

## 3 Defektspektroskopie mittels Photolumineszenz

Die Photolumineszenz (PL) ist eine empfindliche Methode zur optischen Charakterisierung von Defekten und Verunreinigungen in Halbleiterkristallen. Im Rahmen dieser Arbeit erfüllte sie zwei wesentliche Aufgaben:

Zum einen wurde sie als begleitende Charakterisierungsmethode zur ständigen Kontrolle der Ergebnisse aus den Epitaxieexperimenten genutzt. Dabei stand zunächst im Vordergrund, die Qualität des Materials bezüglich extrinsischer Verunreinigungen zu überprüfen. So konnte der Anlagenzustand (z. B. nach dem Austausch verbrauchter durch neue Quellmaterialien) beurteilt oder Probleme beispielsweise bei der Substratvorbehandlung früh erkannt werden.

Zum anderen diente die PL zur detaillierten Untersuchung optischer Übergänge in  $\text{CuGaSe}_2$  in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Hier sollten Zusammenhänge zu den elektrischen Eigenschaften der Schichten hergestellt werden und die beteiligten intrinsischen Defekte identifiziert werden.

Die Beschreibung der strahlenden Rekombinationsmechanismen und ihre Abhängigkeit von der Meßtemperatur und der Anregungsleistungsdichte bilden die Grundlage für die Auswertung und Interpretation der experimentellen Daten aus eigenen Photolumineszenz-Untersuchungen in Kapitel 6.

### 3.1 Strahlende Rekombination in Halbleitern – Übersicht

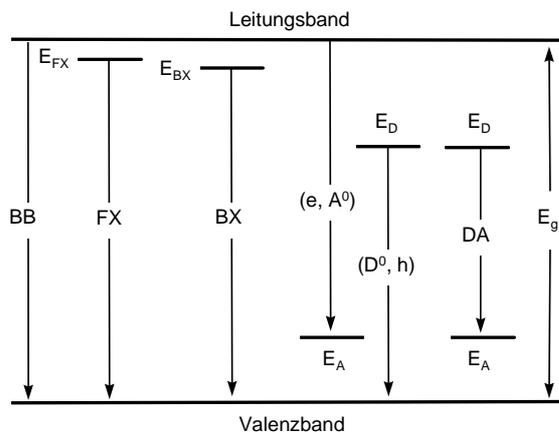
Bei Photolumineszenzexperimenten können drei grundlegende Prozesse unterschieden werden:

- Anregung: Durch eine externe Energiequelle (im Falle der PL z. B. die elektromagnetische Strahlung eines Lasers der Energie  $h\nu > E_g$ ) werden Elektron-Loch-Paare (abgekürzt: e-h-Paare für engl. electron-hole) erzeugt.
- Thermalisierung: Die angeregten e-h-Paare relaxieren aus ihrer Nicht-Gleichgewichts-Verteilung auf Zeitskalen in der Größenordnung von Pikosekunden (ps) in ein quasi-thermisches Gleichgewicht.

- Rekombination: e-h-Paare rekombinieren unter Emission von Strahlung. Typische Lebensdauern der strahlenden Rekombination liegen im Bereich von Nanosekunden (ns).

Im Fall von thermalisierter Lumineszenz hängt die Energie der emittierten Photonen - unabhängig von der Anregungsenergie - nur von der Bandstruktur und den Energiezuständen in der Bandlücke des untersuchten Halbleiterkristalls ab.

Abb. 3.1 zeigt eine Übersicht der möglichen strahlenden Rekombinationspfade in einem Energieniveauschema. Eine eingehende Darstellung der optischen Übergänge in Halbleitern wird in [97,98] gegeben. Im folgenden sollen einige Aspekte der



**Abb. 3.1:** Strahlende Rekombinationspfade in Halbleitern; BB: Band-Band-Rekombination; FX bzw. BX: Rekombination von freien bzw. gebundenen Exzitonen mit Bindungsenergien von  $E_{FX}$  bzw.  $E_{BX}$  bezüglich der Leitungsbandkante;  $(e, A^0)$  bzw.  $(D^0, h)$ : Band-Störstellen-Übergänge (engl.: free-to-bound, FB-Übergang); DA: Donator-Akzeptor-Paar-Übergang.

Übergangstypen beschrieben werden, welche in dieser Arbeit untersucht wurden.

## 3.2 Band-Band-Rekombination

In Halbleiterkristallen hoher Reinheit und Kristallqualität werden bei niedrigen Temperaturen freie Exzitonen (FX, vgl. Abschnitt 3.3.1) beobachtet. Dieser Rekombinationsmechanismus führt dann zu der Emissionslinie mit der höchsten Übergangsenergie im PL-Spektrum eines Halbleiters. Mit zunehmender Defektdichte kann es durch lokale elektrostatische Felder zur Dissoziation der Exzitonen in freie Ladungsträger kommen. Ebenso erhöht sich mit steigender Temperatur der Anteil freier Ladungsträger in den Bändern durch thermische Dissoziation der Exzitonen sowie durch Ionisation von Störstellenzuständen innerhalb der Bandlücke. Dann können im Spektrum bei Energien oberhalb der FX-Emissionslinie Übergänge zwischen den Elektronen des Leitungsbandes und den Löchern im Valenzband beobachtet werden.

