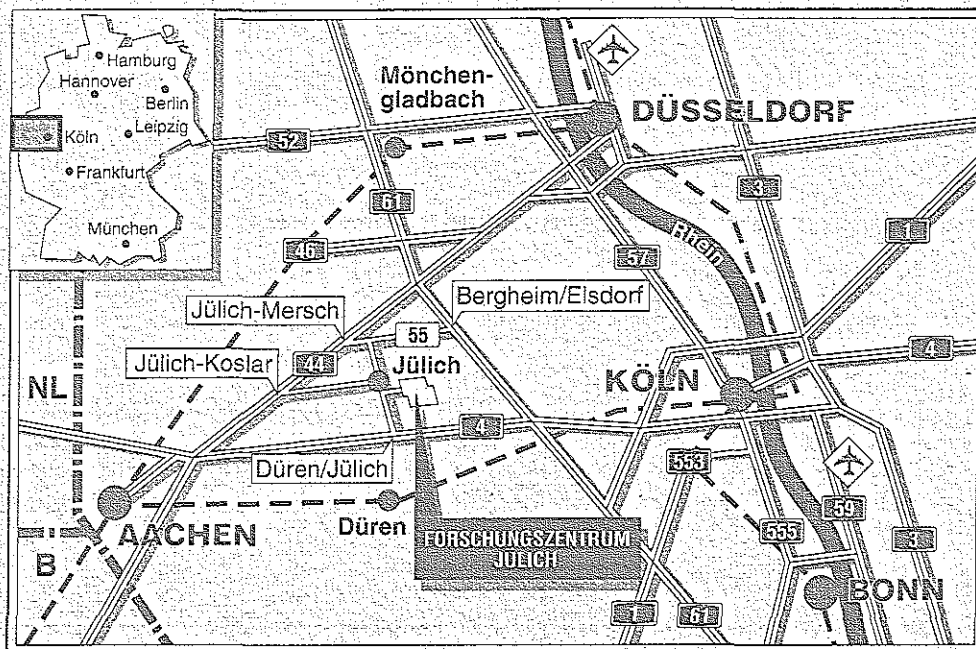


Institut für Schicht- und Ionentechnik

Photolumineszenz-Spektroskopie an $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ Heterostrukturen

Arno Hartmann

1. The first part of the document is a title page. It contains the title of the document, the author's name, and the date of the document. The title is "The History of the United States of America". The author is "John Adams". The date is "1776".



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2842

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jüli-2842

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Photolumineszenz-Spektroskopie an $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ Heterostrukturen

Arno Hartmann

Inhalt

Einleitung	1
1 Photolumineszenz-Spektroskopie	3
1.1 Einleitung	3
1.2 Das Fourier-Transform-Spektrometer	4
1.2.1 Monochromatische Strahlung	4
1.2.2 Polychromatische Strahlung	6
1.2.3 Das Auflösungsvermögen	6
1.2.4 Einflüsse der Abtastrate	10
1.2.5 Vergleich: Fourier- und Gitterspektrometer	12
1.3 Experimenteller Aufbau	12
2 Einführung in die Theorie der Photolumineszenz	17
2.1 Absorption	17
2.2 Direkte und indirekte Bandlücken	18
2.3 Relaxation der Ladungsträger	20
2.4 Rekombination	20
2.4.1 Intrinsische Lumineszenz: Band-Band-Übergänge (e,h)	21
2.4.2 Flache Störstellen	22
2.4.3 Tiefe Störstellen	23
2.4.4 Experimentelle Beobachtung tiefer Störstellen	25
2.4.5 Band-Akzeptor-Übergänge (e,A ⁰)	26
2.4.6 Donator-Akzeptor-Paar-Übergänge (D ⁰ ,A ⁰)	26
2.5 Exzitonen	27
2.5.1 Freie Exzitonen	27
2.5.2 Rekombination freier Exzitonen	28
2.5.2.1 Direkte Rekombination	28
2.5.2.2 Verbreiterung	29
2.5.2.3 Exziton-Polariton	29
2.5.2.4 Indirekte Rekombination	30
2.5.3 Gebundene Exzitonen	33

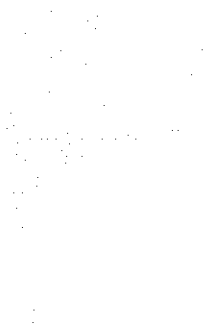
2.5.3.1	Auger-Rekombination von (D^0, X) und (A^0, X)	37
2.5.3.2	Diffusion des FE	37
2.5.3.3	Temperaturverhalten	38
3	Photolumineszenz aus $Si_{1-x}Ge_x$-Quantentöpfen	41
3.1	Eigenschaften von $Si_{1-x}Ge_x$	41
3.2	$Si_{1-x}Ge_x$ -Quantentöpfe	45
3.2.1	PL aus Vielfachquantentöpfen	47
3.2.2	Vergleich mit berechneten PL-Energien	51
3.2.3	Symmetrische Vielfachquantentöpfe	54
3.2.4	Relative Intensitäten der PL-Peaks	57
3.2.5	Einfachquantentöpfe größerer Dicke	61
3.3	Lokalisierte Exzitonen	66
3.3.1	Entdeckung eines neuen PL-Übergangs	66
3.3.2	Charakterisierung des neuen PL-Übergangs	68
3.3.3	Eigenschaften von in Legierungsschwankungen lokalisierten Exzitonen	70
3.3.4	Modell für das Temperaturverhalten der LE-Lumineszenz	73
3.4	Zusammenfassung	77
4	Das T-Band	79
4.1	PL von $Si_{0.88}Ge_{0.12}$ -Schichten verschiedener Dicke: Entwicklung des T-Bandes	80
4.2	Ortung der T-Band-Quelle: PL-Tiefenprofil	82
4.3	T-Bänder in $Si_{1-x}Ge_x$ -Schichten verschiedener Zusammensetzung	84
4.4	Temperatur- und anregungsdichteabhängige PL-Messungen	85
4.5	Zwischenbilanz: Elektronische Eigenschaften der T-Band-Zentren	90
4.6	Linienformmodell für das T-Band	92
4.7	Vergleich mit MBE-gewachsenen Proben	94
4.8	Modellvorstellung zum T-Band-Exziton	97
4.9	Suche nach dem T-Band-Bindungszentrum	98
4.10	„Ausheilen“ der T-Band-Zentren	99
4.11	Passivierung der T-Band-Zentren mit atomarem Wasserstoff	102
4.12	Zusammenfassung	103
Ausblick		105
Literaturverzeichnis		107
Danksagungen		113

Abbildungsverzeichnis

1.1	Skizze eines PL Meßplatzes	4
1.2	Prinzipskizze: Michelson-Interferometer	5
1.3	Apodisationsfunktionen und zugehörige Instrument Lineshape-Funktionen	7
1.4	Divergender Strahl im Michelson-Interferometer	9
1.5	Einfluß der Abtastrate auf das Spektrum: Faltung	11
1.6	Schematische Zeichnung des BIO-RAD PL-Meßplatzes	15
2.1	Bandstruktur von Ge	19
2.2	Relaxation hochangeregter Ladungsträger	20
2.3	(e,h), (e,A ⁰), (D ⁰ ,A ⁰) – Übergänge	21
2.4	Konfigurationsdiagramme: keine, schwache und starke Kopplung	24
2.5	PL-Spektrum: Ge-implantiertes SIMOX	26
2.6	a) FE-Gesamtenergie und b) direkte Rekombination eines $n = 1$ Exzitons	28
2.7	Das Exziton-Polariton: Dispersion und Spektrum	30
2.8	Direkte, phononenassistierte, und legierungstreuungsassistierte Rekombination	31
2.9	Indirekte phononenassistierte Rekombination im direkten Halbleiter	32
2.10	Phononenassistierte Rekombination in Si, dargestellt im Banddiagramm, Phononendispersionsdiagramm und resultierendem PL-Spektrum	33
2.11	PL-Spektrum von Silizium	36
2.12	PL-Spektren von Si bei verschiedenen Temperaturen	39
3.1	Verspannte und relaxierte Si _{1-x} Ge _x -Schicht auf Si Substrat.	41
3.2	„Plan view“ TEM-Bild einer relaxierten Si _{1-x} Ge _x -Schicht.	42
3.3	„Cross section“ TEM-Bilder einer relaxierten Si _{1-x} Ge _x -Schicht.	43
3.4	Kritische Schichtdicke für das Wachstum verspannter Si _{1-x} Ge _x -Schichten auf Si-Substrat.	44
3.5	(100) Bandkantenverlauf einer Si/Si _{0,8} Ge _{0,2} -Heterostruktur gitterangepaßt an das Si-Substrat bzw. an die Si _{0,8} Ge _{0,2} -Schicht.	45
3.6	Bandlücke von Si _{1-x} Ge _x als Funktion von x	46
3.7	Verlauf von Valenz- und Leitungsband einer Si/SiGe/Si-Heterostruktur.	46
3.8	PL-Spektren der Vielfachquantentöpfe.	48

3.9	Temperaturabhängige PL-Spektren eines Vielfachquantentopfes.	50
3.10	PL-Spektren eines Vielfachquantentopfes nach verschiedenen Ätzschritten. 50	
3.11	Bandstruktur von symmetrischem und asymmetrischem 10Å-Topf auf verspanntem $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Puffer und deren Energieniveaus.	51
3.12	Bandstruktur von symmetrischem und asymmetrischem 20Å-Topf auf relaxiertem $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Puffer und deren Energieniveaus.	52
3.13	Berechnete und experimentelle Energien der Exzitonen aus den Vielfach- quantentöpfen.	53
3.14	PL-Spektren von symmetrischen Vielfachquantentöpfen.	55
3.15	Modellrechnung für die symmetrischen Vielfachquantentöpfe.	56
3.16	PL-Spektrum einer 150Å dicken $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Schicht.	57
3.17	Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines in einem Quantentopf der Breite d gefangenen Exzitons in der Si-Barriere.	59
3.18	Effektive Legierungszusammensetzung für ein Exziton in einem Quanten- topf als Funktion der Topfbreite d	60
3.19	NP/TO-Verhältnis unterschiedlicher $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichtpakete, aufgetra- gen gegen die effektive Ge-Konzentration x_{eff}	60
3.20	PL-Spektren einiger Einfachquantentöpfe.	62
3.21	Halbwertsbreite der PL-Linien von Vielfach- (MQW) und Einfachquan- tentöpfen (SQW), aufgetragen gegen die Quantentopfbreite d	63
3.22	Berechnete und experimentelle PL-Energien für Exzitonen in Quantentöpfen in Abhängigkeit von der Quantentopfbreite d	63
3.23	Querschnitts- und Aufsichts-TEM Aufnahmen der 15Å MQW-Probe. . .	64
3.24	Querschnitts- und Aufsichts-TEM Aufnahmen der 20Å MQW-Probe. . .	64
3.25	Übersichtstabelle der dotierten Si/ $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ /Si-Heterostrukturen.	66
3.26	PL-Spektren der Probe 535 bei verschiedenen Meßtemperaturen.	67
3.27	PL-Spektren der Probe 535 bei unterschiedlichen Anregungsdichten. . . .	68
3.28	Doppeltlogarithmische Auftragung der PL-Intensitäten von freien, ge- bundenen, und lokalisierten Exzitonen gegen die Anregungsleistung. . . .	69
3.29	Logarithmische Auftragung der PL-Spektren der Probe 535 bei verschie- denen Temperaturen.	70
3.30	LE-Linienform nach dem Modell für verschiedene Temperaturen.	74
3.31	LE: PL-Spektren und Modellrechnungen.	75
3.32	Positon des LE-Peaks in Abhängigkeit von der Temperatur.	76
3.33	Intensität des LE-Peaks bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zur Modellrechnung.	76
4.1	PL-Spektren von $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichten verschiedener Dicke.	81
4.2	PL-Intensität von D1 und T in Abhängigkeit a) von der Versetzungs- dichte und b) von der $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichtdicke.	82

4.3	PL-Spektren aufgenommen mit verschiedenen Anregungswellenlängen. .	83
4.4	TEM-Querschnittsaufnahme der 1260nm dicken $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Probe mit eingezeichneten Ätzschritten.	84
4.5	PL-Tiefenprofil: Intensität vom T-Band und von D1.	85
4.6	Bandlückenenergie von unverspanntem und verspanntem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ und energetische Position des T-Band-Maximums, sowie Halbwertsbreite des T-Bandes als Funktion der Legierungszusammensetzung x	86
4.7	T-Band-PL-Spektren a) bei verschiedenen Temperaturen und b) bei extrem unterschiedlicher Anregungsleistung.	87
4.8	Arrhenius-Plot der T-Band-Intensität.	88
4.9	Abhängigkeit von der T-Band a) -Intensität und b) -Position von der Anregungsleistung.	88
4.10	T-Band-Spektren von LPCVD-gewachsenen $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten verschiedener Zusammensetzung und deren Fit mit dem statistischen Linienformmodell.	94
4.11	Anpassung des Linienformmodells an eine MBE-T-Band Probe.	95
4.12	Vergleich: LPCVD- und MBE-T-Band-Proben und an LPCVD-Proben angepaßte Kurven nach dem statistischen Linienformmodell.	97
4.13	PL-Spektren von getemperten MBE-T-Band-Proben.	99
4.14	Anormales Verhalten der Exzitonen-Übergänge im SiGe bei Temperung einer MBE-T-Band Probe.	100
4.15	Ausschnitt aus den MBE-T-Band-Spektren: Änderung der D1- und D2-Feinstruktur beim Tempern.	101
4.16	PL-Spektrum einer mit atomarem Wasserstoff behandelten MBE-T-Band Probe.	102



Tabellenverzeichnis

2.1	Eindringtiefe von Ar^+ -Laserlicht in verschiedene Halbleiter.	18
2.2	1s-Bindungsenergie freier Exzitonen in verschiedenen Halbleitern.	28
2.3	Gebundene Exzitonen: Verschiedene Quasiwasserstoffmoleküle.	34
2.4	Daten zu Donatoren und Akzeptoren in Si.	35
2.5	Daten zu Donatoren und Akzeptoren in Ge.	35
3.1	Daten zur Schichtstruktur und zu den PL-Linien der MQW-Proben. . .	49
3.2	Daten zur Schichtstruktur und zu den PL-Linien der symmetrischen MQW-Proben.	54
3.3	Energieverschiebungen und relative Intensitäten der verschiedenen Übergänge in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	58
3.4	Daten zur Schichtstruktur und zu den PL-Linien der SQW-Proben. . . .	62
3.5	Verschiedene charakteristische Werte für lokalisierte Exzitonen in ver- schiedensten Materialien.	73

Einleitung

Aus der modernen Kommunikations- und Informationsgesellschaft sind Halbleiterbauelemente in ihren vielfältigen Anwendungen nicht mehr wegzudenken. Ganz im Gegenteil erobern sich integrierte Halbleiterschaltungen („Integrated Circuits“, ICs), die von Generation zu Generation nicht nur schneller werden, sondern auch immer mehr Bauelemente pro Chipfläche enthalten, ständig neue Einsatzgebiete.

Der Elementhalbleiter Silizium ist nach wie vor das wichtigste Ausgangsmaterial für die industrielle Produktion von Halbleiterschaltungen. Dies liegt in erster Linie an den chemischen und mechanischen Eigenschaften von Silizium, auf denen die Prozesse zur Herstellung von preiswerten, höchstintegrierten Schaltungen („Very Large Scale Integration“, VLSI) beruhen. So bildet Silizium ein besonders gut in der Halbleitertechnik einsetzbares, natürliches Oxid, und leitet die beim Betrieb hochintegrierter Schaltungen entstehende Wärme gut ab.

Diesen technologischen Vorteilen stehen wichtige Nachteile physikalischer Natur entgegen: Im Vergleich zu vielen Verbindungshalbleitern, wie z.B. GaAs oder GaInAs, weisen die Ladungsträger in Silizium eine geringere Beweglichkeit auf, was zu kleineren Grenzfrequenzen von Siliziumschaltungen führt. Hohe Grenzfrequenzen sind aber insbesondere für die Datenübertragung über Satellit oder Glasfaser von großer Bedeutung. Ein weiterer, gravierender Nachteil gegenüber den obengenannten Verbindungshalbleitern ist die indirekte Bandlücke von Silizium, welche den Bau von optoelektronischen Bauelementen, wie z.B. Laserdioden, aus reinem Silizium unmöglich macht. Laserdioden und dazu kompatible Detektoren und Wellenleiter sind heute schon die Grundbausteine für die Datenübertragung über Glasfasern und werden morgen möglicherweise optischen Computern zu enormen Rechenleistungen verhelfen.

Welche Optionen bieten sich an, wenn man optoelektronische Bauelemente mit bewährter Siliziumtechnologie integrieren will? Ein Lösungsansatz für dieses Problem stellt die Kombination von Silizium und Germanium in $\text{Si/Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Heterostrukturen dar. Mit Hilfe moderner Epitaxiemethoden, wie Niederdruck-Gasphasenepitaxie („Low Pressure Chemical Vapor Deposition“, LPCVD) und Molekularstrahlepitaxie („Molecular Beam Epitaxy“, MBE) gelingt es, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten hoher Qualität auf Si-Substrat einkristallin abzuscheiden. Zum einen gelang es mit solchen $\text{Si/Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Heterostrukturen weitaus höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten zu realisieren, als dies mit reinem Silizium möglich wäre [1, 2]. Zum anderen ermöglichten die im Vergleich

zu Silizium veränderten optischen Eigenschaften der $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Heterostrukturen in jüngster Zeit den Bau von Photodetektoren [3] und Elektrolumineszenzdioden [4]. Um solche optoelektronischen Bauelemente anwenden zu können ist es allerdings nötig, ihre Effizienz weiter zu erhöhen, was wiederum die Erforschung der physikalischen Grundlagen der radiativen Rekombination in $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Heterostrukturen erfordert.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung von $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Heterostrukturen mit Hilfe der Photolumineszenz-Spektroskopie (PL-Spektroskopie). Mit dieser Methode ist man in der Lage die radiativen Rekombinationskanäle, die ja gerade im Hinblick auf optoelektronische Anwendungen wichtig sind, zu untersuchen. Die Arbeit ist in folgende Abschnitte gegliedert:

- Das erste Kapitel beschäftigt sich mit der Funktionsweise des PL-Meßplatzes und insbesondere mit dem verwendeten Fourier-Transform-Spektrometer.
- Im zweiten Kapitel wird eine kurze Einführung in die Physik der Photolumineszenz gegeben.
- Im dritten Kapitel werden die Photolumineszenzmessungen an $\text{Si-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-Si}$ -Quantentöpfen vorgestellt und mit theoretischen Rechnungen verglichen. An breiten Quantentöpfen wird ein neuer PL-Übergang entdeckt und der Rekombination von in Legierungsschwankungen lokalisierten Exzitonen zugeschrieben.
- Das vierte und letzte Kapitel befaßt sich schließlich mit der Untersuchung eines besonders intensiven PL-Übergangs, der isoelektronisch gebundenen Exzitonen im $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ zugeordnet wird.

Kapitel 1

Photolumineszenz–Spektroskopie

1.1 Einleitung

In diesem Kapitel soll der experimentelle Aufbau, der für die Photolumineszenz–Spektroskopie benutzt wurde, erklärt werden. Zunächst werden aber einige Begriffe erläutert.

Lumineszenz im allgemeinen ist die Lichtabstrahlung eines Systems, das sich nicht im Gleichgewicht befindet. Damit es sich nicht im Gleichgewicht befindet, muß es in irgendeiner Weise angeregt werden. Man unterscheidet deshalb die verschiedenen Arten der Lumineszenz nach der Anregungsart. Anregung durch einen elektrischen Strom resultiert in Elektrolumineszenz (EL). Optische Anregung (durch Absorption) erzeugt Photolumineszenz (PL), und Anregung durch einen Elektronenstrahl erzeugt Cathodolumineszenz (CL). Tribolumineszenz entsteht bei mechanischer Anregung.

Als Fluoreszenz bezeichnet man Lumineszenz, die nur während der Anregung auftritt. Phosphoreszenz dagegen ist eine Lumineszenz, die auch eine gewisse Zeit nach der Anregung andauert.

In dieser Arbeit sollen nun Halbleiterproben mit Hilfe der Photolumineszenz untersucht werden. Was dabei im einzelnen im Halbleiter passiert und welche Information eine solche Messung liefern kann, ist Thema des zweiten Kapitels.

In Abb. 1.1 ist schematisch ein PL Meßplatz dargestellt. Das Licht eines Anregungslasers wird von der Probe, die sich im Kryostaten befindet, absorbiert. Warum man PL-Messungen bei tiefen Temperaturen vornimmt, wird auch im zweiten Kapitel erklärt. Die Lumineszenzstrahlung der Probe wird von einer Linse gesammelt und dann im Spektrometer analysiert. Da der in dieser Arbeit benutzte PL-Meßplatz mit einem Fourier–Transform–Spektrometer arbeitet, wird in den nächsten Abschnitten dessen Funktionsweise erläutert. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird dann der Meßplatz im Detail beschrieben.

1.2 Das Fourier-Transform-Spektrometer

Das Herzstück eines Fourier-Transform-Spektrometers ist das Michelson-Interferometer. Die Funktionsweise eines Michelson-Interferometers sei an Hand von Abb. 1.2 verdeutlicht: Ein von der Lichtquelle kommendes, im Idealfall paralleles Lichtbündel wird von einem Strahlteiler je zur Hälfte in einen transmittierten und einen reflektierten Strahl aufgeteilt. Während einer der Strahlen von einem feststehenden Spiegel in sich zurück reflektiert wird, trifft der andere Strahl auf einen beweglichen Spiegel. Dieser wird dazu benutzt, einen optischen Gangunterschied zwischen den beiden Strahlen zu erzeugen. Die so reflektierten Teilstrahlen kommen nun am Strahlteiler zur Interferenz. Für jede Wellenlängenkomponente bestimmt der Gangunterschied, mit welcher Intensität sie zum Detektor transmittiert wird, bzw. mit welcher Intensität sie zur Quelle zurückgelangt. Das Fourier-Transform-Spektrometer (FTS) verschiebt den beweglichen Spiegel mit konstanter Geschwindigkeit über eine gewisse Strecke und mißt in konstanten Wegintervallen die zum Detektor reflektierte Lichtintensität (rapid scanning FTS). Aus der gemessenen Lichtintensität in Abhängigkeit von der Spiegelverschiebung erhält man nun durch Fourier-Transformation die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl bzw. der Energie.

1.2.1 Monochromatische Strahlung

Um die Funktionsweise des Michelson-Interferometers besser zu verstehen, sei zunächst das Verhalten eines perfekt parallelen monochromatischen Lichtstrahles der Wellenlänge

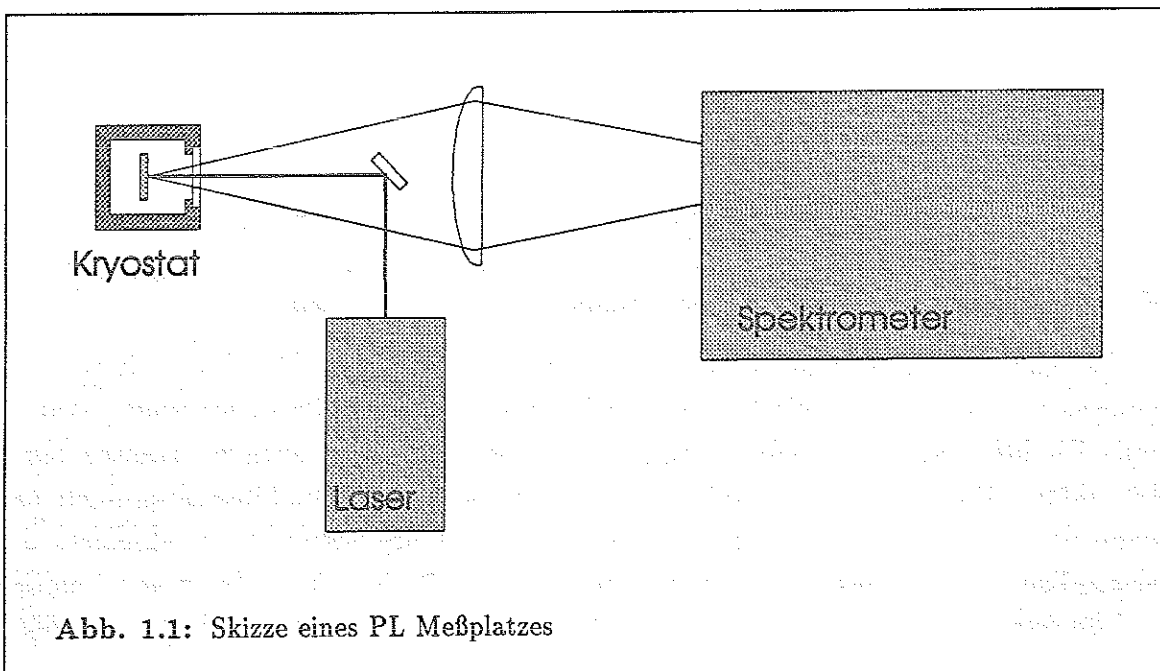
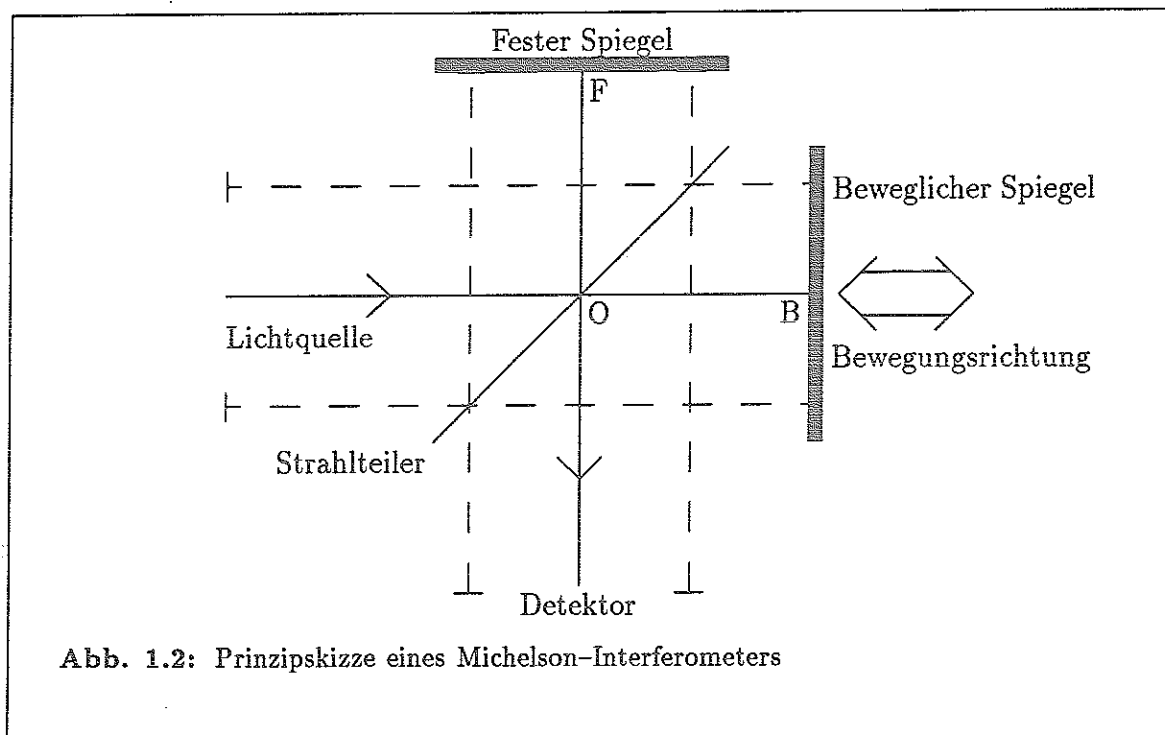


Abb. 1.1: Skizze eines PL Meßplatzes



λ (in cm) bzw. der Wellenzahl $\bar{\nu}$ (in reziproken cm) untersucht.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.1)$$

Für eine bestimmte Spiegelstellung des beweglichen Spiegels ist der optische Gangunterschied δ (Retardation) der Teilstrahlen, die in Richtung des Detektors reflektiert werden, gerade $\delta = 2(OB - OF)$ (siehe Abb. 1.2). Die Lichtintensität am Detektor ist nun gegeben durch

$$I'(\delta) = 0.5I(\bar{\nu}) \{1 + \cos 2\pi\bar{\nu}\delta\}. \quad (1.2)$$

Für $\delta = n\lambda$ (wobei n eine ganze Zahl ist) trifft also die gesamte Lichtintensität auf den Detektor, während für $\delta = (n + 1/2)\lambda$ die gesamte Lichtintensität zur Quelle reflektiert wird. Da die gesamte spektrale Information bereits in der AC-Komponente des Intensitätssignales steckt, wird nur diese gemessen und im folgenden als Interferogramm bezeichnet. Berücksichtigt man weiterhin gerätespezifische Faktoren wie die Strahlteiler-Effizienz, die Detektor-Empfindlichkeit, die Transmission der Optik sowie die Verstärker-Charakteristik durch einen wellenzahlabhängigen Faktor $H(\bar{\nu})$, so erhält man für das Interferogramm:

$$I(\delta) = 0.5H(\bar{\nu})I(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu}\delta = B(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu}\delta \quad (1.3)$$

Man mißt also gerade die cos-Fourier-Transformierte des durch die Optik und Elektronik des Spektrometers veränderten Lichtspektrums.

1.2.2 Polychromatische Strahlung

Die entsprechende Formel für polychromatische Strahlung erhält man nun einfach durch Superposition:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \cdot d\bar{\nu} \quad (1.4)$$

Da $I(\delta)$ eine gerade Funktion ist, erhält man wie folgt das Spektrum aus der Umkehrung der Fourier-Transformation:

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \cdot d\delta \quad (1.5)$$

1.2.3 Das Auflösungsvermögen

Welcher Faktor das prinzipielle Auflösungsvermögen bei einer Messung bestimmt, läßt sich durch folgende Betrachtung einsehen: Ein Dublett monochromatischer Strahlen einer Wellenzahldifferenz $\Delta\bar{\nu}$ wird im Interferogramm zu einer Superposition zweier Sinuswellen also zu einer Schwebung führen. Die Amplitude der Schwebung hat ihr erstes Minimum bei einer Retardation von $\delta = 0.5(\Delta\bar{\nu})^{-1}$ und nimmt bei $\delta = (\Delta\bar{\nu})^{-1}$ wieder ihren maximalen Wert an. Um zu erkennen, daß es sich bei dem Interferogramm um eine Schwebung handelt, muß das Spektrometer demnach mindestens ein Intervall der Länge $\delta = (\Delta\bar{\nu})^{-1}$ des Interferogrammes messen. Das heißt, das Auflösungsvermögen eines FTS ist prinzipiell durch die maximale Spiegelverschiebung $\Delta_{\max}$ begrenzt auf den Wert:

$$\Delta\bar{\nu} = (\Delta_{\max})^{-1} \quad (1.6)$$

Eine mathematischere Ableitung dieses Sachverhaltes ist wie folgt möglich: Um das endliche Messintervall in Gl. 1.5 zu berücksichtigen, kann man den Integranden mit einer Stufenfunktion $D(\delta)$ multiplizieren, die im Messintervall $\delta = -\Delta \dots + \Delta$ den Wert 1 annimmt, sonst aber gleich null ist („boxcar truncation function“).

$$G(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} D(\delta) I(\delta) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \cdot d\delta \quad (1.7)$$

Das heißt, das Spektrum, welches das Fourier-Spektrometer mißt, $G(\bar{\nu})$, unterscheidet sich vom realen Spektrum $B(\bar{\nu})$ insofern, als nicht das reale, unendliche Interferogramm zu seiner Berechnung herangezogen werden kann, sondern nur der durch die maximale Spiegelverschiebung gegebene Ausschnitt (Abb. 1.3a). Die Fourier-Transformierte eines Produktes ist gerade die Faltung der Fourier-transformierten Multiplikanden. Die FT der Boxcar-Funktion $D(\delta)$ ist:

$$f(\bar{\nu}) = 2\Delta \frac{\sin 2\pi \bar{\nu} \Delta}{2\pi \bar{\nu} \Delta} = 2\Delta \text{sinc} 2\pi \bar{\nu} \Delta \quad (1.8)$$

Und somit ergibt sich für das gemessene Spektrum $G(\bar{\nu})$:

$$G(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}') f(\bar{\nu} - \bar{\nu}') \cdot d\bar{\nu}' \quad (1.9)$$

Ein monochromatisches Lichtbündel, das im realen Spektrum einem deltafunktionsartigen Peak bei der Wellenzahl $\bar{\nu}'$ entspricht, sieht folglich im FTS-Spektrum aus wie die Funktion $f(\bar{\nu})$, verschoben zur Wellenzahl $\bar{\nu}'$ (Abb. 1.3c). $f(\bar{\nu})$ wird deshalb *Instrument Lineshape Function* (ILS) genannt. Diese ILS führt zwischen zwei Peaks im Abstand von $\Delta\bar{\nu} = 0.73/\Delta$ zu einem Intensitätseinbruch von 20%, einer dem Rayleigh-Kriterium entsprechenden Bedingung, und man kann die Peaks daher als aufgelöst bezeichnen. Aus Abb. 1.3c sieht man auch, daß Peaks nach obiger einfacher Überlegung (Gl. 1.6) *völlig* getrennt sind.

Vergleicht man die ILS des FTS mit der des Gitter-Spektrometers, welche durch die Beugung am Eintrittsspalt des Gittermonochromators gegeben ist ($f_{\text{Gitter}} \propto \text{sinc}^2 x$ siehe

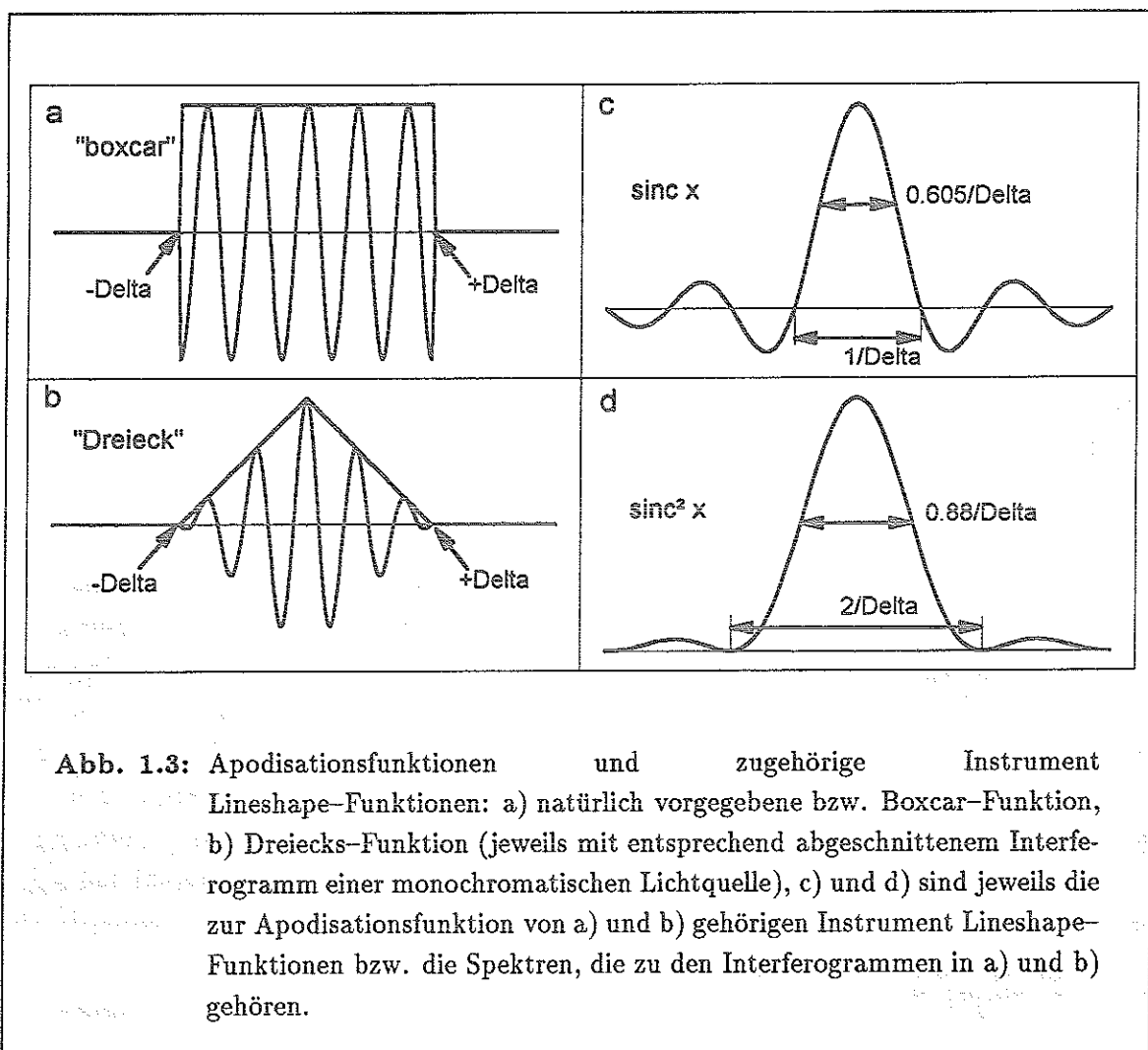


Abb. 1.3d) so stellt man fest, daß die Nebenextrema bei der FTS-ILS viel ausgeprägter sind als bei der Gitter-ILS. Das führt dazu, daß schwache Peaks in der Nähe eines sehr starken Peaks oft sehr schlecht aufgelöst werden.

Anders als beim Gitterspektrometer, dessen ILS durch den physikalischen Vorgang der Beugung des Lichtes am Eintrittsspalt vorgegeben ist, ist man jedoch beim FTS in der Lage, die ILS in einem großen Bereich zu verändern. Dies ist einfach möglich, indem man das gesamte Interferogramm mit einer Wichtungsfunktion multipliziert, die dann in Gl. 1.7 als weiterer Faktor auftritt. Wie muß eine solche Wichtungsfunktion beschaffen sein, damit sie dazu führt, daß die starken Nebenextrema der ILS unterdrückt werden? Gewöhnlich führen scharfe Kanten, wie die Abschneidekanten der Boxcar-Funktion, bei der FT zu ausgeprägten Oszillationen. Wenn man also die Boxcar-Funktion durch eine Funktion ersetzt, die das Interferogramm zur Stelle der maximalen Spiegelverschiebung hin sanft ausblendet, anstatt es abrupt abzuschneiden, sollten diese Oszillationen gedämpft werden (Apodisation)¹.

Die Nachteile eines solchen Ausblendens liegen auf der Hand, denn nach der einführenden Überlegung über das Auflösungsvermögen ist es klar, daß das Spektrometer dann kaum mehr in der Lage ist, eine niederfrequente Schwebung als solche zu erkennen. Das heißt, daß man die Dämpfung der Nebenextrema mit einer Verbreiterung der Linien bezahlen muß. Es wurden viele Untersuchungen darüber durchgeführt, mit welcher Apodisations-Funktion dieser Preis bei optimalem Nutzen gering gehalten werden kann [5]. Als Beispiel sei die Dreiecks-Apodisations-Funktion genannt (Abb. 1.3b), mit der man als ILS gerade die Gitter-ILS von Abb. 1.3d bekommt. Mit der Dreiecks-Apodisations-Funktion läßt sich das Verhältnis Peak zu erstem Extremum von -21% auf +4.5% verbessern, während die Halbwertsbreite $\bar{\nu}_{1/2}$ von $1.2/(2\Delta)$ auf $1.8/(2\Delta)$ zunimmt.

Bisher scheint es so, als wäre es möglich, ein FTS mit beliebig gutem Auflösungsvermögen zu konstruieren, indem man einfach eine entsprechend weite Spiegelverschiebung zuläßt. Dagegen sprechen insbesondere zwei Gründe:

Der erste Grund ist prinzipieller physikalischer Natur. Bisher haben wir nur perfekt parallele Strahlenbündel in unserem Michelson-Interferometer zur Interferenz gebracht. Dies ist natürlich nur möglich, wenn das Licht einer perfekt punktförmigen Lichtquelle entstammt. Da reale Quellen gewöhnlich die Eigenschaft haben, ausgedehnt zu sein und bei einer Reduzierung ihrer sichtbaren Ausdehnung durch eine Blende aufgrund ihrer konstanten Leuchtdichte irgendwann nicht mehr meßbar sind, werden also in das Michelson-Interferometer nicht nur zur optischen Achse parallele Strahlen, sondern auch solche mit einem Winkel α einfallen. Wie in Abb. 1.4 zu sehen ist, entsteht bei einer Spiegelverschiebung um den Abstand l zwischen dem zentralen und dem extremen Strahl

¹Unterdrückung der Nebenextrema oder „Füße“ der ILS. Aus dem Griechischen: α ποδος (ohne Füße).

ein Gangunterschied:

$$x = \frac{2l}{\cos \alpha} - 2l \sim l\alpha^2 \quad (1.10)$$

Wenn dieser Gangunterschied so groß wie eine halbe Wellenlänge der zu messenden Strahlung wird, dann geht am Detektor sämtlicher Interferenz-Kontrast verloren. Das bedeutet, daß man keine Information mehr dazu gewinnt, wenn man den Spiegel noch weiter verfährt. Will man also ein Spektrum mit der Auflösung $\delta\bar{\nu}$ entsprechend einer Spiegelverschiebung (nach Gl. 1.6) $l = 0.5(\Delta\bar{\nu})^{-1}$ bis zu einer maximalen Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$ aufnehmen, so ergibt das folgenden maximalen Strahlwinkel im Interferometer:

$$\alpha_{\max} = \left[\frac{\Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}_{\max}} \right]^{1/2} \quad (1.11)$$

Der zweite Grund für ein endlich gutes Auflösungsvermögen ist technischer Art. Wie man im letzten Abschnitt sehen konnte, machen sich kleine Winkel bei großen Spiegelverschiebungen stark bemerkbar. Nun stellt es aber ein technisches Problem dar, den beweglichen Spiegel über große Wege zu verschieben, ohne ihn dabei auch nur minimal zu verkippen. Eine Verkipfung des Spiegels um den Winkel β führt zu

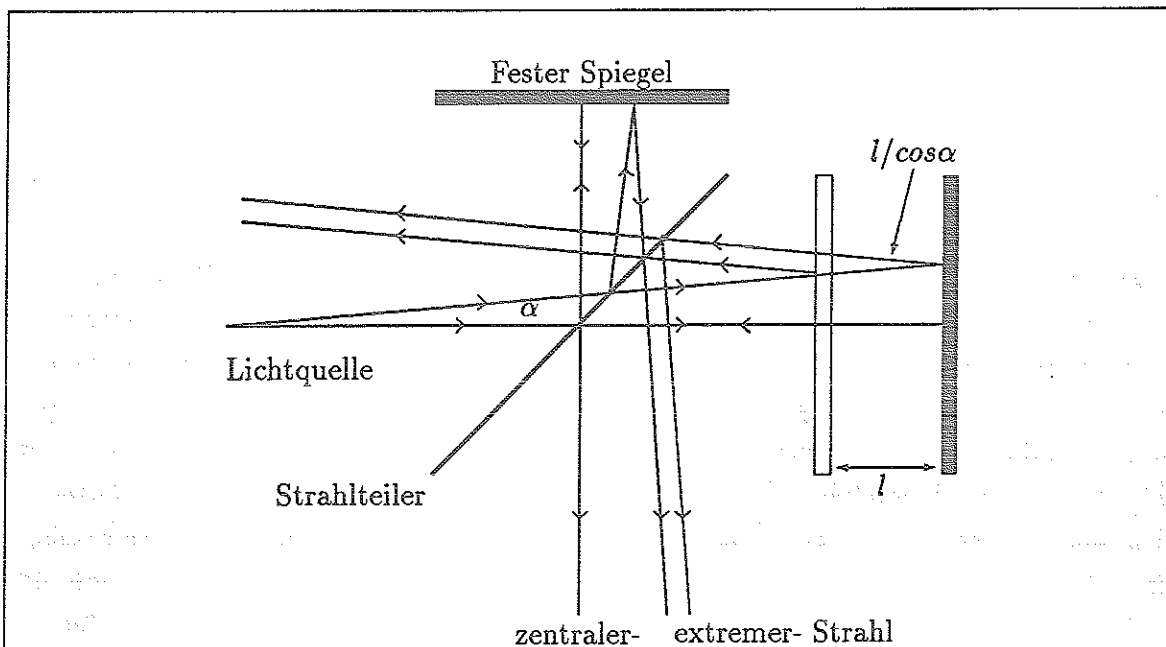


Abb. 1.4: Weg eines divergenten Strahles durch das Michelson-Interferometer.

α ist der Winkel zwischen dem Strahl auf der optischen Achse und dem extremen Strahl vom Rand der Lichtquelle. Wird der Spiegel um einen Abstand l verschoben, erfährt der zentrale Strahl eine Retardation von $\delta = 2l$ und der extreme Strahl $\delta' = 2l/\cos\alpha$.

einem Gangunterschied $x = 2D \tan \beta$ zwischen den äußersten Strahlen (im Abstand D), und dieser bewirkt schon für $x \sim 0.1\lambda$ eine merkliche Beeinträchtigung des Interferenz-Kontrastes am Detektor. Um ein Spektrum bis zu einer Wellenzahl $\bar{\nu}_{\max}$ aufzunehmen, muß folglich für den Verkipfungswinkel während des Spiegel-Scans gelten:

$$\beta < \frac{1}{20D\bar{\nu}_{\max}} \quad (1.12)$$

Hier, wie auch bei der Betrachtung über divergente Strahlen, zeigt sich, daß hohe Auflösung insbesondere für Strahlung mit kürzerer Wellenlänge wie im sichtbaren- oder UV-Bereich hohe Anforderungen an das Fourier-Transform-Spektrometer stellt.

1.2.4 Einflüsse der Abtastrate

Das Fourier-Transform-Spektrometer mißt die Intensität des durch das Interferometer transmittierten Lichts in Abhängigkeit der Spiegelverschiebung. Es nimmt, jeweils nach einer Spiegelverschiebung um Δx , einen Meßpunkt des Interferogramms auf. Welchen Einfluß die sich daraus ergebende Abtastrate auf das resultierende Spektrum hat, läßt sich in Analogie zum Elektron im periodischen Kristall beschreiben. Zunächst sei angemerkt: Eine sinusförmige Funktion wird genau dann eindeutig abgetastet, wenn die Abtastfrequenz größer oder gleich der doppelten Bandbreite des Systems ist (Nyquist).

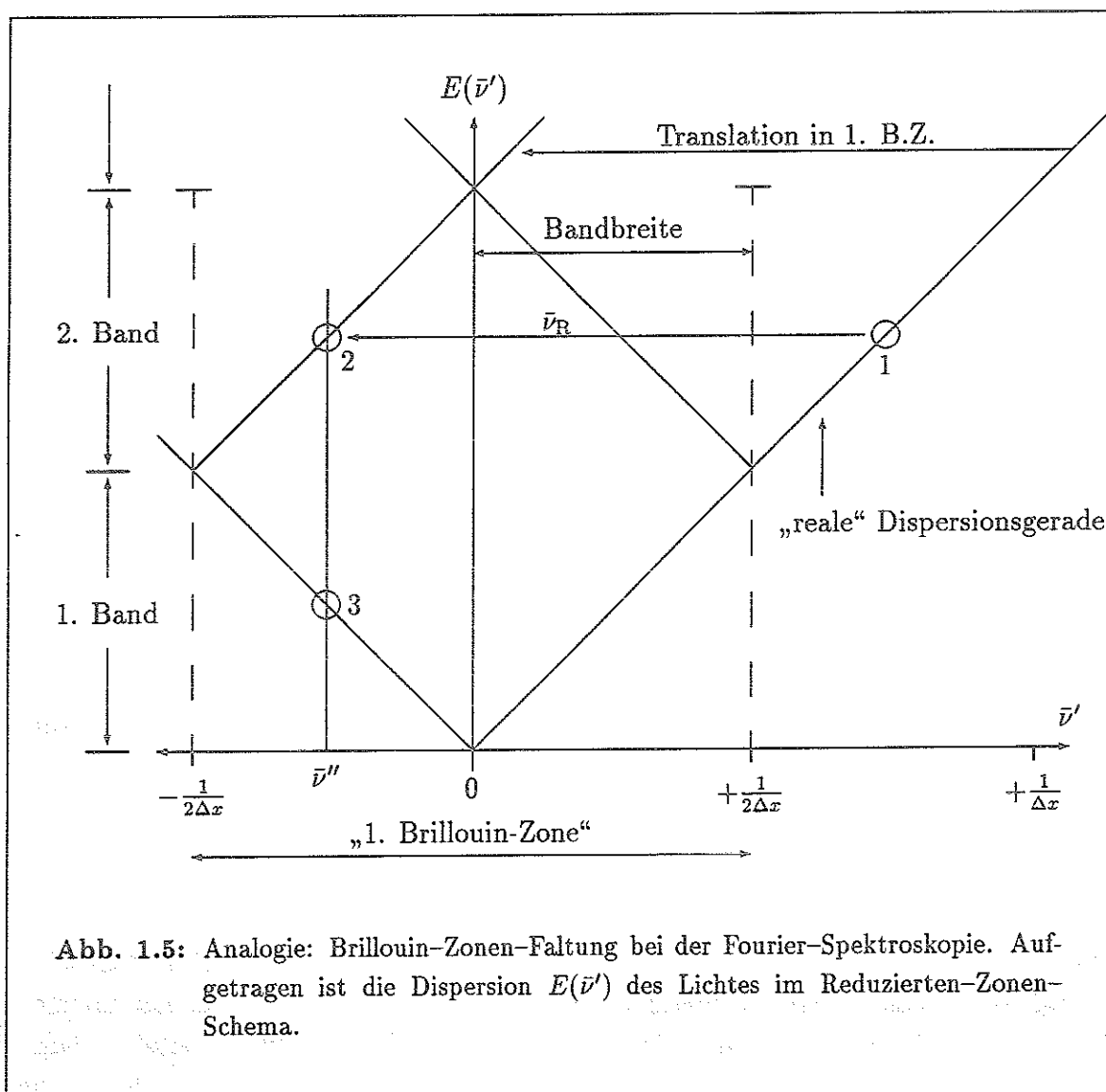
Welche Situation findet man bei einem freien Elektron im Kristallgitter? Die Translationsinvarianz ist eingeschränkt, der Impuls k ist keine erhaltene Größe mehr. An seine Stelle tritt der Kristallimpuls k' mit seinem Erhaltungssatz, der nur modulo eines reziproken Gittervektors $k_R = \frac{2\pi}{\Delta x}$ gilt. Um nun einen Elektronenzustand eindeutig beschreiben zu können, bedarf es einer zusätzlichen Quantenzahl, dem Band-Index.

Eine „freie Lichtwelle“ wird im Fourier-Spektrometer im Abtast-Gitter vermessen. Das Retardations-Intervall Δx , nachdem jeweils ein Meßpunkt aufgenommen wird, entspricht in diesem Fall also gerade der Gitterkonstante im Kristall. Nur die Intensitäten auf den Abtast-Gitterplätzen stehen fest, d.h. anstelle des realen $\bar{\nu}$ ist nur das $\bar{\nu}'$ bekannt, welches nur modulo eines reziproken Abtast-Gittervektors $\bar{\nu}_R = \frac{1}{\Delta x}$ eindeutig ist. Um nun das reale $\bar{\nu}$ herauszufinden bzw. den „Lichtzustand“ eindeutig zu beschreiben, muß man auch hier einen „Band-Index“ kennen. Diesen kann man festlegen, indem man mit optischen und elektronischen Filtern sämtliche Bänder, mit Ausnahme desjenigen Bandes, welches man messen möchte, unterdrückt.

