³ R. BOWERS u. Y. YAFET, Phys. Rev. **115**, 1165 [1959].

¹⁴ W. ZAWADZKI, Phys. Letters **4**, 190 [1963].

¹⁵ L. ROTH, B. LAX u. S. ZWERDLING, Phys. Rev. **114**, 90 [1959].

¹⁶ G. BEMSKI, Phys. Rev. Letters **4**, 62 [1960].

Durch die Indizes S, P ist der Symmetriecharakter der Anteile gekennzeichnet. N ist ein Normierungsfaktor. Aus (8) findet man als S-Anteil von $|\psi|^2$ mit $\hbar^2 k^2 / 2m_0 \ll E_g$ und linearer Berücksichtigung von E/E_g (vgl. oben)

$$|\psi_k(0)|^2 = |\psi_0(0)|^2 / (1 + \alpha E). \quad (9)$$

Aus (3) wird nun

$$\delta = \frac{8\pi}{3} |\psi_0(0)|^2 \Omega \frac{\mu_B^2}{4\pi^2} \left(\frac{2m_0^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\partial}{\partial \zeta} \int_0^\infty g(E) \frac{E^{1/2}}{1 + \exp\{(E - \zeta)/kT\}} \cdot \frac{1 + 2\alpha E}{\sqrt{1 + \alpha E}} \cdot dE, \quad (10)$$

wobei die Fermi-Energie ζ jeweils durch die gesamte freie Elektronenkonzentration n festgelegt ist:

$$n = 2 \left(\frac{m_0^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{1 + \exp\{(E - \zeta)/kT\}} (1 + 2\alpha E) \sqrt{1 + \alpha E} dE. \quad (11)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Leitungselektronen bei $E = 0$ am Kernort $|\psi_0(0)|^2 \Omega$ kann aus der Hyperfeinaufspaltung der entsprechenden Spektraltermen am freien Atom abgeschätzt werden. Für die In-Resonanzen z. B. ist der Wert $|\Phi(0)|_{In, 5s}^2 = 16 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ heranzuziehen¹⁷. Durch den Einbau der In-Atome ins Kristallgitter wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit jedoch etwas geändert: Aus Messungen der Day-Shift am InSb erhält GUÈRON¹⁸ $|\psi_0(0)|^2 = 9,35 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3}$. Da ähnliche Messungen am InAs fehlen, übernehmen wir diesen Wert auch für diese Substanz und erhalten damit $C = 8\pi/3 |\psi_0(0)|^2 \Omega = 5,32 \cdot 10^4$ bzw. $C = 5,03 \cdot 10^4$ für InSb bzw. InAs. Der entsprechende Wert für die Ga-Resonanz in GaAs liegt um etwa einen Faktor 3 niedriger. Das Verhältnis der Resonanzverschiebungen infolge nicht-lokalaler Wechselwirkung mit den Bahnmomenten und infolge der Kontaktwechselwirkung mit dem Spindrehmoment ist nach YAFET⁵ gegeben durch

$$\Delta H_{NL}/\Delta H_K = g/(3|\psi(0)|^2 \Omega).$$

Nach den angegebenen Werten für $|\psi(0)|^2$ und g findet man, daß dieses Verhältnis bei InSb, InAs höchstens 0,003 beträgt, der Einfluß der Bahnmomente also tatsächlich vernachlässigt werden kann.

Für die Gl. (10) und (11) ergeben sich für zwei Grenzfälle einfache Ausdrücke:

a) Für niedrige ζ bis zu mäßiger Entartung sind nur kleine αE -Werte wichtig, die von αE abhängigen Korrekturfaktoren können entwickelt werden. Man erhält dann

$$n = Z \left[F_{1/2}(v) + \frac{15}{4} \alpha k T F_{3/2}(v) + \dots \right], \quad (12)$$

$$\delta = C \cdot \frac{g_0}{2} \cdot \frac{Z}{kT} \left[F_{-1/2}(v) + \frac{3}{2} k T \left(\frac{3\alpha}{2} + \beta \right) F_{1/2}(v) + \dots \right]. \quad (13)$$

