

# Kapitel 4

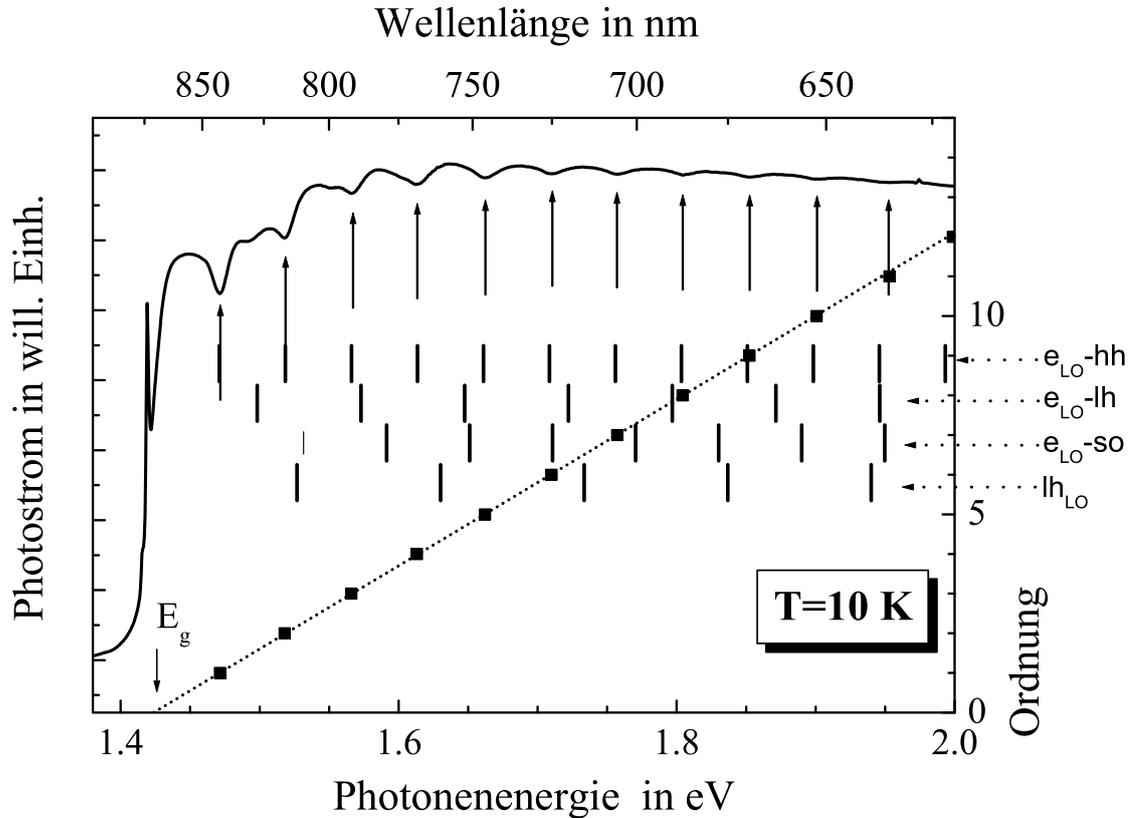
## Experimentelle Ergebnisse

*In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Im ersten Abschnitt werden die Photostromspektren und die LO-Kaskade beschrieben, danach wird auf die Entwicklung der Photostromspektren bei steigender Temperatur eingegangen, und mögliche Endniveaus der LO-Kaskade werden diskutiert. Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit der strahlenden Rekombination, um mögliche Einfangniveaus der LO-Kaskade zu identifizieren. Hierzu wird die Lumineszenz aus der Annihilation von Exzitonen sowie die bandkantennahen Lumineszenz unter Beteiligung von Störstellen untersucht. Zum Abschluss werden die Ergebnisse unter dem Gesichtspunkt der Photostrommessung diskutiert.*

### 4.1 Untersuchung des Photostroms bei tiefen Temperaturen

#### 4.1.1 Minima im Photostromspektrum

Ein typisches Photostromspektrum des InP:Zn/SnO<sub>2</sub>:F-Heterokontaktes bei tiefen Temperaturen ist in Abb. 4.1 für  $T = 10$  K dargestellt. Es zeigt einen steilen Anstieg des Photostroms für Anregungsenergien in der Nähe der Bandlücke. Unterhalb der Bandkante sind bei 1,4191 eV eine scharfe Spitze und bei 1,4155 eV eine flache Schulter zu erkennen. Die Spitze liegt bei der Lumineszenzenergie des freien Exzitons, die Schulter bei der Energie der  $A^0X$ -Lumineszenz. Sie resultieren aus der direkten Erzeugung freier Exzitonen bzw. akzeptorgebundener Exzitonen und der Entstehung von freien Ladungsträgern bei deren Dissoziation [73]. Bei Anregungsenergien oberhalb der Bandkante treten im Photostrom periodische Minima mit einem konstanten energetischen Abstand von ca. 48 meV auf. Die Tiefe dieser Minima nimmt mit zunehmender Anregungsenergie ab, ist aber noch bei Pho-



**Abbildung 4.1:** Darstellung des Photostromspektrums bei  $T = 10$  K mit einer Anregungsintensität  $I_{exc} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die Quadrate geben die energetische Lage der Photostromminima gegen die Ordnung der Minima wider. Die senkrechten Linien zeigen die Energien, an denen die Resonanzbedingung entsprechend der beteiligten Bänder erfüllt ist.

tonenenergien oberhalb von 2 eV zu erkennen.

Die energetische Lage der Minima-Serie lässt sich mit einer linearen Relation beschreiben:

$$h\nu = E_0 + n \cdot \hbar\omega_0 \left[ 1 + \frac{m_e^*}{m_h^*} \right] \quad (4.1)$$

$E_0$  ist das niederenergetische *Endniveau* der Serie, wie im Weiteren erläutert wird.  $\hbar\omega_0$  ist die Eigenenergie des LO-Phonons.  $n$  beschreibt die Ordnung des Minimums und  $m_e^*$  bzw.  $m_h^*$  die effektive Masse des Elektrons bzw. des Lochs am  $\Gamma$ -Punkt. Das Verhältnis  $(1 + \frac{m_e^*}{m_h^*})$  bestimmt die Aufteilung der Überschussenergie  $(h\nu - E_g)$  des Photons in die kinetische Energie des Elektrons und des Lochs. Eine Anpassung der energetischen Lage der Minima nach Gl. (4.1) liefert für die 0. Ordnung eine Energie  $E_0 = 1,4236 \pm 0,0004 \text{ eV}$ , die exakt

der Bandlücke  $E_g$  entspricht [74].\* Aus der Steigung der Geraden ( $47,6 \pm 0,1$  meV) ergibt sich mit  $\hbar\omega_0 = 43,3$  meV ein Verhältnis der effektiven Massen von  $m_e^*/m_h^* = 0,099$ . Bei einer effektiven Elektronenmasse von  $m_e^* = 0,0795 m_0$  erhält man für das Loch eine effektive Masse von  $m_h^* = 0,80 m_0$ . Dies stimmt gut mit der über die  $\mathbf{k}$ -Richtungen gemittelten Masse  $m_{hh}^* = 0,83 m_0$  für das schwere Loch am  $\Gamma$ -Punkt überein [59]. Demnach treten Minima auf, wenn die kinetische Energie der angeregten Elektronen ein ganzzahliges Vielfaches der Eigenenergie  $\hbar\omega_0$  des LO-Phonons erreicht. Im Valenzband bleibt ein schweres Loch zurück.

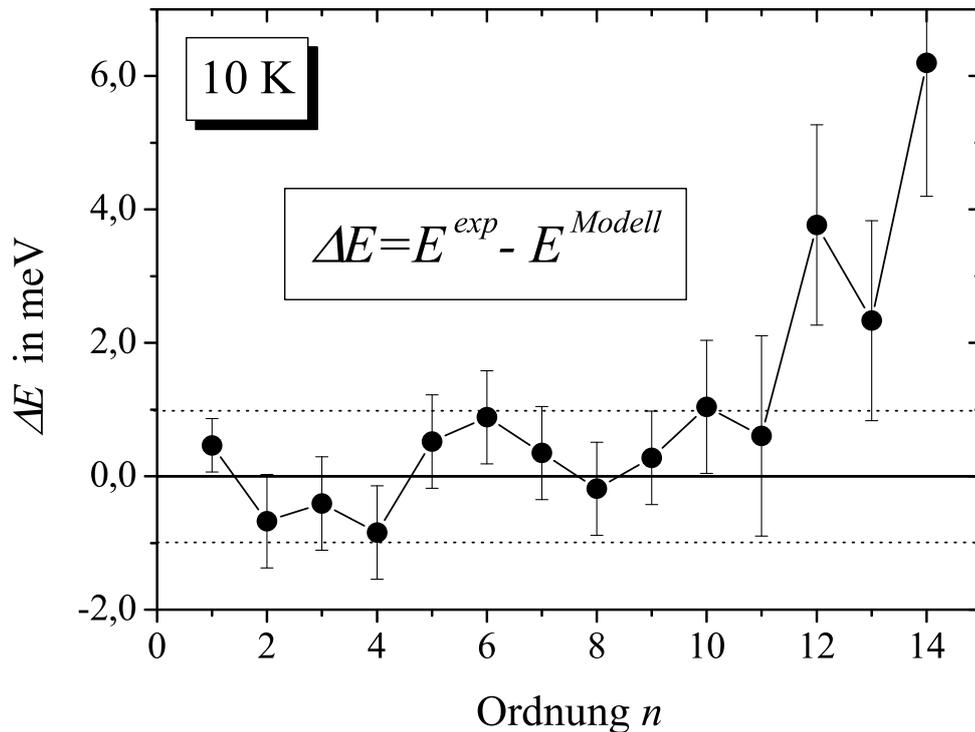
Unter der Annahme von parabolischen Bändern lassen sich die Photonenenergien  $E_n^{Modell}$  berechnen, an denen die kinetische Energie der Elektronen ein ganzzahliges Vielfaches der LO-Phononenenergie beträgt. Beim Valenzband wird hierbei das schwere-Loch-Band (hh), das leichte-Loch-Band (lh) und das split-off-Band (so) unterschieden. Die effektive Masse des Lochs beträgt für das schwere-Loch-Band  $m_{hh}^* = 0,83 m_0$ , für das leichte-Loch-Band  $m_{lh}^* = 0,11 m_0$  und für das split-off-Band  $m_{so}^* = 0,12 m_0$ . Die resultierenden Energien sind in Abb. 4.1 eingezeichnet. Die energetischen Lagen der Minima im Photostrom stimmen gut mit der berechneten Serie für die schweren Löcher überein. Für die Serie mit leichten Löchern lässt sich im Photostromspektrum nur das erste Minimum bei 1,493 eV finden. Aus der Differenz zur Bandkante von  $69,4 \pm 1$  meV ergibt sich ein Massenverhältnis  $m_e^*/m_{lh}^* = 0,60$  und daraus eine effektive Masse für das leichte Loch von  $m_{lh}^* = 0,13 \pm 0,01 m_0$ . Dies stimmt gut mit dem Literaturwert von  $0,11 m_0$  überein [74]. Eine Absenkung des Photostroms aufgrund der Serie aus dem split-off-Band ist nicht zu erkennen.

Eine analoge Serie ist auch für Löcher möglich. Die Anregungsenergien, bei denen die kinetische Energie der leichten Löcher ein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar\omega_0$  erreicht, sind in Abb. 4.1 unter „ $lh_{LO}$ “ eingezeichnet. Diese energetischen Lagen spiegeln sich aber nicht im Spektrum wider. Gleiches gilt für die schweren Löcher (nicht eingezeichnet).