Dies ist in Abb. 1.5 einmal schematisch dargestellt. Da das FTS die Wellenzahl nur modulo eines reziproken Abtast-Gittervektors bestimmen kann, stellt sich die einfache Dispersionsrelation des Lichtes $E \propto \bar{\nu}$ dem FTS ganz anders dar: Die Dispersionsrelation ist auf die erste Brillouin-Zone reduziert durch Subtraktion entsprechend vieler reziproker Abtast-Gittervektoren. So mißt das FTS für Licht, das auf der realen Dispersionsgeraden z.B. bei Punkt 1 (Abb. 1.5) zu finden wäre, ein $\bar{\nu}''$ entsprechend Punkt 2,

das also genau um einen reziproken Abtast-Gittervektor niedriger ist. (Man spricht hier auch von „Faltung“.) Um nun diesem $\bar{\nu}''$ von Punkt 2 die richtige Energie zuzuordnen zu können, muß ausgeschlossen sein, daß Licht aus einem anderen Energieband, wie z.B. von Punkt 3, zur Detektion der gleichen Wellenzahl $\bar{\nu}''$ führt.

Meistens jedoch, wie auch bei den Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurden, benutzt man das FTS, um Licht innerhalb des ersten Energiebandes zu vermessen. Dennoch ist es wichtig, mit starken optischen Bandkantenfiltern dafür zu sorgen, daß kein Licht höherer Energie in das Spektrometer gelangt und das Detektorsignal vor der Digitalisierung einen Tiefpaßfilter durchläuft.



1.2.5 Vergleich: Fourier- und Gitterspektrometer

Über lange Zeit wurden für spektrale Untersuchungen fast ausschließlich Gitterspektrometer benutzt. Erst seit etwa 15 Jahren erobern sich die wesentlich komplexeren Fou-rierspektrometer einen immer größeren Marktanteil. Ein Grundstein dieser Entwicklung ist sicherlich die Entdeckung des Fast-Fourier-Transform (FFT)-Algorithmus von Cooley und Tukey im Jahre 1964. Dieser benötigt nämlich, um einen komplexen Vektor mit N Einträgen zu transformieren, lediglich $N/2$ komplexe Multiplikationen. Der vorher benutzte, diskrete FT-Algorithmus mit N^2 komplexen Multiplikationen hingegen würde auch heute noch einen Großrechner beschäftigen. Diese Entdeckung macht es möglich, daß Mikrocomputer heutzutage in der Lage sind, an Ort und Stelle und auch in vernachlässigbar kurzer Zeit Interferogramme in Spektren umzurechnen. Dadurch kommen nun die inhärenten Vorteile der FT-Spektroskopie zum Tragen:

1. Größerer optischer Fluß (Jacquinots Vorteil)

Bei gleicher Auflösung und gleichem Strahldurchmesser ist der optische Fluß durch ein FT-Spektrometer größer als durch ein Gitterspektrometer. Die Größe des Vorteils hängt allerdings stark von der Wellenlänge und der Auflösung ab ([5] S. 274).

2. Multiplexvorteil (Fellgett's Vorteil)

Da bei einem Scan des FT-Spektrometers bereits das ganze Spektrum erfaßt wird, ist unter sonst gleichen Bedingungen und gleicher Meßzeit das Signal-to-Noise-Ratio (SNR) beim FT-Spektrum mit N Stützstellen um einen Faktor $\sqrt{N}$ günstiger als beim Gitter-Spektrum.

Bei einem praktischen Vergleich ([5] S. 280) erreichte ein kommerzielles FT-Spektrometer ein 10 – 100fach besseres SNR als ein kommerzielles Gitterspektrometer bei einer Auflösung von 2cm^{-1} im Bereich von $667 - 4000\text{cm}^{-1}$ und gleicher Meßzeit.

1.3 Experimenteller Aufbau

Die Messungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden mit einem kommerziellen Photolumineszenz-Meßplatz der Firma BIO-RAD durchgeführt. Abb. 1.6 zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur.

Laser

Als Anregungs-Lichtquelle dient ein luftgekühlter Ar^+ -Ionenlaser mit einer maximalen Lichtleistung von 140mW. Dieser arbeitet im „single line mode“, d.h., nur für einen laseraktiven Übergang der Ar-Ionen ist die Laser-Bedingung jeweils erfüllt. Durch Verkippen eines Prismas im Lichtresonator kann man bestimmen, welche Mode zwischen

514 und 457nm Lichtwellenlänge gerade aktiv ist. Der Laserstrahl passiert zunächst einen Bandpass-Filter, welcher niederenergetische Lichtanteile (Plasmalinien) aus dem Laserlicht herausfiltert, damit diese nicht im PL-Spektrum die eigentlichen PL-Linien überdecken. Der Laserstrahl wird dann von einem Spiegel durch ein Loch in der Linse L1 auf die Probe, die sich im Kryostaten befindet, gelenkt.

Kryostat

Der Meßplatz ist mit einem Helium-Durchflußkryostaten (Oxford Instruments) ausgestattet. Anders als beim Badkryostaten wird hier gekühlt, indem ein Unterdruck im Probenraum erzeugt wird, durch den dann flüssiges Helium durch eine Kapillare zunächst in den Wärmetauscher und dann in den Probenraum gesaugt wird. Auf diese Weise läßt sich bei einem Fluß von einem Liter flüssigem Helium pro Stunde eine Temperatur von $\sim 4\text{K}$ halten. Höhere Temperaturen erreicht man, indem man den Helium-Fluß drosselt und den Wärmetauscher unter der Steuerung eines ITC4-Temperaturreglers (Oxford Instruments) elektrisch beheizt.

Optik und Spektrometer

Die Probe im Kryostaten absorbiert einen Teil des einfallenden Laserlichts und reemittiert die absorbierte Energie teilweise wieder als PL-Licht. Die Probe stellt also eine Art Lichtquelle dar. Diese wird von den Linsen L1 und L2 auf die Blende B abgebildet. Mit der Blende kann man die Größe der Lichtquelle beschneiden. Das bewirkt, daß die Strahlung nach der Parallelisierung durch den nachfolgenden Hohlspiegel einen kleineren Divergenzwinkel α (vgl. Gl. 1.11) aufweist. Somit bestimmt diese Blende maßgeblich das Auflösungsvermögen $\Delta\bar{\nu}$ des Spektrometers. Der Tiefpaßfilter F1 zwischen Blende und Abbildungsoptik sorgt dafür, daß das Laserlicht nicht in das Spektrometer gelangen und somit auch nicht in den niederenergetischen Teil des Spektrums zurückgefaltet werden kann (siehe Abs. 1.2.4). Nachdem das parallele Licht das Interferometer passiert hat, wird durch eine Reihe von Spiegeln und Linsen ein Bild der Lichtquelle auf der sensitiven Fläche des externen Detektors erzeugt. Um die Verschiebung des beweglichen Spiegels im Interferometer zu messen, wird durch ein zentrisches Loch im Hohlspiegel S1 der Strahl des HeNe-Referenzlasers in den Strahlengang eingekoppelt. Der Laserstrahl durchläuft in gleicher Weise wie das PL-Licht das Interferometer und wird durch ein Loch im Spiegel S2 mit der dahinterliegenden Si-Photodiode vermessen. Bewegt sich nun der Interferometerspiegel mit konstanter Geschwindigkeit, detektiert die Photodiode ein sinusförmiges Intensitätssignal mit konstanter Frequenz. Bei einer Referenzlaserwellenlänge von 632.8nm hat das Sinussignal bei einer Spiegelverschiebung um 316.4nm gerade eine volle Periode durchlaufen. Das Sinussignal wird nun vom Spektrometer zu zwei Zwecken eingesetzt: Zum einen wird mit seiner Hilfe eine konstante Spiegelgeschwindigkeit eingeregelt, und zum anderen wird bei jedem Nulldurchgang der

Sinuskurve die PL-Lichtintensität am externen Detektor ausgelesen. Die Referenzlaserwellenlänge bestimmt also das Abtastintervall zu: $\Delta x = 316.4\text{nm}$. Damit reicht also das erste Energieband (Abb. 1.5) bis zu einer maximalen Wellenzahl von:

$$\bar{\nu}_{\max} = 1/(2\Delta x) = 15800\text{cm}^{-1} \equiv 1.96\text{eV} \quad (1.13)$$

Detektoren

Während für Messungen im Energiebereich zwischen 0.7 und 1.5 eV ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Ge-Detektor (North Coast) eingesetzt wird, eignet sich für das verbleibende Energieintervall bis 1.96 eV ein Photomultiplier mit GaAs-Kathode (RCA) am besten. Ein zweiter Tiefpaßfilter F2 direkt vor dem externen Detektor verhindert, daß das Referenzlaserlicht in den Detektor gelangt. Zusätzlich zu den optischen Filtern F1 und F2 lassen sich per Software noch elektronische Bandpaßfilter auswählen, die das Detektorsignal von ungewollten Frequenzen befreien, damit sie bei der FT nicht in das Spektrum hineingefaltet werden. Zur Auswahl stehen Bandpässe zwischen 320Hz und 4.5kHz sowie 80Hz und 1.12kHz, die je nach Abtastrate (2.5, 5, 10 und 20kHz) und Detektorgeschwindigkeit ausgewählt werden.

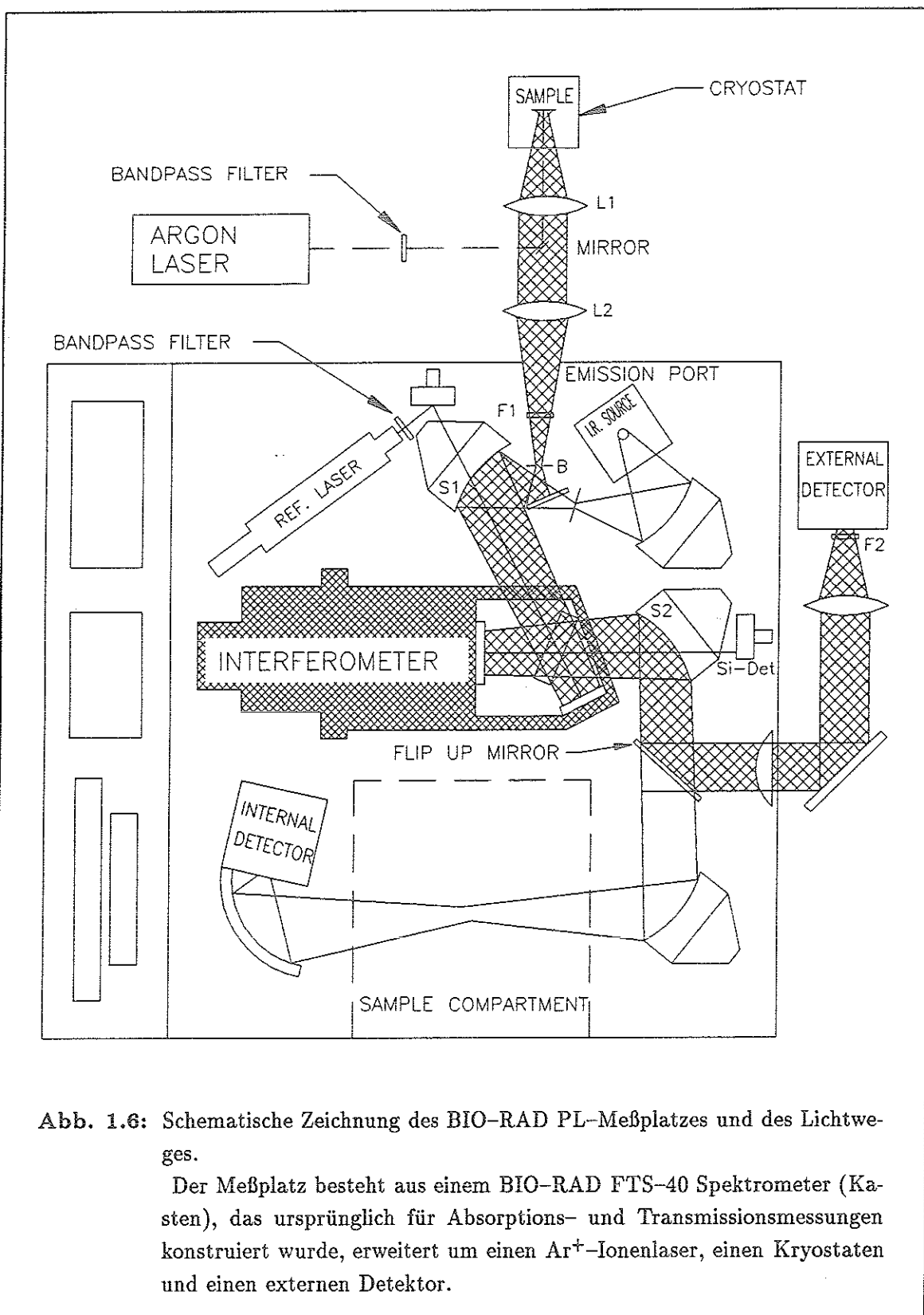


Abb. 1.6: Schematische Zeichnung des BIO-RAD PL-Meßplatzes und des Lichtweges.

Der Meßplatz besteht aus einem BIO-RAD FTS-40 Spektrometer (Kasten), das ursprünglich für Absorptions- und Transmissionsmessungen konstruiert wurde, erweitert um einen Ar^+ -Ionenlaser, einen Kryostaten und einen externen Detektor.

Kapitel 2

Einführung in die Theorie der Photolumineszenz

Nachdem sich das letzte Kapitel damit beschäftigt hat, *wie* man Photolumineszenz mißt, soll nun dieses Kapitel klären, *was* man mißt, und vor allem, was man aus der Messung lernen kann. Zunächst soll der Weg der Energie, die als Lichtenergie in Form des anregenden Laserlichtes in die Probe eingestrahlt wird, verfolgt werden. Die nächsten Abschnitte befassen sich dann mit der Absorption des Laserlichtes und der Relaxation hochangeregter Ladungsträger. Am ausführlichsten wird die Rekombination der angeregten Ladungsträger beschrieben, da diese zu der beobachteten Lumineszenz führt.

2.1 Absorption

Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie bestrahlt man die zu untersuchende Halbleiterprobe mit Laserlicht einer größeren Energie als der Bandlückenenergie des Halbleiters: $h\nu_{\text{laser}} > E_{\text{gap}}$. Bei der Absorption dieses Lichtes werden Elektronen aus dem Valenzband weit in das Leitungsband gehoben und so eine große Anzahl freier Ladungsträger produziert. Diese Produktion von freien Ladungsträgern findet also in einem oberflächennahen Bereich statt, dessen Dicke durch die Absorptionslänge des Lichtes gegeben ist. In Tabelle 2.1 ist die Absorptionslänge, d. h. die Länge nach der die Lichtintensität auf ein $1/e$ -tel vermindert ist, für verschiedene Anregungswellenlängen eines Ar^+ -Lasers und für unterschiedliche Halbleiter aufgelistet (Werte sind interpoliert nach Angaben aus [6] S.260).

Anders als bei der Ramanspektroskopie ist bei der PL-Spektroskopie die Informationstiefe nur in den seltensten Fällen durch die Eindringtiefe gegeben. Vielmehr wird sich eine räumliche Gleichgewichtsverteilung der freien Ladungsträger einstellen aus dem Zusammenspiel von Eindringtiefe, Diffusion der Ladungsträger und räumlicher Verteilung von Zentren, die zu einer Rekombination führen. So kann zum Beispiel eine „schlechte“ Halbleiteroberfläche, die viele nichtradiative Rekombinationszentren anbie-

Ar ⁺ -Laser-Mode		Eindringtiefe $t_{1/e}$ [nm]					
λ [nm]	E [eV]	Si	Ge	GaAs	InP	GaP	InSb
512	2.42	700	20	100	90	11000	19
488	2.54	400	18	80	70	5000	17
457	2.71	280	12	50	45	1400	17

Tabelle 2.1: Eindringtiefe von Ar⁺-Laserlicht in verschiedene direkte und indirekte Halbleiter. Obwohl Si und Ge beide indirekte Halbleiter sind, absorbiert Ge das Licht der obengenannten Wellenlängen viel stärker. Dies liegt daran, daß Ge dicht neben seiner indirekten Bandlücke bei $E_g^{\text{ind}}(\text{Ge}) = 0.66\text{eV}$ auch eine direkte bei $E_g^{\text{dir}}(\text{Ge}) = 0.81\text{eV}$ (300K) besitzt (siehe Abb 2.1), während Si erst bei $E_g^{\text{dir}}(\text{Si}) = 2.5\text{eV}$ einen direkten Übergang aufweist.

tet, zu einem Konzentrationsgefälle der freien Ladungsträger, somit zu einem Diffusionsprozeß in Richtung der Oberfläche und insgesamt also zu einem sehr schwachen Lumineszenzsignal führen.

Als ein Beispiel für diffusionsbestimmte Informationstiefe seien die Messungen von Steele *et al.* [7] genannt: Auf ein mit $\sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$ In dotiertes Si-Substrat wurde eine $35\mu\text{m}$ dicke ultrareine Si-Schicht mittels CVD (Chemical Vapor Deposition) aufgewachsen. Das Substrat alleine zeigt in Tieftemperatur-PL-Spektren nur Übergänge von an In gebundenen Exzitonen (siehe Abschnitt 2.5.3). Nun würde man bei einer Lichteindringtiefe von $\sim 1\mu\text{m}$ erwarten, daß man bei der Probe mit der $35\mu\text{m}$ dicken Si-Schicht keine Lumineszenz von den an In-Akzeptoren im Substrat gebundenen Exzitonen mehr sieht. Dem ist aber nicht so: Die In-gebundenen Exzitonen aus dem Substrat überstrahlen immer noch die freien Exzitonen aus der Schicht. Jedoch zeigen zeitaufgelöste PL-Messungen, daß die In-gebundenen Exzitonen im Substrat ohne Schicht in einer Zeit von 3ns und im Substrat mit Schicht mit 195ns zerfallen. Dieser Zeitunterschied entspricht der Zeit, die die freien Exzitonen brauchen, um vom Entstehungsort an der Probenoberfläche zum Substrat zu diffundieren, wo sie von den stark bindenden In-Akzeptoren eingefangen werden.

2.2 Direkte und indirekte Bandlücken

Vergleicht man einen typischen Elektronenimpuls im Halbleiter, z. B. vom Rand der Brillouin-Zone, mit dem Impuls der Lichtquanten, deren Energie typischen Bandabständen in Halbleitern entspricht, so sieht man, daß der Lichtimpuls vernachlässigbar

klein ist:

$$\frac{p_{ph}}{p_{el}} = \frac{h\nu/c}{\hbar k} \sim \frac{2d_{\text{Gitter}}}{\lambda} \sim 10^{-3} \quad (2.1)$$

Daraus folgt, daß Emission und Absorption eines Photons durch ein Elektron, ohne Beteiligung anderer Teilchen (*direkte Übergänge*), aufgrund der Energie- und Quasiimpulserhaltung zu *senkrechten* Übergängen im $E(k)$ -Diagramm führt. Bei Germanium zum Beispiel benötigt man eine Mindestenergie von $E_g^{\text{dir}}(\text{Ge}) = 0.81\text{eV}$, um ein Elektron in einem *direkten* Prozeß vom Valenzband ins Leitungsband anzuregen.

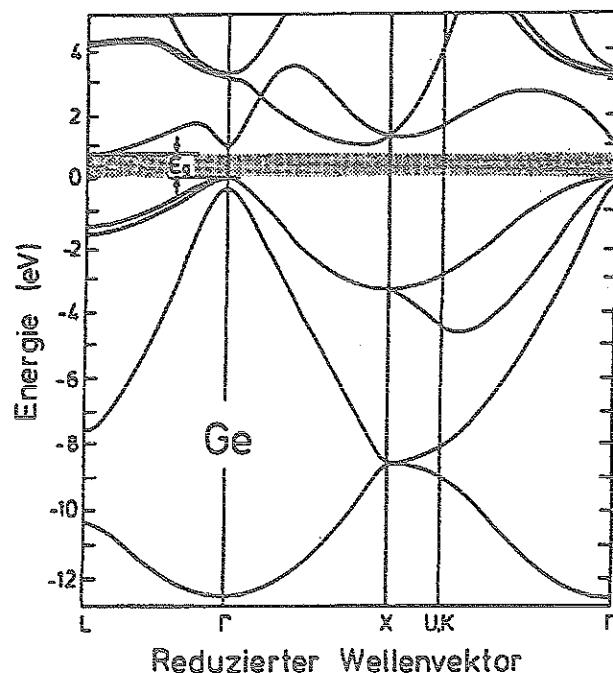


Abb. 2.1: Bandstruktur von Ge [8].

Wie man in Abb. 2.1 sieht, befindet sich diese *direkte Bandlücke* am Γ -Punkt im $E(k)$ -Diagramm. Weiterhin sieht man aber auch, daß der energetische Abstand zwischen Γ im Valenzband und L im Leitungsband kleiner ist als die direkte Bandlücke. Da neben einem Photon ein zweites Teilchen, das den Impulsunterschied aufnimmt, wie z.B. ein Phonon oder ein Punktdefekt, bei einem solchen Übergang notwendig ist, nennt man einen solchen Übergang *indirekt*. Die kleinste Bandlücke von Ge $E_g^{\text{ind}}(\text{Ge}) = 0.66\text{eV}$ ist von solcher indirekter Natur, weshalb man Ge einen *indirekten Halbleiter* nennt. Da indirekte Übergänge zwei Teilchen involvieren (Prozesse 2. Ordnung), ist ihr Matrixelement um $\sim 10^3 \dots 10^4$ mal kleiner als das der direkten. Dies ist das zentrale Problem, wenn man indirekte Halbleiter in der Optoelektronik einsetzen will.

2.3 Relaxation der Ladungsträger

Bild 2.2 zeigt im $E(k)$ -Diagramm die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband durch Absorption von Photonen. Das so entstehende Ensemble von hochenergetischen Elektronen relaxiert nun über verschiedene Mechanismen in ein thermisches Gleichgewicht. Ist die Elektronendichte hoch genug, so führt die e-e Wechselwirkung zu Plasmonenemission [6], die in ca. 100fs zu einer thermischen Gleichgewichtsverteilung innerhalb des *Elektronengases* sorgt. Dem folgt eine Abkühlung des gesamten Elektronengases durch Emission von longitudinal optischen (LO) Phononen (Fröhlich-Wechselwirkung). Da die LO-Phononen viel Energie ($\sim 40\text{meV}$) bei einem kleinen Impuls wegtragen, ist diese Abkühlung mit einer Zeitkonstante von ca. 180fs ein sehr schneller Prozeß. Reicht die Energie zur Erzeugung von LO-Phononen nicht mehr aus, so erfolgt die weitere Abkühlung durch Emission von akustischen Phononen, die im Gegensatz zu den optischen sehr wenig Energie bei kleinen Impulsen transportieren und daher zu einer vergleichsweise langsamen Kühlung im Nanosekundenbereich führen. Ebenso emittieren die *Löcher* zunächst optische Phononen (wenn auch wegen anderer Auswahlregeln transversale) und kühlen endgültig ebenso durch akustische Phononenemission ab. Vergleicht man die obigen Thermalisierungszeiten mit radiativen Lebensdauern freier Ladungsträger in *indirekten* Halbleitern (siehe Abschnitt 2.5.1), so stellt man fest, daß die Lumineszenz fast ausschließlich von bereits thermalisierten Ladungsträgern stammt.

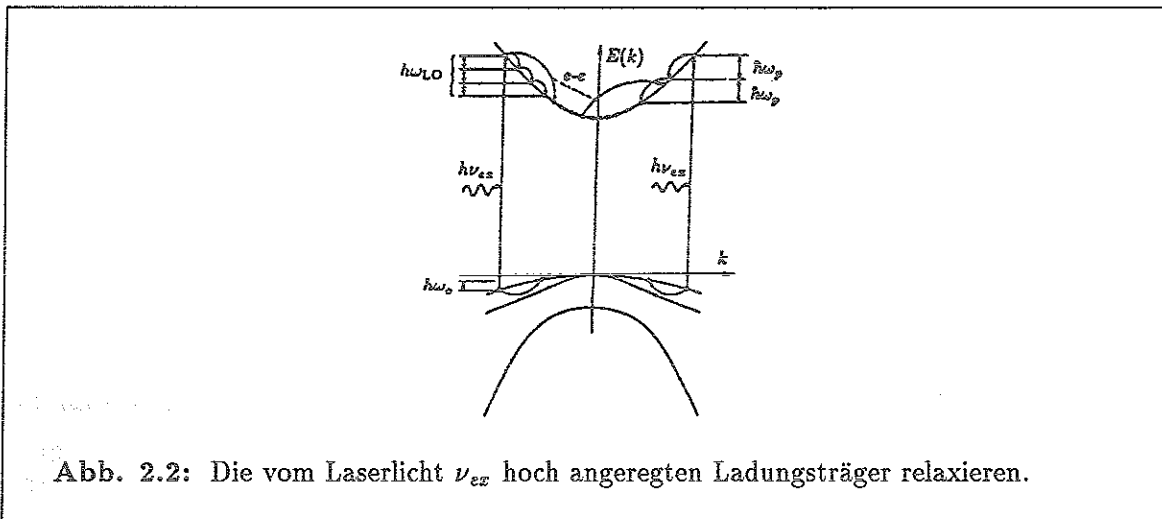


Abb. 2.2: Die vom Laserlicht ν_{ex} hoch angeregten Ladungsträger relaxieren.

2.4 Rekombination

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Rekombination von Elektronen und Löchern, die sich nicht zu einem Exziton zusammengeschlossen haben. Exzitonen und ihre

vielfältigen Zerfallskanäle sind Thema des nächsten Abschnittes.

2.4.1 Intrinsische Lumineszenz: Band-Band-Übergänge (e,h)

Wenn freie Elektronen mit freien Löchern zerstrahlen, so spricht man von Band-Band-Übergängen. Die Energie des freiwerdenden Photons $h\nu$ setzt sich (Abb. 2.3a) aus dem Bandabstand E_g und der kinetischen Energie $E_{e,h}$ von Elektron und Loch zusammen:

$$h\nu_{(e,h)} = E_g + E_e + E_h \quad (2.2)$$

Das PL-Spektrum eines Band-Band-Überganges erhält man aus dem Produkt von Matrixelement, gemeinsamer Zustandsdichte von Valenz- und Leitungsband ([6], S. 326) und der thermischen Besetzung der Zustände. Die ersten beiden Faktoren enthält der Absorptionskoeffizient $\alpha_O(h\nu)$ ¹; man erhält daher ([6], S. 1013):

$$I_{PL}(h\nu) \propto \alpha_O(h\nu) \exp\left(-\frac{h\nu - E_g}{kT_e}\right) \quad (2.3)$$

Aus der Linienform der Band-Band-Rekombination läßt sich demnach direkt die Elektronentemperatur T_e ermitteln, die bei intensiver Anregung mit $h\nu_{ex} > E_g$ von der Temperatur des Gitters abweichen kann $T_e > T$ (heiße Elektronen).

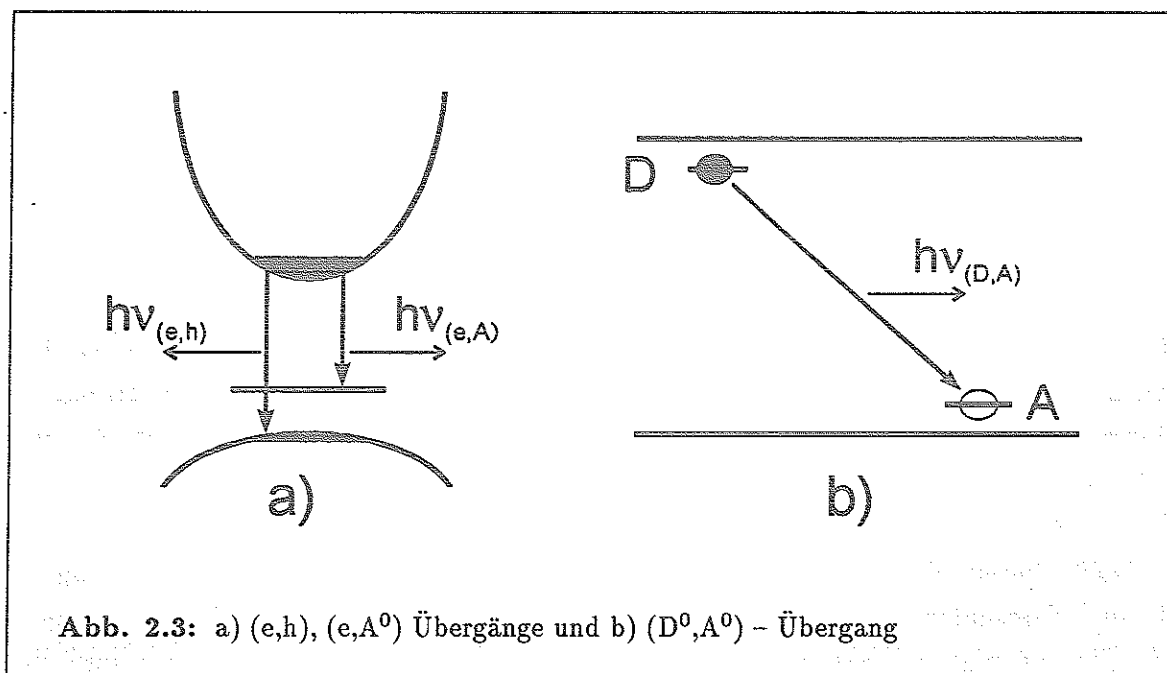


Abb. 2.3: a) (e,h), (e,A⁰) Übergänge und b) (D⁰,A⁰) - Übergang

¹Es handelt sich hier ja gerade um den zeitumgekehrten Vorgang zur Absorption.

2.4.2 Flache Störstellen

„Flache Störstellen“ erzeugen Energieniveaus innerhalb der verbotenen Bandlücke, die entweder sehr nahe an der Leitungs- (Donatoren) oder der Valenzbandkante (Akzeptoren) liegen. Kandidaten für Donatoren sind substitutionelle Verunreinigungen, die ein Elektron mehr mitbringen, als sie für ihre Bindung benötigen, und dieses dann nur sehr schwach binden. Gibt ein vormals neutraler Donator D^0 sein Elektron an das Leitungsband ab, wird er zum geladenen Donator D^+ . Auch monovalente Metallatome auf Zwischengitterplätzen, wie z.B. Li in Si, neigen dazu, leicht ihr Leitungselektron an das Leitungsband abzugeben und somit als Donatoren zu wirken. Parallel dazu haben Akzeptoren gerade ein Elektron zu wenig, um ihre Bindungsumgebung zu befriedigen. Ein neutraler Akzeptor A^0 nimmt daher gerne ein Elektron aus dem Valenzband auf, um diese Lücke zu schließen, oder äquivalent dazu, gibt sein Loch an das Valenzband ab und wird zum geladenen Akzeptor A^- .

Die Energieniveaus flacher Störstellen lassen sich in erster Näherung im Wasserstoffmodell berechnen: Die geladene Störstelle bindet ihren Ladungsträger der effektiven Masse m^* alleine durch die Coulomb-Anziehung: $V(r) = -\frac{e^2}{\epsilon r}$. Die Benutzung der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten ϵ ist nur gerechtfertigt, wenn die Wellenfunktion des Ladungsträgers über viele Gitterkonstanten im Kristall verschmiert ist. Diese läßt sich dann aber aus k -Zuständen in der Nähe des Bandextremums kombinieren, was wiederum die Benutzung einer wohldefinierten effektiven Masse sinnvoll erscheinen läßt. Als Resultat erhält man ein wasserstoffähnliches Spektrum, dessen Ionisierungsenergie mit der Bandkante des Valenz- bzw. Leitungsbandes zusammenfällt:

$$E_n^{\text{flach}} = R_H \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad (2.4)$$

$$a_n^{\text{flach}} = a_H \frac{1}{m^*/m_0} \epsilon n^2 \quad (2.5)$$

Hier ist $R_H = 13.6$ eV die Ionisierungsenergie und $a_H = 0.53 \text{ \AA}$ der Bohr-Radius des Wasserstoffatoms. Für einen typischen Halbleiter mit $m^* \simeq 0.1 m_0$ und $\epsilon \simeq 10$ erhält man so einen Radius von $\simeq 50 \text{ \AA}$, welcher tatsächlich viel größer als eine Gitterkonstante ($5 \text{ \AA}$) ist, und eine Bindungsenergie von $\simeq 10$ meV, d.h. nur einen kleinen Bruchteil der Bandlücke.

Nach diesem Wasserstoffmodell müßten also alle Donatoren bzw. Akzeptoren in ein und demselben Halbleiter die gleichen Energieniveaus in der Bandlücke erzeugen. Für die angeregten Wasserstoff-Zustände $n > 1$ und $l > 0$ wird dies auch tatsächlich beobachtet. Dies kann man gut verstehen, da zum einen die Voraussetzung einer im Gitter verschmierten Wellenfunktion mit $a \propto n^2$ für wachsendes n immer besser erfüllt ist, und zum anderen die Wellenfunktion immer schwächer die zentrale Zelle der

Verunreinigung abtastet² und ihre Abweichung $V_{\text{core}}(r)$ vom normalen Gitterpotential daher nicht bemerkt. Diese Abweichung, die vom anderen Atompotential der Verunreinigung und von der örtlichen Verspannung des Gitters durch Einbau eines „nicht ganz passenden“ Atoms hervorgerufen wird, führt zu einer *chemischen Verschiebung* der Wasserstoff-Grundzustandsenergie. Diese wiederum ermöglicht eine Identifikation der Verunreinigung anhand ihres Energieniveaus (Siehe Tab. 2.4).

2.4.3 Tiefe Störstellen

Wenn ein Störstellenatom nur schlecht ins Wirtsgitter paßt und dieses daher stark verspannt wird oder dessen Atompotential sehr stark von dem des Wirtsgitters abweicht, so kann man $V_{\text{core}}(r)$ nicht mehr als kleine Störung des Wasserstoffmodells betrachten. Ein größeres $V_{\text{core}}(r)$ bewirkt eine stärkere Lokalisierung der Wellenfunktion in der zentralen Zelle. Um eine solche lokalisierte Wellenfunktion aufzubauen, benötigt man k -Zustände nicht nur aus der gesamten Brillouin-Zone, sondern auch aus Leitungs- und Valenzbändern. Weder die Benutzung eines ϵ noch einer effektiven Masse ist gerechtfertigt: Das Wasserstoffmodell bricht zusammen. Starke Lokalisierung eines Ladungsträgers verlangt eine große Bindungsenergie, d.h., die Energieniveaus liegen weit von denen der freien Zustände, also von den Bandkanten, entfernt: Man spricht von *tiefen Störstellen*.

Starke Lokalisierung in der zentralen Zelle bedeutet aber auch, daß die lokale Ladungsdichte stark davon abhängt, ob das tiefe Energieniveau besetzt oder unbesetzt ist. Das impliziert, daß die Gleichgewichtsposition der einzelnen Atome in der Nähe der Störstelle auch vom Besetzungszustand abhängen kann. Die Gleichgewichtspositionen bestimmen den Spannungszustand und somit $V_{\text{core}}(r)$, d.h., die energetische Lage eines tiefen Niveaus in der Bandlücke hängt mit zunehmender Lokalisierung immer stärker vom Besetzungszustand des Niveaus ab. Es kann daher zu einer starken Elektron-Phonon-Kopplung an einer tiefen Störstelle kommen.

Abb. 2.4 zeigt die Fälle fehlender, schwacher und starker Kopplung im Konfigurationskoordinatendiagramm. Dort ist die Gesamtenergie der tiefen Störstelle, bestehend aus elektronischem und phononischem Anteil gegen eine Konfigurationskoordinate Q , z.B. ein repräsentativer Nächster-Nachbar-Abstand, aufgetragen. In adiabatischer Näherung finden elektronische Übergänge so schnell statt, daß die Konfigurationskoordinate dabei konstant bleibt (senkrechte Übergänge, *Franck Condon-Prinzip*).

Bei verschwindender Kopplung (Abb. 2.4a) addieren sich zu den elektronischen Energien „Elektron gebunden“ und „Elektron im Valenzband“ jeweils bei *gleicher* Konfigurationskoordinate die Schwingungsenergien der Störstelle, hier als Parabel dargestellt, die die Energie und die Ausdehnung der verschiedenen Schwingungszustände versinnbildlicht. Im dargestellten Extremfall $Kopplung = 0$ sind die Schwingungswellenfunktionen

²Dies gilt vor allem für $l > 0$ Orbitale, da sie einen Knoten bei $r = 0$ aufweisen.

für beide Elektronenzustände identisch. Das bedeutet aber, da die Schwingungswellenfunktionen zu unterschiedlichen Schwingungen orthogonal sind, daß nur elektronische Übergänge unter Beibehaltung des Schwingungszustandes erlaubt sind. Man erhält im PL-Spektrum eine „Zero-Phonon-Line“ (ZPL).

In Abb. 2.4b ist der Fall mittelstarker Kopplung dargestellt, d.h. die Gleichgewichtslage der Atome um die Störstelle herum ändert sich etwas, je nach Besetzung des Niveaus. Hier wurden also die Schwingungsparabeln aus Abb. 2.4a um den Unterschied der Gleichgewichtslagen im Konfigurationsdiagramm gegeneinander verschoben. Auch eine kleine Verschiebung bedeutet hier, daß die Schwingungswellenfunktionen von angeregtem Zustand und Grundzustand gegeneinander verschoben sind und daher die Orthogonalitätseigenschaft unterschiedlicher Schwingungszustände verloren geht. Nun sind also elektronische Übergänge möglich, nach denen das Zentrum in einem angeregten Schwingungszustand zurückbleibt. Diese Schwingungsenergie fehlt dann dem emittierten Photon. Neben der ZPL tauchen nun um typische Schwingungsenergien $\hbar\omega_b$ („breathing modes“) verschobene Phononen-Replika auf. Der „Huang-Rhys“-Faktor S_i gibt an, wieviele Phononen der Mode i im Durchschnitt bei einem elektronischen Übergang erzeugt werden, und ist daher ein Maß der Kopplungsstärke.

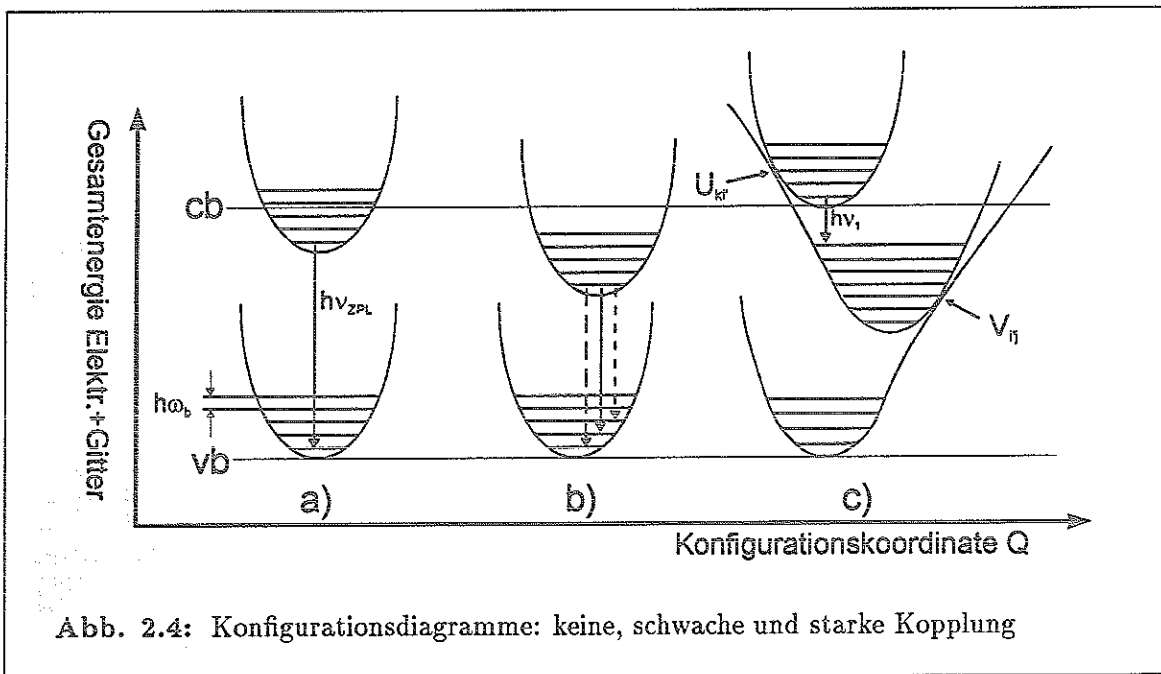


Abb. 2.4: Konfigurationsdiagramme: keine, schwache und starke Kopplung

Im Falle starker Kopplung (Abb. 2.4c) kann es dazu kommen, daß ein überwiegender Teil der Bandlücke durch Phononenemission überbrückt wird. Zusätzlich zu den elektronischen Zuständen „Elektron gebunden“ und „Elektron im Valenzband“ ist hier noch der Zustand „Elektron im Leitungsband“ eingezeichnet, um zu erläutern, wie im Falle starker Kopplung eine tiefe Störstelle zum Rekombinationszentrum werden kann. Bei tiefen Temperaturen befindet sich das Zentrum im Schwingungsgrundzustand, und

ein Elektron aus dem Leitungsband kann z.B. über den elektronischen Übergang $h\nu_1$ in den Bindungszustand wechseln, wobei das Zentrum in einem hochangeregten Schwingungszustand zurückbleibt und anschließend viele Phononen emittiert. Bei höheren Temperaturen aber gibt es noch eine andere, sehr effektive Möglichkeit für das Elektron, vom Leitungsband in den Bindungszustand zu wechseln: Befindet sich nämlich das Zentrum im angeregten Schwingungszustand k , so hat dessen Wellenfunktion einen großen Überlapp mit der Wellenfunktion des l' -ten Schwingungszustandes des *besetzten* Niveaus. Deshalb kann das Elektron mit großer Wahrscheinlichkeit am Punkt $U_{kl'}$ *strahlungslos* vom Leitungsband in den Bindungszustand wechseln. Eine ähnliche Situation herrscht auch am Punkt V_{lj} für den Übergang des Elektrons in das Valenzband, wo es mit einem Loch rekombiniert, so daß die gesamte elektronische Energie eines Elektron-Loch-Paares in einem solchen Rekombinationszentrum in Gitterenergie umgewandelt wird. Dies ist ein wichtiger Grund für die Abnahme der Lumineszenzeffizienz bei Temperaturerhöhung.

2.4.4 Experimentelle Beobachtung tiefer Störstellen

Abb. 2.5 zeigt als Beispiel für Tiefe-Störstellen-PL ein Spektrum von Ge-implantiertem SIMOX-Substrat. Dieses besteht aus einer dünnen Si-Schicht, welche vom eigentlichen Wafer durch eine Zwischenschicht SiO_2 getrennt ist. Dadurch sollte es möglich sein, mittels Ionenimplantation die obere Schicht in eine $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schicht zu umzuwandeln, ohne daß sich Versetzungen bilden müssen, da der Gitterkonstanten-Unterschied zwischen Si und $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ vom SiO_2 aufgefangen werden sollte. Tatsächlich findet man auch keine zu Versetzungen gehörenden PL-Peaks [9] (siehe Abs. 4). Man findet allerdings verschiedene andere zu tiefen Störstellen gehörende Peaks. (Das eigentliche Ziel, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ spezifische Übergänge zu finden, wurde allerdings noch nicht erreicht.)

Der „C“-Peak bei 789meV mit seinem TA-Phononen-Replika bei 770meV gehört zu einem von Strahlenschäden hervorgerufenen Defekt. Dieser besteht aus einem interstitiellen C_i , gepaart mit einem substitutionellen C_s . In normalem Czochralski-gewachsenem Si findet man C in Konzentrationen von $\sim 3 \times 10^{16} \dots 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, allerdings nur als C_s . Bei der Bestrahlung mit Ionen werden viele Si_i -Selbstinterstitiale gebildet, die sehr leicht durch den Kristall diffundieren und mit C_s zu Si_s und C_i reagieren. Diese C_i diffundieren ihrerseits nun leicht durch den Kristall, bis sie auf C_s treffen und ein „C“-Zentrum bilden. Ganz ähnlich entsteht ein „G“-Zentrum bei 969meV durch Bindung eines C_i an ein O_i . Der breite Untergrund, der dem „G“-Peak in Richtung kleinerer Energie folgt, rührt von Phonon-Replika eben dieses „G“-Peaks her, dessen Störstelle an das gesamte Phonon-Spektrum koppelt [10, 11].

Der „1014“-meV-Peak gehört zu Störstellen, die bei Verunreinigung von Si mit Cu entstehen. Die $\sim$ äquidistanten Peaks auf niederenergetischer Seite des „1014“-Peaks sind Replika lokaler Phononen der Cu-Störstelle. Die Verunreinigung mit Cu erfolgte

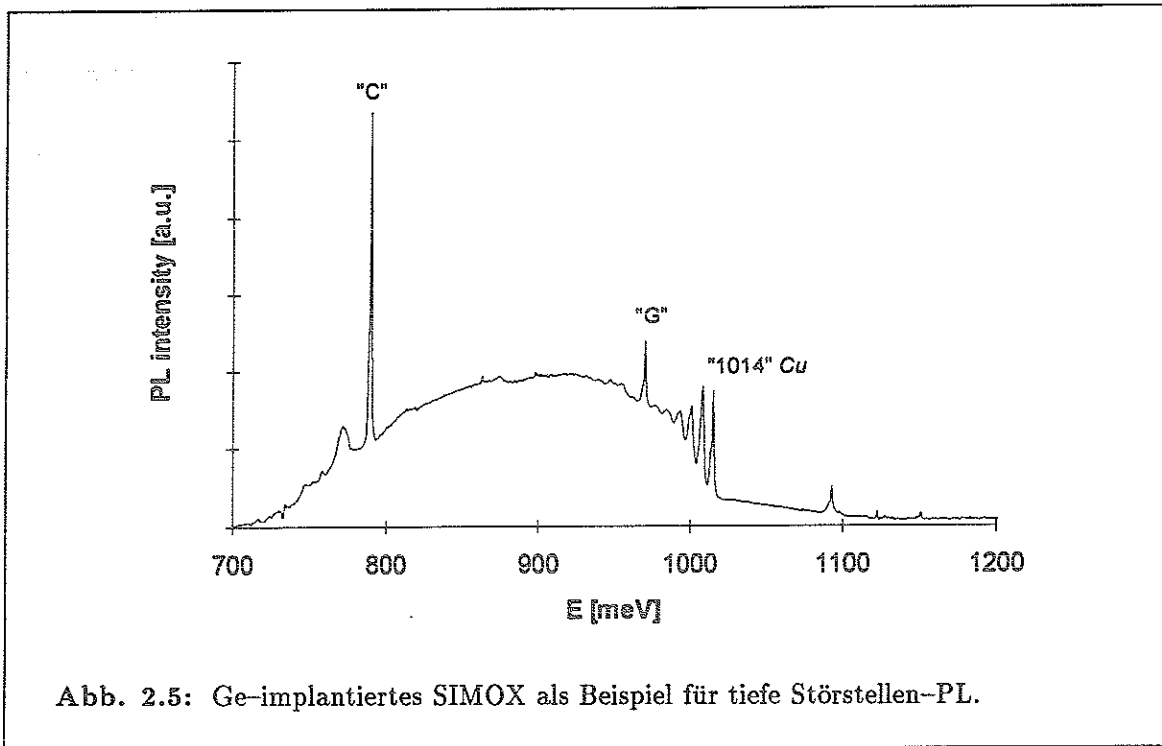


Abb. 2.5: Ge-implantiertes SIMOX als Beispiel für tiefe Störstellen-PL.

wahrscheinlich während der Ge-Implantation, da ein Cu-Probenhalter verwendet wurde.

2.4.5 Band-Akzeptor-Übergänge (e, A^0)

Beim Band-Akzeptor-Übergang rekombiniert ein freies Elektron mit einem Akzeptor-gebundenen Loch. Wie in Abb. 2.3a zu sehen ist, setzt sich die Energie des freiwerdenden Photons zusammen aus:

$$h\nu_{(e,A^0)} = E_g - E_A + E_e \quad (2.6)$$

E_A ist die Bindungsenergie des Lochs an den Akzeptor. Die Intensität des PL-Signals ist nun proportional zur Akzeptorendichte N_a , zur Zustandsdichte im Leitungsband $g_e(h\nu)$ und deren thermischer Besetzung:

$$I_{PL}(h\nu) \propto N_a g_e(h\nu) \exp\left(-\frac{E_e}{kT_e}\right) \quad (2.7)$$

2.4.6 Donator-Akzeptor-Paar-Übergänge (D^0, A^0)

Die Energiebilanz eines Donator-Akzeptor-Übergangs läßt sich folgendermaßen einsehen: Wenn ein freies Loch von einem ionisierten Akzeptor A^- eingefangen wird und sich im Abstand r_{DA} ein ionisierter Donator D^+ befindet, so wird das Loch vom Donator abgestoßen und somit die Bindungsenergie an den Akzeptor um $\frac{e^2}{\epsilon r_{DA}}$ verringert. Wird nun ein Elektron vom Donator eingefangen, ist die Ladung des Akzeptors bereits vom Loch

gut abgeschirmt, und daher wird die Bindungsenergie des Elektrons an den Donator E_D nicht weiter beeinflusst ([12] S. 312). Rekombiniert nun ein solches Elektron-Loch-Paar, wie in Abb. 2.3b gezeigt, so wird folgende Energie frei:

$$h\nu_{(D^0, A^0)} = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{\epsilon r_{DA}} \quad (2.8)$$

Da die Rekombinationswahrscheinlichkeit eines Donator-Akzeptor-Paares mit zunehmendem Abstand r_{DA} immer kleiner wird, leben entferntere Paare länger, d.h., ihre Lumineszenzintensität sättigt bei kleineren Anregungsleistungen. Daher beobachtet man mit zunehmender Anregungsleistung eine Verschiebung des (D^0, A^0) -Bandes zu höheren Energien. [13]

2.5 Exzitonen

2.5.1 Freie Exzitonen

So wie die Coulomb-Wechselwirkung ein Elektron an einen positiv geladenen Donator-Ionenrumpf zu einem wasserstoffähnlichen System, dem neutralen Donator D^0 bindet, so resultiert auch aus der Anziehung zwischen freiem Elektron und freiem Loch ein gebundener Zustand, das *freie Exziton* (FE). Die in den typischen Halbleitern auftretenden Exzitonen besitzen Wellenfunktionen, die sich über viele Gitterabstände erstrecken und daher mittels einer wasserstoffähnlichen „envelope function“ aus wenigen Bloch-Zuständen von den Extrema von Valenz- und Leitungsband kombiniert werden können (*Wannier-Mott-Exzitonen*, [12] S. 279). Analog zu Abschnitt 2.4.2 liefert auch hier das Wasserstoffmodell mit einer reduzierten Masse $m_r = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ in guter Näherung die Bindungsenergie und den Radius des FE:

$$E_n^{\text{ex}} = R_H \frac{m_r}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad (2.9)$$

$$a_n^{\text{ex}} = a_H \frac{1}{m_r/m_0} \epsilon n^2 \quad (2.10)$$

Da sich die Bindungsenergien von FE, wie in Tab. 2.2 für einige Halbleiter tabelliert, im 10meV-Bereich bewegen, sind sie bei Zimmertemperatur nicht beobachtbar.³

Um die Gesamtenergie des FE zu berechnen, muß man allerdings auch die kinetische Energie berücksichtigen. Bewegt sich das FE mit einem Schwerpunktsimpuls $\hbar \vec{K}$ durch

³Zumindest keine 3D-Exzitonen, denn wenn man Exzitonen in einem Quantentopf zweidimensional einsperrt, so vervierfacht sich ihre Bindungsenergie.[14]

Halbleiter	Si	Ge	GaAs	InP
E_{1s}^{ex} [meV]	14.3	4.2	4.9	5.1

Tabelle 2.2: 1s-Bindungsenergie freier Exzitonen in verschiedenen Halbleitern.

den Kristall, so ist seine Gesamtenergie gegeben durch:

$$E_n^{\text{ex}}(K) = E_{\text{gap}} - E_n^{\text{ex}} + \frac{(\hbar K)^2}{2(m_e + m_h)} \quad (2.11)$$

In Abb. 2.6a ist die Gesamtenergie eines FE nach Gl. 2.11 gegen den Schwerpunktsimpuls K aufgetragen. Die Ionisierungsenergie des FE, im Diagramm als $E_{\infty}^{\text{ex}}(K)$ gekennzeichnet, entspricht für $K = 0$ der Bandlücke des Halbleiters E_{gap} .