Die Linienform dieser Band-Band-Rekombination ist näherungsweise durch

$$I(h\nu) \propto \begin{cases} (h\nu - E_g)^{1/2} \exp(-h\nu/kT), & h\nu > E_g \\ 0 & , h\nu < E_g \end{cases} \quad (3.1)$$

gegeben [99]. Der erste Term beschreibt die kombinierte Zustandsdichte in der Näherung parabolischer Bänder, der zweite die Boltzmannverteilung der freien Ladungsträger in den Bändern bei niedriger Anregungsleistungsdichte und Dotierung. Das Emissionsmaximum liegt bei

$$h\nu_{BB} = E_g + \frac{kT}{2}. \quad (3.2)$$

Sowohl bei einer Erhöhung der Anregungsleistung als auch der Temperatur wird eine Zunahme der Intensität aus Band-Band-Rekombinationen gegenüber der aus störstellenkorrelierten Emissionen erwartet. Im ersten Fall werden durch die höhere Rate photogenerierter Ladungsträger mögliche Rekombinationspfade über Störstellen innerhalb der Bandlücke abgesättigt, wodurch mehr freie Ladungsträger für direkte Band-Band-Rekombination zur Verfügung stehen. Im zweiten Fall führt die Ionisation der Störstellen ebenfalls zu einer Zunahme freier Ladungsträger in den Bändern.

## 3.3 Exzitonische Übergänge

### 3.3.1 Freie Exzitonen

Bei freien Exzitonen (FX) handelt es sich um e-h-Paare, die über die Coulombwechselwirkung einen gebundenen Zustand eingehen. Je nach räumlicher Ausdehnung der Exzitonen wird zwischen sogenannten Frenkel- und Wannier-Mott-Exzitonen unterschieden [100]. Frenkel-Exzitonen sind stark lokalisiert. Der Abstand zwischen Elektron und Loch liegt in der Größenordnung der Gitterkonstanten. Wannier-Mott-Exzitonen

besitzen größere Ausdehnungen im Bereich mehrerer Gitterkonstanten und sind typisch für Halbleiter mit überwiegend kovalentem Bindungsanteil und großem Realteil der dielektrischen Funktion, wie z. B. den ternären Chalkopyriten.

Die Bindungszustände des Wannier-Mott-Exzitons lassen sich in Analogie zum Wasserstoffatom beschreiben. Mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\omega)$  des Halbleiters und der reduzierten Masse der Elektronen und Löcher  $m_r = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$  ergibt sich für die Bindungsenergien

$$E_{FX} = \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 (4\pi \epsilon_0 \epsilon(\omega))^2 n^2} \quad (3.3)$$

(mit  $\hbar$ : Planck'sche Konstante,  $\epsilon_0$ : elektrische Feldkonstante und ganzzahligen  $n = 1, 2, 3, \dots$ ); damit folgt für die Energielage der Exzitonen im Lumineszenzspektrum

$$h\nu_{FX} = E_g - E_{FX} \quad (3.4)$$

Die Bindungsenergie der freien Exzitonen hängt im Wannier-Modell stark von der dielektrischen Funktion des betrachteten Halbleiters ab. Wird das Elektron im Coulombpotential des Lochs betrachtet, so wird die Bindungsenergie davon abhängen, wie stark das Gitter durch seine Polarisierbarkeit dieses Potential abschirmt. Bezüglich der Frage, ob die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(0)$  für den statischen oder  $\epsilon(\infty)$  für den hochfrequenten Fall in Gl. (3.3) eingeht, wird von Knox [100] folgendes Kriterium angegeben:

$\omega_0$  sei die Kreisfrequenz typischer Gitterschwingungen des Halbleiterkristalls,  $\omega$  die der Exzitonbewegung zugeordnete Kreisfrequenz

$$\omega = \frac{\hbar}{m_r a_{FX}^2} \quad (3.5)$$

mit dem effektiven Bohrradius des Exzitons  $a_{FX}$ . Im Fall  $\omega > \omega_0$  können die Atome des

Kristallgitters der Bewegung des Exzitons nicht folgen. Dann ist für die effektive Abschirmung die Dielektrizitätskonstante im hochfrequenten Grenzfall  $\epsilon(\infty)$  relevant. Im Fall  $\omega < \omega_0$  dagegen führt die Antwort des Gitters zu einem quasi-statischen Zustand, der mit  $\epsilon(0)$  beschrieben wird.

Gitterschwingungen in  $\text{CuGaSe}_2$  liegen im Bereich von typisch  $\omega_0 = 5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [101], [102]. Für alle bisher veröffentlichten Exzitonbindungsenergien (Abschnitt 2.2.3) ergeben sich Werte für  $\omega$ , die kleiner sind als  $\omega_0$ . In Falle des  $\text{CuGaSe}_2$  sollte daher die effektive Abschirmung des Coulombpotentials durch die statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(0)$  beschrieben werden. Die jüngste Arbeit zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten im Mischkristallsystem  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  einschließlich der beiden ternären Endverbindungen  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  stammt von Syrbu et al. [103]. Für die statische Dielektrizitätskonstante von  $\text{CuGaSe}_2$  wird dort ein Wert von  $\epsilon(0) = 11.0$  angegeben.

An dieser Stelle sei angemerkt, daß die auch in neuerer Literatur häufig im Zusammenhang mit  $\text{CuGaSe}_2$  zitierten Dielektrizitätskonstanten von 13.6 [104] und 13.7 [41] in den angegebenen Arbeiten nicht experimentell bestimmt wurden, sondern als Richtwerte – im Analogieschluß zu  $\text{CuInSe}_2$  – benutzt wurden.

Mit den Literaturdaten für die effektiven Massen  $m_h = 1.2 m_0$  [104],  $m_e = 0.14 m_0$  [105] und der statischen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon(0) = 11.0$  ergibt sich aus Gl. (3.3) als Abschätzung für die Bindungsenergie freier Exzitonen in  $\text{CuGaSe}_2$  ein Wert von  $E_{FX} = 14 \text{ meV}$ .

