

# Zur Theorie der Auger-Prozesse in III–V-Halbleitern

DIETER SCHÖNE \*

II. Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1752–1759 [1969]; eingegangen am 16. August 1969)

This paper presents a calculation of the lifetimes of excess electrons in the III–V compounds InSb, InAs and GaSb, assuming the Auger effect between bands. Following the theory of Beattie and Landsberg matrix elements are calculated by using approximate wave functions instead of Bloch functions. The ninefold integration of the transition probability can be reduced to a fourfold one which then is numerically calculated with the aid of a computer. The results are compared with the lifetimes of radiative transitions. It is shown that the Auger processes are dominant in small gap semiconductors, but not in semiconductors with larger gaps (more than about 0.5 eV).

Zur Deutung der strahlungslosen Band-Band-Übergänge in Halbleitern haben BEATTIE und LANDSBERG<sup>1</sup> 1958 in ihrer grundlegenden Arbeit die Auger-Prozesse herangezogen, die auf der Elektron-Elektron-Wechselwirkung beruhen. Damit gelang es ihnen, die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern von Überschusselektronen in InSb bei höheren Temperaturen befriedigend zu klären. Die quantitativen Ergebnisse jedoch beruhen auf Abschätzungen der Matrixelemente, wobei ein eindimensionales Kristallmodell zur Orientierung herangezogen wurde. Da einerseits diese Abschätzungen fragwürdig, andererseits aber genauere Werte der Lebensdauern von großer Bedeutung sind, wird in dieser Arbeit die Berechnung neu durchgeführt, vor allem was die Auswertung der Matrixelemente und die anschließende Berechnung der Integrale der Übergangswahrscheinlichkeit anbelangt. Dann wird die Theorie auf die III–V-Halbleiter InSb, InAs und GaSb angewendet. Der Vergleich mit den Strahlungsübergängen zeigt die große Bedeutung der Auger-Prozesse für das Rekombinationsverhalten von Halbleitern mit kleineren Energielücken (bis etwa 0,5 eV), aber auch, daß diese Prozesse für die Erklärung der strahlungslosen Übergänge bei größeren Energielücken nicht geeignet sind.

## 1. Die Theorie der Auger-Prozesse

Genau wie bei Beattie und Landsberg werden einfache Halbleiter mit parabolischen Energiebändern (wenigstens in einer Umgebung von  $\mathbf{k} = 0$ ) betrach-

tet, die nur ein Leitungs- und ein Valenzband besitzen und bei denen das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum bei  $\mathbf{k} = 0$  in der Brillouin-Zone liegen. Dann sind vier Übergangsprozesse denkbar, die sich am besten in dem Schema der Abb. 1 darstellen lassen.

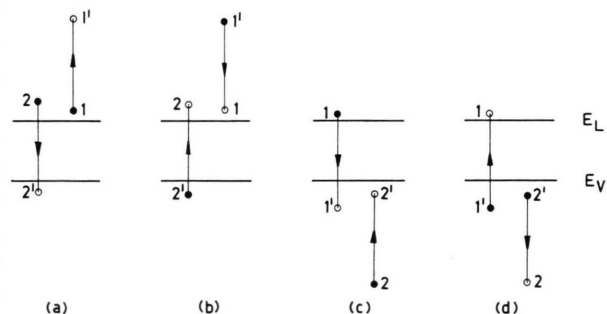


Abb. 1.

In der Abbildung bedeuten die waagrechten Striche die Ränder von Leitungs- und Valenzband, volle Kreise stellen Elektronen, leere Kreise Löcher dar.

Weiterhin beschreibt z. B. (a) einen Wechselwirkungsprozeß zwischen zwei Leitungsbandelektronen, bei dem ein Elektron vom Leitungs- ins Valenzband geht, während das andere die gesamte freiwerdende Energie übernimmt und hoch ins Leitungsband gelangt. Der Vorgang (a) ist daher ein Rekombinationsprozeß, ebenso (c), während (b) und (d) Generationsprozesse sind. Alle vier Übergänge kommen durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zustande. Seien nun  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  die Ausbreitungsvektoren zweier Bloch-Elektronen im Anfangszustand und  $\mathbf{k}_1'$ ,

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. D. SCHÖNE, II. Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 10, Ernst-Reuter-Platz 7.

\* Diese Arbeit ist ein Auszug aus der Dissertation vom Februar 1969 an der Technischen Universität Berlin.

<sup>1</sup> A. R. BEATTIE u. P. T. LANDSBERG, Proc. Roy. Soc. London **A 249**, 16 [1958].



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 digitalized 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.

$\mathbf{k}_2'$  die im Endzustand, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß nach BEATTIE

und LANDSBERG<sup>1</sup> unter Berücksichtigung des Spins gegeben zu:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} 2 \cdot \{ |H_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_2}|^2 + |H_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_1}|^2 + |H_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_2} - H_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_1}|^2 \} \delta(E' - E). \quad (1.1)$$

Darin sind:

$$H_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_1} = \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} \varphi_{\mathbf{k}_1'n_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_1'n_2}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \exp\{-\lambda|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|\} \varphi_{\mathbf{k}_1n_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_2n_2}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.2)$$

$$H_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_2} = \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} \varphi_{\mathbf{k}_1'n_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_1'n_2}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \exp\{-\lambda|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|\} \varphi_{\mathbf{k}_1n_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_2n_2}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.3)$$

$$E = E_1 + E_2 \quad \text{und} \quad E' = E_1' + E_2'.$$

$E$  und  $E'$  sind die Summen der Anfangs- bzw. Endenergien der beiden beteiligten Elektronen.  $\varphi_{kn}$  ist eine Bloch-Funktion mit dem Ausbreitungsvektor  $\mathbf{k}$  und der Bandnummer  $n$ ,  $\varepsilon$  eine effektive Dielektrizitätskonstante, die die Wechselwirkung zwischen den quasifreien Elektronen und denen auf den abgeschlossenen inneren Schalen der Ionenrümpfe berücksichtigt.  $\lambda$  ist ein Parameter, um Abschirmeffekte zu behandeln.  $\Omega$  ist das Grundgebiet.