Abb. 4.2 zeigt die Differenz  $\Delta E = E_n^{exp} - E_n^{Modell}$  zwischen der energetischen Lage der Minima im gemessenen Photostromspektrum  $E_n^{exp}$  und den berechneten Lagen  $E_n^{Modell}$  an Hand des sphärisch-parabolischen Bändermodells. Bis zur 9. Ordnung unterscheiden sich diese beiden Energien um weniger als 1 meV. Aufgrund der Schärfe der Minima sind bis zu dieser Ordnung auch die experimentellen Ablesefehler kleiner als  $\pm 1$  meV. Für höhere Anregungsenergien werden die Minima flacher, und der Ablesefehler in der Energie der Minima wird größer. Trotz dieser Zunahme kann eine signifikante Abweichung zwischen den experimentellen und theoretischen Energien für Ordnungen  $n > 9$  festgestellt werden. Abb. 4.2 erlaubt deshalb eine Abschätzung des Bereichs, in dem die Leitungsbandstruktur von InP mit einem sphärisch-parabolischen Band beschrieben werden kann. Diese Näherung gilt für das Leitungsband bis zu Energien von  $9 \cdot 43,3$  meV = 390 meV. Das entspricht Wellenzahlen von  $k < 8,5 \cdot 10^6$  cm<sup>-1</sup>. Ähnliches ist bei hochreinem GaAs beobachtet worden [21].

Untersuchungen zur intrinsischen Photoleitfähigkeit in III-V-Halbleitern bei He-Temperatur

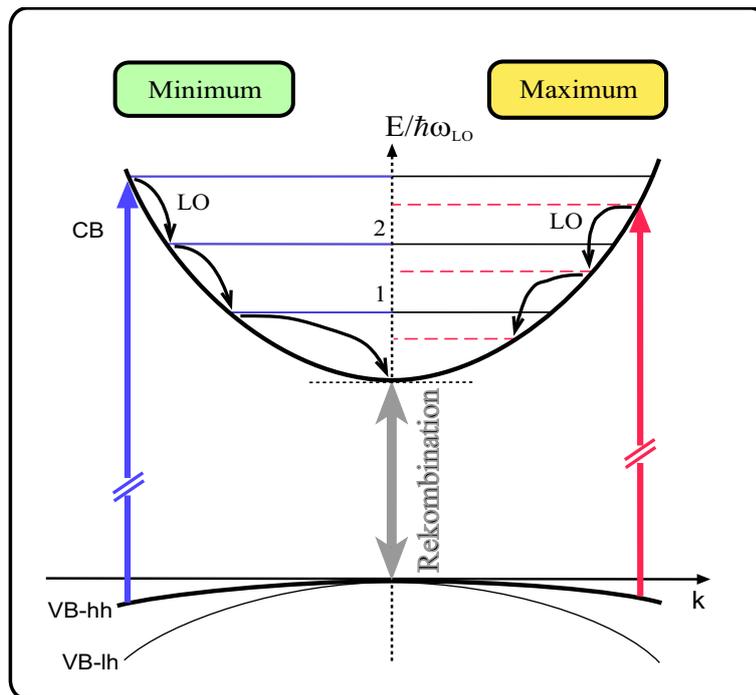
\*In Anhang C sind die Materialparameter von InP mit Zitaten zusammengefasst



**Abbildung 4.2:** Vergleich der energetischen Lage der Minima mit der Resonanzenergie einer sphärisch-parabolischen Bandstruktur.

zeigen vergleichbare Strukturen [21, 75–78]. Habegger et al. [75] beobachteten erstmals bei GaSb und InSb eine sogenannte „oszillatorische Photoleitfähigkeit“ und erklärten diese mit der kaskadenartigen Emission von LO-Phononen. Diese Beschreibung der Photoleitfähigkeit kann in wesentlichen Zügen auf die Effekte im Photostrom dieser Arbeit übertragen werden (Abb. 4.3).

Hoch ins Leitungsband angeregte Elektronen, die noch nicht in Nachbartäler streuen können, relaxieren bei He-Temperatur im Wesentlichen durch sukzessive Emission von LO-Phononen, bei der sie die Eigenenergie  $\hbar\omega_0$  der LO-Phononen abgeben. Dieser LO-Streuprozess ist mit Streuzeiten von ca. 135 fs [31] bei tiefen Temperaturen und geringen Anregungsdichten deutlich schneller als alle anderen möglichen, inelastischen Relaxationskanäle. Dadurch verringert sich die kinetische Energie der hochangeregten Elektronen nach sehr kurzer Zeit und liegt letztendlich unterhalb der Eigenenergie  $\hbar\omega_0$  des LO-Phonons. Die Emission eines weiteren LO-Phonons ist dann nicht mehr möglich. Erfolgt der letzte LO-Streuprozess zum Leitungsbandminimum (linke Seite in Abb. 4.3), verbleibt den Elektronen eine kinetische Energie  $E_{kin} \approx 0$  meV. Wie in Kap. 2.3.1 gezeigt wurde, ist die Rekombinationsrate abhängig von



**Abbildung 4.3:** Schema zur Relaxation der Elektronen entlang der LO-Kaskade und deren Relation zum Photostromspektrum.

der kinetischen Energie der Elektronen. Für diese niedrigerenergetischen Elektronen ist sie sehr hoch. Dadurch ist deren Dichte relativ zu der Elektronendichte bei anderen Energien reduziert. Gleichzeitig ist die Geschwindigkeit  $v \approx 0$  dieser Elektronen gering. Das kann zur Folge haben, dass Elektronen, die tief im Halbleitervolumen erzeugt werden, innerhalb ihrer Lebensdauer den Kontakt nicht erreichen. Beide Effekte führen zu einem Minimum im Photostrom.

Bei Anregung außerhalb der Resonanzenergien verbleibt den Elektronen nach der letzten LO-Emission ein Rest an kinetischer Energie (rechte Seite in Abb. 4.3), die nur durch die sehr viel langsameren, inelastischen Streuvorgänge (DA, PE) relaxieren kann. Elektronen mit diesen Energien rekombinieren mit einer geringeren Rate und besitzen längere Lebensdauern. Aufgrund ihrer kinetischen Energie und längeren Lebensdauer können sie größere Strecken zurücklegen, so den Kontakt erreichen und zum Photostrom beitragen.

Dieses Szenario zeigt die wichtige Rolle der Rekombination. Die Energieabhängigkeit der Rekombinationsrate bewirkt im Zusammenspiel mit der mittleren Geschwindigkeit der Elektronen das Absinken des Photostroms an den Minima. Die genauen Prozesse der Rekombination werden in Kap. 4.1.2 behandelt. Das obige Szenario erklärt auch die Bezeichnung

des Energieniveaus  $E_0$  als *Endniveau* der LO-Kaskade.

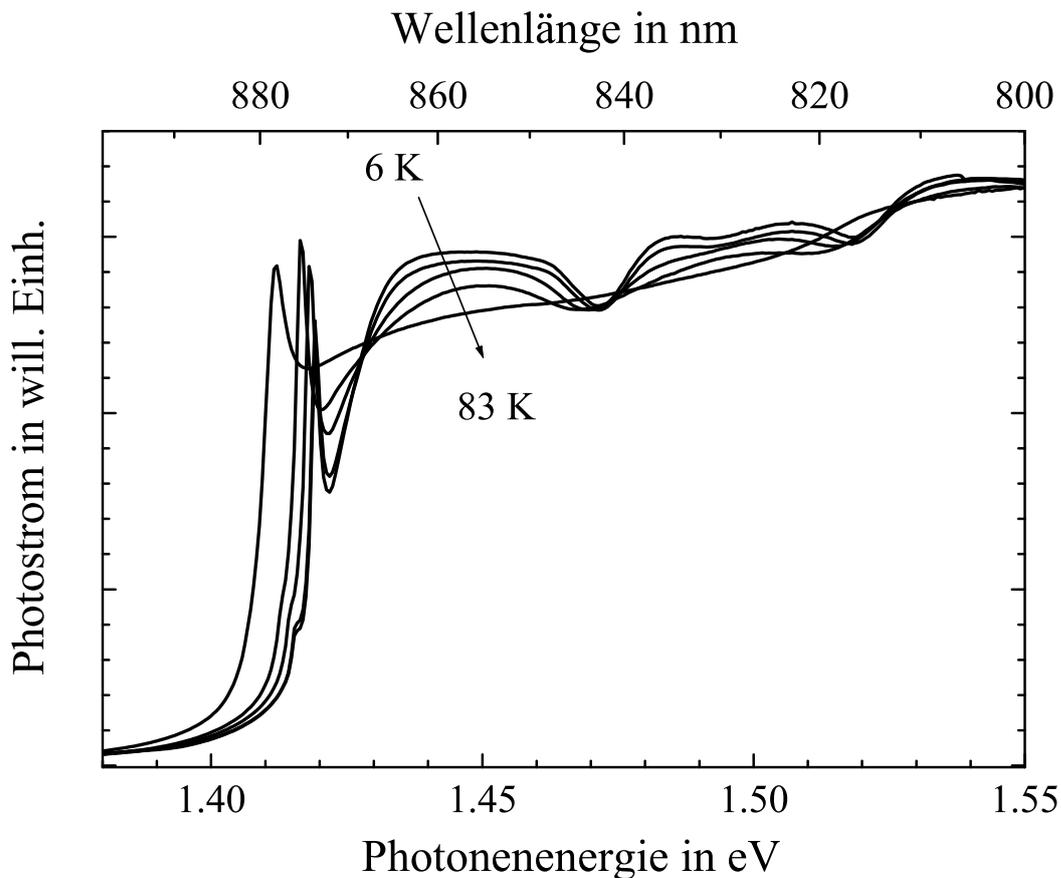
Die Beschreibung der Minima in der Photoleitfähigkeit gilt für den Fall niedriger elektrischer Felder. Im elektrischen Feld erfahren die Elektronen eine Beschleunigung, die zu kinetischen Energien oberhalb der Eigenenergie  $\hbar\omega_0$  des LO-Phonons führen kann. Im niedrigen E-Feld ( $E < 10 \text{ V/cm}$ ) kann diese Energieaufnahme innerhalb der Emissionszeit eines LO-Phonons vernachlässigt werden. In hohen elektrischen Feldern dagegen können die Elektronen in kurzen Zeiten beschleunigt werden und Energien erreichen, bei denen eine weitere Emission von LO-Phononen möglich ist. Dadurch ist die kinetische Energie der Elektronen nicht mehr primär durch die optische Anregungsenergie bestimmt. Mit steigenden elektrischen Feldern werden die Minima breiter, bis schließlich keine Minima mehr festzustellen sind [79]. Das Auftreten der Minima im Photostromspektrum deutet darauf hin, dass die Elektronen, die zu diesen Strukturen führen, aus dem feldfreien Bereich des Halbleiters stammen.

Der Photostrom bei tiefen Temperaturen kann daher als ein Effekt interpretiert werden, der aus zwei Komponenten besteht: Zum einem aus einem konstanten Photostrom, der keine wesentlichen Strukturen aufweist, die von der Anregungsenergie abhängen. Diese Komponente stammt von Ladungsträgern, die direkt in der Raumladungszone erzeugt werden. Die zweite Photostromkomponente resultiert aus Elektronen, die außerhalb der Raumladungszone erzeugt werden und letztere innerhalb ihrer Lebensdauer erreichen. Diese zweite Komponente spiegelt die Relaxationsprozesse des InP:Zn-Absorbers bei tiefen Temperaturen wider. Der Beitrag dieser Komponente ist abhängig von der Anregungsenergie. Deshalb kann sie nicht von Elektronen stammen, deren energetische Verteilung auf eine gemeinsame Temperatur thermalisiert ist. Es handelt sich um heiße Elektronen.