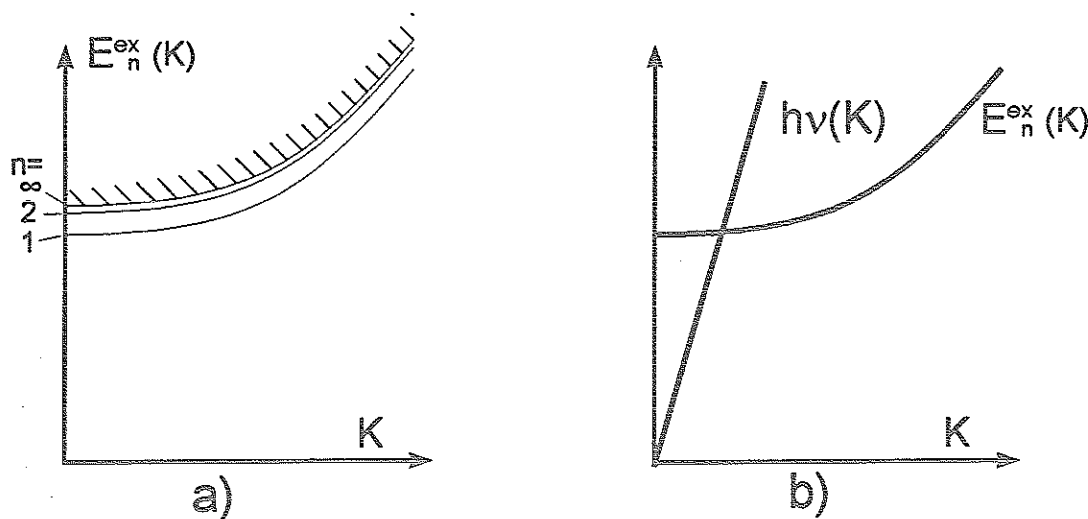


Abb. 2.6: a) Gesamtenergie des freien Exzitons $E_n^{\text{ex}}(K)$ als Funktion des Schwerpunktsimpulses K .

b) Exzitondispersion für $n = 1$ und Lichtdispersion: Ein direkter Übergang ist wegen der Energie- und Impulserhaltung nur am Kreuzungspunkt der beiden Kurven möglich.

2.5.2 Rekombination freier Exzitonen

2.5.2.1 Direkte Rekombination

Bei der direkten Rekombination müssen Anfangszustand und Endzustand in Energie und Impuls übereinstimmen. Abb. 2.6b zeigt die Dispersion eines FE im Grundzu-

stand $n = 1$ und die Dispersion des Lichtes $h\nu = \frac{c\hbar k}{\sqrt{\epsilon}}$. Da nur am Kreuzungspunkt der beiden Kurven Energie und Impuls von FE und Photon übereinstimmen, können nur Exzitonen von diesem Punkt direkt rekombinieren. (Da, wie in Abschnitt 2.2 besprochen, Photonenimpulse gegen Elektronenimpulse vernachlässigbar klein sind, liegt dieser Kreuzungspunkt bei $K \sim 0$.) Demnach würde man im PL-Spektrum eine beliebig scharfe Linie bei $h\nu = E^{\text{gap}} - E_1^{\text{ex}}$ erwarten.

2.5.2.2 Verbreiterung

Verschiedene Mechanismen bewirken eine Verbreiterung der Rekombinationslinie. Die Tatsache, daß das FE im Zustand $K = 0$ nur eine begrenzte Zeit $\Delta\tau$ lebt, zum einen natürlich wegen der radiativen Rekombination, zum anderen und überwiegenden Teil aber wegen der Phononenstreuung in andere K -Zustände, führt zu einer *homogenen* Linienverbreiterung ([12], S. 289, [6], S. 506). Die Linienform kann dann mit einer Lorentz-Kurve mit einem Dämpfungsterm $\gamma \simeq \frac{1}{\Delta\tau}$ beschrieben werden:

$$g(\nu - \nu_0) \propto \frac{\gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (2.12)$$

Bei einer Lebensdauer von $\Delta\tau \sim 1\text{ns}$ würde man also eine Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}^{\text{hom}} \sim 10\mu\text{eV}$ messen. Solche Linienbreiten werden jedoch nur in den allerreinsten Halbleitern beobachtet. Normalerweise sorgen Imperfektionen des Kristalls für eine *inhomogene* Linienverbreiterung im meV-Bereich. Ursachen für eine solche inhomogene Linienverbreiterung können sein:

- Statistisch im Kristall verteilte, geladene Störstellen sorgen für einen statistischen Stark-Shift der Rekombinationsenergie.
- Mechanische Spannungen, hervorgerufen durch Defekte oder Versetzungen, führen zu einer lokal unterschiedlichen Bandlückenenergie.
- In einer *Halbleiterlegierung* wie $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ führen Legierungsschwankungen ebenso zu einer lokal unterschiedlichen Bandlückenenergie.

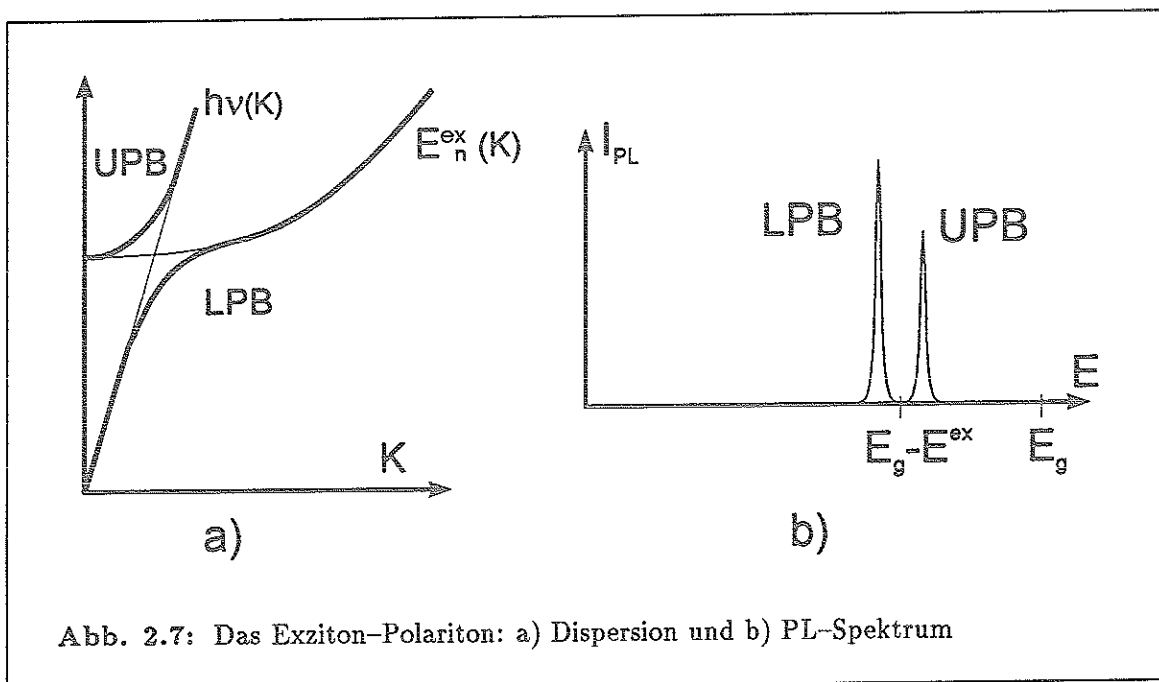
Die Linienbreite vieler PL-Linien stellt also aufgrund der zwei erstgenannten Verbreiterungsmechanismen ein Maß für die *Kristallqualität* dar. Oft führt die inhomogene Verbreiterung zu einer Gauß-Linienform:

$$g(\nu - \nu_0) \propto e^{-\left(\frac{\nu - \nu_0}{2\gamma}\right)^2} \quad (2.13)$$

2.5.2.3 Exziton-Polariton

Das in Abb. 2.6b gezeigte Verhalten von Exzitonen- und Lichtdispersion stellt sich beim näheren Hinschauen als nicht ganz korrekt heraus. Aus der entarteten Störungsrechnung

ist bekannt, daß enartete Energieniveaus um einen Energiebetrag aufgespalten werden, der von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Zuständen abhängt. Die aufgespaltenen Zustände setzen sich dann aus einer Mischung, in diesem Fall aus Exziton- und Photonzustand, zusammen. Diese Mischzustände nennt man Exziton-Polariton. Wie man in Abb. 2.7a sieht, wird der Kreuzungspunkt von Photon- und Exzitondispersion aufgehoben, und es bilden sich „bindende“ (Lower Polariton Branch, LPB) und „anti-bindende“ (Upper Polariton Branch, UPB) Mischzustände. Diese treten dann im PL-Spektrum, sofern die inhomogene Verbreiterung dies zuläßt, als zwei getrennte, jeweils von der eigentlichen Position des FE zu höherer bzw. niedrigerer Energie verschobene Linien auf (Abb. 2.7b).

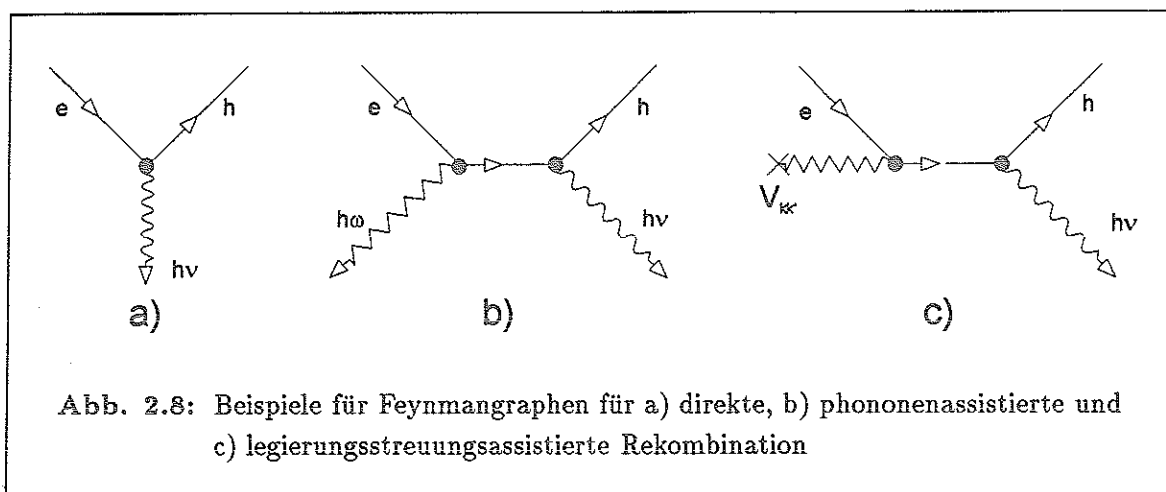


Anschaulich kann man sich das Exziton-Polariton etwa wie folgt vorstellen: Das Rekombinationslicht eines Exzitons wird sofort wieder reabsorbiert, dann wieder emittiert usw., so daß man gar nicht entscheiden kann, ob die Energie nun vom Elektronensystem oder vom elektromagnetischen Feld transportiert wird.

2.5.2.4 Indirekte Rekombination

A) Direkter Halbleiter Wie im letzten Abschnitt erklärt wurde, kann unter Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltung nur eine ganz kleine Untermenge aller Exzitonzustände direkt in ein Photon zerfallen (Abb. 2.8a). Ganz anders wird die Situation, wenn man den Zerfall 2. Ordnung in ein Photon und ein Phonon betrachtet (Abb. 2.8b).

Bei dieser *phononenassistierten* Rekombination ist das Phonon in der Lage, eine



beliebige Impulsdifferenz zwischen dem Exziton und dem Photon aufzunehmen. Nun können alle thermisch besetzten Exzitonzustände radiativ zerfallen, allerdings unter Einbuße des für das Phonon aufzuwendenden Energiebeitrages (Abb. 2.9a). Da die Impulsdifferenzen sehr klein sind, kann man diesen Energiebeitrag für eine betrachtete Phononmode als konstant ansehen. In Abb. 2.9b ist schematisch das PL-Spektrum freier Exzitonen im direkten Halbleiter dargestellt. Einem scharfen direkten Übergang folgt um eine LO-Phononenergie verschoben eine LO-Phonon-Replik, deren Linienform den Besetzungszustand der Exzitonzustandsdichte widerspiegelt:

$$I_{\text{PL}}^{\text{Phonon}} \propto \sqrt{\epsilon_{\text{kin}}} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{kin}}}{kT}\right) \quad (2.14)$$

Hierbei ist ϵ_{kin} die kinetische Energie des Exzitons, und folglich ist $\sqrt{\epsilon_{\text{kin}}}$ proportional zur 3D-Zustandsdichte freier Exzitonen.

B) Indirekter Halbleiter Im indirekten Halbleiter wird obiges Bild in zwei Punkten modifiziert: Erstens ist das Exziton nun aus Elektron-Blochzuständen zusammengesetzt, die aus einem Nebental der Brillouin-Zone weit weg vom Γ -Punkt stammen, während die Loch-Blochzustände weiterhin um den Γ -Punkt herum lokalisiert sind (Abb. 2.10a). Zwar ist, um eine positive Exzitonen-Bindungsenergie zu erhalten, ein Wellenfunktionsüberlapp von Elektron und Loch im Ortsraum nötig und gegeben, der für die direkte Rekombination notwendige Überlapp im k -Raum jedoch ist nicht gegeben. Deshalb beobachtet man im PL-Spektrum keinen NP-Übergang. Zweitens stehen, wie in Abb. 2.10b am Beispiel Si aufgezeigt, mehrere Phononmoden mit deutlich unterschiedlichen Energien zur Verfügung, um den großen Impulsunterschied zwischen Exziton- und Photonzustand aufzunehmen. In Si befindet sich das Minimum des Leitungsbandes am *Delta*-Punkt, 85% des Weges von Γ -Punkt in Richtung $\langle 100 \rangle$ in der Brillouin-Zone. Dieser Impulsunterschied kann von TA, LO und TO-Phononen mit einer Energie von 18, 56 und 58 meV aufgenommen werden. Auswahlregeln legen die re-

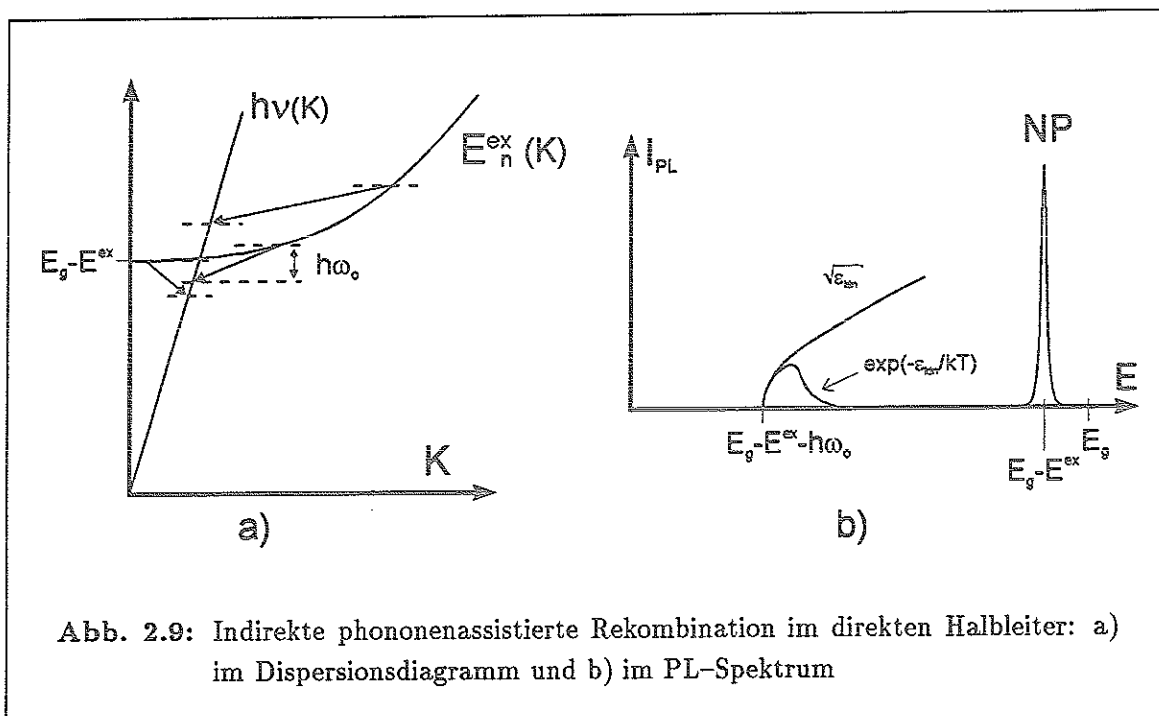
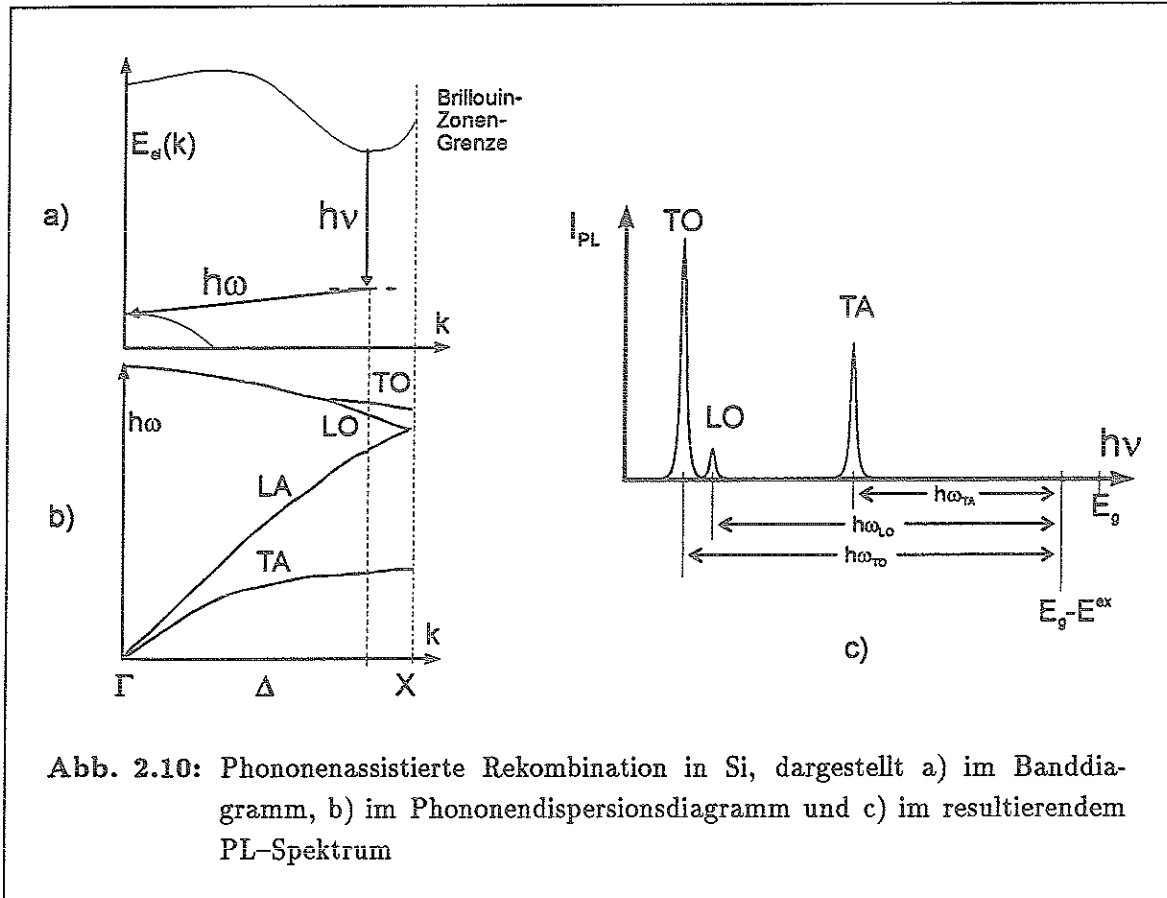


Abb. 2.9: Indirekte phononenassistierte Rekombination im direkten Halbleiter: a) im Dispersionsdiagramm und b) im PL-Spektrum

relative Häufigkeit der verschiedenen Phononen-Prozesse fest und verbieten im Falle von Si die Mitwirkung von LA-Phononen. Im PL-Spektrum, Abb. 2.10c, findet man nun mehrere Phononen-Repliken, die von der Position, an der man beim direkten Halbleiter einen scharfen direkten Übergang finden würde, gerade um die spezifischen Phononen-Energien verschoben sind. Die Linienform der einzelnen Phononen-Replika ist wieder durch Gl. 2.14 gegeben.

C) Indirekter Legierungshalbleiter: $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ In einer indirekten Halbleiterlegierung wie $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ kommt zu der phononenassistierte Rekombination noch eine weitere indirekte (d.h. 2. Ordnung Störungsrechnung) Rekombinationsmöglichkeit hinzu: die legierungsstreuungsassistierte Rekombination. Wegen des unterschiedlichen Atompotentials von Si und Ge entsteht an jedem Übergang zwischen Si und Ge eine Potentialstufe, die die Periodizität des Kristallpotentials stört. Dieser Verlust der Gitterperiodizität führt zwangsläufig zu einem Verlust der Quasiimpulserhaltung.

Um zu verstehen, wie es dazu kommt, sei zunächst ein Si-Kristall mit nur wenigen Ge-Atomen betrachtet. Eine Si-Ge-Potentialstufe stellt ein Streuzentrum für die freien Ladungsträger dar. In Abb. 2.8c ist dargestellt, wie ein solches Streuzentrum zu radiativer Rekombination führen kann: Ein Ladungsträger wird in einen virtuellen Zwischenzustand gestreut, von dem aus eine direkte Rekombination möglich ist.[15] Die Quasiimpulsdifferenz wird hierbei auf das gesamte Gitter übertragen, weshalb der Impulsübertrag auch $\sim$ ohne Energieübertrag stattfindet (elastische Streuung). Dies führt zu einer unverschobenen „No Phonon“ (NP) Linie im PL-Spektrum. Auch inelastische Streuung wird beobachtet. In diesem Fall werden lokale Schwingungsmoden zwischen



Si und Ge sowie Ge und Ge angeregt. Neben der $\text{TO}_{\text{Si-Si}}$ -Phonon-Replik bei einer Verschiebung von 58.0 meV findet man folgende weitere Replika: $\text{TO}_{\text{Si-Ge}}$ bei 49.0 meV und $\text{TO}_{\text{Ge-Ge}}$ bei 34.5 meV [16].

Dieses mikroskopische Modell der Legierungsstreuung hat einige beobachtbare Folgen. Erstens ist, wie im Falle der phononenassistenten Rekombination, die Überbrückung eines beliebigen Impulsunterschiedes zwischen Exziton und Photon möglich. Deshalb beobachtet man die gleiche Linienform für den NP-Übergang wie auch für die Phonon-Replik nach Gl. 2.14. Zweitens hängt das Intensitätsverhältnis von NP- zu Phononen-Übergängen von der Zusammensetzung der Legierung $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ab, genau wie die Anzahl der Si-Ge-Potentialstufen: $I_{\text{NP}}/I_{\text{Phonon}} \propto x(1-x)$ [16]. Drittens hängt auch die relative Intensität der verschiedenen TO-Replika $\text{TO}_{\text{Si-Si}}$, $\text{TO}_{\text{Si-Ge}}$ und $\text{TO}_{\text{Ge-Ge}}$ von der relativen Häufigkeit von Si-Si-, Si-Ge- und Ge-Ge-Nachbarn ab.

2.5.3 Gebundene Exzitonen

In den letzten Abschnitten wurden verschiedene wasserstoffähnliche „Atome“ vorgestellt: der neutrale Donator D^0 , der neutrale Akzeptor A^0 und das freie Exziton X. Es stellt sich heraus, daß die Analogie zum Wasserstoffatom noch weiter geht: Es werden

Bindungszustände zwischen solchen Quasiwasserstoffatomen beobachtet, die *gebundenen Exzitonen* (Bound Excitons, BE). Mögliche Konfigurationen solcher Quasiwasserstoffmoleküle sind in Tab. 2.3 aufgelistet und in ihrer Nomenklatur erklärt.

Bezeichnung	äquiv. Bez.	beteiligte Lad.	Molekülzustand	Si	Ge,GaP	GaAs
(D^+, X)	(D^0, h)	$\oplus - +$	H_2^+	-	-	+
(A^-, X)	(A^0, e)	$\ominus + -$	H^-	-	-	-
(D^0, X)		$\oplus - +- $	H_2	+	+	+
(A^0, X)		$\ominus + -+ $	H_2	+	+	+
(D^0, X_n)		$\oplus - (+-)_n$	H_{n+1}	+		-
(A^0, X_n)		$\ominus + (-+)_n$	H_{n+1}	+		-

Tabelle 2.3: Gebundene Exzitonen: Verschiedene Quasiwasserstoffmoleküle und ihr Vorkommen in verschiedenen Halbleitern (siehe Text).

Solche Bindungszustände wurden erstmalig von Lampert [17] im Jahre 1958 vorhergesagt. Hopfield [18] u.a. berechnete, im Rahmen des Wasserstoffmodells, welche der in Tab. 2.3 aufgelisteten Konfigurationen bei einem gegebenen Verhältnis von effektiver Loch- zu Elektronenmasse $m_e : m_h$ zu einer Bindung führen (siehe auch [12], S. 303). Demnach werden für die an neutrale Donatoren bzw. Akzeptoren gebundenen Exzitonen immer Bindungszustände erwartet. Anders ist dies für an ionisierte Störstellen gebundene Exzitonen. So existieren in Halbleitern mit $m_e \sim m_h$ wie Si, Ge und GaP gar keine (D^+, X) – und (A^-, X) – Komplexe. In GaAs hingegen, mit $m_e : m_h \sim 1 : 10$ können nur (D^+, X) – Moleküle vorkommen. Ein intuitives Argument für das Fehlen des (A^-, X) – Zustandes ist, daß das schwere Loch sehr nahe am negativen Akzeptor A^- lokalisiert wird, so daß das verbleibende viel leichtere und daher viel ausgedehntere Elektron nur noch ein neutrales Gitteratom sieht und daher nicht gebunden wird.

Da die Wellenfunktion eines BE auch die Gitterzelle des Bindungszentrums abtastet, deren Potential vom normalen Gitterpotential um V_{core} abweicht, macht sich dieses V_{core} durch eine chemische Verschiebung der Exzitonen-Bindungsenergie E_{BE} bemerkbar. Nach der empirischen „Haynes Regel“ [19] hängt die Exzitonen-Bindungsenergie linear von der Bindungsenergie E_i des freien Ladungsträgers an die ionisierte Störstelle ab:

$$E_{\text{BE}} = a + bE_i \quad (2.15)$$

Für Si wird diese Beziehung mit $a \simeq 0$ und $b \simeq 0.1$ gut erfüllt. Wie man der Tabelle 2.4 entnehmen kann, bewegen sich die Bindungsenergien von BE-Komplexen im meV-Bereich. Um solche BE im PL-Experiment zu beobachten, ist es deshalb nötig, die Messung bei tiefen Temperaturen, d.h. meist bei 4.2K, der Temperatur flüssigen Heliums, oder darunter, auszuführen.

Donator	P	As	Sb	Bi	Li	1s	
E_i [meV]	45	54	39	-	-	31.27	[6]S.543
E_{BE} [meV]	4.7	5.4	5.0	7.7	3.6		[11]S.121
τ_{exp} [ns]	272	183	-	8.6	1150		[20]
τ_{rad} [μ s]	2000	1420	-	-	-		[20]
τ_{rad}/τ_{exp}	7453	7760	-	-	-		[20]
Akzeptor	B	Al	Ga	In	Tl	1S _{3/2}	
E_i [meV]	44.5	68.5	72	155	-	31.7	[6]S.548
E_{BE} [meV]	3.8	5.1	5.7	14.0	43.0		[11]S.121
τ_{exp} [ns]	1055	76	77	2.7	0.27		[20]
τ_{rad} [μ s]	490	383	346	128	-		[20]
τ_{rad}/τ_{exp}	464	5039	4494	47407	-		[20]

Tabelle 2.4: Daten zu Donatoren und Akzeptoren in Si.

Donator	P	As	Sb	Bi	Li	1s	
E_i [meV]	12.89	14.17	10.32	12.81	10.02	9.81	[21]S.94
E_{BE} [meV]	1.24	1.38	0.95	1.26	1.01		[21]S.102
Akzeptor	B	Al	Ga	In	Tl	1S _{3/2}	
E_i [meV]	10.47	10.80	10.97	11.61	13.10	9.73	[6]S.548,550
E_{BE} [meV]			1.05	1.15			[21]S.102

Tabelle 2.5: Daten zu Donatoren und Akzeptoren in Ge.

E_{BE} tritt im PL-Spektrum gerade als Abstand zwischen FE- und BE-Linien auf:

$$h\nu_{BE} = E^{gap} - E^{ex} - E_{BE} = h\nu_{FE} - E_{BE} \quad (2.16)$$

Es ist deshalb aufgrund der chemischen Verschiebung von E_{BE} möglich, die Bindungszentren zu identifizieren. Ferner ermöglicht der Vergleich von FE- und BE-PL-Intensitäten sogar quantitative Aussagen über Störstellenkonzentrationen. So konnten Colley *et al.* [22] in Silizium die Dotierstoffe Bor, Aluminium und Phosphor im Konzentrationsbereich $10^{12} \dots 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ quantitativ nachweisen.

Abb. 2.11 zeigt ein PL-Spektrum eines mit Bor dotierten $2000\Omega\text{cm}$ -Si-Substrates. Bei der mit dem Pfeil markierten Energie von 1.155eV (exzitonische Bandlücke) würde man den direkten Zerfall eines freien Exzitons beobachten, wenn dieser nicht verboten wäre. Dem folgt bei einer Energie von 1.151eV ein schwacher Peak, der dem eigentlich

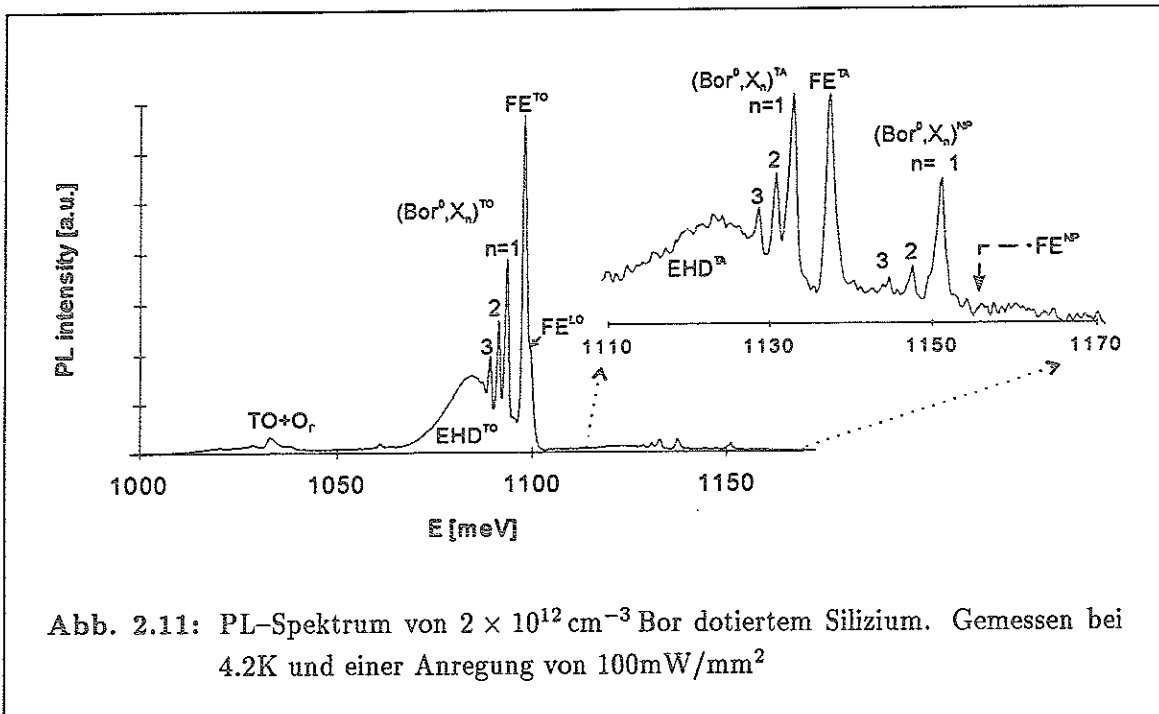


Abb. 2.11: PL-Spektrum von $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ Bor dotiertem Silizium. Gemessen bei 4.2K und einer Anregung von 100 mW/mm^2

verbotenen „No Phonon“-Zerfall eines Bor-gebundenen Exzitons zugeordnet werden kann (vgl. Tab. 2.4). Daß man diesen Zerfall trotzdem sieht, liegt gerade an der Lokalisierung des Exzitons im Ortsraum, mit der eine Verschmierung im k -Raum einhergeht. Diese wiederum ermöglichen einen geringen Wellenfunktionsüberlapp von Elektron und Loch im k -Raum und damit ein endliches Matricelement für die direkte Rekombination. Da die Lokalisierung mit zunehmender Bindungsenergie E_{BE} immer stärker wird, nimmt auch die relative Intensität des NP-Peaks im Vergleich zu seinen Phonon-Replika immer mehr zu. So emittiert das an Bor gebundene Exziton nur $\sim 1\%$ der Gesamtintensität im NP-Peak, während es beim Aluminium-gebundenen Exziton bereits $\sim 20\%$ sind (vgl. Tab. 2.4 und siehe auch Abschnitt 2.5.3.1). Die Tatsache, daß im Spektrum Abb. 2.11 nur ein solcher NP-Peak auftritt, deutet darauf hin, daß der einzige in nennenswerten Mengen vorhandene Dotierstoff Bor ist. Deshalb wurde also der kleine spezifische Widerstand von $2000 \Omega \text{ cm}$ nicht durch Kompensationsdotierung erreicht. Bor in einer Konzentration von $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt einen solchen spezifischen Widerstand von Si.

Dem (Bor^0, X) NP-Peak folgen zwei gleich aussehende Gruppen von Peaks, allerdings mit unterschiedlicher Intensität. Da die Energiedifferenz des jeweils ersten Peaks ⁴ zur exzitonischen Bandlücke gerade einem TA- bzw. LO/TO-Phonon entspricht, weiß man, daß es sich um die phononenassistierten Rekombinationen des freien Exzitons handelt. Die beiden Gruppen entsprechen also zum einen der TA- und zum anderen der LO/TO-phononenassistierten Rekombination. Die drei dem FE folgenden Peaks gehören alle zu Bor-gebundenen Exzitonen.

⁴Von hoher Energie aus gesehen.

In Si findet man neben Komplexen, an denen einzelne Exzitonen beteiligt sind, auch „Bound Multi-Exciton Complexes“ (BMEC), bei denen mehrere Exzitonen an einen Donator oder Akzeptor gebunden sind (siehe die letzten beiden Zeilen von Tab. 2.3). Die drei dem FE folgenden Peaks gehören folglich zu (Bor^0X_n) -Übergängen mit $n = 1, 2, 3$.

Beim letzten verbleibenden, besonders breiten Peak handelt es sich um die Rekombinationsstrahlung einer kondensierten Phase freier Exzitonen: den *Electron Hole Droplet* (EHD)[23]. Diese beobachtet man, wenn man unterhalb einer Temperatur $T_{\text{krit.}}$ mit einer Generationsrate $g > g_{\text{krit.}}(T)$ Ladungsträger erzeugt. Die Exzitonendichte in einem EHD in Si beträgt $n_0^{\text{EHD}} = 3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Kondensation führt hierbei zu einer lokalen Erniedrigung der Bandlücke um 44 meV, und der so entstehende „Topf“ wird dann bis $\sim 2.5 \text{ meV}$ unter den oberen Rand mit Exzitonen besetzt. Diese beiden Energien bestimmen die Lage der nieder- und hochenergetischen Flanke des Rekombinationspeaks.

2.5.3.1 Auger-Rekombination von (D^0, X) und (A^0, X)

In Tabelle 2.4 sind neben den Exzitonen-Bindungsenergien auch die experimentell ermittelten Lebensdauern τ_{exp} und die aus der Absorptionskonstante berechneten radiativen Lebensdauern τ_{rad} angegeben. Betrachtet man das Verhältnis $\tau_{\text{rad}}/\tau_{\text{exp}}$, so fällt auf, daß die tatsächlichen Lebensdauern um mindestens drei Größenordnungen kleiner ausfallen als erwartet. Das liegt an einem sehr effektiven nichtradiativen Rekombinationsprozeß, dem *Auger-Prozeß*. Hierbei wird die Rekombinationsenergie an einen freien Ladungsträger abgegeben, der dann weit in sein Band angehoben wird. Da bei (D^0, X) - und (A^0, X) -Komplexen gerade drei freie Ladungsträger (siehe Tab. 2.3) an einem Ort gebunden sind, ist dieser Rekombinationskanal so effektiv. Mit zunehmender Bindungsenergie werden die Ladungsträger in einem immer kleineren Raum konzentriert, und ihr Wellenfunktionsüberlapp wird größer. Das bedeutet aber eine größere Auger-Wahrscheinlichkeit und somit eine kürzere Lebensdauer. Die experimentell für Si gefundenen Abhängigkeiten von $\tau \propto E_i^{-4.6}$ für Akzeptoren und $\tau \propto E_i^{-3.9}$ für Donatoren wurden von Schmid *et al.* [20] über einen *lokalisierten phononenlosen Auger-Prozeß* erklärt.

2.5.3.2 Diffusion des FE

Wie effektiv der Diffusionsprozeß des freien Exzitons dafür sorgt, daß Exzitonen Störstellen im Kristall finden, kann man wie folgt am Beispiel des Spektrums Abb. 2.11 sehen. Wenn das Si Bor in der Konzentration von $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ enthält, heißt das, daß jedes Bor-Atom im Mittel ein Volumen von $5 \times 10^8 \text{ nm}^3$ für sich alleine hat. Ein Exziton mit einem Radius von $\sim 10 \text{ nm}$ beansprucht ein Volumen von $4 \times 10^3 \text{ nm}^3$ für sich. Wenn nun Exzitonen nicht diffundieren könnten, dann hätten folglich neben einem an Bor gebundenen Exziton noch ca. 10^5 Exzitonen ohne Bor-Bindungspartner Platz. Wenn weiterhin das Verhältnis von radiativen zu nichtradiativen Raten der gebundenen und

nicht gebundenen Exzitonen übereinstimmten, würde man also ein Intensitätsverhältnis $I_{FE} : I_{BE}$ von $10^5 : 1$ erwarten. Man beobachtet jedoch ein Verhältnis von $\sim 1 : 1$.⁵ Anders ausgedrückt heißt das, daß, obwohl die Zustandsdichte für freie Exzitonen 10^5 mal größer ist als für gebundene, man im PL-Experiment wegen der Diffusion der Ladungsträger vergleichbare Signale erhält. Anders ist das bei Absorptionsmessungen, wo man tatsächlich eine Kombination aus Zustandsdichte und optischem Matrixelement mißt, welches aber bei freien und gebundenen Exzitonen ungefähr gleich ist.

2.5.3.3 Temperaturverhalten

Abb. 2.12 zeigt den TO-Phononen-Replik-Ausschnitt des PL-Spektrums von Abb. 2.11 bei verschiedenen Meßtemperaturen zwischen 4K und 55K. In Abb. 2.12a wurde die Original-Skalierung beibehalten. Man sieht, wie schon bei der Temperaturerhöhung von 4K auf 10K die Intensität des EHD-Peaks stark abnimmt: Das Elektron-Hole-Droplet „verdampft“, und die Intensität des freien Exziton-Peaks nimmt dementsprechend zu. Außerdem, wie vielleicht in Abb. 2.12b besser zu erkennen, werden schon bei der ersten Temperaturerhöhung sämtliche gebundenen Exzitonen thermisch emittiert, so daß der (Bor^0, X) -Peak verschwindet. Bei der weiteren Temperaturerhöhung verschwindet der EHD-Peak vollständig. Wie in Abb. 2.12b gut zu sehen ist, spiegelt der FE-Peak gemäß Gl. 2.14 die thermische Verteilung der Exzitonen wieder: Mit zunehmender Temperatur wächst auf der hochenergetischen Seite des FE-Peaks immer weiter ein Boltzmann-Schwanz heraus. Auch das Maximum des FE-Peaks verschiebt $\propto kT$, wie bei einer Maxwell-Verteilung üblich. Die Abnahme der PL-Intensität mit zunehmender Temperatur läßt sich zum einen auf fortschreitende Ionisierung der Exzitonen und zum anderen auf thermische Aktivierung von Rekombinationszentren (siehe Abschn. 2.4.3) zurückführen.

⁵Tatsächlich ist die nichtradiative Zerfallsrate bei BE wegen des Auger-Prozesses noch wesentlich höher, was den Vergleich noch drastischer macht.

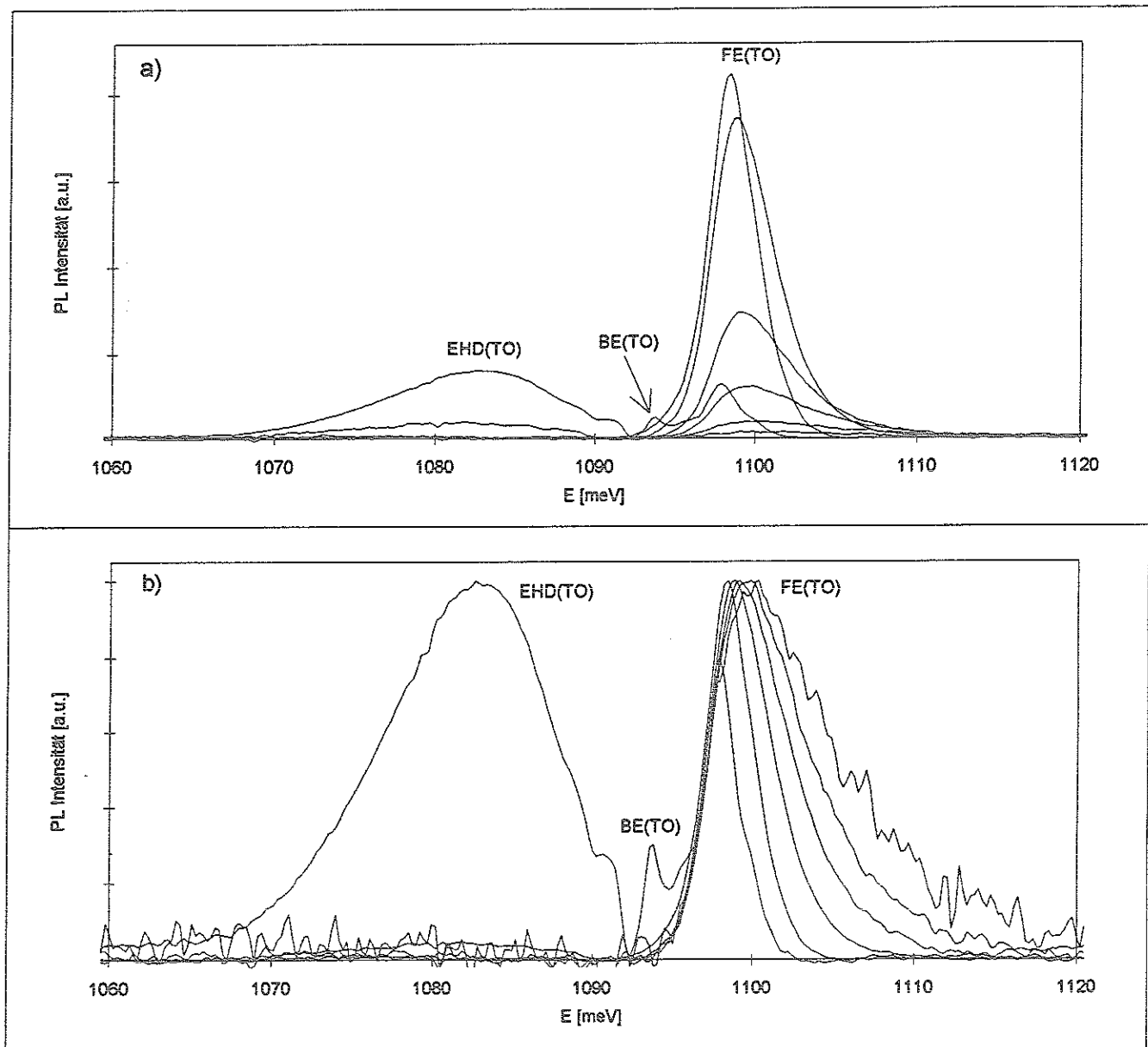


Abb. 2.12: Ausschnitt aus PL-Spektren von Si bei den Temperaturen 4K..55K. Dargestellt sind die TO-Repliken von freiem Exziton (FE), an Bor gebundenem Exziton (Bor^0, X) und Elektron-Hole-Droplet (EHD), in a) mit Original Skalierung und in b) auf gleiches Maximum skaliert.

Kapitel 3

Photolumineszenz aus $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Quantentöpfen

3.1 Eigenschaften von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Da die Gitterkonstante von Ge mit $a_{\text{Ge}} = 5.658\text{\AA}$ um 4.2% größer ist als die von Si mit $a_{\text{Si}} = 5.430\text{\AA}$ [24], und somit auch die Legierung $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ eine größere Gitterkonstante hat als Si, nennt man Si / $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ein „gitterfehlangepaßtes“ System. Scheidet man $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ auf Si-Substrat epitaktisch ab, so paßt es sich zunächst in seiner lateralen Gitterkonstante an das Si-Wirtsgitter an: Es wächst „verspannt“ (Abb. 3.1a).

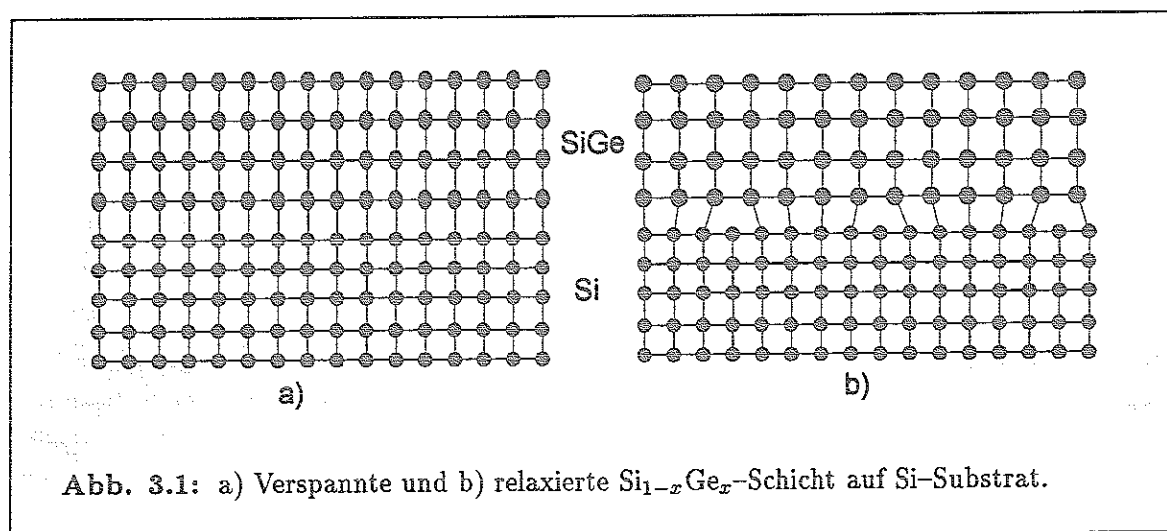


Abb. 3.1: a) Verspannte und b) relaxierte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schicht auf Si-Substrat.

Jedoch ab einer gewissen *kritischen* Schichtdicke übersteigt die in der SiGe-Schicht gespeicherte elastische Energie den für die Bildung einer „misfit“-Versetzung nötigen Energiebetrag. Dann werden „misfit“-Versetzungen in der Ebene zwischen $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ und Si erzeugt und somit die Verspannung und folglich auch die elastische Energie abgebaut, bis sich das System wieder im thermodynamischen Gleichgewicht befindet (Abb. 3.1b).

und Abb. 3.2).

Aus dieser Gleichgewichtsbetrachtung kann man für

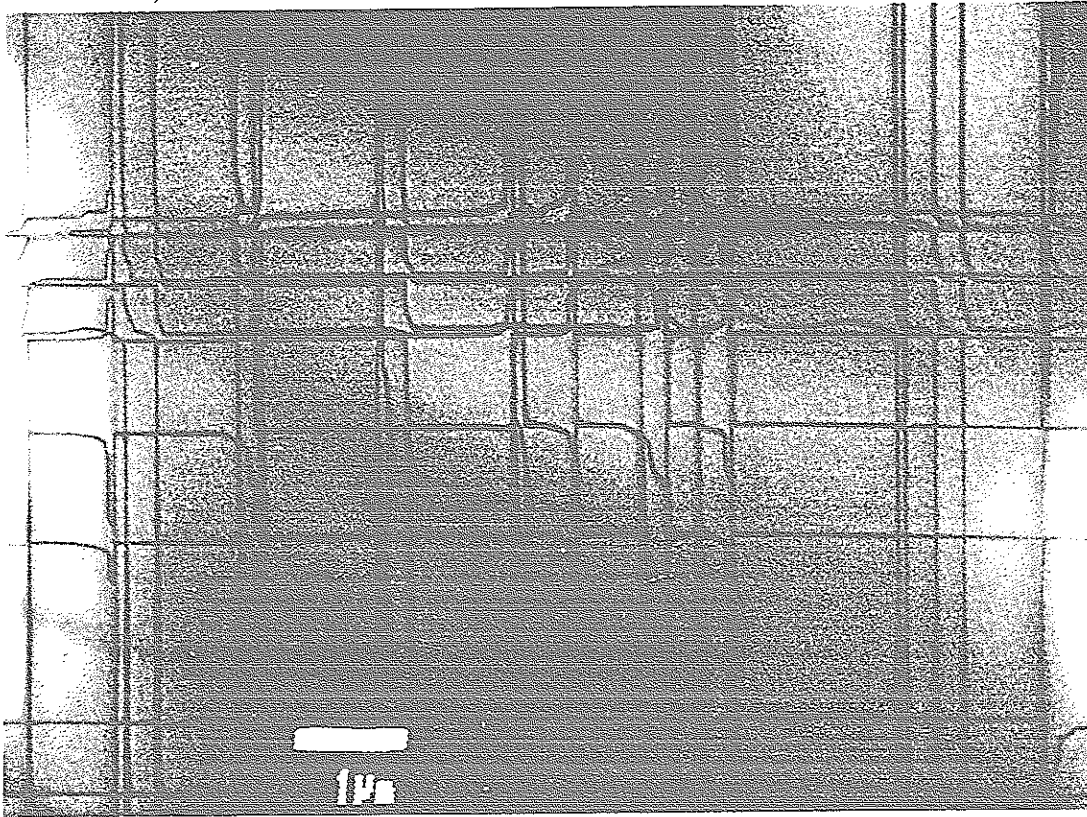


Abb. 3.2: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen von einer relaxierten $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schicht (Probe 407). In der Aufsicht erkennt man das entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung ausgerichtete „misfit“-Versetzungsnetzwerk.

jede Ge-Konzentration x eine kritische Gleichgewichts-Schichtdicke errechnen [26]. Die experimentell ermittelten Werte für die kritische Schichtdicke liegen allerdings weit über den Gleichgewichts-Werten und sind zudem noch abhängig von der Wachstumstemperatur T_{growth} , wie in Abb. 3.4 zu sehen ist. Das liegt zum einen an den Mechanismen der Versetzungsbildung — vermutlich spielen hier z.B. Defekte als Nukleationszentren eine Rolle — und zum anderen an den für die Versetzungsbildung aufzubringenden großen Aktivierungsenergien. Sind einmal Versetzungen vorhanden, so können sich diese mittels einem „modifizierten Frank-Reed“-Mechanismus [27] fortpflanzen, was zu großen Stapeln von Versetzungen führt, die tief in das Substrat hineinreichen (siehe Abb. 3.3).

