

# 7 Interband-Photoleitung am $\beta$ -rhomboedriscen Bor

## 7.1 Vorbemerkungen

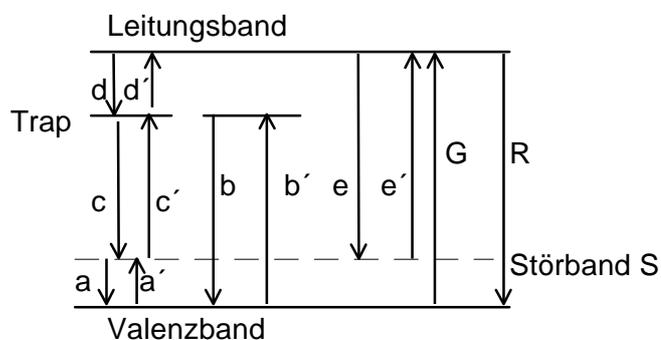
Die Lumineszenzmessungen am  $\beta$ -rhomboedriscen Bor, welche im vorangegangenen Kapitel vorgestellt wurden, gaben einen Einblick in den Mechanismus der strahlenden Rekombination. Die Messung der Photoleitung bei einer vergleichbaren Interbandanregung mit der Laserdiode soll weitere Informationen über den Rekombinationsweg und die Verteilung der Ladungsträger im Energiebandschema unter dem Einfluß einer intensiven optischen Anregung liefern. Dabei geht es hier nicht wie in früheren Untersuchungen [126] um die spektrale Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit, sondern um deren zeitliches Verhalten unmittelbar nach Beginn einer intensiven optischen Interbandanregung mit einer definierten Energie sowie die Temperaturabhängigkeit der stationären Photoleitung.

## 7.2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen zur Theorie der Photoleitung skizziert. Im Mittelpunkt stehen Überlegungen zur Ladungsträgerstatistik unter dem Einfluß der optischen Generation von Ladungsträgern. Anhand des konkreten Energiebandschemas des  $\beta$ -rhomboedriscen Bors werden die für die Auswertung und Interpretation der Meßergebnisse erforderlichen Zusammenhänge erarbeitet. Ein umfassender Überblick über die theoretische Interpretation von Photoleitungsmessungen ist unter anderem in [127, 128] gegeben.

Unter Photoleitung versteht man die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma$  eines Materials bei Beleuchtung. Die Ursache für die Änderung der Leitfähigkeit besteht in einer optischen Generation von Ladungsträgern  $n_{opt}$ , die zu einer Änderung der Gesamtladungsträgerdichte um  $\Delta n$  führt.

Für die Diskussion der Ladungsträgerstatistik unter dem Einfluß einer optischen Generation von Ladungsträgern wird das Energiebandschema des  $\beta$ -rhomboedriscen Bors zugrunde gelegt (Abb. 7.1), wobei zur Vereinfachung nur das leitungsbandnächste Trap in der verbotenen Zone berücksichtigt wird. Aufgrund vieler Untersuchungen ist bekannt, daß dieses Trap eine gegenüber den anderen Traps dominierende Rolle bei den photoelektrischen Effekten spielt. Das Störband oberhalb des Valenzbandes (bisher meistens als „oberes Valenzband“ bezeichnet) wird hier in einer einfacheren Modellbetrachtung als diskretes Energieniveau mit der Dichte  $N_S$  angesehen. Dieses Störband wird zunächst im Grundzustand als voll besetzt



**Abb. 7.1:** Vereinfachtes Energiebandschema des  $\beta$ -rhomboedriscen Bors mit den Bezeichnungen prinzipiell möglicher Übergangsraten

angenommen. Da  $\beta$ -rhomboedrisches Bor selbst bei hohen Temperaturen ( $\approx 700$  K) ein p-Leiter ist, wird angenommen, daß der Beitrag der Löcher zum Ladungstransport größer als der der Elektronen ist. Die Photoleitfähigkeit wird entsprechend den Löchern im Valenzband zugeschrieben. Im folgenden werden daher die Betrachtungen zunächst auf das Valenzband beschränkt. Eine Übertragung der Überlegungen auf Elektronen im Leitungsband ist jedoch prinzipiell analog möglich.

Grundsätzlich muß bei einer thermisch oder optisch generierten Umbesetzung von Ladungen die Ladungsneutralität erhalten bleiben. Die durch Generation erzeugte Konzentration von Löchern im Valenzband  $p$  und von positiv ionisierten Störzuständen  $N_s^+$  muß also gleich der Konzentration von Elektronen im Leitungsband  $n$  und von negativ geladenen Traps  $N_{\text{Trap}}^-$  sein:

$$\text{Gl. 7.1} \quad p + N_s^+ = n + N_{\text{Trap}}^-$$

Wegen der Kontinuitätsbeziehung für die Ladungsträger ist eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration nur in Verbindung mit entsprechenden Generations- und Rekombinationsprozessen möglich. Für die Löcher im Valenzband ergibt sich damit folgende Ratengleichung:

$$\text{Gl. 7.2} \quad \frac{dp}{dt} = G - R - a + a' - b + b'$$

(Die Bezeichnungen der einzelnen Übergangsraten sind in der Abb. 7.1 erklärt)

Die Generations-/ Rekombinationsraten sind dabei jeweils die Summe aus der thermischen und optischen Generations- / Rekombinationsrate. Die Gl. 7.1 und Gl. 7.2 führen auf ein kompliziertes System aus Differentialgleichungen, das nur numerisch gelöst werden kann. Für eine quantitative Abschätzung in allgemeiner Form sind daher weitere Näherungsannahmen erforderlich.