Dabei ist $v = \zeta/kT$; $Z = 2 \left(\frac{m_0^* k T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$ ist die effektive Zustandsdichte am unteren Rand des Leitungsbandes. Die Fermi-Integrale F_n sind durch $F_n(v) = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty \frac{y^n}{1 + e^{y-v}} dy$ definiert, es gilt

$$\frac{dF_n(v)}{dv} = F_{n-1}(v).$$

$g(E)$ wurde ebenfalls bei $E = 0$ entwickelt: $g(E) = g_0(1 + \beta E + \dots)$, es ergibt sich für den Koeffizienten β aus (7)

$$\beta = \frac{-\Delta}{\Delta \frac{m_0}{m_0^*} - 3\Delta - 3E_g} \left(\frac{\frac{m_0}{m_0^*} - 1}{E_g + \frac{2\Delta}{3}} + 2\alpha \frac{m_0}{m_0^*} \right). \quad (14)$$

¹⁷ R. C. SHULMAN, J. M. MAYS u. D. V. MCCALL, Phys. Rev. **100**, 692 [1955].

¹⁸ M. GUÈRON, Phys. Rev. **135**, A 200 [1964].

b) Im Falle hoher Entartung können die Besetzungs faktoren weggelassen und dafür ζ als obere Integrationsgrenze eingeführt werden. Es ergibt sich

$$n = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{Z}{(kT)^{3/2}} \zeta^{3/2} (1 + \alpha\zeta)^{3/2}, \quad (15)$$

$$\delta = C \mu_B^2 \frac{g(\zeta)}{\sqrt{\pi}} \frac{Z}{(kT)^{3/2}} \zeta^{1/2} \frac{1 + 2\alpha\zeta}{\sqrt{1 + \alpha\zeta}}. \quad (16)$$

Entsprechend den verwendeten Meßtemperaturen⁸ wurden für 80 °K und 300 °K $\delta(n)$ für InSb und InAs für die Grenzfälle a) und b) berechnet. Für 80 °K schließen sich beide Grenzfälle gut aneinander an, für 300 °K ist es besser, im Übergangsgebiet bei $n \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in (12) bzw. (13) noch die nächsten Entwicklungsglieder zu berücksichtigen. Die entsprechende Verbesserung von (15) und (16) erhält man, wenn die obere Grenze der Integrale in $\zeta[1 + (kT/\zeta)^2]$ gelegt wird, da von dieser Stelle die größten Beiträge der Integrale stammen.

Die erhaltenen Zahlenwerte der Knight-Shift sind in Abb. 2 dargestellt. Die für beide Meßtemperaturen verwendeten Bandstrukturdaten sind in Tab. 1 zusammengestellt (Abb. 2 s. S. 180).

	InSb, 80 °K	InSb, 300 °K	InAs, 80 °K	InAs, 300 °K
m_0^*/m_0	0,0145	0,0135	0,023	0,021
E_g eV	0,225	0,18	0,41	0,36
Δ eV	0,90	0,90	0,43	0,43
α eV ⁻¹	4,13	5,20	2,20	2,50
β eV ⁻¹	— 10,0	— 12,3	— 6,72	— 7,37
g_0	— 47,4	— 54,3	— 15,5	— 18,7
Z cm ⁻³	$6,01 \cdot 10^{15}$	$3,92 \cdot 10^{16}$	$1,20 \cdot 10^{16}$	$7,60 \cdot 10^{16}$

Tab. 1. Bandstrukturdaten^{19, 20}.

Man erkennt aus den dargestellten Kurven, daß für niedrige Dotierungen ein Gebiet mit $\delta \sim n/T$ auftritt. Bei höheren Dotierungen sinkt δ jedoch wieder ab — hauptsächlich infolge der schnellen Abnahme von $|g(\zeta)|$. Auch die Abhängigkeit der gesamten Elektronensuszeptibilität von der Dotierung zeigt bei InSb, InAs ein ähnliches Verhalten mit einem Maximum²¹. Dort ist jedoch der Bahnanteil der Suszeptibilität wesentlich.