### 4.1.2 Temperaturabhängigkeit des Photostromspektrums

Eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Temperatur ist bisher nicht durchgeführt worden. Lediglich Stocker et al. berichten, dass die Spektren bei InSb zwischen  $4 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$  relativ unverändert bleiben und die periodischen Strukturen oberhalb von 30 K stark abnehmen und ab 60 K nicht mehr feststellbar sind [79]. Ursachen dieser Entwicklung werden dort nicht diskutiert. Dieses Wissen ist aber notwendig, wenn die Beschreibung der Entstehung des Photostroms auch auf den Temperaturbereich bis Raumtemperatur ausgeweitet werden soll. Es zeigt sich in diesem Kapitel und in Kapitel 5.3.3, dass es für diesen Zweck ausreicht, die Relaxationsprozesse bis 100 K zu untersuchen.

In Abb. 4.4 sind die ersten drei Minima des Photostromspektrums im Temperaturbereich von  $T = 6 - 83 \text{ K}$  dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die Bandlücke des InP ab. Die gesamten Spektren schieben zu niedrigeren Energien. Dies ist deutlich an der scharfen Spitze im Photostrom zu erkennen, die aus der direkten Anregung von Exzitonen und deren Disso-

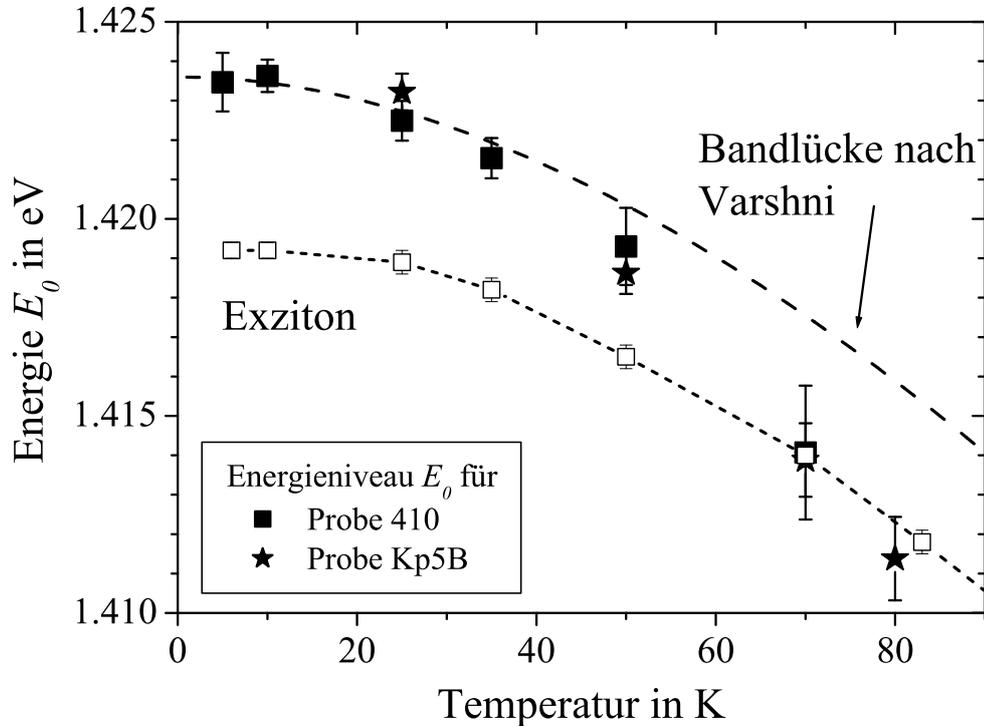


**Abbildung 4.4:** Darstellung der Photostromspektren im Temperaturbereich von 6 – 83 K mit einer Anregungsintensität  $I_{ex} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .  $T = 6, 10, 35, 50$  und 83 K.

ziation entsteht. Deren energetische Lage folgt dem theoretischen Verlauf der Bandlücke mit der Temperatur. Bis 96 K sind Minima zu erkennen, die mit steigender Temperatur breiter werden. Oberhalb dieser Temperatur sind keine periodischen Strukturen mehr festzustellen. Die Struktur des Photostromspektrums ändert sich im untersuchten Energiebereich nicht mehr wesentlich, abgesehen davon, dass sich die Spektren energetisch verschieben und die Photostromspitze aus der resonanten Erzeugung von Exzitonen abnimmt. Oberhalb von  $T = 210 \text{ K}$  ist diese nicht mehr festzustellen.

Wie die Photostromspektren in Abb. 4.4 zeigen, ist der Betrag des Photostroms an den Minima unterhalb von 50 K unabhängig von der Temperatur. Für höhere Temperaturen steigt er leicht an. Im Gegensatz dazu nimmt der Betrag des Photostroms bei Photonenenergien, die zwischen den Minima liegen, mit steigender Temperatur signifikant ab und erreicht für hohe Temperaturen ein Niveau, das dem Photostrom an den Minima entspricht.

Im Vergleich zu den Verhältnissen bei höheren Temperaturen ( $T > 96$  K) ist daher für tiefe Temperaturen eine Erhöhung des Photostroms zwischen den Minima festzustellen.



**Abbildung 4.5:** Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Energieniveaus  $E_0$  aus der Anpassung nach Gl. (4.1) für zwei verschiedene Proben. Zum Vergleich sind die Bandlücke nach Varshni und die energetische Position der Exzitonenspitze eingezeichnet.

Nach Gl. (4.1) führt die lineare Anpassung der Minima im Photostrom auf ein Energieniveau  $E_0$ , das bei 10 K identisch mit der Bandlücke ist. Abb. 4.5 zeigt, wie dieses Energieniveau  $E_0$  von der Temperatur abhängt. Hierbei wurden die energetischen Lagen der Minima in den Photostromspektren bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und nach Gl. (4.1) angepasst, wobei die Minima der Ordnungen 2 und 6 nicht berücksichtigt wurden. Die ermittelte Energie von Minimum 2 ist beeinflusst von der starken Absenkung im Photostrom durch das erste Minimum der Serie aus dem leichten-Loch-Band. So ergibt sich systematisch eine zu niedrige Energie. In der unmittelbaren Nähe von Minimum 6 befindet sich eine Resonanzenergie der LO-Kaskade aus dem split-off-Band (siehe „ $lh_{LO}$ “ in Abb. 4.1). Neben den resultierenden Energien  $E_0$  ist in Abb. 4.5 auch die energetische Lage der Exzitonenspitze im Photostrom in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Die Energie dieser Exzitonenspitze ist ein guter experimenteller Indikator für die Lage der

Bandlücke. Bei  $T = 10$  K liegt sie bei 1,4191 meV und damit um 0,5 meV höher als in der Literatur angegeben [59, 80] oder bei eigenen PL-Messungen an undotiertem InP (Kap. 4.1) bestimmt. Mit einer konstanten Bindungsenergie der Exzitonen  $E_x$  spiegelt sie deshalb den Verlauf der Bandlücke mit der Temperatur wider. Diese energetische Lage unterscheidet sich bei 80 K um weniger als 1 meV von der empirischen Varshni-Kurve, die häufig zur Bestimmung der Bandlücke mit der Temperatur herangezogen wird und die Form [81]

$$E_g(T) = E_g(T = 0 \text{ K}) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.2)$$

hat; mit den Varshni-Parametern  $\alpha = 0,4906$  meV/K und  $\beta = 327$  K für InP. Für die Bandlücke bei 0 K wurde  $E_g = 1,4236$  eV [74] verwendet. Auch diese Kurve ist in Abb. 4.5 eingezeichnet.

Wie Abb. 4.5 zeigt, ist das ermittelte Energieniveau  $E_0$  bis zu Temperaturen von  $T = 25$  K identisch mit dem Leitungsbandminimum. Für höhere Temperaturen endet die LO-Kaskade deutlich innerhalb der Bandlücke. Die Tiefe dieses neuen Endniveaus nimmt mit steigender Temperatur zu und erreicht bei 80 K mit 4,5 meV eine Energie in der Größe der exzitonen Bindungsenergie  $E_x$ .

Dieses Ergebnis wirft Fragen nach dem Ursprung der Rekombination und des Energieniveaus  $E_0$  der LO-Kaskade auf. Als ein Rekombinationskanal kommt die Bildung von Exzitonen mit einer Bindungsenergie von  $E_x = 5,1$  meV [59] in Betracht, ein Prozess, der stark von der Anregungsenergie abhängt. Dieser Prozess ist effizient bei niedrigen Ladungsträgerenergien. Er zeigt aber auch einen deutlichen Beitrag zu Energien, bei denen die Elektron-Loch-Bindung unter Emission eines LO-Phonons stattfinden kann, d. h. wenn  $E_e + E_h + E_x = \hbar\omega_0$  gilt [82]. In diesem Fall wird ein Elektron mit  $E_{kin} = E_e < \hbar\omega_0 - E_x$  in einem Exziton gebunden. Dieses annihiliert oder dissoziiert, wobei ein Elektron mit geringer kinetischer Energie frei wird, das nach Kap. 2.3.1 mit einer hohen Wahrscheinlichkeit rekombinieren kann. Beide Fälle stellen den Verlust eines Elektrons mit hoher Energie dar. Dies sollte eine Absenkung der Ladungsträgerdichte zur Folge haben, wenn die kinetische Energie des Elektrons  $E_e \sim \hbar\omega_0 - E_x$  beträgt, da die kinetische Energie des schweren Lochs als  $E_h \sim 0$  angenommen werden kann. Eine konstante Verschiebung der Spektren um  $E_x = 5,1$  meV zu niedrigeren Energien wird allerdings nicht beobachtet. Ein Beitrag des Rekombinationskanals über die Bildung von Exzitonen kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Instone et al. [78] zeigen in Photoleitfähigkeitsmessungen bei 2 K, dass die Minima in den Spektren von InP:Fe im Vergleich zu jenen von undotiertem InP um 9 meV zu niedrigeren Energien verschoben sind. Sie erklären dies durch einen direkten Einfang der heißen Ladungsträger in den Grundzustand von ionisierten, flachen Donatoren unter Emission eines LO-Phonons. In InP:Fe werden die intrinsischen Donatoren durch die energetisch tief in der Bandlücke liegenden Eisen-Atome ionisiert und sind daher im positiv geladenen Zustand sehr viel zahlreicher als bei undotiertem InP. Dieser Einfangkanal ist auch in den

Anregungsspektren der  $eA^0$ - und  $D^0A^0$ -Lumineszenz von undotiertem GaAs nachgewiesen worden [83]. Der hier untersuchte InP:Zn-Absorber ist stark kompensiert ( $K = 0,6$ ) und sollte daher auch bei tiefen Temperaturen viele ionisierte, flache Donatoren besitzen, an denen Elektronen direkt durch LO-Emission eingefangen werden können. Eine derartige Verschiebung der LO-Kaskade in die Bandlücke ist bei 10 K allerdings nicht festzustellen. Nimmt man hypothetisch an, dass die meisten flachen Donatoren im Absorber neutral sind, erklärt sich das Absinken von  $E_0$  bei höherer Temperatur durch die thermische Ionisation dieser Donatoren. Aus der beobachteten Absenkung des Energieniveaus der LO-Kaskade auf  $E_0 = E_g - 4,5 \text{ meV}$  (für 80 K) ergäbe sich dann eine Ionisationsenergie von  $E_I = 3,7 \text{ meV}$ . Dies stellt einen realistischen Wert dar, wenn die Konzentration der flachen Donatoren in der Größenordnung  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  liegt [59]. Im Vergleich zu den Hallmessungen ist diese Konzentration um eine Größenordnung zu niedrig. In Kap. 4.2.2.3 wird gezeigt, wie dieser Unterschied erklärt werden kann.