Den Gleichungen (3.3) und (3.4) zufolge wird eine Serie diskreter Zustände unterhalb der Bandlückenenergie erwartet. Wegen der raschen Abnahme der Intensität der Emis-

sionen aus angeregten Exzitonzuständen [106]

$$I_{FX,n} \propto n^{-3} \quad (3.6)$$

wird im Experiment meist nur das Exziton im Grundzustand ( $n = 1$ ) beobachtet.

### 3.3.2 Gebundene Exzitonen

Freie Exzitonen können sowohl mit neutralen als auch mit ionisierten Störstellen Komplexe bilden. Aufgrund der Lokalisierung an eine bestimmte Störstelle haben gebundene Exzitonen (BX) keine kinetische Energie und zeigen daher eine sehr schmale Linienform. Ihre Bindungsenergie hängt von der Ionisierungsenergie und dem Ladungszustand der Störstelle ab. Es wird zwischen Komplexen mit neutralen (Bezeichnungen:  $(D^0, X)$ ,  $(A^0, X)$ ) und ionisierten Donatoren und Akzeptoren ( $(D^+, X)$ ,  $(A^-, X)$ ) unterschieden. Für die Bindungsenergien  $E_{BX}$  an neutrale Störstellen gilt [97]

$$(D^0, X): E_{BX} = C_{D^0} E_D + E_{FX} \quad (3.7)$$

$$(A^0, X): E_{BX} = C_{A^0} E_A + E_{FX} \quad (3.8)$$

und für ionisierte Störstellen [97]

$$(D^+, X): E_{BX} = C_{D^+} E_D \quad (3.9)$$

$$(A^-, X): E_{BX} = C_{A^-} E_A \quad (3.10)$$

mit den Ionisierungsenergien der beteiligten Donatoren und Akzeptoren  $E_{D,A}$ . Die Konstanten  $C_{D,A^\pm}$  hängen vom Verhältnis der effektiven Massen von Elektron  $m_e$  und Loch  $m_h$  ab. Ihre Werte wurden für ionisierte Störstellen von Sharma [108] und für neutrale Störstellen von Atzmüller [107] berechnet. Die aus diesen Berechnungen folgenden Konstanten  $C_{D,A^\pm}$  für  $\text{CuGaSe}_2$  ( $m_e/m_h = 0.12$ , vgl. vorangegangener Abschnitt) sind in Tab. 3.1 angegeben. Der in den Gleichungen (3.9) und (3.10) fehlende Term  $E_{FX}$  spiegelt die Tatsache wider, daß im Falle

**Tab. 3.1:** Konstanten  $C_{D,A^\pm}$  zur Abschätzung der Bindungsenergien von Exziton-Komplexen für die verschiedenen Typen gebundener Exzitonen aus Berechnungen nach [107, 108].

BX, Typ	$(A^0, X)$	$(D^0, X)$	$(A^-, X)$	$(D^+, X)$
$C_{D,A^\pm}$	0.07	0.29	1.50	1.05

ionisierter Störstellen der Rekombinationspfad unter Bildung des entsprechenden neutralen Defekts ( $D^0$  bzw.  $A^0$ ) und des jeweiligen freien Ladungsträgers ( $h$  bzw.  $e$ ) energetisch günstiger ist als die Erhaltung des Elektron-Loch-Paares (siehe hierzu z. B. [97]).

Aus der Bindungsenergie der Exziton-Komplexe ergibt sich für die energetische Lage der BX-Lumineszenz

$$h\nu_{BX} = E_g - E_{BX}. \quad (3.11)$$

Gebundene Exzitonen treten im PL-Spektrum – um den Betrag der zusätzlichen Bindungsenergie an die Störstelle verschoben – unterhalb der Energie freier Exzitonen auf. Aus den experimentell bestimmten Werten für  $E_{BX}$  lassen sich somit aus den Gleichungen (3.7-3.10) Abschätzungen für die Ionisierungsenergien der beteiligten Defektniveaus angeben (Abschnitt 6.2.1).

Untersuchungen von Hopfield und Lévy-Leblond haben ergeben, daß  $(A^-, X)$ - und  $(D^+, X)$ -Komplexe nicht gleichzeitig in einem Halbleiter auftreten können [109]. Wenn das Verhältnis der effektiven Massen  $m_e/m_h$  Werte kleiner als 0.38 annimmt, bilden  $(D^+, X)$ -Komplexe stabile Zustände. Dieser Fall trifft für die meisten Halbleiter zu, so auch für  $\text{CuGaSe}_2$ .

### 3.4 Band-Störstellen-Übergänge

Die strahlende Rekombination eines freien Ladungsträgers mit einem an eine Störstelle gebundenen Ladungsträger wird als Band-Störstellen-Übergang (FB-Übergang für

engl.: free-to-bound) bezeichnet. Zwei Übergangstypen können dabei unterschieden werden: Leitungsband-Akzeptor-Übergang (Nomenklatur:  $(e, A^0)$ ) und Donator-Valenzband-Übergang ( $D^0, h$ ).

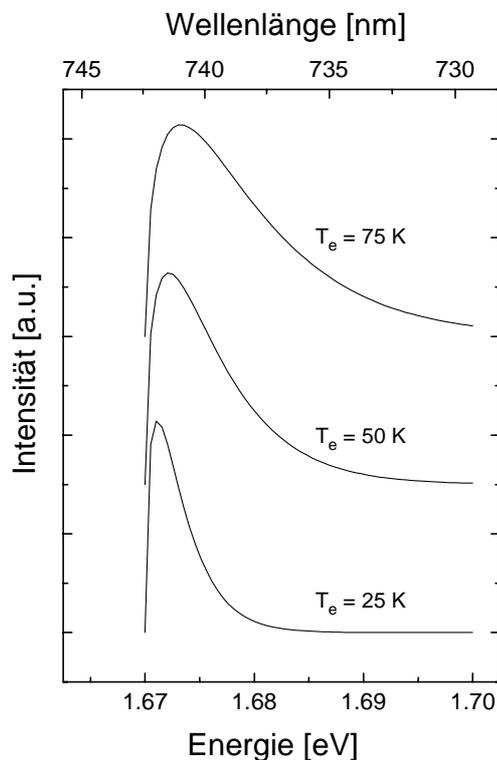
Die Beteiligung eines freien Ladungsträgers führt zu einer charakteristischen Linienform, die von Eagles [110] für den Fall eines  $(e, A^0)$ -Übergangs berechnet wurde. Die Behandlung der Akzeptoren erfolgte dabei in der Näherung wasserstoff-ähnlicher Zustände. Die Linienform und ihre Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur kann dann durch die Funktion

