

Untersuchung von Zwei-Elektronen-Rekombinations-  
Prozessen in Halbleitern mit indirekter Bandstruktur

Von der Universität Stuttgart (Technische Hochschule)  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissen-  
schaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
Klaus Betzler  
geboren in Aalen

Hauptberichter: Prof. Dr. M. H. Pilkuhn  
Mitberichter: Prof. Dr. W. Eisenmenger  
Tag der Einreichung:  
Tag der mündlichen Prüfung:

1974

## Inhalt

Zusammenfassung	4
1. Einleitung	5
2. Experimentelles	8
2.1 Meßtechnik	8
2.2 Apparaturen	9
2.3 Digitale Datenerfassung und -verarbeitung	12
2.4 Photomultiplier und Filter	14
2.5 Optimierung der Meßmethode	16
2.5.1 Vielfache Nulleffektmessung	16
2.5.2 Optimierung der Pulslänge	17
2.6 Proben und Probenbehandlung	20
3. $2 E_g$ -Lumineszenz aus Si bei höheren Temperaturen	21
3.1 Elektrolumineszenzmessungen	21
3.2 Diskussion: Modelle und Kurvenformen	21
3.3 Photolumineszenzmessungen an sehr reinen Proben	26
3.4 Temperaturabhängigkeiten der Übergangswahrscheinlichkeiten	27
3.4.1 Coulomb-Wechselwirkung	30
3.4.2 Elektron-Phonon-Wechselwirkung	31
3.4.3 Vergleich der Übergangswahrscheinlichkeiten	32
4. Zwei-Elektronen-Übergänge bei tiefen Temperaturen	33
4.1 Experimentelle Ergebnisse	33
4.2 Vergleich mit dem Tröpfchen-Modell	35
4.2.1 Grundzüge des Modells	35
4.2.2 Bestimmung von Dichte und Energieabsenkung im Kondensat	37
4.2.3 Vergleich zwischen experimenteller und theoretischer Kurvenform bei $2 E_g$	39

4.3 Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten D	41
4.3.1 Experimenteller Weg	41
4.3.2 Theoretischer Weg auf der Grundlage einfacher Modellannahmen	43
5. Strahlende Rekombination und Relaxation hoch angeregter Auger-Teilchen	45
5.1 Lumineszenzmessungen und Modell	45
5.2 Thermalisierung von Elektronen	47
5.3 Vergleich mit dem Experiment	51
5.3.1 Energieverlustrate	51
5.3.2 Struktur des Lumineszenzuntergrunds	53
6. Hochenergetische Lumineszenz aus Germanium	56
6.1 Elektrolumineszenzmessungen bei 77 K	56
6.2 Lumineszenzspektrum bei 2 K	58
6.3 Diskussion: Kurvenform	58
6.4 Übergangskoeffizient	60
7. Anhang	63
7.1 Linienform für phononenfreie Zwei-Elektronen-Übergänge, I. Hochtemperaturfall	63
7.2 Linienform für phononenfreie Zwei-Elektronen-Übergänge, II. Tieftemperaturfall: Kondensat	66
7.3 Berechnung der quasistationären Verteilung von Auger-Elektronen im Leitungsband	68
8. Abschließende Bemerkungen	70
9. Literatur	72
10. Liste häufig verwendeter Symbole	76

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Zwei-Elektronen-Übergänge in Silizium und Germanium untersucht, die Photonenemission bei der doppelten Bandgapenergie zur Folge haben. Zum Nachweis dieser charakteristischen Lumineszenz wird ein digitales Boxcar-Verfahren mit quasigleichzeitiger Nulleffektmessung verwendet, das für die Messung schwacher Signale optimiert wurde.

Photolumineszenzmessungen an sehr reinen Siliziumkristallen bei höheren Temperaturen zeigen, daß die strahlenden Zwei-Elektronen-Übergänge bei 77 K bevorzugt phononenfrei verlaufen, während bei 300 K auch phononenbegleitete Prozesse zur Lumineszenz beitragen. Dieser Befund wird durch theoretische Abschätzungen der Temperaturabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten unterstützt.

Entsprechende Messungen bei 2 K sind sehr gut mit dem Pokrovskiischen Kondensatmodell zu erklären und liefern so die erste direkte Bestätigung für die Richtigkeit dieses Modells auch in Si. Die gemessene Linienform stimmt mit der auf der Grundlage dieses Modells berechneten überein.

Lumineszenz unterhalb der  $2 E_g$ -Bande wird der strahlenden Rekombination von Auger-Teilchen zugeordnet und mit diesem Modell befriedigend erklärt, sowohl was ihre Intensität, als auch was ihre Struktur anbelangt.

Lumineszenzmessungen an Germanium können mit den für Silizium entwickelten Modellen beschrieben werden; es zeigt sich, daß die Zwei-Elektronen-Übergänge in Ge in erster Ordnung verboten sind. Dies hat seinen Grund in der etwas anderen Bandstruktur von Germanium.

## 1. Einleitung

Bei genügend tiefer Temperatur und genügend hoher Trägeranregung wird in Halbleitern mit geeigneter Bandstruktur (Silizium und Germanium sowie Si-Ge-Mischkristalle) im Lumineszenzspektrum eine breite Linie unterhalb der Bandgapenergie beobachtet. Diese wurde in sehr reinem Silizium von Haynes 1966 entdeckt<sup>1</sup> und als von der strahlenden Rekombination von Exzitonenmolekülen herrührend gedeutet. Später wurde diese Bande auch in Germanium gefunden<sup>2,3</sup> und von Benoit à la Guillaume entsprechend der Haynesschen Interpretation erklärt. Experimente zur Reaktionskinetik von Exzitonen und Exzitonenmolekülen, wie sie Cuthbert<sup>4</sup> durchführte, waren mit dem Haynesschen Modell gut in Einklang zu bringen. Pokrovskii et al.<sup>3</sup> griffen zur Erklärung der Lumineszenzbande einen Vorschlag von Keldysh<sup>5</sup> auf, nach dem es möglich sein sollte, daß Exzitonen bei hohen Dichten und tiefen Temperaturen zu Tröpfchen kondensieren, d. h. das Verhalten von "Exzitonenmaterie" zeigen. In diesen Tröpfchen sollten Elektronen und Defektelektronen als Plasma hoher Dichte vorliegen, der Übergang von Exzitonen in Tröpfchen sollte einem Phasenübergang erster Art entsprechen.

Für Germanium wurden von verschiedenen Autoren Experimente angegeben, die eindeutig für das Pokrovskiische Tröpfchenmodell sprechen. So wurde durch Streuung von Infrarotlicht an Tröpfchen deren Größenverteilung bestimmt<sup>6,7</sup>. An Diodenstrukturen wurden Stromimpulse nachgewiesen, die nur mit dem Tröpfchenmodell erklärt werden können<sup>8,9</sup>. Hensel et al. bestimmten durch Zyklotron-Resonanz-Messungen Dichteschwellen für das Einsetzen der Kondensation bei verschiedenen Temperaturen<sup>10</sup>. Andererseits konnten Asnin et al.<sup>11,12</sup> Experimente zur Zeitabhängigkeit des Lumineszenzspektrums nur mit dem

Biexzitonenmodell erklären.

Für Silizium war dagegen kein Experiment bekannt, das eindeutig für oder gegen das Tröpfchenmodell sprach. Dies war ein Ansatzpunkt für diese Arbeit, in Silizium bei tiefen Temperaturen strahlende Zwei-Elektronen-Übergänge (darunter wollen wir hier Übergänge verstehen, bei denen 2 Elektronen gleichzeitig mit 2 Löchern rekombinieren und die gesamte oder zumindest der größte Teil der Energie als Photon frei wird) zu untersuchen. Das dabei entstehende Spektrum sollte eine Entscheidung zwischen den beiden Modellvorstellungen - der des Exzitonenmoleküls und der des Kondensats - ermöglichen.

Solche Zwei-Elektronen-Übergänge waren vor Beginn dieser Arbeit bei höheren Temperaturen ( $T > 100$  K) in Si nachgewiesen worden <sup>13,14</sup>. Sie sind nur bei sehr hohen Trägerdichten und mit hochempfindlichen Nachweismethoden meßbar und geben Anlaß zu einer im grünen Spektralbereich liegenden Lumineszenzbande. Für die Intensität dieser grünen Linie wurde eine Abhängigkeit 4. Ordnung von der Trägerdichte hergeleitet:

$$(1.1) \quad I = D \cdot n^2 \cdot p^2 \quad (n, p \gg n_0, p_0).$$

Aus den ersten Messungen wurde der Rekombinationskoeffizient zu  $D = 10^{-58 \pm 3}$  bzw.  $10^{-60 \pm 2} \text{ cm}^9 \text{ sec}^{-1}$  bestimmt <sup>15,16</sup>. Die nötigen hohen Trägerdichten sollten sowohl im Kondensat als auch bei Exzitonenmolekülen bei genügend starker Anregung vorhanden sein.

Andere mögliche Quellen dieser hochenergetischen Lumineszenz, wie nichtlineare Verdopplung der  $E_g$ -Rekombinationsstrahlung, thermisch oder elektrisch hoch ins Leitungs- bzw. Valenzband angeregte Träger, konnten aufgrund der Spektrenform und der Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden. So ist als einzige Erklä-

rungsmöglichkeit nur die der gleichzeitigen Rekombination zweier Trägerpaare gegeben, wobei die gesamte Energie als ein Photon ausgesandt wird. Bis zum Beginn dieser Arbeit war es offen, ob diese Rekombination phononenfrei oder mit Beteiligung zweier Phononen erfolgt. Weder aus der Intensität noch aus der Linienform konnte diese Frage eindeutig entschieden werden.

Die vorliegende Arbeit soll dazu dienen, das Wissen über die strahlenden Zwei-Elektronen-Übergänge zu erweitern. Insbesondere soll die Frage der Phononenbeteiligung geklärt werden und durch Messungen bei tiefen Temperaturen ein experimenteller Beitrag zur Entscheidung zwischen Haynesschem und Pokrovskiischem Modell geliefert werden. Es werden dazu die Lumineszenzspektren der Zwei-Elektronen-Übergänge bei verschiedenen Temperaturen ausgemessen und mit theoretisch zu erwartenden Linienformen verglichen. Ein bei diesen Messungen auftretender Lumineszenzuntergrund zwischen  $E_g$  und  $2 E_g$  wird genauer untersucht und dient zur Charakterisierung eines weiteren Mehrteilchenrekombinationsprozesses, der Auger-Rekombination mit nachfolgender Thermalisierung hoch angeregter Träger.

Das Schwergewicht der Untersuchungen liegt auf der in vielerlei Hinsicht idealen "Modellsubstanz" Silizium. Lumineszenzmessungen an Germanium<sup>17,18</sup> weisen ähnliche Charakteristika auf wie die an Silizium und werden mit den für Silizium hergeleiteten Modellvorstellungen zu deuten versucht.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Meßtechnik

Die bei den strahlenden 2-Elektronen-Übergängen auftretenden Lumineszenzintensitäten sind extrem klein ( $< 10^{-19}$  Watt, d. h. ein Photon pro Sekunde am Detektor nach spektraler Zerlegung des Lichts); daher ist es nötig, zu ihrem Nachweis höchstempfindliche Meßverfahren zu verwenden. Ein Nachweis mit konventioneller Lock-in- oder Boxcar-Technik ist wegen der geringen Integrationszeiten, die bei diesen Methoden die Meßempfindlichkeit begrenzen, nicht möglich. Die einzige in Frage kommende ist die von Conradt<sup>19</sup> vorgeschlagene digitale Boxcar-Integration mit quasigleichzeitiger Effekt- und Nulleffektmessung<sup>15,16</sup>.

Bei dieser Technik wird die Probe pulsförmig angeregt, während der Anregung wird Effekt gemessen. Liegt dieser Effekt digital vor, zum Beispiel in Form von Einzelphotonenimpulsen, so kann die Registrierung mit einem Zähler erfolgen. Dadurch sind beliebig große Integrationszeiten, damit grundsätzlich auch beliebig große Genauigkeiten möglich. Die meisten Registriergeräte, insbesondere solche, die auf einzelne Photonen ansprechen, zeigen allerdings ein nicht zu vernachlässigendes thermisches Rauschen, das zeitlich schwanken kann. Dieses Rauschen kann mitgemessen werden, wenn man vor jeder Anregung der Probe Nulleffekt in gleicher Weise wie während der Anregung Effekt mißt. Die Rauschintensität kann dann von der Effektintensität subtrahiert werden. Somit können auch stark verrauschte Signale noch sehr genau gemessen werden, soweit sie digitalisierbar vorliegen. Um die sehr schwache hochenergetische Lumineszenz aus Silizium zu untersuchen, müssen also zwei Voraussetzungen von der Apparatur erfüllt werden:

- (1) Pulsförmige Probenanregung, triggerbar,
- (2) Digitaldetektor.

Bei Trägerinjektion über einen p-n-Übergang ist die pulsförmige Anregung keine Schwierigkeit, man verwendet Stromimpulse, die von einem Steuergerät getriggert werden, das auch die Steuerung der Effekt- und Null-effektmessung übernimmt. Zur optischen Anregung kommen im wesentlichen Festkörperlaser in Frage, die durch Q-Switch-Technik gepulst werden, oder Halbleiterlaser, die mit Stromimpulsen betrieben werden. Bei den hier beschriebenen Messungen an hochreinem Silizium wurden zur Anregung GaAs-Laserdioden verwendet.

Als digitale Detektoren können Photolawinendioden oder Photomultiplier verwendet werden; wegen der größeren empfindlichen Fläche und der dadurch bedingten besseren Handhabbarkeit wurde nur mit Photomultipliern gearbeitet.

## 2.2 Apparaturen

Die für die Hochtemperatur-Messungen an Si aufgebaute Apparatur zeigt Abb. 1. Die Proben werden in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff (77 K) oder mit Wasser (300 K) auf konstanter Temperatur gehalten. Träger werden mit dem Licht eines GaAs-Laser-Arrays angeregt. Dieses Array besteht aus 15 Einzeldioden, die nebeneinander auf einem Kühlfinger angeordnet sind und elektrisch in Serie geschaltet sind. Bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff ergeben sich schon bei geringen Strömen relativ große Lichtleistungen (typische Betriebsdaten: 40 Watt Peakleistung bei einer Leistungsausbeute von 24 % und Stromimpulsen von 6 Amp. und 3  $\mu$ sec Länge, Schwelle bei 1 Amp.). Das verhältnismäßig di-

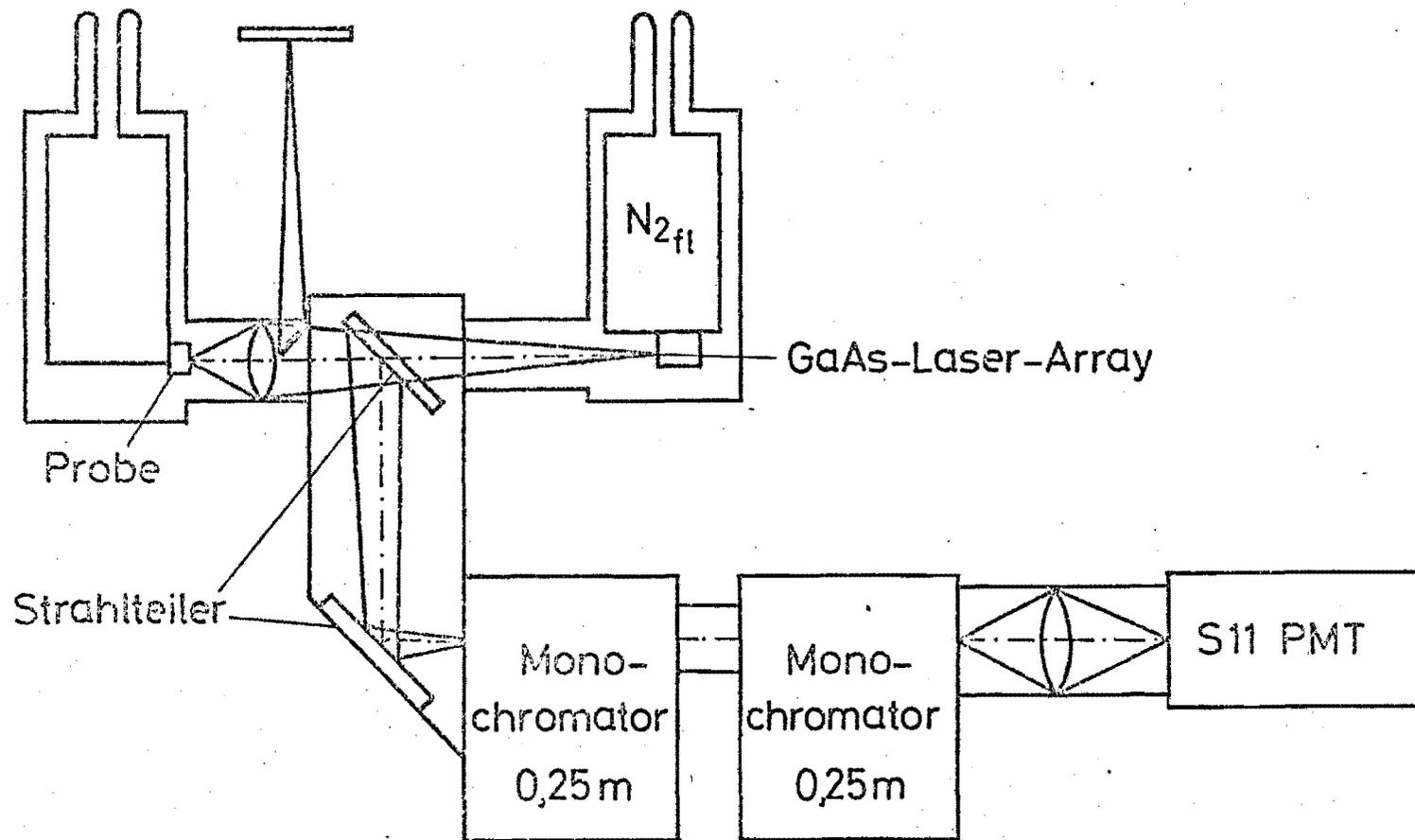


Abb. 1: Apparatur für Photolumineszenzmessungen an Si bei 77 K und 300 K

vergente Licht des GaAs-Lasers wird mit einem lichtstarken Objektiv auf die Probe fokussiert, das grüne Lumineszenzlicht mit demselben Objektiv auf den Eintrittsspalt eines Systems aus zwei Gittermonochromatoren (0.25 m Yarrel Ash) abgebildet. Zur Trennung von Laser- und Lumineszenzlicht dienen zwei Strahlteiler, die bei der Laserwellenlänge von 850 nm durchlässig sind, das Lumineszenzlicht aber gut reflektieren. Zum Nachweis wird ein Photomultiplier mit der im grünen Spektralbereich sehr empfindlichen S 11 - Photokathode verwendet (EMI 6256). Zur Vermeidung von Streulicht sind alle optischen Wege - meist durch Metallrohre - lichtdicht eingekapselt.