## 4.2 Untersuchung der strahlenden Rekombination

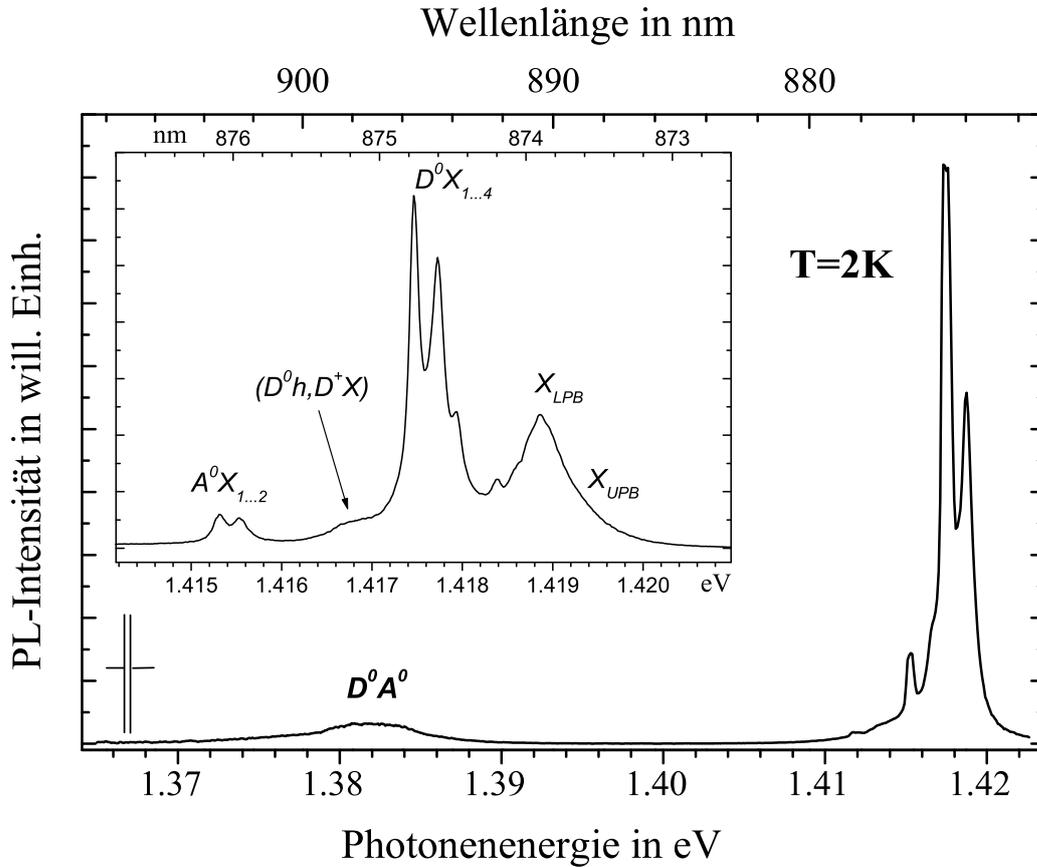
Die Photostromspektren bei tiefen Temperaturen zeigen deutlich den Einfluss der Rekombination auf den Photostrom. Der strahlende Anteil der Rekombination soll in diesem Kapitel genauer untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde die bandkanten nahe Photolumineszenz (PL) der Zn-dotierten InP-Absorberschichten untersucht.

In Kap. 4.2.1 wird zuerst die Lumineszenz der strahlenden Exzitonrekombination von undotiertem und Zn-dotiertem InP gegenübergestellt. Daraus werden Rückschlüsse über die Qualität der Schichten gezogen. Im Weiteren wird die strahlende Rekombination unter Beteiligung von Störstellen untersucht. Kap. 4.2.2.1 beschäftigt sich mit der Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Proben temperatur und Kap. 4.2.2.2 mit der Abhängigkeit von der Anregungsintensität. Das letzte Kapitel (4.2.2.3) vergleicht die PL-Spektren des InP:Zn-Absorbers vor und nach der Abscheidung des  $\text{SnO}_2$ :F-Emitters.

### 4.2.1 Exzitonische Lumineszenz von InP

#### 4.2.1.1 Exzitonische PL bei undotiertem InP

In Abb. 4.6 ist das PL-Spektrum des undotierten InP bei  $T = 2 \text{ K}$  dargestellt. Man erkennt eine sehr stark ausgeprägte exzitonische Lumineszenz um  $1,418 \text{ eV}$  und eine breite, schwach strahlende  $D^0A^0$ -Rekombination bei  $1,383 \text{ eV}$ . Beides sind Indikatoren dafür, dass in den InP-Schichten nur wenige Verunreinigungen vorhanden sind. Der Einschub zeigt das exzitonische PL-Spektrum in höherer Auflösung ( $\delta\lambda = 0,5 \text{ \AA}$ ). Ein hoher Anteil der Lumineszenz entsteht aus der Rekombination von freien Exzitonen ( $X$ ) mit einer Energie von  $1,4187 \text{ eV}$ .



**Abbildung 4.6:** Photolumineszenzspektrum von undotiertem InP bei  $T = 2\text{ K}$ . Die Bezeichnungen sind im Text erklärt. MOCVD-Wachstumsparameter:  $T=605^\circ\text{C}$ ,  $V/III = 17,9$ , Schichtdicke  $1,5\ \mu\text{m}$ , Spektrale Auflösung:  $3\ \text{\AA}$ , Anregung durch HeNe-Laser mit  $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ . Im Einschub ist die exzitonische Lumineszenz mit einer Auflösung von  $0,5\ \text{\AA}$  dargestellt.

Diese können bei einem direkten Halbleiter wie InP mit dem Anregungslicht wechselwirken und Polaritonen bilden, wodurch das Energieband in einen oberen ( $X_{UPB}$ ) und unteren ( $X_{LPB}$ ) Polaritonenast aufspaltet [84]. Der  $X_{UPB}$ -Ast ist in Abb. 4.6 nur sehr schwach ausgebildet. Exzitonen können auch von neutralen Donatoren bzw. Akzeptoren eingefangen werden, deren Lumineszenz in Abb. 4.6 um  $1,4175\ \text{eV}$  ( $D^0X$ ) bzw.  $1,4154\ \text{eV}$  ( $A^0X$ ) zu sehen ist. In hoch kristallinen InP mit wenig Hintergrunddotierung besitzen Exzitonen, die an einen Donator gebunden sind, eine feine Rotationsstruktur [85]. Die Lumineszenz dieser Aufspaltung ist in in Abb. 4.6 mit  $D^0X_{1...4}$  bezeichnet. An Akzeptor gebundene Exzitonen zeigen eine Spinaufspaltung entsprechend ihrem Gesamtdrehimpuls, wobei die Intensität der  $J = 1/2$  Komponente zu gering ist und nicht aufgelöst wird. Zu sehen sind aber die Kompo-

menten mit  $J = 3/2$  und  $J = 5/2$  ( $A^0X_{1..2}$ ) [86]. Tabelle 4.1 stellt die Energien der jeweiligen Linien unseres MOCVD gewachsenen InP und entsprechende Literaturwerte gegenüber.

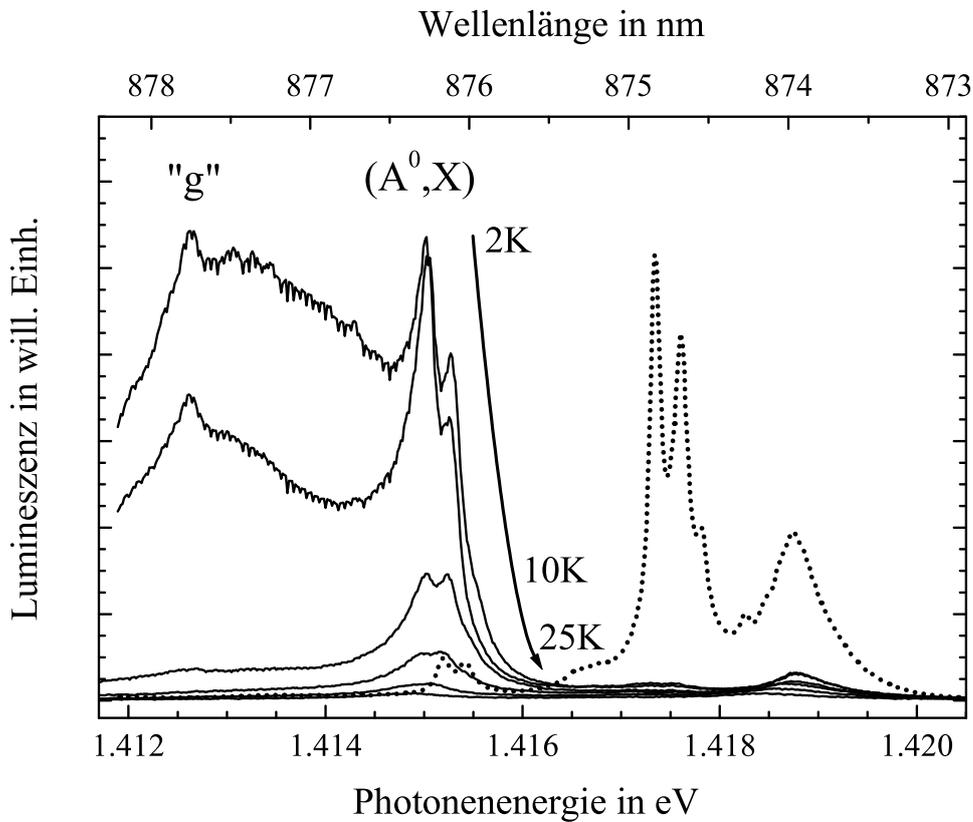
Bezeichnung	Energetische Lage (eV)	
	MOCVD InP	Literatur [80]
$X$	1,4187	1,4188
$D^0X_1$	1,4173	1,4173
$D^0X_2$	1,4176	1,4175
$D^0X_3$	1,4178	1,4177
$D^0X_4$	1,4183	
$A^0X_1$	1,4152	1,4153
$A^0X_2$	1,4154	1,4155

**Tabelle 4.1:** Vergleich der energetischen Lagen der exzitonischen Lumineszenz bei  $T = 2\text{ K}$  von per MOCVD gewachsenem InP und Literaturwerten. Die Bezeichnungen der Übergänge sind in Abb. 4.6 eingezeichnet.

Die energetischen Lagen der Linien stimmen sehr gut mit Angaben aus der Literatur überein [80]. Jene InP-Einkristalle waren mit dem Czochralski-Verfahren (LEC) gezogen worden und besaßen eine Ladungsträgerkonzentration von  $n = 3,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (77 K). Das PL-Spektrum des hier mittels MOCVD gewachsenen InP zeigt in Abb. 4.6 Strukturen, die deutlich feiner ausgeprägt sind als die Vergleichsspektren des LEC-InP. So beträgt die Halbwertsbreite der  $D^0X_{1..2}$ -Aufspaltung hier lediglich 0,18 meV. Bei höherer Hintergrunddotierung wären sie verschmiert bzw. nicht mehr aufzulösen. Dies deutet auf eine hohe Kristallperfektion der undotierten InP-Schichten und auf einen geringen Anteil von Verunreinigungen. Durch den Vergleich mit der LEC-Schicht aus [80] kann man die Konzentration der freien Ladungsträger in den hier untersuchten InP-Schichten auf unterhalb von  $n = 3,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  abschätzen.