$$I(h\nu) \propto y^{1/2} e^{-y} \quad (3.12)$$

mit  $y = (h\nu - E_g + E_A) / kT$

beschrieben werden. Abb. 3.2 veranschaulicht das Temperaturverhalten der Linienform.

Der Exponentialterm spiegelt die thermische Verteilung der Elektronen im Leitungsband wider. Diese ist im Falle thermalisierter Lumineszenz bei niedriger Anregungsleistung in guter Näherung durch die Boltzmann-Verteilung gegeben. Der Wurzelterm beschreibt näherungsweise den Verlauf der Zustandsdichte. Die Übereinstimmung zwischen Gl. (3.12) und der im Experiment bestimmten Linienform ist für die Flanke höherer Energien meist sehr gut. Als Folge der Verbreiterung der gemessenen FB-Emissionen gegenüber der theoretischen Halbwertsbreite, die in der Größenordnung von  $kT$  liegt, zeigt sich auf der Niederenergieflanke eine deutlichere Abweichung (vgl. hierzu Abschnitt 6.4.1.2). Anpassungen nach Gl. (3.12) für FB-Übergänge in GaAs [111] bestätigen die beschriebenen Tendenzen. Die Stärke dieser Anpassung ist daher in der Wiedergabe der thermischen Verteilung der freien Ladungsträger zu sehen, welche den Verlauf der Flanke höherer Energien bestimmt.



**Abb. 3.2:** Simulation der Linienformen von  $(e, A^0)$ -Übergängen nach Gl. (3.12) für drei verschiedene Temperaturen  $T_e$  mit  $E_g = 1.73$  eV und  $E_A = 60$  meV.

Bei hohen Anregungsleistungsdichten können, wenn Störstellendichte und Temperatur niedrig genug sind, Elektron-Elektron- bzw. Loch-Loch-Stöße gegenüber Stößen mit Störstellen und Gitterschwingungen überwiegen. Nur letztere führen jedoch zu einer Abfuhr von Energie aus dem System photogenerierter Ladungsträger. Daher werden in Hochanregung Elektronentemperaturen bestimmt, die höher sind als die Gittertemperatur. Der Parameter  $T_e$  aus der Anpassung nach Gl. (3.12) ist dann größer als die PL-Meßtemperatur [112,113].

Für die Energielage des FB-Übergangs ergibt sich

$$h\nu_{FB} = E_g - E_A + kT, \quad (3.13)$$

wobei der Term  $kT$  unter der Annahme gilt, daß sich die Elektronen vor der Rekomb-

bination im Gleichgewicht mit dem Gitter befinden [114].

Entsprechende Überlegungen sind in analoger Weise auch für  $(D^0, h)$ -Übergänge gültig [97].

### 3.5 Donator-Akzeptor-Paar-Übergang (DAP)

In Halbleitern, die sowohl Donatoren als auch Akzeptoren enthalten, können strahlende Übergänge zwischen donatorgebundenen Elektronen und akzeptorgebundenen Löchern stattfinden. Folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht die Anfangs- und Endzustände:



Der Übergang von Paaren neutraler Donatoren und Akzeptoren in den  $(D^+, A^-)$ -Grundzustand hinterläßt einen gebundenen Zustand des DA-Paares. Die Bindungsenergie ist durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen positiv geladenem Donator und negativ geladenem Akzeptor gegeben. Die Energieerhaltung erfordert daher eine Erhöhung der Photonenenergie um den Betrag dieser Coulombenergie. In einem Medium mit statischer Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(0)$  gilt dann für ein Paar mit Paarabstand  $r$  folgender Coulombterm:

$$E_C = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon(0) r} . \quad (3.15)$$

Der Term  $E_C$  gilt in dieser Form im Rahmen der Effektive-Masse-Theorie, in der der Halbleiter als kontinuierliches Medium behandelt wird, dessen Polarisation die Coulomb-Wechselwirkung schwächt (zur Abschätzung der Größenordnung von  $E_C$  vgl. Abschnitt 6.4.2).

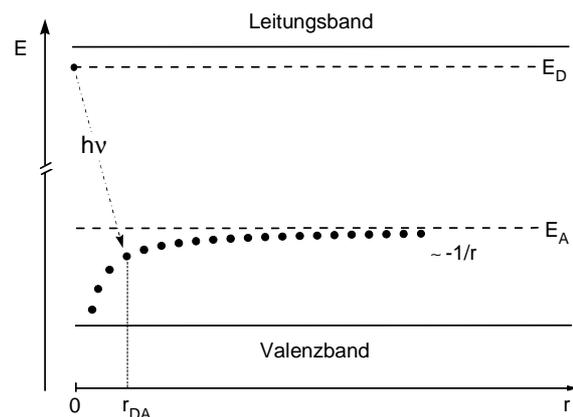
Die Photonenenergie beträgt damit [115]

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + E_C . \quad (3.16)$$

Abb. 3.3 veranschaulicht die energetischen Verhältnisse.