Zunächst werden einige Zusammenhänge im thermischen Gleichgewicht untersucht. Dort ist die Löcherdichte  $p$  im Valenzband durch das Integral über das Produkt aus der Verteilungsfunktion (Fermi-Funktion) und der Zustandsdichte  $D(E)dE$  gegeben:

$$\text{Gl. 7.3} \quad p = \int_{-\infty}^{E_V} D(E) \left( 1 - \left( \exp\left( \frac{E_V - E_F}{k_B T} \right) + 1 \right)^{-1} \right) dE.$$

Unter der Annahme parabolischer Bänder kann die Zustandsdichte explizit angegeben werden. Beschränkt man sich zusätzlich auf ein nichtentartetes Elektronengas im Valenzband, kann die Fermi-Verteilung durch die Boltzmann-Verteilung angenähert werden, und man erhält aus Gl. 7.3:

$$\text{Gl. 7.4} \quad p = 2 \left( \frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left( \frac{E_V - E_F}{k_B T} \right) = N_V \exp\left( \frac{E_V - E_F}{k_B T} \right),$$

mit  $m_v^*$ : Effektive Masse der Löcher im Valenzband. Die Dichte der positiv ionisierten Störniveaus  $N_s^+$  wird ebenfalls durch die Fermistatistik über die Beziehung:

**Gl. 7.5**

$$N_S^+ = \frac{N_S}{\exp\left(\frac{E_F - E_S}{k_B T}\right) + 1}$$

beschrieben, wobei  $N_S$  die Gesamtdichte der Störniveaus bedeutet. Aus Gl. 7.4 und Gl. 7.5 folgt für das Verhältnis der Löcherdichte im Valenzband  $p$  zur Dichte der unbesetzten Störzustände:

**Gl. 7.6**

$$\frac{p}{N_S^+} = \frac{N_V}{N_S} \left( \exp\left(\frac{E_V - E_S}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) \right) \approx \begin{cases} \frac{N_V}{N_S} \exp\left(\frac{E_V - E_S}{k_B T}\right); E_F > E_S \\ \frac{2N_V}{N_S} \exp\left(\frac{E_V - E_S}{k_B T}\right); E_F \approx E_S \end{cases}$$

Eine analoge Beziehung ergibt sich für das Verhältnis zwischen Elektronenkonzentration im Leitungsband  $n$  zur Dichte der besetzten Trap-Niveaus  $N_{\text{Trap}}$ :

**Gl. 7.7**

$$\frac{n}{N_{\text{Trap}}^-} = \frac{N_L}{N_{\text{Trap}}} \left( \exp\left(-\frac{E_L - E_{\text{Trap}}}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right) \right) \approx \begin{cases} \frac{N_L}{N_{\text{Trap}}} \exp\left(-\frac{E_L - E_{\text{Trap}}}{k_B T}\right); E_F < E_{\text{Trap}} \\ \frac{2N_L}{N_{\text{Trap}}} \exp\left(-\frac{E_L - E_{\text{Trap}}}{k_B T}\right); E_F \approx E_{\text{Trap}} \end{cases}$$

Die Energie  $E_F$  in Gl. 7.6 und Gl. 7.7 entspricht im thermischen Gleichgewicht der Fermi-Energie, im thermischen Nichtgleichgewicht infolge optischer Anregung hingegen einer Quasifermi-Energie. Im realen  $\beta$ -rhomboedrischen Bor sind nicht alle Störniveaus besetzt (im Gegensatz zur eingangs gemachten Annahme), so daß im thermischen Gleichgewicht bei nicht zu hohen Temperaturen  $E_F \approx E_S$  gilt. Da die Dichte an Störniveaus und Trap-Niveaus sehr groß ist, ist die Situation  $E_F < E_S$  bzw.  $E_F > E_{\text{Trap}}$  nur bei sehr hohen Anregungsdichten und sehr niedrigen Temperaturen zu erwarten und wird daher hier ausgeschlossen.

Für die Beschreibung der Löcherkonzentration  $p$  im Valenzband bei optischer Anregung werden die folgenden Annahmen gemacht:

- Störniveau und Valenzband, sowie Trap-Niveau und Leitungsband stehen bei optischer Anregung jeweils im quasithermischen Gleichgewicht, das heißt Gl. 7.6 und Gl. 7.7 sind unter Verwendung eines Quasifermi-Niveaus gültig. Es wird angenommen, daß die Zeit für die Einstellung dieses quasithermischen Gleichgewichtes so klein ist, daß sie vernachlässigt werden kann.
- Gemäß Gl. 7.6 und Gl. 7.7 ist die Löcherkonzentration  $p$  im Valenzband und die Elektronenkonzentration  $n$  im Leitungsband gering gegenüber der Konzentration an geladenen Trap-Niveaus  $N_{\text{Trap}}$  und Störniveaus  $N_S^+$ . Die Neutralitätsbedingung (Gl. 7.1) reduziert sich daher auf:

**Gl. 7.8**  $N_S^+ \approx N_{Trap}^-$

- Die optische Generationsrate wird als dominierend gegenüber der thermischen Generationsrate angesehen:  $G = G_{th} + G_{opt} \approx G_{opt}$ .

Für die Löcher im Valenzband sind prinzipiell vier alternative Rekombinationswege möglich (siehe Abb. 7.1):

- Die Rekombination aus dem Valenzband in das Leitungsband mit der Rekombinationsrate  $R$
- Die Rekombination aus dem Valenzband in ein negativ geladenes Trap-Niveau mit der Rekombinationsrate  $b$
- Die Rekombination über das Störniveau in das Leitungsband mit der Rekombinationsrate  $e$
- Die Rekombination über das Störniveau in ein negativ geladenes Trap-Niveau mit der Rekombinationsrate  $c$ .

Die Ratengleichung (Gl. 7.2) für den Fall a) lautet:

**Gl. 7.9** 
$$\frac{dp}{dt} = G - R = G - C_R p n = G - p^2 \frac{N_S}{N_V} \frac{N_L}{N_{Trap}} \exp\left(-\frac{E_V - E_S + (E_L - E_{Trap})}{k_B T}\right).$$

Dabei ist  $C_R$  ein Rekombinationskoeffizient, der formell die Rekombinationswahrscheinlichkeit beschreibt. Die vereinfachte Neutralitätsbedingung (Gl. 7.8) sowie die Gl. 7.6 und Gl. 7.7 wurden hierbei bereits als Randbedingungen berücksichtigt. Für die anderen Rekombinationswege lassen sich analoge Gleichungen aufstellen. Die Lösungen der Differentialgleichungen haben für alle Rekombinationswege die Gestalt:

**Gl. 7.10** 
$$p(t) = p_{\max} \cdot \frac{\exp\left(\frac{t - t_0}{\tau}\right) - 1}{\exp\left(\frac{t - t_0}{\tau}\right) + 1}.$$

$t_0$  beschreibt die Anfangsbedingung,  $p_{\max}$  die sich einstellende stationäre Löcherkonzentration und  $\tau$  die Relaxationszeit. Je nach dominierendem Rekombinationsweg sind die Größen  $p_{\max}$  und  $\tau$  durch die folgenden Beziehungen gegeben:

**Fall a):**

**Gl. 7.11** 
$$p_{\max} = \sqrt{\frac{G_{opt}}{C_R} \frac{N_V}{N_S} \frac{N_{Trap}}{N_L}} \exp\left(-\frac{(E_S - E_V) - (E_L - E_{Trap})}{2k_B T}\right)$$

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{4G_{opt} C_R \frac{N_S}{N_V} \frac{N_L}{N_{Trap}}} \exp\left(-\frac{(E_L - E_{Trap}) - (E_S - E_V)}{2k_B T}\right)$$

**Fall b):**

$$\text{Gl. 7.12} \quad p_{\max} = \sqrt{\frac{G_{opt}}{C_b} \frac{N_V}{N_S}} \exp\left(-\frac{E_S - E_V}{2k_B T}\right)$$

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{4G_{opt} C_b} \frac{N_S}{N_V} \exp\left(\frac{E_S - E_V}{2k_B T}\right)$$

**Fall c):**

$$\text{Gl. 7.13} \quad p_{\max} = \frac{N_V}{N_S} \sqrt{\frac{G_{opt}}{C_e} \frac{N_T}{N_L}} \exp\left(\frac{E_L - E_{Trap}}{2k_B T} - \frac{E_S - E_V}{k_B T}\right)$$

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{4G_{opt} C_e} \frac{N_L}{N_T} \exp\left(-\frac{E_L - E_{Trap}}{2k_B T}\right)$$

**Fall d):**

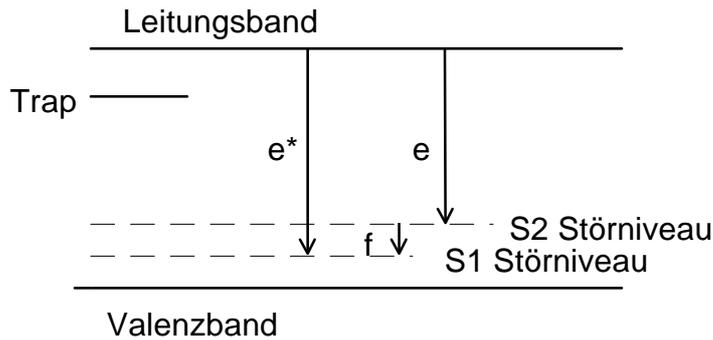
$$\text{Gl. 7.14} \quad p_{\max} = \frac{N_V}{N_S} \sqrt{\frac{G_{opt}}{C_c}} \exp\left(-\frac{E_S - E_V}{k_B T}\right)$$

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{4G_{opt} C_c}$$

Das wesentliche Ergebnis dieser Berechnungen besteht darin, daß die charakteristischen Größen der Photoleitung:  $p_{\max}$  (proportional zur sich einstellenden stationären Photoleitung) und die Relaxationszeit  $\tau$  je nach Rekombinationspfad ein unterschiedliches Temperaturverhalten zeigen. Aus dem Temperaturgang dieser Größen kann daher auf den dominierenden Rekombinationspfad geschlossen werden.

Die obigen Berechnungen zeigen, daß die Löcherkonzentration im Valenzband bei Photoleitung thermisch aktiviert ist. Bei sehr tiefen Temperaturen wird daher die Löcherkonzentration im Valenzband vernachlässigbar gering sein. Die Photoleitfähigkeit ist dann vorrangig durch Transportvorgänge im Störband geprägt. Im folgenden wird daher versucht, die zeitliche Änderung der Ladungsträgerkonzentration im Störband nach Einschalten der Beleuchtung qualitativ abzuschätzen. Hierfür ist es erforderlich, das bekannte Energiebandschema des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors im Bereich des Störbandes zu verfeinern. Eine ausführliche Begründung dieser Änderungen am Energiebandschema im Zusammenhang mit weiteren experimentellen Ergebnissen erfolgt im Kap.8.

Zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse werden im Gegensatz zur Abb. 7.1 zwei Störniveaus  $S_1$  und  $S_2$  angenommen (siehe Abb. 7.2).  $S_1$  ist dabei vollständig besetzt und  $S_2$  bei tiefen Temperaturen zunächst unbesetzt. Durch optische Generation werden Ladungsträger aus dem Störniveau  $S_1$  in das Leitungsband angeregt. Die Rekombination der Ladungsträger erfolgt über das Leitungsband in beide Störniveaus  $S_1$  und  $S_2$ . Die Ladungsträger im Niveau  $S_2$  sind vorrangig für die bei tiefen Temperaturen beobachtete Photoleitfähigkeit verantwortlich. Da die optisch generierten Ladungsträger im Niveau  $S_2$  erst den Weg über das Leitungsband nehmen müssen, erwartet man ein qualitativ anderes Zeitverhalten für die Photoleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Für eine Abschätzung der



**Abb. 7.2:** Vereinfachtes Energiebandschema des  $\beta$ -rhomboedrigen Bors unter Annahme eines aufgespaltenen Störbandes mit den Bezeichnungen der Übergangsraten. Die verschiedenen Trapzustände werden hier nur durch einen Zustand repräsentiert.

zeitlichen Änderung der Ladungsträgerkonzentration im Störniveau  $S_2$  wird daher folgende Ratengleichung für die Elektronenkonzentration  $n_{S_2}$  im Niveau  $S_2$  angenommen:

$$\text{Gl. 7.15} \quad \frac{dn_{S_2}}{dt} = e(t) - C_f p_{S_1} n_{S_2}.$$

Die Konstante  $C_f$  beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand  $S_2$  in den Zustand  $S_1$ . Zur Vereinfachung der Problematik wird die Löcherkonzentration  $p_{S_1}$  im Niveau  $S_1$  als zeitlich konstant angenommen. Diese Annahme scheint berechtigt, da die Besetzung des Zustandes  $S_2$  über das Leitungsband erfolgt und damit „verspätet“ einsetzt. Die zeitliche, prozentuale Änderung von  $p_{S_1}$  wird dann nur noch gering sein. Die zeitlich veränderliche Generationsrate  $e(t)$  wird im wesentlichen durch die zeitliche Änderung der Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband bestimmt und durch die Beziehung:

$$\text{Gl. 7.16} \quad e(t) \approx A \left( 1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau}\right) \right),$$

beschrieben, wobei  $A$  eine formelle Konstante in der Übergangswahrscheinlichkeit ist. Die Relaxationszeit  $\tau$  hängt stark mit der Dichte der zu besetzenden Trap-Zustände zusammen, da deren Besetzung in Konkurrenz zur Besetzung des Niveaus  $S_2$  steht.