Ferner sind die Matrixelemente – wenn man sich auf Normalprozesse beschränkt – nur dann von Null verschieden, wenn die Auswahlregel

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1' + \mathbf{k}_2' \quad (1.4) \quad \text{erfüllt ist.}$$

Die durch (1.1) beschriebene Übergangswahrscheinlichkeit stellt Übergänge zwischen besetzten Anfangs- und unbesetzten Endniveaus dar. Zu einer mit dem Experiment vergleichbaren Übergangswahrscheinlichkeit kommt man erst durch Berücksichtigung der Besetzungsverhältnisse und durch Summation über alle Anfangs- und Endniveaus. Im Gleichgewicht sind nun die Rekombinations- und Generationsprozesse (a), (b) bzw. (c), (d) gleich wahrscheinlich. Erst durch Überschußladungsträger kommt es zu einer überschüssigen Rekombination, die hier allein berechnet werden soll. Der maßgebende Statistikfaktor dafür ist<sup>1</sup>

$$P = f(E_1) f(E_2) (1 - f(E_1')) (1 - f(E_2')) - f(E_1') f(E_2') (1 - f(E_1)) (1 - f(E_2)), \quad (1.5)$$

in dem  $f(E)$  die Besetzung des Energieniveaus  $E$  im Nichtgleichgewicht ist:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\{(E - \zeta)/kT\} + 1}. \quad (1.6)$$

$\zeta$  ist das Fermi-Niveau im Nichtgleichgewicht, das sogenannte Quasi-Fermi-Niveau. Bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht ist  $P$  mit den Gleichgewichtsverteilungen  $f_0(E)$  und  $\zeta_0$  dem Gleichgewichts-Fermi-Niveau darstellbar als<sup>1a</sup>

$$P = f_0(E_1) f_0(E_2) (1 - f_0(E_1')) (1 - f_0(E_2')) \cdot \left[ \left( 1 + \frac{\zeta_L + \zeta_L - \zeta_V - \zeta_0}{kT} \right) - \left( 1 + \frac{\zeta_L - \zeta_0}{kT} \right) e^{\bar{E}/kT} \right], \quad (1.7)$$

$$\bar{E} = E - E'$$

[ $f_0(E)$  entsteht aus (1.6), indem man  $\zeta$  durch  $\zeta_0$  ersetzt].

Außerdem gelten dann für die Überschußkonzentrationen  $\delta n$  und  $\delta p$  näherungsweise die Relationen<sup>1</sup>

$$\delta n = n - n_0 = n_0 \cdot (\zeta_L - \zeta_0)/kT, \quad (1.8)$$

$$\delta p = p - p_0 = -p_0 \cdot (\zeta_V - \zeta_0)/kT, \quad (1.9)$$

in denen  $n_0$  und  $p_0$  die Gleichgewichtskonzentrationen von Elektronen und Löchern sind. Somit wird die totale Übergangswahrscheinlichkeit der Überschußladungsträger, wenn man noch von den Summen zu Integralen übergeht

$$W(a, b) = \left( \frac{\Omega}{8\pi^3} \right)^3 \frac{4\pi}{\hbar} \int \{ |H_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_2}|^2 + |H_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_1}|^2 + |H_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_2} - H_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_1}|^2 \} P \delta(\bar{E}) d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_1' d\mathbf{k}_1. \quad (1.10)$$

<sup>1a</sup> In der Gestalt (1.7) gilt  $P$  nur für die Prozesse (a), (b) der Abb. 1 und für den nichtentarteten Halbleiter. Die

Quasi-Fermi-Niveaus von Leitungs- bzw. Valenzbandelektronen werden mit  $\zeta_L$  bzw.  $\zeta_V$  benannt.

Hier muß man sich noch  $\mathbf{k}_2'$  mit dem Impulssatz eliminiert denken. Die Buchstaben a und b deuten auf die Prozesse (a) und (b) der Abb. 1 hin. Für  $W(c, d)$  ergibt sich ein analoger Ausdruck. In Gl. (1.10) ist  $W(a, b)$  die Summe aus drei Integralen, wobei es genügen wird, den ersten Summanden, der  $W_1(a, b)$  genannt wird, zu berechnen. Das geht deshalb, weil man zeigen kann, daß  $W_1(a, b) = W_2(a, b)$  und  $W_3(a, b)$  zwischen Null und  $2 W_1(a, b)$  liegt. Also liegt  $W(a, b)$  zwischen  $2 W_1(a, b)$  und  $4 W_1(a, b)$ . Für die hier beabsichtigte Aussage reicht es  $3 W_1(a, b)$  als Mittelwert zu nehmen. Also ist

$$W(a, b) = 3 W_1(a, b)$$

mit

$$W_1(a, b) = \left( \frac{\Omega}{8 \pi^3} \right)^3 \frac{4 \pi}{\hbar} \int |H_{\mathbf{k}_1' \mathbf{k}_2'}|^2 \cdot P \cdot \delta(\bar{E}) d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_1' d\mathbf{k}_1. \quad (1.11)$$

Die Lebensdauer von Überschußelektronen der Konzentration  $\delta n$  ergibt sich endlich zu <sup>1</sup>

$$\tau = \frac{\delta n \cdot \Omega}{3 [W_1(a, b) + W_1(c, d)]}. \quad (1.12)$$

$W_1(c, d)$  ist der  $W_1(a, b)$  entsprechende erste Summand in  $W(c, d)$ .

