Integralgleichungen zur Bestimmung der Beweglichkeit in Halbleitern

Von Walter Franz

Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. 15 a, 366—368 [1960]; eingegangen am 14. März 1960)

In starken elektrischen Feldern weicht die Verteilungsfunktion der Elektronen eines Halbleiters erheblich von einer thermischen ab; man kann sie zwar in die Gestalt setzen $\exp(-\int \mathrm{d}E/k\,T_e)$, doch hängt T_e dann stark von der Elektronenenergie E ab [1]. Aus diesem Grunde erwies es sich im Falle extrem hoher Felder (elektrischer Durchschlag) als nötig, die Verteilungsfunktion numerisch zu berechnen, was am bequemsten durch iterative Lösung eines Systems von Integralgleichungen geschieht [2]; man berechnet dabei abwechselnd die Verteilungsfunktion $\chi(E)$ und den Elektronentransport $S(E)$ durch die Energiefläche infolge des Feldes und der Stöße. Die Rechnung wird allerdings nur handlich, wenn der Stoßteil von $S(E)$ sich durch χ und $\mathrm{d}\chi/\mathrm{d}E$ ausdrücken läßt; dazu muß man voraussetzen, daß die Stöße in Gebiete wenig veränderter Verteilungsfunktion führen. Dies trifft für Temperaturen und Felder, welche nicht extrem hoch sind (nämlich gerade für das interessante Zwischengebiet, in welchem nicht-ohmsches Verhalten einsetzt) nur für die akustischen intravalley-Übergänge zu, nicht für optische und intervalley-Stöße. Man kann jedoch die Integralgleichungs-Methode verwenden, wenn man diese unbequemen Stöße bei der Berechnung von $S(E)$ herausnimmt, um sie als Quellen und Senken dieser Strömung in die Kontinuitätsgleichung einzusetzen, analog zu den ionisierenden Stößen in der Theorie des Durchschlags. Im folgenden sollen die Integralgleichungen aufgestellt werden für das Gebiet mittlerer Feldstärken, in welchen noch keine Stoßionisation auftritt. Man kann in diesem Gebiet mit elliptischen Energieflächen rechnen, deren Abmessungen klein gegen die Brillouin-Zone sind; die intervalley- und die optischen intravalley-Stöße werden dann durch Gitterquanten mit nahezu fester Frequenz bewerkstelligt. Die Boltzmann-Gleichung lautet

$$\frac{\partial f_i(\boldsymbol{P})}{\partial t} \equiv e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{P}} f_i(\boldsymbol{P}) + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{P}' \sum_j [c_j(\boldsymbol{P}',\boldsymbol{P})\, f_j(\boldsymbol{P}') - c_j(\boldsymbol{P},\boldsymbol{P}')\, f_i(\boldsymbol{P})] = 0\,, \quad j=1,2,3\,. \tag{1}$$

Hierin bedeutet $f_i(P)$ die Elektronenzahl im Tal Nr. i des Leitungsbandes pro Volumen des Impulses $\boldsymbol{P}, \boldsymbol{E}$ das angelegte elektrische Feld, $-e$ die Ladung des Elektrons, während der Index j die verschiedenen möglichen Gitterstöße numeriert; f_j ist die Verteilungsfunktion desjenigen Bandes, aus welchem der betreffende Stoßvorgang kommt. Wir rechnen nur mit erlaubten Übergängen der Übergangswahrscheinlichkeit

$$c_j(\boldsymbol{P}',\boldsymbol{P}) = \frac{A_j\, h\, \nu_j}{4\,\pi\,(2\,m\,h\,\nu_2)^{3/2}} \sqrt{\left\|\frac{m}{m^*}\right\|}\, \{n_j\,\delta(E'-E+h\,\nu_j) + (n_j+1)\,\delta(E'-E-h\,\nu)\}\,. \tag{2}$$