#### 4.2.1.2 Exzitonische PL bei Zn-dotiertem InP

Die exzitonische Photolumineszenz von InP:Zn in Abb. 4.7 unterscheidet sich deutlich von der PL an undotiertem InP. Die strahlende Rekombination von freien Exzitonen und von donatorgebundenen Exzitonen ( $D^0X$ ) ist stark unterdrückt, liegt aber bei gleichen Photonenergien wie bei undotiertem InP. Trotz der geringen Intensität ist bei der  $D^0X$ -Emission eine schwache, breite Rotationsaufspaltung in die ersten beiden Niveaus festzustellen. Die kristalline Struktur des InP ändert sich durch die Zn-Dotierung nicht wesentlich. Es kommen jedoch konkurrierende Rekombinationskanäle hinzu. Stark ausgeprägt ist die Lumineszenz von Exzitonen, die an neutrale Akzeptoren gebunden sind ( $A^0X$ ). Deutlich ist die Aufspaltung bei 1,4150 eV und 1,4153 eV zu erkennen, deren energetische Lage im Vergleich zu undotiertem InP um 0,2 meV zu niedrigeren Energien verschoben ist.

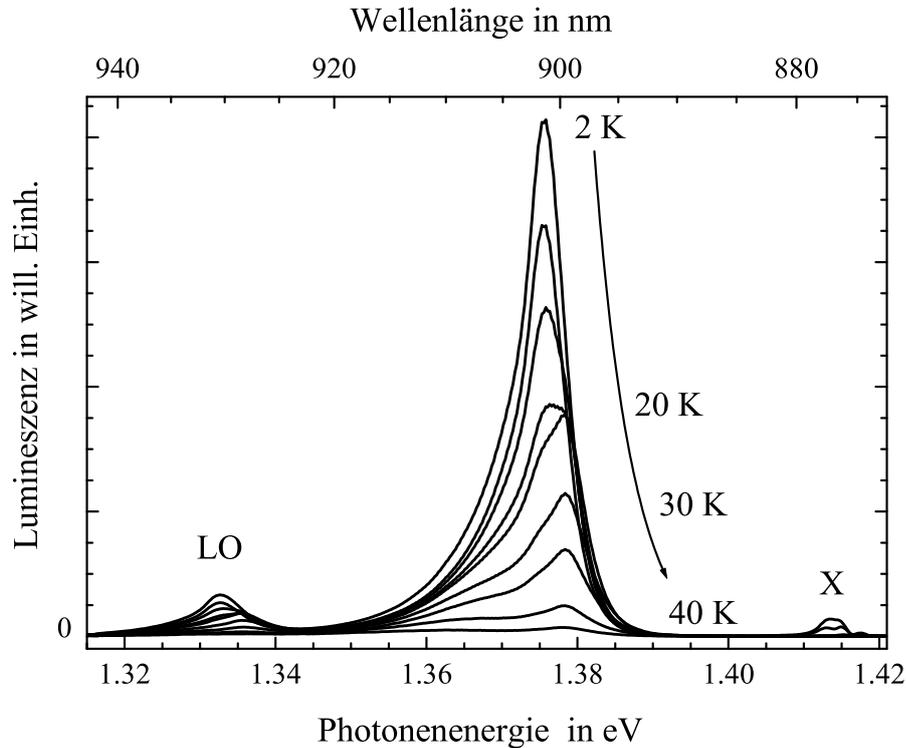


**Abbildung 4.7:** Darstellung der exzitonischen Photolumineszenz des InP:Zn-Absorbers ( $p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) für die Temperaturen  $T = 2, 5, 10, 15, 20$  und  $25 \text{ K}$ . "g" ist die Lumineszenz von Exzitonen, die an Defekte gebunden sind. Zum Vergleich ist mit Punkten das Spektrum von undotiertem InP bei  $2 \text{ K}$  eingetragen.

Zwischen  $1,412 - 1,416 \text{ eV}$  zeigt sich ein Band mit einer breiten Struktur um eine Linie "g" bei  $1,4127 \text{ eV}$ . In p-GaAs mit  $|N_A - N_D| > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  wird die Emission "g" mit Exzitonen in Verbindung gebracht, die an flache Akzeptoren gebunden sind. Diese Akzeptoren werden als  $C_{As}$  auf As-Plätzen identifiziert [87]. Eine ähnliche PL-Struktur wird dort auch bei InP gefunden, in welches Mg implantiert wurde, und die Interpretation übertragen. In InP kann  $C_P$  auf einer P-Stelle als flacher Akzeptor mit einer Bindungsenergie  $E_{A,C} = 44,6 \text{ meV}$  wirken [59]. Ist C jedoch auf einem In-Platz eingebaut, kann es in InP auch Donator sein [88]. Die strahlende Rekombination "g" ist bereits bei  $T = 10 \text{ K}$  fast vollständig unterdrückt, woraus sich eine sehr geringe Bindungsenergie für diese Defekte von ca.  $0,8 \text{ meV}$  ergibt.

## 4.2.2 Strahlende Rekombination an Störstellen

### 4.2.2.1 Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz



**Abbildung 4.8:** Darstellung der bandkantennahen Photolumineszenz des  $\text{InP:Zn}$ -Absorbers ( $p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) für die Temperaturen  $T = 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 32, 35$  und  $40 \text{ K}$ .

Abb. 4.8 zeigt die Spektren der bandkantennahen Lumineszenz des niedrig Zn-dotierten  $\text{InP}$ -Absorbers mit  $p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  im Temperaturbereich von  $2 - 40 \text{ K}$ . Die Anregungsleistung beträgt hierbei  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Im Gegensatz zu undotiertem  $\text{InP}$  ist bei  $\text{InP:Zn}$  die exzitonische Lumineszenz ( $X$ ) bei  $1,413 \text{ eV}$  stark unterdrückt. Die strahlende Rekombination erfolgt hauptsächlich in einem breiten Energiebereich von  $1,37 - 1,38 \text{ eV}$  ( $eA^0/D^0A^0$ ). Bei  $1,333 \text{ eV}$  ist das 1. LO-Phonon-Replika der ( $eA^0/D^0A^0$ )-Lumineszenz zu sehen. Ein zweites bzw. drittes Replika (hier nicht dargestellt) liegt bei  $1,289 \text{ eV}$  bzw.  $1,246 \text{ eV}$ , jeweils im Abstand der Eigenenergie eines LO-Phonons ( $\hbar\omega_0 = 43,3 \text{ meV}$ ). Bis  $0,95 \text{ eV}$  sind bei  $2 \text{ K}$  keine weiteren Strukturen in der Lumineszenz festzustellen.

Mit steigender Temperatur verliert die Lumineszenz an Intensität. Bei ca.  $T = 20 \text{ K}$  bildet sich neben dem Maximum ( $1,375 \text{ eV}$ ) eine Schulter bei  $1,378 \text{ eV}$  aus, die für höhere Tem-

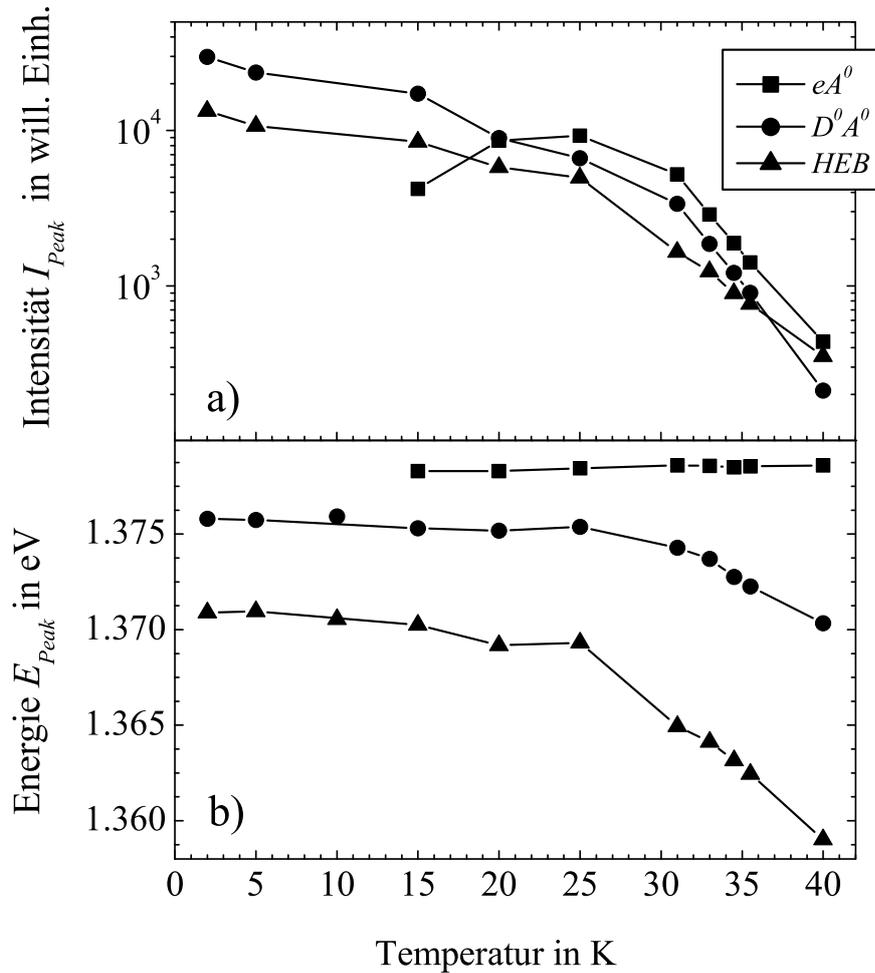
peraturen das Spektrum dominiert und deren energetische Position bis 40 K weitgehend konstant bleibt. In der niederenergetischen Flanke wird eine weitere Struktur um 1,370 eV sichtbar, deren Maximum mit steigender Temperatur zu niedrigeren Energien schiebt. Das Replika folgt erwartungsgemäß dieser Entwicklung.

Ein Vergleich mit der Literatur über undotiertes [89, 90] und Zn-dotiertes InP [88, 91–93] erlaubt folgende Einordnung der beobachteten Spektren. Bei  $T = 2$  K resultiert die Lumineszenz hauptsächlich aus der Rekombination von neutralen Donator-Akzeptor-Paaren ( $D^0A^0$ ) bei einer Photonenenergie  $E_{DA} = 1.375$  eV. Als Akzeptor wirkt Zn, das sich auf In-Gitterplätzen einbaut [94] und mit einer Bindungsenergie von  $E_{Zn} = 48$  meV oberhalb des Valenzbandes liegt. Bei den Donatoren handelt es sich in der Regel um Si auf In-Gitterplätzen und S auf P-Plätzen [95], die als Hintergrundverunreinigung aus dem Quarzglas des Reaktors stammen. Mit einer Bindungsenergie von  $E_D = 7$  meV liegen diese bei InP sehr flach unterhalb des Leitungsbandes. Aufgrund ihrer ausgedehnten Wellenfunktion und dem damit verbundenen großen Bohrradius können sie schon bei geringen Donatordichten Störstellenbänder bilden [51]. Mit zunehmender Temperatur wächst der Anteil der neutralen Donatoren, die thermisch ionisieren, bevor sie mit neutralen Akzeptoren strahlend rekombinieren können. Diese stehen dem ( $D^0A^0$ ) Prozess nicht mehr zur Verfügung. Die Emission bei 1.375 eV verliert an Intensität.

