

6 Photolumineszenz des β -rhomboedriscchen Bors

6.1 Vorbemerkungen

Die Photolumineszenzspektroskopie gibt einen Einblick in den Mechanismus der strahlenden Rekombination. Sie ermöglicht nicht nur, wie die Absorptionsspektroskopie, einen Nachweis elektronischer Zustände in der Bandlücke und eine Charakterisierung des Interbandüberganges, sondern sie gestattet zusammen mit der Absorptionsspektroskopie aus der Stokes-Verschiebung auch eine Aussage darüber, wie ein elektronischer Zustand nach seiner Entleerung relaxiert. Liegt eine starke Elektron-Phonon-Kopplung vor, kann auf die an der Relaxation beteiligten Gitterschwingungen geschlossen werden. Dies erlaubt unter bestimmten Voraussetzungen auch eine Aussage über die Position einer Störstelle im Gitter.

6.2 Theoretische Grundlagen der Photolumineszenz

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen skizziert, die für das Verständnis und die Interpretation der Photolumineszenzspektren erforderlich sind. Für eine umfassendere Darstellung wird auf entsprechende Spezialliteratur verwiesen [112, 113, 114, 115].

Unter Lumineszenz versteht man die Lichtemission eines Körpers, die zusätzlich zu seiner Temperaturstrahlung auftritt. Voraussetzung für Lumineszenz ist folglich ein thermischer Nichtgleichgewichtszustand des Körpers. Ist die Lumineszenz die Folge einer optischen Anregung des Körpers durch intensive Lichtbestrahlung, spricht man von *Photolumineszenz*. Die Lumineszenzstrahlung entsteht durch elektronische Übergänge aus besetzten, energetisch höher liegenden Zuständen in unbesetzte, energetisch tiefer liegende Zustände, wenn bei diesen Übergängen ein Dipolmoment auftritt, so daß ein Lichtquant emittiert wird. Da die das Absorptionsverhalten bestimmenden Größen, wie kombinierte Zustandsdichte und Übergangsmatrixelement, unabhängig von der Richtung des Übergangs gelten, sind Ähnlichkeiten zwischen einem Absorptionsspektrum und Emissionsspektrum (Photolumineszenzspektrum) zu erwarten. Der wesentliche Unterschied besteht in einer veränderten Verteilung der Dichte an besetzten und unbesetzten Anfangs- und Endzuständen. Eine Beziehung zwischen der Absorption $\alpha(\omega)$ und der Intensität der Emission $I(\omega)$ wurde erstmals von van Roosbroeck und Shockley [116] aus dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes abgeleitet (*van Roosbroeck-Shockley-Gleichung*):

$$\text{Gl. 6.1} \quad I(\omega) \propto \alpha(\omega) \omega^2 \left[\frac{n_2^{\text{besetzt}} - n_1^{\text{unbesetzt}}}{n_1^{\text{besetzt}} n_2^{\text{unbesetzt}} - n_2^{\text{besetzt}} n_1^{\text{unbesetzt}}} \right]$$

Dabei bedeutet n die Dichte der besetzten oder unbesetzten Zustände (je nach Index) und der Index 1 bzw. 2 bezeichnet den energetisch unteren bzw. oberen Zustand. Die Dichte der besetzten bzw. unbesetzten Zustände ist durch die Zustandsdichte und die Verteilungsfunktion festgelegt. In erster Näherung wird für die Verteilungsfunktion die Fermi-Dirac-Funktion gewählt, wobei für die Beschreibung des thermischen Nichtgleichgewichtszustandes bei der Lumineszenz die Einführung von Quasi-Fermi-Energien (E_{F1} und E_{F2}) erforderlich ist. Unter diesen Annahmen erhält man für die Gl. 6.1:

$$\text{Gl. 6.2} \quad I(\omega) \propto \alpha(\omega) \frac{\omega^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta E_F}{k_B T_e}\right) - 1} \quad \text{mit : } \Delta E_F = E_{F2} - E_{F1}$$

Solange die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht nicht zu groß ist, ist die Differenz ΔE_F klein gegenüber $\hbar\omega$ und der Bruch in Gl. 6.2 kann vereinfacht werden. Normiert man zusätzlich auf die Energie E_0 , ab der die Absorption / Emission einsetzen kann (z.B. Bandabstand bei Interbandabsorption / Emission), so erhält man schließlich:

$$\text{Gl. 6.3} \quad I(\omega) \propto \alpha(\omega) \omega^2 \exp\left(\frac{E_0 - \hbar\omega}{k_B T_e}\right)$$

Die Größe T_e ist eine formelle Temperatur des Elektronengases, die die Energieverteilung der Elektronen im thermischen Nichtgleichgewichtszustand beschreibt. Sie entspricht im allgemeinen nicht der tatsächlichen Temperatur des Körpers. Der ω^2 -Term kommt von der photonischen Zustandsdichte. Er wird in der Literatur häufig vernachlässigt. Der Vorteil dieser fundamentalen Beziehung zwischen Absorptionsspektrum $\alpha(\omega)$ und Emissionsspektrum $I(\omega)$ besteht darin, daß die gesamten theoretischen Vorhersagen für das Absorptionsverhalten eines Körpers auf das Emissionsverhalten übertragen werden können.

Die *van Roosbroeck-Shockley-Gleichung* basiert auf der Annahme, daß die Absorption / Emission eine reine Photon-Elektron-Wechselwirkung ist. Tritt jedoch eine starke Elektron-Phonon-Kopplung auf, so ist diese Annahme nicht mehr gerechtfertigt. Die Anregung eines Elektrons in einen angeregten Zustand ist dann mit einer Relaxation des Gitters verknüpft. Die Relaxationsenergie muß bei der Energiebilanz mit berücksichtigt werden. Eine starke Elektron-Phonon-Kopplung wird häufig bei tiefen Störstellen, besonders an Leerstellen im Gitter, beobachtet.

Die Wirkung einer starken Elektron-Phonon-Kopplung auf den Emissions-/Absorptionsprozeß ist ein quantenmechanisches Mehrteilchenproblem, das mit den Methoden der Störungstheorie behandelt werden muß. Theoretische Untersuchungen [117, 118] ergeben, daß das halbklassische *Franck-Condon-Modell* für die Interpretation experimenteller Ergebnisse ausreichend geeignet ist.

Die Abb. 6.1 zeigt das zum Franck-Condon-Modell gehörende eindimensionale Konfigurationskoordinatendiagramm. Im Grundzustand wird die Gesamtenergie durch die Energieparabel $E_1(q)$ in Abhängigkeit von der allgemeinen Konfigurationkoordinate q beschrieben:

$$\text{Gl. 6.4} \quad E_1(q) = Aq^2$$

q erfaßt dabei den Deformationszustand des Gitters. Die Größe A ist gemäß dem Modell des harmonischen Oszillators durch die Schwingungsfrequenz Ω_0 der Schwingungsmode sowie eine effektive Masse M der an der Schwingung beteiligten Teilchen gegeben:

$$\text{Gl. 6.5} \quad A = \frac{1}{2} M \Omega_0^2$$

Der elektronisch angeregte Zustand besitzt infolge der Elektron-Phonon-Kopplung eine neue Gleichgewichtsposition bei q_0 – hat also eine Deformation des Gitters zur Folge. Um die Zahl der freien Modellparameter gering zu halten, wird angenommen, daß die Energieparabel des angeregten Zustandes die gleiche Krümmung besitzt – die beteiligte Gitterschwingung ihre Frequenz durch den Übergang in den elektronisch angeregten Zustand also nicht ändert. Diese

Annahme ist gerechtfertigt, da die optische Anregung von Ladungsträgern im β -rhomboedrischen Bor und Borkarbid eine Frequenzverschiebung der IR-Phononen um höchstens wenige Prozent bewirkt [119]. Die dem angeregten Zustand zugeordnete Energieparabel $E_2(q)$ ist folglich formell durch die Beziehung:

$$\text{Gl. 6.6} \quad E_2(q) = E^* + Aq^2 - Bq$$

gegeben. Die Größe B beschreibt die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung. Das *Franck-Condon-Prinzip* besagt, daß die optisch induzierten elektronischen Übergänge schnell im Verhältnis zur Gitterrelaxation erfolgen – optische Übergänge im Konfigurationskoordinatendiagramm entsprechend senkrecht eingetragen werden. Damit kann aus der Abb. 6.1 eine energetische Verschiebung (*Stokes-Verschiebung*) zwischen der Absorptions- und Emissionslinie um $2W$ abgelesen werden. Die Relaxationsenergie W ist dabei mit den oben eingeführten Modellparametern über die Beziehung:

$$\text{Gl. 6.7} \quad W = \frac{B^2}{4A}$$

verknüpft. Die *Stokes-Verschiebung* ist folglich ein Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung. Die spektrale Linienform bei der Absorption / Emission ergibt sich durch eine Berechnung der Übergangsmatrixelemente zwischen den elektronischen Zuständen. Bei tiefen Temperaturen ist im wesentlichen nur der Grundzustand der vibronischen Zustände besetzt, und man findet für die Absorption:

$$\text{Gl. 6.8} \quad \alpha(\omega) = \alpha_{\max} \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - E^*)^2}{\sigma^2}\right)$$

und die zugehörige Emissionsintensität:

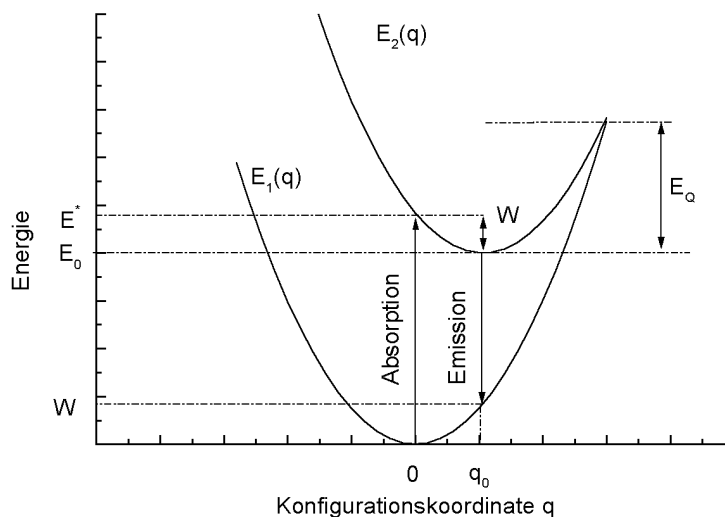


Abb. 6.1: Potentialverlauf bei starker Elektron-Phonon-Kopplung im Konfigurationskoordinatendiagramm gemäß dem eindimensionalen halbklassischem Franck-Condon-Prinzip.

$$\text{Gl. 6.9} \quad I(\omega) = I_{\max} \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - E^* + 2W)^2}{\sigma^2}\right).$$

Die Breite σ der Gaußschen Glockenkurve der Absorptions-/ Emissionslinie ist durch die Modellparameter gegeben:

$$\text{Gl. 6.10} \quad \sigma = \sqrt{2W\hbar\Omega_0}.$$

Bei höheren Temperaturen sind weitere vibronische Zustände angeregt, die eine Verbreiterung der Linie gemäß:

$$\text{Gl. 6.11} \quad \sigma(T) = \sigma(0) \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\Omega_0}{2k_B T}\right)}$$

bewirken.

Befindet sich ein Elektron im angeregten Zustand, so wird es mit einer bestimmten Zerfallsrate $P_L = 1/\tau_L$ (τ_L : Lebensdauer im angeregten Zustand) durch Lichtemission in den Grundzustand übergehen. Es gibt aber auch die Möglichkeit eines nichtstrahlenden Übergangs in den Grundzustand: Bei der Energie E_Q im Konfigurationskoordinatenmodell sind die Energieparabeln des Grund- und angeregten Zustandes sehr nahe, und das Elektron relaxiert mit hoher Wahrscheinlichkeit in den Grundzustand. Die Rate strahlungsloser Übergänge P_T ist nach diesem Modell thermisch aktiviert:

$$\text{Gl. 6.12} \quad P_T = P_0 \exp\left(-\frac{E_Q}{k_B T}\right)$$

Die Effizienz η , mit der die Photolumineszenz auftritt, ist das Verhältnis aus der Rate strahlender Übergänge zur Gesamtübergangsrate, also:

$$\text{Gl. 6.13} \quad \eta = \frac{P_L}{P_L + P_T} = \frac{1}{1 + \frac{P_0}{P_L} \exp\left(-\frac{E_Q}{k_B T}\right)}$$

Man erwartet also bei hinreichend hohen Temperaturen eine Abnahme der Lumineszenz zugunsten der strahlungslosen Übergänge. Je nach dem Verhältnis P_0/P_L kann dies auch dazu führen, daß die Lumineszenz unter die Nachweisgrenze sinkt.

Das *Franck-Condon-Modell* beschreibt im ursprünglichen Sinne nur die Übergänge zwischen diskreten lokalisierten Zuständen. Es wurde aber auch erfolgreich auf Übergänge zwischen Kontinuumzuständen (Bandzustände) und diskreten Zuständen angewendet [114]. Ist einer der am Übergang beteiligten Zustände ein Bandzustand, so hat dies auf die Linienform bei der Photolumineszenz nur geringe Auswirkung, da die Ladungsträger schnell zur Bandkante thermalisieren. Bei der Anregung (Absorption) tritt hingegen eine Superposition aus dem Übergang vom lokalisierten Grundzustand in den lokalisierten angeregten Zustand und in die Bandzustände auf. Folglich spiegelt sich die energieabhängige kombinierte Zustandsdichte im Absorptionsspektrum wider.

6.3 Voruntersuchung über das Photolumineszenzverhalten ikosaedrischer Bormodifikationen und -verbindungen

Da bisher keine Untersuchungen über das Lumineszenzverhalten ikosaedrischer Bormodifikationen und -verbindungen veröffentlicht sind (ausgenommen eine spektral schlecht aufgelöste Untersuchung am β -rhomboedrischen Bor von Kimura et al. [120, 121]), wurden in einem Vorversuch alle verschiedenen zur Verfügung stehenden Proben auf Photolumineszenz getestet. Als Anregungsquelle diente sowohl ein leistungstarker YAG-Laser als auch eine GaAlAs-Laserdiode (siehe Kapitel 5.1.3). Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur und bei 90K durchgeführt.

Um die Spektren mit der spektralen Empfindlichkeit des Spektrometers zu korrigieren, wurden vor der Probenmessung Eichspektren aufgenommen. Zu diesem Zweck wurde im Probenhalter eine Probe aus hexagonalem Bornitrid eingesetzt. Hexagonales Bornitrid zeigt im sichtbaren und nahen Infrarotbereich eine nahezu wellenlängenunabhängige diffuse Reflexion. Die Bornitridprobe wurde mit einer Wolframlampe beleuchtet, deren Glühfadentemperatur zuvor pyrometrisch bestimmt wurde. Aus dem gemessenen Spektrum der diffusen Reflexion und dem theoretischen Wärmestrahlungsspektrum für Wolfram bei der ermittelten Temperatur (das temperaturabhängige spektrale Emissionsvermögen des Wolframs wurde hierbei berücksichtigt) wurde ein Korrekturspektrum errechnet, mit dem später die Photolumineszenzspektren korrigiert werden konnten.

Das reine β -rhomboedrische Bor zeigt bei Anregung mit der Laserdiode (Anregungsenergie $E_{\text{photon}} = 1,52 \text{ eV}$ ist größer als der Bandabstand) bei 90 K eine sehr breite strukturlose

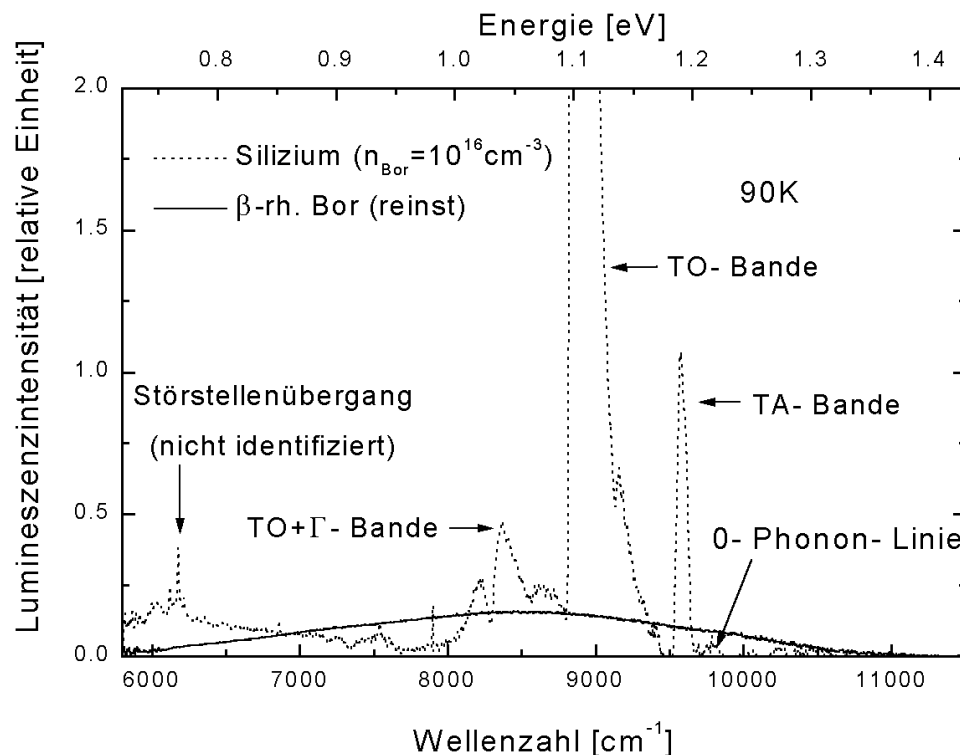


Abb. 6.2: Photolumineszenzspektrum von reinem β -rhomboedrischem Bor im Vergleich zum Photolumineszenzspektrum von dotiertem Silizium. Die Zuordnung der Phononen zu den Photolumineszenzbanden im Silizium erfolgte nach [122].

Lumineszenz. Sie ist in der Abb. 6.2 dargestellt. Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Spektrometers wurde das Lumineszenzspektrum von Silizium, ebenfalls ein indirekter Halbleiter, unter den gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen. Das Spektrum des Siliziums zeigt deutlich die aus der Literatur bekannte Rekombinationslumineszenz freier Exzitonen in Verbindung mit verschiedenen beteiligten Phononen sowie zusätzliche Übergänge, die wahrscheinlich Störniveaus zuzuordnen sind. Auch das Spektrum des Siliziums enthält im Energiebereich zwischen 0,75 eV und 1 eV einen breiten strukturlosen Untergrund, dessen Ursache bis heute nicht geklärt ist. Ein Zusammenhang mit Strukturstörungen wird vermutet [123].