Mit diesen Annahmen ergibt sich die Lösung von Gl. 7.15 zu:

$$\text{Gl. 7.17} \quad n_{S_2}(t) = a_0 \left( 1 - \frac{\tau}{\tau - \tau_{S_2}} \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau}\right) \right) + b_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{S_2}}\right),$$

mit den Abkürzungen:

$$\begin{aligned} a_0 &= A \tau_{S_2}, \\ \text{Gl. 7.18} \quad b_0 &= n_0 - a_0 \left( 1 - \frac{\tau}{\tau - \tau_{S_2}} \exp\left(\frac{t_0}{\tau}\right) \right), \\ \frac{1}{\tau_{S_2}} &= C_e p_{S_1} \end{aligned}$$

$n_0$  ist die Anfangskonzentration an Ladungsträgern im Niveau  $S_2$ . Die wesentliche Aussage der Gl. 7.17 ist, daß das Zeitverhalten der Ladungsträgerkonzentration durch zwei

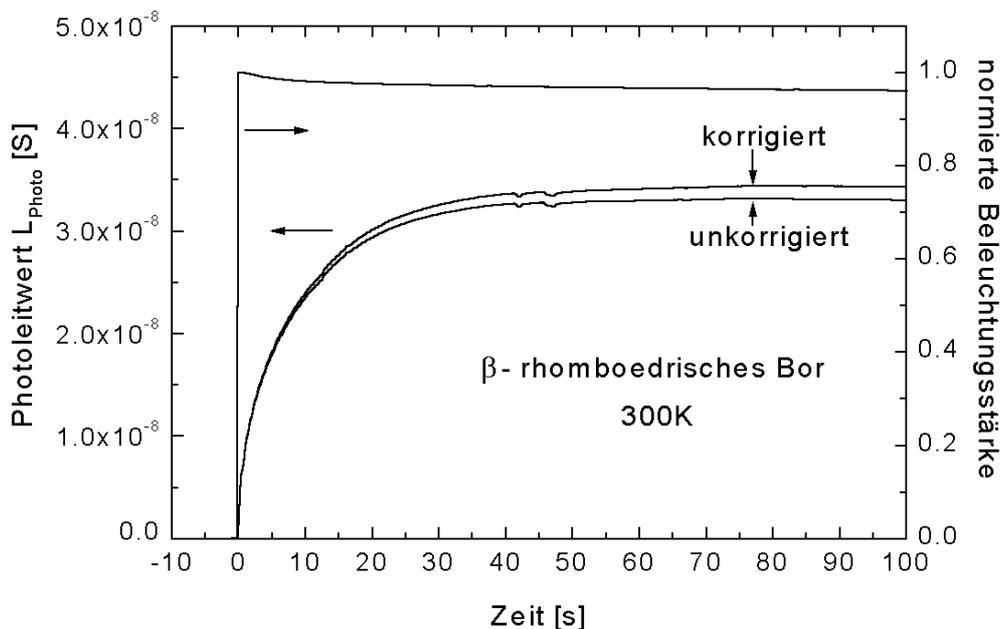
Relaxationszeiten ( $\tau$  und  $\tau_{S2}$ ) beschrieben werden muß, von denen die eine ( $\tau$ ) die zeitliche Änderung der Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband beschreibt.

### 7.3 Meßergebnisse

Die Photoleitungsuntersuchungen wurden an hochreinem  $\beta$ -rhomboedrischem Bor durchgeführt. Die Probe hatte eine Dicke von etwa  $90 \mu\text{m}$ . Sie befand sich im Probenhalter hinter einer kreisförmigen Blende, die eine möglichst vollständige Beleuchtung der Probe ermöglichte, die Kontaktstellen aber unbeleuchtet ließ. Damit können eventuelle optische Effekte an den Kontakten ausgeschlossen werden. Die Photoleitfähigkeit wurde mit Hilfe der Schaltung in Abb. 5.6 gemessen (siehe auch Kapitel 5.2), wobei wegen der schlecht definierten Probengeometrie lediglich der Probenleitwert ermittelt wurde. Der gemessene Leitwert unter Beleuchtung wurde um den Dunkelleitwert vermindert. Damit werden Beiträge zur Leitfähigkeit in den elektrisch parallel geschalteten, unbeleuchteten Probenbereichen eliminiert.

Die Abb. 7.3 zeigt ein Beispiel der zeitlichen Änderung des Photoleitwertes nach dem Einschalten der Beleuchtung bei 300 K. Eine vollständige Darstellung aller Meßkurven mit Modellanpassungen ist im Kap.7.5 gegeben. Auffallend ist die relativ lange Relaxationszeit von ca. 10 s. Diese macht die Anwendung von Meßverfahren, die eine Modulation des Meßlichtes beinhalten, wie z.B. die Lock-in-Technik oder Fouriermeßtechniken, für Photoleitfähigkeitsmessungen am  $\beta$ -rhomboedrischen Bor weniger geeignet. Bei der Interpretation früherer Photoleitfähigkeitsmessungen mit Lock-in-Technik [126] ist daher zu beachten, daß Änderungen der Relaxationszeit mit der Temperatur oder der Wellenlänge des anregenden Lichtes zu einer Verfälschung der gemessenen Stärke der Photoleitung führen.