Der strahlende Übergang der Leitungsband-Akzeptor-Rekombination ( $eA^0$ ) hat eine geringere Oszillatorstärke als der  $D^0A^0$ -Übergang. Mit fortschreitender Ionisation der flachen Donatoren gewinnt dieser Kanal an Bedeutung. Er wird oberhalb  $T \approx 20$  K vorherrschend und emittiert bei 1,378 eV. Berücksichtigt man nach Gl. (2.36) die temperaturbedingte Linienverschiebung um  $1/2 k_B T$ , so ergibt sich eine Emissionsenergie von  $E_{eA} = E_g - E_{Zn} + 1/2 k_B T = 1,378$  eV bei  $T = 30$  K. In Abb. 4.8 ist dieser Übergang der Rekombination vom  $D^0A^0$ - zum  $eA^0$ -Kanal mit steigender Temperatur deutlich zu erkennen.

Nach dem beschriebenen Szenario sollte sich die ( $eA^0/D^0A^0$ )-Linie aus Abb. 4.8 mit zwei Lorentzverteilungen anpassen lassen, je eine für den  $D^0A^0$ - und den  $eA^0$ -Kanal. Damit ließe sich die Abhängigkeit beider Lumineszenzkanäle von der Temperatur untersuchen. Bei nominell undotiertem InP kann die Form der ( $eA^0/D^0A^0$ )-Lumineszenz in der Tat mit zwei Lorentzkurven angepasst und die Entwicklung der beiden Lumineszenzkanäle mit der Temperatur untersucht werden. Die resultierenden Energien der Maxima dieser Verteilungen stimmen sehr gut mit den energetischen Lagen aus der Literatur überein. Im Fall der ( $eA^0/D^0A^0$ )-Linie vom InP:Zn in Abb. 4.8 geht das nicht. Für eine zufriedenstellende Anpassung sind drei Gausskurven notwendig, je eine für den  $D^0A^0$ - bzw.  $eA^0$ -Kanal, sowie eine dritte für die Lumineszenz in der Flanke der ( $eA^0/D^0A^0$ )-Rekombination um 1,370 eV. Diese dritte Linie wird im Weiteren *HEB* (*high energy band*) genannt.

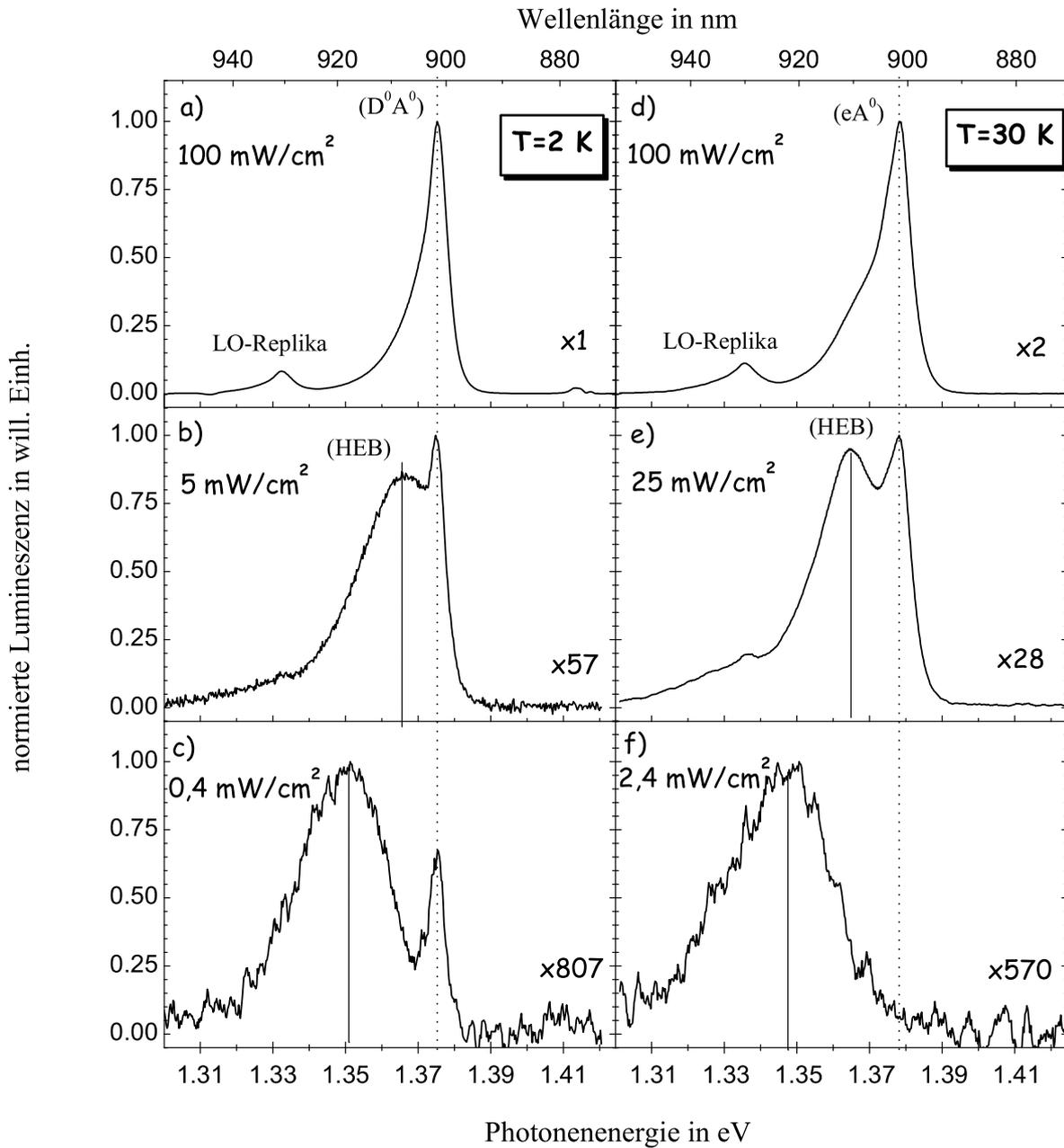
Abb. 4.9 zeigt den Verlauf von Amplitude (a) und Energie (b) der drei Gauss-Komponenten mit der Temperatur. Wie oben beschrieben konkurrieren  $D^0A^0$ - und  $eA^0$ -Lumineszenz. Deut-



**Abbildung 4.9:** Darstellung des Verlaufes der Intensität (a) und der Energie (b) der drei Komponenten einer Gauss-Anpassung der  $eA^0/D^0A^0$ -Linie im Temperaturbereich 2 – 40 K.

lich ist in Abb. 4.9-a die zunehmende Intensität der  $eA^0$ -Rekombination zu erkennen, die ab  $T = 20$  K der dominierende strahlende Rekombinationskanal ist. Der relative Anteil der dritten Gauss-Komponente nimmt mit steigender Temperatur zu und erreicht bei  $T = 40$  K vergleichbare Intensitäten wie die  $eA^0$ -Lumineszenz. Energetisch bleibt die Emission aus dem Band-Akzeptor-Übergang bei 1,3785 eV nahezu konstant. Dagegen schieben die Energien des  $D^0A^0$ -Übergangs und der  $HEB$ -Linie deutlich zu niedrigeren Energien. Mit 6 meV bzw. 12 meV ist diese Verschiebung wesentlich größer als die Verringerung der Bandlücke um ca. 3 meV in diesem Temperaturbereich.

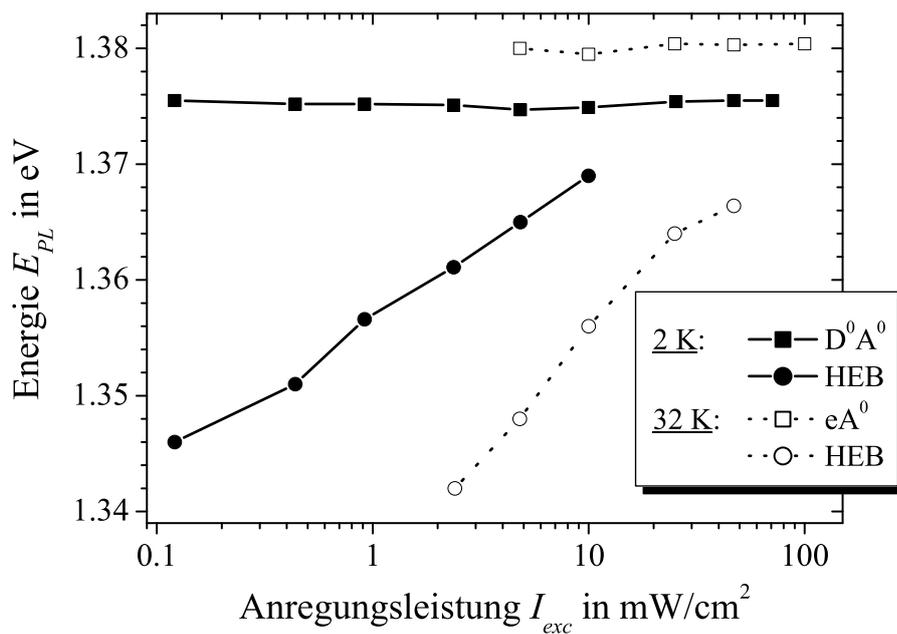
## 4.2.2.2 Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz von InP:Zn



**Abbildung 4.10:** Gegenüberstellung der normierten Photolumineszenzspektren des InP:Zn-Absorbers ( $p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) mit verschiedenen Anregungsintensitäten. Links (a-c) bei  $T = 2 \text{ K}$  und rechts (d-f) bei  $T = 30 \text{ K}$ . Die Lumineszenzintensitäten sind relativ zu Spektrum a) angegeben.

In Abb. 4.10 sind PL-Spektren des InP:Zn-Absorbers mit unterschiedlichen Anregungsleistungen bei  $T = 2\text{ K}$  (a-c) und  $T = 30\text{ K}$  (d-f) gegenüber gestellt. Die 2 K-Spektren zeigen eine scharfe Emissionslinie, die unabhängig von der Anregungsintensität bei  $1,375\text{ eV}$  liegt und der  $D^0A^0$ -Lumineszenz zugeordnet wird. Mit abnehmender Anregungsdichte bildet sich eine zweite, breite Linie aus. Sie ist asymmetrisch mit einer breiteren Flanke zu niedrigeren Energien hin und kann dem  $HEB$ -Übergang aus Kap. 4.2.2.1 zugeordnet werden. Dieses  $HEB$ -Maximum verlagert sich von  $1,365\text{ eV}$  zu  $1,35\text{ eV}$  (Abb. 4.10-b,-c). Relativ zur  $D^0A^0$ -Linie nimmt die Intensität der  $HEB$ -Lumineszenz zu und ist bei niedrigen Anregungsleistungen deutlich stärker als die  $D^0A^0$ -Lumineszenz.

Bei  $30\text{ K}$  zeigen die PL-Spektren für hohe Anregungsdichten die scharfe Linie der  $eA^0$ -Lumineszenz bei  $1,378\text{ eV}$  (Abb. 4.10-d,-e). Diese tritt für Anregungsleistungen unterhalb von  $2,4\text{ mW/cm}^2$  nicht mehr auf (Abb. 4.10-f). Bei geringeren Anregungen dominiert die asymmetrische Lumineszenz über die Rekombination des  $HEB$ -Kanals, deren energetische Lage sich auch bei  $T = 30\text{ K}$  deutlich ändert.



**Abbildung 4.11:** Darstellung der Energieverschiebung der  $D^0A^0$ -,  $eA^0$ - und  $HEB$ -Übergänge des InP:Zn-Absorbers mit der Anregungsleistung für die Temperaturen  $T = 2\text{ K}$  und  $T = 32\text{ K}$ .