In Anlehnung an die Bezeichnungsweise bei Herring [3] ist die Energie auf das optische Phonon $h\,\nu_2$ bezogen. Unter $j=1$ wollen wir die akustischen intravalley-Stöße verstehen, der Index 3 soll den intervalley-Übergängen zugeordnet sein, während etwaige höhere Indizes weiteren optischen oder intervalley-Prozessen vorbehalten seien. (Die Herringschen Konstanten stehen zu den unsrigen in der Beziehung $w_1=A_1$; $w_2=A_2/2$.) n_j ist die Bose-Verteilung

$$n_j \equiv \frac{1}{\exp(-h\,\nu_j/k\,T)-1}\,. \tag{3}$$

Für die akustischen Stöße sei angesetzt (u = Schallgeschwindigkeit)

$$h\,\nu_1 = u\,|\boldsymbol{P}-\boldsymbol{P}'|\,;\quad \frac{h\,\nu_1}{k\,T} \ll 1: \quad n_1 \approx \frac{k\,T}{h\,\nu_1}\,. \tag{4}$$

In jedem einzelnen Tal transformieren wir die Energie-Ellipsoide in Kugeln:

$$\boldsymbol{p} \equiv \sqrt{\frac{m}{m^*}}\cdot\boldsymbol{P};\quad \boldsymbol{p}^2 = 2\,m\,E;\quad \boldsymbol{F} \equiv \sqrt{\frac{m}{m^*}}\cdot\boldsymbol{E}. \tag{5}$$

$1/m^*$ ist der reziproke Massentensor; die in Gl. (2) eingefügte Determinante von $\sqrt{m/m^*}$ fällt bei der Transformation fort. Die Energieflächen seien rotationssymmetrisch mit einer longitudinalen Masse m_l und einer transversalen m_t; führt man Polarkoordinaten bezüglich der Achse ein und setzt $E' \approx E$ [was durch Gl. (4) gerechtfertigt wird], dann hat man

$$(h\,\nu_1)^2 = 2\,u^2\,E\{m_l(\cos\vartheta-\cos\vartheta')^2 + m_t(\sin^2\vartheta+\sin^2\vartheta' - 2\sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi-\varphi'))\}\,. \tag{6}$$

Die Boltzmann-Gleichung erhält hiermit dieselbe Gestalt wie für freie Elektronen vom Impuls $\boldsymbol{p}$ im Felde $\boldsymbol{F}$, mit der einzigen Modifikation, daß die Energie der akustischen Quanten nach Gl. (6) zu berechnen ist. Eine ähnliche Modifikation würde die Berücksichtigung der Stoßzeit-Anisotropie [4] bringen; hiervon sei jedoch abgesehen — sie würde die Rechnung komplizieren, aber nicht erschweren, und kann leicht nachträglich eingefügt werden.

Wir errechnen nun, entsprechend dem eingangs skizzierten Programm, den Zusammenhang zwischen der Besetzungsdichte

$$\chi_i(E) \equiv \int \mathrm{d}\Omega\, f_i(\boldsymbol{p});\quad \mathrm{d}\Omega \equiv \mathrm{d}(\cos\vartheta)\,\mathrm{d}\varphi; \tag{7}$$

der Energiefläche E und der Strömung durch diese Fläche infolge Feldes und akustischer intravalley-Stöße

[1] H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc., Lond. A **188**, 532 [1947]; s. Gl. (20).
[2] W. Franz, Z. Phys. **132**, 285 [1952]; Handb. d. Physik, Bd. 17, Springer-Verlag, Berlin 1956; S. 227.
[3] C. Herring, Bell Syst. Tech. J. **34**, 237 [1955].
[4] C. Herring u. E. Vogt, Phys. Rev. **101**, 944 [1956].

$$S_i(E) \equiv -\int_{(0)}^{(E)} d^3\boldsymbol{p}\, \frac{\partial f_i(\boldsymbol{p})}{\partial t} = -e\boldsymbol{F}\cdot \int d^2\boldsymbol{p} f_i(\boldsymbol{p}) - \int_{(0)}^{(E)} d^3\boldsymbol{p}'' \int_{(E)}^{(\infty)} d^3\boldsymbol{p}' [c_1(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}'') f_i(\boldsymbol{p}') - c_1(\boldsymbol{p}'',\boldsymbol{p}') f_i(\boldsymbol{p}'')] \tag{8}$$