Für die Messungen an Si bei Helium-Temperatur wurde eine Apparatur aufgebaut, die aus einem He-Dewar, in dem die Probe von einem Einzeldioden-GaAs-Laser angeregt wird, und einem hochauflösenden Monochromator (Spex Gittermonochromator 0.75 m Brennweite) besteht. Zum Nachweis der bandkannennahen Lumineszenz dient ein S 1 -Photomultiplier (EMI 9684), um und unterhalb  $2 E_g$  wird der schon beschriebene S 11 -Typ verwendet. Diese Apparatur zeigt Abb. 2.

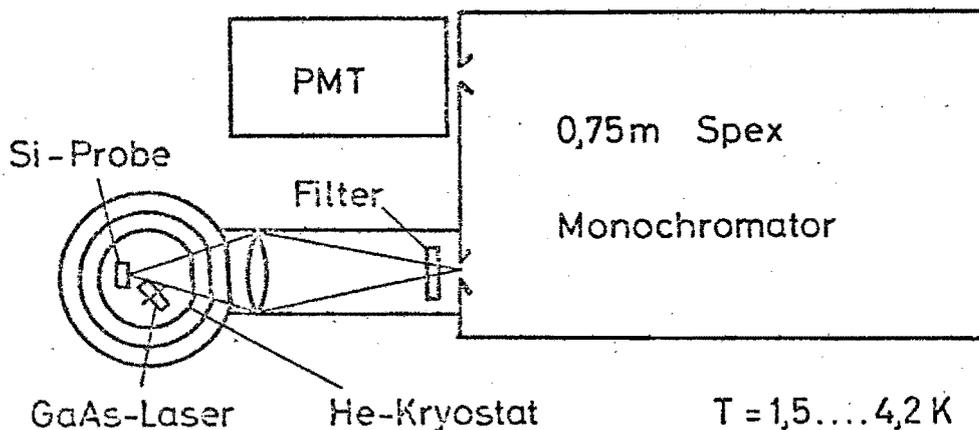


Abb. 2: Apparatur für Lumineszenzuntersuchungen an Si bei Helium-Temperatur

Die für die Elektrolumineszenzmessungen an Ge bei 77 K aufgebaute Apparatur ist der in Abb. 2 gezeigten ähnlich; die Ge-Dioden, die als Proben Verwendung fanden, wurden in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff gekühlt, zur spektralen Zerlegung des Lumineszenzlichtes diente ein Prismendoppelmonochromator (Zeiss MM 12), als Detektor ein S 1 -Photomultiplier.

### 2.3 Digitale Datenerfassung und -verarbeitung

Für die meisten der in dieser Arbeit gemessenen Spektren waren Integrationszeiten von mehreren Wochen nötig. Während dieser Zeit hätten äußere Parameter - Justierung der Apparatur, Intensität des GaAs-Lasers, Empfindlichkeit der Photomultipliers etc. - nur mit großen Schwierigkeiten konstant gehalten werden können. Daher wurde das jeweilige Spektrum nicht nur einmal gemessen, wie es von der Meßtechnik her möglich gewesen wäre, da an jedem Punkt beliebig lange integriert werden kann, sondern es wurde während dieser Zeit das Spektrum sehr oft durchfahren, und die Einzelspektren wurden dann addiert, d. h. es wurde ein Mittelwertrechnungsverfahren verwendet. Um das oftmalige Durchfahren der Spektren zu ermöglichen, wurde ein Datenerfassungssystem aufgebaut, mit dem die Apparaturen vollautomatisch betrieben werden konnten. Den prinzipiellen Aufbau dieses Systems zeigt Abb. 3.

Das automatische Betriebssystem besteht aus dem Steuergerät für den Monochromatorantrieb, auslesbarem Doppelzähler, Timer, Read-Out-Control und Teletype-Fernschreibmaschine. An jedem Meßpunkt wird für die Dauer der am Timer eingestellten Zeit gemessen, nach Ablauf dieser Zeit werden über die Read-Out-Control Doppelzähler und Timer mittels der Teletype auf Lochstreifen

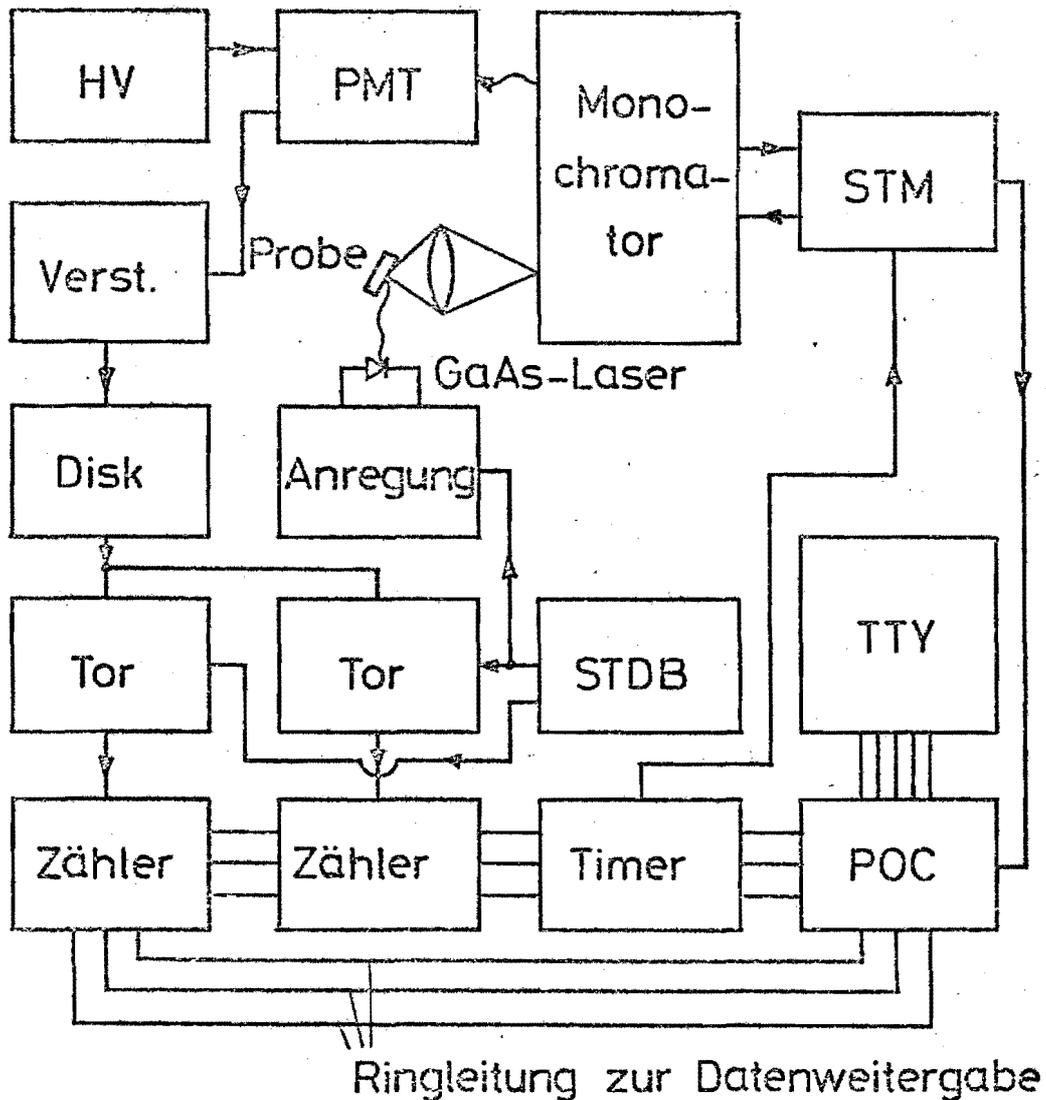


Abb. 3: Automatisches Datenerfassungssystem

(HV: Hochspannungsversorgung für den Photomultiplier (Ortec), STM: Steuerg r t für die Monochromatorweiterstellung (Eigenkonstruktion), Anregung: Schneller Pulsgenerator für 16 Amp. an 0.5 Ohm mit 10 nsec Anstiegszeit (Eigenkonstruktion), STDB: Steuerg r t für die digitale Boxcartechnik (Eigenkonstruktion), POC: Print-Out-Control zur Steuerung der Datenausgabe (Ortec), TTY: Fernschreibmaschine (Teletype Corp.))

ausgelesen. Das Monochromatorsteuergerät stellt den Monochromator auf die Wellenlänge der folgenden Meßpunktes ein, danach beginnt die Messung an diesem Punkt. Innerhalb von 24 Stunden wird auf diese Weise jeweils ein ganzes Spektrum aufgenommen, das aber noch zu wenig Information enthält. Die Addition vieler solcher 1-Tages-Spektren ergibt dann ein Spektrum mit auswertbarer Genauigkeit.

Zur Verarbeitung der auf Lochstreifen anfallenden Meßdaten wurde für einen am Institut vorhandenen Computer (Hewlett Packard 2116) ein Programmsystem ausgearbeitet, das die einzelnen Spektren aufaddiert, für die jeweilige Photomultiplierempfindlichkeit (s. 2.4) und Selbstabsorption<sup>20</sup> korrigiert, sämtliche Apparaturkonstanten berücksichtigt und die so gewonnenen korrigierten Spektren aufzeichnet.

#### 2.4 Photomultiplier und Filter

Die für die Photolumineszenzmessungen benützten Photomultiplier wurden so ausgewählt, daß zusammen mit geeigneten Filtern eine vollständige Abtrennung des noch durch den Monochromator gelangenden Restes von Anregungslicht möglich war. Als optimal erwiesen sich für den Bereich um  $E_g$  von Si ein S 1 -Photomultiplier mit InP-Filter, für den Bereich um  $2 E_g$  ein S 11 -Photomultiplier mit BG 18 -Filter kombiniert. Die mit einer Wolframbandlampe<sup>21</sup> gemessene spektrale Empfindlichkeit dieser beiden Anordnungen zeigt Abb. 4. Mit eingezeichnet ist die Lage der gemessenen Spektren und die Laserlinie des GaAs-Lasers.

Die zur Verstärkung der Photomultipliersignale dienende Kombination von Vorverstärker, Verstärker und Integral-

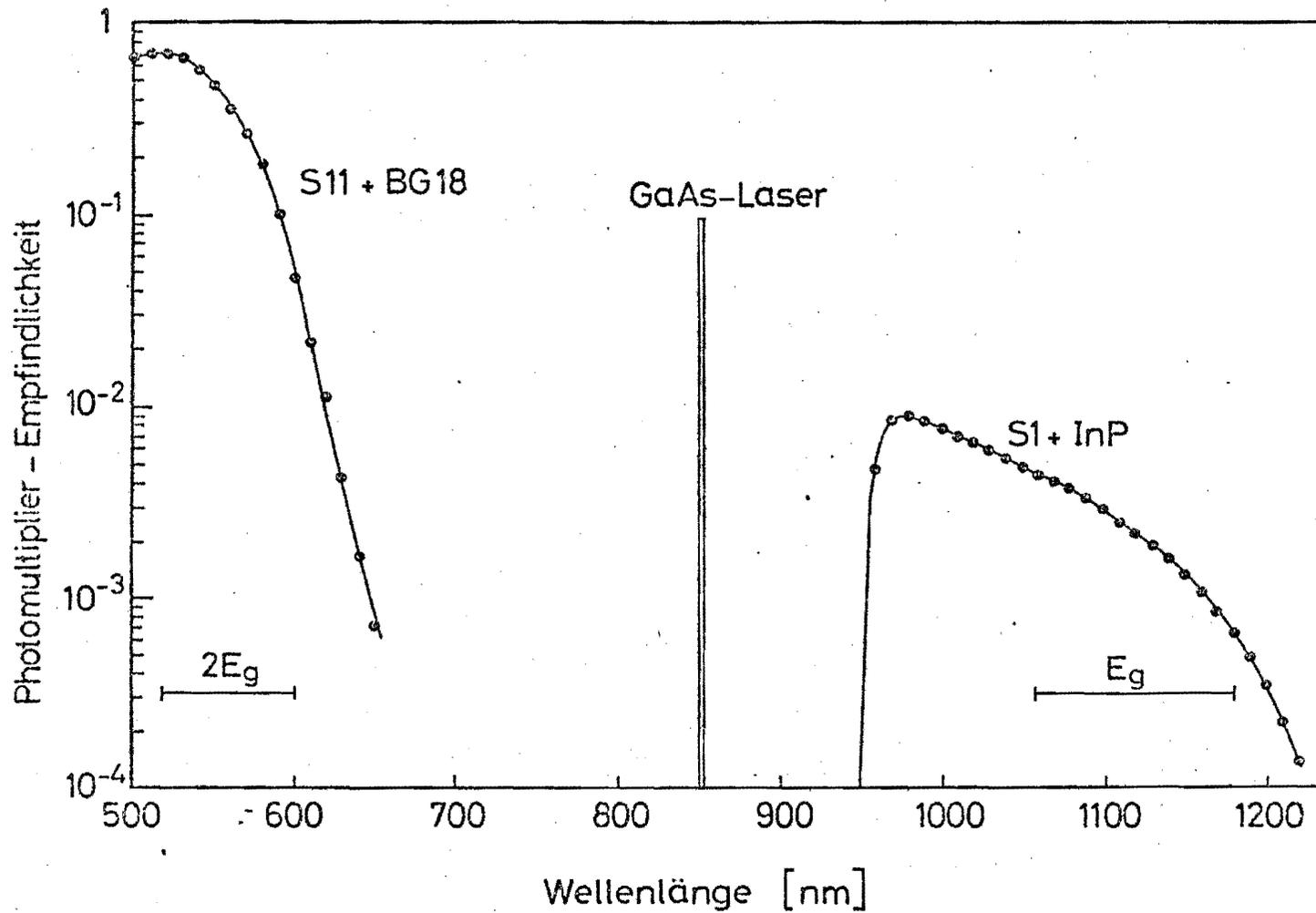


Abb. 4: Empfindlichkeit der Detektorsysteme und Lage der gemessenen Spektren

diskriminator wurde nach dem in Zitat 15 und 22 beschriebenen Verfahren für Einzelphotonenzählung bei schwachen Signalen optimiert. Zur Unterdrückung von thermisch generierten Dunkelimpulsen wurden die Photomultiplier gekühlt, der S 11 -Typ durch wassergekühlte Peltier-Elemente auf  $\approx -40$  °C, der S 1 mit flüssigem Stickstoff auf  $\approx -196$  °C.

## 2.5 Optimierung der Meßmethode

### 2.5.1 Vielfache Nulleffektmessung

Die Meßgenauigkeit und damit die Empfindlichkeit beim digitalen Boxcar-Verfahren kann angegeben werden durch den reziproken statistischen Meßfehler <sup>15</sup>

$$(2.1) \quad G = F_{\text{rel}}^{-1}.$$

Sind die Zählraten im Effekt- und Nulleffektkanal  $N_e$  bzw.  $N_o$  und wird für die (nicht notwendigerweise gleichen) Zeiten  $t_e$  und  $t_o$  gemessen, so ergibt sich als Meßfehler:

$$(2.2) \quad F_{\text{rel}} = (N_e - N_o)^{-1} \cdot ((N_e/t_e) + (N_o/t_o))^{0.5}$$

$F_{\text{rel}}$  läßt sich danach z. B. dadurch verkleinern, daß die Meßzeit im Nulleffektkanal vergrößert wird. Dies kann ohne Vergrößerung der Gesamtmeßzeit dadurch erreicht werden, daß zwischen je 2 Anregungspulsen nicht nur einmal, sondern mehrmals Nulleffekt unter den gleichen Bedingungen gemessen wird wie während der Anregungspulse Effekt. Wird dies getan, so kann nach (2.2) die Meßgenauigkeit maximal um den Faktor 1.4 verbessert werden (dies für den Grenzfall  $N_e \approx N_o$  und  $t_o \gg t_e$ ). Andererseits wird die für eine vorgegebene Genauigkeit notwendige Meßzeit halbiert. Aus

diesem Grund wurde ein Steuergerät entworfen und gebaut, das es ermöglicht, mit dieser verbesserten Technik zu messen. Es wurde so ausgelegt, daß in der Anregungspause zehnmal Nulleffekt gemessen werden kann. Dies approximiert den Grenzfall  $t_o \gg t_e$  schon genügend gut.

### 2.5.2 Optimierung der Pulslänge

Beim Boxcar-Prinzip wird für eine bestimmte Zeit  $t_a$  die Probe angeregt; die Lumineszenz folgt der Anregung in bestimmter Weise, nach dem Ende des Anregungspulses fällt die Lumineszenzintensität in erster Näherung exponentiell mit einer Zeitkonstante  $\tau$  ab. Die Länge der Meßzeit  $t_m$  pro Puls ist im allgemeinen ein frei wählbarer Parameter, der zur Erzielung maximaler Genauigkeit optimiert werden kann.

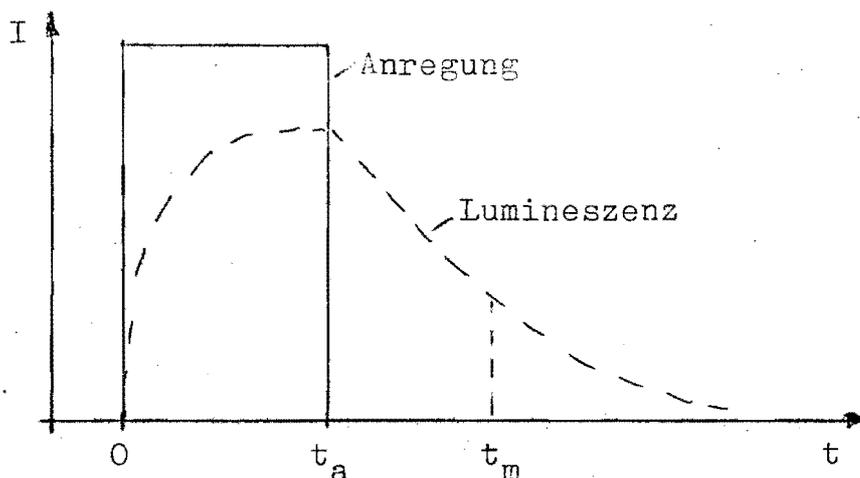


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf von Probenanregung und -lumineszenz, die meist fest vorgegeben sind. Frei wählbar ist  $t_m$ , die Meßzeit pro Anregungspuls.