Die Empfindlichkeit des Spektrometers nimmt oberhalb 1,43 eV stark ab, da hier die Absorption des Kantenfilters einsetzt, welches das Rayleigh-Streulicht unterdrückt. Der Bereich der Interbandabsorption des β -rhomboedrigen Bors ($E_{\text{Photon}} \approx 1,5$ eV) kann daher im Lumineszenzspektrum nicht mehr beobachtet werden. Es ist jedoch auch keine starke Interbandlumineszenz zu erwarten. Entsprechend den Überlegungen im Kapitel 3.4.2 befindet sich oberhalb des Valenzbandes ein teilweise besetztes Störband (früher auch als abgespaltenes Valenzband interpretiert), das die Lebensdauer der Löcher im Valenzband stark reduziert. Für eine Interbandlumineszenz fehlt es daher an entsprechenden freien Zuständen im Valenzband. Dominieren sollte daher der Übergang zum Störband bzw. abgespaltenen Valenzband bei $\approx 1,3$ eV. Er liegt innerhalb des Meßbereiches, jedoch ist bei dieser Energie keine auffallende Struktur im Lumineszenzspektrum sichtbar (eine detailliertere Analyse erfolgt im nächsten Kapitel). Bei 300 K ist die Photolumineszenz des β -rhomboedrigen Bors bei Anregung mit der Laserdiode nicht mehr meßbar. Das Temperaturverhalten der Lumineszenz wird im Kapitel 6.5 näher untersucht. Die Photolumineszenz des reinen β -rhomboedrigen Bors zeigt Ermüdungserscheinungen, das heißt, die Lumineszenzintensität nimmt mit der Zeit bei konstant bleibender Anregung ab. Eine detaillierte Untersuchung dieses Verhaltens erfolgt im Kapitel 6.6.

Auch bei einer optischen Anregung mit dem Nd-YAG-Laser (Anregungsenergie $E_{\text{photon}} = 1,16$ eV ist kleiner als der Bandabstand) tritt Photolumineszenz auf. Um ein Lumineszenzsignal vergleichbarer Intensität zu erhalten, ist aber etwa die 10-fache Laserleistung gegenüber der Interbandanregung erforderlich. Diese Lumineszenz ist bereits bei 300 K sichtbar und nimmt mit abnehmender Temperatur ab (Abb. 6.3). Das Photolumineszenzspektrum bei Anregung mit dem Nd-YAG-Laser ist ebenfalls von breiter relativ strukturloser Gestalt. Bei tieferen Temperaturen gleicht die spektrale Verteilung der, die bei der Anregung mit der Laserdiode gemessen wurde. Die Ausläufer auf der höherenergetischen Seite setzen sich stetig im Anti-Stokes-Bereich fort. Diese Lumineszenz oberhalb der Anregungsenergie wird am Ende dieses Kapitels etwas näher diskutiert. Darüber hinaus ist das Photolumineszenzspektrum bei Anregung mit dem Nd-YAG-Laser stark von Raman-Banden überlagert.

Eine Metall-Dotierung des β -rhomboedrigen Bors wirkt lumineszenzlöschend. Bereits die am schwächsten dotierte Probe FeB_{1080} (β -rh. Bor + 0,09 at-% Fe), bei der auf ca. 10 Elementarzellen 1 Fe-Atom entfällt, zeigt keine meßbare Photolumineszenz. Dies gilt auch für alle anderen Metall-Dotierungen (Vanadium und Cobalt) und ist unabhängig von der Temperatur und der Anregungsquelle. Die lumineszenzlöschende Wirkung läßt sich möglicherweise auf das „concentration quenching“ zurückführen, eine Abnahme der Photolumineszenz oberhalb einer kritischen Dotierungskonzentration [124]. Die Ursache besteht in einer verstärkten Wechselwirkung zwischen den Defektzentren, die die strahlungslose Rekombinationswahrscheinlichkeit erhöht. In hochreinen Halbleitern liegt die kritische Dotierungskonzentration im allgemeinen bei $\approx 0,1$ at.-%. Beim hochreinen β -

rhomboedrischen Bor liegt jedoch bereits eine hohe intrinsische Defektkonzentration von ≈ 5 at.-% vor.

Am Borkarbid konnte mit der Laserdiode keine Photolumineszenz erzeugt werden. Bei Anregung mit dem Nd-YAG Laser ergab sich hingegen ein schwacher strukturloser Lumineszenzuntergrund, der von Raman-Banden überlagert ist. Dieser ist bereits Kuhlmann [104] bei der Untersuchung der Raman-Spektren am Borkarbid aufgefallen. Auch hier traten wieder Ausläufer der Lumineszenzstrahlung im Anti-Stokes-Bereich auf. Kuhlmann beobachtete bei großen Anregungsdichten ($P \approx 6\text{W/mm}^2$) am niederenergetischen Ende des Spektrums ($E_{\text{photon}} \leq 0,7$ eV) Ausläufer einer starken Emission, die er als Photolumineszenz interpretierte. Es ist jedoch eher anzunehmen, daß es sich hierbei um Ausläufer der thermischen Strahlung handelt, die durch eine Erwärmung der Probe aufgrund der hohen Anregungsdichte entsteht. Ein Test bei ausgeschaltetem Laser ergab, daß schon eine Erwärmung der Proben auf 350 K genügt, um im genannten Spektralbereich eine vergleichbare starke thermische Strahlung zu erzeugen.

In Kooperation mit dem Laborbereich der Arbeitsgruppe Prof. Mönch des Laboratoriums für Festkörperphysik wurde unter Leitung von Dr. Kampen am $\text{B}_{4,3}\text{C}$ nach Photolumineszenz bei Anregung mit höheren Photonenenergien gesucht. Die optische Anregung erfolgte mit der 514,5 nm-Linie ($E_{\text{photon}} = 2,4$ eV) eines Ar-Ionenlaser bei einer mittleren Leistungsdichte von 280 mW/mm^2 . Dabei trat bei $E_0 \approx 1,55$ eV eine

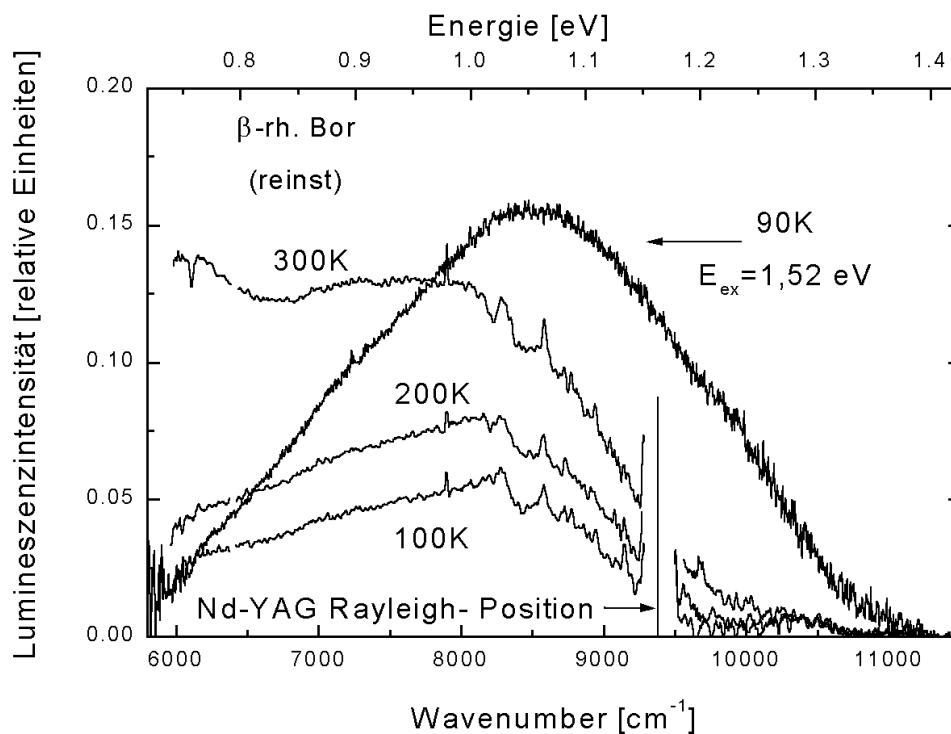


Abb. 6.3: Photolumineszenzspektrum des β -rhomboedrischen Bors bei Anregung mit einem Nd-YAG-Laser ($P \approx 2\text{W/mm}^2$) bei drei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum Photolumineszenzspektrum bei Anregung mit einer Laserdiode ($P \approx 0,2\text{W/mm}^2$) bei 90 K

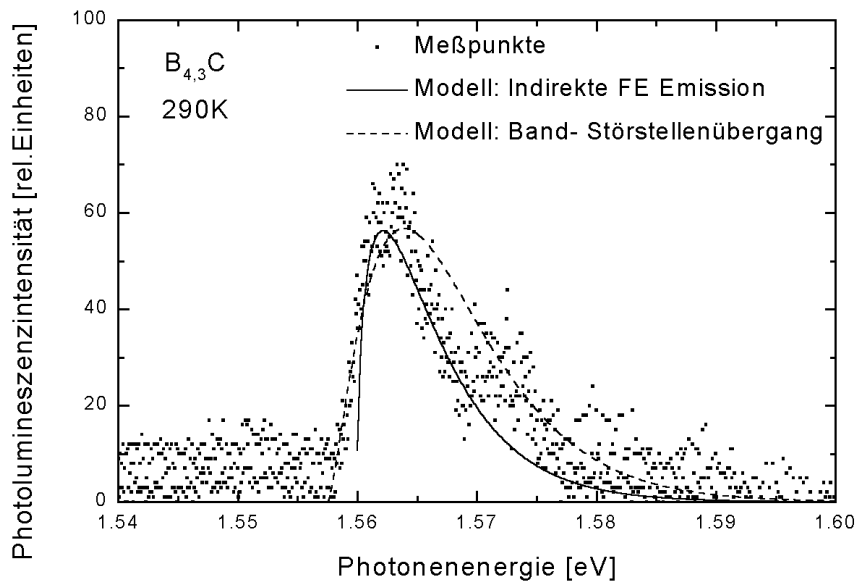


Abb. 6.4: Photolumineszenzspektrum von $B_{4,3}C$ bei Anregung mit der 514,5 nm-Linie eines Ar-Ionenlasers ($P \approx 280 \text{ mW/mm}^2$) im Vergleich zu zwei alternativen Modellrechnungen (siehe Text). FE: Freies Exiton