In die Abb. 7.3 ist ebenfalls die über eine Monitordiode gemessene normierte Laserleistung (Beleuchtungsstärke) eingetragen. Man erkennt eine geringfügige Abnahme der Laserleistung mit wachsender Zeit. Der gemessene Photoleitwert wurde daher auf die



**Abb. 7.3:** Photoleitwert von  $\beta$ -rhomboedrischem Bor bei 300 K gegenüber der Zeit nach Einschalten der Beleuchtung (korrigiert und unkorrigiert bezüglich Beleuchtungsstärke)

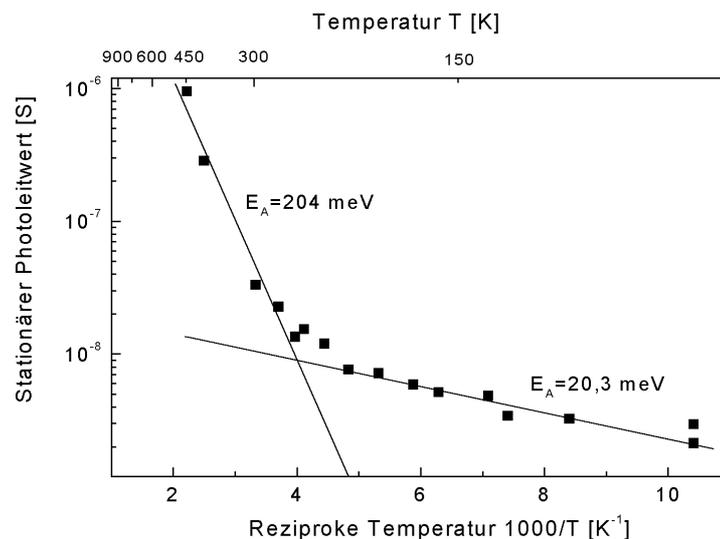
Beleuchtungsstärke normiert. In der Abb. 7.3 sind zum Vergleich sowohl die korrigierten als auch die unkorrigierten Werte eingetragen.

## 7.4 Temperaturabhängigkeit der stationären Interbandphotoleitung

In der Abb. 7.4 ist der stationäre Photoleitwert logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Man erkennt zwei charakteristische Temperaturbereiche:

**Bereich a) (250K...450K):** In diesem Bereich ist die stationäre Photoleitung thermisch aktiviert mit einer Aktivierungsenergie von  $\approx 200$  meV ( $\pm 15$  meV). Der bekannte energetische Abstand zwischen dem 1. Trap und dem Leitungsband sowie zwischen der Valenzbandkante und den freien Zuständen im Störband (abgespaltenes Valenzband) beträgt  $\approx 190$  meV. Die Aktivierungsenergie entspricht damit recht gut diesen energetischen Abständen. Gemäß den theoretischen Vorüberlegungen im Kapitel 7.2 (vergl. Gl. 7.14) läßt sich schließen, daß die Rekombination vorrangig über das Störband und das Trap-Niveau und nicht direkt zwischen Leitungsband und Valenzband erfolgt. Ein weiteres Indiz für diesen Rekombinationsweg ergibt sich aus der untersuchten Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit der Photoleitung (im folgenden Kapitel). Die Aussage über den dominierenden Rekombinationsweg gilt aber nur für diesen Temperaturbereich. Bei tieferen Temperaturen überwiegt offenbar ein anderer Transportmechanismus und diese Modellbetrachtungen gelten nicht mehr.

**Bereich b) (90K...250K):** Dieser Bereich zeichnet sich durch eine deutlich kleinere thermische Aktivierungsenergie von  $\approx 20$  meV ( $\pm 5$  meV) für die stationäre Photoleitung aus. Es wird angenommen, daß in diesem Bereich die Photoleitung durch Hoppingleitung im Störband verursacht wird, während die Ladungsträgerkonzentration im Valenzband zu gering ist, um einen meßbaren Beitrag zur Photoleitung zu leisten. Die thermische Aktivierung entspräche dann einer thermischen Aktivierung der Beweglichkeit der Hoppingleitung. Diese Aktivierungsenergie ist von gleicher Größenordnung wie in amorphen Halbleitern (z.B. Si:



**Abb. 7.4:** Logarithmus des stationären Photoleitwertes des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors gegenüber der reziproken Temperatur; Die eingetragenen Geraden entsprechen den angegebenen Aktivierungsenergien.

70...90 meV [129]).

