

$$\chi_i(E) = \frac{\hbar v_2}{2 m m u^2} \sqrt{\frac{\hbar v_2}{2 m}} \int_E^\infty \frac{dE'' S(E'')}{E'' k T_e(E'')} \exp \left( - \int_E^{E''} \frac{dE'}{k T_e(E')} \right); \quad (8\text{ b})$$

$$S_i(E) = m \sqrt{\frac{m}{2 \hbar v_2}} \sum_{j=2}^3 A_j \frac{v_j}{v_2} \int_E^\infty dE' [(n_j + 1) \sqrt{E(E - h v_j)} \bar{\chi}_i(E) + n_j \sqrt{E(E + h v_j)} \bar{\chi}_i(E) - n_j \sqrt{E(E - h v_j)} \bar{\chi}_j(E - h v_j) - (n_j + 1) \sqrt{E(E + h v_j)} \bar{\chi}_j(E + h v_j)]. \quad (9\text{ b})$$

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

$$S_i(0) = 0 \quad (16)$$

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  $\chi_i$  in folgender Weise neu normieren (mit einer gemeinsamen Konstanten  $\alpha$ , die für die Berechnung der Beweglichkeit nicht interessiert):

$$\bar{\chi}_i(E) = \frac{\alpha \chi_i(E)}{\int_0^\infty dE \sqrt{E(E + h v_3)} \{ (n_3 + 1) \chi_i(E + h v_3) + n_3 \chi_i(E) \}} \quad (17)$$

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

$$\beta = - \frac{2 e}{3} \frac{\sum_i \frac{1}{m_i^*} \int_0^\infty dE \chi_i(E) \frac{d}{dE} (E^{3/2} \tau)}{\sum_i \int_0^\infty dE \chi_i(E)}. \quad (18)$$

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  $h v_j$  — 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<sup>5</sup> — ähnliches ist für Si zu erwarten — in hohen Feldern anzusehen.

<sup>5</sup> 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<sub>4</sub> und mehrfache Anwendung einer tiegelfreien Zonenreinigung nach KECK gelang es, Germanium mit einem elektrisch wirksamen Störstellengehalt von weniger als 10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup> zu erhalten.

Die Proben waren bei Temperaturen < 200 °K p-leitend. An den reinsten Proben wurde für die Löcherbeweglichkeit  $\mu_p$  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 · 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> 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 · 10<sup>-3</sup> cm. Eine verringerte Beweglichkeit in der Randzone, wie sie von SCHRIEFFER<sup>1</sup> 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<sup>11</sup> Zuständen pro

<sup>1</sup> J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. **97**, 646 [1955].



cm<sup>2</sup> wäre dann durch ein ähnliches Modell zu erklären, wie es von READ<sup>2</sup> für die Besetzung von Akzeptorzuständen entlang einer Versetzungsleitung angenommen wurde.

Die Oxydation der Oberfläche hat eine Abnahme der effektiven Oberflächenzustände zur Folge. Dieser Vorgang lässt sich in Übereinstimmung mit HANLER<sup>3</sup> als Chemiesorption von Sauerstoff verstehen. Für die zeitliche Abnahme der Oberflächenzustände ergibt sich derselbe Zusammenhang wie er von WOLSKY<sup>4</sup> für die Oxydation der Germaniumoberfläche durch Gewichtsänderung gefunden wurde. Die Aktivierungsenergie für die Bedeckung der Germaniumoberfläche mit einer monatomaren Sauerstoffschicht wurde von GREEN, KAFALAS und ROBINSON<sup>5</sup> zu 0,24 eV bestimmt. Der von uns aus

<sup>2</sup> W. T. READ JR., Phil. Mag. **45**, 119 u. 775 und **46**, 111 [1954].

<sup>3</sup> P. HANLER, Semiconductor Surface Physics, University of Pennsylvania Press, Philadelphia 1957, S. 23.

der Abnahme der Oberflächenzustände bei zunehmender Oxydationstemperatur ermittelte Wert betrug 0,22 eV.

Die Einwirkung verschiedener Gasatmosphären auf die Oberfläche hat eine Verschiebung des Oberflächenpotentials  $\Phi_s$  um maximal 0,052 eV zwischen Stickstoff mit Ammoniak und feuchtem Stickstoff bei 180 °K zur Folge. Hierbei ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung mit den Untersuchungen von BRATTAIN und BARDEEN. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  ändert sich bei Oxydation und in verschiedenen Gasatmosphären nicht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die mit Mitteln und Geräten gewährte Unterstützung.

<sup>4</sup> S. P. WOLSKY, J. Phys. Chem. Solids **8**, 114 [1959].

<sup>5</sup> M. GREEN, J. A. KAFALAS u. P. H. ROBINSON, Semiconductor Surface Physics, University Pennsylvania Press, Philadelphia 1957, S. 349.