Photolumineszenz auf (Abb. 6.4). Die Linienform der Photolumineszenz kann gut durch die Beziehung:

$$\text{Gl. 6.14} \quad I(\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_0} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_0}{k_B T_e}\right)$$

beschrieben werden. Eine derartige Linienform der Lumineszenz tritt bei direkt erlaubter Band-Band Rekombination oder bei indirekt erlaubter Rekombination freier Exzitonen auf [113]. Experimentell sind bisher keine direkt erlaubten Übergänge am Borkarbid nachgewiesen worden (siehe Kapitel 3.3.1), so daß eher auf eine indirekt-erlaubte Rekombination von Exzitonen geschlossen werden kann. Theoretisch wurde für 2,7 eV ein indirekt erlaubter Bandübergang berechnet, in Absorptionsspektren findet man aber bereits bei $\approx 2,1 \text{ eV}$ einen indirekt erlaubten Bandübergang (siehe Kapitel 3.3.1). Wenn das Absorptionsspektrum im Gegensatz zum Lumineszenzspektrum nicht durch den exzitonischen Übergang, sondern durch den indirekt erlaubten Bandübergang geprägt ist, so entspräche die Energiedifferenz zum Lumineszenzübergang der Bindungsenergie des Exzitons E_{bin} (bei Vernachlässigung des Energiebeitrages durch die Phononen). Damit ergäbe sich aber eine beachtliche Bindungsenergie von $E_{\text{bin}} \approx 500 \text{ meV}$. Auch im Absorptionsspektrum findet man bei tiefen Temperaturen bei $\approx 1,5 \text{ eV}$ bisher nicht aufgeklärte Strukturen, die einer Exzitonabsorption zugeordnet werden können [80]. Würde man im Rahmen der parabolischen effektive-Masse-Näherung von den Modellvorstellungen eines Wannier-Mott-Exzitons ausgehen, so wäre die Bindungsenergie durch die Beziehung:

Gl. 6.15
$$E_{bin} = -m_n^* m_p^* \frac{13,6eV}{\epsilon_r^2 (m_n^* + m_p^*)}$$

gegeben. Nimmt man entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 9.6.2 $\epsilon_r \approx 10$ an, so müßte die effektive Masse der Elektronen und Löcher (m_n^* und m_p^*) etwa $10 m_0$ betragen. Aus den optischen Untersuchungen der dynamischen Leitfähigkeit wurde auf vergleichbare effektive Massen geschlossen (siehe Kapitel 9.7.1). Derartig große effektive Massen weisen auf die Bildung von Polaronen hin. Die als Bindungsenergie interpretierte Energie von ≈ 500 meV entspräche dann der Photoionisationsenergie des Polarons. Theoretisch berechnete Photoionisationsenergien von Polaronen liegen bei einigen hundert meV [170] und stimmen daher bezüglich der Größenordnung mit der beobachteten Energie gut überein.

Alternativ wäre auch ein Band-Störstellenübergang denkbar. Die hierbei zu erwartende Linienform der Photolumineszenz kann aus dem Lucovsky-Modell (Gl. 9.45) in Zusammenhang mit der *van Roosbroeck-Shockley-Gleichung* (Gl. 6.3) abgeschätzt werden und wurde mit in die Abb. 6.4 aufgenommen.

An keiner der Proben der Strukturgruppe des YB_{66} konnte Photolumineszenz nachgewiesen werden. Möglicherweise hat die hohe intrinsische Defektkonzentration eine ähnlich lumineszenzlöschende Wirkung wie die Metallatome im β -rhomboedrischen Bor. Kuhlmann [104] fand bei Raman-Messungen unter noch leistungsstärkerer Anregung ($P \approx 6W/mm^2$) ähnlich wie beim Borkarbid eine breite, weitgehend strukturlose Lumineszenz, die sich auch bis in den Anti-Stokes-Bereich erstreckte.

Die Ausdehnung der Lumineszenzstrahlung in den Anti-Stokes-Bereich, die bei entsprechender Leistungsdichte an allen lumineszierenden Proben festgestellt wurde, wird als Indiz dafür gewertet, daß an den optischen Übergängen weitgehend lokalisierte Zustände beteiligt sind. Die Abb. 6.5 soll das Prinzip verdeutlichen. Bei einer optischen Anregung aus delokalisierten Valenzbandzuständen in delokalisierte Leitungsbandzustände erfolgt die Thermalisierung der Löcher im Valenzband und der Elektronen im Leitungsband sehr schnell.

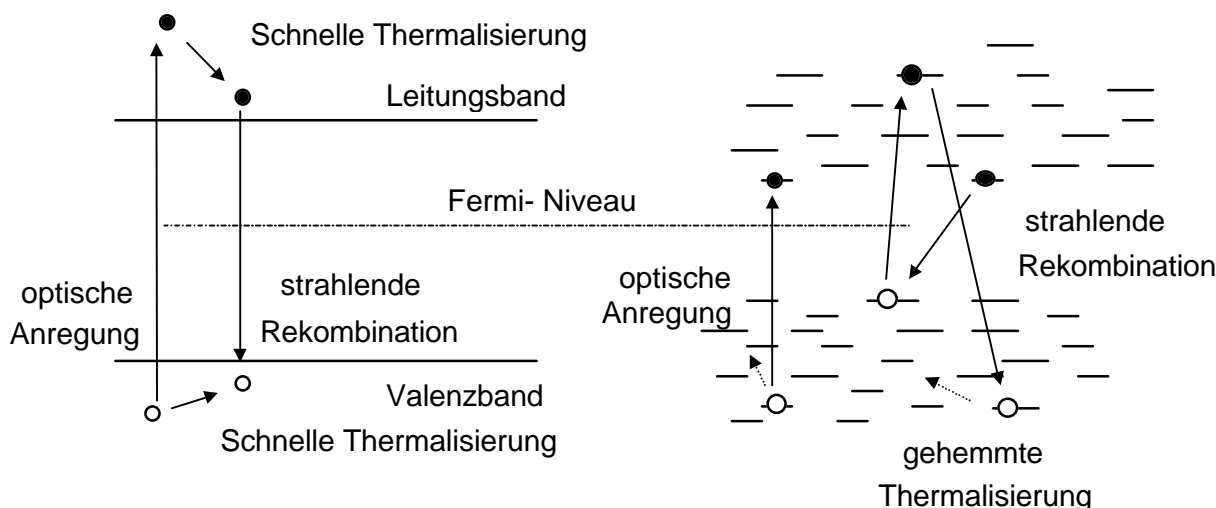


Abb. 6.5: Skizze zur Erklärung von Anti-Stokes-Lumineszenz (siehe Text). Links: Die schnelle Thermalisierung in delokalisierten Bandzuständen ermöglicht nur Stokes-Lumineszenz, Rechts: Die gehemmte Thermalisierung zwischen lokalisierten Zuständen erlaubt auch Anti-Stokes-Lumineszenz.

Die strahlende Rekombination erfolgt daher weitgehend nahe der Bandkante, also bei kleineren Energien als der Anregungsenergie. Sind die beteiligten elektronischen Zustände aber lokalisiert, so läuft die Thermalisierung langsamer ab (gehemmte Thermalisierung), und die Wahrscheinlichkeit für Übergänge aus besonders hoch angeregten Zustände in besonders tiefliegende unbesetzte Zustände (z.B. tiefliegende Trapzustände) wird größer. Bei hohen Anregungsdichten kann dies zu einer schwachen Lumineszenz oberhalb der Anregungsenergie führen.

Eine starke Elektron-Phonon-Kopplung der beteiligten elektronischen Zustände wäre ebenfalls als Ursache für die Anti-Stokes-Lumineszenz denkbar. Durch entsprechende Phononenabsorption wäre eine Lumineszenz oberhalb der Anregungsenergie möglich.

Gemäß den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurden weitere Photolumineszenzmessungen an reinem β -rhomboedrischen Bor bei Anregung mit der Laserdiode (Anregung über die Bandlücke) durchgeführt. Diese Photolumineszenz war am stärksten und konnte daher meßtechnisch am sichersten registriert werden. Zugleich bot die Anregung über die Bandlücke eine definiertere Ausgangssituation gegenüber einer Anregung innerhalb der Bandlücke.

6.4 Photolumineszenzspektrum des β -rhomboedrischen Bors

Wie die Voruntersuchungen zeigten, tritt am reinen β -rhomboedrischen Bor eine breite, weitgehend strukturlose Lumineszenz auf. Um Aufschlüsse über die spektrale Verteilung zu erhalten, war es nötig, das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern. Aus diesem Grunde wurden Langzeitmessungen durchgeführt, bei denen über etwa 10000...15000 Einzelinterferogramme gemittelt wurde. Anschließend wurde aus dem gemittelten Interferogramm das Spektrum errechnet. Längere Messungen erwiesen sich durch die eingeschränkte Stabilität der Stromversorgung für die Laserdiode (siehe Kapitel 5.1.3) sowie des gekühlten Detektors als ungeeignet.