In Diagramm Abb. 3.4 ist die kritische Schichtdicke für das Wachstum von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ auf Si-Substrat in Abhängigkeit von x aufgetragen. Man erkennt vier Bereiche: In der Zone thermodynamisch stabiler Schichten unterhalb der Gleichgewichtskurven ist die Verspannung noch zu klein, als daß durch Versetzungsbildung Energie gewonnen werden könnte. Im Bereich direkt oberhalb der Gleichgewichtskurve, im metastabilen Bereich, wäre die Energiebilanz bei Versetzungsbildung zwar positiv, aber das System ist kinetisch gehemmt. Erst bei höheren Temperaturen kann die Aktivierungsenergie



Abb. 3.3: In der TEM-Querschnitts-Aufnahme einer relaxierten $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schicht (Probe 410) wird deutlich, wie weit die Versetzungen in das Si-Substrat hineinreichen.[25] (Höhe des Bildes ca. $4.5\mu\text{m}$)

für die Versetzungsbildung aufgebracht werden: Das System relaxiert, man gelangt in den dritten Bereich oberhalb der experimentellen, an LPCVD-gewachsenen Schichten ermittelten Kurven [29]. Der vierte Bereich schließlich ist durch das abrupte Ende der experimentellen Kurven auf der Seite hoher Ge-Konzentration angedeutet. Dort setzt ein anderer Modus der Relaxation ein: Der Wachstumsmodus ändert sich vom zweidimensionalen Schichtwachstum hin zum dreidimensionalen Inselwachstum. Es bilden sich Ge-angereicherte Inseln, die durch laterale Expansion ihre Verspannung abbauen. Infolgedessen ist ihre Gitterkonstante größer als die der 2D-Schicht, und Ge-Atome, die entlang der Oberfläche diffundieren, passen dort besser ins Gitter. Insofern ist das Inselwachstum ein selbstverstärkender Vorgang, der besonders bei großen Adatombeweglichkeiten, d.h. bei hohen Temperaturen, eine Rolle spielt [29].

Warum ist nun das Verständnis dieses Relaxationsvorganges Wichtig? Da Versetzungen Ursache von tiefen Energieniveaus in der Bandlücke sind, müssen sie in elektrisch aktiven Schichten von Bauelementen unbedingt vermieden werden. Im Hinblick auf diese Arbeit ist von Bedeutung, daß Versetzungen zu typischen Lumineszenzlinien im PL-Spektrum führen. Schon geringe Versetzungsdichten bleiben also bei PL-Messungen nicht unbemerkt. Schließlich aber läßt sich die Versetzungsbildung auch ausnutzen, um den Bandkantenverlauf von SiGe/Si-Heterostrukturen „maßzuschneidern“. Wächst man

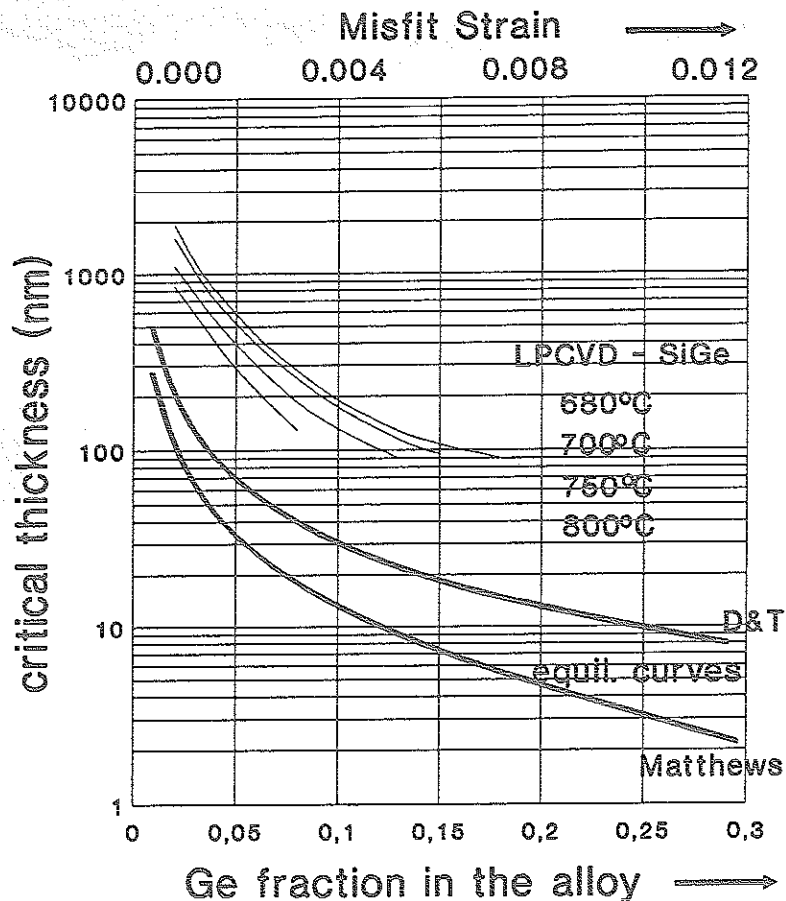
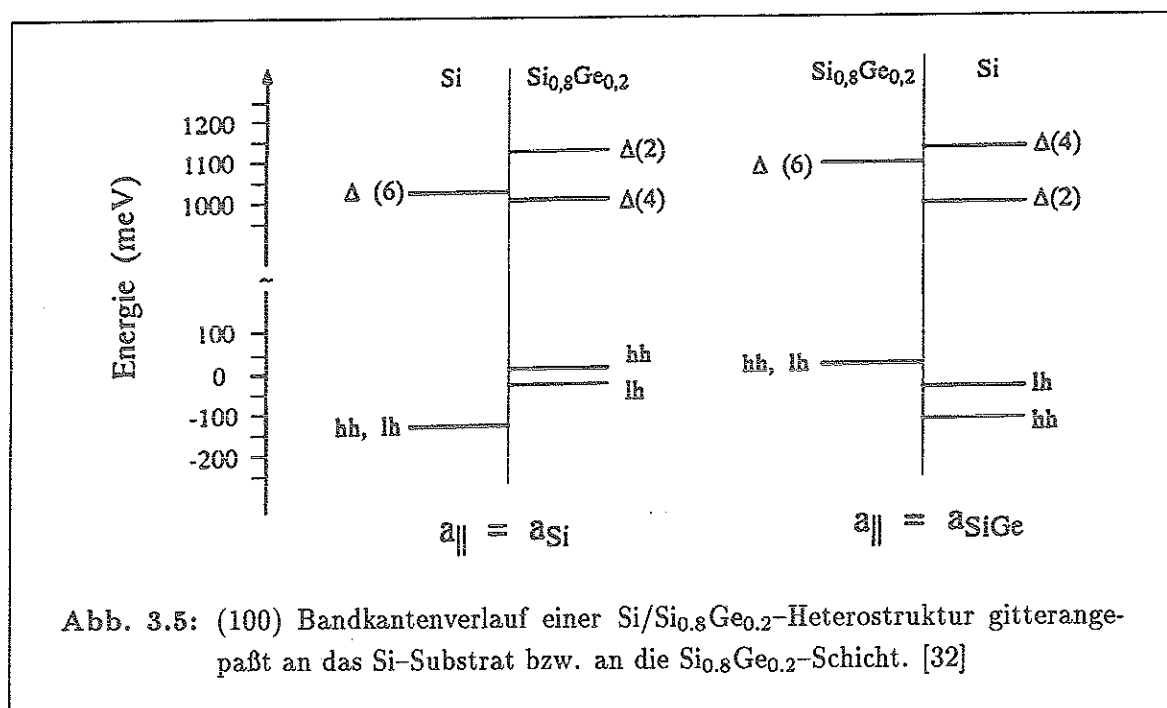


Abb. 3.4: Kritische Schichtdicke für das Wachstum verspannter $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten auf Si-Substrat in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x . Experimentell erreicht man bei verschiedenen Wachstumstemperaturen weitaus größere verspannte Schichtdicken [28, 29], als von der Gleichgewichtstheorie vorhergesagt. Gleichgewichtskurven nach Dodson und Tsao [30] bzw. Matthews, Mader und Light [31]

nämlich eine $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schicht weit über ihre kritische Schichtdicke hinaus, so führen die Versetzungen am Si/ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Interface dazu, daß die Gitterkonstante an der $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Oberfläche größer ist als die des Si-Substrates. Man hat also ein „virtuelles“ Substrat geschaffen, auf dem man zum Beispiel Si verspannt aufwachsen kann. Da der Spannungszustand nicht nur die Bandlücke, sondern auch den Bandversatz beeinflusst, hat man mit der Gitterkonstante einen wichtigen variablen Parameter dazugewonnen.

Abb. 3.5 zeigt den Bandverlauf zum einen, wenn eine $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Schicht verspannt auf Si-Substrat wächst, und zum anderen, wenn eine Si-Schicht auf einem „virtuellen“ $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Substrat abgeschieden wird. In beiden Fällen ist in der jeweils verspannten Schicht die Entartung zwischen leichtem und schwerem Lochband, sowie zwischen



den Leitungsband- Δ -Minima parallel und senkrecht zur Spannungsrichtung aufgehoben. Im ersten Fall tritt eine große Valenzbanddiskontinuität zusammen mit einer vernachlässigbaren Diskontinuität im Leitungsband auf. Eine solche Konfiguration kann zur Erzeugung hochmobiler, zweidimensionaler Löchergase verwandt werden [33]. Im zweiten Fall (rechts in Abb. 3.5) ergibt sich jedoch ein Typ-II-Heteroübergang mit einer großen Leitungsbanddiskontinuität, die wiederum bei Modulationsdotierung zu einem hochmobilen 2D-Elektronengas führen kann [2].

Abb. 3.6 zeigt schließlich, wie die Bandlücke von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ von der Zusammensetzung x abhängt, und zwar für die relaxierte Legierung und für die auf Si-Gitterkonstante verspannte Legierung. Während im verspannten Fall die Δ -Leitungsband-Minima über den gesamten Konzentrationsbereich die Bandlücke bestimmen, werden diese im Fall der relaxierten Legierung bei $x \simeq 0.85$ von den L-Minima abgelöst, und die Bandlücke wird „Ge-artig“. Dies erklärt den Knick in der $E^{\text{gap}}(x)$ -Kurve bei $x \simeq 0.85$.

3.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Quantentöpfe

Scheidet man z.B. $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ auf Si-Substrat verspannt ab und bedeckt diese Schicht mit einer Si-Kappe, so erwartet man einen Bandverlauf analog zu Abb. 3.7. Während die Leitungsbandkante beim Übergang von der Si- in die $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Schicht nahezu bei gleicher Energie bleibt (vgl. Abb. 3.5), bildet sich aufgrund der Valenzbanddiskontinuität ein Potentialtopf für Löcher aus. Ein freies Loch kann nun einen energieärmeren Zustand einnehmen, wenn es in einen solchen Potentialtopf hineinfällt. Wieviel Energie es dabei verlieren kann, hängt nicht nur von der Topftiefe, sondern auch von der Topfbreite

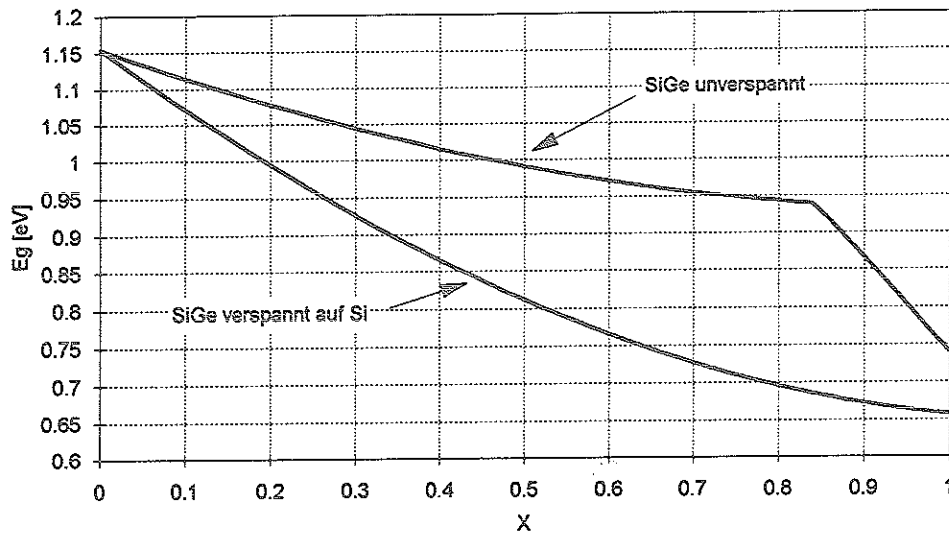


Abb. 3.6: Bandlücke von verspanntem [34] und relaxiertem [16] $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ als Funktion von x .

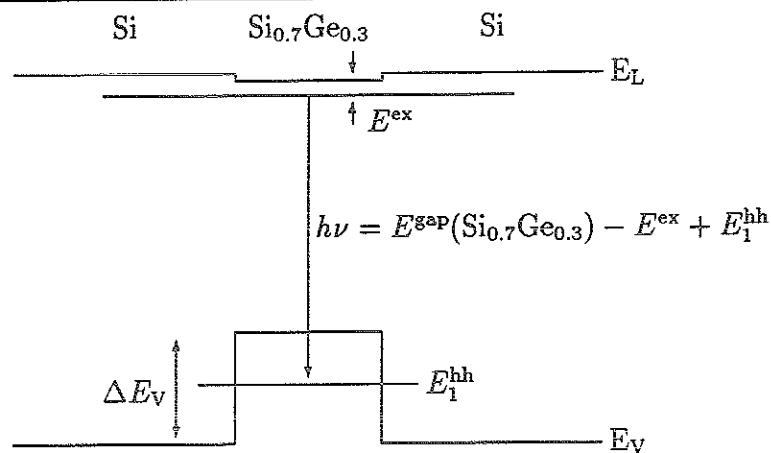


Abb. 3.7: Verlauf von Valenz- und Leitungsband einer $\text{Si}/\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}/\text{Si}$ -Heterostruktur. Aufgrund der Valenzbanddiskontinuität bildet sich ein Potentialtopf für Löcher aus, der im Fall von kleinen $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Schichtdicken zu einer Quantisierung der Loch-Energiezustände führt (Quantentopf).

ab, da gemäß der quantenmechanischen Ort-Impuls-Unschärfe ein schmalere Topf, d.h. ein genauer bekannter Ort, mit einer größeren Impulsunschärfe, und somit einer größeren kinetischen Energie „bezahlt“ werden muß. Das Lösen der Schrödinger-Gleichung für einen solchen „Quantentopf“ führt zu folgender transzendentaler Gleichung für die

Energieniveaus gerader Symmetrie:

$$\tan\left(\frac{m_{\text{Si}}^{\perp} E_i d^2}{2\hbar^2}\right)^{(1/2)} = \sqrt{\frac{m_{\text{SiGe}}^{\perp} (\Delta E_V - E_i)}{m_{\text{Si}}^{\perp} E_i}} \quad (3.1)$$

Hierbei ist E_i der Abstand des i -ten Energieniveaus vom Topfboden, ΔE_V die Valenzbanddiskontinuität (Topftiefe), d die Topfbreite, und $m_{\text{Si}}^{\perp}$ bzw. $m_{\text{SiGe}}^{\perp}$ sind die effektiven Löchermassen im SiGe-Topf bzw. in der Si-Barriere (senkrecht zur Schicht). Eine ähnliche Gleichung erhält man auch für die Energieniveaus ungerader Symmetrie. Da diese aber angeregten Zuständen entsprechen und man mittels Photolumineszenz nur den Grundzustand beobachten kann, sind sie in dieser Arbeit nicht weiter von Bedeutung.

Was passiert nun, wenn ein freies Exziton in die Nähe eines solchen Quantentopfes diffundiert? Das Loch des Exzitons kann unter Emission von Phononen bis in das tiefste Energieniveau relaxieren, es entsteht ein an den Quantentopf gebundenes Exziton. Bei der Rekombination eines solchen Exzitons wird folgende Energie frei (vgl. Abb. 3.7):

$$h\nu_{\text{Topf}} = E^{\text{gap}}(\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}) + E_1(d) - E^{\text{ex}} \quad (3.2)$$

Diese Gleichung sieht hinreichend einfach aus. Beim genaueren Hinsehen jedoch entpuppt sie sich, wie die folgenden Abschnitte zeigen werden, aufgrund der materialabhängigen Konstanten als doch nicht so leicht berechenbar. Nach den Ausführungen in Abschnitt 2.5.2.4 würde man im PL-Spektrum demnach drei Linien erwarten: Die „no phonon“-Linie (NP) bei $E = h\nu_{\text{Topf}}$, sowie eine TA- und eine TO-Phonon-Replik jeweils bei $E = h\nu_{\text{Topf}} - 18\text{meV}$ und $E = h\nu_{\text{Topf}} - 58\text{meV}$.¹

3.2.1 PL aus Vielfachquantentöpfen

Mittels Niederdruck-Gasphasenepitaxie („Low Pressure Chemical Vapor Deposition“, LPCVD) [35] wurden zunächst folgende Vielfachquantentopfstrukturen („Multiple Quantum Wells“, MQW) hergestellt: Auf einem hochohmigen, p-dotierten Substrat wurde eine ca. 260nm dicke Si_{0.93}Ge_{0.07}-Schicht als teilrelaxierter Puffer abgeschieden. Diese sollte als „virtuelles Substrat“ mit einer etwas größeren Gitterkonstante die kritische Schichtdicke für Versetzungsbildung beim Wachstum der eigentlichen Quantentopfschichten heraufsetzen. Dadurch sollte es möglich sein, eine größere Anzahl von versetzungsfreien Quantentöpfen zu wachsen. Auf dieses „virtuelle Substrat“ wurden dann 10 bzw. 20 Si_{0.7}Ge_{0.3}-Quantentöpfe gewachsen, jeweils durch ca. 120Å dicke Si-Barrieren getrennt. Die Dicke der Si_{0.7}Ge_{0.3}-Quantentopfschichten wurde zwischen 10Å und 20Å va-

¹Die TO- und LO-Phonon-Repliken liegen bei fast identischer Energie, und sind in PL-Spektren von Si_{1-x}Ge_x aufgrund der Legierungsverbreiterung nicht aufgelöst. Im Folgenden wird daher nur von einer TO-Replik die Rede sein.

riert. Daten über Dicke und Ge-Konzentration der einzelnen Schichten stammen aus Rutherford-Rückstreuungs-Messungen (RBS).

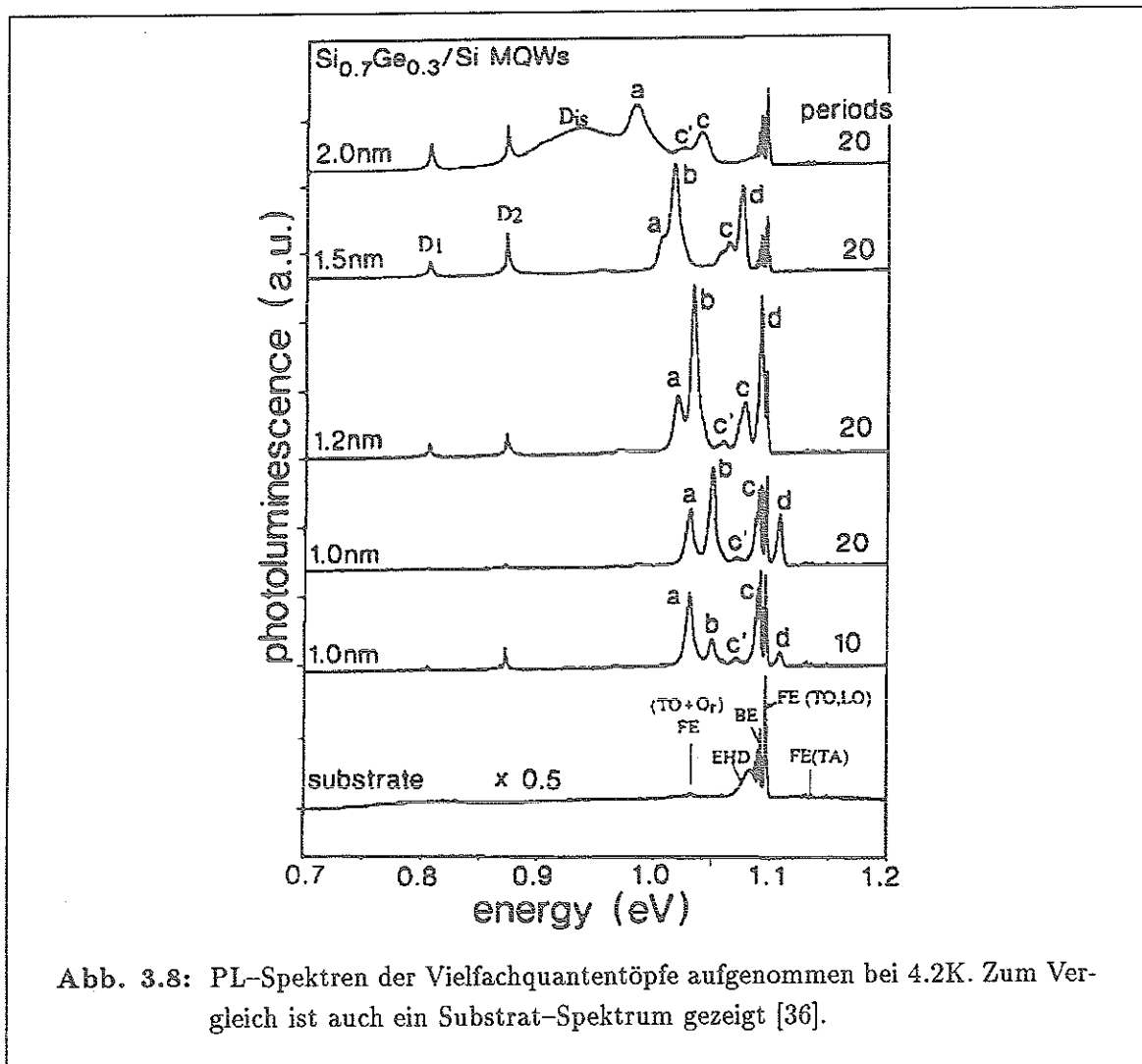


Abb. 3.8 zeigt die PL-Spektren der MQW-Proben sowie zum Vergleich ein Spektrum des hochohmigen Substrates. Zunächst springt ins Auge, daß sich das Paket der mit Buchstaben durchnummerierten Peaks mit der Vergrößerung der Topfbreite zu niedrigeren Energien verschiebt und daher ohne Zweifel von Übergängen aus dem Quantentopf stammt. Weiterhin erkennt man, daß mit zunehmender Dicke der Quantentopfschichten die mit D1 und D2 bezeichneten Übergänge an Intensität gewinnen. Diese Übergänge liegen bei Energien, welche in versetzungshaltigen Si-Proben gefunden wurden [37] (siehe auch Kap. 4). Da mit zunehmender Quantentopfdicke die elastische Verspannungsenergie des Schichtpaketes immer größer wird, können sich mehr Versetzungen bilden, und die D1, D2 Lumineszenz nimmt an Intensität zu. (Allerdings wird in TEM-Aufnahmen bei diesen Proben keine unterschiedliche Versetzungsdichte festgestellt, was möglicher-

weise aber auch mit der schlechten Zähl-Statistik zusammen hängen kann.)

MQWs				PL-Linien [meV]							
Nr.	$d_{\text{Topf}} [\text{\AA}]$	n	$d_{\text{Si}} [\text{\AA}]$	d	b	d-b	c	c'	a	c-c'	c-a
286	10	10	120	1109	1051	58	1089	1073	1031	16	58
287	10	20	120	1109	1050	59	1089	1071	1031	18	58
288	12	20	140	1093	1034	59	1078	1060	1021	16	57
289	15	20	130	1075	1017	58	1064		1008		56
290	20	20	140				1041	1026	984	15	57
Identifikation der PL-Linien:				X_1^{NP}	X_1^{TO}	$E(\text{TO})$	X_2^{NP}	X_2^{TA}	X_2^{TO}	$E(\text{TA})$	$E(\text{TO})$

Tabelle 3.1: Daten zur Schichtstruktur und zu den PL-Linien der MQW-Proben [38].

Doch nun zurück zu der eigentlichen Frage: Wie kann man das Linienpaket, das sich mit der Quantentopfbreite verschiebt, erklären? Warum finden wir fünf, und nicht wie erwartet (s.o.) drei Linien? Die zweite Frage wird zum Teil mit Hilfe von Tabelle 3.1 beantwortet. Untersucht man nämlich die energetischen Abstände der Linien, so stellt man fest, daß es zwei Gruppen von Linien gibt, (d, b) sowie (c, c', a). Innerhalb einer Gruppe bleiben die energetischen Linienabstände von Spektrum zu Spektrum konstant und entsprechen gerade den Energien der Phononen, die zur Impulserhaltung nötig sind. Jede Gruppe entspricht also einem Übergang mit entsprechenden Phonon-Repliken. Nun ist also nur noch zu klären, warum zwei verschiedene Quantentopfübergänge X_1 und X_2 auftreten.

Eine Erklärungsmöglichkeit wäre zum Beispiel, daß es sich bei X_1 um freie und bei um X_2 gebundene Exzitonen handelt. Diese Möglichkeit wird jedoch von temperaturabhängigen PL-Messungen schnell widerlegt. Wie schon in Abb. 2.12 für Si-Substrat gezeigt wurde, werden gebundene Exzitonen bei Temperaturerhöhung thermisch emittiert, dann sind nur noch freie Exzitonen im Spektrum sichtbar. Das Gegenteil wird in Abb. 3.9 beobachtet: Der energetisch tiefer liegende Übergang c gewinnt an Intensität und verbreitert sich, was auf seine Herkunft von freien Exzitonen hindeutet. Dieses Verhalten entspricht eher dem zweier Niveaus, die durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind und daher nicht in ihren thermodynamischen Gleichgewichts-Besetzungszustand gelangen können. Wird die Temperatur erhöht, so werden immer mehr Exzitonen thermisch über die Barriere emittiert, so daß das System dem Gleichgewichtszustand näher kommt. Offensichtlich gibt es zwei verschiedene Arten von Quantentöpfen.

Das wird durch ein Ätzexperiment bewiesen: Mit abnehmender Anzahl der Quantentöpfe wird der (c, c', a)-Komplex immer heller, bis auch dieser nach dem Entfernen des letzten Quantentopfes verschwindet. Alles deutet darauf hin, daß das X_2 -Exziton, welches den (c, c', a)-Komplex erzeugt, im untersten Quantentopf gebunden ist, und die

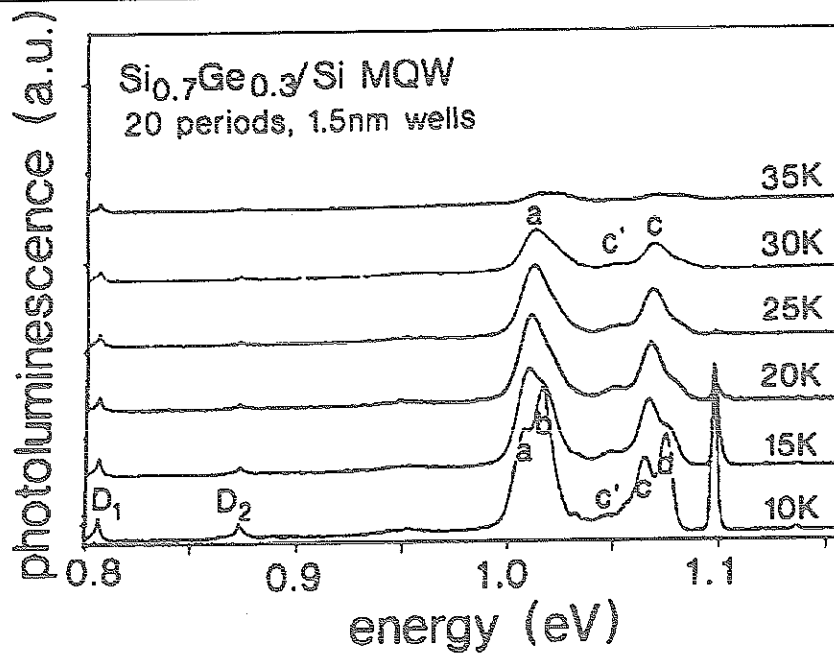


Abb. 3.9: Temperaturabhängige PL-Spektren eines Vielfachquantentopfes (Probe 289) [38].

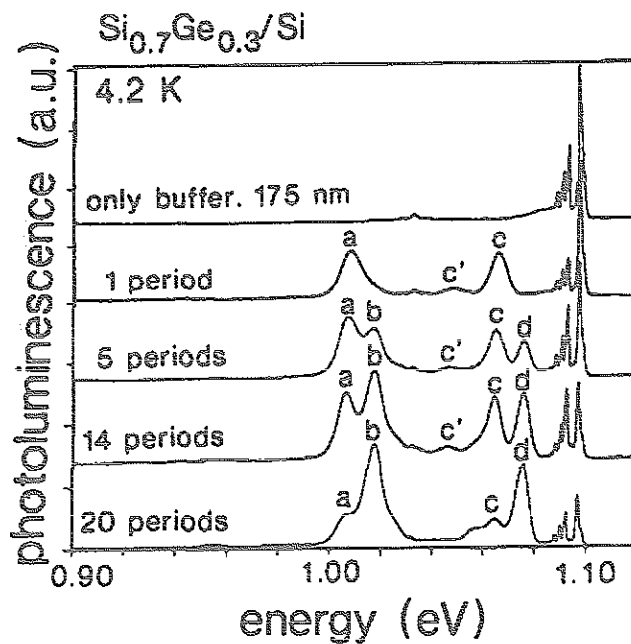


Abb. 3.10: PL-Spektren eines Vielfachquantentopfes nach verschiedenen Ätzschritten (Probe 289) [38].

anderen Quantentöpfe das X_1 -Exziton binden, welche wiederum die (b, d)-Lumineszenz erzeugt. Dies ist tatsächlich möglich, denn im Unterschied zu den anderen Töpfen wurde

der unterste Quantentopf direkt auf den $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Puffer gewachsen, während die anderen Töpfe symmetrisch in Si eingebettet sind. Die Rechnungen im nächsten Abschnitt bestätigen diese Möglichkeit, die von A. Souifi vorgeschlagen wurde [39].

3.2.2 Vergleich mit berechneten PL-Energien

Mit einem Programm, das die Schrödingergleichung durch wiederholte Integration und anschließendem Vergleich mit den Randbedingungen löst, wurden die Energieniveaus in den unterschiedlich breiten Töpfen berechnet [40]. Bevor nun die einzelnen Parameter und Näherungen, die zur Berechnung der Energiezustände nötig sind, erklärt werden, soll hier noch kurz an den letzten Abschnitt angeknüpft werden. Es wird qualitativ gezeigt, welchen Einfluß die $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Pufferschicht auf die Energieniveaus des daran angrenzenden, asymmetrischen Topfes hat. Abb. 3.11 und Abb. 3.12 zeigen die beiden Extremfälle für den Abstand der Energieniveaus im symmetrischen Topf und im untersten, asymmetrischen Topf. In Abb. 3.11 wurde angenommen, daß die $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Schicht noch völlig verspannt ist und daher eine kleine Bandlücke hat (siehe Abb. 3.6). Dies in Verbindung mit besonders schmalen Quantentöpfen führt Energieniveaus in den unterschiedlichen Töpfen, die sich maximal unterscheiden. Dagegen bedeuten ein breiter Topf und eine relaxierte Pufferschicht (mit dementsprechend großer Bandlücke), daß die Energieniveaus im symmetrischen und asymmetrischen Topf ähnlich liegen (Abb. 3.12).

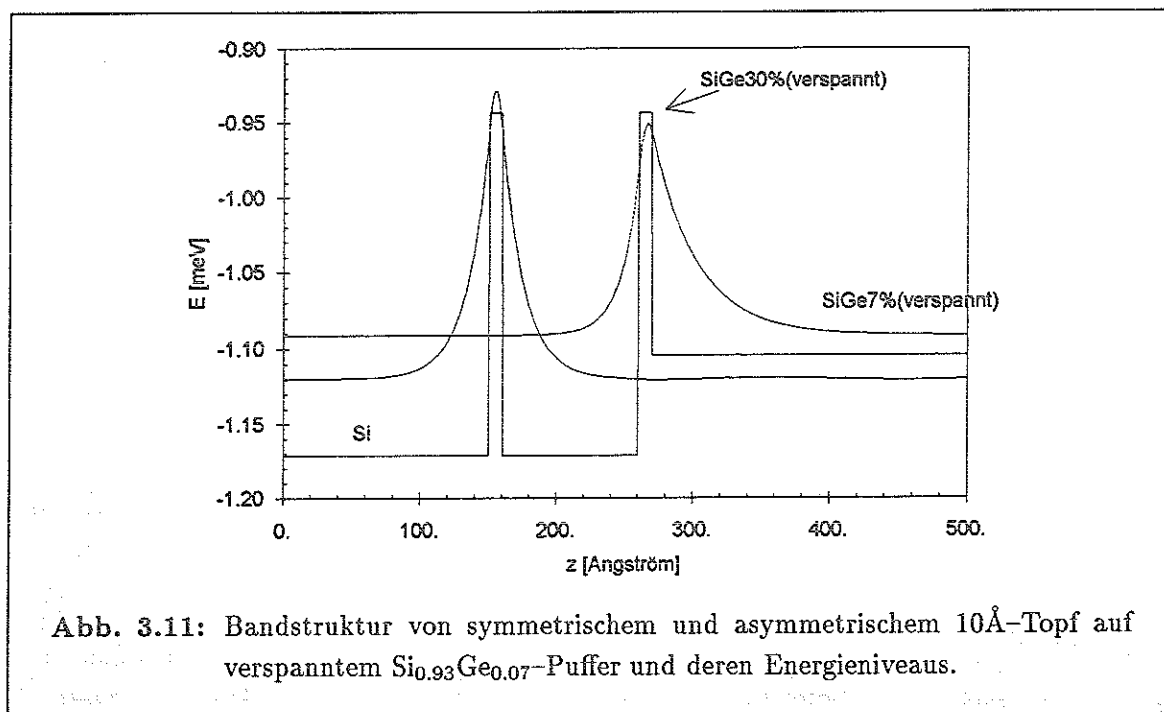


Abb. 3.11: Bandstruktur von symmetrischem und asymmetrischem 10 Å-Topf auf verspanntem $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Puffer und deren Energieniveaus.

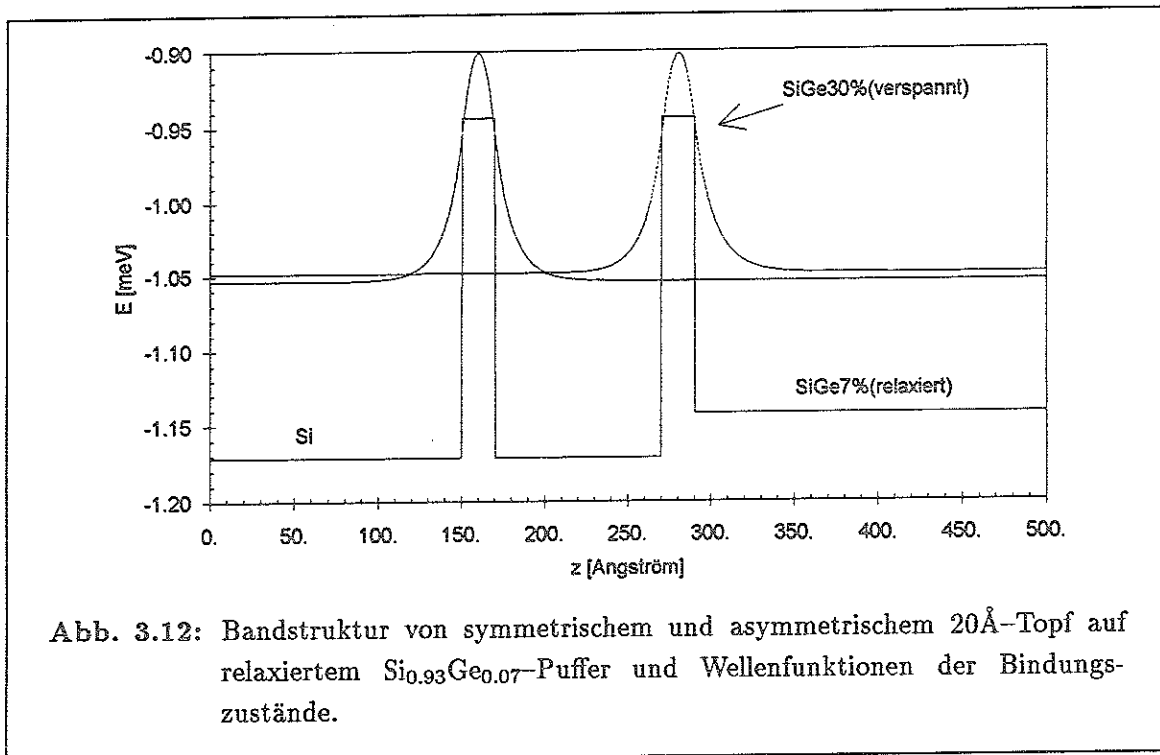


Abb. 3.12: Bandstruktur von symmetrischem und asymmetrischem 20Å-Topf auf relaxiertem $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Puffer und Wellenfunktionen der Bindungszustände.

In Abb. 3.11 fällt auf, daß der gebundene Zustand im symmetrischen Quantentopf energetisch höher liegt als die ungebundenen Zustände in der verspannten $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Pufferschicht. Der einzig wirklich tiefe Quantentopf ist in diesem Fall der asymmetrische, und man versteht, warum er in Abb. 3.8 zur hellsten Lumineszenz in den 10Å-Töpfen führt. In Wirklichkeit ist natürlich die $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Schicht weder vollständig verspannt, noch völlig relaxiert. Insofern stellen obige Betrachtungen nur Grenzfälle dar.

Nun zurück zur Diskussion der Näherungsrechnung. Folgende Näherungen wurden in der Rechnung benutzt:

- Für die Bandlücke von verspanntem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ wurde eine Näherung von Dutartre *et al.* angenommen[34]: $E^{\text{gap}}(x) = 1.171 - 1.01x + 0.835x^2$ eV
- Für die Bandlücke von relaxiertem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ wurde eine Näherung von Weber *et al.* angenommen[16]: $E^{\text{gap}}(x) = 1.171 - 0.43x + 0.206x^2$ eV
- Die effektive Masse der schweren Löcher in verspanntem und relaxiertem SiGe als Funktion der Wellenzahl k wurde mit einem Programm von P. Gartner berechnet [41].² Dieses Programm berechnet den Valenzbandverlauf in der Nähe von $k = 0$, indem es zunächst die Luttinger-Parameter des Valenzbandes sowie andere Ma-

²Die kinetische Energie des Loches im Quantentopf ist > 0 . Man benötigt dementsprechend k -Zustände aus einer gewissen Entfernung von $k = 0$, um die Quantentopfwellenfunktion aufzubauen. Da das Valenzband aber nicht perfekt parabolisch ist, ändert sich die effektive Masse, wenn man sich von $k = 0$ entfernt. Dieser Einfluß wurde bei der Berechnung der Bindungszustände berücksichtigt.

terialkonstanten zwischen den Werten von Si und Ge interpoliert und dann in einem Störungsrechnungsansatz die Spin-Bahn- und Verspannungsaufspaltung der Bänder berechnet. Es wird also eigentlich die Bandstruktur eines Elementhalbleiters, der aus hypothetischen „ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Atomen“ deren Eigenschaften zwischen denen von Si und Ge liegen, berechnet.

- Schließlich wurde auch die Variation der Bindungsenergie des freien Exzitons in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ mit der Zusammensetzung x berücksichtigt. Auch diese Bindungsenergie stammt aus einer Berechnung, die ähnlich verfährt, wie bei der effektiven Masse-Rechnung angedeutet [42]. Robbins *et al.* geben den folgenden Fit für die berechneten Werte an [43]: $E^{\text{ex}}(x) \simeq 0.0145 - 0.022x + 0.020x^2$ eV.

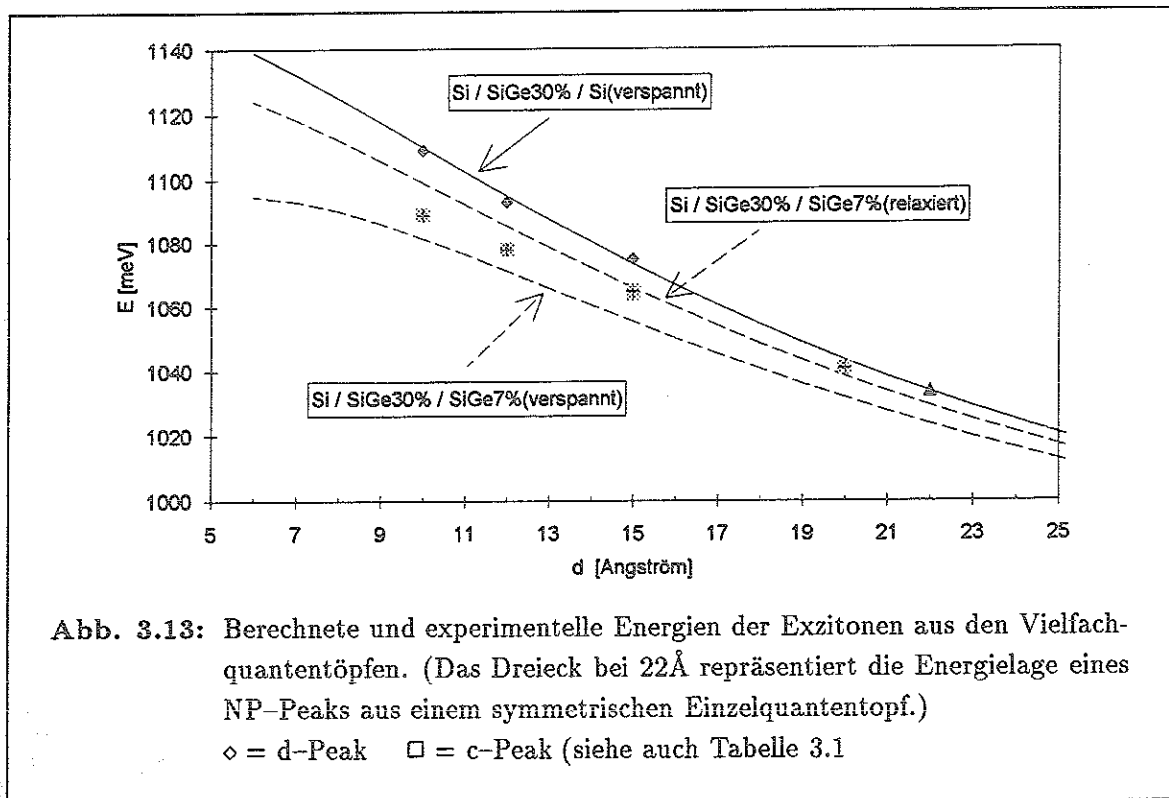


Abb. 3.13 zeigt das Ergebnis der Berechnung: Die Energie eines Exzitons im Quantentopf ist gegen die Topfbreite aufgetragen. Die durchgezogene Linie entspricht der Energie eines Exzitons im symmetrischen $\text{Si}/\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}/\text{Si}$ -Topf und gibt die energetische Position des d-Peaks (schwarze Rauten) aus Abb. 3.8 tatsächlich recht genau wieder. Die beiden gestrichelten Linien grenzen das mögliche Energieintervall ab, in dem gemäß der Rechnung ein PL-Peak aus einem asymmetrischen $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}/\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}/\text{Si}$ zu erwarten wäre. Bei der oberen gestrichelten Linie wurde eine verspannte $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Schicht und bei der unteren eine relaxierte $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Schicht angenommen. Die Kreuze markieren nun die experimentellen Positionen der c-Peaks. Man beobachtet folgende, verständliche

Tendenz: Mit zunehmender Dicke der $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Quantentopfschichten wandert der c-Peak immer weiter in Richtung der oberen gestrichelten Linie. Da aber die $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Schicht tatsächlich stärker relaxiert, wenn dickere Quantentopfschichten aufgewachsen werden, wie bereits bei der Besprechung von Abb. 3.8 angemerkt wurde, wird genau diese Tendenz auch erwartet. Es wird anhand dieses Beispiels aber auch klar, wie genau man den Spannungszustand in der SiGe-Legierung kennen muß, um gemessene PL-Energien sinnvoll mit Rechnungen vergleichen zu können.

Die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment ist erstaunlich gut, denn folgende Punkte sind bei der Rechnung bislang völlig unberücksichtigt geblieben:

- Die Änderung der Exzitonenbindungsenergie durch das Einsperren des Loches ist bisher noch nicht berechnet worden.³ In Heterostrukturen wie GaAs/GaAlAs, wo auch im Leitungsband ein großer Bandversatz auftritt und daher sowohl Elektron als auch Loch in einem Quantentopf gebunden werden, vervierfacht sich im Idealfall eines zweidimensionalen Exzitons die Exzitonenbindungsenergie [14, 44, 45]. Eine solche Vervielfachung der SiGe-Exzitonenbindungsenergie $E^{\text{ex}} \sim 10\text{meV}$ würde bei einer Skalierung wie in Abb. 3.13 schon eine sehr große Abweichung bewirken.
- Die Teilrelaxation des $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Puffers scheint keine großen Auswirkungen auf die Lage der Energieniveaus in den symmetrischen Si/ $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ /Si-Töpfen zu haben. Trotzdem sie in den Rechnungen nicht berücksichtigt wurde, stimmen Experiment und Theorie gut überein.
- Ein möglicherweise vorhandener Leitungsband-Offset wurde ebenfalls nicht in der Rechnung berücksichtigt.

3.2.3 Symmetrische Vielfachquantentöpfe

Schichtdaten								PL-Linien [meV]				
Nr.	$d_{\text{Topf}}^{\text{soll}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{Topf}}^{\text{PL}} [\text{\AA}]$	n	Barriere (soll) [Å]	Kappe [Å]			X^{NP}	X^{TA}	X^{TO}	TA	TO
530	15	12	10	Si	120	Si	120	1095	1078	1037	17	58
531	15	12	10	Si	120	Si	1200	1095	1078	1037	17	58
532	15	12	10	$\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$	120	$\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$	1600	1070	1052	1012	18	58

Tabelle 3.2: Daten zur Schichtstruktur und zu den PL-Linien der symmetrischen MQW-Proben.

Um nun zu endgültiger Gewißheit über die Herkunft der unterschiedlichen PL-Linien aus den symmetrischen und asymmetrischen Töpfen der Proben des letzten Abschnitts

³Zumindest ist mir keine solche Rechnung bekannt.

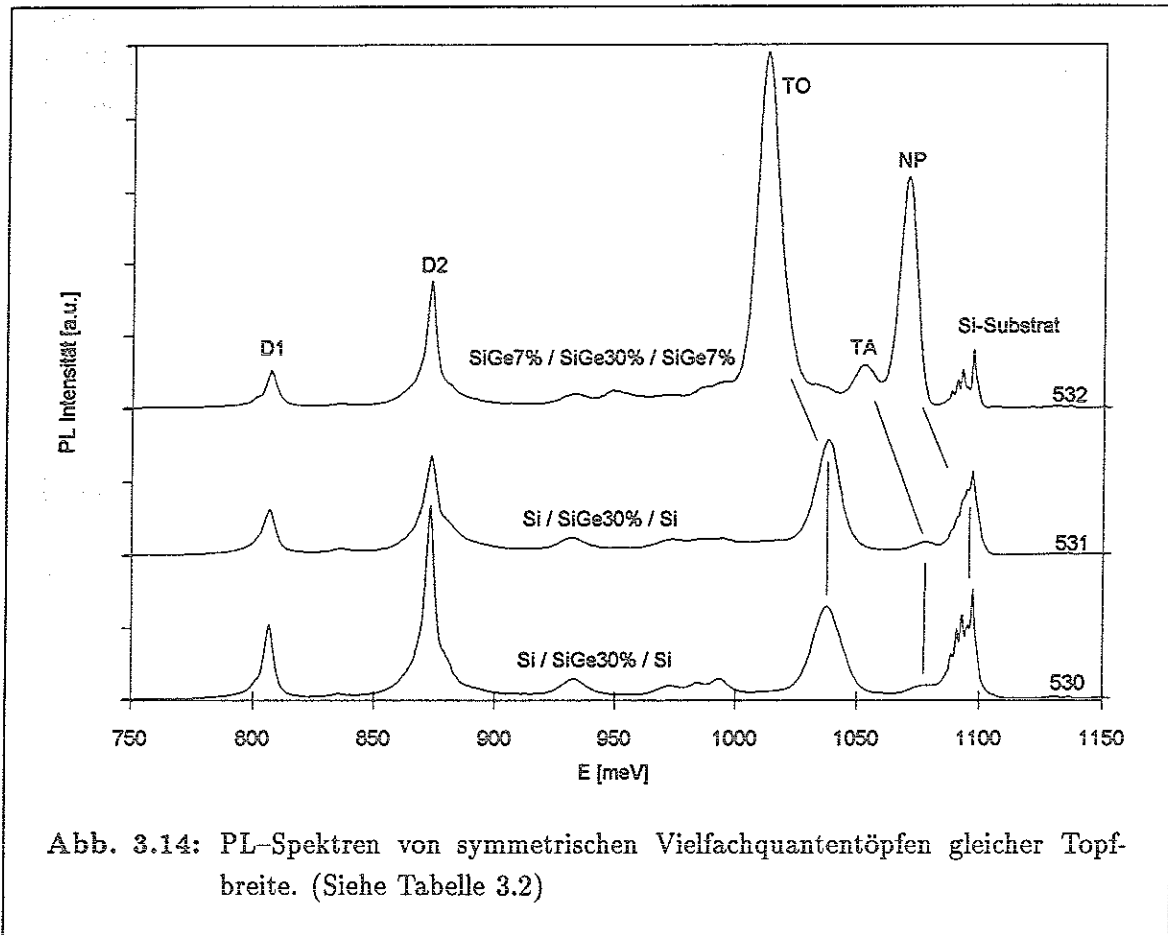


Abb. 3.14: PL-Spektren von symmetrischen Vielfachquantentöpfen gleicher Topfbreite. (Siehe Tabelle 3.2)

tes zu gelangen, wurden vollständig symmetrische Vielfachquantentöpfe hergestellt. Die Schichtfolge wurde fast identisch zu den Proben 286–290 gewählt, nur einige Details wurden verändert. Die wichtigste Veränderung betrifft den zuerst gewachsenen Quantentopf, der nun bei den Proben 530 und 531 nicht direkt auf den $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Puffer, sondern auf eine Si-Zwischenschicht abgeschieden wurde, so daß auch dieser Topf, wie alle anderen, symmetrisch ist. Wie in Tab. 3.2 zu sehen ist, unterscheiden sich die Proben 530 und 531 nur durch die viel dickere Si-Kappe bei der Probe 531. Bei der Probe 532 hingegen wurden sämtliche Barrieren zwischen den Töpfen und auch die dicke Kappe nicht aus Si, sondern aus $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ hergestellt. Abb. 3.14 zeigt die PL-Spektren dieser Proben. Bei allen Proben sind deutlich drei Übergänge aus dem Quantentopf zu beobachten: Die Rekombination freier Exzitonen ohne (NP), mit TA-, und mit TO-Phononenbeteiligung. Diese Linien liegen bei den Proben 530 und 531 bei exakt gleicher Energie. Das bedeutet, daß, wie auch beabsichtigt, die *Topfbreite und -zusammensetzung* bei den aufeinanderfolgenden Epitaxien 530 und 531 *exakt reproduziert werden konnten*. Weiterhin sieht man, daß die Intensitäten der Topflumineszenz bei 530 und 531 recht ähnlich sind: Die dickere Si-Kappe bei Nr. 531 hat nur einen geringen Einfluß auf die Topf-Lumineszenz.