## 2. Die Matricelemente und die Integrale der Übergangswahrscheinlichkeit

Während nun Beattie und Landsberg zur Auswertung der Matricelemente (1.2) und (1.3) Bloch-Funktionen verwenden und so auf im Prinzip unauswertbare Ausdrücke kommen, werden hier (plausible) Näherungsansätze für die Wellenfunktionen gemacht. So werden Leitungselektronen durch ebene Wellen und Valenzelektronen durch Bloch-Summen von Atomfunktionen beschrieben:

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{k}_1 L}(\mathbf{r}_1) &= \Omega^{-1/2} \exp\{i \mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1\}, \\ \varphi_{\mathbf{k}_1' L}(\mathbf{r}_1) &= \Omega^{-1/2} \exp\{i \mathbf{k}_1' \mathbf{r}_1\}, \\ \varphi_{\mathbf{k}_2 L}(\mathbf{r}_2) &= \Omega^{-1/2} \exp\{i \mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2\}, \\ \varphi_{\mathbf{k}_2' V}(\mathbf{r}_2) &= (N s)^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{z}} \exp\{i \mathbf{k}_2' (\mathbf{n} + \mathbf{z})\} \cdot A_V^{\mathbf{z}}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{n} - \mathbf{z}). \end{aligned} \quad (2.1)$$

[Die Ansätze (2.1) gelten für die Berechnung der Überschußrekombination der Prozesse (a) und (b) der Abb. 1.]

Darin sind  $N$  die Zahl der Elementarzellen im Grundgebiet,  $s$  die Anzahl der Gitterteilchen in der Elementarzelle, L und V Symbole für Leitungs- und

Valenzband;  $\mathbf{n}$  führt zur  $n$ -ten Elementarzelle des Grundgebietes und  $\mathbf{z}^2$  innerhalb der  $n$ -ten Elementarzelle zum  $\alpha$ -ten Basisteilchen. Alle Funktionen (2.1) sind im Grundgebiet normiert, wenn die Überlappung der Atomfunktionen vernachlässigbar ist.  $A$  kennzeichnet eine Atomfunktion.

Durch Einsetzen von (2.1) in (1.2) sowie Fourier-Entwicklung des Coulomb-Potentials findet man für  $H_{\mathbf{k}_1' \mathbf{k}_2'}$ :

$$H_{\mathbf{k}_1' \mathbf{k}_2'} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{4 \pi e^2}{\Omega} (N s \Omega)^{-1/2} \frac{1}{(\mathbf{k}_1' - \mathbf{k}_1)^2 + \lambda^2} \cdot \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{z}} \exp\{-i \mathbf{k}_2' (\mathbf{n} + \mathbf{z})\} I(\mathbf{n}), \quad (2.2)$$

$$I(\mathbf{n}) = \int_{\Omega} \exp\{i (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1' + \mathbf{k}_1) \mathbf{r}\} A_V^{\mathbf{z}}(\mathbf{r} - \mathbf{n} - \mathbf{z}) d\mathbf{r}. \quad (2.3)$$

Nun haben III-V-Halbleiter zwei Basisteilchen in der Elementarzelle. Die zugehörigen Atomfunktionen sollen  $a_V(\mathbf{r} - \mathbf{n})$  und  $b_V(\mathbf{r} - \mathbf{n})$  heißen. Dadurch zerfällt die Summe in (2.2) in zwei Bestandteile. Berücksichtigt man noch außerdem die Näherung

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}\} A_V(\mathbf{r} - \mathbf{n}) d\mathbf{r} \\ = \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{n}\} \int_{\Omega(\mathbf{n})} A_V(\mathbf{r}) \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}\} d\mathbf{r} \\ \cong \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{n}\} \int_{\Omega} A_V(\mathbf{r}) \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{r}\} d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

die um so besser ist, je stärker die Atomfunktionen auf ihren Gitterplätzen lokalisiert sind, so folgt aus (2.2) und (2.3) für Normalprozesse:

$$H_{\mathbf{k}_1' \mathbf{k}_2'} = \frac{4 \pi e^2}{\varepsilon \Omega} \left( \frac{1}{2 \Omega_0} \right)^{1/2} \frac{1}{(\mathbf{k}_1' - \mathbf{k}_1)^2 + \lambda^2} (I_a + I_b), \quad (2.5)$$

$$I_a = \int_{\Omega} \exp\{i (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1') \mathbf{r}\} a_V^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.6)$$

$$I_b = \int_{\Omega} \exp\{i (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1') \mathbf{r}\} b_V^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad (2.7)$$

$\Omega_0$  ist das Volumen der Elementarzelle. Natürlich ergibt sich wieder die Auswahlregel (1.4).

Zur weiteren Auswertung braucht man die Gestalt der Energieflächen von Leitungs- und Valenzband. Wie schon in Abschn. 1 gesagt, werden die einfachsten Abhängigkeiten, nämlich parabolische, benutzt, also

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= E_L + \alpha_1 k^2 \quad \text{im Leitungsband,} \\ E(\mathbf{k}) &= E_V - \alpha_2 k^2 \quad \text{im Valenzband,} \end{aligned} \quad (2.8)$$

wobei  $E_L$  und  $E_V$  die Energien von Leitungsbandminimum bzw. Valenzbandmaximum sind.  $\alpha_1$  und

$\alpha_2$  sind Abkürzungen für

$$\alpha_1 = \hbar^2/2 m_L; \quad \alpha_2 = \hbar^2/2 m_V; \quad \alpha_1, \alpha_2 > 0. \quad (2.9)$$