Die Abb. 6.6 zeigt ein Langzeitspektrum zusammen mit einer Modellanpassung. Man erkennt, daß sich die spektrale Verteilung gut in drei verschiedene Gaußsche Glockenkurven auflösen läßt. Eine Gaußsche Spektralverteilung entspricht den Vorhersagen des *Franck-Condon-Modells* (Gl. 6.9) und deutet auf eine starke Elektron-Phonon-Kopplung der beteiligten elektronischen Zustände hin. Die sich aus der Modellanpassung ergebenden Parameter sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

Die Emissionsprozesse konnten bekannten Absorptionsprozessen zugeordnet werden. Dabei wurde entsprechend der Argumentation in Kapitel 6.3 angenommen, daß der starke Interbandübergang bei $E_{\text{photon}} \approx 1,5 \text{ eV}$ nur unwesentlich an der Lumineszenz beteiligt ist. Die Absorptionsprozesse bei 1,27 eV und 1,37 eV wurden bisher als indirekt erlaubte Übergänge mit Phononenabsorption bzw. -emission aus dem abgespaltenen Valenzband ins Leitungsband interpretiert. Wie bereits in Kapitel 3.3.2 erläutert wurde, kann aus lokalisierten Zuständen kein indirekter Übergang erfolgen, da keine Wellenvektor-Auswahlregeln gelten. Die Absorptionen werden daher jetzt als zwei nichtdirekte Übergänge interpretiert. Da indirekte und nichtdirekte Übergänge gleiches spektrales Verhalten zeigen, steht diese Interpretation im Einklang mit den gemessenen Absorptionsspektren und ihrer früheren formellen Auswertung (vergleiche auch Diskussion in Kapitel 8.2). In der Tab. 6.1 werden diese Absorptionsprozesse den zwei höherenergetischen Lumineszenzprozessen zugeordnet. Entsprechend den Überlegungen im Kapitel 3.4.2 wird der energetisch tiefere Zustand weitgehend besetzt sein, so daß die höherenergetische Photolumineszenz schwächer ausgeprägt sein sollte, wie die experimentellen

Tab. 6.1: Modellparameter des Franck-Condon-Modells (Gl. 6.9), aus der Modellanpassung an das Photolumineszenzspektrum des β -rh. Bors (Abb. 6.6) bestimmt, sowie Zuordnung zu bekannten Absorptionsprozessen (bei zwei Angaben: $E//c / E\perp c$) [83], daraus abgeleitete Phononfrequenz und Vergleich zu bekannten IR-aktiven Phononen [104].

Übergang Lfd. Nr.	Modellparameter			zugeordnete Absorption E^* [eV]	abgeleitete Modellgröße ν_{Phonon} [cm^{-1}]	gemessenes IR-Phonon ν_{Phonon} [cm^{-1}]
	E^*-2W [eV]	σ [meV]	I_{max} [rel. Einheit]			
1	0,816	124	0,03	1,15	371	358
2	1,054	186	0,15	1,27 / 1,23	1292 / 1587	1244
3	1,209	99,2	0,012	1,37 / 1,34	493 / 606	490

Ergebnisse in Abb. 6.6 auch zeigen. Der dritte Lumineszenzprozeß bei $\approx 0,816$ eV wird der bekannten Absorption bei 1,15 eV zugeordnet, die den Übergängen aus dem 6. Elektronen-Trap ins Leitungsband entspricht (siehe Kapitel 3.3.2).

Bei einer genaueren Betrachtung muß beachtet werden, daß in diesem Fall eine Überlagerung der Übergänge aus dem Grundzustand in den angeregten lokalisierten Zustand und in die Bandzustände auftritt. Da die kombinierte Zustandsdichte für die Übergänge in die Bandzustände deutlich größer ist als für den Übergang in den angeregten lokalisierten Zustand,

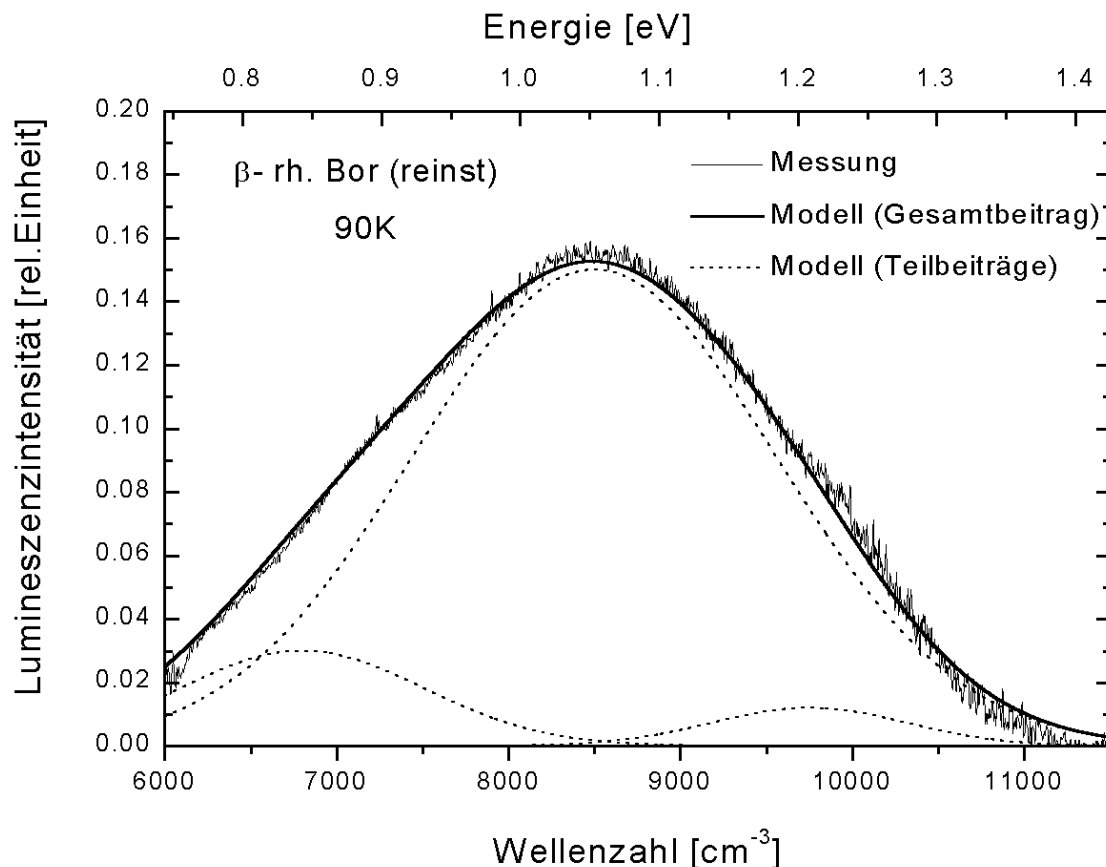


Abb. 6.6: Photolumineszenzspektrum von β -rhomboidischem Bor (Langzeitmessung über etwa 10 Stunden) bei Anregung mit der Laserdiode ($E_{\text{photon}} = 1,52$ eV; $P = 0,25$ W/mm²) im Vergleich zu einer Modellanpassung

ist der Bandabsorptionsprozeß dominierend. Experimentell läßt sich aus dem Anregungsspektrum die Lage des Absorptionsprozesses für die Anregung aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand bestimmen. Leider waren für diese Arbeit die experimentellen Voraussetzungen zur Aufnahme solcher Anregungsspektren nicht gegeben. Die Untersuchungen an zahlreichen amorphen und kristallinen Halbleitern [114] zeigten jedoch, daß das Maximum des Anregungsspektrums meist mit der Absorptionskante der Anregung in die Kontinuumszustände zusammenfällt. Aufgrund dieser Ergebnisse ist die oben gewählte Art der Zuordnung der Absorptionsprozesse gerechtfertigt.

Aus dieser Zuordnung der Lumineszenzprozesse zu bekannten Absorptionsprozessen ergibt sich die Stokes-Verschiebung $2W$ zwischen Absorption und Emission, mit deren Hilfe in Verbindung mit der Linienbreite σ über die Gl. 6.10 die Frequenz des beteiligten Phonons abgeschätzt werden kann. Die Absorptionsprozesse sind zum Teil anisotrop. Für die Absorptionsenergien $E_{\perp c}$ ergeben sich Phononenfrequenzen, die deutlich größer als die bekannten Phononenfrequenzen im β -rhomboedrischen Bor sind. Für $E_{//c}$ lassen sich hingegen die berechneten Phononenfrequenzen zwanglos bekannten IR-aktiven Phononen zuordnen (Tab. 6.1), wenn man berücksichtigt, daß durch die starke Linienbreite im Lumineszenzspektrum die errechneten Phononenfrequenzen mit einem Fehler von etwa 5 % behaftet sind.

Die besonders starke Lumineszenzbande ist offenbar mit einem Phonon sehr großer Frequenz verknüpft. Die einzige starke Phononenbande in diesem spektralen Bereich liegt bei $\approx 1244 \text{ cm}^{-1}$. Sie konnte zweifelsfrei einer Stretching-Mode des zentralen Boratoms auf der B15-Position zugeordnet werden [38]. Die nächsten Nachbarn der B15-Position sind die nur zu 74,5% besetzten B13-Positionen, das heißt, von den 6 B13-Positionen pro Elementarzelle sind statistisch 1,5 unbesetzt (siehe Kapitel 2.3). Der starke Photolumineszenzübergang kann daher sehr wahrscheinlich dem elektronischen Niveau einer vakanten B13-Position zugeordnet werden. Dieses Ergebnis unterstützt die im Kapitel 3.4.2 aufgestellte These, daß das abgespaltene Valenzband ein Störband ist, das vorrangig durch intrinsische Strukturstörungen gebildet wird.

6.5 Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz

Wie die Voruntersuchungen zeigten, war am reinen β -rhomboedrischen Bor bei Anregung mit der Laserdiode die Photolumineszenz nur bei 90 K, nicht aber bei 300 K beobachtbar. Das Temperaturverhalten der Lumineszenz wurde näher untersucht, und die Ergebnisse sind in diesem Kapitel zusammengefaßt.

Um den Einfluß einer zeitlichen Änderung der Lumineszenz auf die Meßergebnisse zu unterbinden (für Details siehe folgendes Kapitel), wurde die Laserdiode mindestens 30 Minuten vor der eigentlichen Messung eingeschaltet. Man konnte dadurch annähernd von einem stationären Zustand der Lumineszenz ausgehen.