Im folgenden soll  $t_m$  für maximales Signal-Rausch-Verhältnis (d. h. bei Zähltechnik minimalen relati-

ven Zählfehler) bestimmt werden. Zur Vereinfachung wird angenommen:

Nulleffektzählrate  $N_o = \text{const.} = b$

Effektzählrate:  $N_e - N_o = \begin{cases} a & \text{für } 0 \leq t \leq t_a \\ a \cdot \exp(-(t-t_a)/\tau) & \text{für } t > t_a \end{cases}$

Daraus ergeben sich die integralen Zählraten pro Anregungszyklus:

Nulleffektkanal:  $N_{o,i} = b \cdot t_m \cdot j_o$  ( $j_o = \text{Zahl der Nulleffektmessungen}$ )

Effektkanal:  $N_{e,i} = b \cdot t_m + a \cdot t_a + a \cdot \int_{t_a}^{t_m} \exp\left(-\frac{t-t_a}{\tau}\right) dt$

$$N_{e,i} = b \cdot t_m + a \cdot (t_a + \tau) - a \cdot \tau \cdot \exp\left(-\frac{t_m - t_a}{\tau}\right)$$

Dann ist der relative statistische Zählfehler

$$(2.3) \quad F_{\text{rel}} = \frac{\left(b \cdot t_m \cdot (1 + 1/j_o) + a(t_a + \tau) + (-a\tau) \exp\left(-\frac{t_m - t_a}{\tau}\right)\right)^{1/2}}{a(t_a + \tau) - a\tau \cdot \exp\left(-\frac{t_m - t_a}{\tau}\right)}$$

Dieser Ausdruck muß in Bezug auf  $t_m$  minimalisiert werden. Differentiation nach  $t_m$  führt zu einem relativ unüberschaubaren Ausdruck, deshalb wurde als weitere Näherung angenommen, daß der zu messende Effekt sehr gering ist ( $a \ll b$ ), ein Grenzfall, der bei unseren Messungen praktisch immer gegeben ist. Mit dieser Annahme ergibt sich dann:

$$(2.4) \quad \frac{dF_{\text{rel}}}{dt_m} \propto \frac{t_a + \tau - \tau \cdot \exp\left(-\frac{t_m - t_a}{\tau}\right) - 2 \cdot t_m \cdot \exp\left(-\frac{t_m - t_a}{\tau}\right)}{\sqrt{t_m} \cdot (t_a + \tau - \tau \cdot \exp\left(-\frac{t_m - t_a}{\tau}\right))^2}$$

Die Minimumsbedingung  $dF_{\text{rel}}/dt_m = 0$  und der Übergang zu neuen (dimensionslosen) Variablen machen daraus die

implizite Form:

$$(2.5) \quad (1+\alpha) \exp(x) - 2x - 2\alpha - 1 = 0$$

mit  $x = \frac{t_m - t_a}{\tau}$  ,  $\alpha = \frac{t_a}{\tau}$

Durch Iterationsverfahren kann man die explizite Funktion  $x = x(\alpha)$  numerisch bestimmen; sie ist in Abb. 6 aufgetragen.

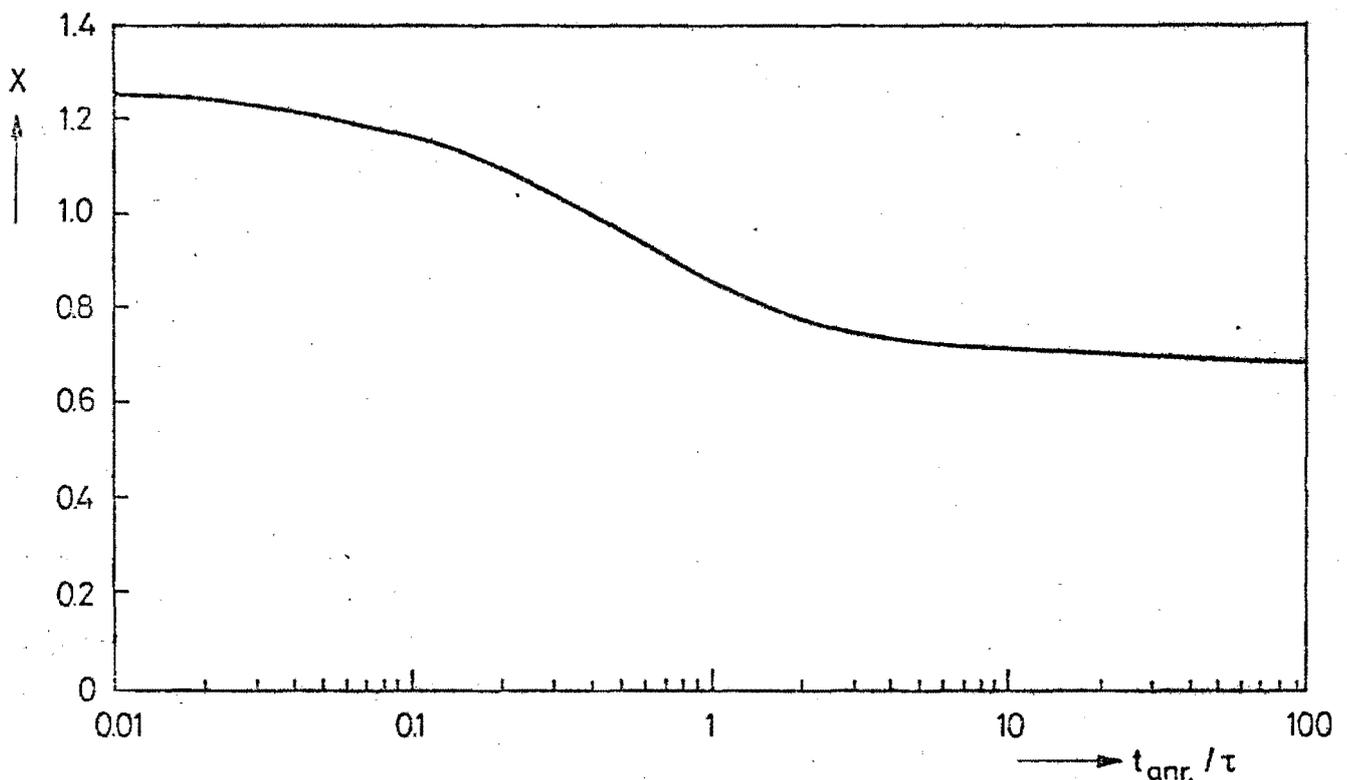


Abb. 6: Optimierte Meßzeit pro Anregungspuls

$t_m - t_a$  liegt danach für alle  $\alpha$  in einem Intervall von 30 % um  $\tau$ . Mißt man z. B. für  $\alpha = 0.1$  mit optimiertem  $t_m$ , so ergibt das nach (2.3) gegenüber  $t_m = t_a + \tau$  eine Verbesserung im relativen Fehler um den Faktor 1.25, gegenüber  $t_m = t_a$  sogar um 2.7. Im Grenzfall schwacher Signale wird es sich daher immer lohnen, die Meßzeit nach dem beschriebenen Verfahren zu optimieren, eine erste, schon relativ gute Näherung ist  $t_m = t_a + \tau$ .

## 2.6 Proben und Probenbehandlung

Bei allen Messungen an Si wurde hochreines p-Material der Firma Wacker-Chemie verwendet. Die Proben hatten bei Zimmertemperatur einen spezifischen Widerstand von 4000 Ohm·cm, dies entspricht einer Störstellenkonzentration von ungefähr  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Sie wurden vor dem Einbau in den Kryostaten kräftig geätzt, teilweise mit Schäfer-Beize (4 T  $\text{HNO}_3$ , 1 T HF, 4 T Eisessig), teilweise mit 2:1:1-Beize (2 T  $\text{HNO}_3$ , 1 T HF, 1 T Eisessig). Es zeigte sich keine starke Abhängigkeit der Lumineszenzintensität vom Ätzprozeß, wichtig war offenbar nur, daß Störungen der Oberfläche mit Sicherheit weggeätzt wurden. Ältere Proben (Ätzen 1 bis 6 Monate zurückliegend) zeigten keine Abnahme der Lumineszenzintensität, ja es wurde bei einer Meßreihe sogar eine leichte Zunahme der Intensität über mehrere Wochen hinweg beobachtet, was man wohl auf ein Ausheilen von Oberflächendefekten zurückführen muß. Aus diesem Grund wurden die Proben nur vor der ersten Verwendung, nicht vor jeder Meßreihe wieder von neuem, geätzt.

Für die Elektrolumineszenzmessungen an Ge bei 77 K wurden Ge-Dioden des Typs OA 135 benutzt. Diese wurden nicht speziell behandelt, es wurden lediglich aus einer Serie von 20 Stück diejenigen mit maximaler Lumineszenzintensität zur Messung ausgewählt.

### 3. $2 E_g$ -Lumineszenz aus Si bei höheren Temperaturen

#### 3.1 Elektrolumineszenzmessungen

Frühere Messungen an Si-p-i-n-Dioden <sup>15</sup> - die Anregung erfolgte dabei mit Stromimpulsen von 20  $\mu$ sec Länge bei Stromdichten von  $10^4$  Amp $\cdot$ cm<sup>-2</sup> - zeigten bei 77 K und 287 K relativ breite Lumineszenzbanden bei der doppelten Bandgapenergie von Silizium. In Abb. 7 sind diese Messungen durch die Punkte mit Fehlerbalken charakterisiert. Diese Lumineszenzbanden werden im folgenden mit theoretischen Linienformen verglichen, dabei werden zwei mögliche Übergangsmechanismen zugrunde gelegt.

#### 3.2 Diskussion: Modelle und Kurvenformen

Die beiden möglichen Rekombinationsmechanismen, ein phononenbegleiteter und ein phononenfreier, sind in Abb. 8 dargestellt. Beim phononenfreien Übergang überträgt ein Elektron im  $\Delta$ -Minimum des Leitungsbandes in einem Coulomb-Stoß seinen Impuls auf ein im gegenüberliegenden Minimum befindliches, welches dadurch in einem virtuellen Übergang zum  $\Gamma$ -Punkt gelangt ("virtuell" nennen wir hier solche Teilprozesse, bei denen zwar der Impulssatz, nicht aber der Energiesatz erfüllt ist). Von dort kann es strahlend mit einem Defektelektron rekombinieren. Beim phononenbegleiteten Übergang sind vor dem Coulomb-Stoß noch zwei Elektron-Phonon-Stöße dazwischengeschaltet (warum phononenbegleitete Übergänge trotz höherer Ordnung der Störungstheorie in Betracht gezogen werden, wird in 3.4 ausführlicher diskutiert).

Die Übergangswahrscheinlichkeit für den phononenfreien

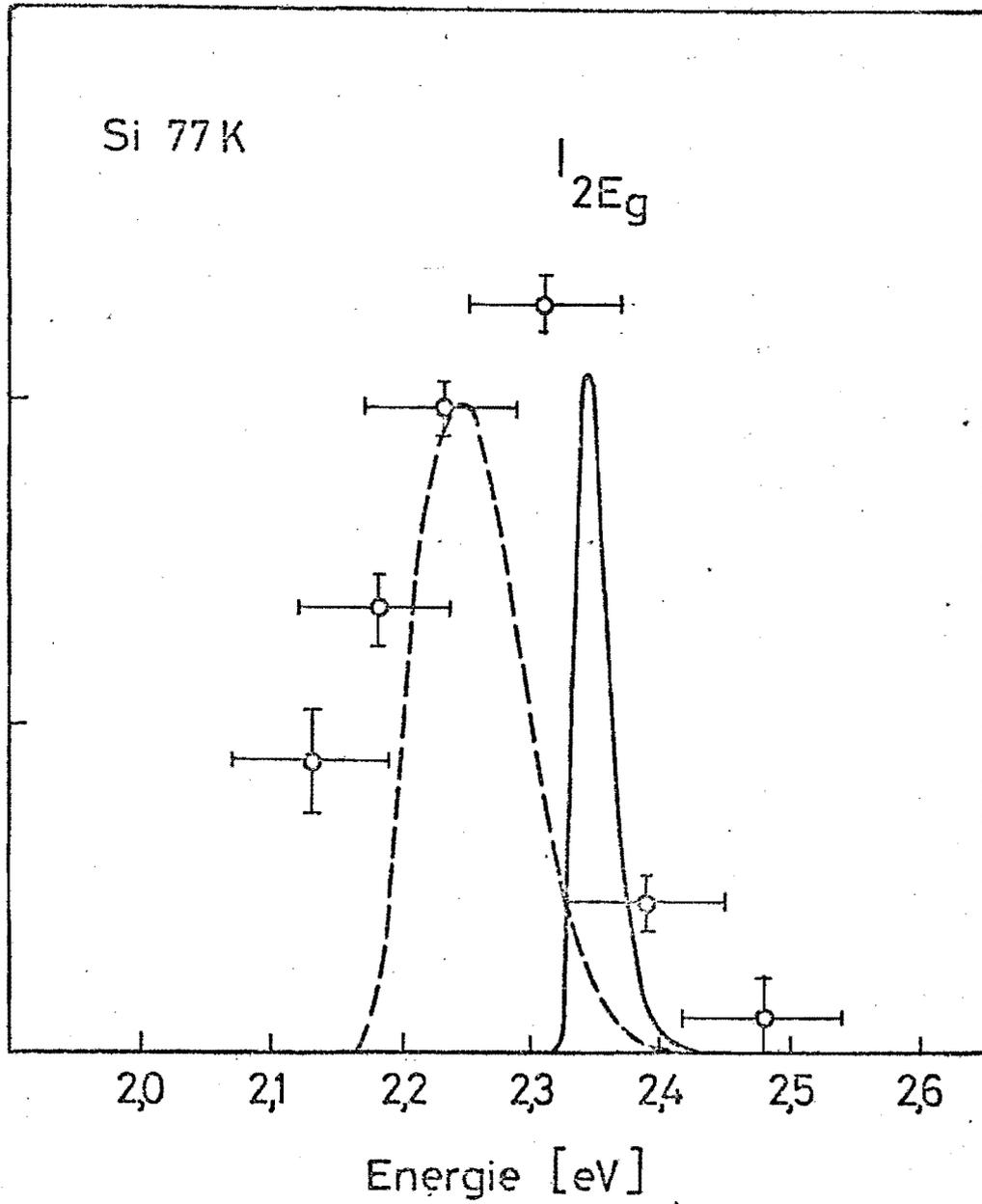


Abb. 7 a: Lumineszenzmessungen an Dioden bei 77 K  
theoretische Kurvenformen für phononenfreien (—) und phononenbegleiteten Übergang (---)

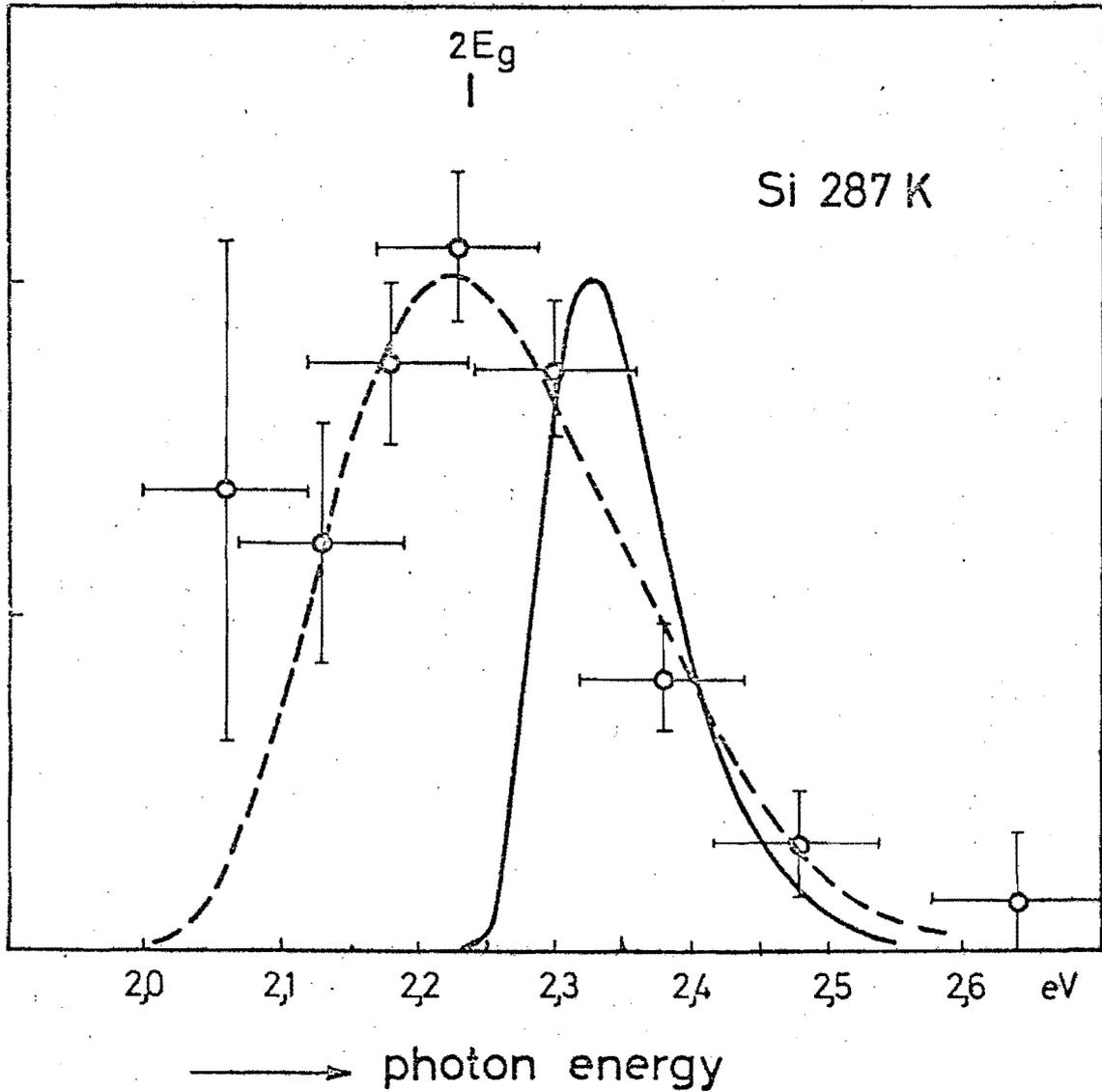


Abb. 7 b: Lumineszenzmessungen an Dioden bei 300 K  
theoretische Linienformen für phononenfreien (—) und phononenbegleiteten Übergang (- - -)