Vergleicht man nun Probe 532 mit den vorangegangenen, so bemerkt man zunächst die erwartete Verschiebung der Linien hin zu kleinerer Energie. Diese Verschiebung wird erwartet, da ja in der Probe 532 die $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Quantentöpfe nicht in Si sondern in $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Barrieren, also niedrigeren Barrieren, eingebettet sind. Da bei solch schmalen Töpfen das niedrigste Energieniveau (vgl. Abb. 3.11) nur knapp unter der Barrierenkante liegt, d.h. das Loch nur sehr schwach gebunden ist, folgt das Energieniveau einer Veränderung der Barrierenhöhe direkt nach. Eine anderer wichtiger Unterschied zwischen den Spektren von 532 und 530/531 ist aber die um einen Faktor ~ 3 erhöhte PL-Intensität. Diese starke Intensitätszunahme wird auf die stärkere Lichtabsorption von $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ im Vergleich zu Si zurückgeführt (siehe auch Tab. 2.1). Bei der Probe 532 absorbieren demnach die $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Barrieren und die $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Kappe mehr Laserlicht, und die dort entstehenden Exzitonen diffundieren in die Quantentöpfe und zerstrahlen dort. Dies macht wiederum die große Leuchtkraft des untersten, asymmetrischen Quantentopfes in den Proben 286–290 verständlich: Da dieser direkt an das stark absorbierende $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ grenzt, bekommt er von dort überproportional viele Exzitonen geliefert.

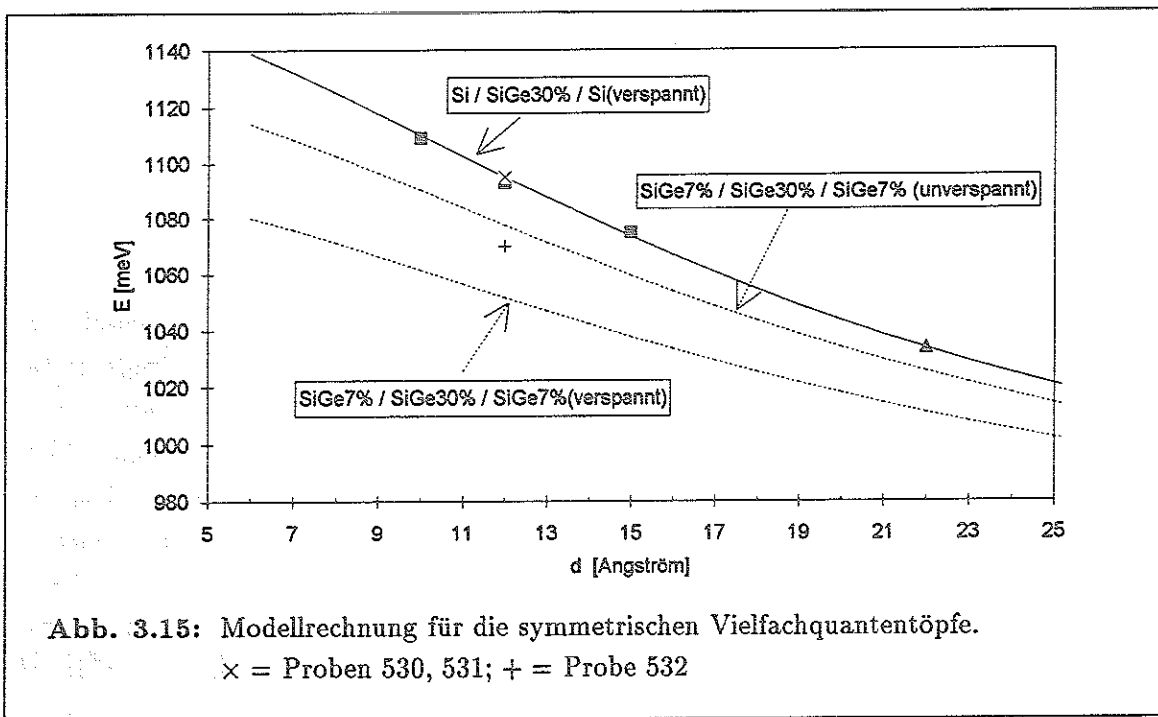


Abb. 3.15 zeigt analog zu Abb. 3.13 die Ergebnisse der Modellrechnung für die Proben 530–532. Für die Proben 530–532 liegen noch keine RBS-Messungen vor, bei denen die einzelnen Quantentöpfe aufgelöst sind, also deren Dicke und Komposition bestimmt wird. Deshalb ist Abb. 3.15 dazu benutzt worden, aufgrund der PL-Energielage und unter Annahme einer Ge-Konzentration im Topf von 30% die Quantentopfdicke zu bestimmen. In Abb. 3.15 sind wieder die Energielagen der Übergänge aus den symme-

trischen Quantentöpfen der Proben 286–290 eingetragen (Rauten). Um eine ähnliche Übereinstimmung der PL-Energien für die Proben 530, 531 (diagonale Kreuze) zu erhalten, muß man von einer Quantentopfdicke von $12\text{\AA}$ ausgehen ($d_{\text{Topf}}^{\text{PL}}$ in Tabelle 3.2). Da die Proben 530, 531 und 532 direkt nacheinander unter identischen Bedingungen hergestellt wurden, und tatsächlich die Proben 530 und 531 gemäß PL exakt identische Töpfe aufweisen, ist es gerechtfertigt anzunehmen, daß auch die 532-Töpfe $12\text{\AA}$ breit sind. Der Datenpunkt der Probe 532 (waagrechtes Kreuz) liegt dann zwischen den Kurven der Modellrechnungen für die verspannte (gestrichelte Kurve unten) und die relaxierte (gestrichelte Kurve oben) $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Pufferschicht, wie man es auch erwartet.

3.2.4 Relative Intensitäten der PL-Peaks

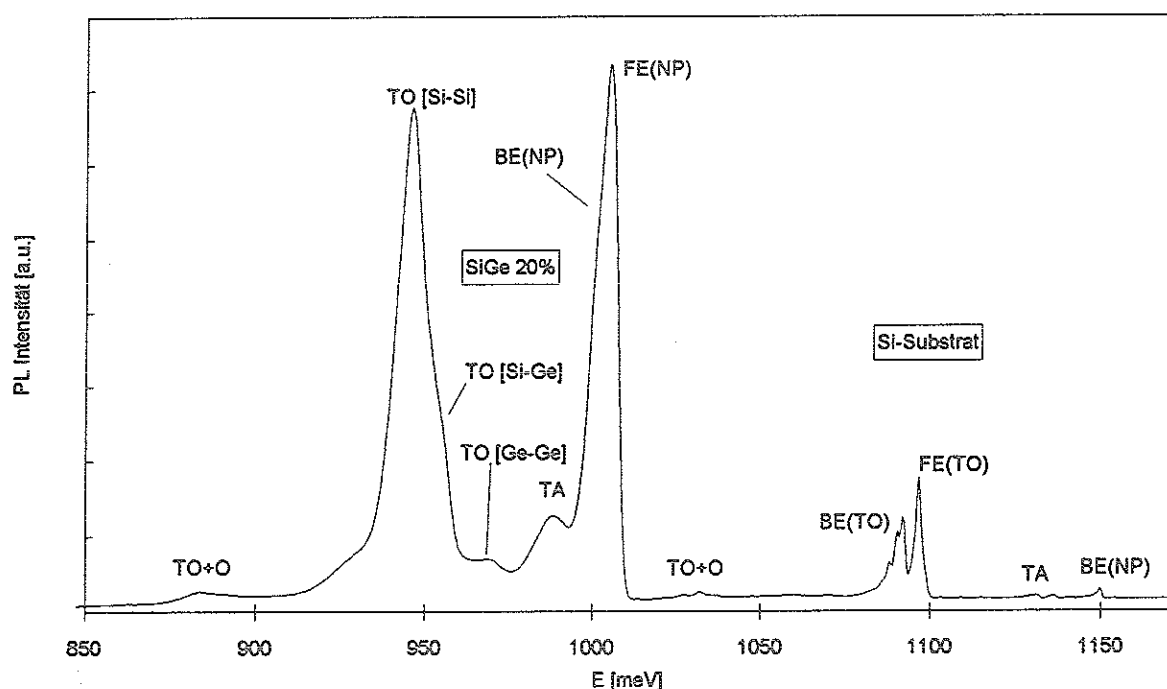


Abb. 3.16: Das PL-Spektrum einer $150\text{\AA}$ dicken $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Schicht zeigt die verschiedenen, an der Rekombination in SiGe beteiligten Phononenmoden. (Probe 535)

Bereits in Abschnitt 2.5.2.4 wurde erwähnt, daß die Intensität des NP-Überganges bei der Rekombination von Exzitonen in SiGe von der Anzahl der Si-Ge-Potentialstufen abhängig, die für eine Streuung, die die Quasiimpulserhaltung verletzt, zur Verfügung stehen. Weiterhin wurde dort berichtet, daß in der SiGe-Legierung außer dem $\text{TO}_{\text{Si-Si}}$ -Phonon noch $\text{TO}_{\text{Si-Ge}}$ und $\text{TO}_{\text{Ge-Ge}}$ -Phononen in der Lage sind, einer Rekombination zu assistieren. Da bei diesen Phononen Si-Si-, Si-Ge- bzw. Ge-Ge- Paare gegeneinander

schwingen, haben sie unterschiedliche Energien und führen daher zu drei anstelle von einer TO-Replik im PL-Spektrum, wie in Abb. 3.16 zu sehen ist. Nimmt man an, daß die Matrixelemente für phononenassistierte Übergänge für die verschiedenen TO-Moden gleich sind, so hängen die relativen Intensitäten der Übergänge direkt von der Häufigkeit ab, mit der die oben genannten Paare vorkommen. Insgesamt ergeben sich also die Energieverschiebungen und relativen Häufigkeiten, wie sie in Tab. 3.3 zusammengefaßt sind. Weber *et al.* fanden dementsprechende Abhängigkeiten für flüssigphasenepitaktisch gewachsene SiGe-Kristalle. [16]

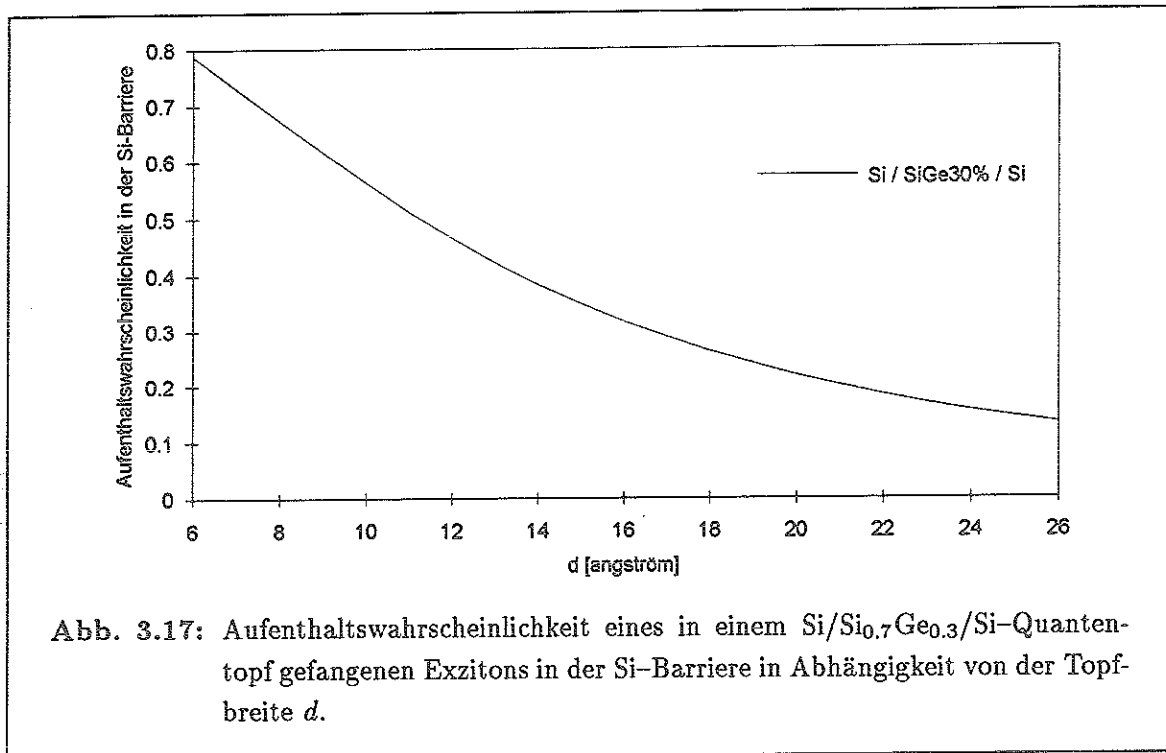
	PL-Übergänge					
	NP	TA	$\text{TO}_{\text{Ge-Ge}}$	$\text{TO}_{\text{Si-Ge}}$	$\text{TO}_{\text{Si-Si}}$	$\text{TO}+\text{O}_\Gamma$
ΔE [meV]	0	18	34.5	49.0	58.0	58+60
Intensität	$\propto x(1-x)$		$\propto (1-x)^2$	$\propto x(1-x)$	$\propto x^2$	

Tabelle 3.3: Energieverschiebungen und relative Intensitäten der verschiedenen Übergänge in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [16].

Da in unseren Vielfachquantentopfspektren die verschiedenen TO-Moden nicht aufgelöst sind, bleibt nur der Vergleich der relativen NP- und TO- (Gesamt-) Intensitäten. Hier erwartet man eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung x gemäß: $I_{\text{NP}}/I_{\text{Phonon}} \propto x(1-x)$. Vergleicht man aber die NP/TO-Verhältnisse der $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Probe (Abb. 3.16 auf S. 57) mit den $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Quantentöpfen (Abb. 3.8 auf S. 48) so findet man ein der Erwartung entgegengesetztes Verhalten: Die NP-Intensität ist in den $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Quantentöpfen im Vergleich zur TO-Intensität kleiner als in der $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Schicht, obwohl doch in der 30%igen SiGe-Legierung sicherlich mehr Si-Ge-Potentialstufen zu finden sind als in der 20%igen. Wenn man sich aber an Abb. 3.11 auf S. 51 erinnert, so stellt man fest, daß im Fall des 10 Å Quantentopfes tatsächlich nur ein Bruchteil der Wellenfunktion innerhalb der $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Schicht konzentriert ist, ein Großteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit hingegen auf die Si-Barriere entfällt. Da aber die Si-Barriere naturgemäß keine Si-Ge-Potentialstufen enthält, „sieht“ das Exziton im Quantentopf, absolut betrachtet nicht so viele Potentialstufen wie das Exziton in der entsprechenden Legierung.

Abb. 3.17 zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines in einem Si/ $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ /Si-Quantentopf gefangenen Exzitons in der Si-Barriere in Abhängigkeit von der Topfbreite d . Sie wurde mit dem gleichen Programm berechnet, wie die Bindungsenergien in den Töpfen. Ein Exziton in einem 10 Å Si/ $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ /Si-Topf findet man demnach mit einer Wahrscheinlichkeit $> 50\%$ in der Si-Barriere.

Will man dennoch die NP/TO-Verhältnisse aus verschiedenen Quantentopfproben vergleichen, so kann man eine mittlere Ge-Konzentration $x_{\text{eff.}}$, die die Anzahl der vom



Exziton gesehenen Si-Ge-Potentialstufen richtig wiedergibt, berechnen:

$$x_{\text{eff.}}(1 - x_{\text{eff.}}) = \sum_i P_i x_i (1 - x_i) \quad (3.3)$$

Der Index i läuft hier über die verschiedenen Schichten der Ge-Konzentration x_i , in denen das Exziton eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit P_i hat. Wenn man mit Gl. 3.3 die effektive Ge-Konzentration für die verschiedenen symmetrischen und asymmetrischen Quantentöpfe der Spektren aus Abb. 3.8 und 3.14 in Abhängigkeit von der Quantentopfbreite d berechnet, so gelangt man zur Abb. 3.18.

Mit Hilfe dieser Berechnungen ist es nun möglich, ein Diagramm, das unterschiedlichste PL-gemessene Schichten umfaßt, zusammenzustellen, in dem das NP/TO-Verhältnis gegen die effektive Zusammensetzung $x_{\text{eff.}}$ aufgetragen ist. Abb. 3.19 zeigt dieses Diagramm, in dem zusätzlich die erwartete Abhängigkeit $I_{\text{NP}}/I_{\text{Phonon}} \propto x(1 - x)$ dargestellt ist.

Die Korrelation von NP/TO und $x_{\text{eff.}}$ in Abb. 3.19 ist sicher nicht beeindruckend, aber die Tendenz wird sicherlich richtig wiedergegeben. (Die Korrelation ist vergleichbar mit der von Weber *et al.* in Ref. [16] für flüssigphasenepitaktisch gewachsene SiGe-Kristalle gewonnenen, obwohl dort natürlich keine Quantentopfeffekte berücksichtigt werden mußten.) Folgende Punkte sollen im Zusammenhang mit Abb. 3.19 jedoch nicht unerwähnt bleiben:

- Durch das Einsperren eines Exzitons in einem Quantentopf geht für dieses Exzi-

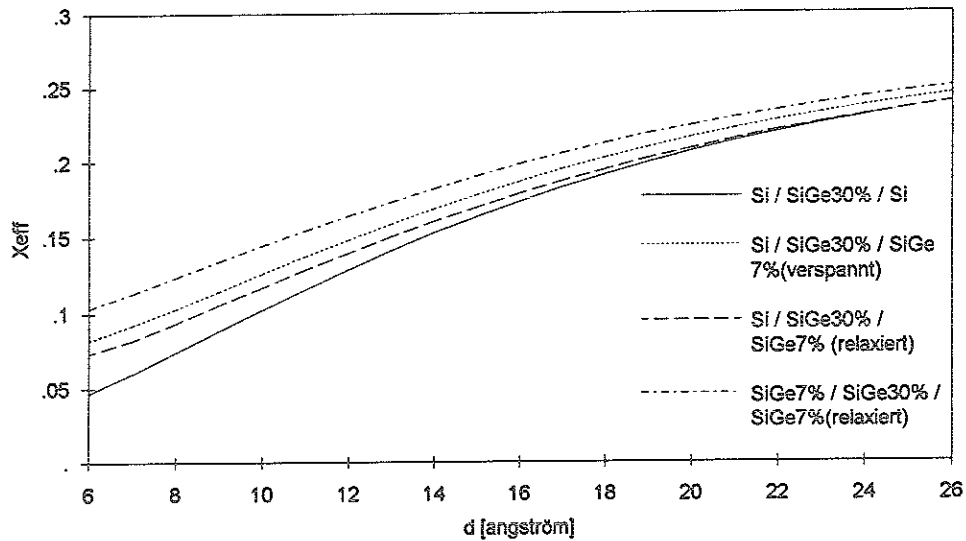


Abb. 3.18: Effektive Legierungszusammensetzung für ein Exziton in einem Quantentopf als Funktion der Topfbreite d .

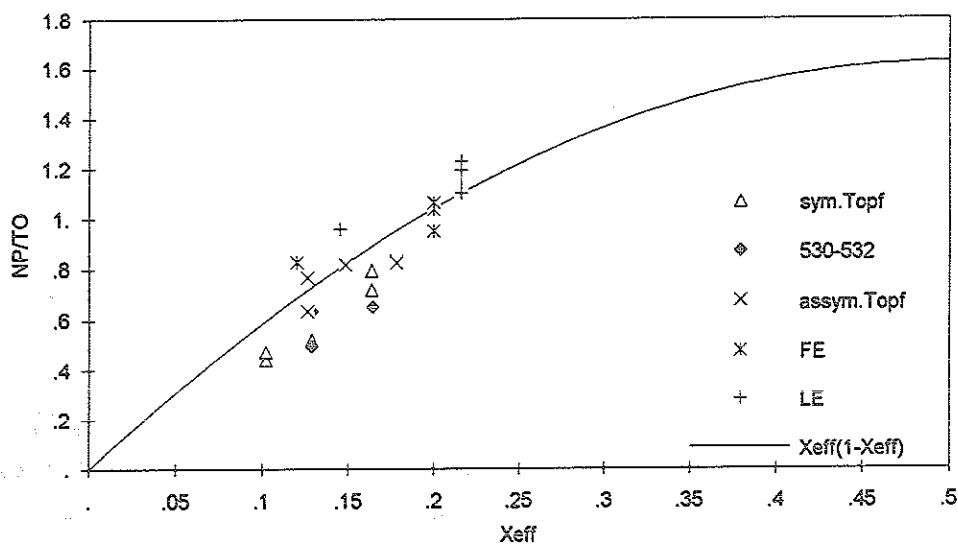


Abb. 3.19: „Masterdiagramm“: NP/TO-Verhältnis unterschiedlicher $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichtpakete, aufgetragen gegen die effektive Ge-Konzentration x_{eff} .

ton die Translationsinvarianz in die Quantisierungsrichtung vollständig verloren. Demnach gilt auch keine Quasiimpulserhaltung für diese Raumrichtung mehr. Naiverweise könnte man daher vermuten, daß, zumindest für eine Raumrichtung, der Unterschied zwischen direktem und indirektem Halbleiter verschwindet und eine erhöhte NP-Rekombination stattfindet. Dies wird in Abb. 3.19 nicht beobachtet;

das NP/TO-Verhältnis ist für die dünnen Quantentöpfe nicht größer als aufgrund der Legierungsstreuung erwartet.

- Bei temperaturabhängigen und anregungsdichteabhängigen PL-Messungen von ein- und derselben Probe werden unter verschiedenen Bedingungen unterschiedliche NP/TO-Verhältnisse gemessen. Diese Abhängigkeiten wurden allerdings noch nicht systematisch untersucht.
- Es wurde auch noch nicht untersucht, welchen Einfluß die Verspannung der Legierung auf das NP/TO-Verhältnis hat. Da ja, je nach Gitterkonstante, ein Ge-Atom besser oder schlechter in das Gitter der Legierung hineinpaßt, sollte auch die Höhe der Potentialstufe eines Si-Ge-Paares von der Verspannung abhängen. Diese wiederum beeinflußt natürlich den Wirkungsquerschnitt für eine impulserhaltende Legierungsstreuung bei einer Elektron-Loch-Rekombination.
- Schließlich wurde bei der Berechnung der effektiven Zusammensetzung gar nicht berücksichtigt, wo sich das Elektron des Exzitons, das im Topf gebunden ist, aufhält. In Gl. 3.3 geht nur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Loches ein. Wenn nun die Übereinstimmung von Theorie und Experiment in Abb. 3.19 überzeugender wäre, dann würde das bedeuten, daß das Elektron bei der Betrachtung der Legierungsstreuung unwichtig ist. Oder mit anderen Worten, daß das Leitungsband auf mikroskopischer Skala hinreichend „glatt“ verläuft, so daß eine Legierungsstreuung von Elektronen gegenüber der Legierungsstreuung von Löchern vernachlässigbar ist.

3.2.5 Einfachquantentöpfe größerer Dicke

In den letzten Abschnitten wurde klar, daß die PL-Spektren der Vielfachquantentöpfe aus mehreren Gründen nicht einfach zu interpretieren sind. Zum einen ist der Verspannungsgrad des teilrelaxierten $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ -Puffers nicht bekannt, zum anderen werden die beobachteten Lumineszenzlinien immer durch die gleichzeitige Beobachtung vieler Töpfe inhomogen verbreitert. Beide Faktoren machen einen direkten Vergleich mit theoretischen Berechnungen unsicher, bzw. begrenzen die gewinnbare Information. In diesem Abschnitt werden nun Einfachquantentöpfe („Single Quantum Wells“, SQW) präsentiert, die nicht auf einen relaxierten Puffer gewachsen wurden. Eigentlich sollte man sich nun eine größere Informationsausbeute erhoffen. Wie Tabelle 3.4 zeigt, handelt es sich jedoch durchweg um dickere Quantentöpfe, und wie sich in diesem Abschnitt herausstellen wird, treten dort noch andere Phänomene in den Vordergrund.

Diese Phänomene äußern sich, wie man leicht bei einem Blick auf die PL-Spektren von Abb. 3.20 erkennt, in einer starken Verbreiterung der PL-Linien aus den Quantentöpfen [29]. In Abb. 3.21 ist die Halbwertsbreite der PL-Linien in Abhängigkeit von der Topfbreite für die Vielfach- und Einfachquantentöpfe aufgetragen. Man kann drei

SQWs				PL-Linien [meV]				
Nr.	$d_{\text{Topf}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{Kappe}} [\text{\AA}]$	$T_{\text{growth}} [^\circ\text{C}]$	c	c'	a	c-c'	c-a
320	22	3600	700	1034	1018	977	16	57
317	26	3650	700	963		912		51
252	27	5200	700	947		894		53
251	35	3300	700	938		888		50
255	50	170	680	920		865		55
256	58	130	660	914		859		55
Identifikation der PL-Linien:				X^{NP}	X^{TA}	X^{TO}	$E(TA)$	$E(TO)$

Tabelle 3.4: Daten zur Schichtstruktur und zu den PL-Linien der SQW-Proben.

$$x_{\text{Topf}} = 0.3 \quad x_{\text{Kappe}} = 0.02$$

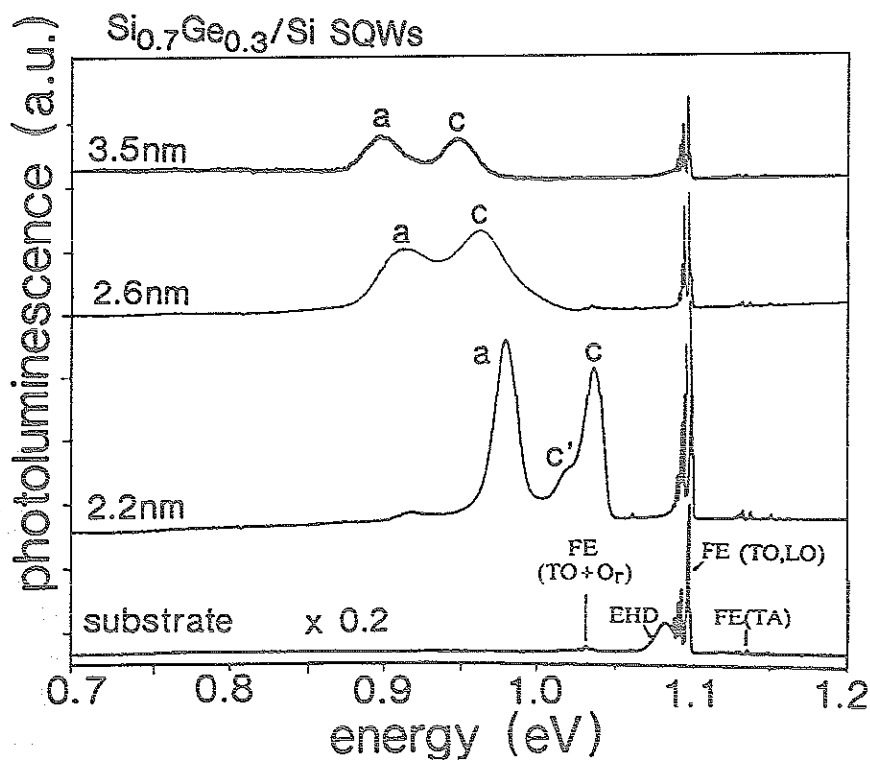


Abb. 3.20: PL-Spektren einiger Einfachquantentöpfe.

Bereiche erkennen: Zunächst bleibt die Halbwertsbreite bei $\sim 6\text{meV}$ bis zu einer Topf-breite von $15\text{\AA}$ konstant. Dann folgt ein Bereich mittlerer Halbwertsbreite ($20\text{--}22\text{\AA}$), in dem aber, wie in Abb. 3.20 zu erkennen ist, immer noch NP-Peak sowie TA- und TO-Repliken unterschieden werden können. Bei dickeren Schichten ($\geq 26\text{\AA}$) stellt sich eine ungefähr konstante Halbwertsbreite von $\sim 35\text{--}40\text{meV}$ ein, und es ist nur noch ein

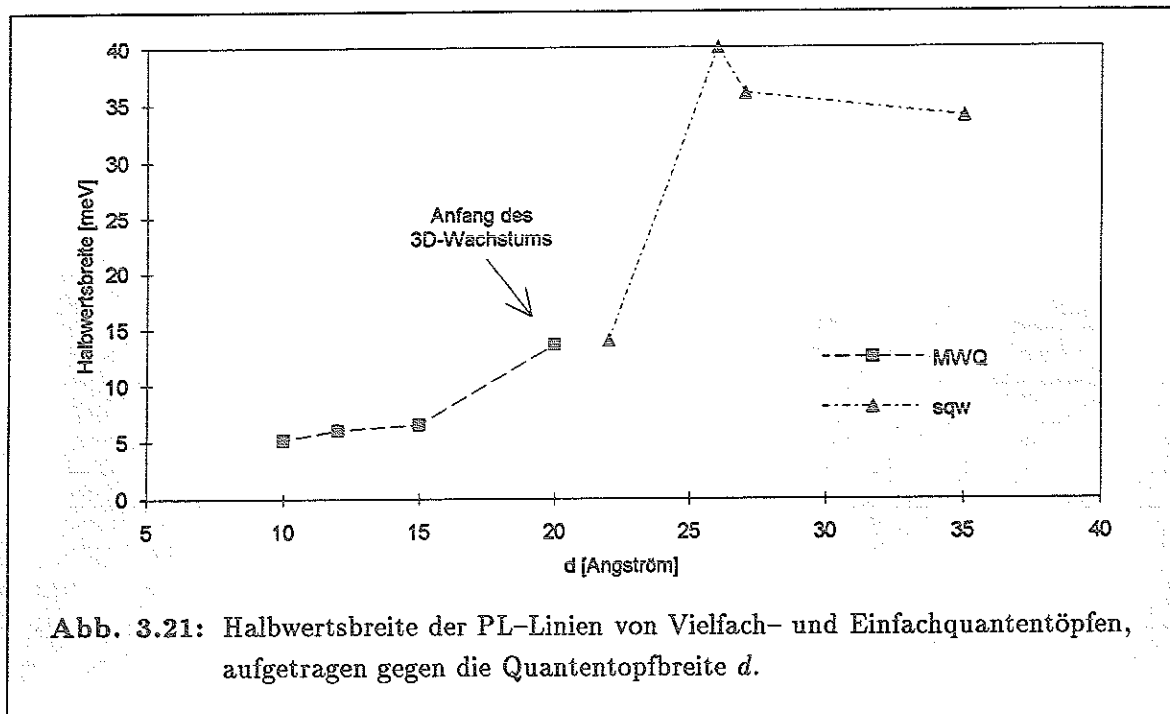


Abb. 3.21: Halbwertsbreite der PL-Linien von Vielfach- und Einfachquantentöpfen, aufgetragen gegen die Quantentopfbreite d .

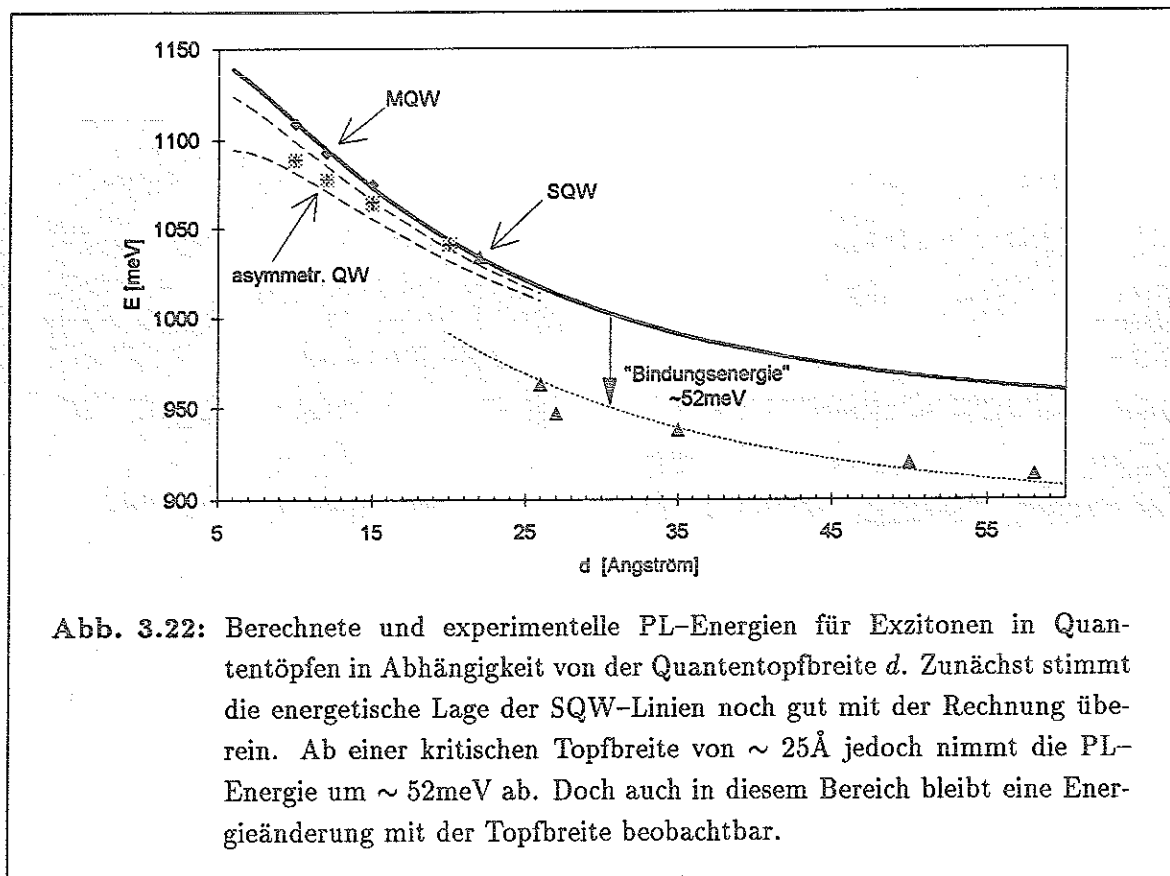


Abb. 3.22: Berechnete und experimentelle PL-Energien für Exzitonen in Quantentöpfen in Abhängigkeit von der Quantentopfbreite d . Zunächst stimmt die energetische Lage der SQW-Linien noch gut mit der Rechnung überein. Ab einer kritischen Topfbreite von ~ 25 Å jedoch nimmt die PL-Energie um ~ 52 meV ab. Doch auch in diesem Bereich bleibt eine Energieänderung mit der Topfbreite beobachtbar.

breiter NP- und TO-Peak zu erkennen.

Versucht man nun die PL-Energien mit berechneten Werten zu vergleichen, so stellt man fest (Abb. 3.22), daß auch hier die Schichten mit $d \geq 26\text{\AA}$ eine Sonderstellung einnehmen: Ihre energetische Position ist um $\sim 52\text{meV}$ von der berechneten zu tieferen Energien verschoben. Die Quantentöpfe aus dem mittleren Halbwertsbreite-Bereich ($20\text{-}22\text{\AA}$) werden hingegen noch gut von der Rechnung beschrieben.

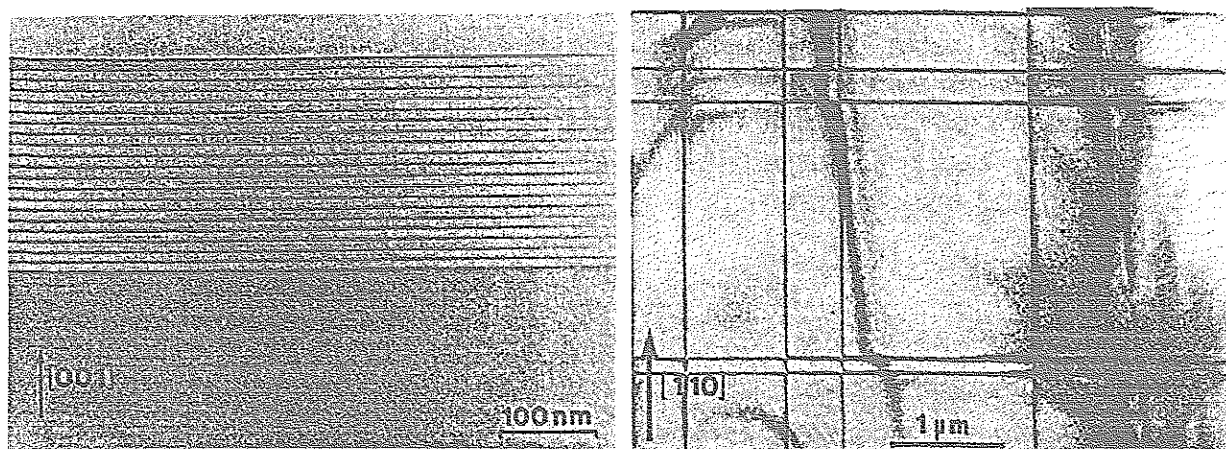


Abb. 3.23: TEM-Querschnitt und Aufsicht der $15\text{\AA}$ Vielfachquantentopfprobe.

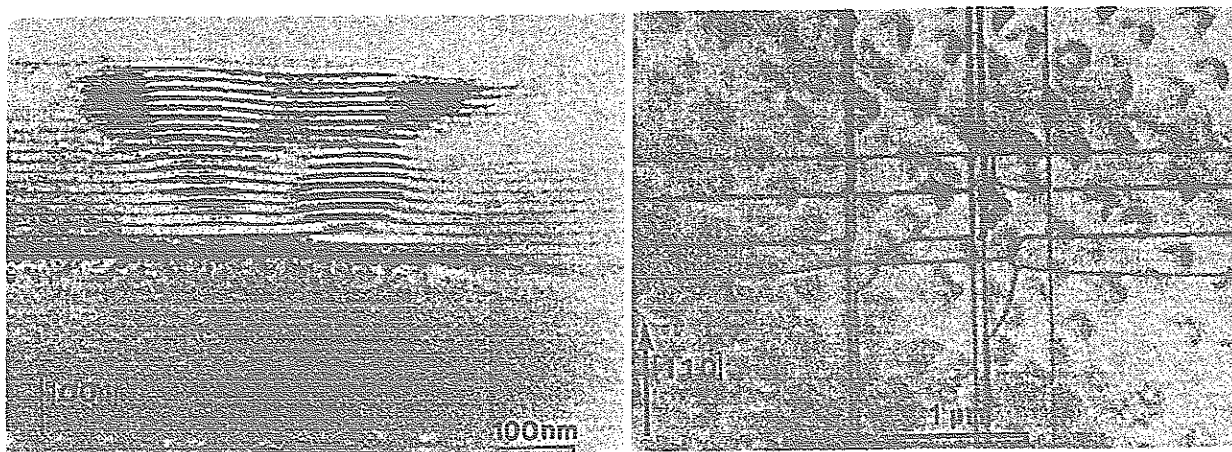


Abb. 3.24: TEM-Querschnitt und Aufsicht der $20\text{\AA}$ Vielfachquantentopfprobe. Während die $15\text{\AA}\text{-Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Schichten perfekt glatt erscheinen, erkennt man bei den $20\text{\AA}\text{-Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Schichten Ausbeulungen im Schichtpaket. Diese Ausbeulungen äußern sich in der Aufsicht durch quadratisch geformte Inseln, deren Ecken parallel zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung liegen.

Der Vergleich mit TEM-Bildern macht zumindest den Halbwertsbreitensprung zwischen den $15\text{\AA}$ - und den $20\text{\AA}$ -Töpfen verständlich. In Abb. 3.23 sieht man, daß die $15\text{\AA}$ -Töpfe zwar noch ganz gleichmäßig und glatt verlaufen, die $20\text{\AA}$ -Töpfe (Abb. 3.24) jedoch

an manchen Stellen stark ausgebeult sind. Dieses „Ausbeulen“ wird mit dem bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnten Übergang vom 2D-Schichtwachstum zum 3D-Inselwachstum erklärt [29]. Bei einer Wachstumstemperatur von 700°C ist somit die kritische Schichtdicke für das Inselwachstum von $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Schichten bei $20\text{\AA}$ bereits überschritten. Ob dieses Inselwachstum bei größeren Schichtdicken auch die in Abb. 3.22 auftretende „Bindungsenergie“ von $\sim 52\text{meV}$ bei Schichtdicken $\geq 26\text{\AA}$ erklärt oder dort noch andere Bindungsmechanismen eine Rolle spielen, ist zur Zeit noch nicht geklärt.

3.3 Lokalisierte Exzitonen

Dieser Abschnitt befaßt sich mit PL-Messungen an einer Probenserie von modulationsdotierten $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$ -Heterostrukturen. Diese bestehen alle aus einem etwa $150\text{\AA}$ dicken ($> 2a_{\text{FE}}$) $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Quantentopf, eingebettet in Si, das in einem definierten Abstand („Spacer-Dicke“) stark p-dotiert ist. Dadurch erreicht man, daß Löcher aus dem dotierten Bereich hinaus in den Quantentopf wandern. Diese befinden sich aber dann in einem gewissen Abstand zu den Dotier-Atomen und sind im Falle einer Bewegung nicht mehr der Streuung an diesen geladenen Störstellen ausgesetzt. Die Löcher im Quantentopf zeigen daher eine viel höhere Beweglichkeit als Löcher in homogen dotierten Proben bei gleicher Ladungsträgerkonzentration. In einer anderen Arbeit wurde bereits ausführlich über die Optimierung von Löcherbeweglichkeit und -konzentration in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wie Spacer-Dicke, Akzeptorkonzentration sowie den Details des Wachstumsprozesses berichtet [1]. Daher befaßt sich dieser Abschnitt nicht weiter mit den elektrischen Eigenschaften dieser Proben, sondern wendet sich ganz der Entdeckung und Interpretation eines neuen PL-Überganges zu, der in diesen Proben erstmals gefunden wurde.

3.3.1 Entdeckung eines neuen PL-Übergangs

Probe			Spacer	N bor		SiGe		Hall		PL Energielage		
Nr.	Dotierung	Aufbau		p+ Si	SiGe	d (RBS)	x (RBS)	p	μ	FE	BE	LE
464	2 x Delta		16	5	2	18	0.2	11	3500	999.3	995.3	980.8
468	homogen		-	5/0.5	20	15.5	0.2			-	-	984
475	homogen		-	0.5	-	12	0.2	30	500	-	-	982
478	2 x Delta		10	5	10	16	0.2	16	2800	-	-	982
479	"	"	9	5	10	15	0.2	16	2400	-	-	982
509	"	"	10	5	10	22	0.13	8.2	1650	-	-	984
510	1 x Delta		~15	5	3	13.5	0.13			-	-	-
511	"	"	~8	5	5	21	0.15			-	-	-
512	"	"	~12	5	10	25	0.13	1.9	1600	-	-	-
513	"	"	~18	5	<2	28	0.13	2.3	1200	1000 ?		-
534	2 x Delta		36	5	<1	17	0.2	4	5900	1005.6	1001.4	989.5
535	"	"	37	10	3	19	0.2	14	2700	1004.7	1001	987.8
536	"		43	10	~100	16	0.2	9	3300	-	997	983
			[nm]	[ccm]	$\times 10^{16}$	[nm]		$\times 10^{11}$	[cm ² /Vs]	[meV]	[meV]	[meV]
		= Dotierung			[cm ⁻³]	Laut PL		[cm ⁻²]				
		= SiGe				alle x~	0.2					

Abb. 3.25: Übersichtstabelle der modulationsdotierten $\text{Si}/\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$ -Heterostrukturen [1], bei denen lokalisierte Exzitonen im PL-Spektrum gefunden wurden; Hall-Daten bei 4.2K; PL bei 4.2K und 50mW.

Abb. 3.16 auf S. 57 zeigt bereits ein PL-Spektrum einer Probe (Nr. 535) aus der Serie der modulationsdotierten $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$ -Heterostrukturen (siehe auch Tab. 3.25). Dem aufmerksamen Betrachter fallen folgende zwei Details auf: Erstens zeigt der NP- $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Peak auf niederenergetischer Seite eine kleine Schulter. Diese wurde in Abb. 3.16 bereits als gebundenes Exziton gekennzeichnet. Zweitens existiert auf niederenergetischer Seite des TO-Peaks aber auch eine sehr breite und sehr schwach ausgeprägte Schulter, die ohne Markierung, wie in Abb. 3.16, leicht übersehen werden kann.

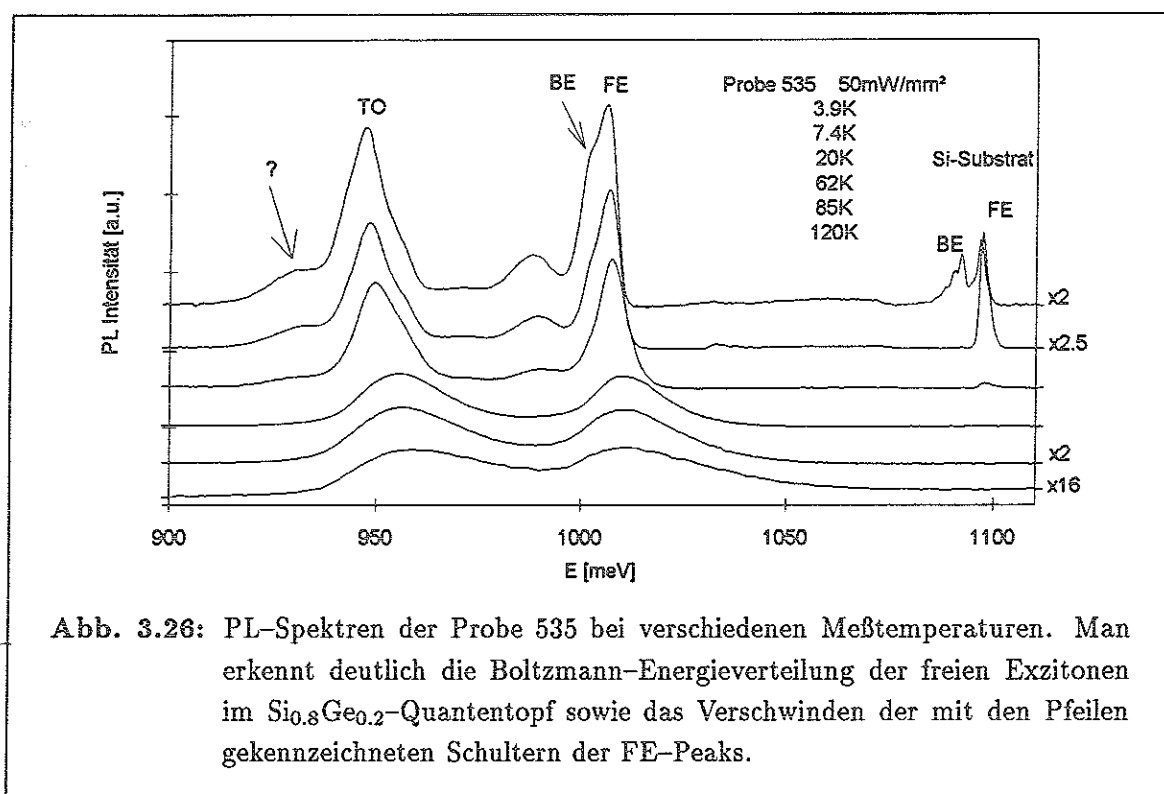


Abb. 3.26 zeigt, wie sich die verschiedenen Übergänge bei Erhöhung der PL-Meßtemperatur verhalten. Sofort zu erkennen ist die thermische Verbreiterung der zu freien Exzitonen gehörenden PL-Linien: Auf der hochenergetischen Seite wächst dem FE-Peak bei Temperaturerhöhung ein „Boltzmann-Schwanz“ heraus, der die thermische Besetzung der FE-Zustände gemäß Gl. 2.14 widerspiegelt. Außerdem erkennt man, daß die schmale Schulter des FE-NP-Peaks schon bei einer Temperaturerhöhung auf 20K vollständig verschwunden ist. Dieser Umstand, sowie die Tatsache, daß diese Schulter um ca. 5meV vom FE-Peak zu kleinerer Energie hin verschoben ist, berechtigt zu der Annahme, daß sie von an flache Störstellen gebundenen Exzitonen herrührt. Bei diesen Störstellen handelt es sich wahrscheinlich um Bor, das zur Modulationsdotierung benutzt wurde und in einer Konzentration von $\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ in der $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Schicht mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) nachgewiesen wurde. Weiterhin ist aber auch bemerkenswert, daß die breite Schulter des FE-TO-Peaks auch bei Tempe-

raturerhöhung an Intensität verliert und schließlich ganz verschwindet.

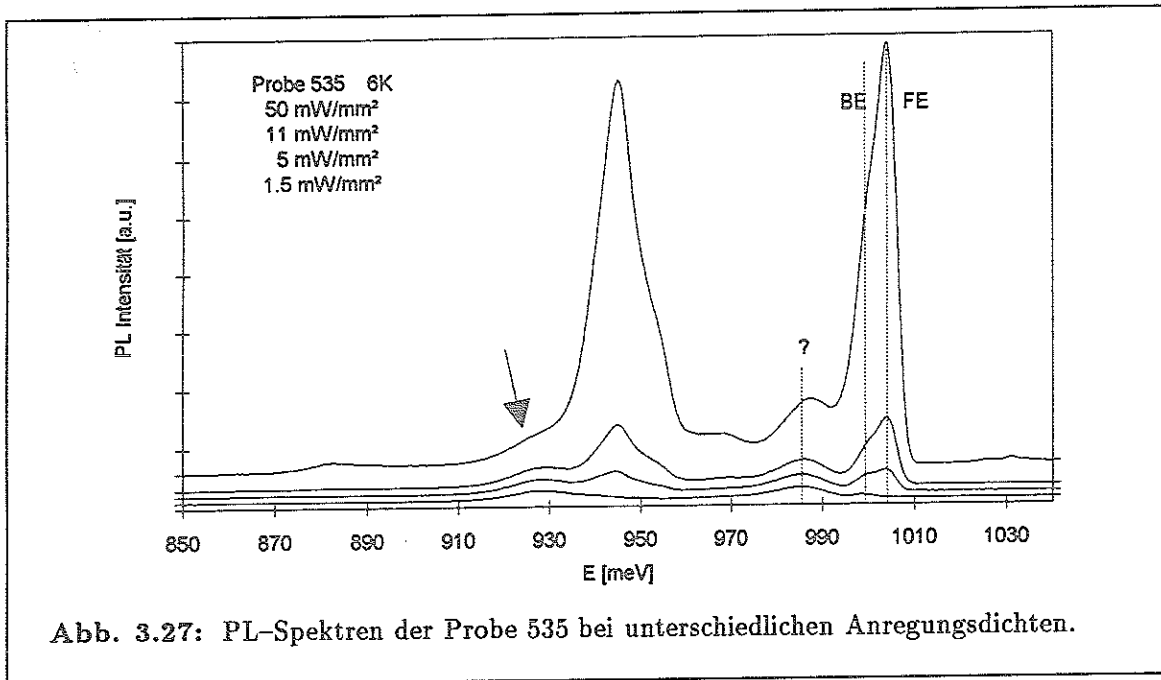


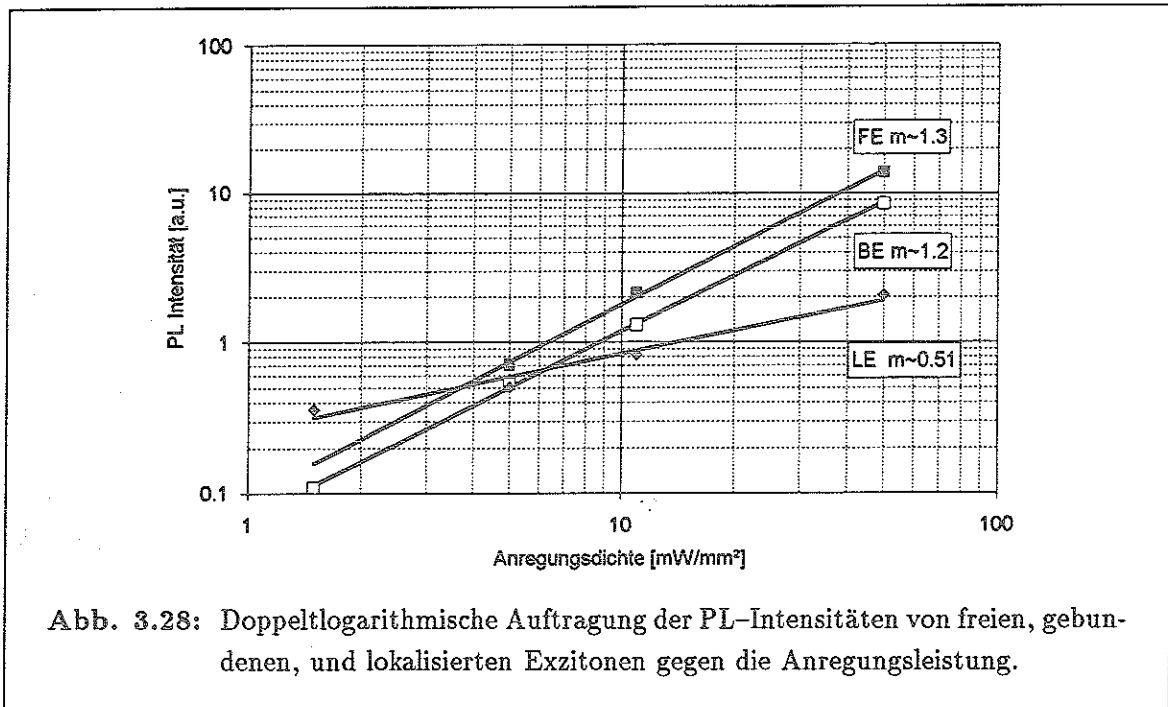
Abb. 3.27: PL-Spektren der Probe 535 bei unterschiedlichen Anregungsdichten.