Die Abb. 6.7 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Photolumineszenzspektren. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die spektrale Verteilung unabhängig von der Temperatur. Die Linienbreite, zumindest die der starken Lumineszenzbande, bleibt offenbar unverändert. Dies entspricht den theoretischen Erwartungen: Nimmt man die Frequenz des beteiligten Phonons für den starken Lumineszenzprozeß, die im letzten Kapitel ermittelt wurde, dann erwartet man nach Gl. 6.11,

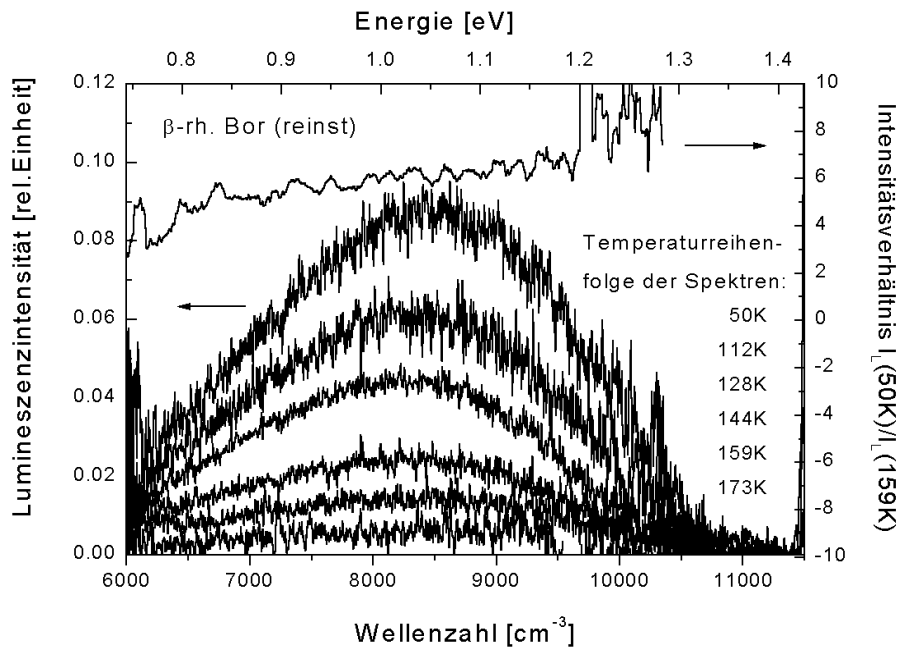


Abb. 6.7: Photolumineszenzspektren des reinen β -rhomboedrischen Bors bei Anregung mit der Laserdiode ($E_{\text{Photon}}=1,52 \text{ eV}$, $P=0,25 \text{ W/mm}^2$) bei verschiedenen Temperaturen (linke Achse) und Quotientenspektrum (geglättet) $I_L(50\text{K})/I_L(159\text{K})$ (rechte Achse).

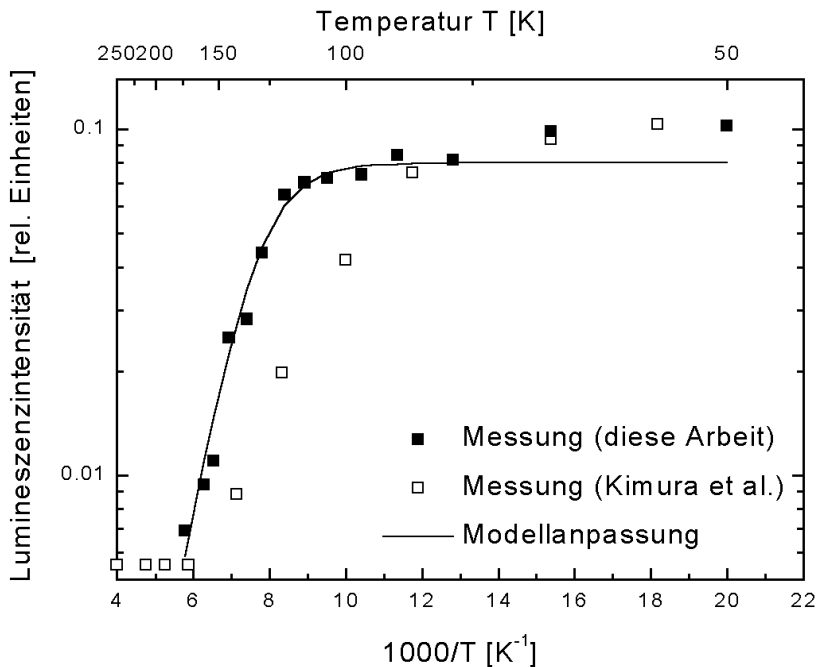


Abb. 6.8: Lumineszenzintensität des β -rhomboedrischen Bors bei Anregung mit der Laserdiode ($E_{\text{Photon}} = 1,52 \text{ eV}$, $P = 0,25\text{W/mm}^2$) gegenüber der reziproken Temperatur mit Modellanpassung für die Lumineszenzeffizienz und Vergleich zu Literaturdaten von Kimura et al. [120].

daß die Linienbreite bei 173 K nur um 0,004% gegenüber der Linienbreite bei 0 K abweicht. Im gemessenen Temperaturbereich ist also keine meßbare Änderung der Linienbreite zu erwarten.

Die gemessene Lumineszenzintensität (Maximum der breiten Lumineszenzbande) ist in der Abb. 6.8 gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Eine Anpassung der Gl. 6.13 an die Meßwerte ist ebenfalls eingetragen. Zum Vergleich wurden die Daten von Kimura et al. [120] aufgenommen, jedoch bei der Modellanpassung nicht berücksichtigt. Aus der Modellanpassung ergibt sich die Aktivierungsenergie für den strahlungslosen Übergang zu $E_0 = 120$ meV und das Verhältnis der strahlungslosen Übergangsrate zur strahlenden Übergangsrate für den Grenzfall hoher Temperaturen zu $P_0/P_L = 40000$. Bei höheren Temperaturen ist daher keine meßbare Lumineszenz mehr zu erwarten. Für 300 K errechnet sich aus diesem Modell eine Effizienz der Lumineszenz (Verhältnis der Rate strahlender Übergänge zur Gesamtübergangsrate) von $\eta = 2,6 \cdot 10^{-3}$.

6.6 Ermüdung und Erholung der Photolumineszenz

Wie sich bereits bei den Voruntersuchungen herausstellte, nimmt die Photolumineszenz des reinen β -rhomboedrischen Bors bei gleichbleibender Anregungsintensität mit der Zeit ab. Dieses Zeitverhalten wurde näher untersucht, und die Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Durch die Fourierspektroskopie war es möglich, in einer relativ kurzen Zeit (etwa 100 s) ein Lumineszenzspektrum über den gesamten meßbaren Spektralbereich aufzunehmen. Dies ermöglichte die Messung einer Zeitfolge von Lumineszenzspektren.

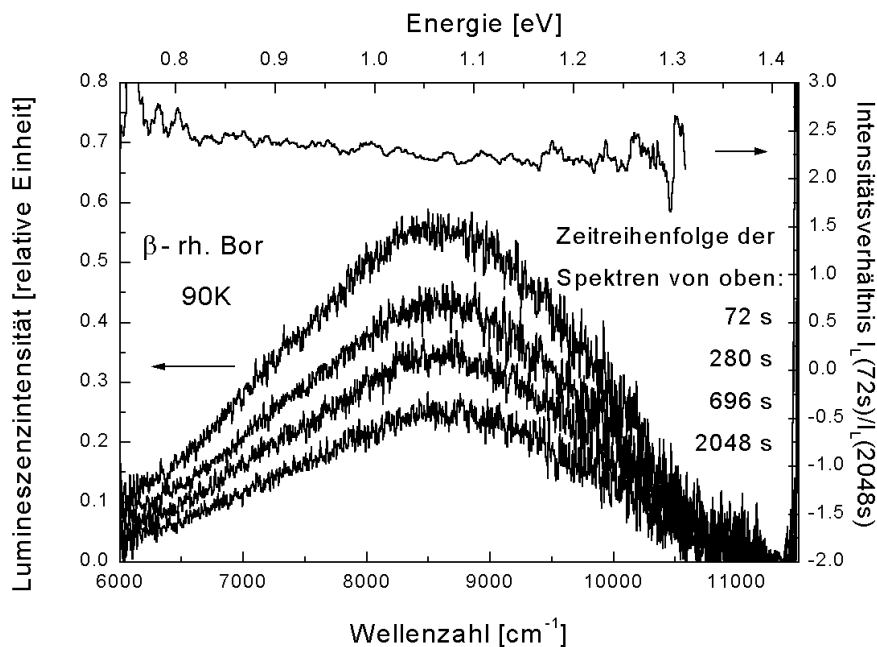


Abb. 6.9: Photolumineszenz am β -rhomboedrischen Bor bei Anregung mit der Laserdiode ($E_{\text{Photon}}=1,52$ eV, $P=0,25$ W/mm²) für verschiedene Zeiten seit Beginn der Laseranregung (linke Achse) und Quotientenspektrum (geglättet) $I_L(72s)/I_L(2048s)$ (rechte Achse).