Der Paarabstand  $r$  ist durch die Kristallstruktur und die Gitterkonstanten festgelegt. Demnach kann  $r$  nur diskrete Werte annehmen. Die DAP-Übergänge sollten im Emissionsspektrum als Serie von Linien in Erscheinung treten, die für größer werdende Abstände zur Energie  $E_g - (E_D + E_A)$  hin konvergieren. Linienspektren sind jedoch in der Regel nur für kleine  $r$  ( $< 40 \text{ \AA}$ ) beobachtbar [98]. Im Falle größerer Paarabstände kommt es durch eine Überlagerung der Linien zu breiteren Emissionsbanden.

Die Modellierung der Linienformen von DAP-Spektren erfordert die Kenntnis der Verteilung angeregter (= neutraler) Donatoren und Akzeptoren im Kristall. Diese wiederum hängt von den jeweiligen Konzentrationen ab und von der Frage, ob die Störstellen statistisch verteilt sind oder ob es zu einer bevorzugten Paarbildung kommen kann [99]. Außerdem ist die Leistungsdichte der Anregung bzw. die Dichte photogenerierter Ladungsträger zu berücksichtigen. Theoretische Berechnungen zur Intensitäts-



**Abb. 3.3:** Darstellung des Coulombterms beim Prozeß  $(D^0, A^0) \rightarrow (D^+, A^-)$  mit Paarabstand  $r_{DA}$  im Bänderschema.  $E_C$  nach Gl. (3.15) ergibt sich aus dem energetischen Abstand vom isolierten Akzeptorniveau  $E_A$  zur Hyperbel. Diese setzt sich aus einzelnen Punkten zusammen, da für  $r_{DA}$  im Kristallgitter nur diskrete Werte möglich sind.

verteilung von DAP-Übergängen wurden z. B. von Thomas [115] und Colbow [116] durchgeführt.

### 3.6 Quasi-DAP-Rekombination: Modell der Potentialfluktuationen

Der im vorangegangenen Abschnitt diskutierte DAP-Rekombinationsmechanismus setzt niedrige Konzentrationen von Donatoren und Akzeptoren voraus, wobei ein Defekttyp deutlich überwiegt, also  $N_A \gg N_D$  oder  $N_D \gg N_A$  [115]. Ein Halbleiter gilt als niedrigdotiert, wenn die Störstellendichte  $N$  und die typische Ausdehnung  $a$  ihrer Wellenfunktion folgender Beziehung genügt

$$Na^3 \ll 1. \quad (3.17)$$

Der Überlapp der Wellenfunktionen benachbarter Störstellen ist dann klein, so daß diese als diskrete, lokalisierte Zustände beschrieben werden können.

Im Fall niedriger Dotierung und geringer Kompensation ( $K = N_D/N_A \ll 1$  für p-Halbleiter) ist also die im vorangegangenen Kapitel 3.5 skizzierte Standardtheorie für DAP-Rekombination gültig; die optischen Übergänge zwischen Donatoren und Akzeptoren können dann im klassischen Bändermodell nach Abb. 3.4 a beschrieben werden. Dies ist für hochkompensierte Halbleiter in Verbindung mit einem hohen Dotierniveau nicht mehr möglich. Für einen p-leitenden Kristall werden bei niedrigen Temperaturen alle Donatoren positiv geladen sein, also ihr Elektron an einen Akzeptor abgegeben haben. Die Konzentration  $N_D^+$  der positiven Donatorrümpfe ist also gleich  $N_D$ . In der Folge sind  $N_D$  Akzeptoren negativ geladen, d. h. es gilt  $N_A^- = N_D^+ = N_D$  und die verbleibenden  $N_A - N_D$  Akzeptoren sind im neutralen Zustand, d. h. tragen ihr Loch noch und können zur p-Leitfähigkeit beitragen. Da die Verteilung der Störstellenpositionen im

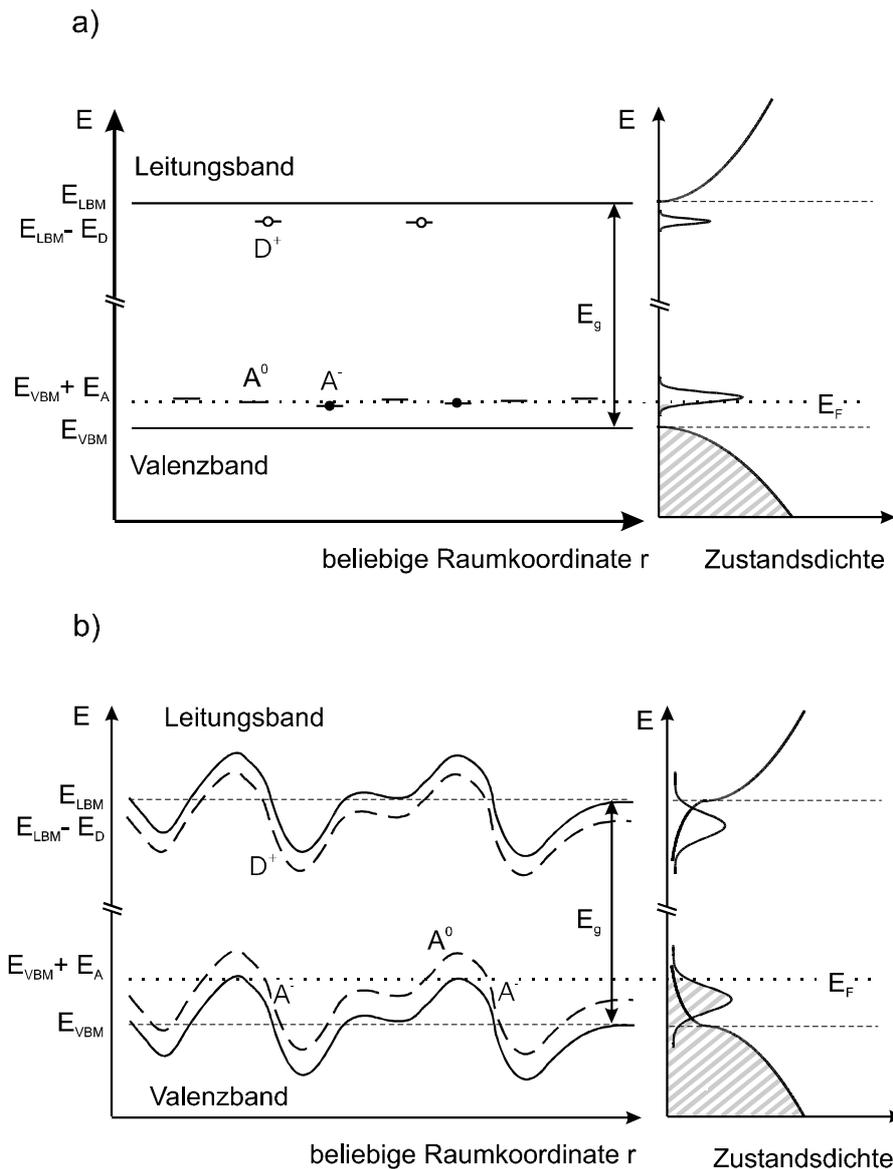
Ortsraum statistisch unabhängig, also poissonverteilt erfolgt, gibt es Orte erhöhter Konzentrationen von geladenen Störstellen und damit Fluktuationen der Ladungsdichte verbunden mit einem ortsabhängigen elektrostatischen Potential.