Reduziert man die Leistung des anregenden Lasers von 50mW/mm^2 auf 1.5mW/mm^2 (Abb. 3.27), so erkennt man, daß es sich bei der schwachen, breiten Schulter des FE-TO-Peaks um die TO-Replik eines neuen Übergangs handelt, der bei diesen niedrigen Anregungsleistungen das PL-Spektrum dominiert. In Abb. 3.27 findet man somit drei verschiedene PL-Übergänge, deren NP-Peak-Lage jeweils durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet ist: den Übergang des freien Exzitons (FE), des gebundenen Exzitons (BE) und den unbekannten Übergang (?). (Dieser unbekannte Übergang wird im folgenden der Einfachheit halber „lokalisiertes Exziton“ (LE) genannt.)

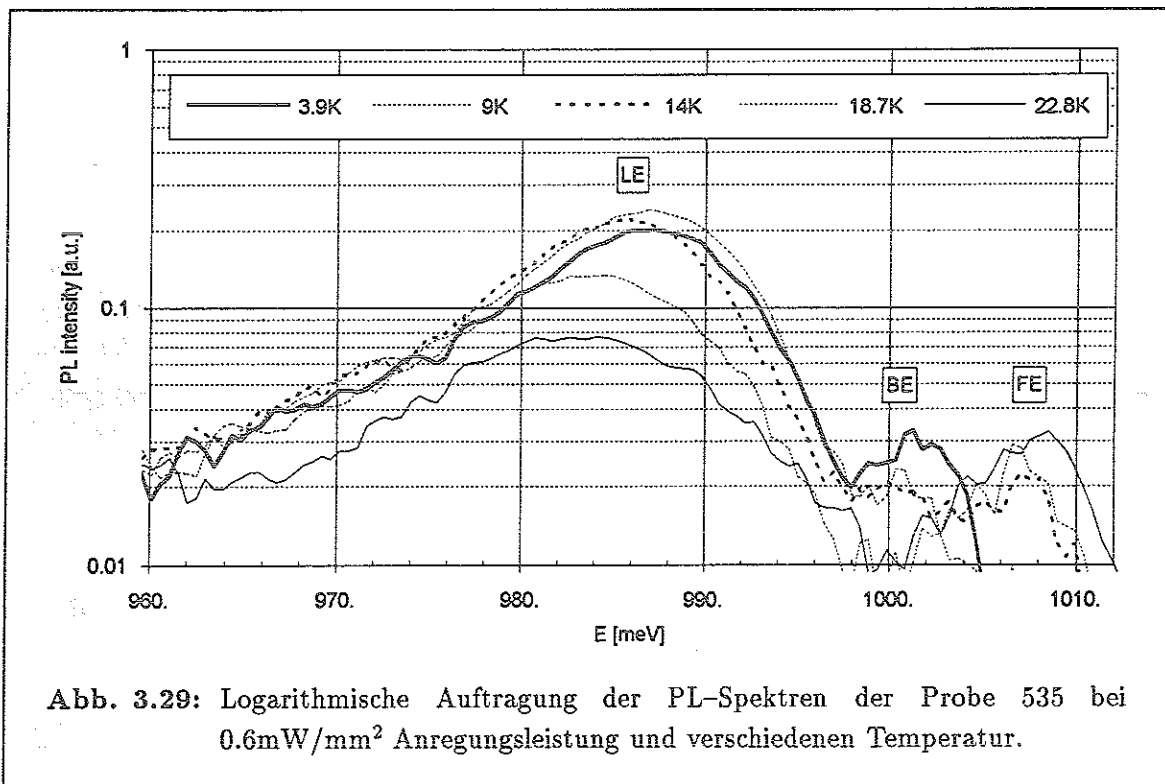
3.3.2 Charakterisierung des neuen PL-Übergangs

Bereits in Abb. 3.27 macht sich eine wichtige Eigenschaft des LE-Peaks bemerkbar: Er reagiert viel schwächer auf eine Erhöhung der Anregungsleistung als die FE- oder BE-Peaks. Quantitativ läßt sich diese Aussage der Abb. 3.28 entnehmen, in der die PL-Intensitäten in einem doppeltlogarithmischen Maßstab gegen die Anregungsleistung aufgetragen sind. Aus der Steigung der sich ergebenden Geraden liest man folgende Abhängigkeiten ab:

$$I_{\text{PL}} \propto P_{\text{Laser}}^m \quad \text{mit} \quad m = \begin{cases} 0.51 & \text{für lokalisierte Exzitonen} \\ 1.2 & \text{für gebundene Exzitonen} \\ 1.3 & \text{für freie Exzitonen} \end{cases} \quad (3.4)$$



Während die Übergänge freier und gebundener Exzitonen im untersuchten Intensitätsintervall, wie erwartet, ungefähr linear mit der Anregungsdichte zunehmen, findet man für die lokalisierten Exzitonen eine wurzelförmige Abhängigkeit.



Um weitere Informationen über den LE-Übergang zu sammeln, wurde eine temperaturabhängige PL-Messung bei 0.6mW/mm^2 Laserleistung durchgeführt. Wie Abb. 3.29 zeigt, dominiert der LE-Übergang bei dieser niedrigen Anregungsleistung das PL-Spektrum. Lediglich ein kleiner Hügel deutet bei dem 3.9K-Spektrum noch auf die Existenz gebundener Exzitonen hin. Das in dieser Abbildung gezeigte Experiment zeigt noch einmal deutlich, daß es sich bei den beiden hochenergetischen Übergängen tatsächlich um gebundene und freie Exzitonen handelt. Erhöht man die Temperatur schrittweise von 3.9K auf 22K, so sieht man, wie nach und nach immer mehr gebundene Exzitonen thermisch emittiert werden und somit als freie Exzitonen zerfallen: Die Intensität des BE-Peaks nimmt mit zunehmender Temperatur ab, während auf hochenergetischer Seite ein FE-Peak erscheint.

Aber auch der LE-Übergang offenbart in Abb. 3.29 einige charakteristische Eigenschaften: Zunächst fällt auf, daß seine niederenergetische Flanke über eine lange Strecke hinweg exponentiell abnimmt. Seine hochenergetische Flanke hingegen fällt viel schneller ab und wird bei Temperaturerhöhung zusammen mit dem LE-Peak-Maximum zu kleineren Energien verschoben. Wie der nächste Abschnitt zeigen wird, sind diese Eigenschaften konsistent mit einem Modell für lokalisierte Exzitonen.

3.3.3 Eigenschaften von in Legierungsschwankungen lokalisierten Exzitonen

In diesem Abschnitt soll ein Eindruck davon vermittelt werden, wie es zu einer Lokalisierung von Exzitonen in Schwankungen der Legierungs-Zusammensetzung kommen kann und wie ein solches Modell lokalisierter Exzitonen die Eigenschaften des von uns gefundenen LE-Peaks erklärt.

Wie sich in Abschnitt 3.2.2 herausgestellt hat, läßt sich der $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Kristall recht gut in einer „virtuellen-Kristall-Näherung“ beschreiben, in der man sich den Kristall aus „ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Atomen“, die in ihren Eigenschaften zwischen denen von Si und Ge liegen, zusammengesetzt vorstellt. In einer Legierung können aber auch Abweichungen von dieser Näherung auftreten. So wird ein Exziton durch Mittelung über sein Volumen, abhängig vom Ort $\vec{r}$, unterschiedliche Legierungszusammensetzungen ermitteln [46]. Es spürt daher nicht das glatte Potential $\bar{V}$ des „virtuellen-Kristalls“, sondern je nach Ort $\vec{r}$ ein etwas anderes Potential:

$$V(\vec{r}) = \bar{V} + v(\vec{r}) \quad (3.5)$$

$v(\vec{r})$ hängt von der über das Exzitonen-Volumen gemittelten Abweichung von der durchschnittlichen Legierungszusammensetzung $\Delta x(\vec{r})$ ab:

$$v(\vec{r}) = \left[\frac{dV}{dx} \right] \Delta x(\vec{r}) \quad (3.6)$$

In einer Legierungsschwankung kann nun, wenn das Potential tief genug ist, ein gebundener Zustand für das Exziton zustande kommen. In einem sphärischen Quantentopf des Radius R und der Tiefe $|v|$ wird ein Exziton der Masse m_x gebunden, wenn $|v| \gtrsim \hbar^2/m_x R^2$ ([47], S. 281). Halperin und Lax [48] lösten die Schrödingergleichung für jene Legierungsschwankungen, die eine Bindung verursachen, und berechneten daraus folgenden Ausdruck für den niederenergetischen Ausläufer der Exzitonen-Zustandsdichte:

$$g(\epsilon) \propto \exp \left[- \left[\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right]^{a(\epsilon)} \right] \quad (3.7)$$

Hierbei ist $\epsilon = \bar{V} - E$ der Abstand zum Exzitonen-Band des virtuellen Kristalls und $a(\epsilon) \sim 1$ (im interessierenden Bereich) [46]. Das heißt, im Legierungshalbleiter sorgt die Unordnung unter den die Legierung zusammensetzenden Komponenten für einen exponentiell abklingenden Ausläufer der Exzitonen-Zustandsdichte.

Der mittlere Abstand $\langle R \rangle$ zwischen zwei Legierungsschwankungs-Bindungszuständen aus einem Bereich ΔE um ϵ herum ist gegeben durch:

$$\langle R \rangle \sim [g(\epsilon)\Delta E]^{-1/3} \quad (3.8)$$

Resonantes Tunneln zwischen zwei Bindungszuständen aus dem Energieintervall ΔE ist möglich, wenn für das Tunnel-Matrixelement $M \gtrsim \Delta E$ gilt, mit ([47], S. 60):

$$M \sim \epsilon \exp[-(2m_x\epsilon)^{1/2}\langle R \rangle/\hbar] \quad (3.9)$$

Resonantes Tunneln zwischen Zuständen ist demzufolge möglich, d.h., die Zustände sind *ausgedehnt*, wenn man ein ΔE finden kann, so daß

$$\ln(\epsilon/\Delta E) \gtrsim \hbar^{-1}(2m_x\epsilon)^{1/2}[g(\epsilon)\Delta E]^{-1/3}. \quad (3.10)$$

Da aber die Zustandsdichte exponentiell mit größerem ϵ abnimmt, gibt es ein kritisches ϵ_{ME} , ab dem man kein ΔE mehr finden kann, das obige Ungleichung erfüllt. Oberhalb dieses ϵ_{ME} , oder äquivalent dazu unterhalb von $E_{ME} = \bar{V} - \epsilon_{ME}$, sind somit sämtliche Bindungszustände *lokalisiert*. Die Energie E_{ME} , die die ausgedehnten von den lokalisierten Zuständen trennt, nennt man „Mobility-Edge“ (Mott-Anderson, [49]).

Die Existenz von lokalisierten Exzitonen-Zuständen sollte nun insbesondere für das PL-Spektrum indirekter Halbleiter Konsequenzen haben. Bereits in Abschnitt 2.5.3.2 wurde darauf hingewiesen, daß die Lebensdauer freier Exzitonen in indirekten Halbleitern nicht durch die sehr lange radiative Lebensdauer bestimmt wird, sondern durch die Anzahl von Rekombinations- und Bindungszentren im Kristall, die das Exziton bei seiner Diffusion durch den Kristall findet. Mit anderen Worten: Es haben also nur sehr wenige freie Exzitonen so viel Zeit, radiativ zu zerfallen, bevor sie ein Rekombinations-

oder Bindungszentrum finden, das meist viel schnellere, dafür aber meist nichtstrahlende Rekombinationskanäle aufweist. Ganz anders stellt sich die Situation für ein in einer Legierungsschwankung lokalisiertes Exziton dar. Diesem fehlt die Möglichkeit der Diffusion — es ist somit gefangen, bis es radiativ zerfällt. Die einzige Möglichkeit, einer solchen Lokalisierung wieder zu entkommen, wäre eine thermische Anregung über die „Mobility-Edge“ hinaus. Dann besetzt das Exziton wieder einen ausgedehnten Zustand und kann wieder den ganzen Kristall nach Rekombinations- oder Bindungszentren durchsuchen.

Tatsächlich wurde auch ein PL-Übergang (M_0^X) in den indirekten Halbleitern $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ und $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ gefunden und in umfangreichen Studien dem Zerfall von lokalisierten Exzitonen zugeordnet [50, 51, 52, 53]. Die Existenz einer exzitonischen „Mobility-Edge“ konnte in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ mittels resonanter Raman-Streuung nachgewiesen werden [51]. Auch im direkten Halbleiter $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ wurde ein beobachtetes „Fluorescence-Line-Narrowing“ mit dem Modell der lokalisierten Exzitonen erklärt [46].

Schließlich wurde in jüngster Zeit auch im PL-Spektrum von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ein Übergang dem Zerfall von lokalisierten Exzitonen zugeordnet. Der erste Bericht stammt von Lenchyshyn *et al.* [54]. Dort wird von einem sehr früh sättigendem ($\simeq 1\mu\text{W}/\text{mm}^2$) PL-Übergang mit einer bemerkenswert langen Lebensdauer ($> 1\text{ms}$) sowie einer bemerkenswert hohen Quanteneffizienz ($11.5\pm 2\%$) berichtet, der in „Rapid-Thermal-Chemical-Vapor-Deposition“ (RTCVD) gewachsenen $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten ($0.14 \leq x \leq 0.25$) gefunden wurde. Menczigar *et al.* [55] fanden einen Übergang in MBE-gewachsenen Si_mGe_n -Übergittern, den sie auch lokalisierten Exzitonen zuschrieben. Schließlich werden in einem neueren Bericht von Lenchyshyn *et al.* [56] detaillierte zeitaufgelöste PL-Messungen von RTCVD- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Proben präsentiert und im Rahmen eines Lokalisierten-Exzitonen-Modells erklärt.

Welche Fakten sprechen nun dafür, daß unser „LE“-Peak, z.B. aus dem Spektrum aus Abb. 3.29, tatsächlich von lokalisierten Exzitonen herrührt? Zunächst kann man die asymmetrische Linienform als Indiz für diese Annahme betrachten: Der exponentielle Abfall zu kleinen Energien hin kann durch die exponentielle Abnahme der LE-Zustandsdichte (Gl. 3.7) erklärt werden. Dann wird die schnell abfallende Flanke auf der hochenergetischen Seite durch die Existenz einer „Mobility-Edge“ plausibel. Die Sättigung bei kleinen Anregungsdichten wird erwartet, da die Zustandsdichte für die lokalisierten Exzitonen von Natur aus sehr klein ist, daher schnell alle LE-Bindungszentren von Exzitonen besetzt sind und aufgrund der langen radiativen Lebensdauer auch lange besetzt bleiben. Schließlich kann auch das kleine LE(NP)/LE(TO)-Intensitätsverhältnis nicht durch Bindung an einen tiefen Donator oder Akzeptor erklärt werden. Denn wie in Abschnitt 2.5.3 erläutert wurde, würde eine Bindungsenergie von $E_{\text{LE}} \sim 22\text{meV}$ für das lokalisierte Exziton im Fall einer Donator- oder Akzeptorbindung eine starke Lokalisierung der Wellenfunktion bei dem Störstellenatom und demzufolge ein sehr großes LE(NP)/LE(TO)-Verhältnis bewirken. Schließlich wird der nächste Abschnitt auch zei-

gen, daß die beobachtete Energieverschiebung des LE-Peaks mit einem einfachen Modell für lokalisierte Exzitonen verstanden werden kann.

Im Unterschied zu Menczigar, der ausschließlich lokalisierte Exzitonen in den Si_mGe_n -Übergittern findet, und zu Lenchyshyn, die neben den lokalisierten nur noch gebundene Exzitonen in den $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten sieht, sind in unseren Spektren neben den lokalisierten sowohl gebundene, wie auch freie Exzitonen sichtbar. In Tabelle 3.5 sind die charakteristischen Größen der lokalisierten Exzitonen in einigen Materialien zusammengefaßt:

Autor	Material	Charakteristische Energien [meV]			Charakteristische Zeiten		REF.
		ϵ_0	$E^{\text{FE}} - E^{\text{LE}}$	$E^{\text{BE}} - E^{\text{LE}}$	τ_{BE}	τ_{LE}	
Lai	$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$	-	6-13	-13	$\simeq 200\text{ns}$	$15-50\mu\text{s}$	[50]
Oueslati	$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$	7	7-12	-13	"	$5-100\mu\text{s}$	[52]
Lenchyshyn	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	9.1	17-30	12-25	$\simeq 100\text{ns}$	1-3ms	[56]
Menczigar	Si_mGe_n	10	-	-	"	-	[55]
wir	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	12	20	15	"	-	

Tabelle 3.5: Verschiedene charakteristische Werte für lokalisierte Exzitonen in verschiedenen Materialien. ϵ_0 ist die in Gleichung 3.7 auftretende Konstante, die die exponentielle Abnahme der LE-Zustandsdichte beschreibt.

3.3.4 Modell für das Temperaturverhalten der LE-Lumineszenz

Lenchyshyn *et al.* beobachten eine Verschiebung des LE-Peak-Maximums zu *höherer* Energie bei Erhöhung der Meßtemperatur. Im Gegensatz dazu beobachten wir, wie in Abb. 3.29 zu sehen ist, eine Verschiebung zu *niedrigerer* Energie. Diese Verschiebung läßt sich in folgendem, einfachen Modell berechnen, das bereits für LE in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ erfolgreich Anwendung fand [52].

Wenn man annimmt, daß die lokalisierten Exzitonen entweder mit einer Zeitkonstante $\tau_{\text{rad}} = \text{const.}$ radiativ zerfallen, oder aber, als einzige nichtradiative Zerfallsmöglichkeit, thermisch über die „Mobility-Edge“ hinweg in einen ausgedehnten Zustand emittiert werden, dann läßt sich die PL-Intensität wie folgt schreiben:

$$I_{\text{PL}}(E) \propto \rho(E) \frac{\tau_{\text{tot}}}{\tau_{\text{rad}}} \propto \rho(E) \frac{1}{1/\tau_{\text{rad}} + 1/\tau_{\text{nonrad}}} \quad (3.11)$$

Benutzt man für die Zustandsdichte $\rho(E)$ den exponentiellen Term aus Gleichung 3.7 und für die thermische Emissionsrate $1/\tau_{\text{nonrad}} = \nu \exp(-\frac{E_{\text{ME}} - E}{kT})$, so gelangt man zu

folgender Gleichung:

$$I_{\text{PL}}(E) \propto \exp \left[\frac{E}{\epsilon_0} \right] \left[\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \nu \exp \left(-\frac{E_{\text{ME}} - E}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (3.12)$$

ϵ_0 erhält man aus dem exponentiellen Abfall des LE-Peaks auf niederenergetischer Seite und E_{ME} aus der Position seiner hochenergetischen Flanke. Die einzige Unbekannte ist das Verhältnis von radiativer Rekombinationsrate zur Versuchsfrequenz für die thermische Emission $\frac{1/\tau_{\text{rad}}}{\nu}$.

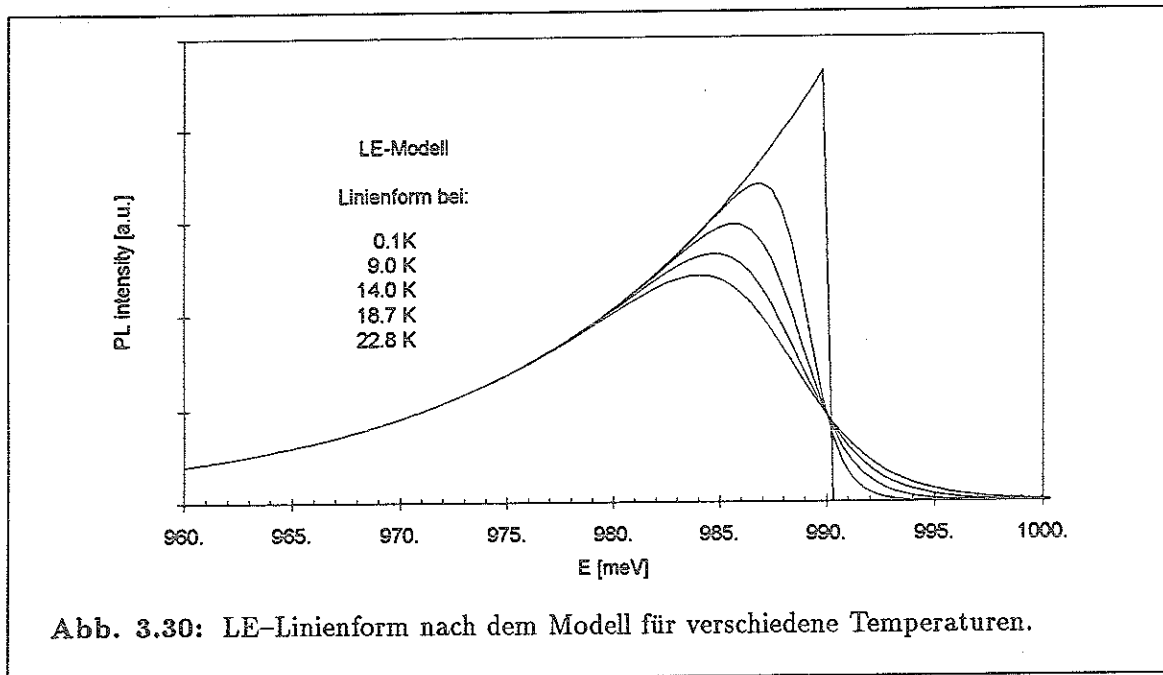


Abb. 3.30 zeigt die LE-Linienform bei verschiedenen Temperaturen nach Gleichung 3.12. Die Kurve, die für 0.1 K berechnet wurde, zeigt deutlich die „Mobility-Edge“ auf ihrer hochenergetischen Seite: Die thermische Energie des Kristalles reicht nicht aus, um lokalisierte Exzitonen in freie Zustände anzuregen. Bei Erhöhung der Temperatur wird hingegen die hochenergetische Flanke immer weiter zurückgedrängt. Die Kurven in Abb. 3.30 wurden bereits mit den an die Messungen aus Abb. 3.29 angepaßten Parametern berechnet:

$$\epsilon_0 = 12.1 \text{ meV}, \quad E_{\text{ME}} = 990 \text{ meV}, \quad \frac{1/\tau_{\text{rad}}}{\nu} = \frac{1}{4}. \quad (3.13)$$

Wie Abb. 3.31 zeigt, wird die Position des LE-Peak-Maximums sowie der exponentielle Abfall des LE-Peaks auf niederenergetischer Seite recht gut von dem einfachen Modell wiedergegeben. Die Temperaturabhängigkeit der LE-Intensität wird hingegen nur schlecht erfaßt. Ebenso zeigt der LE-Peak eine im Vergleich zum Modell verbreiterte hochenergetische Flanke. Wenn man annimmt, daß dieser hochenergetischen Flanke

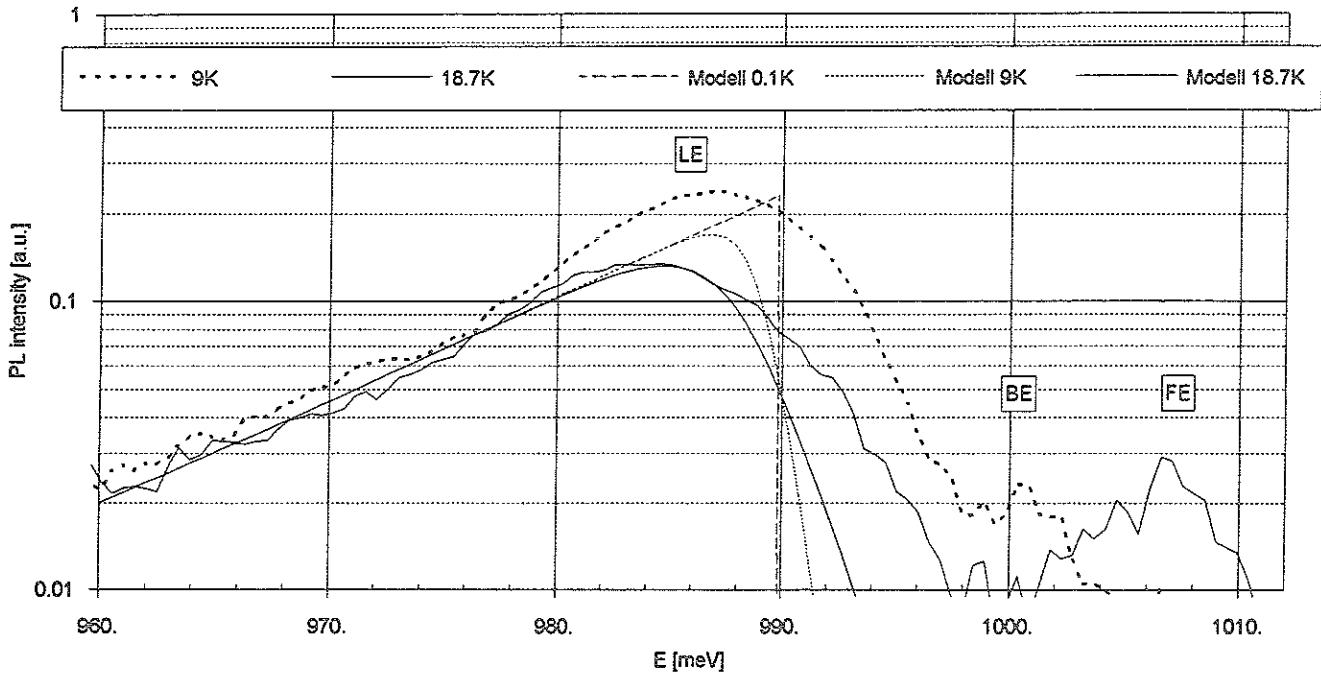
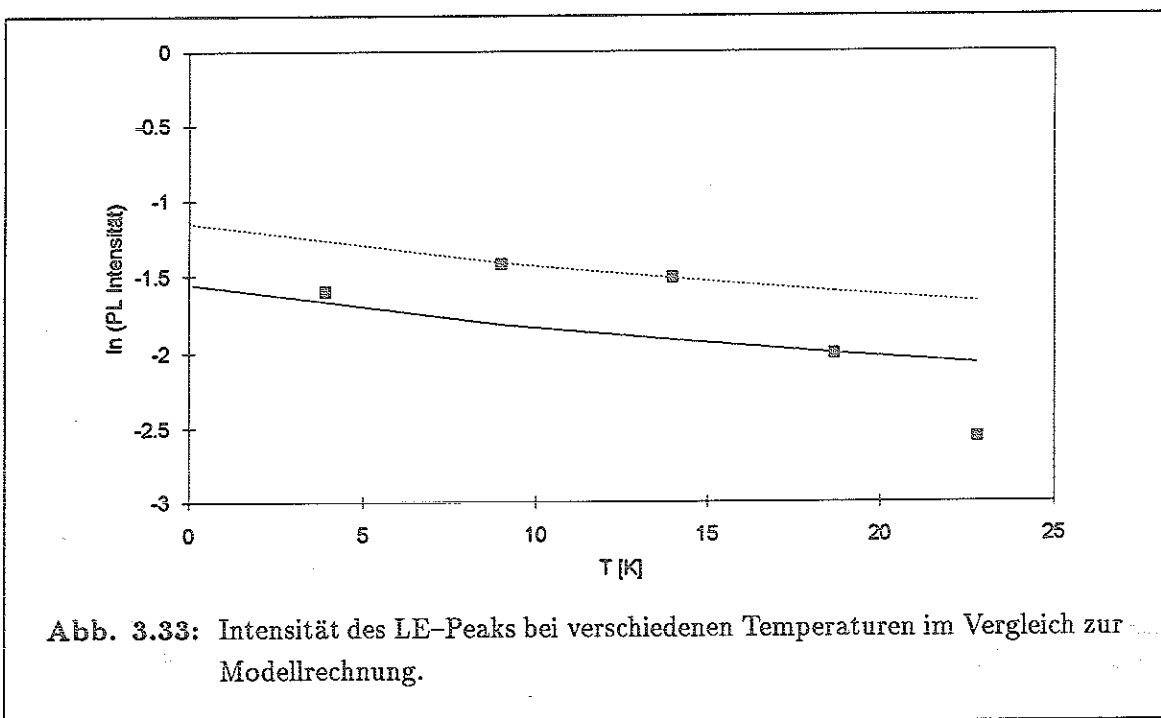
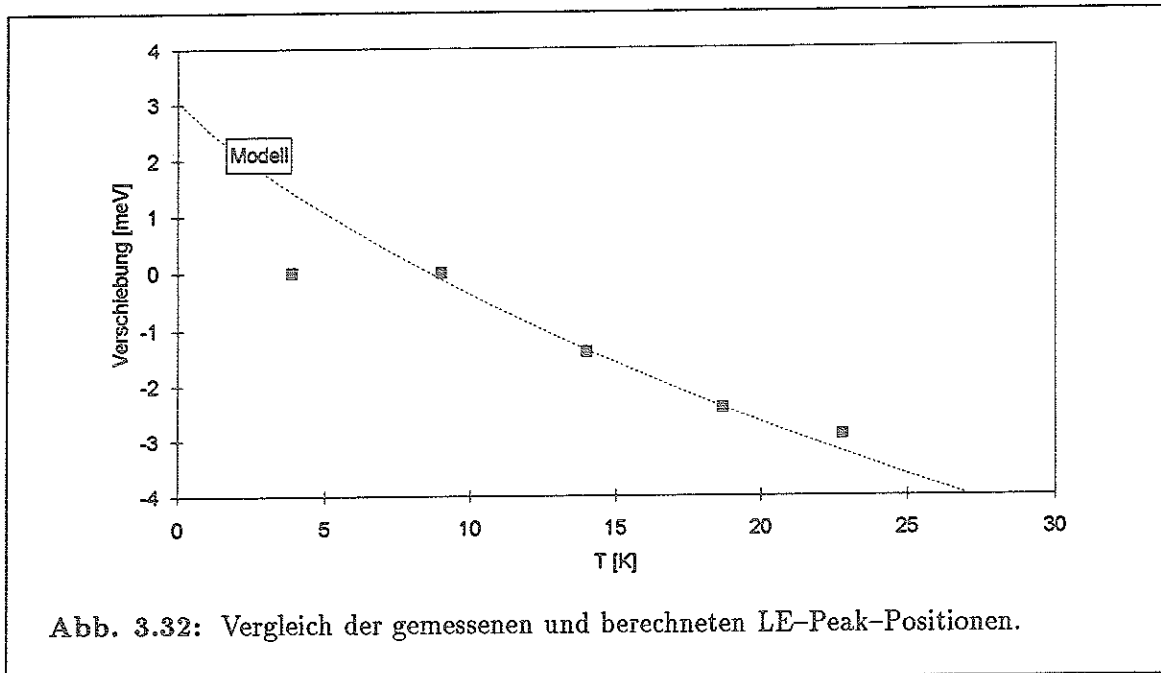


Abb. 3.31: PL-Spektren aus Abb. 3.29 und Modellrechnungen aus Abb. 3.30 in logarithmischer Auftragung.

tatsächlich eine „Mobility-Edge“ zugrunde liegt, dann läßt sich die Verbreiterung durch Zusammensetzungs- und Spannungsfuktuationen im Kristall erklären, die sich auf einer größeren Längenskala abspielen als die statistischen Legierungsfluktuationen. Im realen Kristall können daher Zustände gleicher Energie in manchen Gebieten lokalisiert sein, während sie in anderen Gebieten ausgedehnt sind [46].

In Abb. 3.32 wird die energetische Position des LE-Peak-Maximums mit der nach Gl. 3.12 berechneten verglichen. Mit Ausnahme der 3.9K-Messung wird eine recht gute Übereinstimmung erreicht.

Sehr viel schlechter wird allerdings die LE-Peak-Intensität von Gl. 3.12 wiedergegeben, wie Abb. 3.33 zeigt. Ganz im Widerspruch zum Modell wird bei Temperaturerhöhung zunächst ein Anstieg der Intensität gemessen, und bei höherer Temperatur fällt die gemessene Intensität viel stärker ab, als das Modell erwarten läßt. Wenn man allerdings bedenkt, daß das Modell völlig unberücksichtigt läßt, was mit den freien Exzitonen oberhalb der „Mobility-Edge“ geschieht, so sind diese Abweichungen nicht weiter verwunderlich. So werden bei der anfänglichen Temperaturerhöhung die Bor-Akzeptoren innerhalb wie auch außerhalb des $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Potentialtopfes ineffektiv als Exzitonenfänger. Als Folge stehen zunächst viel mehr freie Exzitonen zur Verfügung, um die durch radiativen Zerfall freigewordenen lokalisierten Zustände zu besetzen — die LE-Lumineszenz nimmt zu. Im Temperaturbereich von 22K ist zu erwarten, daß thermisch aktivierte Rekombinationszentren in Si wie auch in $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ den Zustrom freier Exzitonen in den Potentialtopf vermindern.



3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zunächst die Photolumineszenz von schmalen $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Quantentöpfen untersucht, und die verschiedenen PL-Linien wurden identifiziert. Eine Rechnung, die die $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Legierung wie einen aus „ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Atomen“ zusammengesetzten „virtuellen Kristall“ behandelt, war in der Lage, die gemessenen Energielagen der

PL-Linien aus den Quantentöpfen sehr genau vorherzusagen. Die Rechnung zeigte aber auch, daß insbesondere der Spannungszustand von Topf und Barriere genau bekannt sein muß, damit eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht wird. Die relativen Intensitäten der Quantentopf-Übergänge mit und ohne Phononenbeteiligung konnten in einem Modell erklärt werden, das die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Loches in der Si-Barriere berücksichtigt. Mit Hilfe dieses Modells war es möglich, die relativen Intensitäten der Quantentopfübergänge mit denen der Übergänge aus dicken $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten zu vergleichen.

Es wurde ein Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite der PL-Übergänge aus Einfachquantentöpfen, der Energielage dieser Übergänge und der in TEM-Bildern sichtbaren Struktur der $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten festgestellt. Die Verbreiterung der PL-Übergänge mit zunehmender $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichtdicke wird auf Relaxation während des Wachstums durch Inselbildung zurückgeführt. Durch Vergleich der PL-Peak-Energielagen mit berechneten Werten wird ein sprunghafter Rückgang der PL-Energien um $\sim 50\text{meV}$ bei größeren Topfbreiten ersichtlich, dessen Ursache noch nicht geklärt ist, der aber möglicherweise durch eine Anreicherung von Ge in den Inseln der $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schicht zustande kommt.

In breiten $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ -Töpfen wurde ein neuer PL-Übergang entdeckt. Dieser konnte aufgrund seiner Eigenschaften Exzitonen, die in Schwankungen der Legierungszusammensetzung lokalisiert sind, zugeschrieben werden. Ein einfaches Modell ermöglichte eine Beschreibung der Linienform und des Temperaturverhaltens dieses Überganges lokalisierter Exzitonen.

Kapitel 4

Das T-Band

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung eines breiten Bandes (T-Band) im Photolumineszenz-Spektrum dicker, teilweise relaxierter $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten [57]. Das T-Band wurde schon von einigen anderen Autoren in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Proben aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren gefunden [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65]. Noël *et al.* haben 1990 erstmalig über ein solches breites Band in mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) bei tiefen Temperaturen (400°C) hergestellten Proben berichtet [58, 59]. Aus dem Vergleich der Lumineszenzintensitäten mit der Lumineszenz eines direkten Halbleiters, der in einem ähnlichen Energieintervall emittiert, schlossen sie auf eine interne Quanteneffizienz des T-Bandes von bis zu 31%, einen im Vergleich zu Si mit 0.01–0.001% sehr hohen Wert. (Quanteneffizienz ist der Quotient aus der Anzahl der emittierten PL-Photonen und der absorbierten Laserlichtphotonen.)

Mittels Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie („Photoluminescence Excitation Spectroscopy“, PLE) war es ihnen möglich zu zeigen, daß die hochenergetische Flanke des T-Bandes von Rekombinationsprozessen ohne Phononenbeteiligung stammt. Bei solchen PLE-Messungen beobachtet man die Intensität eines bestimmten Rekombinationspeaks, in diesem Falle des T-Bandes, in Abhängigkeit von der Anregungslaserwellenlänge. Stammt der Rekombinationspeak von einer phononenassistierten Rekombination, dann liegen zwischen Rekombinationsenergie und Absorptionsenergie gerade zwei Phononenenergien. Im Falle des T-Bandes lagen zwischen Lumineszenz und Absorptionskante nur einige meV [59], das schließt Phononenbeteiligung aus.

Später haben die gleichen Autoren auch Elektrolumineszenzspektren des T-Bandes veröffentlicht [60]. Dort stellten sie auch eine mögliche Erklärung für die große Halbwertbreite des T-Bandes vor, die auf Unregelmäßigkeiten der Legierungszusammensetzung beruht. Anstatt eine „statistische“ Legierung zu bilden, reichere sich Si oder Ge beim Niedertemperatur-MBE-Wachstum mit Elektronenstrahlverdampferquellen lokal in Clustern an. Diese Cluster führten nun dazu, daß Rekombinationspeaks gebundener Exzitonen, sowie deren Phononen-Replika, verbreitert werden und so zum breiten T-Band verschmelzen.

Im Gegensatz dazu wurde bei den Untersuchungen zu dieser Arbeit das T-Band auch in LPCVD-gewachsenen $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten identifiziert, d.h., der MBE-Wachstumsprozeß ist offensichtlich nicht ausschlaggebend für die Existenz des T-Bandes. Das in einem späteren Abschnitt vorgestellte statistische Linienformmodell zeigt, daß gerade die „normalen“ statistischen Schwankungen der Legierungszusammensetzung ausreichen, um die Linienform des T-Bandes hinreichend zu erklären. Es wird eine einfache Theorie zur Linienform des T-Bandes entworfen, die ohne die Einführung von Si- bzw. Ge-Clustern zu einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment führt.

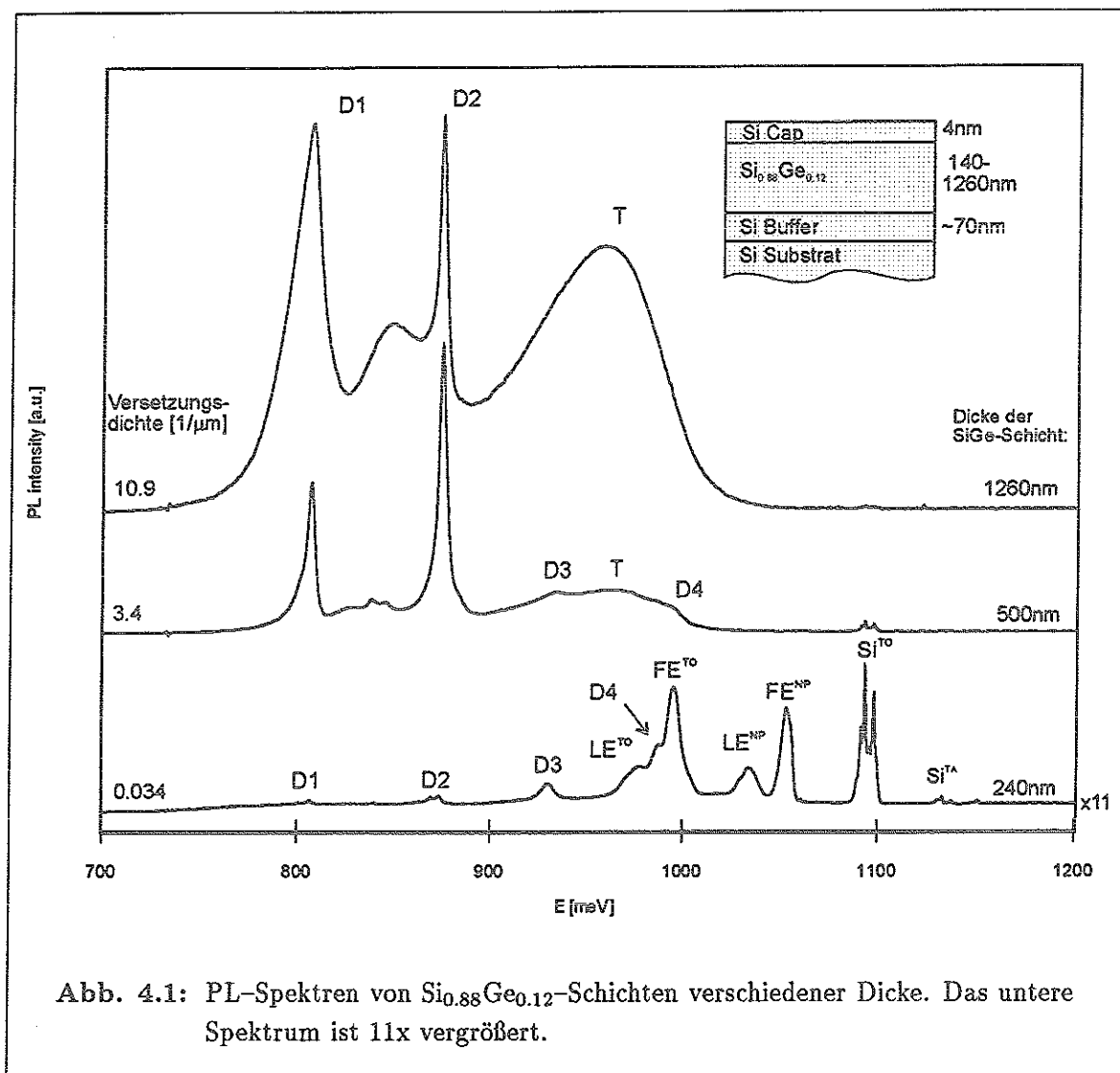
Die folgenden Abschnitte befassen sich zunächst mit dem Anstieg der T-Band-Intensität mit zunehmender Schichtdicke, mit der räumlichen Verteilung der T-Band-Zentren in der $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ -Heterostruktur und mit temperaturabhängigen und anregungsdichteabhängigen PL-Messungen. Nach einem Vergleich von LPCVD- mit MBE-gewachsenen Schichten werden Schlußfolgerungen vorgestellt, die die Hypothese untermauern, daß das T-Band von isoelektronisch gebundenen Exzitonen (IBE) stammt. Aus dieser Hypothese wird ein statistisches Linienformmodell für das T-Band entwickelt. Ein Abschnitt über eine Modellvorstellung über den Bindungsmechanismus des IBE und über Meßmethoden, die in Zukunft vielleicht klären können, ob diese Vorstellung zutrifft, beschließt das Kapitel.

4.1 PL von $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichten verschiedener Dicke: Entwicklung des T-Bandes

Um die Versetzungsbildung in verschiedenen Stadien zu untersuchen, wurden mittels Niederdruck-Gasphasenepitaxie (LPCVD) $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichten verschiedener Dicke bei einer Temperatur von $T_{\text{growth}} = 700^\circ\text{C}$ und sonst identischen Bedingungen hergestellt [66]. Die Schichtfolge ist in Abb. 4.1 rechts oben dargestellt: Um Verunreinigungen auf dem Substrat abzudecken, wurde zunächst eine 70nm Si Puffer-Schicht gewachsen. Auf diese folgt dann die eigentlich für uns interessante $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schicht, deren Dicke zwischen 140nm und 1260nm variiert wurde und die schließlich mit einer 4nm dünnen Si-Cap-Schicht abgedeckt wurde.

Abb. 4.1 zeigt, wie sich die Photolumineszenz mit zunehmender $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichtdicke verändert. Das unterste Spektrum stammt von einer 240nm dicken $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schicht. Wie man in Abb. 3.4 sieht, wurde beim Wachstum dieser Probe die kritische Schichtdicke bei 700°C gerade überschritten. Und tatsächlich konnte eine geringe Versetzungsdichte von $0.034 \mu\text{m}^{-1}$ festgestellt werden.¹ Im PL-Spektrum der 240nm dicken

¹Misfit-Versetzungen bilden ein entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung ausgerichtetes, sich durch die gesamte Probe erstreckendes, rechtwinkliges Netzwerk. Zählt man die durchstoßenden Versetzungen entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung und teilt die Anzahl durch die entsprechende Länge, so erhält man die Versetzungsdichte in μm^{-1} , die das Versetzungsnetzwerk vollständig charakterisiert. Im Fall kleiner Versetzungsdichten kann man die Versetzungen zunächst durch anisotropes Ätzen (mit Schimmel-Ätze [67])



$\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schicht erkennt man, von hoher Energie kommend, zunächst die schwachen TA- und die TO-Phononen-Repliken der freien und gebundenen Exzitonen im Si-Substrat. Dem folgt der typische exzitonische Komplex des SiGe, bestehend aus den NP-Linien von freien und lokalisierten Exzitonen und deren TO-Phononen-Repliken (siehe Abschnitt 3.3). Zusätzlich findet man noch die vier schwach ausgeprägten D1-, D2-, D3- und D4-Peaks. Diese wurden von Sauer *et al.* [37] an plastisch deformierten Si-Proben gemessen und den entstandenen Versetzungen zugeordnet, die demnach als tiefe Störstellen im PL-Spektrum beobachtet werden können. In unserem Fall stammt die Lumineszenz dieser Linien von den „misfit“-Versetzungen am SiGe/Si-Interface und in dessen Umgebung, was später noch gezeigt wird.

sichtbar machen und dann im optischen Mikroskop auszählen. Große Versetzungsdichten kann man aufgrund der stärkeren Vergrößerung in transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen, wie in Abb. 3.2 auszählen.

Bei Erhöhung der $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichtdicke relaxiert die Schicht immer weiter, so daß bei Dicken von 500nm bzw. 1260nm Versetzungsdichten von $3.4 \mu\text{m}^{-1}$ und $10.9 \mu\text{m}^{-1}$ gezählt werden (obere beiden Kurven in Abb. 4.1). Als Ergebnis erhält man im PL-Spektrum eine starke Zunahme der D1- und D2- Intensität. Zusätzlich beobachtet man jedoch ein intensives, breites Lumineszenzband (das T-Band), dessen Maximum um $\sim 110\text{meV}$ von der Position des freien Exzitons im $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ zu kleinerer Energie verschoben ist.

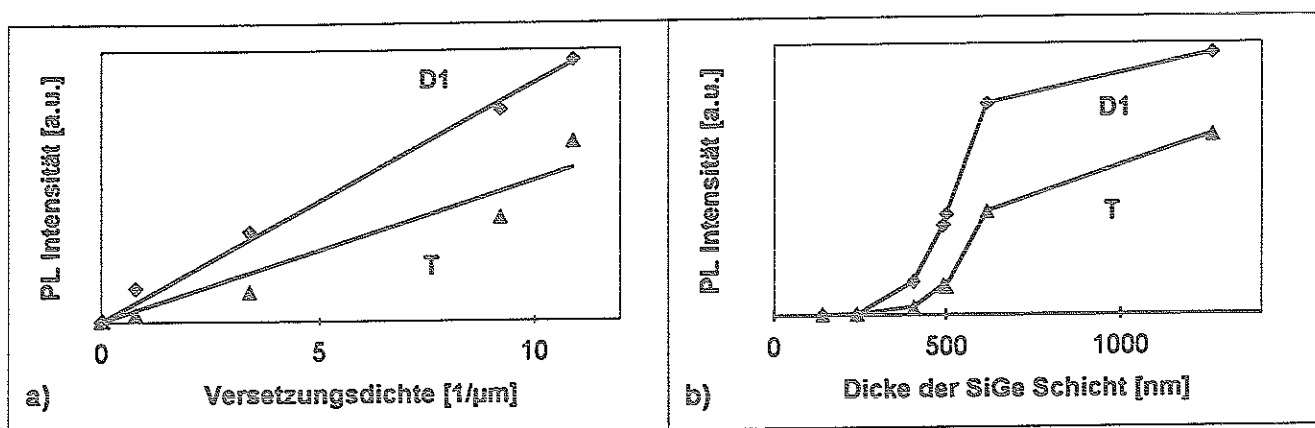


Abb. 4.2: PL-Intensität von D1 und T in Abhängigkeit a) von der Versetzungsdichte und b) von der $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichtdicke. (Probe 422)

Abb. 4.2a zeigt die Abhängigkeit der PL-Intensitäten des D1 Peaks und des T-Bandes von der Versetzungsdichte. Wie man sieht, ergibt sich für D1-Intensität und Versetzungsdichte ein linearer Zusammenhang, während keine so gute Korrelation von T-Band und Versetzungsdichte möglich ist. Dagegen zeigen T-Band- und D1-Intensität in Abhängigkeit von der $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichtdicke ein sehr ähnliches Verhalten (Abb. 4.2b): Ab einer gewissen kritischen Schichtdicke wächst die PL-Intensität zunächst $\sim$ exponentiell, um dann ein Sättigungsverhalten zu zeigen. Dieser Verlauf entspricht dem Fortschreiten der Relaxation mit zunehmender Schichtdicke und wird daher für den D1-Peak erwartet. Da sich das T-Band ähnlich verhält, könnte man zunächst annehmen, daß es auch durch Versetzungen, möglicherweise im SiGe, verursacht wird. Der nächste Abschnitt wird jedoch zeigen, daß dies nicht der Fall ist.

4.2 Ortung der T-Band-Quelle: PL-Tiefenprofil

Eine erste Information über die räumliche Verteilung von Lumineszenz-Zentren erhält man, wenn man PL-Spektren, die mit unterschiedlichen Anregungs-Wellenlängen aufgenommen wurden, vergleicht (siehe Tab. 2.1). Ein solcher Vergleich ist in Abb. 4.3 gezeigt: Die drei mit verschiedenen Moden des Ar^+ -Anregungslasers aufgenommenen

Spektren sind auf gleiche D1-Intensität normiert. Eine klare Tendenz ist erkennbar: Mit abnehmender Wellenlänge und Eindringtiefe des Laserlichtes wird immer mehr Licht oberflächennah absorbiert, und die Intensität des T-Bandes nimmt immer weiter zu: Im Vergleich zu den die D1-Lumineszenz hervorruufenden Versetzungen, die im Interface zwischen SiGe und Si-Substrat liegen, sind die das T-Band erzeugenden Zentren oberflächennäher zu finden.