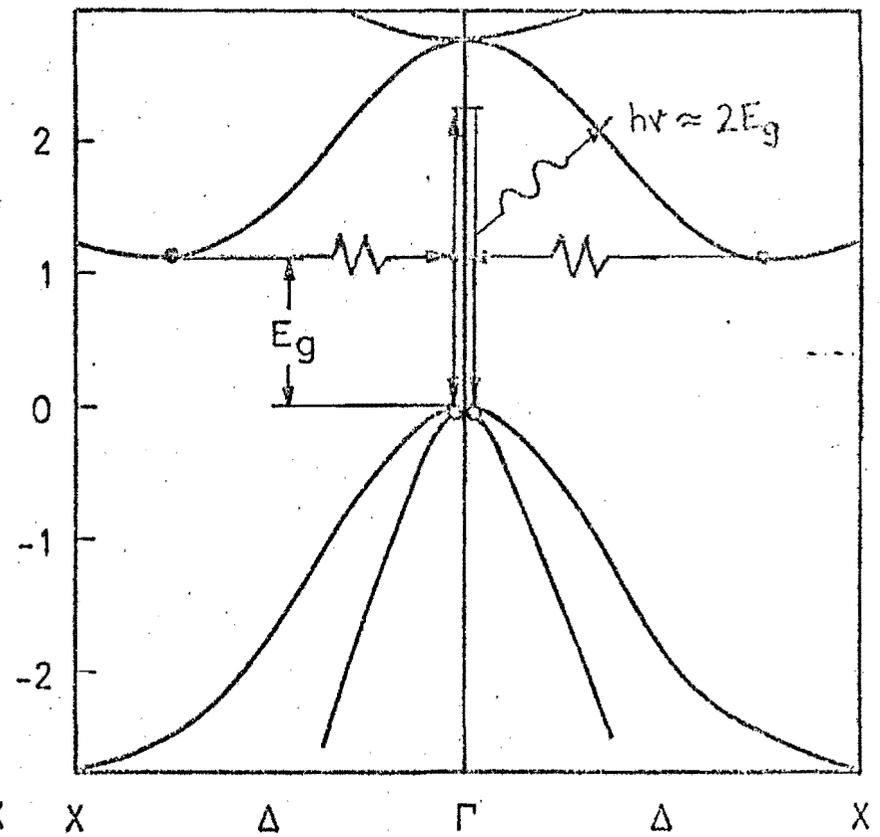
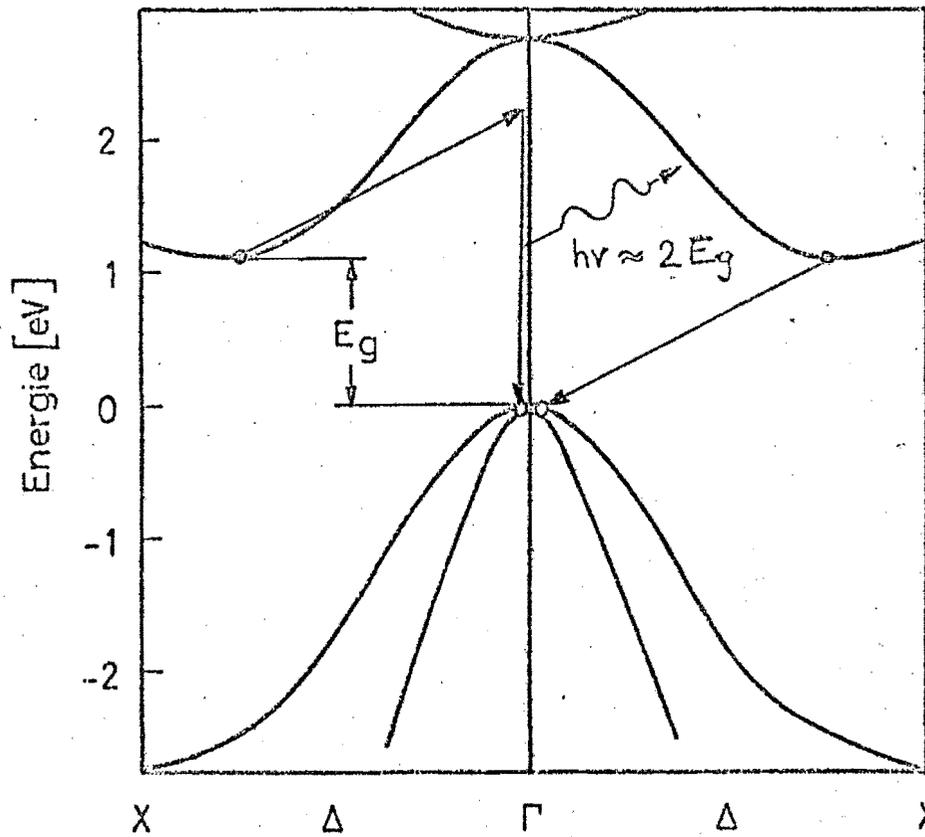


Abb. 8 a: Phononenfreier Rekombinationsprozess (Modell)

Abb. 8 b: Phononenbegleiteter Rekombinationsprozess (Modell)

(Virtuelle Übergänge sind der besseren Anschaulichkeit wegen so eingezeichnet, als ob Zwischenzustände in der Bandlücke vorhanden wären).

Übergang beträgt <sup>23</sup>

$$(3.1) \quad W_{pf} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_z \left| \frac{M_1 \cdot M_2}{\Delta E} \right|^2$$

Darin sind  $M_1$  und  $M_2$  die Übergangsmatrixelemente für die einzelnen Teilschritte

$$(3.2) \quad M_1 = \langle \psi_{rv} | A \cdot p | \psi_{rz} \rangle$$

$$(3.3) \quad M_2 = \langle \psi_{rv} | \frac{e^2}{\epsilon r_{12}} | \psi_{\Delta c} \rangle$$

und  $\Delta E$  ist der Energiefehlbetrag beim virtuellen Übergang. Summiert wird über alle möglichen Zwischenzustände  $\psi_{rz}$ .

Die Linienform für die phononenfreien Übergänge erhält man daraus durch Multiplikation mit Zustandsdichte und Besetzungswahrscheinlichkeit für die Ausgangs- und Endzustände und Integration im k-Raum (goldene Regel):

$$(3.4) \quad I_{pf}(E) dE = dE \int W_{pf}(k_i) g(k_i) f(k_i) \delta(\Sigma k_i) \delta(E - \Sigma \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i^*}) d^{12}k$$

Nimmt man an, daß die Übergangsmatrixelemente nicht von k abhängen, so läßt sich dieses 12-fache Integral unter bestimmten Nebenbedingungen lösen (Berechnung in 7.1) und man erhält für die Linienform:

$$(3.5) \quad I_{pf}(E') dE = E'^{3.5} \cdot \exp(-E'/kT) dE$$

$$\text{mit } E' = E - 2 \cdot E_g .$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit für den phononenbegleiteten Übergang ist <sup>23</sup>

$$(3.6) \quad W_{pb} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{2A, 2B, \\ 2C}} \left| \frac{M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 \cdot M_4}{\Delta E_2 \cdot \Delta E_3 \cdot \Delta E_4} \right|^2$$

mit

$$(3.7) \quad M_1 = \langle \Psi_{\Gamma V} | A \cdot p | \Psi_{\Gamma 2A} \rangle$$

$$(3.8) \quad M_2 = \langle \Psi_{\Gamma 2A} | \frac{e^2}{\epsilon r_{12}} | \Psi_{\Gamma 2B} \rangle$$

$$(3.9) \quad M_{3/4} = \langle \Psi_{\Gamma 2B/C} | \mathbf{E} \cdot \Delta | \Psi_{\Delta C} \rangle$$

Hier läßt sich nun die Integration nicht mehr in einfacher Weise durchführen, weil verschiedene Phononen mit unterschiedlicher Dispersion beteiligt sein können. Eine gute Annäherung an die tatsächliche Linienform wird durch eine Faltung der Linienform des 1-Elektronen-Übergangs mit sich selbst erreicht, da beim 2-Elektronen-Übergang die gleichen Phononen beteiligt sein sollten (vorzugsweise TA und TO) wie beim 1-Elektronen-Übergang<sup>24</sup>. Sei  $I_1(E) dE$  die Intensität der Lumineszenz des 1-Elektronen-Übergangs<sup>25</sup>, so ist die des 2-Elektronen-Übergangs gegeben als

$$(3.10) \quad I_{pb}(E) dE = dE \iint I_1(E_1) \cdot I_1(E_2) d(E-E_1-E_2) dE_1 dE_2$$

Vergleicht man diese theoretischen Kurvenformen mit den Elektrolumineszenzspektren (gestr. Kurve in Abb. 7: phononenbegleitet, durchgezogene Kurve: phononenfrei), so spricht bei 287 K der Vergleich für ein überwiegendes Auftreten des phononenbegleiteten Rekombinationsmechanismus, bei 77 K läßt sich keine eindeutige Zuordnung feststellen.

### 3.3 Photolumineszenzmessungen an sehr reinen Proben

Um besser zwischen den beiden Rekombinationsmechanismen unterscheiden zu können, wurden Messungen an sehr reinen Si-Proben mit GaAs-Laser-Anregung bei

77 K und 300 K durchgeführt. Die gemessenen Spektren im Vergleich mit den theoretischen Linienformen zeigt die Abb. 9. Zumindest bei 77 K dominiert demnach der phononenfreie Übergang, während bei 300 K zwar auch die Kurve für phononenfreie Übergänge die bessere Anpassung ergibt, jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, daß die phononenbegleiteten Übergänge einen fast ebenso großen Beitrag zur Lumineszenzintensität liefern. Offenbar sind die bei den Messungen an Dioden auftretenden breiten Banden durch Einflüsse von Störstellen bedingt und sicher auch durch Temperaturen, die die Kühltemperatur weit übersteigen.

Im folgenden soll nun anhand von relativ einfachen Annahmen über die Matrixelemente versucht werden, die Temperaturabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten zu bestimmen und damit die Frage der Phononenmitwirkung auch von der Theorie her zu klären.

#### 3.4 Temperaturabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten

Die die beiden möglichen Rekombinationsmechanismen beschreibenden Übergangswahrscheinlichkeiten (3.1) und (3.6) unterscheiden sich, sieht man von Summationseffekten ab (Interferenz usw.), durch den  $k$ -Übertrag im Matrixelement der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkungs-Matrixelemente nebst ihren Energienennern. Die Temperaturabhängigkeit der beiden Änderungen läßt sich abschätzen, und es läßt sich dann das Verhältnis  $W_{pb}/W_{pf}$  temperaturabhängig angeben.

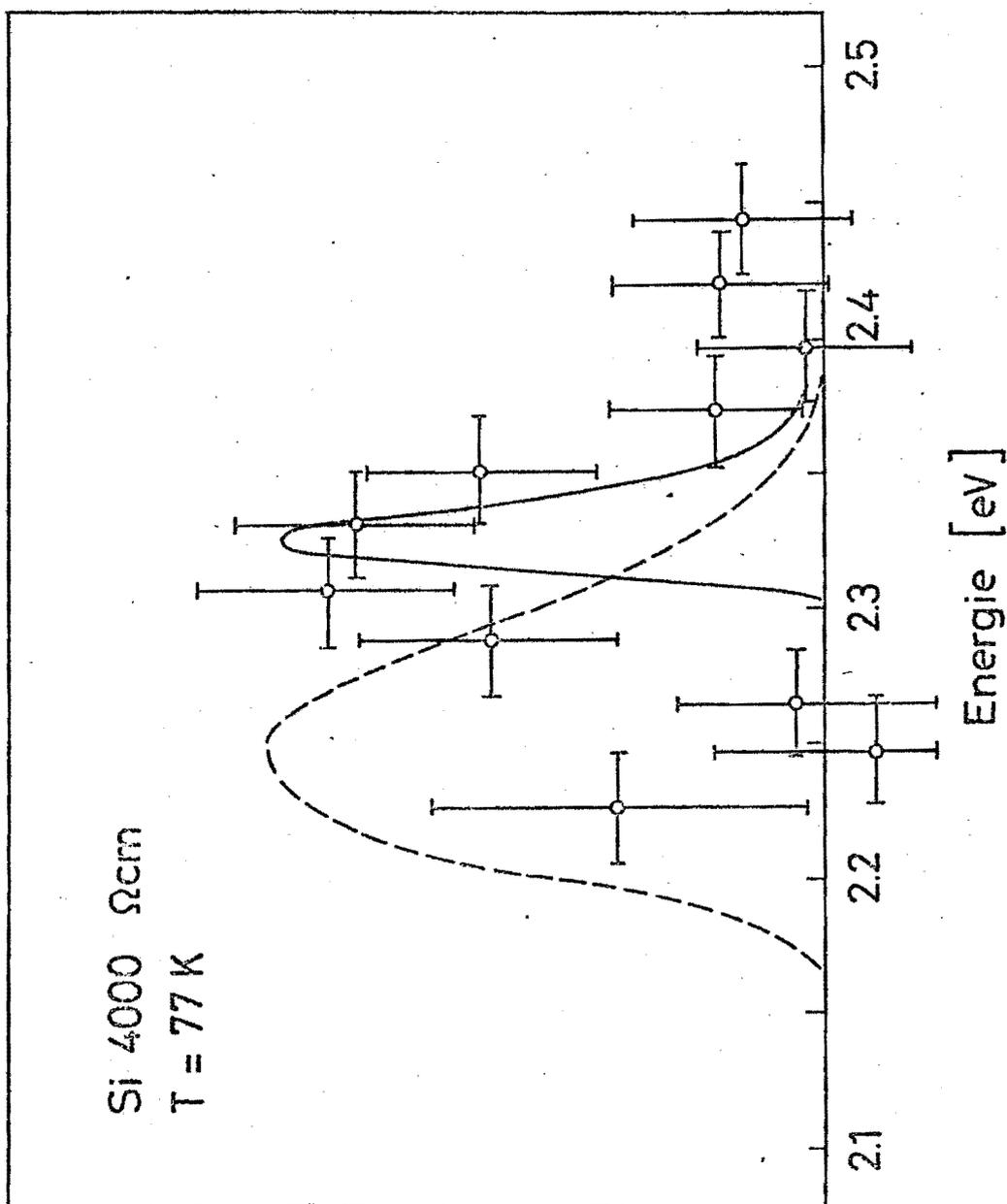


Abb. 9a: An sehr reinen Si-Kristallen gemessenes Photolumineszenzspektrum in der Umgebung von  $2 E_g$ , theoretische Kurven für phononenfreien (—) und phononenbegleiteten (---) Übergang.

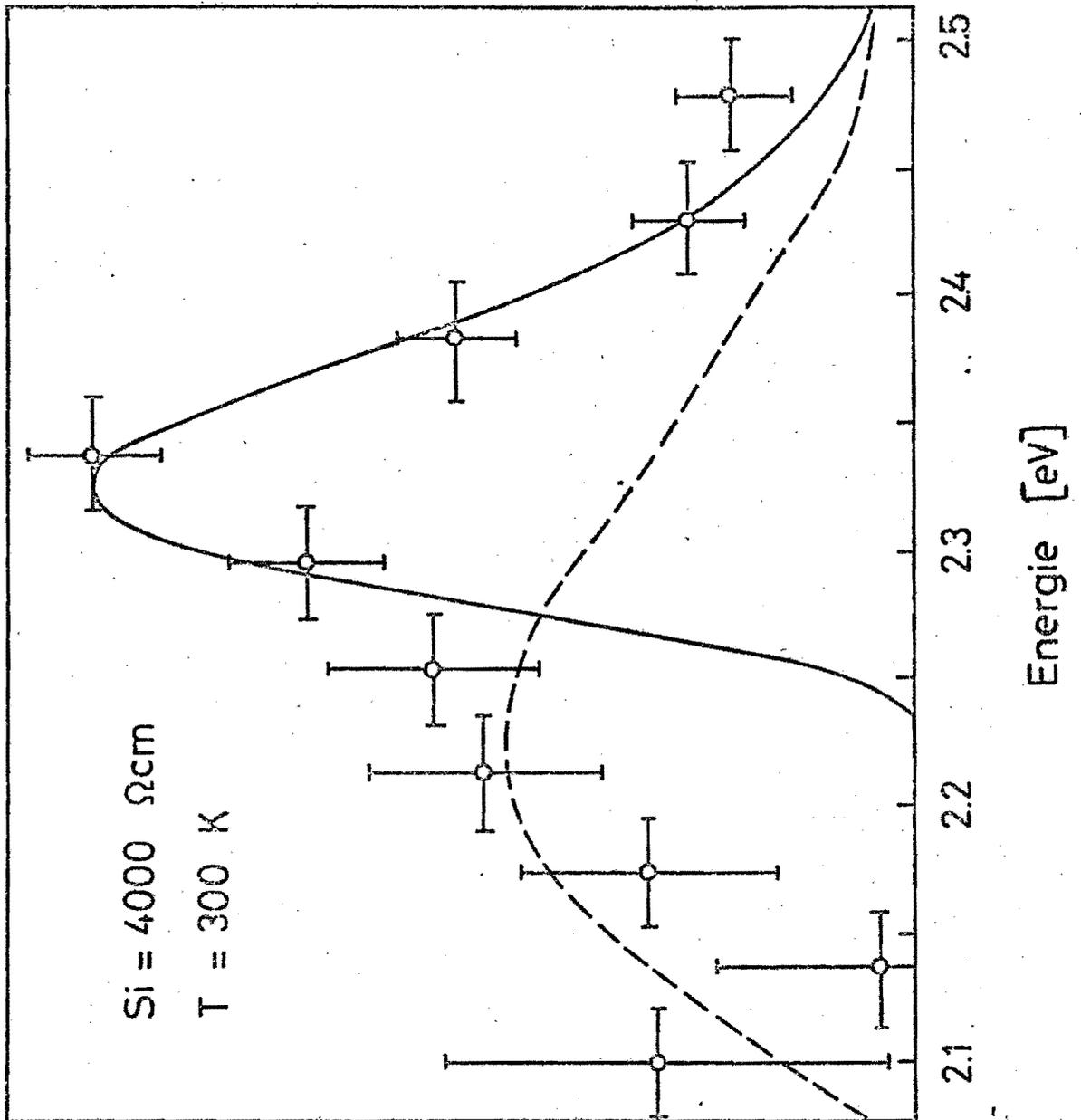


Abb. 9 b: Photolumineszenzspektrum von sehr reinem Si in der Umgebung von  $2 E_g$  bei 300 K, theoretische Linienformen für phononenfreien (—) und phononenbegleiteten (---) Rekombinationsprozeß.

### 3.4.1 Coulomb-Wechselwirkung

Nach Beattie und Landsberg<sup>26,27</sup> hat das Matrixelement für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen 2 Elektronen oder 2 Löchern folgende Form:

$$(3.11) \quad M_2 = \left\langle \psi_{\substack{f_1 \\ f_2}} \left| \frac{e^2 \cdot \exp(-\lambda r_{12})}{\epsilon r_{12}} \right| \psi_{\substack{i_1 \\ i_2}} \right\rangle = \frac{a}{\lambda^2 + (\Delta k)^2}$$

worin  $a$  eine temperaturunabhängige Konstante ist,  $\lambda = 1/L_D$  die reziproke Abschirmlänge und  $\Delta k$  der  $k$ -Übertrag beim Elektron-Elektron-Stoß.  $\lambda$  ist von der Temperatur und der Trägerdichte abhängig,  $\Delta k$  von der Art des Rekombinationsprozesses. Für phononenfreie Übergänge ist  $\Delta k \approx 0.85 \cdot k_0 \approx 9.8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ <sup>28,29</sup>, phononenbegleitete Übergänge sollten dagegen so ablaufen, daß im Nenner des Matrixelements  $\Delta k$  gegenüber  $\lambda$  zu vernachlässigen ist.  $\lambda$  als reziproke Debyesche Abschirmlänge errechnet sich aus<sup>30</sup>:

$$(3.12) \quad \lambda = L_D^{-1} = \left( \frac{2 \cdot e^2 \cdot N}{k_B T \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \right)^{1/2}$$

Für  $N = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und 300 bzw. 77 K wird:

$$\lambda(300) = 2.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda(77) = 4.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$$

Damit ergeben sich für das Verhältnis der Coulomb-Matrixelemente bei 300 bzw. 77 K folgende Werte:

$$M_{2pb}/M_{2pf}(300) = 15 \cdot 10^2$$

$$M_{2pb}/M_{2pf}(77) = 4 \cdot 10^2$$

Für kleinere Trägerdichten als  $5 \cdot 10^{17}$  würden obige Faktoren umgekehrt proportional zur Trägerdichte größer werden, nach früheren Abschätzungen<sup>16</sup> sollten aber

ungefähr diese Trägerdichten mit der beschriebenen Laseranregung erreicht werden.