$m_L$  und  $m_V$  sind die effektiven Massen der Band-

ränder. Durch Einsetzen von (2.5) und (1.7) in (1.11) erhält man für den nichtentarteten Halbleiter:

$$\begin{aligned} W_1(a, b) = A \cdot \int \frac{|I_a + I_b|^2}{[(\mathbf{k}_1' - \mathbf{k}_1)^2 + \lambda^2]^2} \exp \left\{ -\frac{E(\mathbf{k}_1') - \zeta_0}{\alpha_1 T} \right\} \\ \cdot \left[ \left( 1 + \frac{\zeta_L + \zeta_L - \zeta_V - \zeta_0}{\alpha_2 T} \right) e^{-\bar{E}/\alpha_2 T} - \left( 1 + \frac{\zeta_L - \zeta_0}{\alpha_2 T} \right) \right] \delta(\bar{E}) d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_1' d\mathbf{k}_1, \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$A = e^4 \Omega / (16 \pi^6 \varepsilon^2 \hbar \Omega_0). \quad (2.11)$$

Nach Voraussetzung sind nur Normalprozesse zugelassen. Das wird hier durch geeignete Beschränkung der Variablen  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  und  $\mathbf{k}_2'$  erreicht. Nach dem Impulssatz ist nämlich

$$\mathbf{k}_1' = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_2', \quad (2.12)$$

wobei die auf der rechten Seite stehende Vektorsumme stets einen ganz in der ersten Brillouin-Zone liegenden  $\mathbf{k}_1'$ -Vektor ergeben sollte. Das wird erreicht, indem man zunächst die Brillouin-Zone durch eine volumengleiche Kugel  $G$  mit Radius  $3a$  approximiert ( $a$  muß von Stoff zu Stoff neu bestimmt werden) und dann  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  und  $\mathbf{k}_2'$  auf eine kleinere Kugel  $G_1$  z. B. mit dem Radius  $a$  beschränkt. Physikalisch stützt man diese Einschränkung dadurch, daß im Halbleiter nur schmale Bereiche um die Bandkanten herum von Elektronen und Löchern besetzt sind und die Besetzungswahrscheinlichkeiten — die ja wesentlich in  $W(a, b)$  eingehen — schnell mit länger werdenden  $\mathbf{k}$ -Vektoren abnehmen.

Nach diesen Vorbereitungen erfolgt die Integration von (2.10) in drei Schritten:

#### a) Integration im $\mathbf{k}_2$ -Raum

Wegen der  $\delta$ -Funktion im Integranden liefert das Integral nur dann einen von Null verschiedenen Beitrag, wenn der Energiesatz erfüllt ist.

$$\begin{aligned} \bar{E} = E(\mathbf{k}_1) + E(\mathbf{k}_2) - E(\mathbf{k}_1') - E(\mathbf{k}_2') \\ = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1' = 0. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Durch Einsetzen von (2.8) in (2.13) und mit der Abkürzung  $\Delta = E_L - E_V$  ergeben sich die Beziehungen

$$\begin{aligned} (\mathbf{k}_2 - \mathbf{m})^2 = R^2, \\ \mathbf{m} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} (\mathbf{k}_1' - \mathbf{k}_1), \\ R^2 = \frac{\alpha_1 k_1'^2 - (\alpha_1 k_1^2 + \Delta)}{\alpha_1 + \alpha_2} \\ - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} (\mathbf{k}_1' - \mathbf{k}_1)^2, \end{aligned} \quad (2.14)$$

welche besagen, daß bei festem  $\mathbf{k}_1'$  und  $\mathbf{k}_1$  der Vektor  $\mathbf{k}_2$  auf einer Kugelschale liegt, deren Mittelpunkt  $\mathbf{m}$  und deren Radius  $R$  ist. Es ist daher vorteilhaft, zur Lösung des Integrals den Koordinatenursprung mit der Substitution  $\mathbf{k}_2 = \mathbf{m} + \mathbf{r}$  in den Mittelpunkt der Kugel zu verlegen.  $\mathbf{r}$  überstreicht dann statt  $\mathbf{k}_2$  den gesamten  $\mathbf{k}_2$ -Bereich  $G_1$  und nur für  $|\mathbf{r}| = R$  ist der Energiesatz erfüllt. Bezeichnet man noch den veränderlichen Betrag von  $\mathbf{r}$  mit  $r$ , so ist

$$r = \sqrt{R^2 + \bar{E}/(\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (2.15)$$

mit  $\bar{E}$  aus (2.13). Durch Einführen von Kugelkoordinaten mit der Polarachse  $\mathbf{x} = \mathbf{k}_1' - \mathbf{k}_1$  und Integration unter Ausnutzung der  $\delta$ -Funktion ergibt sich

$$W_1(a, b) = B \int I(|\mathbf{m} + \mathbf{r} - \mathbf{x}|) F(a, b) R \sin \Theta d\Theta d\mathbf{k}_1' d\mathbf{k}_1, \quad (2.16)$$

$$B = \frac{e^4 \Omega}{(\alpha_1 + \alpha_2) 16 \pi^5 \varepsilon^2 \hbar \Omega_0} \left( \frac{\delta n}{n_0} + \frac{\delta p}{p_0} \right) \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} I(|\mathbf{m} + \mathbf{r} - \mathbf{x}|) = |I_a(|\mathbf{m} + \mathbf{r} - \mathbf{x}|) \\ + I_b(|\mathbf{m} + \mathbf{r} - \mathbf{x}|)^2 \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$F(a, b) = \frac{1}{[(\mathbf{k}_1' - \mathbf{k}_1)^2 + \lambda^2]^2} \exp \left\{ -\frac{E(\mathbf{k}_1') - \zeta_0}{\alpha_1 T} \right\}. \quad (2.19)$$

Der Faktor mit den Konzentrationen in (2.17) entsteht durch Anwendung von (1.8) und (1.9). Natürlich muß man sich nun überall  $|\mathbf{r}| = R$  gesetzt denken, und  $\Theta$  ist der Winkel zwischen  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{r}$ .