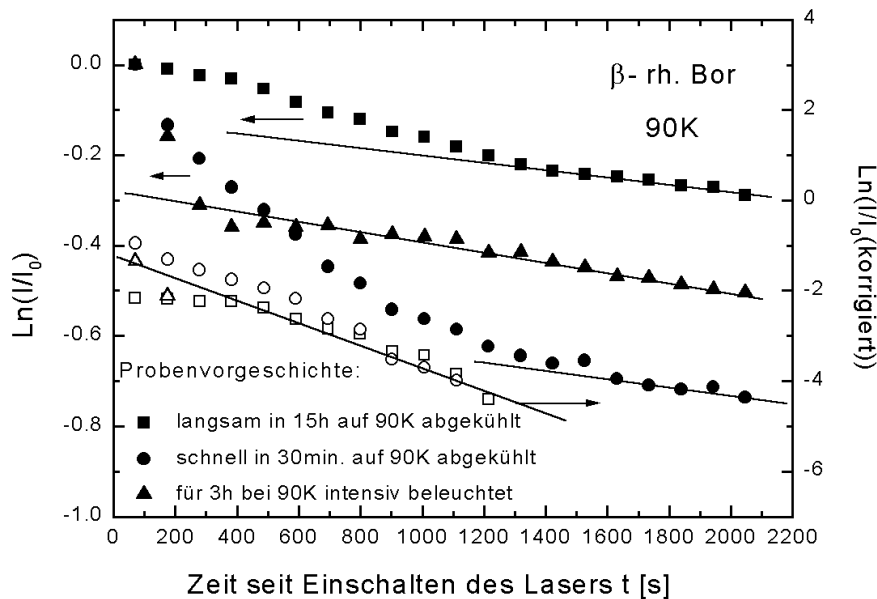


Abb. 6.10: Logarithmus der Lumineszenzintensität (normiert auf Anfangswert) gegenüber der Zeit seit Einschalten der Laserdiode für verschiedene Vorbehandlungen der Probe; Die schwarzen Symbole sind die gemessenen Werte, die offenen Symbole sind um den langsameren Prozeß korrigiert; für die den Geraden entsprechenden Relaxationszeiten siehe Tab. 6.2.

Um den Einfluß der sich zeitlich schwach ändernden Anregungsintensität zu kompensieren, wurde die optische Leistung der Laserdiode über die integrierte Monitordiode aufgezeichnet und anschließend die Lumineszenzspektren auf die gemessene Laserleistung normiert. Als alternative Korrekturmöglichkeit wurde ursprünglich auch die Normierung auf die Stärke des Rayleigh-Signals gesehen. Doch die Stärke der Rayleigh-Streuung erwies sich als sehr sensibel auf Adsorbatschichten an der Probenoberfläche, die sich bei den tiefen Temperaturen und einem Druck im Kryostaten von $p \approx 10^{-6}$ mbar nicht völlig vermeiden ließen. Die Stärke der Rayleigh-Streuung war damit keine geeignete Normierungsgröße.

Die Abb. 6.9 zeigt eine zeitliche Folge von Lumineszenzspektren. Man erkennt die Abnahme der Lumineszenzintensität mit der Zeit nach Einschalten der Laserdiode. Ähnlich wie bei den temperaturabhängigen Messungen ist die spektrale Verteilung im Rahmen der Meßgenauigkeit auch unabhängig von der Zeit.

In der Abb. 6.10 ist der Logarithmus der Lumineszenzintensität (normiert auf Anfangswert) gegen die Zeit aufgetragen. Die Punkte entsprechen Mittelwerten aus einer größeren Anzahl von Meßreihen (3-6 Einzelmessungen). Das Zeitverhalten der Ermüdung wurde nach drei verschiedenen Vorbehandlungen der Probe untersucht:

Tab. 6.2: Ermittelte Relaxationszeiten der Ermüdung der Photolumineszenz am β -rhomboedrischen Bor bei 90K (siehe auch Abb. 6.10 und Text)

Probenvorbehandlung	langsamer Prozeß: τ_1 [Min.]	schneller Prozeß: τ_2 [Min.] (gemittelt)
langsam abgekühlt	202,8	6,67
schnell abgekühlt	132,9	
intensiv beleuchtet	164,0	—

- a) Die Probe wurde im Dunkeln von Zimmertemperatur langsam über 15 Stunden auf 90K abgekühlt. Es wurde angenommen, daß die Probe sich dann weitgehend im thermischen Gleichgewicht befand.
- b) Die Probe wurde im Dunkeln von Zimmertemperatur schnell innerhalb 30 Minuten auf 90K abgekühlt und anschließend gemessen. Die Probentemperatur hatte sich nach dieser Zeit zwar weitgehend auf 90K stabilisiert, die elektronische Verteilung war aber möglicherweise noch im thermischen Nichtgleichgewicht („eingefrorener“ Nichtgleichgewichtszustand).
- c) Die Probe wurde bei 90K über 3 Stunden mit einer Xenonlampe (150W) über eine Kondensorlinse aus Glas intensiv beleuchtet. Die Zeitdauer zwischen Ausschalten der Xenonlampe und dem Beginn der Photolumineszenzmessung betrug etwa 1 Minute.

Wie in der Abb. 6.10 zu erkennen ist, wird das zeitliche Verhalten der Ermüdung der Photolumineszenz durch die Vorbehandlung der Probe beeinflusst. Offenbar treten mindestens zwei Prozesse unterschiedlicher Relaxationszeit auf. Die ermittelten Relaxationszeiten sind in Tab. 6.2 aufgeführt. In allen drei Fällen findet man einen langsamen Ermüdungsprozeß, der durch eine Relaxationszeit von $\tau \approx 160...200$ min. charakterisiert ist. Die Streuung liegt innerhalb der statistischen Fehlerbreite der Meßwerte, so daß angenommen werden kann, daß der langsame Prozeß unabhängig von der Probenvorbehandlung auftritt. Die ermittelten Zerfallsgeraden für den langsamen Prozeß wurden zu kleineren Zeiten extrapoliert und die Meßwerte bezüglich dieses langsamen Prozesses korrigiert. Die korrigierten Werte zeigen, daß der schnellere Prozeß unabhängig von der Probenvorbehandlung annähernd die Relaxationszeit von ≈ 6 min. hat. Die Vorbehandlung ändert offenbar nur das Verhältnis beider Prozesse zueinander.

Die Größe der Relaxationszeiten zeigt, daß selbst nach einer Anregungsdauer von mehreren Stunden sich noch kein stationäres Gleichgewicht eingestellt hat. Um für die temperaturabhängigen Messungen im Kapitel 6.5 einen definierten und reproduzierbaren Zustand zu erhalten, wurden die Proben 30 Minuten mit der Laserdiode beleuchtet, bevor die eigentliche Messung begann. Dadurch sollte der zeitliche Einfluß auf die Lumineszenzintensität unterbunden werden. Ähnliche zeitliche Relaxationsprozesse bei Beleuchtung mit der Laserdiode sind auch in der Photoleitung beobachtet worden (siehe Kapitel 7.5).

Offenbar führt die Beleuchtung der Probe mit der Laserdiode zu einem thermischen Nichtgleichgewichtszustand, der die Photolumineszenz schwächt. Vermutlich wird das Energieniveau, in das die strahlende Rekombination erfolgt, zunehmend aufgefüllt und die Übergangswahrscheinlichkeit für den Lumineszenzprozeß damit verringert. Es wurde daher als nächstes der Frage nachgegangen, wie die Probe sich von diesem Nichtgleichgewichtszustand erholt, wenn die Anregung durch die Laserdiode beendet wird. Zu diesem Zweck wurde die Probe für 30 Minuten mit der Laserdiode beleuchtet, um einen ausreichend veränderten definierten Nichtgleichgewichtszustand zu erreichen. Anschließend wurde die Beleuchtung der Probe für eine definierte Zeit unterbrochen, dann die Laserdiode wieder eingeschaltet und die Stärke der Photolumineszenz gemessen.

Die Abb. 6.11 zeigt die gemessene Lumineszenzintensität nach der Dunkelphase normiert auf die Intensität vor der Dunkelphase in Abhängigkeit von der Länge der Dunkelphase. Der Verlauf der Punkte konnte gut durch die halbempirische Beziehung:

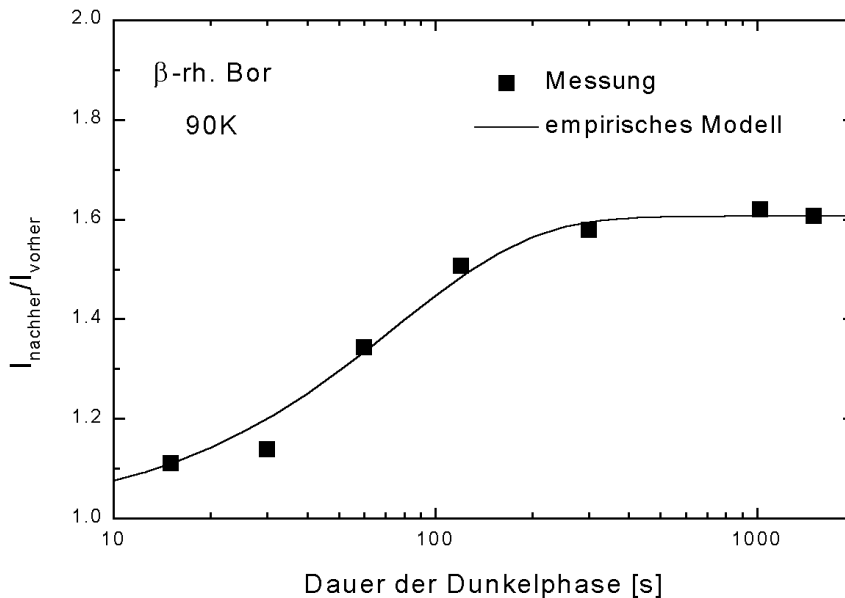


Abb. 6.11: Änderung der Photolumineszenzintensität nach einer Dunkelphase in Abhängigkeit von der Länge der Dunkelphase

Gl. 6.16
$$\frac{I_{\text{nachher}}}{I_{\text{vorher}}} = S - (S - 1)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

beschrieben werden, wobei $S = 1,6$ der sich einstellende Sättigungswert des Intensitätsverhältnisses ist. Als Relaxationszeit ergab sich aus der Anpassung $\tau = 75$ s.