### 3.4.2 Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Die Matrixelemente, die für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei den phononenbegleiteten Übergängen zusätzlich auftreten, sollten nicht von der Temperatur abhängen, solange die Energie der beteiligten Phononen größer als  $kT$  ist, d. h. solange die spontane Emission von Phononen über die induzierte Emission und die Absorption dominiert. Diese Bedingung ist bis 300 K noch in guter Näherung erfüllt.

Eine ungefähre Abschätzung dieser Matrixelemente erhält man aus einem Vergleich von Übergangskoeffizienten für direkte und indirekte strahlende Rekombination in Silizium (im folgenden  $B_d$  und  $B_i$  genannt).

Es ist

$$(3.13) \quad B_i = \int \frac{2\pi}{\hbar} \sum_z \left| \frac{M_1 \cdot M_3}{\Delta E} \right|^2 g(E) \cdot f(E) dE$$

und

$$(3.14) \quad B_d = \int \frac{2\pi}{\hbar} |M_1|^2 g(E) \cdot f(E) dE$$

mit entsprechend zu (3.7) und (3.9) definierten  $M_1$  und  $M_3$ .  $B_i$  und  $B_d$  unterscheiden sich, sieht man wiederum von Interferenzeffekten ab, durch einen Faktor  $\sum |M_3/\Delta E|^2$ , der unter denselben Annahmen zwischen  $W_{pb}$  und  $W_{pf}$  doppelt auftritt.

$B_i$  kann direkt experimentell bestimmt werden, z. B. durch Messung der Rekombinationsstrahlung bei Ladungsträgerinjektion ins i-Gebiet von p-i-n-Dioden<sup>25,31</sup>; der genaueste Wert hierfür scheint  $1.1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$

zu sein <sup>31</sup>.  $B_d$  kann dagegen nur indirekt bestimmt werden durch van Roosbroek-Shockley-Analyse <sup>32</sup> von Absorptionsspektren. Hall <sup>33</sup> gibt einen Übergangskoeffizienten von  $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  an, aus den Angaben, die Varshny macht <sup>34</sup>, läßt sich  $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  extrapolieren. Der fragliche Faktor  $\sum |M_3/\Delta E|^2$  liegt damit in der Größenordnung von 1000.

### 3.4.3 Vergleich der Übergangswahrscheinlichkeiten

Das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten für die 2 Temperaturen 300 K und 77 K ergibt sich mit obigen Werten zu

$$\begin{aligned} W_{\text{pf}}/W_{\text{pb}}(300) &= 0.5 \dots 2 \\ W_{\text{pf}}/W_{\text{pb}}(77) &= 10 \dots 40 . \end{aligned}$$

Dies bedeutet, daß bei höheren Temperaturen die phononenbegleiteten Übergänge durchaus einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Linienform der 2-Elektronen-Lumineszenz liefern können; bei tieferen Temperaturen sollte dagegen der phononenfreie 2-Elektronen-Übergang weit überwiegen. Den gleichen Effekt wie die Erhöhung der Temperatur sollte eine Erniedrigung der Trägerdichte haben, auch dann sollte der Anteil der phononenbegleiteten Prozesse wachsen. Dies bestätigt die Meßergebnisse an reinen Proben und rechtfertigt die Annahme, daß bei 300 K auch Lumineszenz von phononenbegleiteten Übergängen zu sehen ist.

#### 4. Zwei-Elektronen-Übergänge bei tiefen Temperaturen

##### 4.1 Experimentelle Ergebnisse

Ein bei 2 K in der beschriebenen Weise gemessenes Lumineszenzspektrum an sehr reinem Silizium zeigt Abb. 10. Bei 4.2 K erhielten wir keine merklich veränderte Lumineszenzstruktur, sodaß im weiteren nur bei dieser einen Temperatur von 2 K gemessen wurde. Das Spektrum zeigt eine relativ breite Linie, außerdem einen nur schwach strukturierten Untergrund bei Photonenenergien unterhalb von  $2 E_g$  (dieser wird im 5. Abschnitt näher diskutiert werden). Die breite Linie liegt ungefähr bei der Energie, die man für phononenfreie 2-Elektronen-Übergänge erwarten würde; damit ist die im vorhergehenden Abschnitt gezogene Folgerung bestätigt. Die Lage und Breite der Linie machen es möglich, zwischen dem Hayneschen Molekülmodell und dem Pokrovskiischen Kondensatmodell zu entscheiden.

Im Rahmen des Molekülmodells ist zwar eine breite Linie bei Ein-Elektronen-Übergängen möglich, nicht aber bei Zwei-Elektronen-Übergängen. Bei der Rekombination eines Exzitons im Molekül wird das andere im allgemeinen dissoziieren, und das entstehende Elektron-Loch-Paar kann kinetische Energie in einem breiten Bereich aufnehmen. Dies kann zu der beobachteten Breite der  $E_g$ -Rekombinationslinie führen<sup>1</sup>. Anders beim Zwei-Elektronen-Übergang: hier müssen beide Exzitonen im Molekül gleichzeitig rekombinieren, und dadurch ist die Energie des entstehenden Lichtquants bis auf die kinetische Energie des Exzitonenmoleküls genau bestimmt. Es müßte daher eine sehr schmale Linie (Breite  $\approx kT < 1$  meV) im Lumineszenzspektrum zu sehen sein. Diese müßte bei der um die Bindungsenergie des Moleküls verminderten doppelten Energie des freien Exzitons liegen, also bei

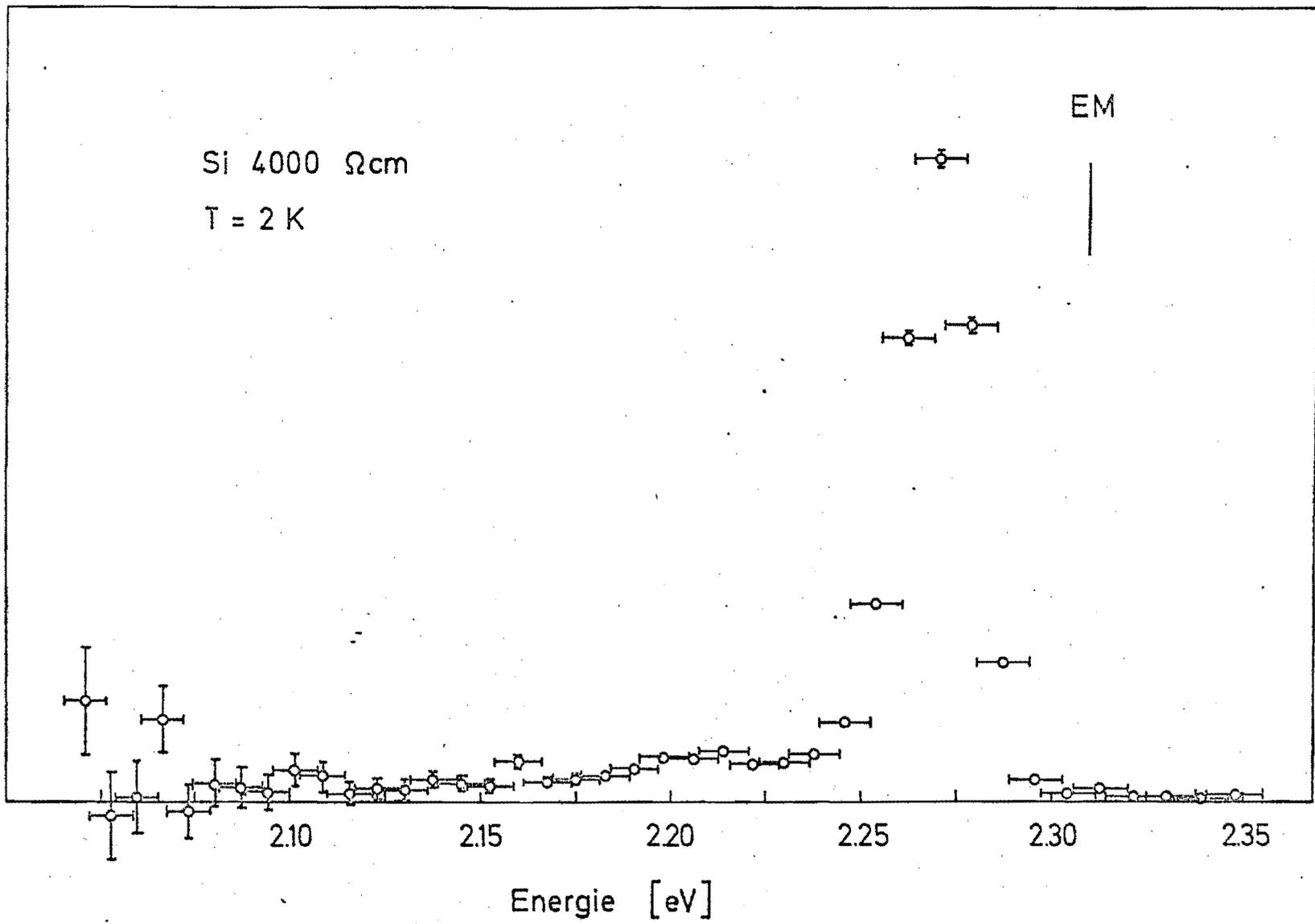


Abb. 10: Photolumineszenzspektrum von Si bei 2 K in der Umgebung von  $2 E_g$

ungefähr 2.31 eV. Das völlige Fehlen einer Linie bei dieser Energie und das Auftreten der breiten Bande unterhalb von 2.30 eV sprechen eindeutig gegen das von Haynes vorgeschlagene Molekülmodell. Zumindest sollte höchstens ein sehr kleiner Teil der Exzitonen bei tiefen Temperaturen Moleküle bilden.

#### 4.2 Vergleich mit dem Tröpfchen-Modell

##### 4.2.1 Grundzüge des Modells

Nach Pokrovskii <sup>35</sup> haben die Elektronen und Löcher im Tröpfchen die gleichen effektiven Massen wie an den Bandminima, ihre Energie ist durch Austausch- und Korrelationswechselwirkung abgesenkt. Diese mittlere Energieabsenkung bei der Kondensation beträgt:

$$\Delta E = \langle E_{\text{ex}} \rangle + \langle E_{\text{corr}} \rangle = 33 \text{ meV}$$

Theoretische Abschätzungen von Brinkman und Rice <sup>36</sup> bzw. Combescot und Nozière <sup>37</sup> ergeben ungefähr denselben Wert. Die Ladungsträger befinden sich damit im Kondensat

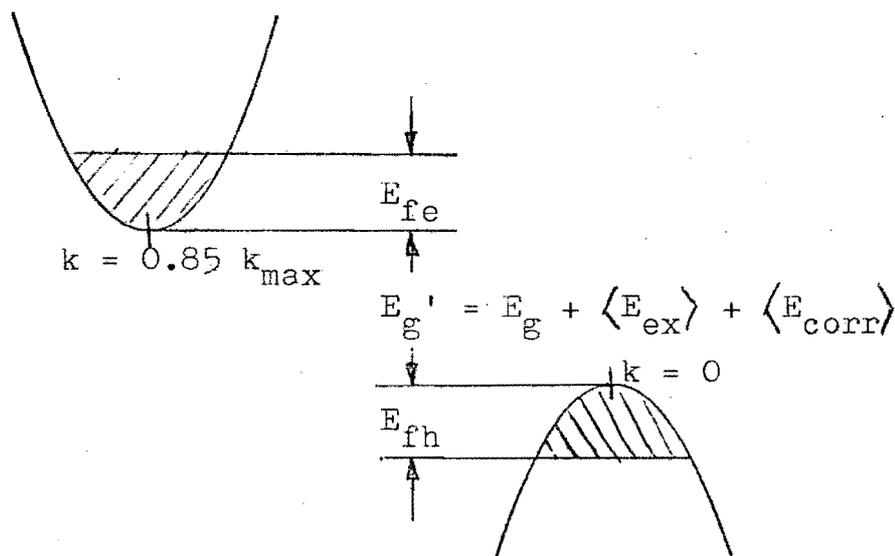


Abb. 11: Abgesenktes Energiebandschema im Kondensat

sat in einem abgesenkten Energiebandschema, das von ihnen (bei  $T = 0$  K) bis zu den Fermienergien  $E_{fe}$  und  $E_{fh}$  aufgefüllt wird ( Abb. 11 ).  $E_{ex}$ ,  $E_{corr}$  und die  $E_f$  sind dichteabhängig, aus der Minimalbedingung für die Gesamtenergie läßt sich die Dichte im Kondensat bestimmen. Theoretische und experimentelle Werte (aus der Form der Lumineszenzbande) für die Dichte liegen zwischen  $3.0$  und  $3.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Lumineszenzbande bei  $E_g$  spiegelt in ihrer Form die Auffüllung der abgesenkten Bänder wieder, da man annehmen kann, daß während der strahlenden Rekombination von Elektron und Loch im Tröpfchen seine makroskopischen Eigenschaften (Volumen) sich nicht ändern (Frank-Condon-Prinzip). Erst nach der Rekombination sollte das Volumen relaxieren. Würde man keine Energielaxation zulassen, so dürfte im Spektrum nur eine scharfe Linie zu sehen sein, die bei der mittleren Energie eines Elektron-Loch-Paares im Tröpfchen liegen müßte (wenn man von Phononenmitwirkung absieht). Dies deshalb, weil Anfangs- und Endzustand des Tröpfchens durch exakt festgelegte Energien charakterisiert sind. Die höchste in der breiten Lumineszenzbande auftretende Energie kann nur die sein, die ohne Relaxation die Lage der scharfen Linie bestimmen würde, d. h. die mittlere Energie der e-h-Paare  $\langle E \rangle$ . Die untere Kante der Lumineszenzbande ist dann durch  $\langle E \rangle - E_{fe} - E_{fh}$  gegeben <sup>+) mit  $\langle E \rangle = E_g + \langle E_{corr} \rangle + \langle E_{ex} \rangle + 0.6 \cdot (E_{fe} + E_{fh})$ . Aus der Form und Lage der Lumineszenzbande bei  $E_g$  läßt sich danach experimentell sowohl die Energieabsenkung  $\langle E_{corr} \rangle + \langle E_{ex} \rangle$  als auch die Dichte im Kondensat</sup>.

---

<sup>+) Eine ausführliche Rechnung zu den Energieverhältnissen im Kondensat und in der Lumineszenzbande bei  $E_g$  ist in Zitat 38 angegeben.</sup>

sat bestimmen, die im wesentlichen durch die Fermienergien gegeben ist.

#### 4.2.2 Bestimmung von Dichte und Energieabsenkung im Kondensat

Da sich die bisher veröffentlichten Werte für die Dichte und die Energieabsenkung im Kondensat noch zu stark unterscheiden (einen Überblick über experimentell und theoretisch bestimmte Werte gibt z. B. Zitat 38), um eine genaue Anpassung der  $2 E_g$ -Rekombinationslinie zu ermöglichen, wurden eigene Messungen durchgeführt. Dazu wurde die Photolumineszenz bei  $E_g$  unter gleichen Bedingungen (Anregung, Temperatur usw.) wie die bei  $2 E_g$  gemessen. Auf der Grundlage des Pokrovskii-Modelles für  $T = 0$  K berechnete Kurven wurden an die gemessenen Spektren angepaßt, aus der Anpassung ergeben sich die zwei freien Parameter des Modells, abgesenkte Energie  $E_g' = E_g + \langle E_{ex} \rangle + \langle E_{corr} \rangle$  und Dichte  $n_k$  im Kondensat. Gemessene Spektren und angepaßte theoretische Kurven zeigt Abb. 12. Die Anpassung wurde mit einem Rechnerprogramm durchgeführt, das die durch eine Zustandsdichteintegration gewonnene theoretische Kurve auf die Halbwertsbreite der experimentellen anpaßt. Die auch von Sauer<sup>38</sup> festgestellten charakteristischen Abweichungen der theoretischen von der experimentellen Kurvenform im niederenergetischen Bereich der Bande hängen vermutlich mit Mehrteilchenanregungsprozessen zusammen<sup>39</sup>. Für 2 K und 4.2 K wurde jeweils die TO- und die TA-Linie angepaßt, im Mittel ergab sich daraus:

$$E_g' = 1.133 \text{ eV}$$

$$n_k = 3.35 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Diese Werte liegen im Bereich der bisher bestimmten<sup>38</sup>.