## 7.5 Zeitabhängigkeit der Interbandphotoleitung

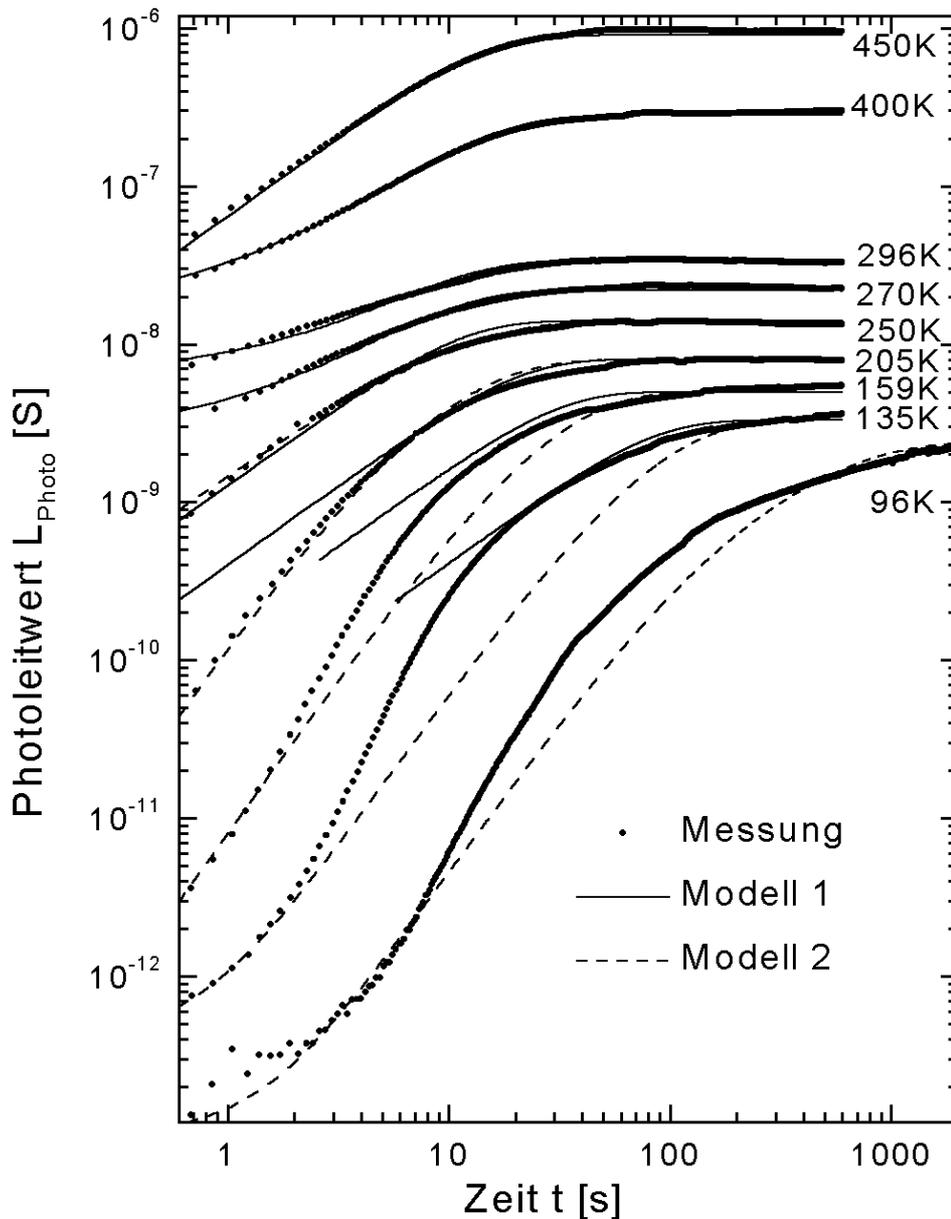
Die Änderung der Photoleitfähigkeit mit der Zeit nach Einschalten der Beleuchtung ist in der Abb. 7.5 für alle gemessenen Temperaturen dargestellt. Die in den theoretischen Grundlagen erarbeiteten Modelle sind an die Meßwerte angepaßt worden und ebenfalls in der Abb. 7.5 eingetragen. Das Modell 1 (Gl. 7.10) beschreibt die Ladungsträgerdichte im Valenzband bei optischer Anregung. Das Modell 2 (Gl. 7.17) beschreibt hingegen die Konzentration an Ladungsträgern im oberen Störband S2. Die Modellparameter sind in Tab. 7.1 zusammengestellt.

Im Temperaturbereich 250K...450K beschreibt das Modell 1, das für die Ladungsträgerkonzentration im Valenzband entwickelt wurde, die Meßwerte sehr gut. Die Relaxationszeit zeigt aber nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit (siehe Abb. 7.6), so daß zusammen mit der Temperaturabhängigkeit der stationären Photoleitung (vorheriges Kapitel) und den Überlegungen im Kapitel 7.2 (Gl. 7.14) geschlußfolgert werden kann, daß in diesem Temperaturbereich der dominierende Rekombinationsweg über das Trap-Niveau und Störband erfolgt. Unterhalb 250 K ist das Modell 1 nicht mehr in der Lage, die beobachtete Zeitabhängigkeit der Photoleitung zu beschreiben. Die Photoleitfähigkeit nimmt nach dem Einschalten der Beleuchtung wesentlich langsamer zu, als vom Modell vorhergesagt wird. Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, tritt unterhalb 250K auch eine stark veränderte thermische Aktivierung der stationären Photoleitung auf, die als Indiz dafür gewertet wurde, daß die Photoleitung nicht mehr durch Ladungsträger im Valenzband, sondern Ladungsträger im Störband verursacht wird.

Unterhalb 250 K setzt die Photoleitung zunehmend verzögert ein. Als quantitatives Maß der Verzögerung wurde die Zeitdauer seit Einschalten der Beleuchtung bis zum Erreichen des 80 %-igen Sättigungswertes der Photoleitung gewählt. Die Abb. 7.6 zeigt diese Verzögerungszeit logarithmisch aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Unterhalb 250K nimmt diese Verzögerung mit einer thermischen Aktivierungsenergie von  $E_A \approx 55$  meV zu und bestätigt damit ebenfalls, daß unterhalb 250 K ein anderer Transportmechanismus für die Photoleitung verantwortlich ist.

Die Tatsache, daß die Photoleitung bei tiefen Temperaturen erst verspätet einsetzt, wird als Indiz dafür gewertet, daß die für die Photoleitung bei tiefen Temperaturen verantwortlichen Ladungsträger nicht direkt generiert werden, sondern über einen „Umweg“ entstehen müssen.

Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß durch die starke Absorption der Probe die Ladungsträger nur in einer dünnen gestörten Oberflächenschicht erzeugt werden und erst anschließend durch Diffusion in das Volumen zur Photoleitfähigkeit beitragen. Untersuchungen solcher Diffusionsprozesse [130, 131] ergaben vergleichbare Kurvenverläufe. Es ist jedoch zu bedenken, daß die Probe nur 90  $\mu\text{m}$  dick ist. Die Absorptionskonstante bei der Anregungsenergie ( $E_{\text{Photon}} = 1,5$  eV) des hochreinen  $\beta$ -rhomboedrigen Bors beträgt  $\alpha \approx 40$   $\text{cm}^{-1}$  [83]. Die Intensität des Anregungslichtes fällt damit im Zentrum der hier verwendeten Probe auf nur 70 % ab. Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen Intensität und Photoleitwert an, so sollte der Volumeneffekt der Photoleitung mindestens  $\approx 70$  % des Sättigungswertes (nach erfolgter Diffusion) betragen.



**Abb. 7.5:** Photoleitwert des reinen  $\beta$ -rhomboedriscen Bors gegenüber der Zeit nach Einschalten der Beleuchtung und zwei verschiedene Modellanpassungen (siehe Text)

Dieser grob abgeschätzte Volumenbeitrag der Photoleitfähigkeit wird bei 96 K aber erst nach  $\approx 800$  s erreicht. Diese Verzögerung kann also nicht durch Diffusion erklärt werden.