Die in Klammern gesetzten Grenzen bedeuten die Energieflächen, zwischen welchen das Integrationsgebiet liegt. Wegen der in (8) nicht berücksichtigten Prozesse ist die Strömung $S_i(E)$ nicht divergenzfrei, vielmehr gilt

$$\frac{dS_i(E)}{dE} + m\sqrt{2mE}\int d\Omega \int_{(0)}^{(\infty)} d^3\boldsymbol{p}' \sum_{j=2}^{3} [c_j(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}') f_i(\boldsymbol{p}) - c_j(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}) f_j(\boldsymbol{p}')] = 0 . \tag{9}$$

Die Gln. (8) und (9) bestimmen die Energiebilanz; die Impulsbilanz erhält man, indem man Gl. (1) über die vektorielle Oberfläche $d^2\boldsymbol{p}$ der Energiefläche E integriert:

$$\int d^2\boldsymbol{p}\, e\boldsymbol{F}\cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}} f_i(\boldsymbol{p}) = \sqrt{2mE}\int d\Omega\, \boldsymbol{p} \int d^3\boldsymbol{p}' \sum_{j=1}^{3} [c_j(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}') f_i(\boldsymbol{p}) - c_j(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}) f_j(\boldsymbol{p}')] . \tag{10}$$

Setzt man (2) und (4) in Gl. (8) ein und entwickelt $f(\boldsymbol{p}')$ um $E' = E''$, so ergibt sich

$$S_i(E) + e\boldsymbol{F}\cdot \int d^2\boldsymbol{p}\, f(\boldsymbol{p}) + \sqrt{2mE}\, m u^2 A_1 (E/h\nu_2)^{3/2} \int d\Omega\, [m_l(\cos^2\vartheta + \tfrac{1}{3}) + m_t(\sin^2\vartheta + \tfrac{2}{3})] \cdot \left(1 + kT\frac{\partial}{\partial E}\right) f_i(\boldsymbol{p}) = 0 . \tag{8'}$$

Aus Gl. (10) erhält man ebenso
$$\int d^2\boldsymbol{p}\, e\boldsymbol{F}\cdot \frac{\partial f_i(\boldsymbol{p})}{\partial \boldsymbol{p}} = \frac{1}{\tau}\int d^2\boldsymbol{p}\, f_i(\boldsymbol{p}). \tag{10'}$$

Hierin ist τ die Winkel-Relaxationszeit, gegeben durch

$$\frac{1}{\tau} = A_1\sqrt{\frac{E}{h\nu_2}\frac{kT}{h\nu_2}} + \sum_{j=2}^{3} \frac{A_j\nu_j}{2\nu_2}\left\{ n_j\sqrt{\frac{E+h\nu_j}{h\nu_2}} + (n_j+1)\sqrt{\frac{E-h\nu_j}{h\nu_2}}\right\}. \tag{11}$$

[Imaginäre Wurzeln sind durch Null zu ersetzen!] Wir sehen nunmehr von der Winkelabhängigkeit des in $\boldsymbol{p}$ geraden Anteils von $f(\boldsymbol{p})$ ab und können auf Grund dessen in (8′) $\cos^2\vartheta$ durch $1/3$, $\sin^2\vartheta$ durch $2/3$ ersetzen, und haben überdies

$$e\boldsymbol{F}\cdot\int d^2\boldsymbol{p}\, \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}} f_i(\boldsymbol{p}) \approx e\boldsymbol{F}\,\frac{2E}{3}\sqrt{2mE}\,\frac{d\chi_i(E)}{dE}. \tag{12}$$

Damit ergibt sich nach elementarer Zwischenrechnung für $\chi(E)$ und $S(E)$ das Differentialgleichungs-System

$$S_i(E) + 2A_1\frac{m\bar{m}u^2}{h\nu_2}\sqrt{\frac{2m}{h\nu_2}}\,E^2\left(1 + kT_e\frac{d}{dE}\right)\chi_i(E) = 0 , \tag{8 a}$$

$$\frac{dS_i(E)}{dE} + m\sqrt{\frac{m}{2h\nu_2}}\sum_{j=2}^{3} A_j\frac{\nu_j}{\nu_2}\,[(n_j+1)\sqrt{E(E-h\nu_j)}\chi_i(E) + n_j\sqrt{E(E+h\nu_j)}\chi_i(E) - n_j\sqrt{E(E-h\nu_j)}\chi_j(E-h\nu_j) - (n_j+1)\,\chi_j(E+h\nu_j)] = 0 . \tag{9 a}$$