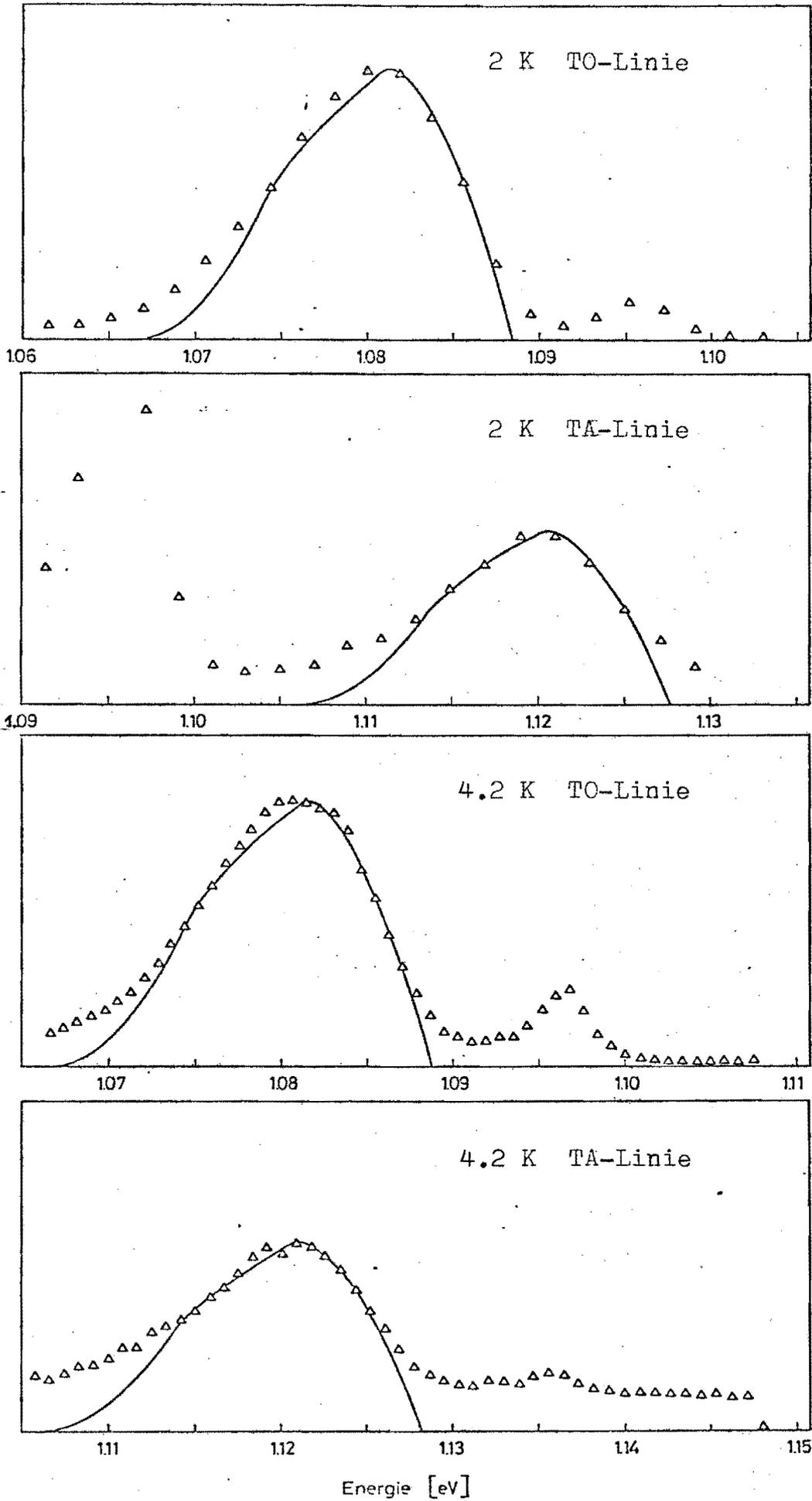


Abb. 12: Kurvenformanpassung der  $E_g$ -Spektren von Si (Pokrovskii-Modell)

#### 4.2.3 Vergleich zwischen experimenteller und theoretischer Kurvenform bei $2 E_g$

Die Kurvenform der Zwei-Elektronen-Übergänge kann im Rahmen des Pokrovskii-Modells durch eine Zustandsdichteintegration über die abgesenkten Energiebänder (analog zur phononenfreien Rekombination in 3.1) berechnet werden. Diese Integration liefert die Form der Bande, nicht aber deren energetische Lage; diese muß getrennt berechnet werden.

Die Lage der niederenergetischen Kante der Bande entspricht Übergängen zwischen den Minima der abgesenkten Bänder, d. h. einer Rekombination von Trägern ohne kinetische Energie. Wenn man annimmt, daß die kinetische Energie der übrigen Elektronen und Löcher im Vergleich zum Rekombinationsvorgang langsam relaxiert, während der Rekombination also ungeändert bleibt, ergibt sich für die Kantenenergie:

$$(4.1) \quad h\nu_k = \frac{d}{dm} (m \cdot E_g') + \frac{d}{dm} ((m-1) E_g')$$

wobei während des Übergangs (während der Differentiation) insbesondere das Volumen konstant bleiben soll. Mit  $E_g' = E_g + \langle E_{ex} \rangle + \langle E_{corr} \rangle$  <sup>+) wird:</sup>

$$(4.2) \quad h\nu_k = 2 \cdot E_g' + 2m \cdot \frac{d}{dm} (\langle E_{ex} \rangle + \langle E_{corr} \rangle) - \frac{d}{dm} (\langle E_{ex} \rangle + \langle E_{corr} \rangle)$$

Bei konstantem Volumen kann man  $m \cdot \frac{d}{dm}$  durch  $n \cdot \frac{d}{dn}$  ersetzen, für den zweiten Term erhält man nach kurzer Rechnung mit Hilfe der Minimalbedingung für die Gesamt-

---

+) Man sollte hier eigentlich nicht mit Mittelwerten rechnen, sondern mit denen, die sich für an der Bandkante sitzende Träger ergeben. Diese sind allerdings nicht exakt bekannt, daher die Mittelwerte als Näherung.

energie im Tröpfchen  $-0.8 E_f$ . Der dritte Term ist gegenüber dem zweiten, da um den Faktor  $m$  (Anzahl der e-h-Paare im Tröpfchen) kleiner, vernachlässigbar. Nimmt man im Tröpfchen Molekülkorrelation an, so muß man dafür eine zusätzliche Energieabsenkung  $E_m$  einführen, da dann Zwei-Elektronen-Übergänge hauptsächlich zwischen molekülkorrelierten Ladungsträgern erfolgen sollten. Es ergibt sich dann für die Unterkante der Bande:

$$(4.3) \quad h\nu_k = 2 \cdot E_g' - 0.8 \cdot E_f + E_m .$$

Die Form der Bande ist gegeben durch

$$(4.4) \quad I(E)dE = \text{const.} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_3, k_4}} W_{k_i} \prod_i f(k_i, T) \cdot \delta\left(E - \sum \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i^*}\right) Z(k_i) \quad ^+)$$

$f(k_i, T)$  gibt die Fermiverteilung der Elektronen und Löcher an, sie kann hier nicht wie im Hochtemperaturfall durch eine Boltzmann-Verteilung approximiert werden.  $Z(k_i)$  ist eine Zusatzvereinbarung über die Impulse. Obige 12-fache Summe kann durch ein 12-faches Integral ersetzt werden, dies ist jedoch auch mit weitgehenden Näherungsannahmen nicht geschlossen berechenbar. Eine numerische Berechnung wurde für konstantes  $W$  und  $T = 0 \text{ K}$  mit Hilfe eines Computers durchgeführt (ausführliche Beschreibung in 7.2). Für  $Z(k_i)$  wurden dabei 3 unterschiedliche Fälle angenommen:

- a) Strenge Impulserhaltung im Kondensat  $Z(k_i) = \delta(\sum k_i)$
- b) keine Impulserhaltung innerhalb der Täler  $Z(k_i) = 1$
- c) mit der reziproken Abschirmlänge im Kondensat korrespondierende Impulsunschärfe  $Z(k_i) = \exp(-L_D \sum k_i)$ .

---

<sup>+</sup>) Streng genommen ist eine  $\delta$ -Funktion unter einer Summe mathematisch nicht sinnvoll, sie ist hier jedoch anschaulicher als das entsprechende Kronecker-Symbol.

Diese 3 theoretischen Kurven sowie die mit besserer Auflösung gemessene Lumineszenzbande zeigt Abb. 13 (--- = a), - - - = b), ——— = c)). Für den Vergleich wurde verschwindende Molekülkorrelation  $E_m = 0$  angenommen. Die Übereinstimmung der experimentellen Werte mit der durchgezogenen Kurve ist sehr gut, sodaß die Annahme einer bestimmten Impulsunschärfe im Kondensat, die sich im Rahmen der reziproken Abschirmlänge bewegt, wohl richtig ist. Die gute Übereinstimmung zeigt auch, daß die Molekülkorrelation im Kondensat - zumindest was ihren Beitrag zur Gesamtenergie der Ladungsträger anbetrifft - vernachlässigbar klein ist.

Das Pokrovskii-Modell ist - mit Hilfe geeigneter Nebenannahmen - demnach sehr gut in der Lage, die Lumineszenzbande der Zwei-Elektronen-Übergänge bei tiefen Temperaturen zu beschreiben. Damit kann als gesichert angesehen werden, daß auch in Silizium bei tiefen Temperaturen der größte Teil der vorhandenen Exzitonen (bei genügend hohen Dichten) zu Elektron-Loch-Tröpfchen kondensiert; höchstens ein demgegenüber kleiner Teil kann in Form von Molekülen vorliegen.

#### 4.3 Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten D

##### 4.3.1 Experimenteller Weg

Nach 4.2 ist die Dichte im Kondensat sehr genau bekannt, damit läßt sich der Rekombinationskoeffizient D nunmehr durch Vergleich der Lumineszenzintensität bei  $2 E_g$  mit der bei  $E_g$  sehr viel genauer als in früheren Abschätzungen bestimmen, bei denen die Trägerdichte immer nur sehr ungenau bekannt war.

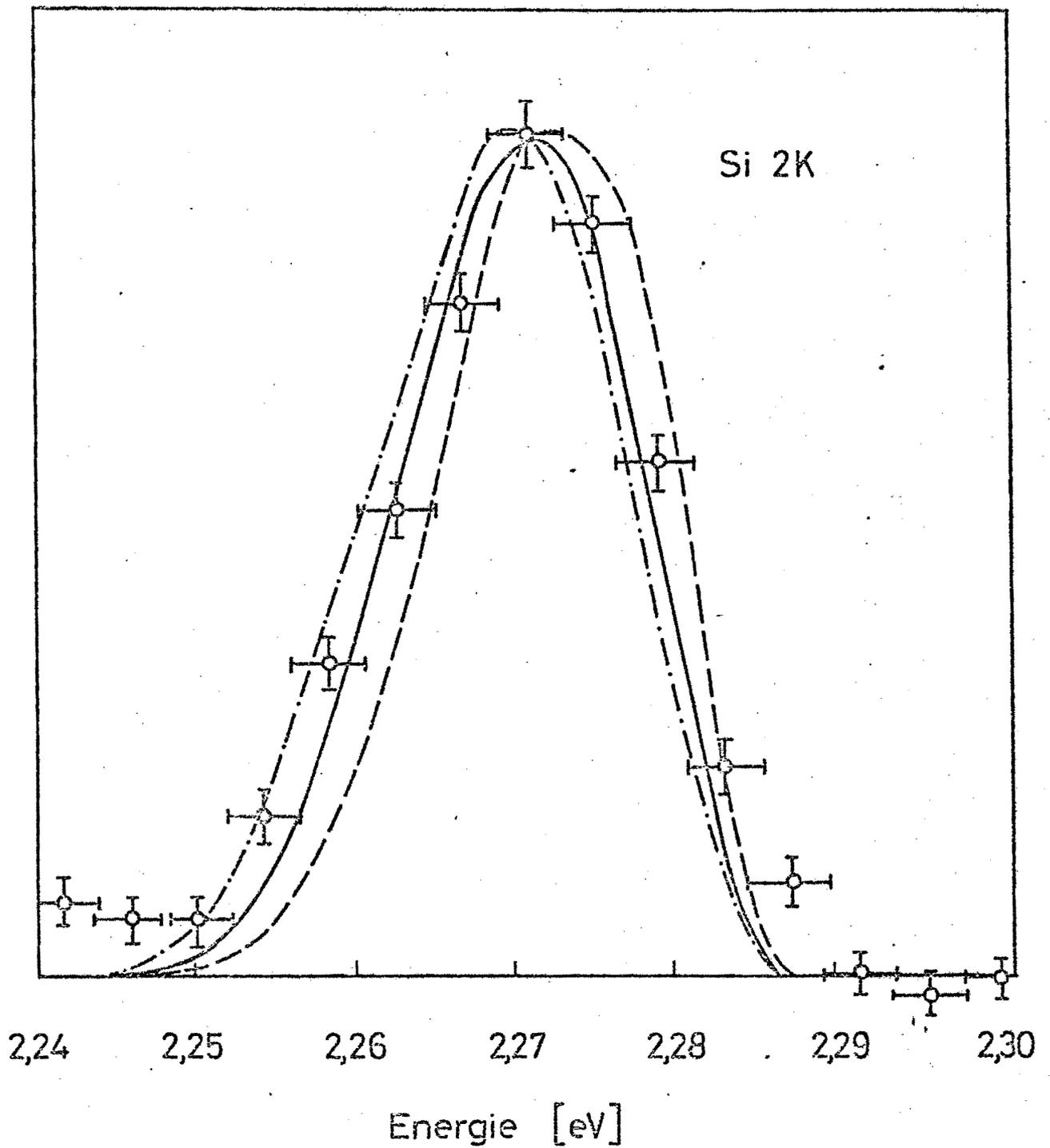


Abb. 13: Lumineszenzbande bei  $2 E_g$ , theoretische Linienformen für verschiedene Annahmen bezüglich der Impulsauswahl  
(- · - · - = a, - - - = b, — = c)

Die gemessene integrale  $2 E_g$ -Lumineszenzintensität ist gegeben durch:

$$(4.5) \quad I_2 = D \cdot n^2 \cdot p^2 \cdot T \cdot V_2 \cdot G \cdot (F \cdot Mo \cdot Mu)_2$$

die  $E_g$ -Intensität entsprechend durch:

$$(4.6) \quad I_1 = B \cdot n \cdot p \cdot T \cdot V_1 \cdot G \cdot (F \cdot Mo \cdot Mu)_1$$

wobei T eine Konstante ist, in der z.B. das Tastverhältnis enthalten ist,  $V_i$  das jeweilige effektive strahlende Volumen, G ein Geometriefaktor und der in Klammern stehende Ausdruck gebildet wird durch Filterfaktoren, Monochromatordurchlässigkeit und Multiplizierempfindlichkeit. Aus diesen beiden Gleichungen läßt sich eine Bestimmungsgleichung für D ableiten, bei der sich unbekannte Größen entweder herausdividieren oder auf ihre Quotienten reduziert werden. Der Quotient der Klammersausdrücke wurde durch eine Absoluteichung mit einer bekannten Lichtquelle (WOB-Lampe) bestimmt,  $V_2$  ist durch die Reabsorption des  $2 E_g$ -Lumineszenzlichts festgelegt<sup>20</sup>,  $V_1$  durch die Eindringtiefe des GaAs-Laserlichts und zusätzliche Trägerdiffusion. B kann aus Messungen der Quantenausbeute im Kondensat verbunden mit Lebensdaueremessungen bestimmt werden<sup>4</sup> und errechnet sich daraus zu  $1.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ . Mit diesen Werten ergibt sich für den Übergangskoeffizienten für strahlende Zwei-Elektronen-Übergänge im Kondensat von Silizium:

$$D \approx 2 \cdot 10^{-57} \text{ cm}^9 \text{ sec}^{-1} .$$

#### 4.3.2 Theoretischer Weg auf der Grundlage einfacher Modellannahmen

Es soll im folgenden versucht werden, D mit Hilfe einfacher Modellannahmen durch andere - bekannte - Über-

gangskoeffizienten auszudrücken. Dazu wird der Zwei-Elektronen-Übergang formal in 2 Teilprozesse zerlegt, die jeweils mit Störungsrechnung 1. Ordnung behandelt werden können,

- a) einen phononenfreien Augerprozeß, der zu einer Dichte  $n'$  der Elektronen im Zwischenzustand führt,
  - b) einen direkten Ein-Elektron-Rekombinationsprozeß aus diesem Zwischenzustand in den Grundzustand.
- Teilprozeß a) ist, da er virtuell verläuft, durch einen Energiedefekt  $\Delta E$  gekennzeichnet.

Wenn man dem Zwischenzustand formal eine Lebensdauer zuordnet, die durch die Heisenbergsche Unschärferelation gegeben ist, so wird die Rekombinationskinetik der beiden Prozesse beschrieben durch:

$$(4.7) \quad n' = C_d \cdot n^2 \cdot p \cdot \hbar / \Delta E$$

$$(4.8) \quad I_2 = B_d \cdot n' \cdot p$$

Andererseits ist nach (1.1)  $I_2 = D \cdot n^2 \cdot p^2$ . Durch Vergleich ergibt sich mit  $B_d \approx 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  <sup>33,34</sup>,  $\Delta E \approx 1 \text{ eV}$  und  $C_d \approx 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$  (extrapoliert aus Berechnungen von L. Huldt <sup>40</sup>):

$$D_{th} \approx 10^{-57} \text{ cm}^9 \text{ sec}^{-1},$$

ein Wert, der trotz der hier gemachten Näherungen recht gut mit dem experimentell bestimmten übereinstimmt.

## 5. Strahlende Rekombination und Relaxation hoch angeregter Auger-Teilchen

### 5.1 Lumineszenzmessungen und Modell

Der in Abb. 10 energetisch unterhalb der  $2 E_g$ -Kondensat-Linie liegende Lumineszenzuntergrund wurde an mehreren hochreinen Si-Proben sehr genau, d. h. mit sehr großen Gesamtintegrationszeiten bei 2 K ausgemessen. Das über alle Messungen integrierte Spektrum zeigt Abb. 14. Es sind mehrere Banden erkennbar, die bei höheren Energien stärker, bei kleineren Energien schwächer hervortreten. Die Kondensat-Bande (der Zwei-Elektronen-Übergänge) würde am rechten Rand an das Spektrum anschließen.

Zur Erklärung dieser Lumineszenz schlagen wir durch Auger-Effekt hoch angeregte Träger vor, die während ihrer Thermalisierung mit geringer Wahrscheinlichkeit strahlend mit an der Bandkante befindlichen Trägern rekombinieren. Andere Erklärungsmöglichkeiten führen zu Widersprüchen mit der Form des Spektrums. Phononenrepliken der  $2 E_g$ -Bande sollten zu einer ausgeprägteren Struktur führen, Streulicht zu einem Untergrund auch oberhalb der Bande. Thermisch hoch angeregte Träger hätten ein exponentielles Ansteigen der Lumineszenz zu niederen Energien hin zur Folge. Abb. 15 zeigt das vorgeschlagene Modell im Bandschema des Silizium. Der Einfachheit halber ist nur der über Elektronen ablaufende Prozeß gezeichnet. Es wird im folgenden vorausgesetzt, daß Defektelektronen einen ähnlichen Beitrag liefern, genauere Abschätzungen werden aber nur für Elektronen ausgeführt.