## Dynamical X-ray Diffraction Theory of Spherical Waves

By N. KATO

Division of Engineering and Applied Physics,  
Harvard University, Cambridge, Massachusetts, U.S.A. \*  
(Z. Naturforsch. **15 a**, 369–370 [1960]; eingegangen am 29. Februar 1960)

The usual theory of X-ray diffraction assumes that the incident beam is a pure plane wave. This assumption may not be allowed if  $\Delta\theta \lesssim \Omega_0$ , where  $\Delta\theta$  is an angular width of reflection by a single crystal (assuming a plane wave) and  $\Omega_0$  is an angle in  $\vec{R}$ -space within which the FOURIER transform of the incident wave has appreciable value. Without using a lens system,  $\Omega_0$  of a spherical wave of wave number  $K$  cannot be reduced to less than  $1/(KL)^{1/2}$  at a distance  $L$  from the radiation source. Typical figures such as  $\Delta\theta \sim 10^{-5}$ ,  $K \sim 2\pi \cdot 10^8$  cm<sup>-1</sup> and  $L \sim 10$  cm show that  $\Delta\theta \lesssim \Omega_0$  in X-ray cases. Thus we have to consider intrinsically a diffraction theory of a spherical wave.

Since a spherical wave can be expressed as a superposition of plane waves, wave fields in a crystal also can be expressed as a superposition of crystal waves due to plane waves which are obtained by the ordinary theory. The resultant crystal waves can be expressed as follows:

Transmitted wave:

$$\Phi_0^{(j)} = \frac{i}{8\pi^2 K} \int_{-\infty}^{+\infty} \int C_0^{(j)} \exp i T^{(j)} \frac{dK_x dK_y}{\cos(\vec{R} \cdot \vec{\delta})}. \quad (1)$$

Reflected wave:

$$\Phi_g^{(j)} = \frac{i \exp 2\pi i(g \cdot \vec{r})}{8\pi^2 K} \int_{-\infty}^{+\infty} \int C_g^{(j)} \exp i T^{(j)} \frac{dK_x dK_y}{\cos(\vec{R} \cdot \vec{\delta})} \quad (2)$$

where  $T^{(j)} = (\vec{R} \cdot \vec{r}_e) + (\vec{k}^{(j)} \cdot \vec{r} - \vec{r}_e)$ ,  
 $(j) = 1$  and  $2$ ,

and  $C_0^{(j)}$  and  $C_g^{(j)}$  are amplitudes of a transmitted and reflected beam due to a plane wave  $\exp i(\vec{R} \cdot \vec{r})$ . The position vectors  $\vec{r}$  and  $\vec{r}_e$  drawn from the X-ray source denote respectively an observation point of the wavefield inside the crystal and a point on the incident surface of the crystal. Crystal wave vector  $\vec{k}^{(j)}$  and vacuum wave vector  $\vec{R}$  are connected by a tangential continuity condition;  $g$  is a reciprocal lattice vector.  $K_x$  and  $K_y$  are  $x$  and  $y$  components of  $\vec{R}$ . As shown in Fig. 1,  $x$  and  $z$  axes are taken in a plane containing the  $g$  and  $\vec{r}$  vectors, the  $z$  axis being parallel to  $\vec{R}_B$ , that direction of  $\vec{R}$  which satisfies the BRAGG condition exactly.

Integration with respect to  $K_y$  has been carried out by a steepest descent method. Integration with respect to  $K_x$  has been carried out by a contour integral method with  $\vec{R}$  approximated as

$$(\vec{R} \cdot \vec{r}) = K r + K_x x + 0(r/K) \quad (4)$$

and absorption effects neglected. The results are as follows:

$$\left| \sum_j \Phi_0^{(j)} \right|^2 = \frac{|\beta|}{32\pi K r} \left( \frac{\alpha - q}{\alpha + q} \right) J_1^2(t_0 |\beta| \sqrt{\alpha^2 - q^2}) \\ |q| < \alpha \quad (5) \\ = 0, \quad |q| > \alpha$$

$$\left| \sum_j \Phi_g^{(j)} \right|^2 = \frac{|\beta| \sqrt{\gamma_0/\gamma_g}}{32\pi K r} J_0^2(t_0 |\beta| \sqrt{\alpha^2 - q^2}) \\ |q| < \alpha \quad (6) \\ = 0, \quad |q| > \alpha$$

where  $|\beta|$  is a parameter proportional to the structure factor of the reflection concerned,  $J_0$  and  $J_1$  are the zeroth and first order BESSEL functions,  $\alpha t_0$  and  $q t_0$  have the meaning shown in Fig. 1, and  $\gamma_0$  and  $\gamma_g$  are the cosines of the angles between the normal of the in-

\* Now at H. H. Wills Physics Laboratory, Royal Fort, Bristol 8, England.