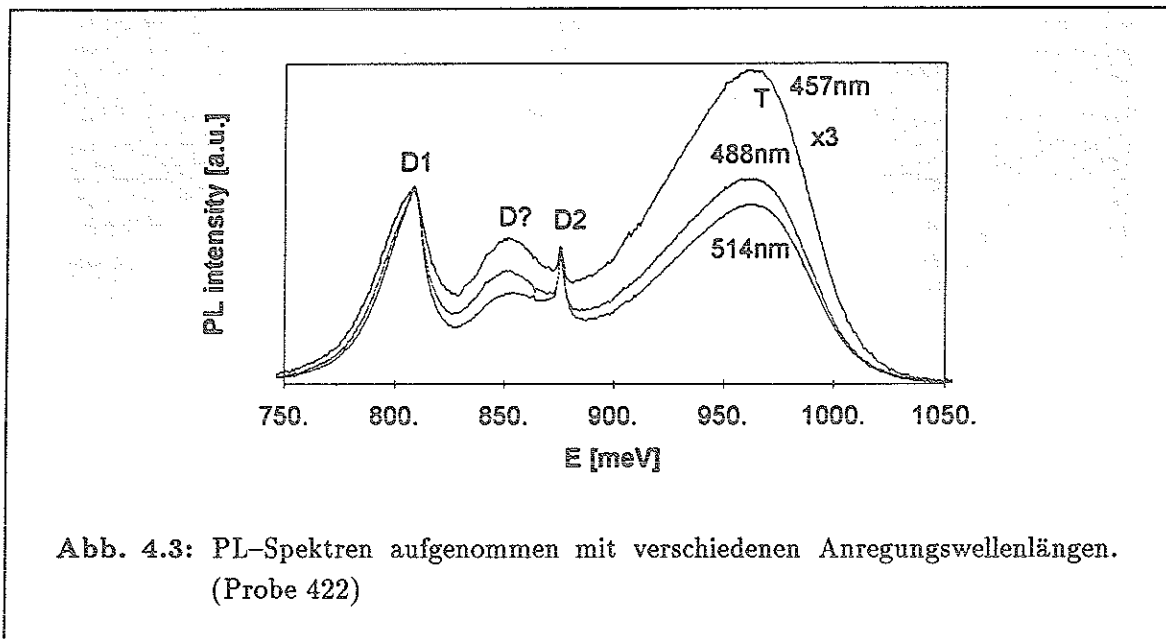


Abb. 4.3: PL-Spektren aufgenommen mit verschiedenen Anregungswellenlängen. (Probe 422)

Detailliertere Informationen über die Verteilung der verschiedenen Lumineszenzzentren liefert das PL-Tiefenprofil. Hierfür wurden die obersten Schichten der Probe in mehreren Schritten mit verdünnter Schimmel-Ätze abgetragen, und nach jedem Ätzschritt wurde ein PL-Spektrum aufgenommen. Um abgeätzte Schichtdicke genau zu bestimmen, wurde mittels eines lithographischen Prozesses ein Teil der Probenoberfläche vor dem Ätzen maskiert, so daß man danach die entstandene Ätzstufe ausmessen konnte. Abb. 4.4 zeigt ein Querschnitts-TEM-Bild der Probe mit der 1260 nm dicken $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schicht. Die eingezeichneten Striche markieren die verschiedenen Ätztiefen, nach denen jeweils ein PL-Spektrum aufgenommen wurde. Da die Ätzrate starken Schwankungen unterworfen war, war es nicht möglich, exakt die gewünschten Ätzschritte einzuhalten.

Abb. 4.5 zeigt die Intensität von T-Band und D1-Peak, aufgetragen gegen die verbleibende $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichtdicke. Wie man feststellt, nimmt die T-Band-Intensität mindestens linear, wenn nicht noch steiler, mit der $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichtdicke zu. Das bedeutet, daß die das T-Band erzeugenden Zentren annähernd homogen in der $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schicht verteilt sind. Dieses Ergebnis schließt aus, daß die Versetzungen im SiGe für das

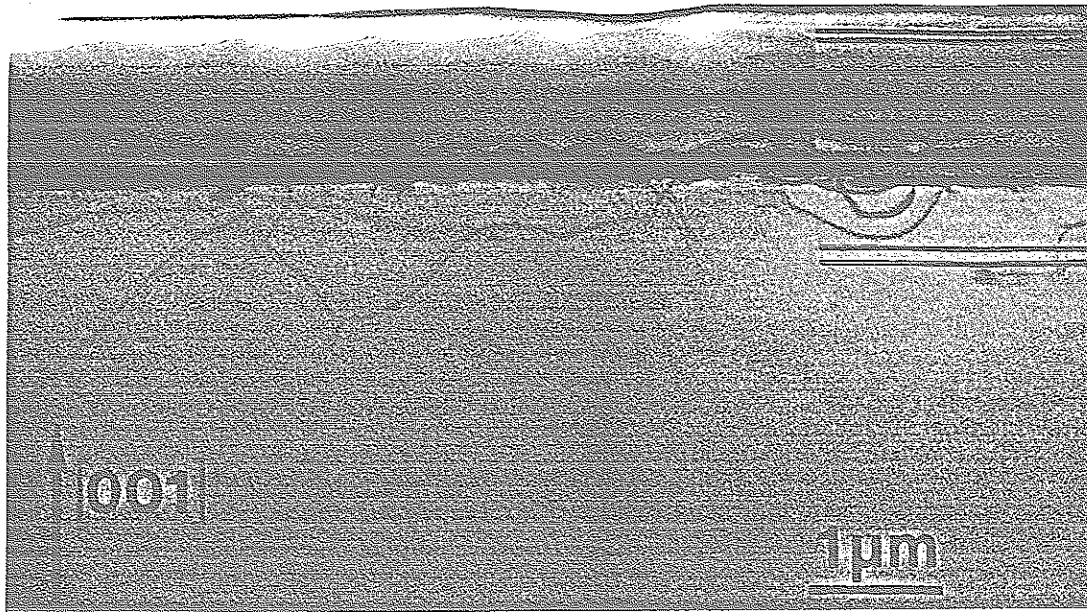


Abb. 4.4: TEM-Querschnittsaufnahme der 1260nm dicken $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Probe mit eingezeichneten Ätzschritten. (Probe 422)

T-Band verantwortlich sind, da diese, wie Abb. 4.4 zeigt², nur in der Nähe des SiGe/Si-Interface zu finden sind. Ganz anders verhält sich die D1-Intensität mit abnehmender $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schichtdicke: Diese nimmt zu, bis die SiGe-Schicht vollständig entfernt ist, und nimmt dann wieder ab. Auch das kann man einfach verstehen, denn wenn die SiGe Schicht dünner wird, kann mehr Licht in der Nähe des Interface absorbiert werden und mehr Ladungsträger haben die Möglichkeit, die radiativen Rekombinationskanäle der Versetzungen zu nutzen. Beim Überätzen in das Substrat hinein verschwinden auch die Versetzungen am Interface, so daß nun nur die ins Substrat reichenden Versetzungen noch für die D1-Lumineszenz sorgen können, die bei weiterem Ätzen natürlich ebenfalls dezimiert werden. Dieses Ergebnis stimmt mit älteren Untersuchungen überein [28].

4.3 T-Bänder in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten verschiedener Zusammensetzung

Bisher wurden nur SiGe-Legierungen mit 12% Ge-Gehalt beschrieben. Tatsächlich aber wurde das T-Band in Proben mit Ge-Gehalten von 3% bis 21%, die zudem auch noch bei verschiedenen Temperaturen $700^\circ\text{C} \leq T_{\text{growth}} \leq 850^\circ\text{C}$ gewachsen wurden, gefunden.

²Dies wurde auch in vielen anderen TEM-Bildern beobachtet.

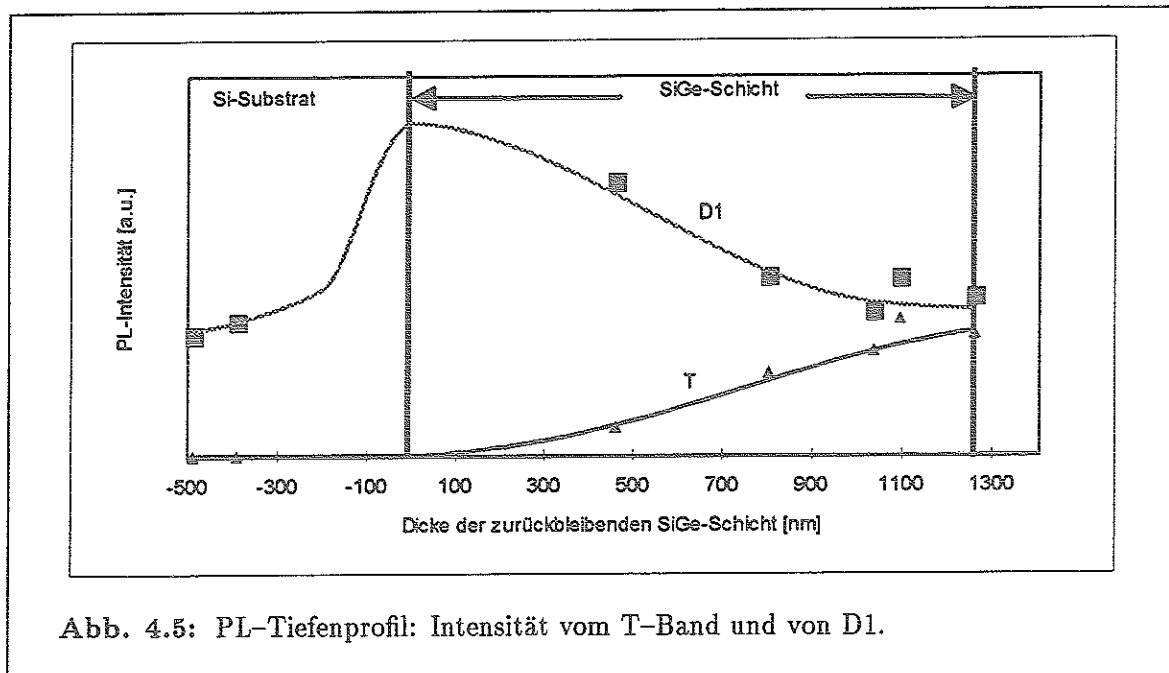


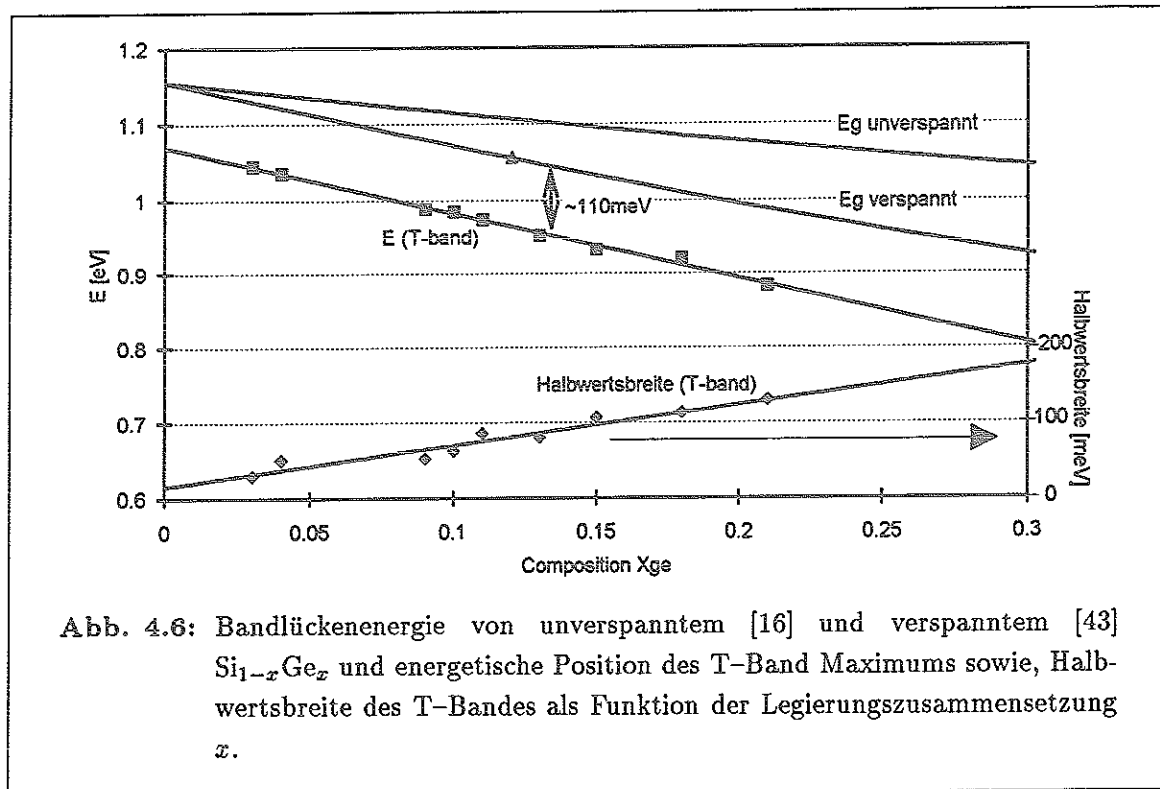
Abb. 4.5: PL-Tiefenprofil: Intensität vom T-Band und von D1.

In allen diesen Proben erscheint das T-Band im PL-Spektrum um ca. 110 meV von der Bandlückenenergie der verspannten-SiGe Legierung zu kleinerer Energie verschoben. Abb. 4.6 zeigt die Bandlückenenergie von unverspannter $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Legierung [16], von auf Si-Substrat verspanntem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [43] und die energetische Position des T-Bandes in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung x . Man sieht deutlich, wie das T-Band der Bandlückenenergie von verspanntem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ folgt in konstantem Abstand folgt. Eine weitere Beobachtung betrifft die Halbwertsbreite des T-Bandes. Wie der untere Teil von Abb. 4.6 zeigt, nimmt die Halbwertsbreite von ~ 30 meV bei 3% Ge auf ~ 130 meV bei 21% Ge zu.

4.4 Temperatur- und anregungsdichteabhängige PL-Messungen

Abb. 4.7a zeigt, wie sich das PL-Spektrum der 1260 nm- $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Probe bei Erhöhung der Meßtemperatur verändert. Es wird ein recht ungewöhnliches Verhalten beobachtet: Während die Temperatur von 4 K auf 15 K steigt, wächst die PL-Intensität des T-Bandes fast bis auf das Doppelte. Die anderen Übergänge hingegen zeigen ein „normales“ Verhalten, d.h., sie bleiben entweder unverändert oder verlieren an Intensität. Das T-Band ist dann bis ca. 70 K der das Spektrum beherrschende Übergang. Für dieses merkwürdige Verhalten kann es zwei Erklärungen geben.

Zum einen ist es möglich, daß die T-Band-Zentren ein Energieniveau besitzen, von dem aus wegen der Drehimpulserhaltung kein radiativer Übergang zum Grundzustand möglich ist und das ein wenig tiefer liegt als das in der Lumineszenz beobachtete Niveau.



Wird in einem solchen Fall die Temperatur erhöht, werden mehr Ladungsträger von dem nichtradiativen in den radiativen Zustand thermisch angeregt, und die Lumineszenz nimmt zu. Das heißt, das tiefer liegende Niveau fungiert als Reservoir für das höher liegende, von dem aus radiative Rekombination möglich ist. Da die „Nachfüllrate“ aus dem Reservoir von der Temperatur abhängt, müßte man in diesem Fall eine starke Abhängigkeit der radiativen Zerfallszeit des T-Bandes von der Temperatur beobachten [68]. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist die, daß Exzitonen, die bei 4K von flachen Störstellen eingefangen werden, bei etwas höheren Temperaturen thermisch emittiert werden und dann zu tieferen T-Band-Zentren diffundieren.³

In Abb. 4.8 ist die PL-Intensität des T-Bandes in einer Arrhenius-Darstellung gegen die Temperatur aufgetragen. Im Bereich niedriger Temperatur beobachtet man den oben besprochenen Anstieg der Intensität. In dem mittleren Temperaturbereich, in dem das T-Band der hellste Peak ist (s.o.), kann man aus dem Arrhenius-Plot eine Deaktivierungsenergie von $E_1 = 2.6 \pm 1 \text{ meV}$ ablesen. Dem verbleibenden Temperaturintervall bis 110K, der letzten Messung, bei der man das T-Band noch vom Untergrund unterscheiden konnte, kann man eine Deaktivierungsenergie von $E_2 = 42 \pm 9 \text{ meV}$ zuordnen. E_1 und E_2 sind beide viel kleiner als die aus dem energetischen Abstand des T-Bandes von der Bandlückenenergie ermittelte Bindungsenergie $E_T \sim 110 \text{ meV}$.⁴ Wenn man diesen

³Dann würde man allerdings auch eine Zunahme der D1 oder D2 Lumineszenz erwarten.

⁴Allerdings mit großer Unsicherheit, da man erstens bei der logarithmischen Interpolation immer größere Werte für die Deaktivierungsenergie erhält, wenn man bei tieferer Temperatur aufgenommene

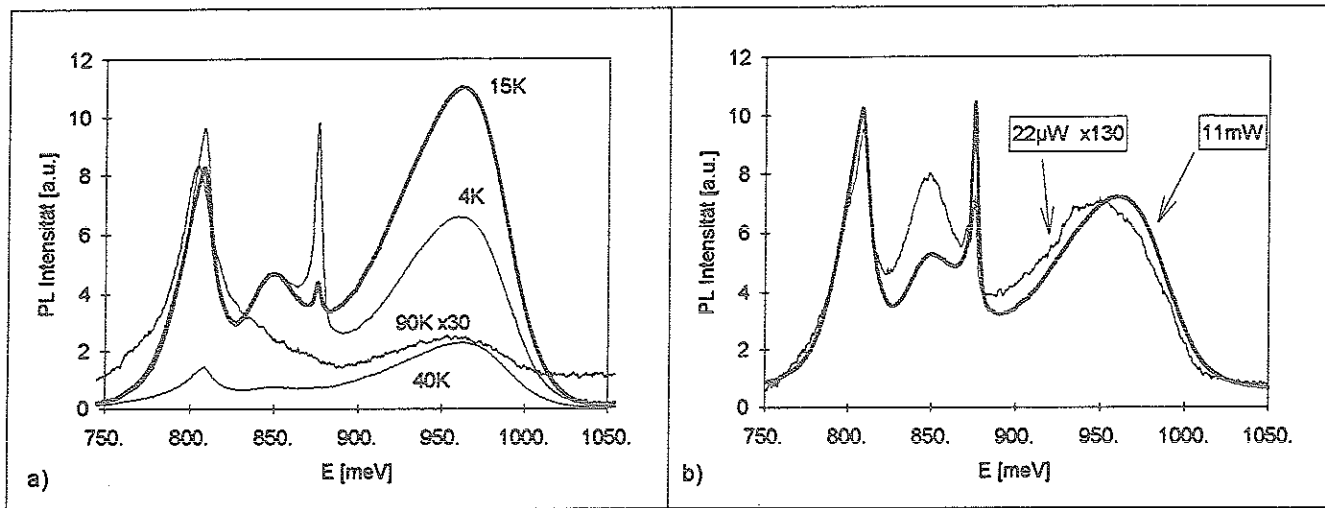


Abb. 4.7: T-Band-PL-Spektren a) bei verschiedenen Temperaturen und b) bei extrem unterschiedlicher Anregungsleistung. Der Untergrund des 90K-Spektrums in a) wird wahrscheinlich durch Lumineszenz der Kryostatenfenster oder Bandpass-Filter hervorgerufen. Da die Intensität des Untergrundes komplizierter als linear von der Temperatur abhängt, kann man schwache Lumineszenzpeaks nicht mehr ohne große Fehler quantitativ auswerten. Um so erstaunlicher ist es, daß das in b) gezeigte, bei $22\mu\text{W}$ Anregungsleistung aufgenommene Spektrum noch ein so gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist. Hier macht sich die hohe Quanteneffizienz der T-Band-Lumineszenz bemerkbar. (Probe 422)

Werten vertraut, könnte man folgendes Modell für die T-Band-Lumineszenz erwägen: Ein Ladungsträger ist schwach gebunden und wird daher schnell thermisch emittiert, während der andere stark gebunden ist und demnach erst bei höherer Temperatur emittiert wird. Nun muß immer noch die Diskrepanz zwischen E_T und E_2 erklärt werden. Hier wäre es möglich, daß das T-Band-Zentrum auch, wie in Abb. 2.4 gezeigt, als thermisch aktiviertes Rekombinationszentrum fungiert.

Abb. 4.7b zeigt zwei bei 4K, aber mit um drei Größenordnungen verschiedenen Anregungsleistungen aufgenommene PL-Spektren. Zunächst ist es bemerkenswert, daß bei einer so kleinen Anregungsleistung von nur $22\mu\text{W}$ überhaupt noch ein so rauscharmes Spektrum aufgenommen werden kann. Dies ist eigentlich untypisch für den indirekten Halbleiter $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ und läßt auf eine sehr große Quanteneffizienz der T-Band-Lumineszenz schließen, in Übereinstimmung mit Noël *et al.* [58, 59].

Datenpunkte nicht berücksichtigt: D.h., hier wurde noch keine Sättigung erreicht, oder die Abnahme der PL-Intensität wird nicht gut genug mit einem einfachen Exponential-Term beschrieben. (Terashima *et al.* konnten bei temperaturabhängigen Messungen am T-Band die erwartete Deaktivierungsenergie von 115meV messen [62].) Zweitens ist nicht klar, mit welcher Linearität das FT-Spektrometer bei kleinen Intensitäten reagiert.

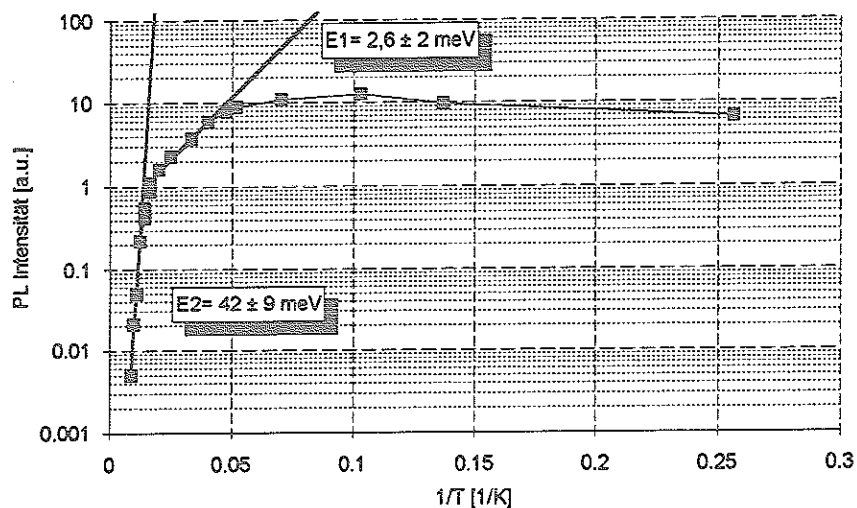


Abb. 4.8: Arrhenius-Plot der T-Band-Intensität: Es treten zwei Aktivierungsenergien auf, die aber beide kleiner sind als die T-Band-Bindungsenergie von $\sim 110\text{meV}$ die man aus der energetischen Position des T-Bandes erhält. (Probe 422)

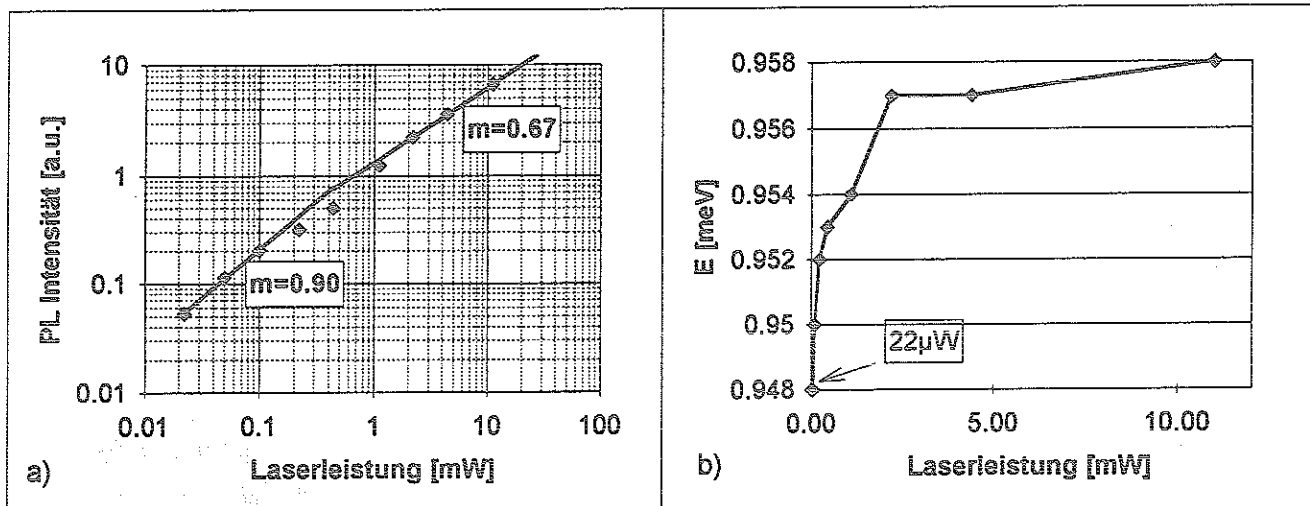


Abb. 4.9: Abhängigkeit a) der T-Band-Intensität und b) der energetischen Position des T-Band-Maximums von der Anregungsleistung. (Probe 422)

An dieser Stelle ist noch eine Bemerkung über den breiten Peak zwischen D1 und D2 angebracht. Er war nur in der $1260\text{nm Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$ -Probe so deutlich ausgeprägt. Im PL-Tiefenprofil verhält er sich genau wie D1, was darauf schließen läßt, daß auch er von Versetzungen erzeugt wird, womit er den Namen D? verdient hätte. Anders als D1 verschwindet D?, sobald die $\text{Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$ -Schicht völlig abgeätzt ist. Das wiederum

deutet darauf hin, daß D? von den Versetzungen in der $\text{Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ -Schicht hervorgerufen wird.

Nun soll die Diskussion der Spektren Abb. 4.7b fortgesetzt werden. Es fällt auf, daß die Intensitätsverhältnisse der Peaks in den zwei Spektren recht unterschiedlich sind. Eine wichtige Beobachtung betrifft das T-Band: Es ist im mit $22\mu\text{W}$ gemessenen Spektrum zu kleinerer Energie verschoben. Ein solches Verhalten könnte mit einem Donator-Akzeptor-Paarübergang (siehe Abschnitt 2.4.5), wie von anderen Autoren vorgeschlagen [63, 64], erklärt werden. Diese Autoren haben jedoch nur T-Bänder in Proben untersucht, die einen kleinen Ge-Konzentrationsbereich abdecken, sie haben daher nicht die Änderung der Halbwertsbreite des T-Bandes mit der Konzentration, wie in Abb. 4.6 dargestellt, bemerkt. Eine solche Halbwertsbreiten-Änderung ist mit einem Donator-Akzeptor-Paarübergangsmodell nicht vereinbar. (s.u.)

Bevor die Verschiebung des T-Bandes mit der Anregungsdichte diskutiert wird, soll noch Abb. 4.9 erläutert werden. In Abb. 4.9a ist in doppelt-logarithmischer Darstellung die Intensität des T-Bandes in Abhängigkeit von der Anregungsleistung aufgetragen. Man erkennt zwei Bereiche: Bei kleinen Anregungsdichten reagiert das System mit

$$I_{\text{PL}} \propto P_{\text{Laser}}^m \quad \text{mit} \quad m = \begin{cases} 0.9 & \text{für kleine } P_{\text{Laser}} \\ 0.67 & \text{für große } P_{\text{Laser}} \end{cases} \quad (4.1)$$

ungefähr linear auf eine Änderung der Anregungsdichte. Bei hohen Anregungsdichten erhält man mit $m = 0.67$ eine Art Semi-Sättigung. Interessant ist nun der Vergleich mit Abb. 4.9b. Dort ist die energetische Position des T-Bandes in Abhängigkeit von der Anregungsdichte aufgetragen. Man stellt fest, daß das T-Band im linearen Bereich stark mit der Anregungsdichte zu höheren Energien schiebt, während es im Semi-Sättigungsbereich stationär bei einer Energie stehen bleibt. Dieser Sachverhalt läßt sich wie folgt deuten: Im Falle geringer Anregungsdichte werden weniger Exzitonen erzeugt, als T-Band-Zentren vorhanden sind. Diese suchen sich dann, gemäß einer thermischen Verteilung die energetisch tiefsten T-Band-Zentren, die sie finden können. Energetisch höher gelegene Zentren bleiben hierbei unbesetzt und tragen demnach auch nicht zur Lumineszenz bei.⁵ Als Ergebnis findet man ein scheinbar zu kleineren Energien verschobenes T-Band und eine lineare Antwort auf Anregungsdichtenerhöhung, da ja *jedes zusätzlich erzeugte Exziton ein unbesetztes Zentrum finden kann*. Im Bereich der Semi-Sättigung sind dagegen alle Zentren an der Lumineszenz beteiligt. Bei einer weiteren Erhöhung der Anregungsleistung werden keine „neuen“ Zentren für den Lumineszenzprozeß hinzugewonnen, das T-Band bleibt an seiner energetischen Position stehen. Die genaue Abhängigkeit von der Anregungsleistung kann nur durch Aufstellen eines Sy-

⁵Mit einer ähnlichen Argumentation kann man wahrscheinlich auch die Verschiebung der relativen Intensitätsverhältnisse innerhalb des durch Versetzungen hervorgerufenen Komplexes der D1-, D?- und D2-Peaks plausibel machen.

stems von Ratengleichungen modelliert werden. Um diese aufzustellen, ist allerdings eine fundierte Kenntnis über die verschiedenen am Prozeß beteiligten Energieniveaus erforderlich, die zur Zeit noch nicht vorliegt. Hier wären insbesondere zeitaufgelöste PL-Messungen nützlich (s.o.).

Dieses Modell der Energieverschiebung mit der Anregungsleistung ermöglicht folgende, leicht nachprüfbare Vorhersage: Bisher wurden nur temperaturabhängige Messungen mit hoher Anregungsleistung, d.h. im Semi-Sättigungsbereich, durchgeführt. Es wurde keine Energieverschiebung des T-Bandes festgestellt, was nach obigem Modell auch erwartet wird. Führt man hingegen temperaturabhängige Messungen im linearen Bereich durch, so ist mit einer Verschiebung zu rechnen, da bei höherer Temperatur auch Exzitonen in höher gelegene T-Band-Zentren angeregt werden und dort rekombinieren. In der Tat ergaben manche Untersuchungen eine Verschiebung des T-Bandes mit der Temperatur, und andere Untersuchungen — wie auch die Vorliegende — keine. Dies ist verständlich, und zu erwarten, denn ob eine Verschiebung erfolgt hängt vom Verhältnis der Anzahl von T-Band-Zentren zur Anregungsdichte während der temperaturabhängigen PL-Messung ab. Diese zwei Parameter können bei unterschiedlichen Proben und PL-Meßplätzen stark differieren.

4.5 Zwischenbilanz: Elektronische Eigenschaften der T-Band-Zentren

Welche Erkenntnisse wurden bis jetzt über das T-Band gewonnen? Über die elektronischen Eigenschaften der T-Band-Zentren ist folgendes bekannt:

- Die spektroskopische Bindungsenergie des T-Bandes beträgt ca. 110 meV innerhalb des Zusammensetzungsintervalls $0.03 \leq x \leq 0.21$.
- Die Halbwertsbreite des T-Bandes nimmt innerhalb dieses Intervalles von 30 meV auf 130 meV ca. linear zu.
- Die Quantenausbeute der T-Band-Lumineszenz ist sehr hoch. (Andere Autoren berichten Werte von 31% [58] bzw. 2% [54].)
- Lenchyshyn *et al.* berichten von einer vergleichsweise sehr langen PL-Lebensdauer von 30 μ s der T-Band Lumineszenz (siehe Tab. 2.4).
- In anregungsdichteabhängigen PL-Messungen werden zwei Bereiche beobachtet: ein linearer Bereich und ein Semi-Sättigungsbereich.

Welche Modelle sind mit diesen Eigenschaften verträglich? Eine Schlüsselrolle bei der Beantwortung dieser Frage nimmt die Beobachtung der Zunahme der Halbwertsbreite

mit dem Ge-Gehalt ein. Bereits im letzten Abschnitt wurde erwähnt, daß ein Donator-Akzeptor-Paar-Übergang $((D^0, A^0))$, wie in Ref. [63] vorgeschlagen, nicht mit dieser Beobachtung kompatibel ist. Bei einem (D^0, A^0) -Übergang wird die Linienform durch die statistische Verteilung der Donator-Akzeptor-Abstände (siehe Abschnitt 2.4.6) bestimmt, von der man sicherlich nicht erwarten kann, daß sie sich mit dem Ge-Gehalt systematisch ändert.

Auch die in Ref. [60] vorgeschlagene Möglichkeit, daß der No-Phonon-Rekombinations-Peak eines gebundenen Exzitons und seine Phonon-Replika durch Unregelmäßigkeiten der Legierungszusammensetzung so stark verbreitert werden, daß sie zum breiten T-Band verschmelzen, stimmt nicht mit der Beobachtung der Halbwertsbreiten-Änderung überein. Um die beobachtete Halbwertsbreiten-Änderung von 30 meV auf 130 meV zu erklären, müßten sich die Energien der beteiligten Phononen um ähnlich große Energiebeträge verändern. Die bisher in $Si_{1-x}Ge_x$ beobachteten Energieverschiebungen von Phononen unter Änderung der Legierungszusammensetzung bewegen sich jedoch nur in einem Bereich von ~ 5 meV [16].

Weiterhin läßt sich aufgrund der hohen Quantenausbeute bzw. der langen PL-Lebensdauer der T-Band-Lumineszenz ausschließen, daß außer dem rekombinierenden Elektron-Loch-Paar noch weitere freie Ladungsträger am T-Band-Zentrum gebunden sind [68]. Das heißt, mit anderen Worten, es kann sich bei den T-Band-Zentren nicht um tiefe Donatoren oder Akzeptoren handeln, die mit Exzitonen (D^0, X) oder (A^0, X) Komplexe bilden. Man kann dies wie folgt einsehen: In Abschnitt 2.5.3.1 ist bereits erwähnt worden, daß (D^0, X) und (A^0, X) Komplexe bevorzugt über einen phononenlosen, lokalisierten Auger-Prozeß zerfallen, und zwar um so effektiver, je größer ihre Bindungsenergie und somit die Lokalisierung der drei Ladungsträger ist. Die Lebensdauer der gebundenen Exzitonen wird ausschließlich vom dominierenden Auger-Prozeß bestimmt: $\tau \propto E_i^{-4.6}$ für Akzeptoren und $\tau \propto E_i^{-3.9}$ für Donatoren [20]. Vergleicht man nun die T-Band-Bindungsenergie von 110 meV mit den in Tabelle 2.4 aufgeführten Werten für gebundene Exzitonen, z.B. mit einem an In gebundenen Exziton, das mit $E_{BE} = 14$ meV eine Lebensdauer von nur $\tau = 2.7$ ns hat, so würde man für das T-Band mit einer etwa acht mal größeren Bindungsenergie eine um mindestens drei Größenordnungen kleinere Lebensdauer erwarten, wenn das T-Band auch einem (A^0, X) -Komplex entstammt. Tatsächlich wurde aber für das T-Band eine um vier Größenordnungen *längere* Lebensdauer, nämlich 30 μ s gemessen. Daraus folgt, daß kein weiterer freier Ladungsträger neben dem gebundenen Exziton am T-Band-Zentrum zugegen sein kann. Das T-Band entsteht also durch den radiativen Zerfall eines isoelektronisch gebundenen Exzitons. *Das Fehlen des effizienten nichtradiativen Auger-Zerfallskanales erklärt auch die hohe Quantenausbeute der T-Band-Lumineszenz.*

Weber *et al.* [68] haben bei anregungsdichteabhängigen PL-Messungen, bei der Untersuchung eines isoelektronisch gebundenen Exzitons in Si ein dem T-Band ähnliches Verhalten, nämlich lineare Antwort bei kleinen und sublineare Antwort bei hohen An-

regungsleistungen gefunden. Es gelang ihnen, dieses Verhalten unter der Annahme, daß die Lebensdauer des Exzitons groß ist und die Einfangquerschnitte für Elektron und Loch am Zentrum stark unterschiedlich sind, mittels eines Systems von Ratengleichungen zu modellieren. Die Voraussetzung der langen Lebensdauer ist für das T-Band-Exziton auch erfüllt. Wie in einem späteren Abschnitt noch diskutiert wird, ist auch die andere Bedingung der unterschiedlichen Einfangquerschnitte für Elektron und Loch plausibel für das T-Band, so daß insgesamt die Anregungsdichte-Abhängigkeit im Rahmen eines isoelektronisch gebundenen Exzitons verstanden werden kann.

4.6 Linienformmodell für das T-Band

Im letzten Abschnitt wurde klar, daß einige Eigenschaften des T-Bandes darauf hindeuten, daß es von isoelektronischen Bindungszentren hervorgerufen wird. Nun stellt sich jedoch die entscheidende Frage, wie ein isoelektronisch gebundenes Exziton („Isoelectronically Bound Exciton“, IBE) zu der beobachteten Linienform des T-Bandes führen kann. Das von Weber *et al.* beobachtete IBE in Silizium produzierte eine scharfe PL-Linie mit einer Halbwertsbreite kleiner als 1 meV [68]. Die Halbwertsbreite des T-Bandes hingegen variiert mit der Legierungszusammensetzung von ~ 30 bis ~ 130 meV. Dieser Unterschied soll durch folgende einfache Betrachtung erklärt werden:

Weber *et al.* ermittelten für den Radius des freien Exzitons (FE) in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ einen Wert von $a_{\text{FE}} \simeq 38 \text{ \AA}$ [16]. Das bedeutet aber, daß das Exzitonenvolumen ~ 90000 Atome umfaßt, welche die lokale Legierungszusammensetzung, die das Exziton „sieht“, festlegen. Bei einer Mittelung über 90000 Atome ist nicht damit zu rechnen, daß die ermittelte lokale Legierungszusammensetzung starken statistischen Schwankungen unterworfen ist und deutlich von der mittleren Zusammensetzung abweicht.

Das Wasserstoffmodell des Exzitons verknüpft die Exziton-Bindungsenergie E^{ex} wie folgt mit dem Radius a_{ex} :

$$E^{\text{ex}} = R_{\text{H}} \frac{m_{\text{r}}}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{1}{n^2} = R_{\text{H}} a_{\text{H}} \frac{1}{\epsilon} \frac{1}{a_{\text{ex}}} \quad (4.2)$$

Hierbei ist R_{H} die Rydbergkonstante, a_{H} der Bohr-Radius, ϵ die Dielektrizitätskonstante, m_0 die Elektronenmasse und m_{r} die reduzierte Masse des Exzitons. Gl. 4.2 kann man nun dazu benutzen, einen ersten Anhaltspunkt für den Radius a_{T} des T-Band-Exzitons zu erhalten:

$$a_{\text{T}} \approx a_{\text{FE}} \frac{E^{\text{FE}}}{E_{\text{T}}} = 4.8 \text{ \AA} \quad (4.3)$$

Für die Bindungsenergie des T-Band-Exzitons wurde $E_{\text{T}} = 110 \text{ meV}$, für die des freien Exzitons in Silizium $E^{\text{FE}} = 14.3 \text{ meV}$ [11] und für den Radius des freien Exzitons $a_{\text{FE}} = 38 \text{ \AA}$ benutzt (s.o.). Ein Radius von nur $4.8 \text{ \AA}$ impliziert, daß das Volumen des T-Band-Exzitons nur ca. 170 Atome enthält. Diese 170 Atome bestimmen also die

lokale Legierungszusammensetzung und damit auch die lokale Bandlückenenergie des jeweiligen Aufenthaltsbereiches des T-Band-Exzitons. Vergleicht man diesen Wert mit den 90000 Atomen im Volumen des freien Exzitons, so stellt man fest, daß für das T-Band-Exziton eine „sehr viel schlechtere“ Legierungs-Statistik zu erwarten ist.

Diese Beobachtung kann man nun ausnutzen, um ein statistisches Linienformmodell für das T-Band zu entwerfen. Die Wahrscheinlichkeit, daß von den N_{ex} -Atomen im Exzitonenvolumen gerade n Ge-Atome sind, ist in einer Legierung mit der mittleren Zusammensetzung $\bar{x}$ gerade durch die Binomialverteilung gegeben.

$$P(n) = \binom{N_{\text{ex}}}{n} \bar{x}^n (1 - \bar{x})^{N_{\text{ex}} - n} \quad (4.4)$$

$P(n)$ steht für die Wahrscheinlichkeit, daß ein T-Band-Exziton die lokale Zusammensetzung $x = n/N_{\text{ex}}$ ermittelt und somit eine lokale Bandlücke von $E^{\text{gap}}(x)$ vorfindet. Man kann daher die Binomialverteilung dazu benutzen, die Lumineszenzintensität bei der Energie $h\nu = E^{\text{gap}}(x) - E_{\text{T}}$ zu ermitteln. Für $E^{\text{gap}}(x)$ wurde die an experimentelle Werte angepaßte Formel von Robbins *et al.* benutzt [43].

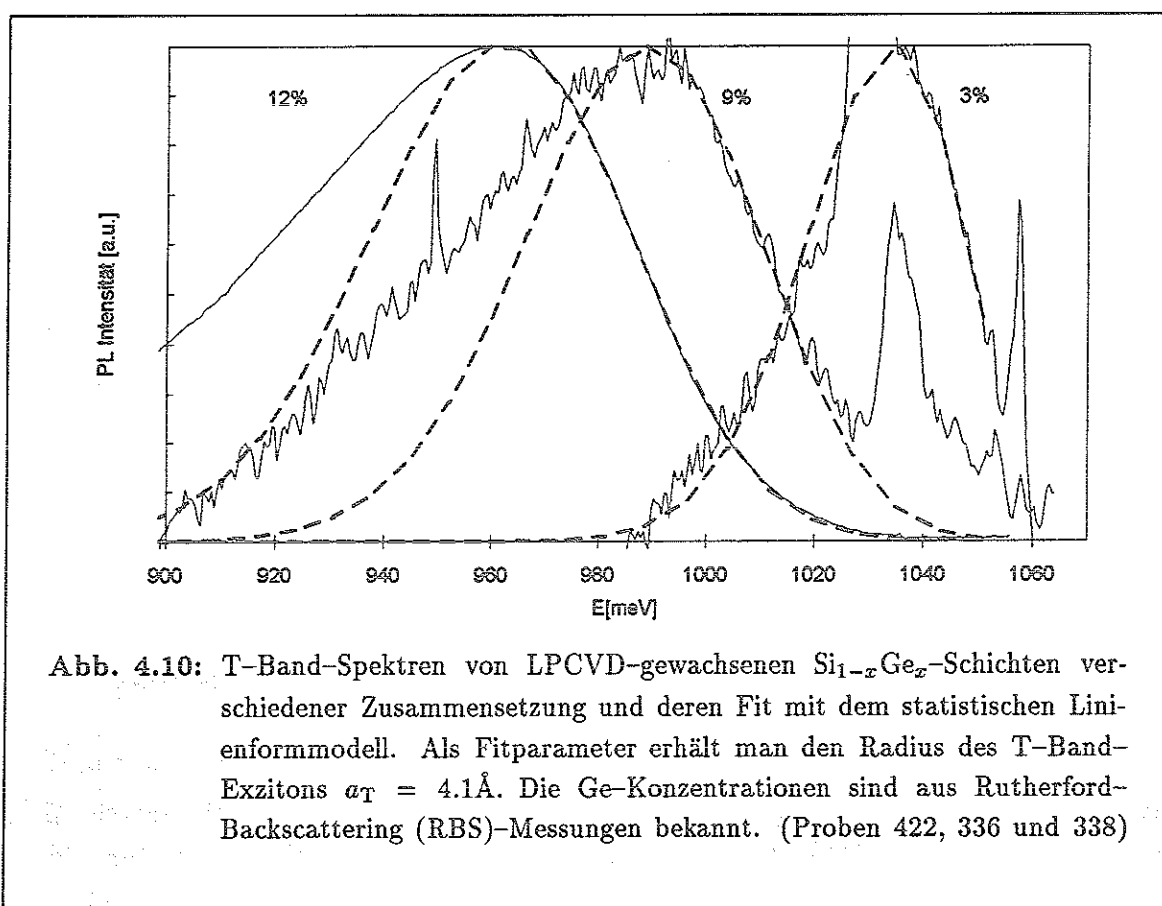


Abb. 4.10: T-Band-Spektren von LPCVD-gewachsenen $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten verschiedener Zusammensetzung und deren Fit mit dem statistischen Linienformmodell. Als Fitparameter erhält man den Radius des T-Band-Exzitons $a_{\text{T}} = 4.1\text{\AA}$. Die Ge-Konzentrationen sind aus Rutherford-Backscattering (RBS)-Messungen bekannt. (Proben 422, 336 und 338)

Mit diesem statistischen Linienformmodell ist es tatsächlich möglich, eine gute Über-

einstimmung mit dem Experiment zu erhalten: Abb. 4.10 zeigt drei T-Band-Spektren von LPCVD-gewachsenen Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und deren Fit nach dem statistischen Linienformmodell. Es war möglich, alle drei Spektren simultan anzupassen, unter Variation nur eines einzigen Parameters, nämlich der Atomanzahl im Exzitonen-Volumen N_{ex} oder, äquivalent dazu, dem Exzitonen-Radius a_{T} . N_{ex} und a_{T} sind wie folgt miteinander verknüpft:

$$N_{\text{ex}} = V_{\text{ex}}/V_{\text{atom}} \quad V_{\text{ex}} = \frac{4}{3}\pi \langle r_{\text{ex}}^3 \rangle = 10\pi a_{\text{T}}^3 \quad (4.5)$$

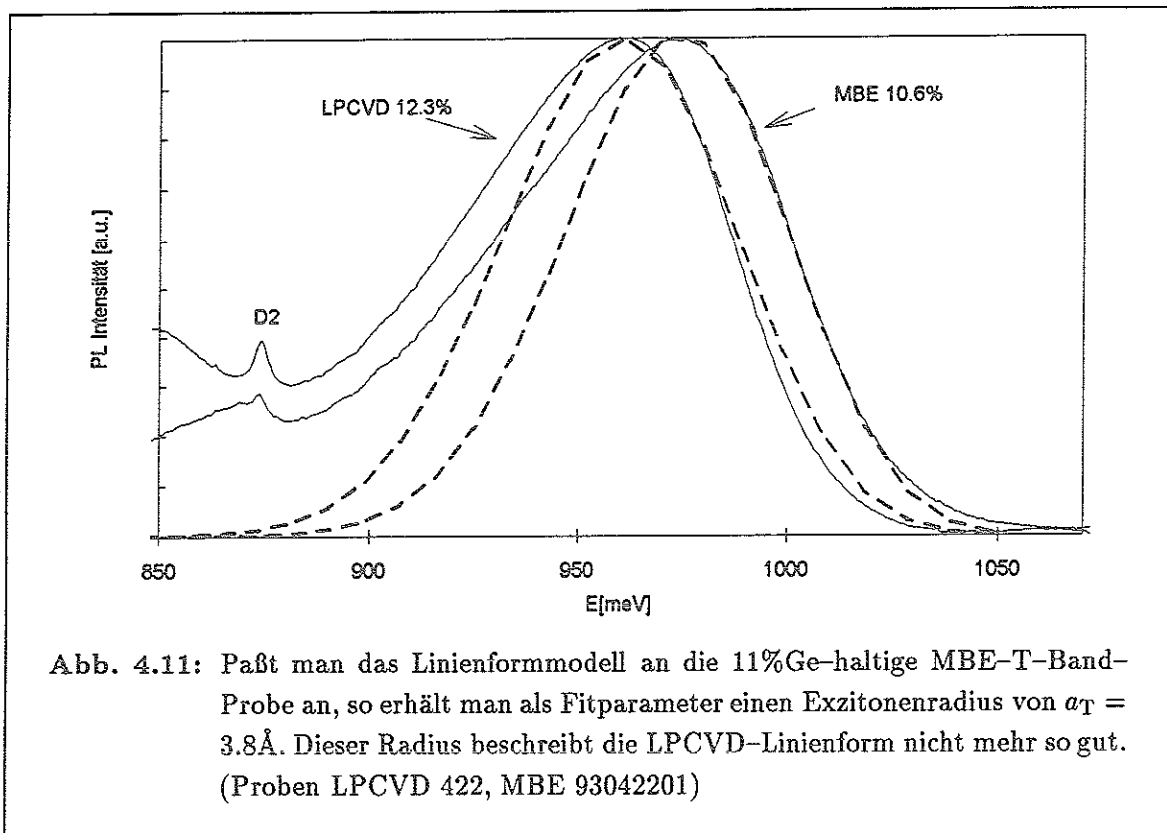
V_{ex} und V_{atom} sind die Volumina von Exziton bzw. Atom im Kristall, und $\langle r_{\text{ex}}^3 \rangle$ bezeichnet den quantenmechanischen Erwartungswert von r_{ex}^3 . Die in Abb. 4.10 gezeigte Übereinstimmung von PL-Spektrum und Fit wurde für $N_{\text{ex}} = 108$ oder einem Radius von $a_{\text{T}} = 4.1\text{\AA}$ erreicht. Dieser Radius ist in guter Übereinstimmung mit dem nach Gl. 4.3 geschätzten.

Wie Abb. 4.10 zeigt, wird die Linienform des T-Bandes vom statistischen Modell recht gut wiedergegeben. Lediglich auf der niederenergetischen Seite des T-Bandes ist eine systematische Abweichung erkennbar. Das bedeutet aber, daß der wichtigste Mechanismus, der die große Halbwertsbreite des T-Bandes hervorruft, im Modell enthalten ist. Dieser ist also gerade die statistische Natur der Legierung. Die Abweichung auf der niederenergetischen Seite könnte man nun mit Abweichungen von der statistischen Verteilung der Ge-Atome im Kristall, d.h. mit Ge-Anreicherungen erklären.

Ein anderes Detail sollte in diesem Zusammenhang noch erwähnt werden. Das statistische Modell berücksichtigt keine phononenassistierte Rekombination. Es wird lediglich die Verbreiterung eines einzelnen no-Phonon-Peaks berechnet. Da trotzdem die Übereinstimmung mit dem Experiment noch gut ist, kann man schließen, daß tatsächlich nur wenige T-Band-Exzitonen phononenassistiert rekombinieren und möglicherweise diese für die Abweichung auf der niederenergetischen Seite verantwortlich sind. Die geringe Phononenbeteiligung bei der Rekombination des T-Band-Exzitons kann man verstehen, da aus der starken Lokalisierung des Exzitons eine Aufweichung der k -Erhaltung folgt (siehe auch Abschnitt 2.5.3).

4.7 Vergleich mit MBE-gewachsenen Proben

Um auszuschließen, daß es sich beim T-Band-Zentrum um einen für das LPCVD-Wachstum spezifischen Defekt handelt, wurden zwei ähnliche Proben mittels MBE hergestellt und untersucht. Es wurde versucht, gleiche Wachstumstemperatur, gleiche Schichtdicke und gleiche Zusammensetzung zu erreichen. Außerdem sollte dieses Experiment zeigen, daß das T-Band tatsächlich mit dem von anderen Autoren an MBE-Proben gemessenen breiten PL-Band identisch ist.



Das Ergebnis sieht zunächst positiv aus: Es wurde tatsächlich ein breites T-Band im PL-Spektrum identifiziert, das in vielen Eigenschaften mit dem T-Band der LPCVD-Proben übereinstimmt. So finden wir auch in MBE-Proben das T-Band um ~ 110 meV unterhalb der Bandlücke der verspannten Legierung. LPCVD- und MBE-Proben stimmen bei temperaturabhängigen PL-Messungen und in ihrer hohen Quanteneffizienz überein. Doch nun stellt sich die spannende Frage: Läßt sich das MBE-T-Band auch mit dem statistischen Linienformmodell beschreiben? Dazu sind in Abb. 4.11 die T-Bänder der 12% Ge-haltigen LPCVD-Probe aus Abb. 4.10 und der 11%-igen MBE-Probe dargestellt. Im Unterschied zu Abb. 4.10 wird für das MBE-T-Band der beste Fit mit dem Linienformmodell nicht mit $a_T = 4.1 \text{ Å}$, sondern mit $a_T = 3.8 \text{ Å}$ erreicht. Wie man sieht, ergibt sich bei diesem Fit für das LPCVD-T-Band keine so gute Übereinstimmung, da eine Verkleinerung des Radius a_T zu einer Verschlechterung der Legierungsstatistik und somit zu einer Verbreiterung des Peaks führt. Man könnte sich nun mit dieser kleinen Diskrepanz der Radien zufriedengeben und hoffen, daß es bei der Untersuchung weiterer MBE-Proben zu einer Annäherung kommt.

Man könnte allerdings auch einen ganz anderen Schluß ziehen, wenn man folgende, die LPCVD-Proben betreffende Punkte bedenkt:

- Die Energielage des T-Bandes ändert sich mit der Zusammensetzung.
- Die Halbwertsbreite des T-Bandes ändert sich mit der Zusammensetzung.

- Das statistische Linienformmodell gibt neben der Änderung der Energielage und der Halbwertsbreite auch noch die Linienform zum größten Teil exakt wieder.