Darüber hinaus ist aus Diffusionsmessungen bekannt [130], daß im  $\beta$ -rhomboedriscen Bor eine sehr geringe Oberflächenrekombination auftritt. Offenbar besteht ein großes Potentialgefälle zwischen Oberfläche und Volumen, das eine starke Bandverbiegung bewirkt. Optisch in einer Oberflächenschicht erzeugte Ladungsträger diffundieren folglich schnell in das Volumen.

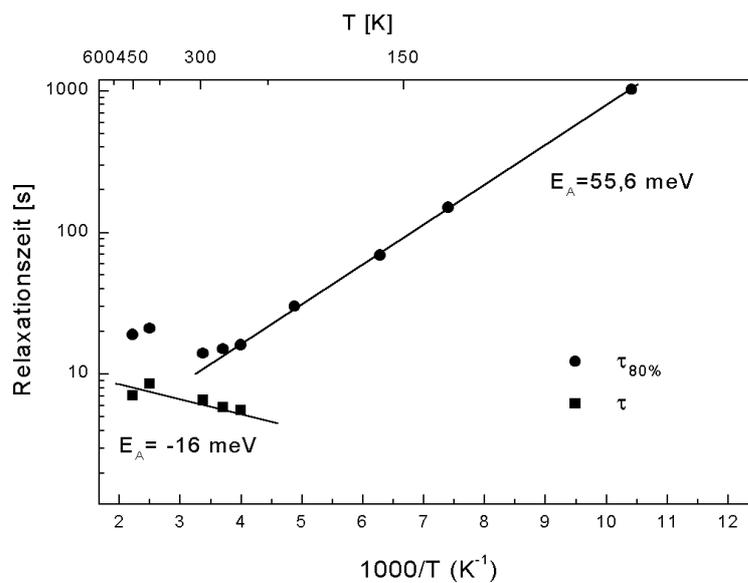
**Tab. 7.1:** Modellparameter aus der Anpassung an die gemessene Photoleitfähigkeit ermittelt; Anmerkung: a) vorher thermisches Gleichgewicht, b) vorher intensiv beleuchtet

T [K]	Modell 1			Modell 2				
	$p_{max}$ [rel.Einh.]	$\tau$ [s]	$t_0$ [s]	A [rel.Einh.]	$\tau$ [s]	$\tau_1$ [s]	$t_0$ [s]	$n_0$ [rel.Einh.]
450	$9 \cdot 10^{-7}$	7	0	–	–	–	–	–
400	$2,8 \cdot 10^{-7}$	8,5	-1	–	–	–	–	–
296	$3,4 \cdot 10^{-8}$	6,5	-2,5	–	–	–	–	–
270	$2,2 \cdot 10^{-8}$	5,8	-1,4	–	–	–	–	–
250	$1,4 \cdot 10^{-8}$	5,5	0	$1,4 \cdot 10^{-8}$	10	3	-4	0
205	–	–	–	$8 \cdot 10^{-9}$	10	3	0	0
159	–	–	–	$5 \cdot 10^{-9}$	15	20	0	0
135	–	–	–	$3,3 \cdot 10^{-9}$	40	61	0	$4 \cdot 10^{-13}$
96 a)	–	–	–	$2,4 \cdot 10^{-9}$	500	50	0	$8 \cdot 10^{-14}$
96 b)	–	–	–	$2,6 \cdot 10^{-9}$	5	4	-1	0

Diffusionsprozesse zwischen beleuchteten und unbeleuchteten Probenbereichen können ebenfalls als Erklärung für das verzögerte Einsetzen der Photoleitung ausgeschlossen werden, da höchstens 20% der Probenoberfläche unbeleuchtet sind und die dargestellte Photoleitfähigkeit bezüglich der Dunkelleitfähigkeit korrigiert ist.

Gemäß den vorangegangenen Abschätzungen muß die beobachtete Verzögerung der einsetzenden Photoleitfähigkeit vorrangig als ein Volumeneffekt angesehen werden.

Es wird angenommen, daß die Photoleitung bei tiefen Temperaturen in einem Band aus lokalisierten Zuständen erfolgt, das ursprünglich weitgehend unbesetzt ist. Die Besetzung dieses Bandes erfolgt durch optisch generierte Ladungsträger aus dem Leitungsband. Durch diesen „Umweg“ über das Leitungsband setzt eine signifikante Photoleitung aber erst verspätet



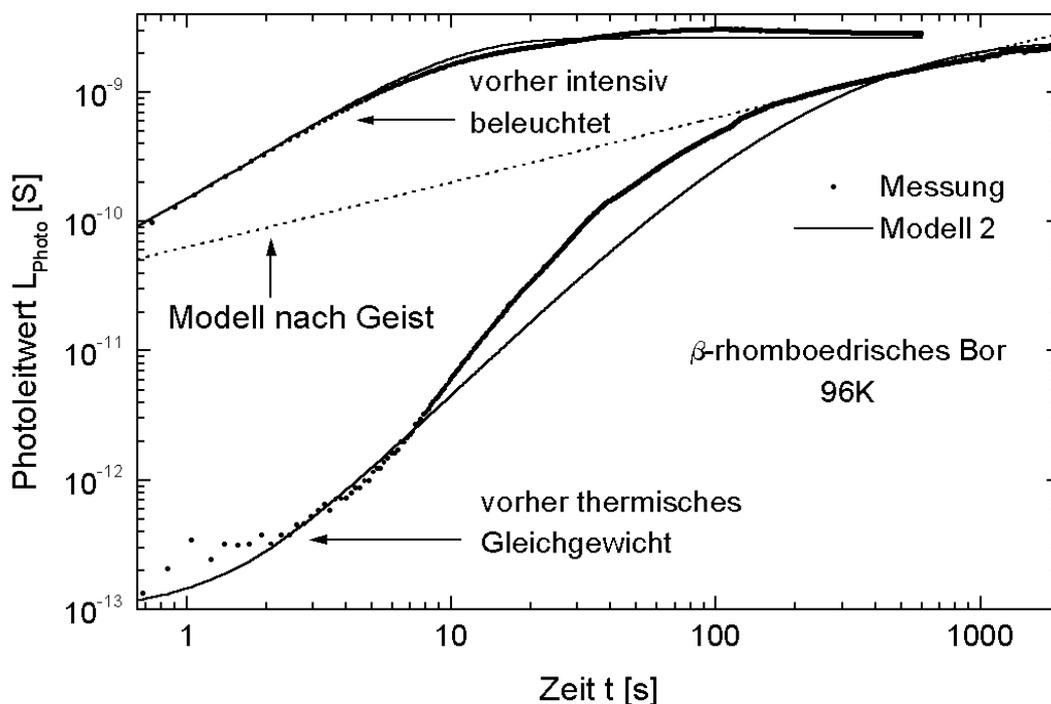
**Abb. 7.6:** Zeitdauer bis zum Erreichen von 80% des stationären Photoleitwertes  $\tau_{80\%}$  und Relaxationszeit  $\tau$  des Modell 1 aus Tab. 7.1 gegenüber der reziproken Temperatur