#### b) Die Integrationen im $\mathbf{k}_1'$ - und $\mathbf{k}_1$ -Raum

Auch im  $\mathbf{k}_1'$ -Gebiet werden zweckmäßigerweise Polarkoordinaten eingeführt mit der Polarachse  $\mathbf{k}_1$ . Außerdem wird die Substitution gemacht:

$$\mathbf{k}_1' = \mathbf{x} + \mathbf{k}_1, d\mathbf{k}_1' = d\mathbf{x}, |\mathbf{x}| = \varrho, (\vartheta := \angle(\mathbf{x}, \mathbf{k}_1)). \quad (2.20)$$

Nach Ausführung der  $\varphi$ -Integration verbleibt im  $\mathbf{k}_1$ -Raum ein nur noch von  $k_1$  abhängiger Integrand. Integration über die Winkel führt zu folgendem Endergebnis, wenn man noch die im Anhang berechneten Grenzen einträgt:

$$W_1(a, b) = \hat{B} \left[ \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{\vartheta_2} g(a, b) d\tau + \int_0^a \int_0^\pi \int_{\vartheta_2}^\pi g(a, b) d\tau \right], \quad (2.21)$$

$$g(a, b) = I R \cdot F(a, b) \varrho^2 \cdot k_1^2, \\ d\tau = \sin \Theta d\Theta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dk_1, \\ \hat{B} = 8 \pi^2 B, \quad (2.22)$$

$$I(l) = |I_a(l) + I_b(l)|^2, \\ l^2 = \left( \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^2 \varrho^2 - 2 \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \varrho R \cos \Theta + R^2,$$

$$R^2 = \frac{\alpha_1(\varrho^2 + k_1^2 + 2 \varrho k_1 \cos \vartheta) - (\Delta + \alpha_1 k_1^2)}{\alpha_1 + \alpha_2} - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} \varrho^2,$$

$$F(a, b) = \frac{1}{(\varrho^2 + \lambda^2)^2} \exp \left\{ - \frac{E_L - \zeta_0}{\kappa T} \right\} \cdot \exp \left\{ - \frac{\alpha_1(\varrho^2 + k_1^2 + 2 \varrho k_1 \cos \vartheta)}{\kappa T} \right\}.$$

Nun muß noch  $W_1(c, d)$  berechnet werden; dieses Integral besteht schon aus vier Teilintegralen, wie die Diskussion der Grenzen zeigt. Bei der numerischen Auswertung ist jedoch für die hier betrachteten Halbleiter  $W_1(c, d)$  gegenüber  $W_1(a, b)$  um etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner, so daß sein Einfluß gegenüber  $W_1(a, b)$  vernachlässigt werden kann.

Für eine numerische Auswertung schließlich werden die Atomfunktionen in den Ausdrücken (2.6) und (2.7) gebraucht. Es wird dazu die Vorstellung benutzt, daß die Energiebänder im Festkörper durch Aufspaltung atomarer Niveaus entstanden sind. In diesem Bilde kann angenommen werden, daß bei Halbleitern die obersten atomaren Schalen das Valenzband erzeugen. Die Atomfunktionen selbst werden durch die Slaterschen Näherungsfunktionen ersetzt. Das sind empirische Funktionen mit zwei Parametern, der effektiven Hauptquantenzahl  $n^*$  und

der Abschirmungszahl  $\gamma$ , deren Werte aus empirischen Regeln gewonnen werden. Sie haben die Gestalt

$$A(r, \vartheta, \varphi) = C r^{n^*-1} \exp \left\{ - \frac{Z - \gamma}{n^* a_0} r \right\} Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (2.23)$$

$C$  ist ein Normierungsfaktor,  $Z$  die Kernladungszahl,  $a_0$  der Bohrsche Radius, und  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  sind Kugelfunktionen. Die Ausdrücke (2.23) sind für jede Atomart extra zu berechnen und dann in (2.6) und (2.7) einzusetzen.

### 3. Anwendungen und Ergebnisse

Die im vorstehenden entwickelte Theorie wird nun auf InSb, InAs und GaSb angewendet. Von diesen Substanzen ist InSb die einzige, für die Vergleichsmöglichkeiten mit experimentellen Lebensdauerkurven bestehen. InSb hat von allen drei genannten Halbleitern die kleinste Energielücke, deren Größe und Temperaturabhängigkeit nach OSWALD<sup>2</sup> durch den Ausdruck

$$\Delta = 0,24 - 0,26 \cdot 10^{-3} T \text{ [eV]} \quad (3.1)$$

gegeben sind. Die Energieflächen sind in der Nähe der Bandränder parabolisch, und die Extrema der beiden Bänder liegen bei  $\mathbf{k} = 0$  in der Brillouin-Zone. Die effektiven Massen der Bandränder sind sehr unterschiedlich, sie betragen  $m_L = 0,013 m_0$  und  $m_V = 0,18 m_0$ , wobei  $m_0$  die freie Elektronenmasse ist. Die effektive Dielektrizitätskonstante beträgt nach OSWALD und SCHADE<sup>3</sup>  $\epsilon = 16,8$ . Die folgenden Berechnungen wurden für den eigenleitenden Zustand  $n_0 = p_0$  und unter der zusätzlichen Voraussetzung  $\delta n = \delta p$  angestellt<sup>3a</sup>. Die obersten mit Elektronen besetzten Niveaus bei In und Sb sind 5s- bzw. 5p-Niveaus. Das Valenzband wird durch deren Aufspaltung entstehen. Über die Mischung der s- und p-Terme im Valenzband ist nun aber nichts Genaues bekannt; es werden daher einmal reine 5s-, das andere Mal reine 5p-Funktionen der Berechnung zugrunde gelegt. Die Ergebnisse stellen dann natürlich Grenzfälle dar, zwischen denen sich die experimentellen Werte befinden sollten. Für die numerische Auswertung von  $W_1(a, b)$  und  $W_1(c, d)$  wurde dann

<sup>2</sup> F. OSWALD, Z. Naturforsch. **10 a**, 927 [1955].