Maximale Verschiebungen von $\delta = 1 \dots 2 \times 10^{-4}$ treten bei Elektronenkonzentrationen von $n = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ auf. Ab etwa $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Knight-Shift nur noch infolge temperaturabhängiger Bandparameter (s. InSb), das Elektronengas ist dann schon stark entartet.

Zum Vergleich sei angegeben, daß für GaAs $g_0 \approx +0,3$ gilt, so daß bei niedrigen Dotierungen die

Knight-Shift um einen Faktor 90 unter der für InSb liegt. Bei $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ steigt g auf $g \approx 1$, die Verschiebung bleibt dann immer noch um einen Faktor 6 kleiner als bei InSb.

3. Der Einfluß des Schwankungspotentials auf die Knight-Shift

Bisher wurden nur die freien Elektronen betrachtet, die infolge irgendeiner Dotierung im Halbleiterkristall vorhanden sind. Bei genügend tiefen Temperaturen können Elektronen auch die Störterme in der Nähe des Leistungsbandes, aus denen sie stammen, besetzen. Die Elektronen sind dann in ihrer Bewegung behindert, werden also kleinere g -Werte haben. Der Hauptbeitrag zur Konzentration der unpaarigen Elektronen stammt aus der Nähe der Fermi-Energie. Wenn also unter n nur die Konzentration freier Elektronen verstanden wird, bleiben unsere Betrachtungen richtig. Die häufigste Form von Störtermen, die durch die n -Fremddotierung erzeugt wird, sind flache Störterme, die eine positive Überschüßladung aufweisen und die Elektronen mit einem Coulomb-Potential $V = -e^2/\pi r$ anziehen (ε ist die statische Dielektrizitätskonstante), wenn wenig freie Ladungsträger vorhanden sind. Bei hoher Konzentration freier Elektronen wird dieses Potential entsprechend der Debye-Hückelschen Theorie abgeschirmt $V = -(e^2/\pi r) \exp\{-r/L\}$ (L ist die Abschirmlänge). Sinkt die Abschirmlänge unter den effektiven Bohrschen Radius $a^* = \pi\hbar^2/m^*e^2$, so ist kein gebundener Zustand mehr möglich²². Dies trifft für InSb, InAs für $n \geq 10^{15}$ bzw. $n \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

¹⁹ E. D. PALIK, S. TEITLER u. R. F. WALLIS, J. Appl. Phys. **32**, 2132 [1961].

²⁰ I. M. BOSWAROVA u. A. B. LIDIARD, Proc. Phys. Soc. London A **278**, 588 [1964].

²¹ G. RÖMELT u. D. GEIST, Z. angew. Phys. **14**, 99 [1962].

²² W. L. BONTSCH-BRUEWITSCH, Semiconductors and Semimetals (Hrsg.: WILLARDSON, BEER) I, Academic Press, N.Y., London 1966, S. 101.

zu. Dem Energiewert des unteren Leitungsbandrandes überlagert sich dann effektiv ein Schwankungspotential, das durch den statistischen Einbau der Fremdionen bedingt ist, dessen Singularitäten am Ort der Ionen jedoch wirkungslos sind. Die Zustände sind im Gleichgewicht bis zu einer ortsunabhängigen Fermi-Grenze aufgefüllt, für die einzelnen Kerne liegt daher eine örtlich veränderliche Elektronenkonzentration vor. Dadurch ergeben sich zwei Einflüsse auf die Knight-Shift: Die Zustandsdichte entspricht nun einer Überlagerung von ungestörten Zustandsdichten mit veränderlicher Energie der Bandkante (Bildung sog. Zustandsdichteschwänze). Außerdem wird die Resonanzlinie entsprechend den verschiedenen Elektronenkonzentrationen in der Nähe der Kerne inhomogen verbreitert. Beide Einflüsse sollen mit Hilfe eines Thomas-Fermi-Modells für das Schwankungspotential^{23, 24} untersucht werden. Wir legen den Energienullpunkt nun in die mittlere Energie des örtlich variablen Bandrandes. Für die Wahrscheinlichkeit, die Bandkante bei E_0 anzutreffen, gilt

$$W(E_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi} Q} \exp(-E_0^2/Q^2), \quad (17)$$

$$Q = \frac{e^2}{\kappa} (4\pi n L)^{1/2}.$$

Die Abschirmlänge L ist durch die Beziehung $L^{-2} = (4\pi e^2/\kappa) (\partial n/\partial \zeta)$ definiert. Im Gebiet hoher Entartung, das uns hauptsächlich interessiert, wird L temperaturunabhängig, es ergibt sich²⁵

$$L = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/6} (n a^{*3})^{-1/6}. \quad (18)$$