Die energetische Lage der PL-Linien für  $T = 2\text{ K}$  und  $T = 32\text{ K}$  ist in Abhängigkeit von der Anregungsleistung in Abb. 4.11 dargestellt. Die  $D^0A^0$ -Linie bleibt bei  $T = 2\text{ K}$  unabhängig von der Anregungsdichte konstant bei einer Energie von  $1,375\text{ eV}$ . Zacks und Haperin [45,

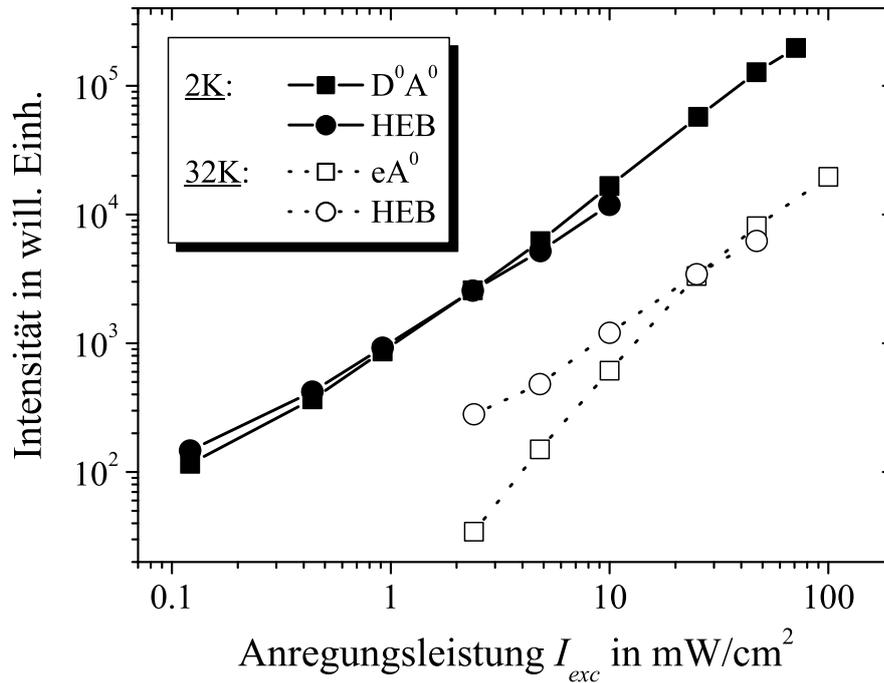
46] zeigen für niedrige Dotierungen und nicht-wechselwirkende Donator-Akzeptor-Paare, dass die Energie der  $D^0A^0$ -Lumineszenz bei hohen Anregungsintensitäten in eine Sättigung übergeht, die um die Bindungsenergie des tieferen Zentrums niedriger liegt als die Bandlücke. Im untersuchten Fall von InP:Zn besitzt der Zn-Akzeptor mit  $E_{Zn} = 48$  meV die höhere Bindungsenergie. Bei der Bandlücke  $E_g = 1,4236$  eV erhält man eine Grenzenergie  $E_g - E_{Zn} = 1,3756$  eV, die mit der Beobachtung übereinstimmt.

Die Energie der  $eA^0$ -Lumineszenz bei  $T = 32$  K bleibt konstant. Die Form der  $eA^0$ -Linie spiegelt im Wesentlichen die Besetzungsdichte wider, die bei moderaten Anregungsdichten nur von der Temperatur des thermalisierten Elektronengases abhängt. Eine konstante  $eA^0$ -Energie besagt daher lediglich, dass sich bei der Variation der Anregungsdichte die Temperatur des Elektronengases nicht geändert hat.

Das Maximum des *HEB*-Überganges schiebt deutlich mit steigender Anregungsleistung zu höheren Energien: für  $T = 2$  K um ca. 12 meV/Dekade, für  $T = 32$  K ca. 20 meV/Dekade. Dies ist signifikant mehr, als für die  $D^0A^0$ -Übergänge zwischen den üblichen flachen Donatoren und Akzeptoren bekannt ist.

Diese starke Energieverschiebung deutet auf eine weitere Donator-Akzeptor-Paar Rekombination als Quelle für die *HEB*-Linie hin, die zwischen anderen Störstellen verläuft als der Übergang, der bei 1,375 eV emittiert. Da bei  $T = 32$  K nur eine energetisch konstante  $eA^0$ -Linie zu sehen ist, kann davon ausgegangen werden, dass insgesamt nur ein Akzeptor-Niveau beteiligt ist. Nach Gl. (2.18) bestimmt die beteiligte Störstelle mit dem größeren Bohrradius, d.h. der geringeren Bindungsenergie, die Rekombinationsrate und damit die Energieverschiebung des Lumineszenzmaximums (Gl. (2.33)). Wegen der hohen Energieverschiebung der *HEB*-Linie kann eine Beteiligung des flachen Donators daher ausgeschlossen werden. Die *HEB*-Lumineszenz verläuft somit zwischen einem Zn-Akzeptor und einem weiteren Donator, der tiefer in der Bandlücke liegt. Aus der Differenz zwischen den energetischen Lagen der *HEB*-Linie bei niedriger Anregungsintensität und der  $eA^0$ -Linie kann eine Bindungsenergie des unbekanntes Donators von mindestens  $E_{D2} \geq 1,378 - 1,342$  eV = 36 meV abgeschätzt werden.

Abb. 4.12 zeigt die Entwicklung der Intensität in der  $D^0A^0$ -,  $eA^0$ - und *HEB*-Lumineszenz bei  $T = 2$  K und 32 K in Abhängigkeit von der Anregungsintensität. Bei hohen Anregungsdichten verläuft die strahlende Rekombination überwiegend über den  $D^0A^0$ - bzw.  $eA^0$ -Kanal. Zu niedrigen Anregungsdichten hin übersteigt die Intensität der *HEB*-Linie im Bereich der untersuchten Temperaturen die Intensität der  $D^0A^0$ - bzw.  $eA^0$ -Lumineszenz. Dieser Verlauf ist stetig, wobei die  $eA^0$ -Intensität bei  $T = 32$  K eine deutliche nicht-lineare Abnahme zeigt.

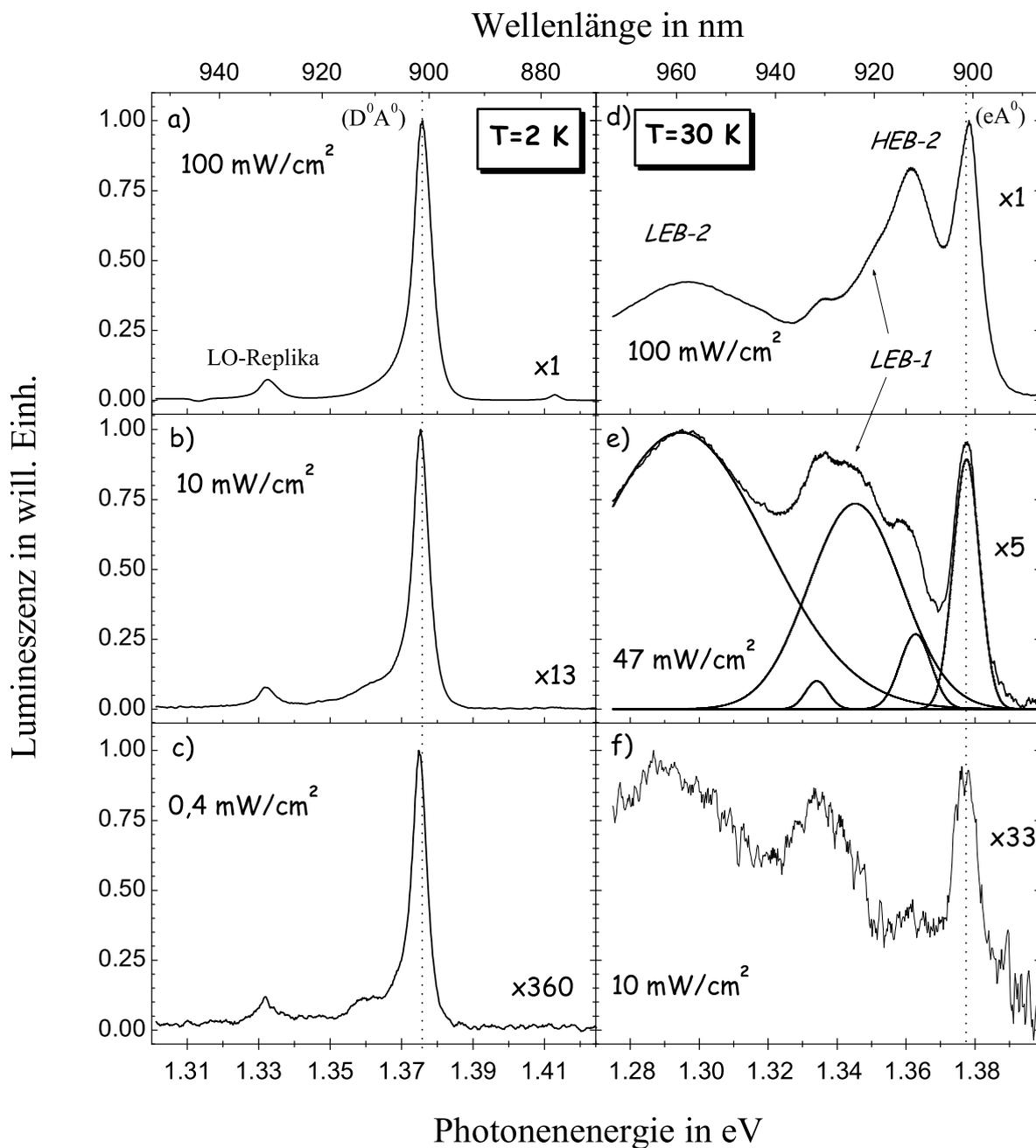


**Abbildung 4.12:** Darstellung des Intensitätsverlaufes der  $D^0A^0$ -,  $eA^0$ - und HEB-Linien des InP:Zn-Absorbers in Abhängigkeit von der Anregungsintensität für die Temperaturen  $T = 2\text{ K}$  und  $32\text{ K}$ .

#### 4.2.2.3 Lumineszenz der InP:Zn/SnO<sub>2</sub>:F-Solarzelle

Bei der Abscheidung des SnO<sub>2</sub>:F und während des Sinterns des Rückkontaktes wird der InP:Zn-Absorber für einige Minuten auf 400°C geheizt. Diese Prozessschritte können die p-InP-Absorberschicht verändern. Um das zu verdeutlichen, zeigt Abb. 4.13 die PL-Spektren der fertig prozessierten Solarzelle.

In den Spektren a) bis c) bei  $T = 2\text{ K}$  ist die scharfe  $D^0A^0$ -Lumineszenz zu sehen. Das Maximum liegt bei 1,3756 eV und schiebt mit abnehmender Anregungsintensität leicht zu niedrigeren Energien. Die Breite der Linie nimmt dabei ab. In der niederenergetischen Flanke deutet sich eine schwache Struktur um 1,36 eV an, die bei geringen Anregungen deutlicher zu Tage tritt und im Weiteren mit HEB-2 bezeichnet wird. Für Anregungsintensitäten unterhalb von 0,1 mW/cm<sup>2</sup> ist sie allerdings bei 2 K nicht mehr aufzulösen. Eine stark ausgeprägte HEB-Emission, wie sie in der PL des Absorbers vor der Prozessierung in Abb. 4.10 zu sehen war, ist hier nicht zu erkennen. Für die InP:Zn/SnO<sub>2</sub>:F-Zelle kann man sagen, dass die Lumineszenz bei  $T = 2\text{ K}$  auch bei sehr niedrigen Anregungsdichten von der  $D^0A^0$ -Rekombination



**Abbildung 4.13:** Darstellung der normierten Photolumineszenzspektren des  $\text{InP:Zn/SnO}_2\text{:F}$ -Kontakts bei verschiedenen Anregungsintensitäten. Links (a-c) bei  $T = 2\text{ K}$  und rechts (d-f) bei  $T = 30\text{ K}$ . Die PL-Intensitäten sind relativ zu a) ( $2\text{ K}$ ) bzw. d) ( $30\text{ K}$ ) angegeben. Bild e) zeigt zusätzlich die fünf Komponenten der Gaussionpassung.

dominiert wird.