<sup>3</sup> F. OSWALD u. R. SCHADE, Z. Naturforsch. **9 a**, 611 [1954];  $\epsilon$  entsteht durch Quadrieren des Brechungsindex in der Nähe der Bandkante.

<sup>3a</sup> Der Abschirmungsparameter  $\lambda$  wurde bei allen drei Halbleitern zu Null gesetzt.



ein Fortran-Programm erstellt, das die Berechnung der vierfachen Integrale nach der Simpson-Regel vornahm. Wie schon gesagt, erwies sich  $W_1(c, d)$  als um rund zwei Zehnerpotenzen kleiner als  $W_1(a, b)$ . Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen, nämlich die Lebensdauer von Überschusselektronen, aufgetragen in Sekunden über der reziproken Temperatur.

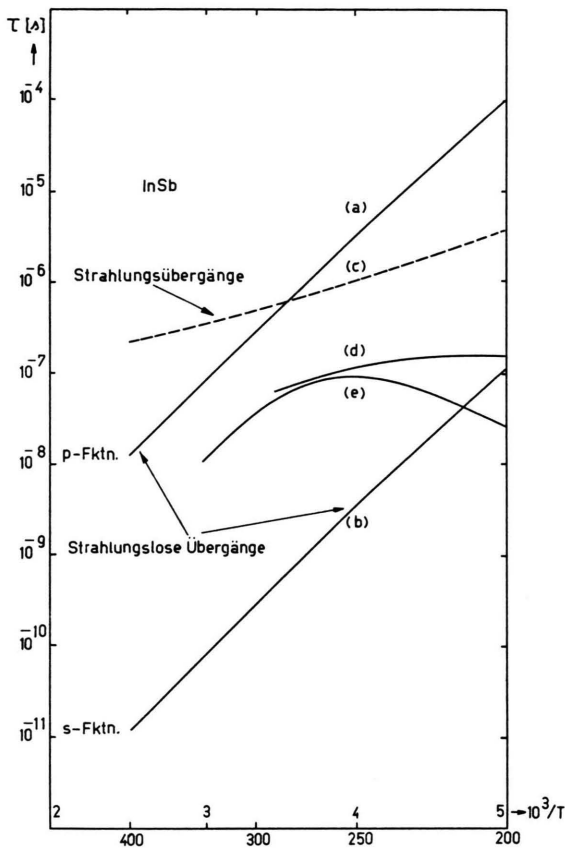


Abb. 2.

Kurve (a) zeigt die Lebensdauer unter Zugrundelegung von p-Funktionen, (b) von s-Funktionen. (d) und (e) sind experimentelle Kurven von GOODWIN<sup>4</sup> für einen Einkristall bzw. eine polykristalline Probe. Man erkennt, daß im Bereich höherer Temperaturen die Temperaturabhängigkeiten von Experiment und Theorie übereinstimmen. Das Abbiegen der gemessenen Kurven bei tieferen Temperatu-

ren wird durch Störstellen verursacht, die in der hier vorliegenden Arbeit nicht behandelt werden. Man sieht auch, daß p-Funktionen zu große, s-Funktionen dagegen zu kleine Lebensdauern gegenüber dem Experiment ergeben. Es wurde aber schon gesagt, daß beide nur Grenzfälle sind, die, wie erwartet, die experimentellen Kurven zwischen sich enthalten. Kurve (c) schließlich stellt die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer von Überschusselektronen bei strahlenden Übergängen dar, wie sie sich aus einer Theorie von VAN ROOSBROECK und SHOCKLEY<sup>5</sup> in eigenleitenden Halbleitern ergibt. Man sieht, daß die Lebensdauern der Auger-Prozesse schneller mit zunehmender Temperatur abnehmen und mindestens oberhalb von etwa 300 °K dominieren. All das zusammengekommen ermöglicht den Schluß, daß Auger-Prozesse das Rekombinationsverhalten von Überschußladungsträgern in InSb bei höheren Temperaturen bestimmen können.

InAs hat gegenüber InSb eine etwa doppelt so große Energielücke, nämlich 0,35 eV bei 300 °K<sup>6</sup>. Die effektiven Massen sind  $m_L = 0,025 m_0$  bzw.  $m_V = 0,41 m_0$ , für  $\epsilon$  wurde 12,53 gesetzt<sup>7</sup>. Da die Breite der Lücke exponentiell in die Lebensdauer eingeht, sollte gegenüber den Verhältnissen bei InSb eine starke Zunahme der Lebensdauern zu beobachten sein. Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse wiederum für s- und p-Funktionen. Hier sind dem Autor keine Lebensdauerermessungen in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt, so daß nur ein Vergleich mit Strahlungsübergängen möglich ist. Wiederum verlaufen die Auger-Lebensdauern steiler über der Temperatur als die der strahlenden Übergänge, sind aber wegen der größeren Energielücke erst ab etwa 400 °K dominant.

Bei GaSb schließlich sind die Verhältnisse noch ausgeprägter mit seiner gegenüber InSb schon mehr als viermal so großen Energielücke<sup>8</sup> von 0,7 eV bei 300 °K.

Hier sind die effektiven Massen  $m_L = 0,047 m_0$ ,  $m_V = 0,35 m_0$  und  $\epsilon = 13,85$ <sup>7</sup>. Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse. Erst oberhalb von etwa 500 °K dominieren die Auger-Prozesse über die Strahlungsprozesse.

<sup>4</sup> D. W. GOODWIN, Rep. Physical Society Meeting on Semiconductors 1956. Siehe auch: R. N. ZITTER, A. J. STRAUSS u. A. E. ATTARD, Phys. Rev. **115**, 226 [1959].