Die Beziehungen $n(\zeta)$, $\delta(\zeta)$ nach (15), (16) gelten nun jeweils für einen bestimmten Ort, wobei ζ durch $\zeta - E_0$ zu ersetzen ist. Da die Verteilung der E_0 bekannt ist, können die Mittelwerte \bar{n} und $\bar{\delta}$ berechnet werden. Man findet aus der Entwicklung bei $E_0 = 0$

$$\bar{n} = \frac{1}{\sqrt{\pi} Q} \int_{-\infty}^{\infty} n(\zeta - E_0) \exp(-E_0^2/Q^2) dE_0$$

$$= n(\zeta) + \frac{Q^2}{4} \frac{\partial^2 n}{\partial \zeta^2} + \dots, \quad (19)$$

$$\bar{\delta} = \delta(\zeta) + \frac{Q^2}{4} \frac{\partial^2 \delta}{\partial \zeta^2} + \dots$$

und für Q^2 nach (17), (18)

$$Q^2 = \frac{8}{(3\pi)^{3/2}} \zeta^2 (n a^{*3})^{-1/2}. \quad (20)$$

²³ O. E. KANE, Phys. Rev. **131**, 79 [1963].

²⁴ T. N. MORGAN, Phys. Rev. **139**, A 343 [1965].

Berechnet man die entsprechenden Korrekturen für den $\delta(n)$ -Verlauf, so findet man ein Absinken der δ -Werte für niedrige, ein Ansteigen für hohe n -Werte, keine Änderung am Maximum bei $n = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Korrekturen bei 10^{17} bzw. 10^{19} cm^{-3} betragen für InAs $-2,35\%$ bzw. $+1,75\%$, für InSb $-0,90\%$ bzw. $+0,35\%$, sie wären also in der Darstellung von Abb. 2 kaum zu erkennen. Die Berücksichtigung des Einflusses der Zustandsdichteschwänze für niedrigere Entartung erfordert größeren Rechenaufwand²⁶, liefert aber hier auch keine größeren Korrekturen als die für hohe Entartung genannten. Da die charakteristische Energie Q mit steigendem n absinkt, werden die Korrekturen für große n immer kleiner. Wenn ebenso viele freie Elektronen vorhanden sind wie Störzentren eingebaut wurden, wird das Leitungsband so weit gefüllt, daß das Schwankungspotential nur eine relativ geringe Rolle spielt. Größere Korrekturen sind bei kompensierten Proben zu erwarten. Wegen der Symmetrie der Wahrscheinlichkeitsverteilung (17) ist die Veränderung der Mittelwerte gegenüber den ungestörten Werten nur ein Effekt zweiter Ordnung. Die inhomogene Linienverbreiterung ist demgegenüber ein Effekt erster Ordnung. Wäre die inhomogene Knight-Shift die einzige Ursache für die Linienbreite des Resonanzsignals, so würde dem Abstand zwischen den Wendepunkten des Signals ein Wert der ζ -Schwankung von $\sqrt{2} Q$ entsprechen, die relative Linienbreite wäre

$$\frac{\delta \Delta H}{H} = \sqrt{2} \cdot \frac{Q}{\delta} \cdot \left| \frac{\partial \delta}{\partial \zeta} \right| = \frac{4}{(3\pi)^{3/4}} (n a^{*3})^{-1/4} \frac{\zeta}{\delta} \left| \frac{\partial \delta}{\partial \zeta} \right|. \quad (21)$$