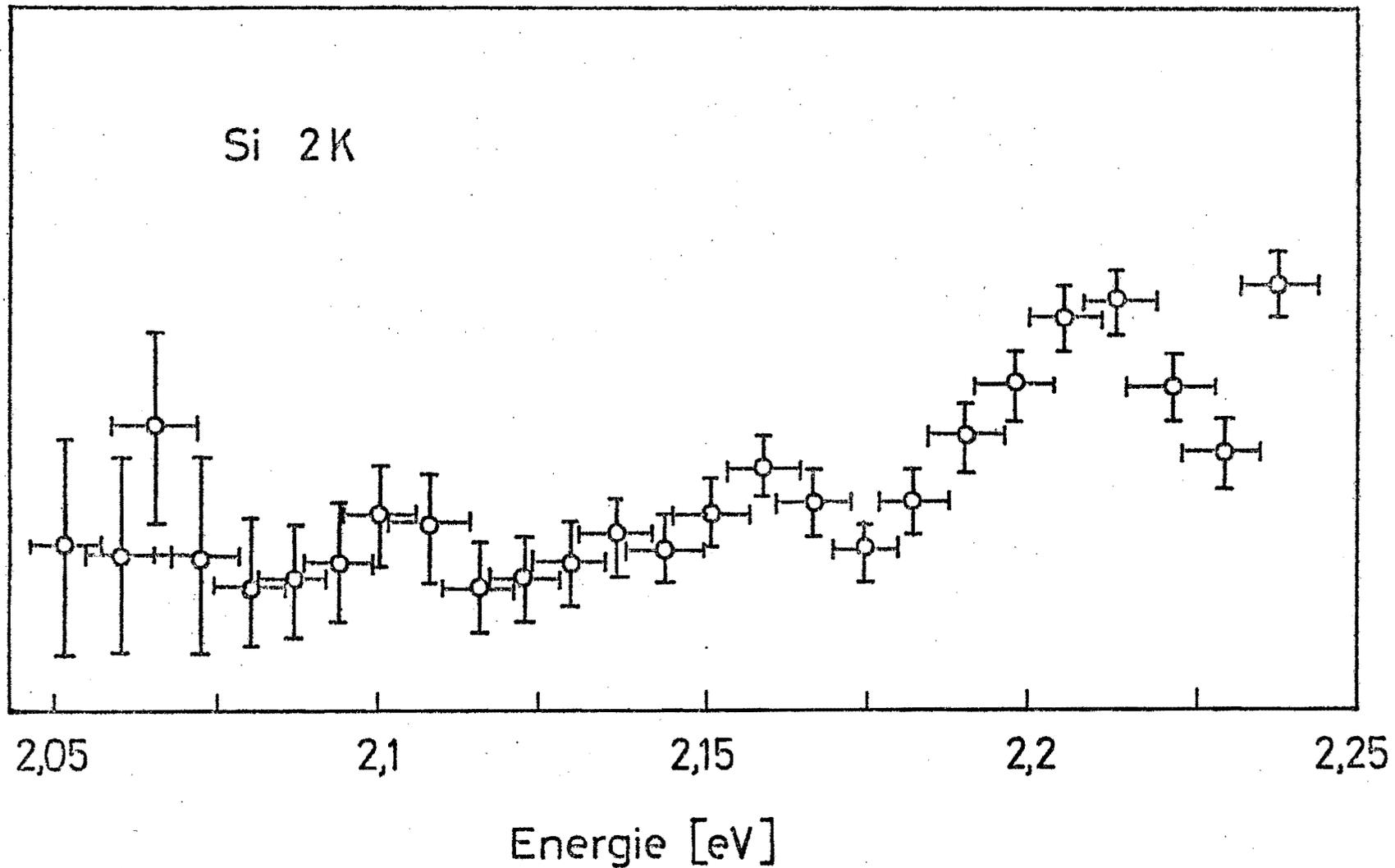


Abb. 14: Lumineszenzspektrum unterhalb der 2  $E_g$ -Kondensat-Bande, die sich am rechten Rand des Spektrums bei 2.27 eV anschließen würde.

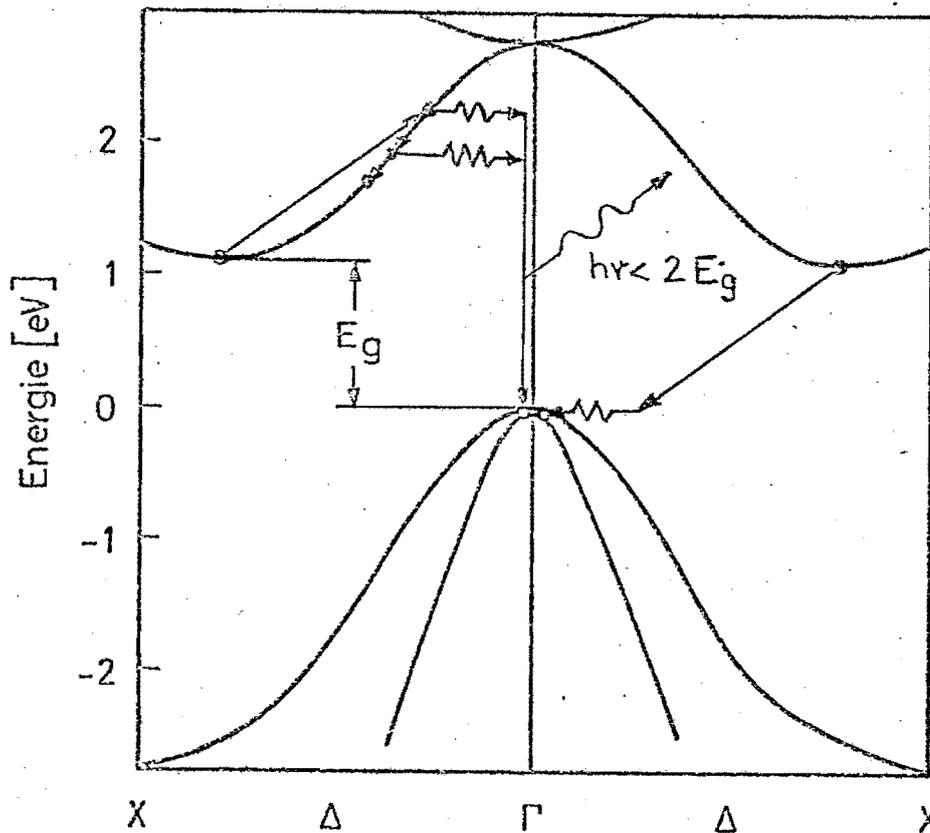


Abb. 15: Auger-Effekt mit nachfolgender strahlender Rekombination

## 5.2 Thermalisierung von Elektronen

Hoch ins Leitungsband angeregte Elektronen unterliegen im wesentlichen folgenden Energieverlustmechanismen:

- 1) Elektron-Elektron-Streuprozesse<sup>41</sup> tragen zur Impulsrelaxation unter den Elektronen wesentlich bei und führen bei hohen Dichten dazu, daß das Elektronensemble eine quasithermische Verteilung aufweist.
- 2) Stoßionisation leistet ab einer bestimmten Schwellenergie<sup>42,43</sup> den Hauptbeitrag zur Energierelaxation, diese Schwellenergie ist in jedem Fall größer als das

Bandgap. Störstellenionisation benötigt dagegen wesentlich geringere Energien <sup>44,45</sup>.

3) Wechselwirkung mit akustischen und optischen Phononen führt zu einer stufenweisen Thermalisierung der Elektronen <sup>46</sup>.

4) Strahlende Rekombination kann im Vergleich zu den anderen Streuprozessen in indirekten Halbleitern vernachlässigt werden.

Im vorliegenden Experiment werden die hochenergetischen Träger durch Auger-Effekt erzeugt, ihre Dichte ist daher gering, und ihre Energie ist kleiner als  $E_g$ ; zum anderen wurde an sehr reinem Silizium gemessen. Damit scheiden die Prozesse 1), 2) und 4) als wichtige Relaxationsmechanismen aus, von Bedeutung wird nur die Wechselwirkung mit akustischen und optischen Phononen sein.

In Silizium als unpolarem Halbleiter sind (im Gegensatz z. B. zu GaAs <sup>47</sup>) nur unpolare Wechselwirkungen möglich - akustische und optische Deformationspotentialstreuung. Der Störhamiltonoperator für diese beiden Streuprozesse ist <sup>48</sup>

$$(5.1) \quad H' = i \cdot \sum_{k,q,\alpha} \left( 2 \cdot q \cdot \hbar \omega_{q\alpha} \right)^{1/2} \cdot \hbar \cdot |q| \cdot (b_q - b_{-q}^\dagger) \cdot a_{k+q}^\dagger \cdot a_k$$

Die Anwendung zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung führt auf die Energieverlustrate eines Elektrons mit Impuls  $k$  <sup>49</sup>

$$(5.2) \quad \frac{dE}{dt}(k) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q \sum_\alpha \left[ \hbar \omega_{q\alpha} \left| \langle k+q, N_{q\alpha}-1 | H'_{q\alpha} | k, N_{q\alpha} \rangle \right|^2 \delta(E_{k+q} - E_k - \hbar \omega_{q\alpha}) \right. \\ \left. - \hbar \omega_{q\alpha} \left| \langle k-q, N_{q\alpha}+1 | H'_{q\alpha} | k, N_{q\alpha} \rangle \right|^2 \delta(E_{k-q} - E_k + \hbar \omega_{q\alpha}) \right]$$

Darin sind  $\hbar\omega_{q\alpha}$  und  $N_{q\alpha}$  die Energie bzw. die Anzahl der Phononen mit Wellenvektor  $q$  und Polarisation  $\alpha$ . Der erste Term beschreibt die Absorption, der zweite die Emission von Phononen, bei genügend tiefen Temperaturen ist nur der zweite Term von Bedeutung. Zur Berechnung der mittleren Energieverlustrate eines Elektrons der Energie  $E$  wird die Summation über  $q$  durch eine Integration ersetzt, die Summe über verschiedene Polarisationsrichtungen durch eine geeignete Mittelung, und es wird außerdem über alle  $k$ -Richtungen integriert. Dies ergibt die mittlere Energieverlustrate für akustische Streuprozesse <sup>49</sup>

$$(5.3) \quad \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{ac} = - \left( 2^{3/2} m_t^2 m_e^{1/2} \bar{\Sigma}_0^2 / \pi \hbar^4 \rho \right) \cdot E^{3/2}$$

mit 
$$\bar{\Sigma}_0^2 = \bar{\Sigma}_d^2 \left[ \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \frac{m_e}{m_t} \left( \frac{\Sigma_u}{\Sigma_d} + 1 \right)^2 \right]$$

( $\Sigma_u$  und  $\Sigma_d$  sind die beiden unabhängigen Deformationspotentialkonstanten für hochsymmetrische Lage der Täler) und für optische Streuprozesse

$$(5.4) \quad \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{op} = - \frac{1}{12} \cdot \frac{m_t m_e^{1/2} \Lambda^2}{\pi \hbar^2 \rho (1 - e^{-x_0})} \left[ (E - \hbar\omega_0)^{1/2} - e^{-x_0} (E + \hbar\omega_0)^{1/2} \right]$$

mit  $x_0 = \hbar\omega_0/kT$ ,  $\Lambda$  = optisches Deformationspotential.

Beide Formeln gelten nur in Energiebereichen, die mehr als die jeweilige Phononenenergie von der Bandkante entfernt sind.

Zur numerischen Berechnung der Energieverlustraten wurden für die Deformationspotentialkonstanten die Werte von Jørgensen, Gram und Meyer <sup>50</sup> übernommen ( $\Sigma_u = 8.9$  eV,  $\Sigma_d = 1$  eV,  $\Lambda = 6 \cdot 10^{10}$  eV·m<sup>-1</sup>). Die berechneten energieabhängigen Energieverlustraten zeigt Abb. 16. Danach überwiegt bei allen Energien zwischen

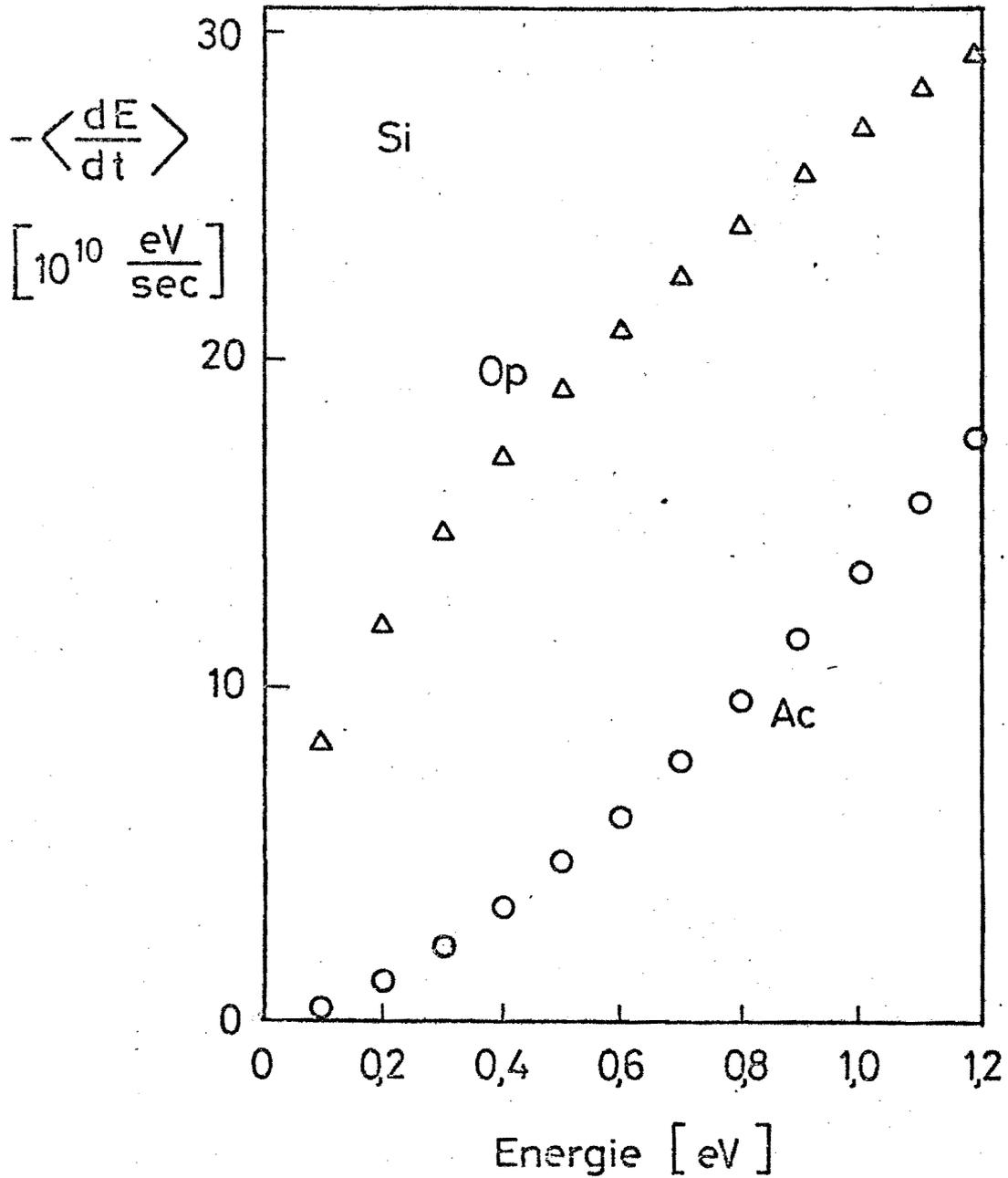


Abb. 16: Theoretische Energieverlustraten an akustische (Ac) und optische (Op) Moden in Si (Berechnung nach Conwell <sup>49</sup>, reine Deformationspotentialstreuung)

$\hbar\omega_0$  und  $E_g$  über der Bandkante der Energieverlust durch optische Moden den durch akustische. Zwei Näherungen wurden bei der Rechnung gemacht, einmal wurden bis 1.2 eV über der Bandkante parabolische Bänder angenommen, zum anderen wurden die Deformationspotentialkonstanten über den ganzen Energiebereich als konstant vorausgesetzt. Beide Näherungen sind sicher gut bei kleinen Energien, bei größeren Energien führen sie dagegen zu einem Abweichen der berechneten Kurven vom realen Verlauf.

### 5.3 Vergleich mit dem Experiment

#### 5.3.1 Energieverlustrate

Aus dem Lumineszenzspektrum bei 2 K (Abb. 10) läßt sich durch Vergleich der Intensität in der Bande mit der im Untergrund sehr gut die mittlere Energieverlustrate  $\langle dE/dt \rangle_{\text{exp}}$  bestimmen. Die Intensität der Lumineszenzbande der Zwei-Elektronen-Übergänge ist nach (4.5)

$$(5.5) \quad I_2 = \text{const.} \cdot D \cdot n^2 \cdot p^2$$

$D, n, p$  sind für das Kondensat bekannt, die Konstante ist im wesentlichen durch die Apparatur bestimmt.

Die Intensität des Auger-Untergrundes ist nur differentiell definierbar und bestimmbar:

$$(5.6) \quad \frac{\Delta I_a}{\Delta E} = (C_e \cdot n^2 \cdot p \cdot \tau_{p,e} + C_h \cdot n \cdot p^2 \cdot \tau_{p,h}) \cdot \frac{\text{const}}{\tau_r \cdot \Delta E_p}$$

Der erste Summand gibt den Beitrag der Auger-Elektronen, der zweite den der -Löcher an.  $\Delta E_p$  und  $\tau_p$  sind Energieverlust bzw. Stoßzeit für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung,  $\tau_r$  ist die Lebensdauer bezüglich strahlender Rekombination, die Konstante hat die glei-

che Bedeutung und den gleichen Absolutwert wie in (5.5). Für die Auger-Koeffizienten  $C_e$  und  $C_h$  sind uns Literaturwerte nur für höhere Temperaturen bekannt (die neuesten Werte <sup>51</sup> liegen bei  $1.2 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$  bzw.  $1.7 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$ ), unter der Bedingung  $\tau_{pe} \approx \tau_{ph}$  ist jedoch nur der bipolare Auger-Koeffizient  $C = C_e + C_h$  maßgebend. Dieser läßt sich für 2 K aus den Lebensdauer-messungen von Cuthbert <sup>4</sup>, die - wie wir jetzt wissen - am Kondensat ausgeführt wurden, berechnen zu  $C = 1.4 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$ . Dieser Wert und das von Cuthbert angegebene  $\tau_r = 200 \text{ } \mu\text{sec}$  werden im folgenden zur Auswertung verwendet.

Aus (5.5) und (5.6) wird

$$(5.7) \quad \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{\text{exp}} = \frac{\Delta E_p}{\tau_p} = \frac{C}{D \cdot p \cdot \tau_r} \cdot \frac{I_2}{(\Delta I_a / \Delta E)}$$

und mit dem experimentell bestimmten Intensitätsverhältnis von  $\approx 0.6 \text{ eV}$

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{\text{exp}} = - 6 \cdot 10^{11} \text{ eV sec}^{-1}$$

Die Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von  $\langle dE/dt \rangle$  (die Summe aus akustischem und optischem Beitrag nach Abb. 16 ist  $- 4.5 \cdot 10^{11} \text{ eV sec}^{-1}$ ) ist überraschend gut, berücksichtigt man die Ungenauigkeiten des Experiments und die Näherungen der Theorie.

Vorstehende Rechnung und Vergleich wurden unter der Prämisse durchgeführt, daß Elektronen und Defektelektronen den gleichen Beitrag zur Lumineszenz unterhalb der Kondensatbande bei  $2 E_g$  liefern, daß sie also ungefähr den gleichen Relaxationsraten unterliegen. Nimmt man stark unterschiedliche Relaxationsraten an, so sollte nur der Beitrag der Trägersorte mit der geringeren Rate berücksichtigt werden, da die Auger-

koeffizienten für Elektronen und Löcher sehr ähnlich sind<sup>51</sup>. Der bipolare Augerkoeffizient in Gl. (5.7) müßte dann durch den für die betreffende Trägersorte ersetzt werden. Dies würde  $\langle dE/dt \rangle_{\text{exp}}$  auf ungefähr die Hälfte reduzieren.

Wegen der größeren gemittelten Masse sollten Defekt-elektronen stärker an Phononen koppeln als Elektronen, sodaß der Beitrag der Elektronen zum Lumineszenzuntergrund der dominierende sein sollte. Dies rechtfertigt es, daß die vorstehende Rechnung nur für die Relaxationsraten der Elektronen durchgeführt wurde.