In schwach kompensierten Halbleitern stehen genügend Majoritätsladungsträger zur Verfügung, um diese Potentialfluktuationen abzuschirmen. In diesem Fall ist es noch gerechtfertigt, von einem ungestörten Verlauf der Leitungs- und Valenzbandkanten ( $E_{LBM}$  bzw.  $E_{VBM}$ ) relativ zum Fermi-niveau auszugehen. Bei hochkompensierten Halbleitern dagegen ist die Anzahl der Majoritäten stark reduziert. Die unabgeschirmten elektrostatischen Potentiale geladener Störstellen führen dann zu einer Störung der Bandstruktur. Für räumlich großskalige Variationen dieses Potentials über viele Gitterperioden hinweg ergibt sich ein konstanter Energiebetrag, der zu den Bänderlösungen der Schrödingergleichung für den periodischen Festkörper hinzuaddiert wird. Diese Situation ist in Abb. 3.4 b dargestellt: Unter Erhaltung der relativen Energieabstände kommt es zur Ausbildung von lokalen Bandverbiegungen durch Potentialfluktuationen. Dabei entstehen die dargestellten Minima der Bandstruktur an Orten mit einem Überschuß an positiv geladenen Donatorrümpfen, da diese Raumgebiete auf Elektronen attraktiv wirken. Entsprechendes gilt für die lokalen Maxima, an denen ein Überschuß an negativ geladenen Akzeptoren repulsiv auf Elektronen wirkt. Das schematische Bänderdiagramm in Abb. 3.4 b beschränkt sich auf die Darstellung der hohen Defektdichte von Donatoren und Akzeptoren (gestrichelte Niveaulinie) und die Potentialfluktuationen; deren eigentliche Ursache, also die Dichteschwankungen der geladenen Störstellen sind der Übersichtlichkeit wegen nicht explizit dargestellt.

Erste quantitative Beschreibungen der Potentialfluktuationen und deren Einfluß auf Bänder und Defektniveaus in kompensierten Halbleitern wurden von Kane [117] und Morgan [118] durchgeführt. Die folgenden Grundlagen beziehen sich auf ein von Shklovskii und Efros in [119,120] beschrie-

benes Modell.

Ausgangspunkt sei ein p-Halbleiter mit der Störstellenkonzentration  $N_A + N_D$  und der Löcherkonzentration  $p = N_A - N_D$ . Bei  $p$  muß es sich hier nicht um die Konzentration freier Löcher handeln, da die folgenden Zusammenhänge zunächst nur für  $T \rightarrow 0$  K gültig



**Abb. 3.4:** Bandschema und Zustandsdichte für a) einen niedrigdotierten und schwach kompensierten sowie b) einen hochdotierten und stark kompensierten p-Halbleiter. a) Störstellenzustände sind lokalisiert und durch einfache Niveaustiche dargestellt. Geladene Donatorzustände tragen eine positive Ladung, dargestellt durch einen offenen Kreis (Loch) auf dem Niveaustich; geladene Akzeptoren eine negative Ladung (Elektron = gefüllter Kreis). b) Im Falle des hochkompensierten Halbleiters ist die Bandstruktur durch die Anwesenheit vieler unabgeschirmter geladener Defekte gestört. Das Fermi-niveau  $E_F$  liegt weiter zur Bandlückenmitte hin verschoben.

sind. Die Konzentration geladener Störstellen beträgt  $N_c = N_A^- + N_D^+$ . In einem Volumen der Größe  $R^3$  befinden sich somit im Mittel  $N_c R^3$  geladene Störstellen. Die mittlere Fluktuation im selben Volumen beträgt unter der Annahme einer Poisson-Statistik  $(N_c R^3)^{1/2}$ . Im un abgeschirmten Fall wird dadurch ein Potential der Größe

$$\gamma(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon(0)R} (N_c R^3)^{1/2} \quad (3.18)$$

verursacht. Bei konstanter Störstellenkonzentration hängt  $\gamma$  nur von der Größe des betrachteten Volumens und von der Dielektrizitätskonstanten ab.