Da auch bei $n = 0$ das Resonanzsignal eine beträchtliche Linienbreite aufweist, kommt nur eine entsprechende Linienverbreiterung in Abhängigkeit von n in Frage. Diese Verbreiterung verschwindet am Maximum von δ in erster Ordnung und wird daher sehr klein. Die berechneten relativen Linienbreitenbeiträge durch die Knight-Shift sind in Tab. 2 angegeben. Die Werte zeigen, daß eine entsprechende Verbreiterung noch meßbar sein könnte. Bei InAs mit generell geringeren Linienbreiten sind Linienbreitenzunahmen um $10\cdots 15\%$ zu erwarten. Die durch Austauschwechselwirkung zwischen den Kernen durch Vermittlung freier Elektronen bedingte Linienbreite ist jedoch auch konzentrations-

²⁵ F. STERN, Phys. Rev. **148**, 186 [1966].

²⁶ K. UNGER, Z. Phys. **207**, 332 [1967].

abhängig. Sie wird mit n ansteigen. Außerdem wird diese Verbreiterung besonders stark sein, wenn bei $n \approx 1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ — also im δ -Maximum bzw. $\delta \Delta H/H$ -Minimum — das Schwankungspotential die Resonanzfrequenzen benachbarter Kerne nicht verschiebt. Das nach (21) zu erwartende Linienbreitenminimum kann hierdurch überdeckt werden.

$n \text{ cm}^{-3}$	$\delta \Delta H/H \cdot 10^6$	
	InSb	InAs
$5 \cdot 10^{16}$	25,2	27,5
10^{17}	20,9	23,8
$3 \cdot 10^{17}$	12,0	15,0
$1,3 \cdot 10^{18}$	0,2	0,3
$3 \cdot 10^{18}$	6,2	7,3
10^{19}	10,1	18,1

Tab. 2. Knight-Linienbreiten (80°K).

Die Berechnung der Linienbreite insgesamt erfordert also eine genauere Analyse, hier sollte nur die Größe einer inhomogenen Knight-Verbreiterung abgeschätzt werden.

4. Diskussion

Die gemessenen Verschiebungen⁸ an InSb, InAs weisen auf das geforderte Vorzeichen einer diamagnetischen Verschiebung hin. Bei InSb sind die n -Angaben sehr unsicher, die gemessenen Verschiebungen lassen sich durch plausible n -Werte nach der Theorie deuten.

Bei InAs können die Verschiebungen für $n < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ quantitativ innerhalb der Fehlergrenzen erklärt werden. Bei einer Probe mit $n = 3,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ist die Verschiebung nach (15), (16) etwas zu groß. Hier wirkt sich schon der Einfluß der höheren Bänder aus¹², der gemessene Wert der Verschiebung läßt sich deuten, wenn ein gegenüber (5) leicht erhöhter α -Wert benutzt wird (vgl. oben). Bei einer Probe mit $n = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zeigt sich entsprechend der vorliegenden nur schwachen Entartung eine von den höher dotierten Proben stark abweichende Temperaturabhängigkeit. Auch dieses Verhalten ist nach den Ergebnissen von Abb. 2 zu erwarten. Die chemische Verschiebung allein zwischen InSb und InAs stimmt mit der von LÜTGE-MEIER²⁷ gemessenen gut überein. Schließlich kann noch erwähnt werden, daß die beobachteten Linienbreiten am InAs (relativ etwa $2 \cdot 10^{-4}$) die Tendenz einer Vergrößerung mit steigendem n zeigen. Da Linienverbreiterungen um 20% auftreten, könnte der oben diskutierte Mechanismus einer inhomogenen Knight-Verbreiterung (10…15%) eine Rolle spielen. Obwohl die vorläufigen Messungen⁸ nicht überbewertet werden sollten, zeigt sich zumindest keine ernsthafte Diskrepanz zwischen den theoretischen und experimentellen Werten. Genaue und detailliertere Messungen sind im Gange.

Herrn Prof. Dr. A. LÖSCHE danke ich für die interessante Aufgabenstellung und sowohl ihm als auch Dr. S. GRANDE für nützliche Diskussionen.

²⁷ H. LÜTGE-MEIER, Z. Naturforschg. **19a**, 1297 [1964].