<sup>5</sup> W. VAN ROOSBROECK u. W. SHOCKLEY, Phys. Rev. **94**, 1558 [1954]; vgl. auch <sup>7</sup>.

<sup>6</sup> Y. P. VARSHNI, Physica **34**, 149 [1967].

<sup>7</sup> Y. P. VARSHNI, Phys. Status Solidi **19**, 460 [1967].

<sup>8</sup> H. PILLER u. V. A. PATTON, Phys. Rev. **129**, 1169 [1963].

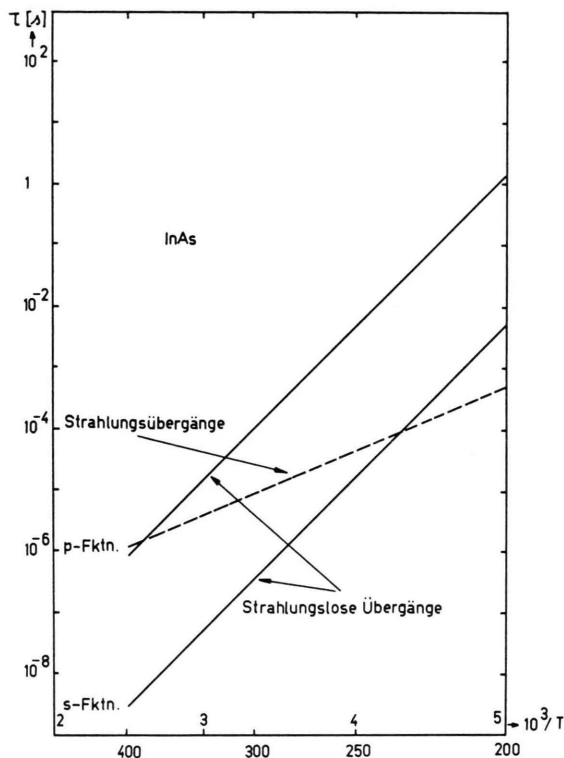


Abb. 3.

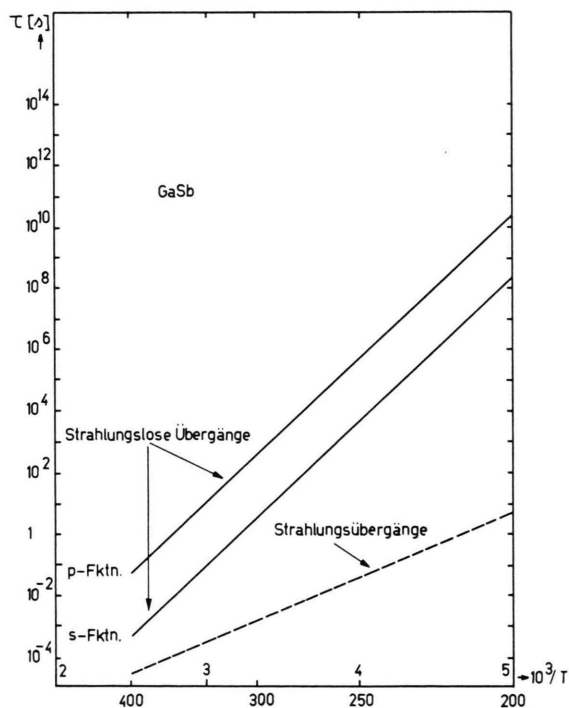


Abb. 4.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die hier betrachteten Band-Band-Auger-Prozesse können bei III-V-Halbleitern mit kleinerer Energielücke wohl einen wichtigen strahlungslosen Prozeß darstellen, der sich aber bei einer festen Temperatur als um so weniger bedeutsam gegenüber den Strahlungsprozessen erweist, je größer die Energielücke ist.

## Anhang

### Die Grenzen von $W_1(a, b)$

Nach den Voraussetzungen in Abschn. 2 wurde  $\mathbf{k}_2$  auf das Gebiet  $G_1$  beschränkt. Der Energiesatz ist aber nur auf einer Kugelschale um  $\mathbf{m}$  mit Radius  $R$  erfüllt, so daß  $\mathbf{k}_2$  nur auf ihr liegen kann. Bei festen  $\mathbf{k}_1'$  und  $\mathbf{k}_1$  ist das Integrationsgebiet derjenige Teil der Kugelschale, der in  $G_1$  liegt. Dabei gibt es zwei Fälle:

Die Kugel um  $\mathbf{m}$  liegt entweder ganz oder nur teilweise in  $G_1$ .

Die Kugel um  $\mathbf{m}$  liegt ganz in  $G_1$ , wenn

$$0 \leq R \leq |\mathbf{m}| - a \quad (\text{A.1})$$

erfüllt ist. In einem Polarkoordinatensystem mit der Achse  $\mathbf{x} = \mathbf{k}_1' - \mathbf{k}_1$  und dem Ursprung  $\mathbf{m}$  läuft  $\Theta$ , der Winkel zwischen  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{r}$ , in diesem Fall im Intervall  $0 \leq \Theta < \pi$ .

Wenn die Kugel dagegen nur teilweise in  $G_1$  liegt, muß die Ungleichung

$$|\mathbf{m}| - a < R \leq |\mathbf{m}| + a \quad (\text{A.2})$$

erfüllt sein.

Dann läuft  $\Theta$  zwischen  $\Theta_0$  und  $\pi$ , mit einem Grenzwinkel  $\Theta_0$ , der sich aus der Gleichung

$$\cos \Theta_0 = [a^2 - (m^2 + R^2)] / [2|\mathbf{m}|R] \quad (\text{A.3})$$

bestimmt.