In Gl. (8 a) ist abgekürzt:

$$\bar{m} \equiv \tfrac{1}{3}(m_l + 2m_t) ; \tag{13}$$

und
$$kT_e \equiv kT + \frac{e^2F^2\tau h\nu_2}{3m\bar{m}u^2A_1}\sqrt{\frac{h\nu_2}{E}}. \tag{14}$$

T_e ist eine Art „Elektronentemperatur", welche über der Gittertemperatur liegt; jedoch ist die Temperaturerhöhung erheblich von E abhängig. Der Zusatz entspricht der Größe $C^2(x)$ bei Fröhlich [1], der allerdings ein anderes Energiegebiet betrachtet und deshalb eine andere Energieabhängigkeit erhält, als sich aus (11) und (14) ergibt. — Gibt es nur akustische intravalley-Stöße, dann ist $S_i(E) = 0$, und aus (8 a) folgt als Verteilungsfunktion

$$\chi_i^{(0)}(E) = \exp\left(-\int^{E}\frac{dE'}{kT_e(E')}\right) \tag{15}$$

[bei Fröhlich Gl. (20)]. Diese Funktion sei für uns — bei Vorhandensein optischer und intervalley-Stöße — die nullte Näherung des Iterationsverfahrens, welches im übrigen mit Hilfe der Integralgleichungen durchgeführt werde, die durch Quadratur von Gln. (8 a) und (9 a) folgen:

$$\chi_i(E) = \frac{h\nu_2}{2\,m\,m\,u^2}\sqrt{\frac{h\nu_2}{2\,m}}\int\limits_E^\infty \frac{\mathrm{d}E''\,S(E'')}{E''\,k\,T_e(E'')}\exp\left(\int\limits_E^{E''}\frac{\mathrm{d}E'}{k\,T_e(E')}\right); \tag{8 b}$$

$$S_i(E) = m\sqrt{\frac{m}{2\,h\,\nu_2}}\sum_{j=2}^{3} A_j\,\frac{\nu_j}{\nu_2}\int\limits_E^\infty \mathrm{d}E'\,[(n_j+1)\sqrt{E(E-h\,\nu_j)}\,\bar{\chi}_i(E) + n_j\sqrt{E(E+h\,\nu_j)}\,\bar{\chi}_i(E) \tag{9 b}$$

$$-n_j\sqrt{E(E-h\,\nu_j)}\,\bar{\chi}_j(E-h\,\nu_j) - (n_j+1)\sqrt{E(E+h\,\nu_j)}\,\bar{\chi}_j(E+h\,\nu_j)]\,.$$

In Gl. (9 b) haben wir $\bar{\chi}$ an Stelle von χ geschrieben, da in dem Iterationsverfahren ein Zwischenschritt eingeschaltet werden muß, der sichert, daß

$$S_i(0) = 0 \tag{16}$$

ist; dies bedeutet, daß die Gesamtzahl der Elektronen in jedem einzelnen Tal stationär ist, und sorgt für die Konvergenz des Integrals (8 b). Um (16) in jedem Iterationsschritt zu gewährleisten, muß man die Näherungsausdrücke für die χ_i in folgender Weise neu normieren (mit einer gemeinsamen Konstanten α, die für die Berechnung der Beweglichkeit nicht interessiert):

$$\bar{\chi}_i(E) = \frac{\alpha\,\chi_i(E)}{\int\limits_0^\infty \mathrm{d}E\,\sqrt{E(E+h\,\nu_3)}\,\{(n_3+1)\,\chi_i(E+h\,\nu_3) + n_3\,\chi_i(E)\}} \tag{17}$$