Bei steigenden Temperaturen ändert sich das PL-Spektrum drastisch. Für Temperaturen ab  $T = 20$  K ist die Schulter *HEB-2* bei 1.365 eV stark ausgebildet. Mit abnehmender Anregungsdichte entsteht eine kräftige Lumineszenzlinie, deren Maximum zu 1.36 eV schiebt und dort in die Sättigung geht. Sie erreicht eine vergleichbare Intensität und spektrale Schärfe wie die  $eA^0$ -Linie. Für  $T = 30$  K sind PL-Spektren in Abb. 4.13-d-f) dargestellt. Neben der  $eA^0$ -Linie bei 1,378 eV und der *HEB-2*-Linie bei 1,361 eV sind zwei weitere strahlende Übergänge deutlich zu sehen: ein sehr breiter Übergang *LEB-2* (*low energy band*) bei einer Energie von 1,29 eV und eine Linie, die sich im Teilbild (d) bei 1,35 eV als schwache Schulter in der niederenergetischen Flanke von *HEB-2* andeutet. Dahinter verbirgt sich eine intensive Linie, die mit abnehmender Anregungsdichte stark ins Rote schiebt (*LEB-1*) und in Abb. 4.13-e) bei 1,345 eV zu sehen ist. *LEB-2* liegt dort, wo man das 2. LO-Replika der  $eA^0$ -Linie erwartet. Das Intensitätsverhältnis und die Form dieser Lumineszenz schließen eine solche Zuordnung allerdings aus.

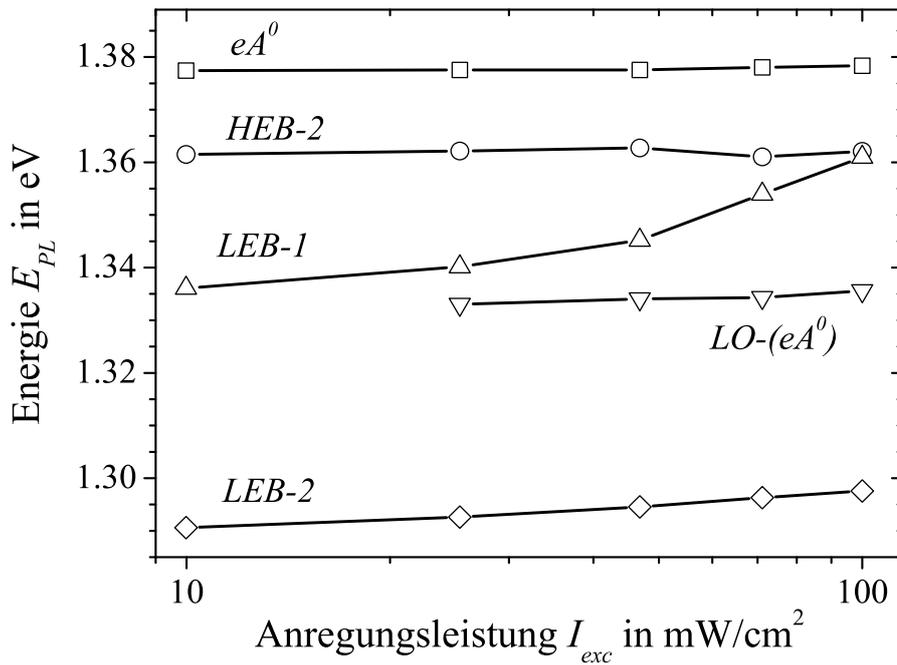
Bei hohen Anregungsintensitäten sind die  $eA^0$ - und *HEB-2*-Übergänge die vorherrschenden Rekombinationskanäle. Sie verlieren jedoch mit abnehmender Anregung an Intensität zu Gunsten der breiten Übergänge *LEB-1* und *LEB-2*. Deren relative Amplituden nehmen zu und übersteigen für niedrige Anregungsdichten die Intensität der  $eA^0$ -Lumineszenz.

Eine Anpassung der Spektren bei 30 K mit fünf Gaußkurven (s. Abb. 4.13-e) ermöglicht eine Bestimmung der Energieverschiebung der einzelnen Übergänge bei Änderung der Anregungsintensität. Die Resultate dieser Anpassung sind in Abb. 4.14 dargestellt.

Das Maximum des  $eA^0$ -Übergangs schiebt um weniger als 1 meV/Dekade. Auch die energetische Lage der *HEB-2*-Linie erscheint unabhängig von der Anregungsintensität bei 1,361 eV. Dagegen schiebt die Energie des *LEB-1* Überganges im Bereich der untersuchten Anregungsintensität deutlich um 25 meV. Diese Verschiebung ist vergleichbar zu der Energieabnahme der *HEB*-Linie im Absorber ( $\alpha_{HEB} = 20$  meV/Dekade). Auch die spektrale Breite der Linien sind mit 26 meV (Absorber) und 21 meV (Heterokontakt) ähnlich (jeweils bei 30 K und 25 mW/cm<sup>2</sup>). Für die *LEB-2*-Linie ist eine Verschiebung um 7 meV festzustellen.

### 4.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die Photolumineszenzspektren des Absorbers und des Heterokontaktes unterscheiden sich bei 30 K wesentlich. Beim Absorber dominiert die *HEB*-Linie die Lumineszenz, die mit niedriger Intensität angeregt bei 1,34 eV leuchtet. Beim Heterokontakt ist dieser Übergang nicht mehr signifikant, dagegen treten mindestens zwei neue Lumineszenzlinien auf. Die *HEB-2* Linie emittiert bei 1,36 eV und die *LEB-2* Linie bei 1,29 eV. Eine dritte Linie (*LEB-1*) zeigt mit Änderung der Anregungsintensität bei der energetischen Lage eine ähnliche



**Abbildung 4.14:** Darstellung der Energieverschiebung der Gauss-Komponenten in den Photolumineszenzlinien des InP:Zn/SnO<sub>2</sub>:F-Heterokontaktes bei verschiedenen Anregungsintensitäten für  $T = 30$  K.

Entwicklung wie die *HEB*-Linie des Absorbers.

Von Zn als Dotierstoff ist bekannt, dass es sich in InP als Akzeptor auf In-Gitterplätzen ( $Zn_{In}$ ) einbaut [94]. Es kann aber auch auf Zwischengitterplätzen ( $Zn_i$ ) sitzen und dort als tiefer Donator wirken [96]. Diese  $Zn_i$  sind sehr mobil und für die hohe Diffusion von Zn in InP verantwortlich. PL-Spektren von p-InP ( $N_{Zn} > 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), das durch Zn-Diffusion hoch-positiv dotiert wurde, zeigen ausschließlich eine breite Lumineszenz bei 1,298 eV. Diese wird dem strahlenden Übergang zwischen dem Donator-Band und dem Akzeptor-Band zugeschrieben, das jeweils durch die  $Zn_i$  und  $Zn_{In}$  entsteht [91]. Mit abnehmender Konzentration der freien Löcher verschiebt sich diese Linie zu hohen Energien und liegt bei  $p = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  um 1,33 eV [92]. Nach 15 min Sintern bei Temperaturen oberhalb 425°C ist dieser Übergang verschwunden und nur die flache  $D^0A^0$ -Lumineszenz bei 1,375 eV zu beobachten. Dies wird in [91] durch eine Ausdiffusion der mobilen  $Zn_i$  erklärt, bei der die  $Zn_{In}$  als Akzeptoren zurückbleiben. Bei Sintertemperaturen um 400°C tritt zusätzlich eine Linie bei 1,362 eV auf [91], ohne dass diese näher identifiziert wird.

Aufgrund der niedrigen Hall-Beweglichkeit in dem hier untersuchten InP:Zn und der hohen

Kompensation von  $K = 0,6$  kann vermutet werden, dass  $Zn_i$  die kompensierenden Donatoren ist. Diese stammen vermutlich aus dem Wachstumsprozess in der MOCVD, bei dem sich nicht alle Zn-Atome auf In-Plätzen eingebauen, sondern viele auf Zwischengitterplätzen sitzen. Dies könnte den Ursprung der hier beobachteten PL-Linien erklären.

Auch intrinsische Punktdefekte können bei der Kompensation wichtig sein. Antisite  $P_{In}$  und  $In_P$  entstehen während des Kristallwachstums, besonders in Verbindung mit dem Zn-Dotierprozess [97]. Sie können mehrere Ladungszustände haben und als Donator ( $P_{In}$ ) oder Akzeptor ( $In_P$ ) an verschiedenen Energien innerhalb der Bandlücke liegen [98].

Auffallend ist ebenfalls die breite *HEB-2*-Linie, die unabhängig von der Anregungsintensität bei 1,361 eV emittiert. In undotiertem InP wird eine schmale Lumineszenz bei 1,360 eV beobachtet, wenn das InP zuvor bei 900°C in verschweißten Glasröhrchen getempert [99] und auch, wenn InP mittels MBE bei Temperaturen von 450°C gewachsen wurde [100]. Diese Lumineszenz wird mit Phosphor-Vakanzen ( $V_P$ ) in Verbindung gebracht, die bei der Temperaturbehandlung im InP entstehen, und die als Donator Exzitonen binden können [99]. Ob die  $V_P$  allein oder Komplexe mit  $V_P$  als Donator wirken, ist nicht geklärt [100]. Phosphor-Vakanzen, die bei der Temperaturbehandlung während der  $SnO_2$ :F-Abscheidung oder beim Sintern der Rückkontakte entstehen, können ebenfalls für die PL-Linien verantwortlich sein, die beim Heterokontakt gemessen wurden.

Es zeigt sich, dass das Energieschema der strahlenden Rekombination im Heterokontakt deutlich komplexer ist und sich nicht mit einem einfachen ein-Donator-ein-Akzeptor-Niveau-Bild beschreiben lässt. Viel mehr ist bei einer Zn-Konzentration  $N_A \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und einer kompensierenden Donator-Konzentration  $N_D \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  davon auszugehen, dass sich breite Störstellenbänder bilden. Die Breite der Lumineszenzlinien in Abb. 4.13 bei  $T = 30 \text{ K}$  bestätigt dies. Wie in Kap. 2.4 beschrieben wurde, wird die energetische Lage dieser Bänder durch die elektrische Wechselwirkung der geladenen Donatoren und Akzeptoren beeinflusst [49]. Mit steigender Konzentration der geladenen Akzeptoren wird das Donatorband über die Coulomb-Wechselwirkung in die Bandlücke gezogen. Dies wird in der Photolumineszenz bei Änderung der Zn-Dotierung beobachtet [92], aber auch bei steigender Temperatur in Abb. 4.9 und der damit verbundenen thermischen Aktivierung der Akzeptoren.

Dieser Effekt könnte auch die Beobachtung im Photostromspektrum erklären, bei dem beobachtet wird, dass mit zunehmender Temperatur die LO-Kaskade innerhalb der Bandlücke endet (Abb. 4.5): mit steigender Temperatur nimmt die Konzentration geladener Akzeptoren zu. Dadurch wird das Donatorband vom Leitungsbandminimum weg in die Bandlücke gezogen. Es entsteht eine Zustandsdichte unterhalb des Leitungsbandminimums, in die Elektronen über Emission eines LO-Phonons relaxieren können. Dadurch verschiebt sich das Endniveau  $E_0$  der LO-Kaskade in die Bandlücke hinein.