ein. Dieses Modell wird im Kap. 8 auch im Zusammenhang mit den Lumineszenzuntersuchungen und den bekannten Daten der Interbandabsorption verfeinert und diskutiert. In den theoretischen Grundlagen (Kapitel 7.2) wurde bereits für ein solches System die zu erwartende Zeitabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration abgeschätzt (Modell 2, Gl. 7.17).

Aus der Abb. 7.5 erkennt man, daß das Modell 2 die beobachtete Zeitabhängigkeit der Photoleitung für 250K und 205K sehr gut beschreibt. Bei tieferen Temperaturen treten jedoch im mittleren Zeitbereich stärkere Abweichungen auf. Hier muß die eingeschränkte Gültigkeit des Modells beachtet werden:

Die zeitliche Änderung der Übergangsrate für Elektronen aus dem Leitungsband in das Störband S2 (siehe Abb. 7.2) wurde durch eine mittlere Relaxationszeit  $\tau$  beschrieben. Diese Relaxationszeit ist jedoch vom Besetzungsgrad der Trap-Niveaus abhängig. Bei leeren Traps steht ihre Besetzung mit Elektronen in Konkurrenz zur Besetzung des valenzbandnahen Störbandes. Die Relaxationszeit zur Einstellung einer stationären Übergangsrate in das Störband ist groß. Mit zunehmendem Besetzungsgrad der Trappzustände verringert sich diese Relaxationszeit, und die Übergangswahrscheinlichkeit in das Störband steigt. Dies führt dazu, daß im mittleren Zeitbereich die gemessene Photoleitfähigkeit schneller zunimmt, als durch das Modell 2 vorhergesagt wird, welches nur eine mittlere zeitunabhängige Relaxationszeit für die Ladungsträger im Leitungsband berücksichtigt. Bei höheren Temperaturen sind die tief liegenden Trappzustände bereits thermisch stärker besetzt (oder nicht vorhanden?) und die beobachtete Abweichung vom Modell wird geringer (siehe Abb. 7.5 Messung bei 205 K und 250 K).

Um diese Erklärung experimentell zu überprüfen, wurde die Probe bei  $\approx 96$  K intensiv



**Abb. 7.7:** Photoleitwert des reinen  $\beta$ -rhomboedrischen Bors gegenüber der Zeit nach Einschalten der Beleuchtung für zwei verschiedene Vorbedingungen der Probe und Modellanpassungen

beleuchtet. Damit wurden alle Trapzustände weitgehend besetzt. Nach einer kurzen Dunkelphase ( $\approx 3$  min) wurde wiederum das Zeitverhalten der Photoleitung nach Einschalten der Beleuchtung gemessen. In diesem Fall sollte der Einfluß der Trapzustände vernachlässigbar sein, da diese Zustände bereits besetzt sind. In Abb. 7.7 ist das Ergebnis zusammen mit der Messung an der Probe, die sich vorher im thermischen Gleichgewicht befand, dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Photoleitung der zuvor beleuchteten Probe nun sehr gut durch das Modell 2 beschrieben werden kann.

Alternativ könnte man versuchen, trotz der oben genannten Gegenargumente, die Abweichungen zwischen dem Modell 2 und den Meßwerten bei tiefen Temperaturen durch den Einfluß der Diffusion zu erklären: Zu Beginn beschreibt das Modell 2, das den Volumeneffekt erfaßt, die Meßwerte richtig. Anschließend liefern aus einer Oberflächenschicht eindiffundierende Ladungsträger einen zusätzlichen Beitrag, so daß die gemessene Photoleitfähigkeit stärker ansteigt, als vom Modell vorhergesagt wird. Hier ist jedoch schwierig zu erklären, weshalb eine vorherige Beleuchtung den Diffusionseffekt unterdrückt. Die Diffusion sollte bei 96 K vorrangig im Störband erfolgen. Wie aber eine vorherige Beleuchtung den Diffusionsprozeß im Störband beeinflussen kann, ist im Rahmen des bekannten Energiebandschemas nicht zu erklären.

Das Einschaltverhalten der Photoleitung wurde zusammen mit Photo-ESR Messungen auch von Geist [90] untersucht. Er geht von einem Störband aus, daß teilweise besetzt ist. Eine Rekombination von Ladungsträgern während der Beleuchtung hält er für vernachlässigbar. Die Photoleitung bei tiefen Temperaturen erklärt er durch eine Zunahme an freien Zuständen im Störband, die Hoppingleitung erlauben. Für die Zeitabhängigkeit der Photoleitung im Störband errechnet er für die Situation vor der Sättigung:

$$\text{Gl. 7.19} \quad \sigma_{photo} \propto \sqrt{1 + at} ,$$

also eine wurzelförmige Zeitabhängigkeit. In der Abb. 7.7 ist dieses Modell mit eingetragen. Zwischen etwa 100 s und 1000s Beleuchtung beschreibt dieses Modell die Photoleitfähigkeit ebenfalls zufriedenstellend. Die experimentell gefundene Approximation des Sättigungswertes bei größeren Zeiten weicht jedoch deutlich diesem Modell ab. Der verzögerte Zeiteinsatz der Photoleitung wird ebenfalls nicht erfaßt.