Das Iterationsverfahren — bestehend in der wiederholten Anwendung von (17), (9 b), (8 b) — konvergiert in wenigen Schritten und läßt sich graphisch bequem durchführen. Aus der erhaltenen Lösung berechnet sich der Beweglichkeitstensor zu

$$\beta = -\frac{2\,e}{3}\,\frac{\sum_i \frac{1}{m_i^*}\int\limits_0^\infty \mathrm{d}E\,\chi_i(E)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\,(E^{3/2}\,\tau)}{\sum_i \int\limits_0^\infty \mathrm{d}E\,\chi_i(E)}\,. \tag{18}$$

Auf Anwendungen des Iterationsverfahrens soll später im Zusammenhang mit experimentellen Untersuchungen zurückgekommen werden. Einige wesentliche Züge der Lösungen lassen sich an den Ausgangsgleichungen ablesen. Die Abnahme der Elektronentemperatur mit wachsender Energie gem. Gl. (14) — besonders nach Überschreiten der Anregungsenergien $h\,\nu_j$ — drängt den Einfluß der optischen und intervalley-Stöße gegenüber einer isothermen Behandlung der heißen Elektronen zurück. Andererseits zeigt Gl. (17) eine Umbesetzung der Täler infolge des Feldes; die Elektronen bevorzugen Täler, deren große Achsen kleine Winkel mit dem Feld bilden. Dieser Effekt ist als Ursache der Anisotropie der Leitfähigkeit von Ge [5] — ähnliches ist für Si zu erwarten — in hohen Feldern anzusehen.

[5] W. Sasaki, M. Shibuya et al., J. Phys. Chem. Solids **8**, 250 [1959].

Oberflächenzustände an hochreinem Germanium

Von K. Schuegraf und K. Seiler

Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **15 a**, 368—369 [1960]; eingegangen am 15. März 1960)

Durch geeignete Maßnahmen bei der Hydrolyse von $GeCl_4$ und mehrfache Anwendung einer tiegelfreien Zonenreinigung nach Keck gelang es, Germanium mit einem elektrisch wirksamen Störstellengehalt von weniger als $10^{10}\,\mathrm{cm}^{-3}$ zu erhalten.

Die Proben waren bei Temperaturen $< 200\,°\mathrm{K}$ p-leitend. An den reinsten Proben wurde für die Löcherbeweglichkeit μ_p ein Temperaturgesetz

$$\mu_p \sim T^{-2,57}$$

gefunden.

Die hohe Reinheit der Proben erlaubt es, Oberflächenzustände, die als Akzeptoren wirken, durch Messungen von spez. Leitfähigkeit und Hall-Effekt zu untersuchen. Die spez. Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur zeigt im Störleitungsbereich ein Maximum bei etwa 200 °K. Daraus läßt sich an verschiedenen Proben eine maximale Dichte der Oberflächenzustände N_A von 1,2 bis $1{,}4 \cdot 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$ bestimmen. Der Störleitungsbereich ist für Temperaturen von 120° bis 200 °K durch die Oberflächenzustände bedingt, die Restverunreinigung kann demgegenüber vernachlässigt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Dichte der Träger, die durch die Ionisation der Oberflächenzustände entstehen, läßt sich die Lage des Oberflächen-Akzeptorniveaus E_A zu 0,20 eV über dem Valenzband bestimmen. Die Bandaufwölbung V_D ist von der Präparation der Probe abhängig und beträgt bei 200 °K etwa 0,30 eV. Die gesamte Raumladung zur Kompensation der Oberflächenzustände ist durch freie Löcher aufzubringen. Dies hat eine große Ausdehnung der Raumladungszone zur Folge. Die Debye-Länge x_0 beträgt bei 200 °K etwa $4 \cdot 10^{-3}$ cm. Eine verringerte Beweglichkeit in der Randzone, wie sie von Schrieffer [1] diskutiert wurde, kann für die Berechnung der Trägerdichte aus der spez. Leitfähigkeit außer Betracht bleiben.

Die Oberflächenzustände können als Tamm-Zustände gedeutet werden. Ihre im Vergleich zur Zahl der Oberflächenatome geringe Dichte von 10^{11} Zuständen pro

[1] J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **97**, 646 [1955].