Offensichtlich tastet das an das T-Band-Zentrum gebundene Exziton als hochempfindliche Sonde die nächste Umgebung des jeweiligen Zentrums ab und „meldet“ im Falle der LPCVD-Proben eine allen Regeln der Statistik gehorchende Verteilung der Legierungs-Spezies. Was läßt sich nun über die MBE-Proben sagen ?

- Das T-Band erscheint an der erwarteten energetischen Position.
- Das MBE-T-Band stimmt in den wichtigen Eigenschaften Temperaturverhalten und Quanteneffizienz mit dem LPCVD-T-Band überein.
- *Das MBE-T-Band ist zu breit, um eine gute Übereinstimmung mit dem statistischen Linienformmodell zu erreichen. Es ist ebenfalls breiter als die sich aus der Auftragung der Halbwertsbreite gegen die Zusammensetzung der LPCVD-T-Bänder ergebende Kurve erwarten ließe.*
- Bisher wurde für MBE-Proben noch von keinem ähnlichem Zusammenhang zwischen T-Band-Breite und Zusammensetzung berichtet, wie wir ihn bei LPCVD-Proben gefunden haben, obwohl z.B. von Noël *et al.* MBE-Proben aus einem großen Konzentrationsbereich untersucht wurden [58].

Die ersten beiden Punkte rechtfertigen die Identifikation des breiten Bandes im MBE-PL-Spektrum als T-Band. Aus den letzten beiden Punkten aber folgt eine wichtige Feststellung. Die hochempfindliche „Sonde“ Exziton „meldet“ im Falle der MBE-Proben: *Die mittels MBE hergestellte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Legierung ist auf einer Skala von wenigen Gitterabständen nicht statistisch verteilt.* Die von Houghton *et al.* [60] proklamierten lokalen Anreicherungen von Si bzw. Ge, hervorgerufen durch Fluktuationen im MBE-Wachstum mit Elektronenstrahlverdampferquellen, scheinen hier mittels des stark lokalisierten T-Band-Exzitons experimentell nachweisbar geworden zu sein.

Solche Abweichungen von der Legierungs-Statistik sollten sich insbesondere bei Proben mit kleinerem Ge-Gehalt bemerkbar machen, da hier das Linienformmodell eine kleinere Linienbreite voraussagt. Dies wird auch tatsächlich beobachtet. In Abb. 4.12 ist wieder die 12%Ge-LPCVD-Probe, diesmal im Vergleich mit der 11%- und einer 8%-Ge-MBE-Probe dargestellt. Außerdem ist gestrichelt die nach dem statistischen Linienformmodell bei dem an LPCVD-Proben angepaßten Radius $a_T = 4.1\text{\AA}$ erwartete Linienform eingetragen. In der Tat zeigt die 8%-MBE-Probe eine noch deutlichere Abweichung vom Linienformmodell. Es wäre interessant, weitere MBE-Proben mit noch kleinerem Ge-Gehalt zu untersuchen. Vielleicht ist es dann möglich, eine quantitative Aussage über die Abweichung von der statistischen Verteilung der Legierungs-Bestandteile zu machen. Außerdem ist zu überlegen, ob nicht noch andere Meßmethoden in der Lage sind, Zusammensetzungsfluktuationen in der Größenordnung von einigen 5 bis $10\text{\AA}$ aufzulösen.

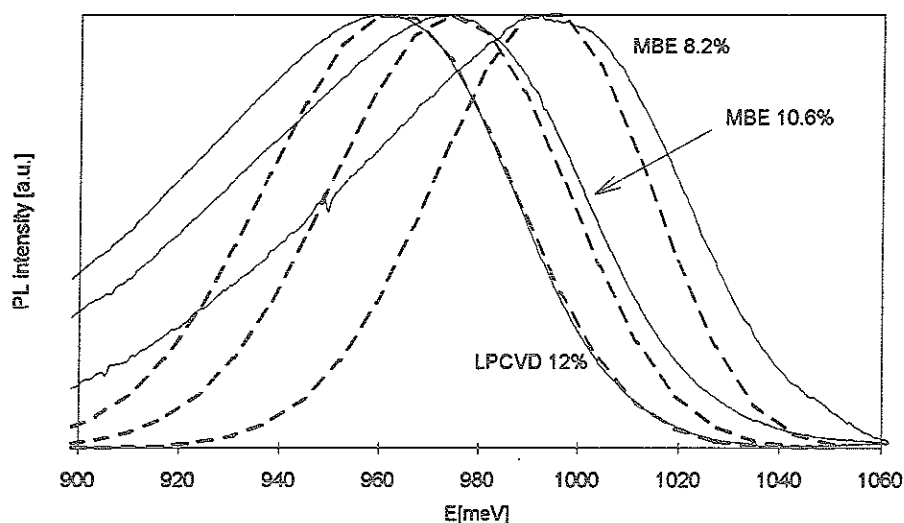


Abb. 4.12: Vergleich: LPCVD- und MBE-T-Band Proben und an LPCVD-Proben angepaßte Kurven nach dem statistischen Linienformmodell. Die energetische Lage der T-Bänder wird auch für die MBE-Proben gut wiedergegeben, nur die Halbwertsbreite der MBE-T-Bänder ist größer als die vom statistischen Linienformmodell erwartete. (Proben LPCVD 422, MBE 93042201, MBE 9341401)

4.8 Modellvorstellung zum T-Band-Exziton

Eine Modellvorstellung zur Funktionsweise von isoelektronischen Bindungszentren ist folgende: Da das Bindungszentrum neutral ist, existiert kein langreichweitiges Coulomb-Potential, sondern nur ein extrem kurzreichweitiges V_{core} . Dieses ist nun in der Lage, entweder ein Elektron oder ein Loch zu binden. Ist bereits ein Ladungsträger gebunden, so ist das Zentrum geladen und kann einen andersnamigen Ladungsträger rein coulombsch binden. Dieser sollte dann ein wasserstoffähnliches Spektrum angeregter Zustände aufweisen. Solche angeregten Zustände wurden tatsächlich für einige isoelektronische Bindungszentren beobachtet [10, 69, 70]. Welche Bedeutung hat dieses Modell für das T-Band-Exziton? In Heterostrukturen von verspanntem SiGe auf Si-Substrat tritt nur ein vernachlässigbar kleiner Leitungsbandoffset auf, d.h., der gesamte Bandlückenunterschied liegt im Valenzbandoffset. Das bedeutet, daß sich die potentielle Energie eines Elektrons an der Leitungsbandkante nur geringfügig ändert, wenn es Raumbereiche einer anderen Ge-Konzentration betritt. Deshalb scheint ein Elektron als „Ge-Sonde“ die weniger geeignete Wahl zu sein. Da die T-Band-Exziton-Bindungsenergie nach dem statistischen Linienformmodell aber gerade stark von der Ge-Konzentration in der unmittelbaren Umgebung des Bindungszentrums abhängt, muß sich der stark

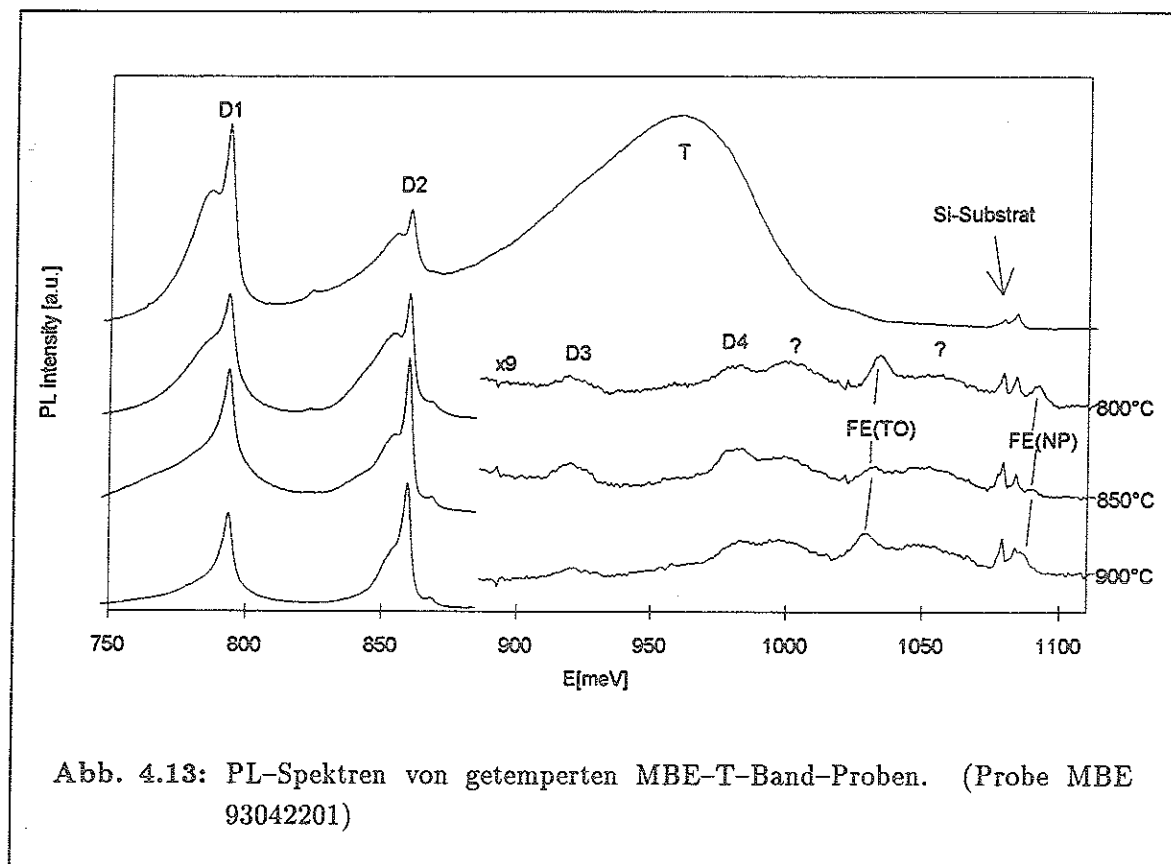
gebundene Ladungsträger hervorragend als „Ge-Sonde“ eignen; es kommt also nur ein Loch in Frage. Demnach könnte das T-Band-Exziton entstehen, indem zunächst ein Loch vom neutralen Bindungszentrum eingefangen wird, welches dann wiederum mittels seiner Coulomb-Anziehung ein Elektron einfängt. Zwei Beobachtungen passen mit diesem Modell zusammen. Zum einen macht es Sinn, zwei verschiedene Deaktivierungsenergien bei den temperaturabhängigen PL-Messungen in Abschnitt 4.4 zu messen, da sicherlich das Coulombsch-gebundene Elektron eher thermisch emittiert wird als das stark gebundene Loch. Auch erscheint es plausibel, für ein solches Bindungszentrum unterschiedliche Einfangquerschnitte für Elektron und Loch anzunehmen, wie es das Ratengleichungsmodell von Weber *et al.* (siehe Abschnitt 4.4) zur Erklärung der Anregungsdichteabhängigkeit der T-Band-PL-Intensität verlangt. Möglicherweise läßt sich ja in Zukunft mittels „Deep Level Transient Spectroscopy“ [71] aufklären, ob tatsächlich ein solches tiefes Löchniveau in den T-Band-Schichten existiert.

4.9 Suche nach dem T-Band-Bindungszentrum

Die letzten Abschnitte befaßten sich mit dem „Mechanismus“ der Bindung des Exzitons an das T-Band-Zentrum. Es wurde klar, daß die statistische Verteilung der Si- und Ge-Atome innerhalb des kleinen, vom Exziton abgetasteten Volumens für die Linienform des T-Bandes verantwortlich gemacht werden kann. Nun muß aber unter den Atomen innerhalb dieses Volumens auch ein „schwarzes Schaf“ sein, das die eigentliche Bindung und damit die Lokalisation auf den kleinen Raumbereich des Exzitons verursacht. Die Suche danach schien beendet, als Neöl *et al.* gegen Mitte 1992 in TEM-Aufnahmen von Si/SiGe/Si-Vielfach-Quantentöpfen von Ge-Inseln in den SiGe-Schichten berichtete, deren Dichte er mit der PL-Intensität des T-Bandes korrelieren konnte [61]. Diese Ge-Inseln wurden in TEM-Aufnahmen anhand ihres Spannungskontrastes als „untertassenförmige“, auf einer zur Wachstumsebene parallelen (100)-Ebene liegende, substitutionelle Ge-Anreicherungen von einer Größe $< 1.5\text{nm}$ erkannt. Die Autoren berichteten von drei Proben, bei denen die „Untertassen-Dichte“ mit Erhöhung der SiGe-Schichtdicke von 2.7nm auf 6.8nm von $2 \times 10^6\text{cm}^{-2}$ auf $7 \times 10^8\text{cm}^{-2}$ zunahm (bei 15% bzw. 19% Ge). Die 6.8nm -Probe zeigte im PL-Spektrum ein voll ausgeprägtes, mit unseren Spektren vergleichbares T-Band. Auf diese Veröffentlichung hin begannen auch wir eine intensive Suche nach Ge-Anreicherungen in TEM-Bildern. Um Artefakte zu vermeiden, wurden verschiedene Methoden zur Proben-Dünnung ausprobiert. Weder das übliche Ar-Sputtern, noch elektrochemisches Ätzen führten zum gewünschten Erfolg artefaktfreier TEM-Bilder der SiGe-Schichten, der sich schließlich beim rein chemischen Ätzen einstellte. Es wurden LPCVD- und MBE-T-Band-Proben sowie zum Vergleich Proben, die kein T-Band zeigten, viele Male und unter verschiedensten Konstrastbedingungen untersucht. Nun kann mit relativ großer Sicherheit gesagt werden, daß in diesen Proben keine „Ge-Untertassen“ zu finden sind. Die Suche nach den

T-Band-Bindungscentren kann daher leider nicht als abgeschlossen betrachtet werden. In den nächsten Abschnitten werden deshalb noch einige Fakten zum Verhalten der T-Band-Zentren unter verschiedenen experimentellen Bindungen vorgestellt.

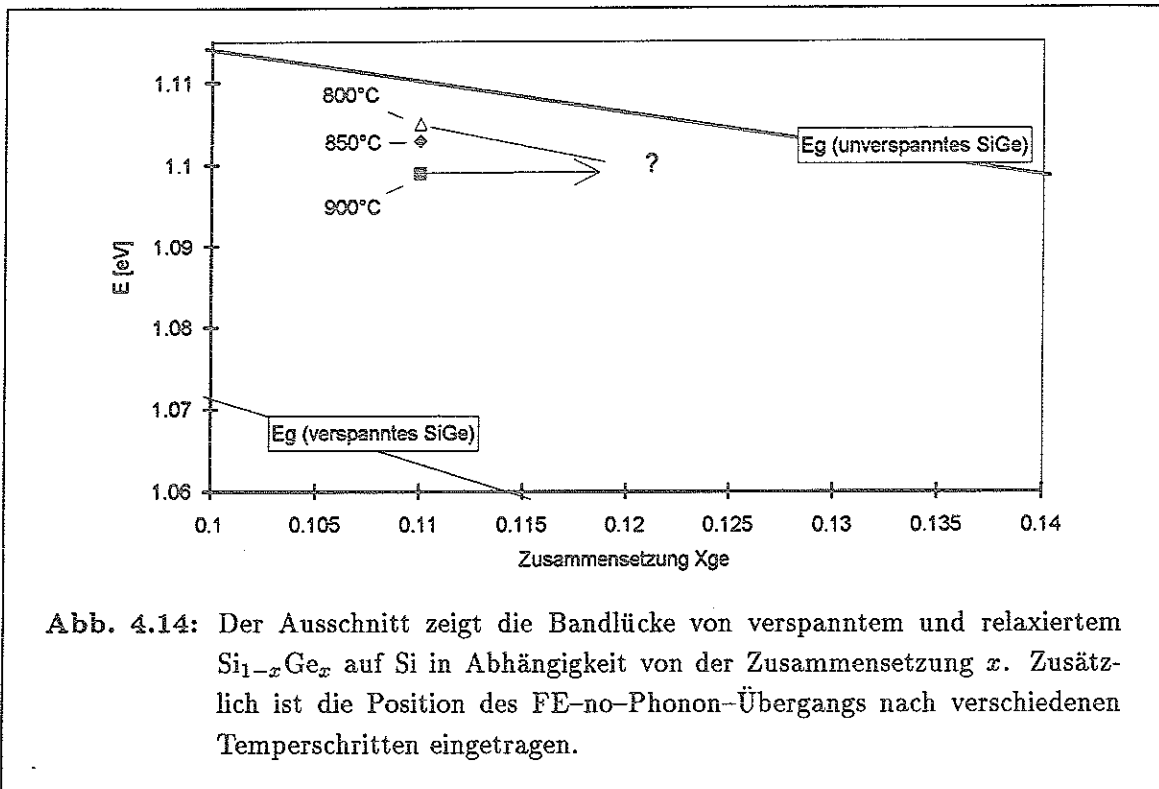
4.10 „Ausheilen“ der T-Band-Zentren



Andere Autoren berichteten bereits über das Verhalten der T-Band-Lumineszenz nach Temperung der Proben im UHV. Es handelte sich bei diesen Proben um bei niedrigen Temperaturen hergestellte MBE-Schichten [58, 62, 63]. Übereinstimmend fanden diese Autoren eine Zunahme der T-Band-Intensität bei Temperung bis 700°C. Bei 800°C verschwand hingegen das T-Band völlig. Unsere Temper-Versuche wurden (mangels LPCVD-Probenmaterials) an oben besprochenen MBE-Schichten durchgeführt. Da diese bereits bei 700°C hergestellt wurden, erübrigt sich natürlich eine Temperung bei tieferen Temperaturen.

In Abb. 4.13 sind die PL-Spektren der 11%-Ge-haltigen 1000nm dicken MBE-Probe nach der Herstellung und nach Temperung bei 800°C, 850°C und 900°C dargestellt. Wie bei den anderen Autoren verschwindet das T-Band auch in unserem Fall bereits nach einer 800°C-Temperung. Die zurückbleibenden PL-Peaks konnten zum Großteil

identifiziert werden. Zusätzlich zur Si-Substrat-PL findet man die von Versetzungen herrührenden D1..D4-Peaks, und die No-Phonon-Peaks und TO-Repliken von in SiGe zerfallenden wahrscheinlich freien Exzitonen (FE). Zwei breite, möglicherweise auch einem no-Phononen und TO-Phononen-assistierten Übergang in SiGe entstammende Peaks konnten nicht identifiziert werden. Zwei Besonderheiten fallen bei einer genaueren Betrachtung der Spektren in Abb. 4.13 auf:



Die erste Besonderheit betrifft das absonderliche Verhalten der FE-Übergänge in SiGe. Abb. 4.14 zeigt einen Ausschnitt des aus Abb. 4.6 bekannten Diagrammes, in dem die Bandlücke von verspanntem und relaxiertem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ als Funktion von x aufgetragen ist. Außerdem ist die Position des FE-no-Phonon-Peaks nach den verschiedenen Temperungen in dieses Diagramm eingetragen. Eigentlich erwartet man, daß bei einer Temperung bei höherer Temperatur die Relaxation in der SiGe-Schicht weiter fortschreitet, und sich somit die Bandlücke in Richtung höherer Energie bewegt. Beobachtet wird das umgekehrte Verhalten: Tempern bei höheren Temperaturen führt zu einer Verringerung der Bandlücke. Ein Konstantbleiben der Bandlücke hätte bedeutet, daß die Schicht bereits so vollständig relaxiert ist, daß eine weitere Temperung nur marginale Änderungen hervorrufen kann. Eine Verringerung der Bandlücke stellt uns jedoch vor erhebliche Erklärungsprobleme. Da wohl kaum eine Zunahme der Verspannung durch Temperung bei höherer Temperatur zu erwarten ist, bleibt als einzige, vielleicht sinnvolle Erklärungsmöglichkeit eine Zunahme der Ge-Konzentration bei gleichbleibendem Span-

nungszustand. Doch wo soll dieses Germanium herkommen? Es müßte demnach ein Ge-Reservoir im Kristall geben, das bei Temperung abgebaut wird, indem die Ge-Atome regulär in den Kristall eingebaut werden.⁶ Spielen hier Ge-Zwischengitteratome oder -komplexe eine Rolle? Sind diese Zwischengitteratome vielleicht auch die das T-Band erzeugenden Zentren? Um die Energieverschiebung um 5 meV zu erklären, müßte sich die Ge-Konzentration um $\sim 1.3\%$ ändern. Das würde einer Ge-Zwischengitterkonzentration von $6.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ entsprechen.

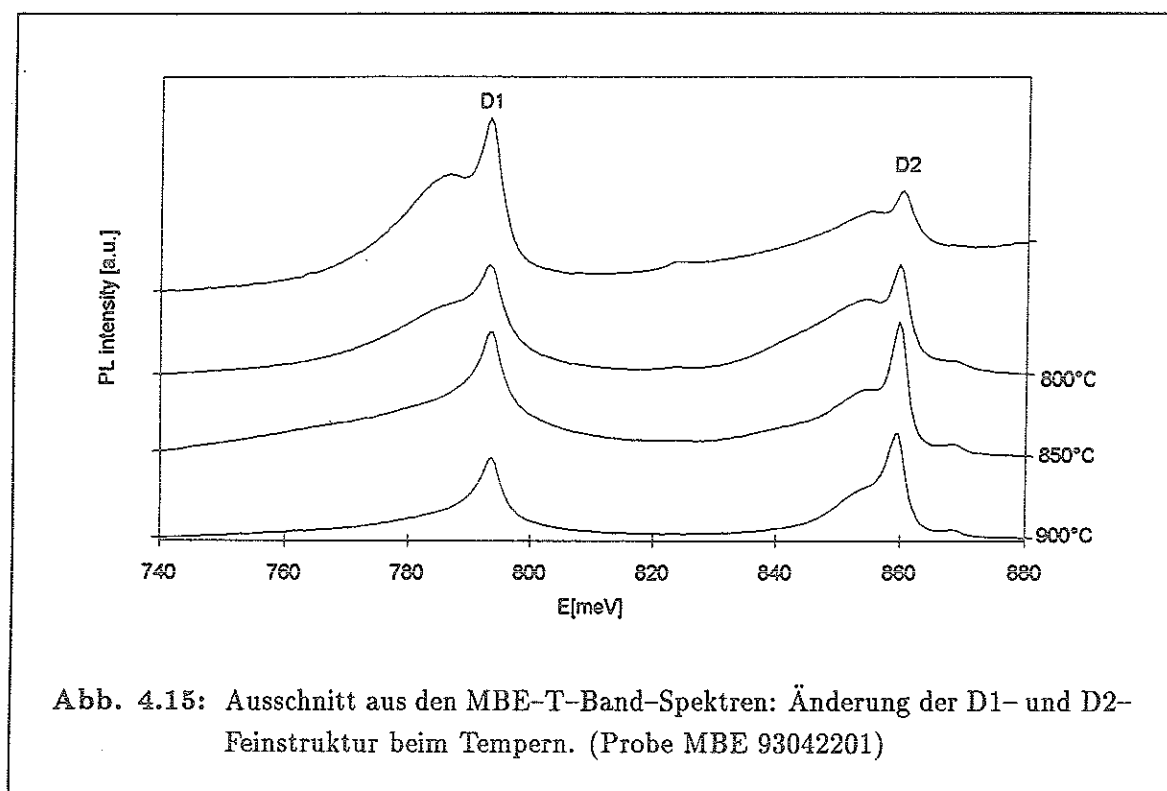
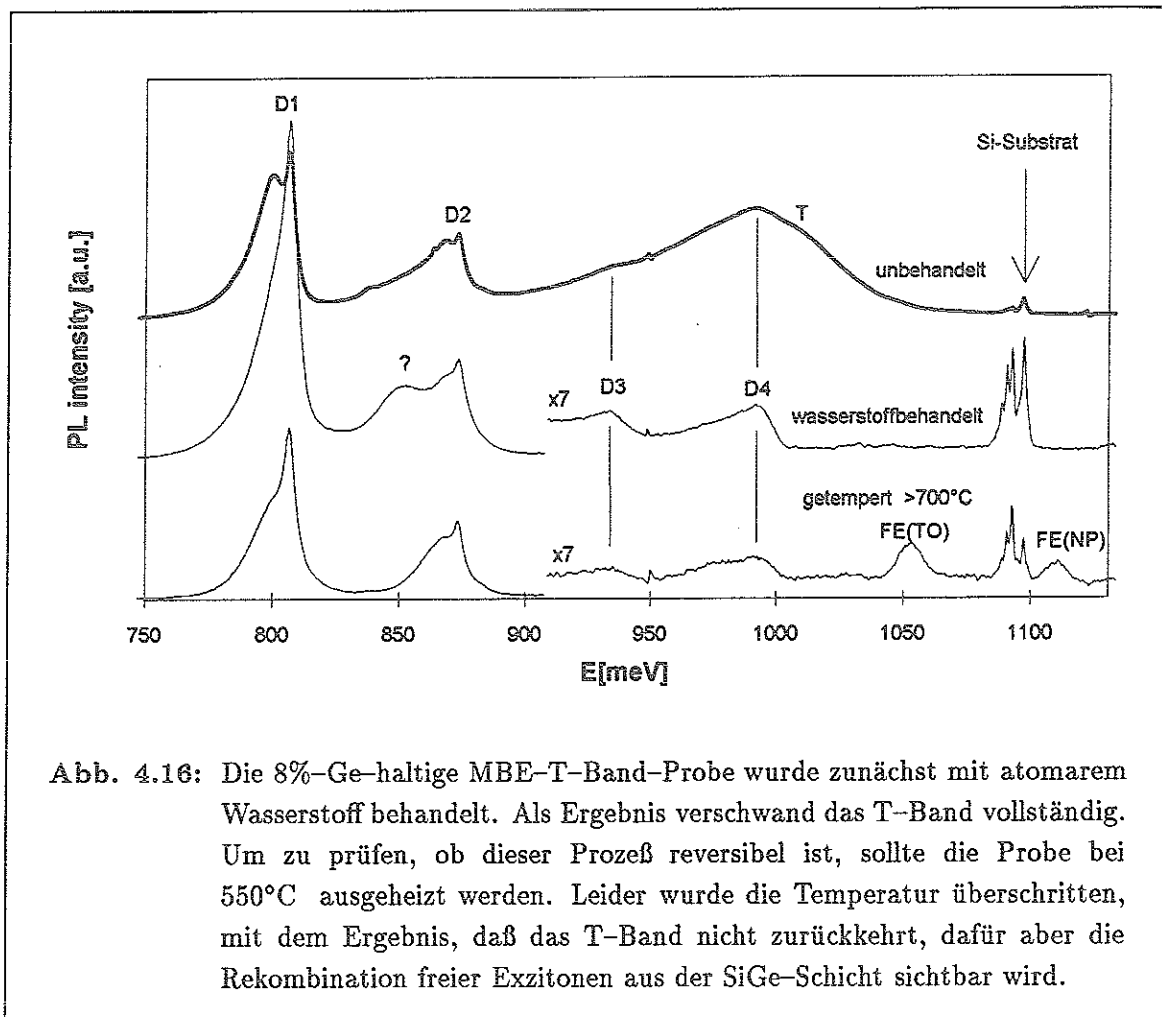


Abb. 4.15: Ausschnitt aus den MBE-T-Band-Spektren: Änderung der D1- und D2-Feinstruktur beim Tempern. (Probe MBE 93042201)

Die zweite Besonderheit betrifft die Feinstruktur der D1- und D2-Linien. Im Unterschied zu den LPCVD-Proben, bei denen D1 und D2 nur als mehr oder weniger breite Einzel-Peaks auftreten (siehe Abb. 4.1), zeigen D1 und D2 bei den MBE-Proben eine ausgeprägte Dublett-Struktur. Wie in Abb. 4.15 zu sehen ist, verändert sich die Dublettstruktur beim Tempern: Die niederenergetische Komponente von D1 und D2 verliert an Intensität und wird zunehmend breiter. Es wird sich zeigen, ob mit Hilfe von TEM-Aufnahmen aufgeklärt werden kann, welche Ursache diese Unterschiede zwischen MBE- und LPCVD-Proben haben und was sich an der Konfiguration der Versetzungen beim Tempern ändert.

⁶Das bei diesen Temperaturen die Diffusion von Ge-Atomen eine Rolle spielt, hat sich bei Temper-Versuchen an MBE-SiGe-Quantentöpfen herausgestellt.

4.11 Passivierung der T-Band-Zentren mit atomarem Wasserstoff



Auf der Suche nach weiteren Hinweisen auf den Ursprung des T-Bandes untersuchen wir, welchen Einfluß eine Behandlung mit atomarem Wasserstoff auf die T-Band-Lumineszenz hat. Der atomare Wasserstoff wurde in einer Analysekanne der MBE-Apparatur, bei einem Wasserstoffdruck von 0.01 torr durch Heizen einer Wolfram-Wendel auf ca. 3000°C hergestellt und wirkte 10min auf die Probe ein. Das Ergebnis der Wasserstoffbehandlung ist in Abb. 4.16 dargestellt: Das T-Band verschwindet vollständig, während insbesondere D1 stark an Intensität gewinnt. An der Stelle des T-Bandes bleiben D3 und D4 zurück. Zwischen D1 und D2 taucht ein breites Band auf, das in Abb. 4.16 mit einem „?“ markiert ist. Ähnliche Passivierungs-Versuche wurden bereits an SiGe-Übergittern durchgeführt [72, 73]. Es ist bekannt, daß atomarer Wasserstoff in Si zu einem mit Donatoren und Akzeptoren Komplexen bildet und

sie somit deaktivieren kann, zum anderen aber auch freie Bindungen absättigt [74, 75]. Dieses Experiment ist nur als Anfang einer genaueren Untersuchung zu betrachten. So soll in Zukunft Deuterium an Stelle von Wasserstoff zur Passivierung verwendet werden. Dieses kann dann vielleicht mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) nachgewiesen werden, und man kann auf diesem Weg Informationen über Ort und Anzahl der Wasserstoff-Bindungscentren gewinnen. Nun zurück zur Diskussion von Abb. 4.16. Nach der Wasserstoffbehandlung sollte eigentlich durch Heizen der Probe bis auf ca. 550°C der Wasserstoff wieder entfernt und dann getestet werden, ob das Verschwinden des T-Bandes ein reversibler Vorgang ist. Leider wurde beim Tempern in der MBE-Kammer eine zu hohe Temperatur ($> 700^\circ\text{C}$) erreicht, was zu einem zu den Ergebnissen des letzten Abschnittes analogen Resultat führt: Der mit dem „?“ markierte Berg verschwindet wieder, dafür treten aber Übergänge freier Exzitonen aus der SiGe-Schicht auf, welche immerhin eine Bestimmung der Bandlückenenergie zu 1.11eV zulassen.⁷

4.12 Zusammenfassung

Mit zunehmender Schichtdicke entwickelt sich im Photolumineszenz-Spektrum LPCVD-gewachsener Schichten ein breites, sehr intensives Band (T-Band), das in Position und Linienform mit dem zuerst von Noël *et al.* 1990 gefundenen und seitdem häufig diskutierten breiten PL-Band übereinstimmt. Ein PL-Tiefenprofil zeigt, daß das T-Band von Zentren in der SiGe-Schicht hervorgerufen wird. Das T-Band wurde in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Proben des Konzentrationsbereiches $0.03 \leq x \leq 0.21$ untersucht. Es stellt sich heraus, daß das T-Band-Maximum im gesamten Konzentrationsbereich einen energetischen Abstand von ca. 110meV zur Bandlücke hat und seine Halbwertsbreite mit der Ge-Konzentration von 30 auf 130meV zunimmt. Bei anregungsdichteabhängigen PL-Messungen zeigt die T-Band-Lumineszenz zwei Bereiche: Im anfänglichen, linearen Bereich beobachtet man eine Verschiebung des T-Band-Maximums zu höherer Energie. Im darauffolgenden Semi-Sättigungsbereich hingegen bleibt die T-Band-Position konstant. Dieses Verhalten läßt sich durch ein Auffüllen einer kontinuierlichen Zustandsdichte von Bindungszuständen erklären, beginnend bei kleinen Energien, bis alle Bindungszustände gleichermaßen am Lumineszenzprozeß teilnehmen. Temperaturabhängige PL-Messungen ermöglichen die Bestimmung zweier Deaktivierungsenergien.

Diese Daten führen zu dem Schluß, daß das T-Band von einem isoelektronisch gebundenen Exziton hervorgerufen wird. Von dieser These ausgehend wird die Frage gestellt, wie die große energetische Breite des T-Bandes zu erklären ist. Es wurde ein statistisches Linienformmodell entwickelt, welches darauf basiert, daß das isoelektronisch

⁷Dieser und der vorangegangene Abschnitt enthalten sehr aktuelle Ergebnisse, und es wird in Zukunft noch einige Arbeit notwendig sein, um zu einer endgültigen Interpretation dieser Ergebnisse zu gelangen. Dennoch erscheinen die Ergebnisse hinreichend interessant, um eine Erwähnung an diesem Ort zu rechtfertigen.

gebundene Exziton wegen der hohen Bindungsenergie auf ein kleines Volumen des Kristalles beschränkt ist. Deshalb findet es bei Bindungszentren an verschiedenen Orten, statistisch verteilt, eine unterschiedliche lokale Legierungszusammensetzung und somit eine unterschiedliche lokale Bandlücke vor. Das Linienformmodell ist in der Lage, durch Anpassen eines einzigen Parameters, des Bindungsradius, T-Band-Spektren verschiedener LPCVD-Proben zu beschreiben. Der erhaltene Radius von $a_T = 4.1 \text{ \AA}$ liegt innerhalb des aufgrund der Bindungsenergie erwarteten Bereiches. Das T-Band-Exziton stellt also eine sehr kleine Sonde dar, die empfindlich auf eine räumliche Variation der Legierungszusammensetzung durch Verbreiterung der PL-Linie reagiert. In diesem Sinne wurde bei MBE-gewachsenen Schichten eine über das normale statistische Maß hinausgehende Fluktuation der Legierungszusammensetzung festgestellt. Ferner wurde das Verhalten des T-Bandes bei Temperung und Behandlung mit atomarem Wasserstoff untersucht, ohne daß dadurch jedoch die Identität des T-Band-Bindungszentrum geklärt werden konnte.

Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden in der Hauptsache drei verschiedene radiative Rekombinationsarten in Si/Si_{1-x}Ge_x-Heterostrukturen untersucht. An dieser Stelle ist ein Ausblick auf mögliche optoelektronische Anwendungen dieser Rekombinationsmechanismen angebracht.

Die erste hier vorgestellte Untersuchung befaßt sich mit der radiativen Rekombination von Exzitonen in Si/SiGe/Si-Quantentöpfen (Kapitel 3). Es stellt sich heraus, daß man mit der Niederdruck-Gasphasenepitaxie (LPCVD) in der Lage ist, sehr reproduzierbar, nur wenige Monolagen dicke und qualitativ hochwertige Si_{1-x}Ge_x-Schichten epitaktisch auf Si-Substrat abzuscheiden. Solche Quantentöpfe produzieren eine, im Vergleich zum Si-Substrat, hellere Lumineszenz. Folgende Faktoren sind für diese Zunahme der Lumineszenz-Intensität verantwortlich:

- Freie Exzitonen diffundieren aus dem Barrierenmaterial in den Topf.
- Im Topf sind die Exzitonen gebunden und sind daher nicht mehr in der Lage nichtradiative Rekombinationszentren außerhalb des Topfes zu erreichen.
- Die Legierungsstreuung im Si_{1-x}Ge_x ermöglicht, zusätzlich zu der phononenassiierten Rekombination, auch radiative Rekombination ohne Phononenbeteiligung.

Die ersten beiden Faktoren beruhen auf der Bindung der Exzitonen an den Quantentopf. Für eine Anwendung solcher Quantentopfstrukturen, z.B. in Elektrolumineszenzdioden, ist es wichtig, daß auch bei Zimmertemperatur diese Bindung ausreicht, eine thermische Emission aus dem Topf zu verhindern. Um die Bindungsenergie zu vergrößern muß man einerseits die Ge-Konzentration des Topfmaterials erhöhen, damit der Potentialtopf tiefer wird, andererseits muß aber auch der Topf breit genug sein, da sonst die Orts-Impuls-Unschärfe und die damit verbundene kinetische Energie dennoch zu einer schwachen Bindung führt. Es stellt sich jedoch heraus, daß die technologische Realisierung eines breiten *und* tiefen Topfes, wegen der Gitterfehlangepassung von Si und Si_{1-x}Ge_x und der daraus folgenden Relaxation der Si_{1-x}Ge_x-Schicht durch Inselbildung während des Wachstums, nicht so einfach ist, und noch weiterer Untersuchungen bedarf.

In Abschnitt 3.3 wurde ein neuer PL-Übergang in breiten Si/Si_{0.8}Ge_{0.2}/Si-Potentialtöpfen entdeckt und der Rekombination von in Legierungsschwankungen lokalisierten

Exzitonen (LE) zugeschrieben. Zum ersten Mal war es möglich das Temperaturverhalten dieses Übergangs mit einem einfachen, bereits bei der Beschreibung von LE in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ angewandten Modell zu beschreiben. Welche Aspekte der LE sind nun im Hinblick auf Anwendungen von Interesse? Aufgrund ihrer Lokalisierung können die LE keine nichtstradiativen Rekombinationszentren erreichen — sie sind dazu verdammt radiativ zu zerfallen. Dies erklärt die hohe Quanteneffizienz von ca. 11%, die von Lenchyshyn *et al.* für den LE-Übergang gemessen wurde. Gegen eine technische Anwendung spricht die äußerst geringe Zustandsdichte für solche lokalisierten Zustände, sowie die kleine Bindungsenergie, die nicht ausreicht um Exzitonen bei höheren Temperaturen noch zu lokalisieren. Dennoch ist zu überlegen, ob es nicht in Zukunft möglich sein wird, künstlich Zusammensetzungs- und Spannungsfluktuationen in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten einzubauen, um so die Anzahl und Tiefe der Potentialfluktuationen, die zu lokalisierten Zuständen führen, zu erhöhen. Vielleicht kann man sogar eine kontrollierte Version des oben genannten Inselwachstums für einen solchen Prozess ausnutzen.

Das letzte Kapitel befaßt sich mit der Untersuchung eines extrem intensiven PL-Übergangs (T-Band), der schon seit einiger Zeit in der Literatur diskutiert wird. Die T-Band-Lumineszenz wird auf die Rekombination von isoelektronisch gebundenen Exzitonen zurückgeführt. Viele Eigenschaften dieses Übergangs wurden beschrieben und ein theoretisches Modell, daß die Linienform und energetische Position des T-Bandes in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung beschreibt, konnte entwickelt werden. Es wurden einige Überlegungen zum Bindungsmechanismus vorgestellt — dennoch ist weiterhin unbekannt, welche konkrete atomare Konfiguration zur eigentlichen Bindung führt.

Isoelektronische Störstellen können indirekte Halbleiter in sehr effiziente Licht-Emitter verwandeln. Als Beispiel sein hier die im sichtbaren Bereich leuchtenden GaP-Dioden genannt, die mit der isoelektronischen Störstelle N eine Quanteneffizienz von ca. 0.5% bei Zimmertemperatur erreichen. Dieser Wert ist sehr wohl mit der Effizienz von ca. 4% der besten Doppel-Heterostruktur-Leuchtdioden aus direkten Halbleitermaterialien vergleichbar [76]. Unsere Messungen zeigen, daß die T-Band-Lumineszenz das PL-Spektrum noch bei Temperaturen von 80K beherrscht, und bei 110K gerade noch sichtbar ist. In Zukunft wird es daher wichtig sein, zu untersuchen, ob man diesen Temperaturbereich erweitern kann, indem man z.B. die T-Band- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schicht noch zusätzlich in einer Quantentopfstruktur einsperrt, oder die Ge-Konzentration weiter erhöht. Bei diesen Bemühungen wäre sicherlich ein genaues Verständnis des mikroskopischen T-Band-Bindungsmechanismus von Vorteil, was weitere Grundlagenforschung auf diesem Gebiet rechtfertigt.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Loo, *Untersuchung von SiGe/Si-Heterostrukturen mittels kapazitiver Methoden und Hall-Effekt*, Band Jül-2742, (Diplomarbeit, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993)
- [2] F. Schäffler, D. Többen, G. Abstreiter, B. Holländer, *Semi. Sci. Techn.*, **7**, 260 (1992)
- [3] T. P. Pearsall, H. Temkin, J. C. Bean, S. Luryi, *Electron. Device Lett.*, **7**, 330 (1986)
- [4] Q. Mi, X. Xiao, J. C. Sturm, L. C. Lenchyshyn, M. L. W. Thewalt, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3177 (1992)
- [5] P. R. Griffiths, J. A. deHaseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Band 83, Chemical Analysis, (John Wiley and Sons, New York, 1986)
- [6] Karl W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics*, Band 1, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1990)
- [7] A. G. Steele, L. L. W. Thewalt, J. E. Huffman, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 666 (1988)
- [8] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1989)
- [9] B. Holländer, S. Mantl, W. Michelsen, S. Mesters, A. Hartmann, L. Vescan, *Konferenzbeitrag, E-MRS spring meeting*, (1993)
- [10] M. Singh, *Photoluminescence Studies of Defects Induced in Silicon by Plasma-Assisted Dry Etching Processes.*, (Masterthesis, University of Bath, 1989)
- [11] G. Davies, *Physics Reports*, **176**, 83–188 (1989)
- [12] H. B. Bebb, E. W. Williams, *Photoluminescence I: Theory*, Semiconductors and Semimetals, (Academic Press, 1967)
- [13] J. P. Dean, *Progress in Solid State Chemistry*, (Pergamon, Oxford, 1973)

- [14] M. Shinada, S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn., **21**, 1936 (1966)
- [15] E. F. Gross, N. S. Sokolov, A. N. Titkov, Sov. Phys. Sol. Stat., **14**, 1732 (1972)
- [16] J. Weber, M. I. Alonso, Phys. Rev. B, **40**, 5683 (1989)
- [17] M. A. Lampert, Phys. Rev. Letters, **1**, 450 (1958)
- [18] J. J. Hopfield, In *Physics of Semiconductors*, (Dunod, Paris and Academic Press, New York, 1964)
- [19] J. R. Haynes, Phys. Rev. Lett., **4**, 361 (1960)
- [20] W. Schmid, Phys. Stat. Sol. (b), **84**, 529 (1977)
- [21] K.-H. Hellwege, *Halbleiter*, Band 17a, Landolt-Börnstein, (Springer-Verlag, Berlin, 1982)
- [22] P. McL. Colley, E. C. Lightowers, Semicond. Sci. Technol., **2**, 157 (1987)
- [23] Y. Pokrovskii, Phys. Stat. Sol. (a), **11**, 385 (1972)
- [24] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6. Auflage, (John Wiley, New York, 1986)
- [25] L. Vescan, T. Stoica, C. Dieker, H. Lüth, Konferenzbeitrag, MRS-Spring Meeting, (1993)
- [26] J. H. van der Merwe, J. Appl. Phys., **34**, 123 (1963)
- [27] F. K. LeGoues, L. A. Ott, E. Eberl, S. S. Iyer, Appl. Phys. Lett., **61**, 174 (1992)
- [28] H. P. Tang, L. Vescan, C. Dieker, K. Schmidt, H. Lüth, H. D. Li, J. Cryst. Growth, **125**, 301 (1992)
- [29] L. Vescan, W. Jäger, C. Dieker, K. Schmidt, A. Hartmann, H. Lüth, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **263**, 23 (1992)
- [30] B. W. Dodson, J. Y. Tsao, Appl. Phys. Lett., **53**, 2498 (1988)
- [31] J. W. Matthews, J. Vac. Sci. Techn., **12**, 126 (1975)
- [32] E. Frieß, *Molekularstrahl-Epitaxie von dotierten Si/SiGe-Schichtsystemen: Grundlagen für neue Heterostrukturbauelemente*, (Dissertation, TU München, WSI, 1992)
- [33] R. People, J. C. Bean, D. V. Lang, J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 846 (1985)
- [34] D. Dutartre, G. Bremond, A. Souifi, T. Benyattou, Phys. Rev. B, **44**, 11525 (1991)

- [35] L. Vescan, H. Beneking, O. Meyer, J. Cryst. Growth, **76**, 63 (1986)
- [36] L. Vescan, A. Hartmann, K. Schmidt, Ch. Dieker, H. Lüth, Appl. Phys. Lett., **60**, 2183 (1992)
- [37] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E. R. Weber, K.-H. Küsters, H. Alexander, Appl. Phys. A, **36**, 1 (1985)
- [38] L. Vescan, K. Schmidt, C. Dieker, H. P. Tang, T. Vescan, H. Lüth, Thin Solid Films, **222**, 1 (1992)
- [39] A. Souifi, private communication
- [40] A. Leuther, *Untersuchungen zur Epitaxie von GaAs mittels Elektronen-Energieverlustspektroskopie und selbstkonsistenter Bandverlaufsberechnung*, Band Jül-2694, (Diplomarbeit, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1992)
- [41] P. Gartner, private communication
- [42] N. O. Lipari, A. Baldereschi, Phys. Rev. B, **3**, 2497 (1971)
- [43] D. J. Robbins, L. T. Canham, S. J. Barnett, A. D. Pitt, P. Calcott, J. Appl. Phys., **71**, 1407 (1992)
- [44] R. Dingle, W. Wiegmann, C. H. Henry, Phys. Rev. Lett., **33**, 827 (1974)
- [45] C. Weisbuch, B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures*, (Academic Press, Inc., Boston, 1991)
- [46] E. Cohen, M. D. Strurge, Phys. Rev. B, **25**, 3828 (1982)
- [47] F. Schwabel, *Quantenmechanik*, 2. Auflage, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1990)
- [48] B. Halperin, M. Lax, Phys. Rev., **148**, 722 (1966)
- [49] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2. Auflage, (Oxford University Press, Oxford, England, 1979)
- [50] S. T. Lai, M. V. Klein, Phys. Rev. B, **29**, 3217 (1984)
- [51] D. Gershoni, E. Cohen, A. Ron, Phys. Rev. Lett., **56**, 2211 (1986)
- [52] M. Oueslati, M. Zouaghi, M. E. Pistol, L. Samuelson, H. G. Grimmeiss, M. Balkanski, Phys. Rev. B, **32**, 8220 (1985)
- [53] L. Samuelson, M.-E. Pistol, Sol. State Comm., **52**, 789 (1984)

- [54] L. C. Lenchyshyn, M. L. W. Thewalt, J. C. Sturm, P. V. Schwartz, E. J. Prinz, N. L. Rowell, J.-P. Noël, D. C. Houghton, Appl. Phys. Lett., **60**, 3174 (1992)
- [55] U. Menczigar, G. Abstreiter, J. Olajos, H. Grimmeiss, H. Kibbel, H. Presting, E. Kasper, Phys. Rev. B, (1993)
- [56] L. C. Lenchyshyn, M. L. W. Thewalt, J. C. Sturm, P. V. Schwartz, N. L. Rowell, J.-P. Noël, D. C. Houghton, J. Electr. Mat., **22**, 233 (1993)
- [57] A. Hartmann, L. Vescan, C. Dieker, T. Stoica, H. Lüth, Phys. Rev. B, **48**, 15 December (1993)
- [58] J.-P. Noël, N. L. Rowell, D. C. Houghton, D. D. Perovic, Appl. Phys. Lett., **57**, 1037 (1990)
- [59] N. L. Rowell, J.-P. Noël, D. C. Houghton, D. D. Perovic, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **198**, 513 (1990)
- [60] D. C. Houghton, J.-P. Noël, N. L. Rowell, Mat. Sci. Eng., **B9**, 237-244 (1991)
- [61] J.-P. Noël, N. L. Rowell, D. C. Houghton, A. Wang, D. D. Perovic, Appl. Phys. Lett., **61**, 690 (1992)
- [62] K. Terashima, M. Tajima, N. Ikarashi, T. Niino, T. Tatsumi, Jap. J. Appl. Phys., **30**, 3601 (1991)
- [63] J. Denzel, K. Thonke, J. Spitzer, R. Sauer, H. Kibbel, H.-J. Herzog, E. Kasper, Thin Solid Films, **222**, 89 (1992)
- [64] U. Mantz, K. Thonke, R. Sauer, E. Kasper, H. Kibbel, F. Schäffler, H.-J. Herzog, Thin Solid Films, **222**, 94 (1992)
- [65] G. Bremond, A. Souifi, T. Beyattou, D. Dutatre, Thin Solid Films, **222**, 60 (1992)
- [66] T. Stoica, L. Vescan, J. Cryst. Growth, to be publ (1993), to be publ. in J. Cryst. Growth, 1993
- [67] C. G. Tuppen, C. J. Gibbins, Thin Solid Films, **183**, 133 (1989)
- [68] J. Weber, W. Schmid, R. Sauer, Phys. Rev. B, **21**, 2401 (1980)
- [69] R. A. Faulker, P. J. Dean, J. Lum., **1,2**, 552 (1970)
- [70] J. Wagner, R. Sauer, Phys. Rev. B, **26**, 3502 (1982)
- [71] R. Apetz, *Untersuchung von Si- und SiGe-Schichtstrukturen mittels DLTS und CV-Profilier*, Band Jül-2617, (Diplomarbeit, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1992)

- [72] K. Dettmer, J. Weber, Thin Solid Films, **222**, 234 (1992)
- [73] V. Arbet-Engels, M. A. Kallel, K. L. Wang, Appl. Phys. Lett., **59**, 1705 (1991)
- [74] S. J. Pearton, J. W. Corbett, T. S. Shi, Appl. Phys. A, **43**, 153 (1987)
- [75] J. I. Pankove, D. E. Carlson, J. E. Berkeyheiser, R. O. Wance, Phys. Rev. Lett., **51**, 2224 (1983)
- [76] T. P. Pearsall, Mat. Sci. Eng., **B9**, 225 (1991)

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich für die vielseitige Unterstützung bei der Erstellung meiner Diplomarbeit besonders danken:

Herrn Prof. Dr. H. Lüth, der diese Arbeit vergeben hat und mir die Möglichkeit gab, diese im Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich anzufertigen,

Frau Dr. L. Vescan zum einen für die intensive Betreuung, welche viele hilfreiche Diskussionen und Hinweise sowie die gründliche Durchsicht dieser Arbeit beinhaltete, ferner für die Herstellung zahlreicher LPCVD-Schichten, und schließlich ganz allgemein für die gute Zusammenarbeit,

Frau Ch. Dieker für das Anfertigen unzähliger TEM-Aufnahmen und die gute Zusammenarbeit,

Herrn Dr. R. Butz für die Herstellung zahlreicher MBE-Schichten und viele hilfreiche Diskussionen,

Herrn Dr. R. Carius für die vielen hilfreichen Diskussionen und das zur Verfügungstellen optischer Komponenten,

Herrn R. Apetz für das Durchführen einiger PL-Messungen, sowie für die vielen interessanten Gespräche und die gute Zusammenarbeit,

Herrn K. Wambach für die technische Unterstützung und die sehr gute Zusammenarbeit im Labor,

Herrn A. Leuther für die Einführung in sein Programm zur Berechnung der Quantentopf-Energieniveaus und die zahlreichen interessanten Gespräche,

Herrn R. Loo für viele interessante Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima im Büro,

Frau S. Majer und Herrn C. Ohler für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit,

sowie allen im Institut, die jederzeit bereit waren, mir bei Fragen und Problemen zu helfen.

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt.$$

It is shown that the function $f(x)$ is increasing and concave down on the interval $(-\infty, \infty)$. Moreover, the function $f(x)$ is bounded on the interval $(-\infty, \infty)$.

2. In the second part of the paper, we study the properties of the function $g(x)$ defined by the equation

$$g(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt + \int_0^x \frac{1}{1+t^4} dt.$$

It is shown that the function $g(x)$ is increasing and concave down on the interval $(-\infty, \infty)$. Moreover, the function $g(x)$ is bounded on the interval $(-\infty, \infty)$.

$$g(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt + \int_0^x \frac{1}{1+t^4} dt.$$

$$g(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt + \int_0^x \frac{1}{1+t^4} dt.$$

$$g(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt + \int_0^x \frac{1}{1+t^4} dt.$$

11/11/11

11/11/11

11/11/11

11/11/11

Jül-2842
November 1993
ISSN 0944-2952