Der Ausdruck (3.18) divergiert für  $R \rightarrow \infty$ . Aufgrund der Abschirmung durch den Überschuss an Löchern gibt es jedoch eine maximale Reichweite der fluktuierenden Potentiale  $R_s$ , unabhängig davon wie gering dieser Überschuss auch sein mag. Eine Abschirmung im Außenraum  $R > R_s$  erfolgt, sobald die Anzahl der Löcher  $pR^3$  im Volumen  $R^3$  so groß wird wie die mittlere Fluktuation der Anzahl geladener Störstellen in diesem Volumen, also  $(N_c R^3)^{1/2}$ .  $R_s$  wird somit festgelegt durch den Zusammenhang [121]

$$pR_s^3 = (N_c R_s^3)^{1/2} \quad (3.19)$$

also

$$R_s = \frac{N_c^{1/3}}{p^{2/3}}. \quad (3.20)$$

Fluktuationen der Ausdehnung  $R > R_s$  werden von Überschussladungsträgern abgeschirmt, solche mit  $R < R_s$  nicht. Die Amplitude der Potentialänderungen ist daher durch Fluktuationen auf Längenskalen von  $R_s$  gegeben. Aus Gl. (3.18) folgt durch Einsetzen von Gl. (3.20)

$$\gamma(R_s) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon(0)} \frac{N_c^{2/3}}{p^{1/3}}. \quad (3.21)$$

Die hier eingeführten Gleichungen (3.18 - 3.21) sind nach Shklovskii und Efros für kompensierte Halbleiter gültig, die sowohl stark ( $N_A^3 \gg 1$ ) als auch schwach ( $N_A^3 \ll 1$ ) dotiert sein können.

Die in dieser Arbeit beobachteten optischen Übergänge von  $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ -Epitaxieschichten mit Ga-reichen Kompositionen ( $\text{Cu}/\text{Ga} < 1$ ) zeigen temperatur- und leistungsabhängige Merkmale, die im Widerspruch zur Standard-DAP-Theorie (Kapitel 3.5 und Zitate dort) stehen. Wie in Kapitel 6.5 gezeigt wird, können die beobachteten Emissionsbanden im Rahmen des hier skizzierten Modells beschrieben werden.

### 3.7 Experimentelle Unterscheidung der Übergangstypen

Die bisher beschriebenen Eigenschaften der verschiedenen strahlenden Rekombinationsmechanismen können erste wichtige Anhaltspunkte liefern, die in PL-Spektren auftretenden Emissionen zu identifizieren. Aus ihren energetischen Lagen bezüglich der Bandlücke des untersuchten Halbleiters und der Linienbreiten lassen sich in der Regel bereits eindeutig exzitonische (FX, BX) von störstellenkorrelierten Übergängen unterscheiden. Für eine genaue Identifizierung werden zusätzlich Informationen aus temperatur- und anregungsleistungsabhängigen PL-Untersuchungen hinzugezogen. Im folgenden sollen die verschiedenen Übergangstypen unter diesen beiden Gesichtspunkten kurz vergleichend diskutiert werden.

#### 3.7.1 Variation der Anregungsleistung

Die im folgenden beschriebenen Merkmale sind für mittlere Anregungsleistungsdichten  $p_{\text{exc}}$  im Bereich zwischen  $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$  und

1 W/cm<sup>2</sup> gültig. Bezüglich der gemessenen Photonenenergie der einzelnen Übergangsmechanismen als Funktion der Anregungsleistung zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen DAP-Emissionen und den anderen Übergangstypen.

Die Anfangszustände für DAP-Übergänge sind, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, neutrale Donatoren und Akzeptoren (D<sup>0</sup>, A<sup>0</sup>). Im Falle niedriger Anregung ist nur ein geringer Bruchteil der Donatoren und Akzeptoren im neutralen Zustand, so daß der mittlere Abstand zwischen rekombinierenden DAPaaren groß ist. Bei hoher Laserleistung P<sub>exc</sub> sind im Grenzfall der Sättigung alle Donatoren und Akzeptoren angeregt, so daß nah benachbarte Paare zum Emissionsspektrum beitragen. Als charakteristisches Merkmal von DAP-Übergängen wird daher – aufgrund des Coulombterms in Gl. (3.16) – eine Verschiebung in Richtung höherer Energien (= Blauverschiebung) des Emissionsmaximums mit steigender Anregungsleistung beobachtet. Die Energielage von DAP-Emissionen in (teil-)kompensierten Halbleitern verhält sich in erster Näherung gemäß [98]

$$h\nu_{\text{DA}}(P_{\text{exc}}) = h\nu_{\text{DA}}(P_0) + \beta \log_{10}(P_{\text{exc}}/P_0) \quad (3.22)$$

mit  $h\nu_{\text{DA}}(P_0)$ : Energielage des DAP-Übergangs bei Anregungsleistung  $P_0$ ;  $\beta$ : Energieverschiebung pro Dekade der Leistungsänderung  $\Delta p_{\text{exc}}$ . Typische Werte für  $\beta$  liegen im Bereich einiger meV pro Dekade, wie z. B. bei GaAs: 1 meV/Dekade [122] oder ZnSe: 3.5 meV/Dekade [123].

Im Falle exzitonischer Lumineszenz (FX, BX) und bei Band-Störstellen-Übergängen (FB) wird dagegen keine Abhängigkeit der Photonenenergie von der Anregungsleistung festgestellt [111,124].

Das Verhalten der PL-Intensitäten der verschiedenen Übergangstypen als Funktion der

Anregungsleistung läßt sich allgemein in der Form

$$I \propto P_{\text{exc}}^k \quad (3.23)$$

angeben. Die experimentell aus leistungsabhängigen PL-Untersuchungen ermittelten Werte für  $k$  liegen für DAP- und FB-Übergänge bei  $k \leq 1$  und für exzitonische Übergänge im Bereich  $1 < k < 2$  [125].