Die Grenzen der  $\mathbf{k}_2$ -Integration hängen also von  $\mathbf{k}_1'$  und  $\mathbf{k}_1$  ab. Es stellt sich nun die Frage, welche  $\mathbf{k}_1'$  und  $\mathbf{k}_1$  den Bedingungen (A.1) und (A.2) genügen. Mit den Abkürzungen  $|\mathbf{x}| = \varrho$  und  $\vartheta$  als dem Winkel zwischen  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{k}_1$  folgt aus (A.1)

$$\varrho \geq \varrho_1(\vartheta) = -(\alpha_2/\alpha_1 + 1) k_1 \cos \vartheta + \sqrt{(\alpha_2/\alpha_1 + 1)^2 k_1^2 (\cos^2 \vartheta - 1) + R_0^2}, \quad (\text{A.4})$$

$$R_0^2 = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1^2} A + \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1} \right)^2 k_1^2 \quad (\text{A.5})$$

einerseits und

$$\varrho \leq \varrho_2(\vartheta) = -(A + B \cos \vartheta) + \sqrt{(A + B \cos \vartheta)^2 + D} \quad (\text{A.6})$$

andererseits, während aus (A.2) zusätzlich noch

$$\varrho > \varrho_2(\vartheta) \quad \text{und} \\ \varrho \leq \varrho_3(\vartheta) = -(B \cos \vartheta - A) + \sqrt{(B \cos \vartheta - A)^2 + D} \quad (\text{A.7})$$

folgt. Darin sind die Abkürzungen

$$A = a \alpha_2 / (\alpha_1 - \alpha_2), \quad B = k_1 \alpha_1 / (\alpha_1 - \alpha_2), \\ D = [A + a^2 (\alpha_1 + \alpha_2)] / [\alpha_1 - \alpha_2] \quad (\text{A.8})$$

verwendet worden. Da  $k_1$  stets im Intervall  $0 \leq k_1 \leq a$  läuft, erhält man folgende zwei Integrationsgebiete:

$$\begin{array}{ll} 0 \leq \Theta < \pi & \Theta_0 \leq \Theta < \pi \\ \varrho_1 \leq \varrho \leq \varrho_2 & \varrho_2 < \varrho \leq \varrho_3 \\ 0 \leq \vartheta < \pi & 0 \leq \vartheta < \pi \\ 0 \leq k_1 < a & 0 \leq k_1 < a \end{array} \quad (\text{A.9})$$

## Das Temperaturverhalten der magnetischen Protonen- und $^{19}\text{F}$ -Resonanzen an einigen im synthetischen Zeolithen Linde 13 X adsorbierten ringförmigen organischen Substanzen

H. LECHERT und A. KNAPPWOST

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

und M. RÁLEK

Institut für Physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1759—1764 [1969]; eingegangen am 16. Juli 1969)

An vier mit Cyclohexan, Benzol, Fluorbenzol und Dioxan gesättigten Proben des synthetischen Zeolithen Linde 13 X wurde das Temperaturverhalten der magnetischen Protonen- bzw. bei der Probe mit dem Fluorbenzol auch der Fluor-Resonanz bis herab zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs untersucht. Aus dem Vergleich der aus den Bindungslängen abgeschätzten zweiten Momente mit denen, die experimentell aus der Linienform ermittelt worden sind, lassen sich Aussagen über die Art der Anordnung und der Bewegung der Molekeln in den Zeolithhohlräumen gewinnen.

### Einführung

Das Studium von in Festkörperporen adsorbierten Flüssigkeiten mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz bietet die Möglichkeit, Aussagen über Wechselwirkungsvorgänge der adsorbierten Molekeln mit der Oberfläche des Festkörpers und über ihre Beweglichkeit zu gewinnen<sup>1-4</sup>. Als Adsorbentien sind für derartige Untersuchungen Zeolithe besonders geeignet. Die Zeolithe haben eine definierte Kristallstruktur, die Hohlräume und Kanäle enthält, deren Größe und Gestalt aus röntgenographischen Untersuchungen bekannt sind<sup>5-9</sup>. Die Ergebnisse von Adsorptionsmessungen zeigen, daß die Oberfläche

der Poren stark polar ist und dementsprechend je nach der Polarisierbarkeit und dem Dipolmoment der adsorbierten Molekeln starke Unterschiede in den Adsorptionseigenschaften hervorruft, die in den Kernresonanzspektren ihren Niederschlag finden.

Die Form der Kernresonanzlinie einer diamagnetischen Substanz ist von der Lage der beobachteten Kernsorte zu gleichen oder anderen Kernen mit einem magnetischen Moment und von ihrem Bewegungszustand abhängig. Sie ist für festsitzende Kerne in den Flanken mit guter Näherung gaußförmig und geht mit zunehmender Beweglichkeit bei Platzwechselfrequenzen, die oberhalb der Resonanzfrequenz liegen, in eine Lorentzform über.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. A. KNAPPWOST, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Laufgraben 24.

<sup>1</sup> H. A. RESING, *Advan. Mol. Rel. Proc.* **1**, 109 [1968].

<sup>2</sup> K. J. PACKER, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* Vol. II, S. 87, Pergamon Press, London.

<sup>3</sup> J. R. ZIMMERMAN u. W. E. BRITTON, *J. Phys. Chem.* **61**, 1328 [1957].

<sup>4</sup> D. E. WOESSNER u. J. R. ZIMMERMAN, *J. Phys. Chem.* **67**, 1590 [1963].

<sup>5</sup> R. M. BARRER, *Endeavour* **23**, 122 [1964].

<sup>6</sup> R. M. BARRER, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **69**, 786 [1965].

<sup>7</sup> K. FISCHER u. W. M. MEIER, *Fortschr. Mineral.* **42**, 50 [1965].

<sup>8</sup> L. BROUSSARD u. D. P. SHOEMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1041 [1960].

<sup>9</sup> G. R. EULENBERGER, D. P. SHOEMAKER u. J. G. KEIL, *J. Phys. Chem.* **71**, 1812 [1967].