Nach einer Dunkelphase von etwa 3 Minuten ist die Intensität um den Faktor 1,6 angewachsen. Dies entspricht etwa dem Intensitätsverlust, der bei einer halbstündigen Bestrahlung einer zuvor intensiv beleuchteten Probe (siehe Abb. 6.10) auftritt. Eine längere Dunkelphase bringt offenbar keine weitere Erholung oder nur eine solche mit extrem großer, hier nicht auflösbarer Relaxationszeit.

Bei Proben, die schnell von Zimmertemperatur abgekühlt wurden, trat während einer halbstündigen Bestrahlung mit der Laserdiode eine Abnahme der Intensität auf den Faktor 0,47 auf (Abb. 6.10). Es sollte daher möglich sein, durch Erwärmen der Probe eine weitere Erholung der Lumineszenz zu bewirken. Um diese zu untersuchen, wurde die Probe zunächst bei 90 K während 30 Minuten mit der Laserdiode beleuchtet, um einen definierten Nichtgleichgewichtszustand zu erhalten. Anschließend wurde die Probe im Dunkeln auf eine bestimmte Temperatur erwärmt und für etwa 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde die Probe schnell auf 90 K abgekühlt und die Photolumineszenzintensität gemessen. Die Abb. 6.12 zeigt das Verhältnis der Lumineszenzintensität nach der Erwärmung zu der Intensität vor der Erwärmung in Abhängigkeit von der Temperatur, auf die sie erwärmt wurde.

Man erkennt, daß ein Ausheizen bis etwa 130 K die Lumineszenzintensität um den Faktor $\approx 1,6 \dots 1,7$ erhöht. Dies entspricht dem zeitlichen Relaxationsprozeß, der nach etwa 3 Minuten abgeschlossen ist (siehe Abb. 6.11). Ein Einfluß der Temperatur ist hier also noch nicht feststellbar. Bei Erwärmungen oberhalb 130 K kommt es aber zu einer deutlicheren Intensitätssteigerung, die bei ≈ 200 K ihr Maximum erreicht. Oberhalb 200K nimmt diese

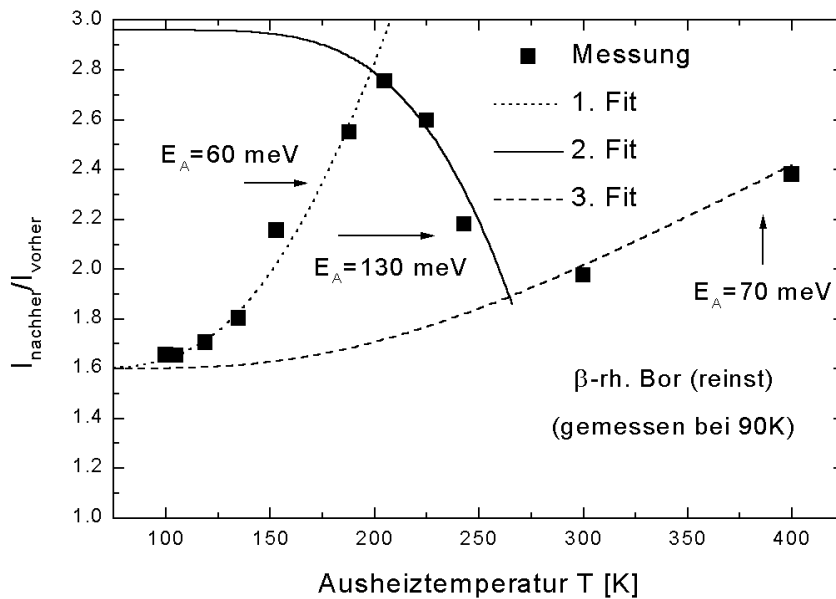


Abb. 6.12: Photolumineszenzintensität bei 90K nach einer Ausheizphase ohne Beleuchtung normiert auf die Intensität vor der Ausheizphase in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur, Erklärung zu den Anpasskurven siehe Text

Wirkung des Ausheizens auf die Lumineszenzintensität wieder ab.

Qualitativ könnte man das Verhalten damit erklären, das zwischen 130 K und 200 K ein thermisch aktiviertes Entleeren der durch die Laseranregung besetzten Zustände erfolgt. Man sollte dann eine thermisch aktivierte Steigerung der Lumineszenz gemäß:

$$\text{Gl. 6.17} \quad \frac{I_{\text{nachher}}}{I_{\text{vorher}}} \propto \frac{N_0 - \left(n_0 - n_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \right)}{N_0 - n_0} = 1 + \frac{n_0}{N_0 - n_0} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

erwarten. Dabei ist $n_0/(N_0-n_0)$ das Verhältnis aus der Dichte der besetzten Zustände zur Dichte der unbesetzten Zustände (vor dem Ausheizen), in die die Elektronen während der Photolumineszenz strahlend rekombinieren. E_A ist eine Aktivierungsenergie für den Ausheizvorgang. Eine Anpassung der Gl. 6.17 an die Meßwerte ist in Abb. 6.12 dargestellt (1. Fit) und die ermittelten Modellparameter sind in Tab. 6.3 zu finden.

Bei höheren Temperaturen tritt wiederum eine thermisch bedingte Besetzung der Zustände auf, die während und nach schnellem Abkühlen bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt und die Lumineszenz wiederum mindert. Damit wäre die Ausbildung eines Maximums in der Ausheizkurve qualitativ erklärbar. Da jedoch bei noch höheren Ausheiztemperaturen die

Tab. 6.3: Modellparameter zur Beschreibung des Ausheizverhaltens, siehe Abb. 6.12 und Text

Anpassung	$n_0/(N_0-n_0)$	$N_0/(N_0-n_0)$	$N_{\text{Trap}}/(N_0-n_0)$	E_A [meV]	Bemerkung
1. Anpassung	25	–	–	60	Gl. 6.17
2. Anpassung	–	1,85	200	130	Gl. 6.18
3. Anpassung	3,9	–	–	70	Gl. 6.17

Lumineszenzintensität wieder zunimmt, wird angenommen, daß die Wiederbesetzung nicht durch Elektronen aus dem Valenzband erfolgt (dies sollte sich auch zu höheren Temperaturen hin fortsetzen), sondern die Elektronen aus einer thermisch aktivierten Entleerung höher liegender besetzter Trap-Zustände kommen. Nach der Entleerung dieser Trap-Zustände setzt sich die thermische Entleerung des für die Lumineszenz verantwortlichen Zustandes fort. Für die qualitative Überprüfung sei nur der Prozeß der thermisch aktivierten Auffüllung betrachtet. Hiernach müßte sich das Verhältnis der Lumineszenzintensitäten gemäß:

$$\text{Gl. 6.18} \quad \frac{I_{\text{nacher}}}{I_{\text{vorher}}} \propto \frac{N_0 - N_{\text{Trap}}^- \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)}{N_0 - n_0} = \frac{n_0}{N_0 - n_0} - \frac{N_{\text{Trap}}^-}{N_0 - n_0} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right),$$

verhalten, wobei N_{Trap}^- die Dichte der besetzten Trap-Zustände ist. Wie in der Abb. 6.12 (2. Fit) zu erkennen ist, kann das Verhalten zwischen 200 K und 250 K qualitativ mit diesem einfachen Modell erklärt werden.

Die starke Lumineszenzsteigerung bei einer Erwärmung auf 200 K könnte aber auch eine andere Ursache haben. Aus den Lumineszenzspektren ist bekannt, daß die an der Lumineszenz beteiligten Zustände einer starken Elektron-Phonon-Kopplung unterliegen. Eine starke Elektron-Phonon-Kopplung bewirkt eine temperaturabhängige Verschiebung der Energieniveaus, bedingt durch die thermische Ausdehnung des Gitters. In bezug auf die offenbar sehr große Dichte an Zuständen in der verbotenen Zone ist es daher möglich, daß es bei 200 K zu einer Entartung verschiedener elektronischer Zustände kommt, die eine schnellere Entleerung der Zustände ermöglicht. Für diese Erklärung spricht die Tatsache, daß bei ≈ 220 K ein Maximum der inneren Reibung gefunden wurde [125], das auf entsprechende Gitterrelaxationen bei dieser Temperatur hindeutet. Unter der Annahme, daß nur unter- und oberhalb von 200 K die Entleerung der Zustände thermisch aktiviert erfolgt, wurde eine weitere Anpassung der Gl. 6.17 an die Meßwerte durchgeführt und in die Abb. 6.12 mit aufgenommen (3. Fit).

Es wurde vermutet, daß eine Erholung der Lumineszenzfähigkeit der Probe auch durch Beleuchtung mit langwelligem Licht möglich ist – die besetzten Zustände also optisch entleert werden können. Um dies zu prüfen, wurde die Probe zunächst wieder intensiv mit der Laserdiode bestrahlt, um einen definierten Nichtgleichgewichtszustand zu erhalten. Anschließend wurde die Probe bis zu 10 Stunden mit einer Wolframlampe (150W) und vorgeschaltetem Si-Filter beleuchtet. Das Si-Filter wirkt als Kantenfilter und läßt nur Licht mit Photonenergien $< 1,2$ eV passieren. Dadurch sollte eine Interbandanregung an der Probe vermieden werden, während das vom Filter durchgelassene langwellige Licht die optische Entleerung der im Nichtgleichgewichtszustand besetzten Zustände ermöglicht. Nach der Beleuchtungsphase wurde wieder die durch die Laserdiode angeregte Photolumineszenz gemessen. Die beobachtete Intensitätssteigerung betrug aber nur etwa 1,6...1,7. Dies entspricht etwa der durch zeitliche Relaxation in einer Dunkelphase auftretenden Intensitätssteigerung (Abb. 6.11), so daß keine meßbare Entleerung der Zustände durch optische Anregung nachgewiesen werden konnte.