Exzitonische Lumineszenz zeigt somit eine stärkere Abhängigkeit von der Anregungsleistung als störstellenkorrelierte Lumineszenz. Eine superlineare Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsleistung wird daher als Hinweis auf Übergänge exzitonischen Ursprungs interpretiert [126].

Die Ursachen für dieses superlineare Verhalten werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Als möglicher Grund wird ein Modell für die Bildung von Exzitonen aus freien Elektronen und Löchern vorgeschlagen [126]. Dabei ist die Bildungsrate für diesen Prozeß dem Produkt der Elektronen- und Löcherkonzentrationen proportional. Die PL-Intensität exzitonischer Übergänge sollte demnach quadratisch von der Anregungsleistung abhängen. Wird eine Energie des anregenden Lasers einige meV oberhalb  $h\nu_{\text{FX}}$  (aber knapp unterhalb der Bandlücke  $E_g$ ) gewählt, sollte sich eine lineare Abhängigkeit zwischen PL-Intensität und Anregungsleistung ergeben. Im Gegensatz zur Anregung oberhalb  $E_g$  kann bei dieser resonanten Anregung der Elektron-Loch-Paare der Bildungsmechanismus aus freien Ladungsträgern umgangen werden. Dies konnte experimentell bestätigt werden [126].

Offen blieb jedoch zunächst die Frage, warum für Anregung oberhalb  $E_g$  meist Werte für  $k < 2$  gemessen wurden. Schmidt et al. [125] konnten mit Hilfe einer Modellrechnung zeigen, daß für ein Verständnis der experimentell bestimmten Werte von  $k$  für exzitonische Übergänge alle im Halb-

leiter möglichen konkurrierenden Rekombinationspfade berücksichtigt werden müssen. So wurde gezeigt, daß je nachdem, welcher Übergangsmechanismus im untersuchten Halbleiter dominiert,  $k$  für die exzitonsche Lumineszenz Werte zwischen 1 und 2 annehmen kann. Im Falle dominierender Emissionen an der Bandkante ergibt sich  $k = 1$ ; für Halbleiter, deren Photolumineszenz von Störstellen bestimmt wird,  $k = 2$ .

In diesem Modell führt somit nicht die Bildung von Exzitonen aus freien Ladungsträgern zu dem beobachteten superlinearen Verhalten, sondern die Konkurrenz zwischen den verschiedenen Rekombinationspfaden [125].

### 3.7.2 Variation der Temperatur

Freie und gebundene Exzitonen werden im allgemeinen nur bei tiefen Temperaturen beobachtet. Eine Temperaturerhöhung führt zunächst zu einer sehr raschen Intensitätsabnahme („thermischen Löschen“) der BX-Emissionen, da die zusätzliche Lokalisierungsenergie durch die Bindung an die beteiligte Störstelle meist sehr niedrig ist (Größenordnung meV, vgl. hierzu Kapitel 6.2.1 und 6.3). Die Lumineszenz aus dem Zerfall freier Exzitonen erfährt mit steigender Temperatur durch Zunahme der Wechselwirkung mit Phononen eine charakteristische Verbreiterung, bis schließlich durch thermische Dissoziation freie Ladungsträger entstehen. Die Energielage  $h\nu_{FX}$  folgt dabei dem Temperaturverhalten der Bandlücke  $E_g(T)$ , d. h. es kommt im allgemeinen zu einer Rotverschiebung durch die Verringerung der Bandlückenenergie mit steigender Temperatur. Über ein hiervon abweichendes Verhalten wird für einige I-III-VI<sub>2</sub>-Verbindungen berichtet, darunter auch CuGaSe<sub>2</sub> [72]. Ausgehend von tiefen Temperaturen wird eine Zunahme der Band-

lückenenergie mit steigender Temperatur beobachtet. Erst bei Temperaturen oberhalb etwa 100 K setzt die erwartete Bandlückenabnahme ein. Untersuchungen zur  $E_g(T)$ -Anomalie in CuGaSe<sub>2</sub> sind Gegenstand von Kapitel 6.3.

Band-Störstellen-Übergänge zeigen, wie bereits in Kapitel 3.4 dargestellt, eine charakteristische Temperaturabhängigkeit der Linienform und Energielage, die auf die Beteiligung freier Ladungsträger an diesem strahlenden Rekombinationsmechanismus zurückzuführen ist. Die Hochenergieflanke der Emission verändert sich entsprechend der thermischen Verteilung der freien Ladungsträger in den Bändern und es kommt zu einer Temperaturverbreiterung der Linie (Abb. 3.2). Die Übergangsenergie nimmt mit steigender Temperatur etwa mit  $kT$  zu.

DAP-Übergänge zeigen demgegenüber kaum veränderte Halbwertsbreiten bei Temperaturzunahme [127]. Die Linienlage  $h\nu_{DA}$  verschiebt sich jedoch etwas zu höheren Energien. Dies kann wie folgt erklärt werden: Die Übergangswahrscheinlichkeit nimmt nach dem Standardmodell für DAP-Übergänge exponentiell mit dem Paarabstand ab [115]

$$W(r) \propto \exp(-2r / a_{\text{eff}}). \quad (3.24)$$

Darin bezeichnet  $a_{\text{eff}}$  den effektiven Bohrradius der flacheren der beiden beteiligten Störstellen. Mit zunehmender Temperatur kann es für Paare mit großen Paarabständen (also größeren Lebensdauern) vermehrt zu einer thermischen Ionisation der Störstellen kommen, bevor die Rekombination stattfindet. Somit erhöht sich mit steigender Temperatur die Wahrscheinlichkeit für Übergänge zwischen näher benachbarten DA-Paaren, was nach Gl. (3.16) zu einer Blauverschiebung der Emissionsbande führt.