### 5.3.2 Struktur des Lumineszenzuntergrundes

Da der wesentliche Beitrag zur Energierelaxation der Elektronen von der Kopplung an optische Phononen herührt, würde man für den Lumineszenzuntergrund eine Struktur erwarten, die periodisch mit der mittleren Energie der beteiligten LO-Phononen verläuft. Im Spektrum in Abb. 14 zeigt sich tatsächlich eine Struktur, diese ist jedoch nicht so ausgeprägt wie erwartet.

Die Struktur des Lumineszenzuntergrundes reproduziert die Verteilung der Elektronen im Leitungsband. Diese Verteilung ist berechenbar, da die Ausgangsverteilung in den Tröpfchen, der Auger-Koeffizient und die Relaxationsraten bekannt sind. Vereinfacht wird die Rechnung dadurch, daß die Verteilung der Elektronen quasistationär ist, d. h. daß sie sich innerhalb von Zeiten einstellt, die klein sind gegen die Lebensdauer der Tröpfchen.

Die Berechnung des von dieser Elektronenverteilung verursachten Lumineszenzspektrums wurde mit einem

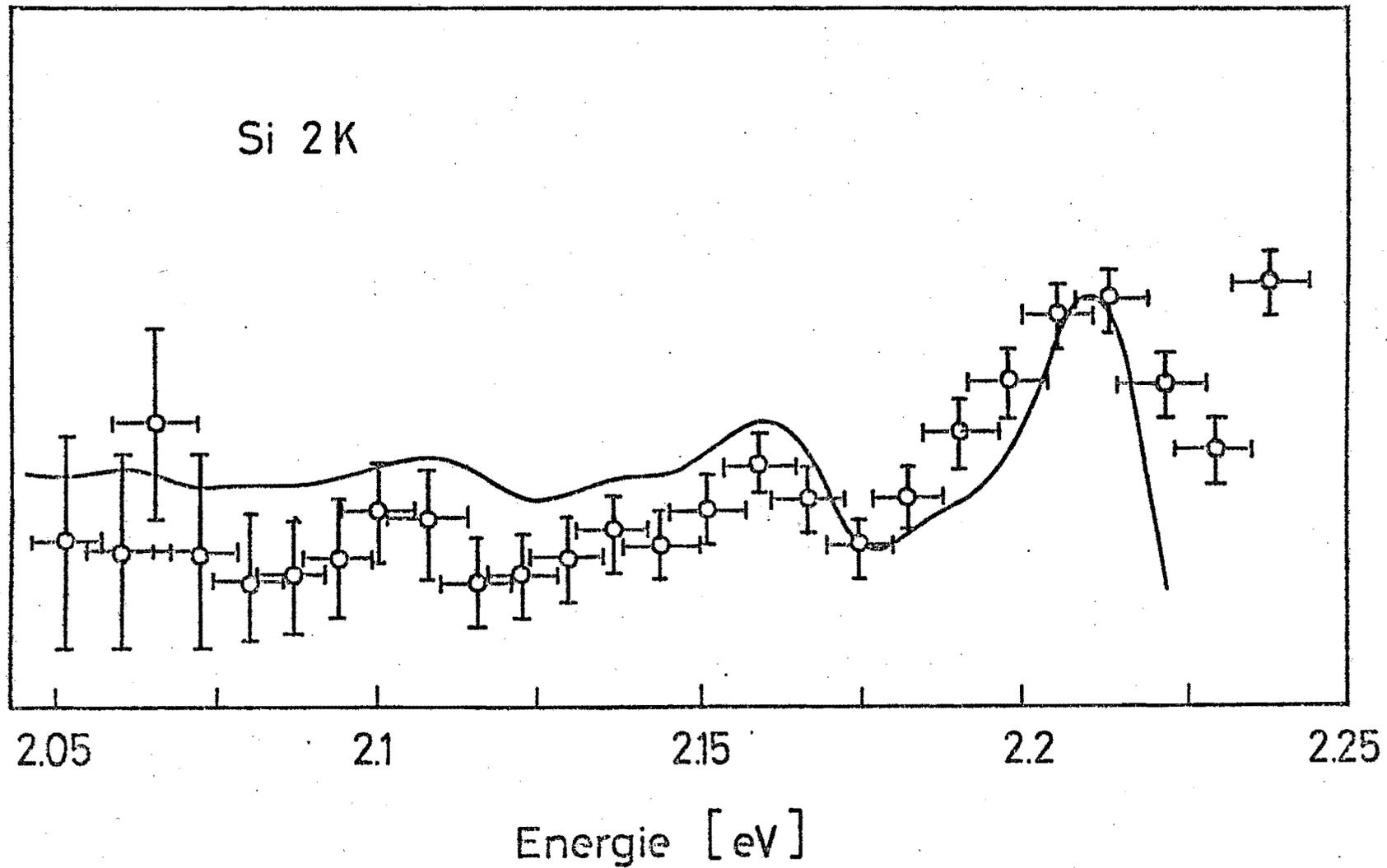


Abb. 17: Vergleich des Lumineszenzspektrums mit der theoretisch zu erwartenden Struktur (durchgezogene Linie), die mit einem Monte-Carlo-Verfahren berechnet wurde

Monte-Carlo-Verfahren am Computer ausgeführt (genauere Beschreibung des Verfahrens s. 7.3). Einen Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Spektrum gibt Abb. 17. Bei dem hier berechneten Spektrum wurde angenommen, daß beim Auger-Prozeß ein TA-Phonon ankoppelt, bei der strahlenden Rekombination ein TO-Phonon (Energien nach Brockhouse<sup>52</sup>). Die gute Übereinstimmung zwischen experimentellem und theoretischem Spektrum zeigt, daß die nachgewiesene sehr schwache Lumineszenz unterhalb der 2  $E_g$ -Kondensatbande - auch in ihrer Struktur - gut durch das vorgeschlagene Modell erklärt wird. Insbesondere wird die Verwehung der Struktur zu niederen Energien hin sehr gut durch die Kopplung an akustische Moden beschrieben.

## 6. Hochenergetische Lumineszenz aus Germanium

### 6.1 Elektrolumineszenzmessungen bei 77 K

Germanium hat wie Silizium eine indirekte Bandstruktur, daher wurde versucht, die strahlenden Zwei-Elektronen-Übergänge auch an Ge nachzuweisen (indirekte Halbleiter sind deswegen direkten vorzuziehen, weil bei ihnen die störende  $E_g$ -Lumineszenz nur relativ ineffektiv auftritt). Ein typisches Elektrolumineszenzspektrum, aufgenommen bei 77 K, zeigt Abb. 18. Auffallend ist der im Vergleich zum Auger-Untergrund schwache  $2 E_g$ -Peak. Dieser Unterschied zu Si läßt sich aus der Bandstruktur verstehen: In Si liegen die Leitungsbandminima in den (100)-Richtungen bei  $0.85 k_{max}$ , in Ge dagegen am Rand der Brillouin-Zone in den (111)-Richtungen. Für am Minimum befindliche Elektronen ist die Parität daher nur im Falle des Ge eine gute Quantenzahl. Der Zwei-Elektronen-Übergang in Ge geht damit von einem Ausgangszustand mit gerader Parität (2 Elektronen am Leitungsbandminimum) über eine Wechselwirkung mit insgesamt ungerader Parität (elektrische Dipolwechselwirkung) zu einem Endzustand mit wiederum gerader Parität (2 Elektronen am Valenzbandmaximum). Das Übergangsmatrixelement (s. (3.2)) sollte folglich in erster Ordnung verschwinden, der strahlende Zwei-Elektronen-Übergang sollte in Ge in erster Ordnung verboten sein, d. h. um ein bis drei Größenordnungen schwächer als in Si auftreten. Dies wird durch das bei 77 K gemessene Spektrum in ungefähr bestätigt.

Der starke Anstieg der Lumineszenz zu niederen Energien hin rührt vom Boltzmann-Tail der  $E_g$ -Lumineszenz her.

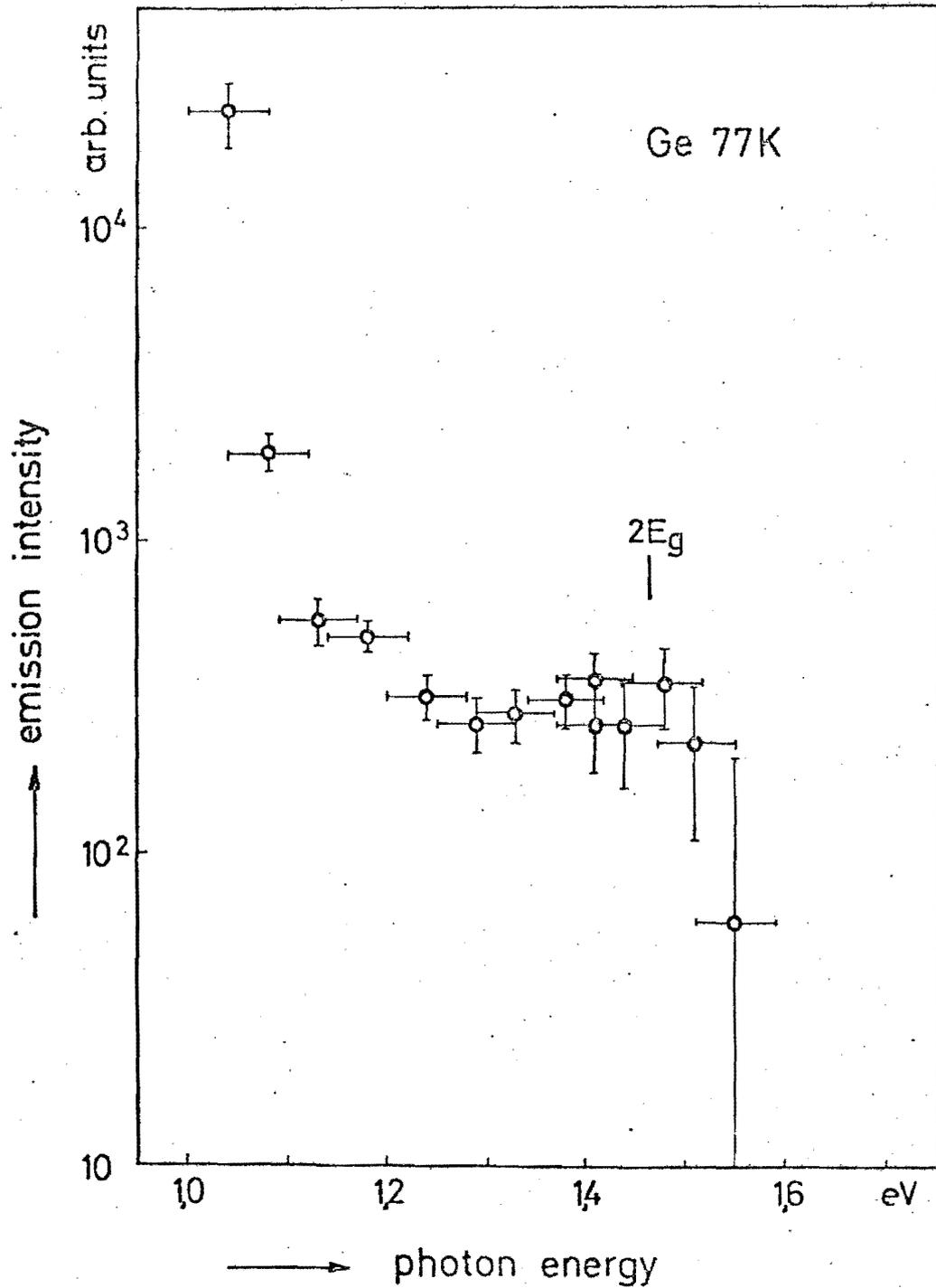


Abb. 18: Elektrolumineszenzspektrum von Ge in der Umgebung der doppelten Bandkantenenergie

## 6.2 Lumineszenzspektrum bei 2 K

Um die Annahme des Paritätsverbots bei strahlenden Zwei-Elektronen-Übergängen in Ge auch quantitativ zu bestätigen, wurden Photolumineszenzmessungen bei 2 K durchgeführt und mit theoretischen Überlegungen verglichen (nähere Einzelheiten zu den experimentellen Techniken beschreibt W. Zeh<sup>16</sup>, der im Rahmen seiner Diplomarbeit die Messungen ausführte).

Ein typisches Spektrum zeigt Abb. 19. Die von Zwei-Elektronen-Übergängen im Kondensat herrührende Lumineszenzbande bei 1.47 eV ist hier stärker ausgeprägt als bei höheren Temperaturen, dies ist auf ihre geringe Halbwertsbreite zurückzuführen.

## 6.3 Diskussion: Kurvenform

Die theoretische Kurvenform für die strahlenden Zwei-Elektronen-Übergänge in Ge wurde nach dem in 4.2.3 und 7.2 für Si beschriebenen Verfahren für 2 mögliche Fälle berechnet:

- a) Erlaubter Übergang, d. h. im Integrationsbereich konstantes Übergangsmatrixelement,
- b) in erster Ordnung verbotener Übergang, d. h. Übergangsmatrixelement proportional der Summe der Impulsbeträge der rekombinierenden 4 Träger, jeweils vom Bandminimum aus gerechnet.

Bei der Berechnung wurden Werte für  $E_g'$  und  $n_k$  zugrunde gelegt, die von Thomas et al.<sup>53</sup> aus der Anpassung der Ein-Elektronen-Lumineszenzbande durch auf der Grundlage des Pokrovskii-Modells berechnete Kurven bestimmt wurden.

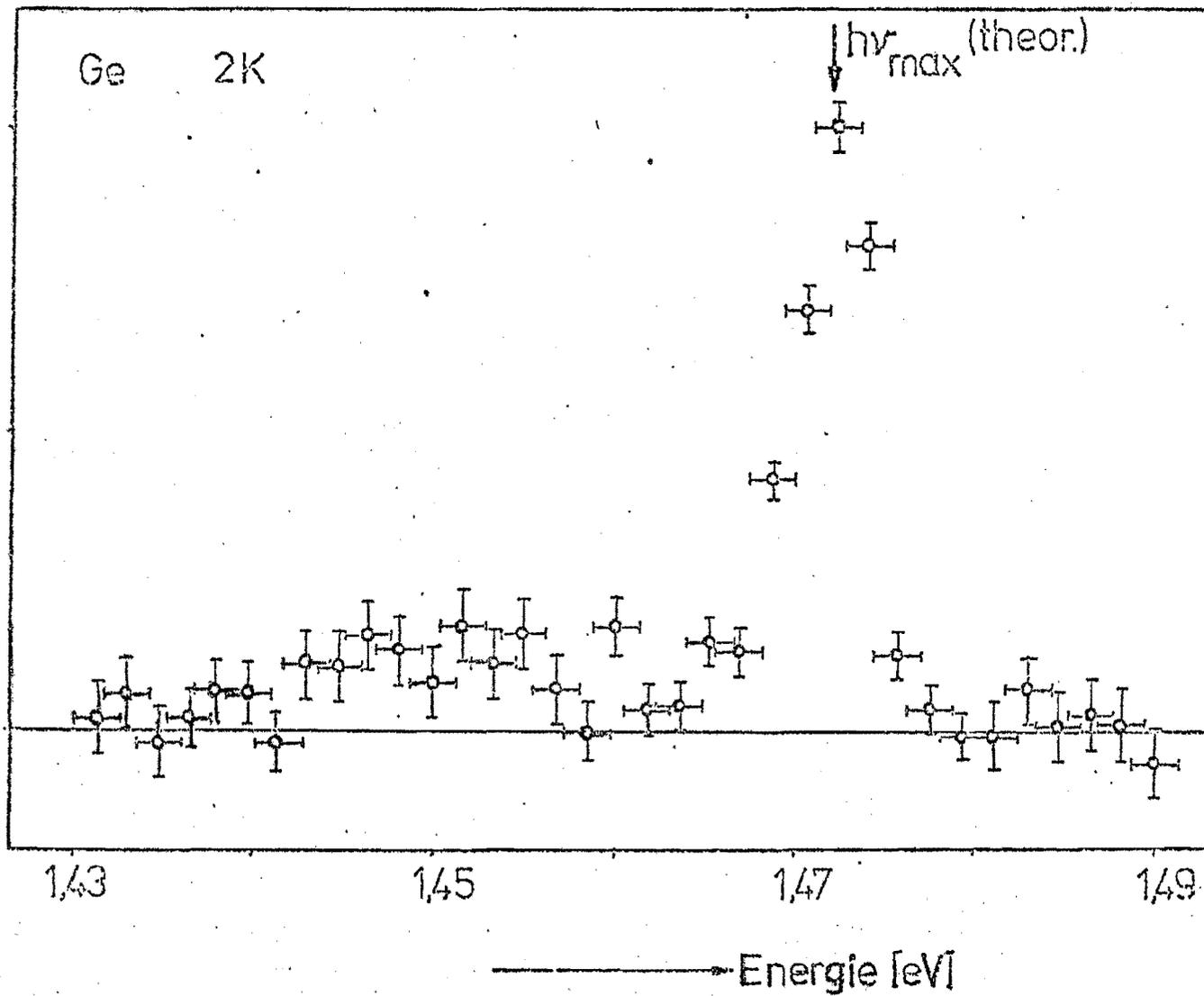


Abb. 19: Photolumineszenzspektrum von Ge bei und unterhalb  $2 E_g$  ( $T = 2 \text{ K}$ )

Aus dem Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Kurven in Abb. 20 (— = a), - - - = b)) läßt sich keine eindeutige Zuordnung zu einem Modell herleiten, da die experimentellen Werte trotz langer Meßzeiten noch sehr ungenau sind.

#### 6.4 Übergangskoeffizient

Aus dem Spektrum in Abb. 19 läßt sich der Übergangskoeffizient für Zwei-Elektronen-Übergänge in Ge experimentell bestimmen, wenn man voraussetzt, daß die energetisch unterhalb der 2  $E_g$ -Bande liegende Lumineszenz wie beim Si von hochenergetischen Auger-Teilchen herrührt. Die Energierelaxationsraten werden nach Gl. (5.3) und (5.4) mit den Werten für Germanium<sup>54</sup> im Energiebereich knapp unterhalb der 2  $E_g$ -Bande

$$\langle dE/dt \rangle_{ac} = 2.5 \cdot 10^{11} \text{ eV sec}^{-1}$$

und  $\langle dE/dt \rangle_{op} = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ eV sec}^{-1}$  .

Hier überwiegt im Gegensatz zu Silizium die Kopplung an akustische Moden, was zur Folge haben sollte, daß keine ausgeprägte Struktur im Lumineszenzuntergrund auftritt (dies wird auch von Simulationsrechnungen mit dem Computer bestätigt). Um dies auch experimentell zu verifizieren, sind die Spektren noch zu stark verrauscht.

Für die Intensitäten der 2  $E_g$ -Lumineszenz und des Auger-Untergrunds gelten (5.5) und (5.6):

$$I_2 = \text{const.} \cdot D \cdot n^2 \cdot p^2$$

$$dI_g/dE = \text{const.} \cdot C \cdot B \cdot n^2 \cdot p^2 \cdot \langle dE/dt \rangle^{-1}$$

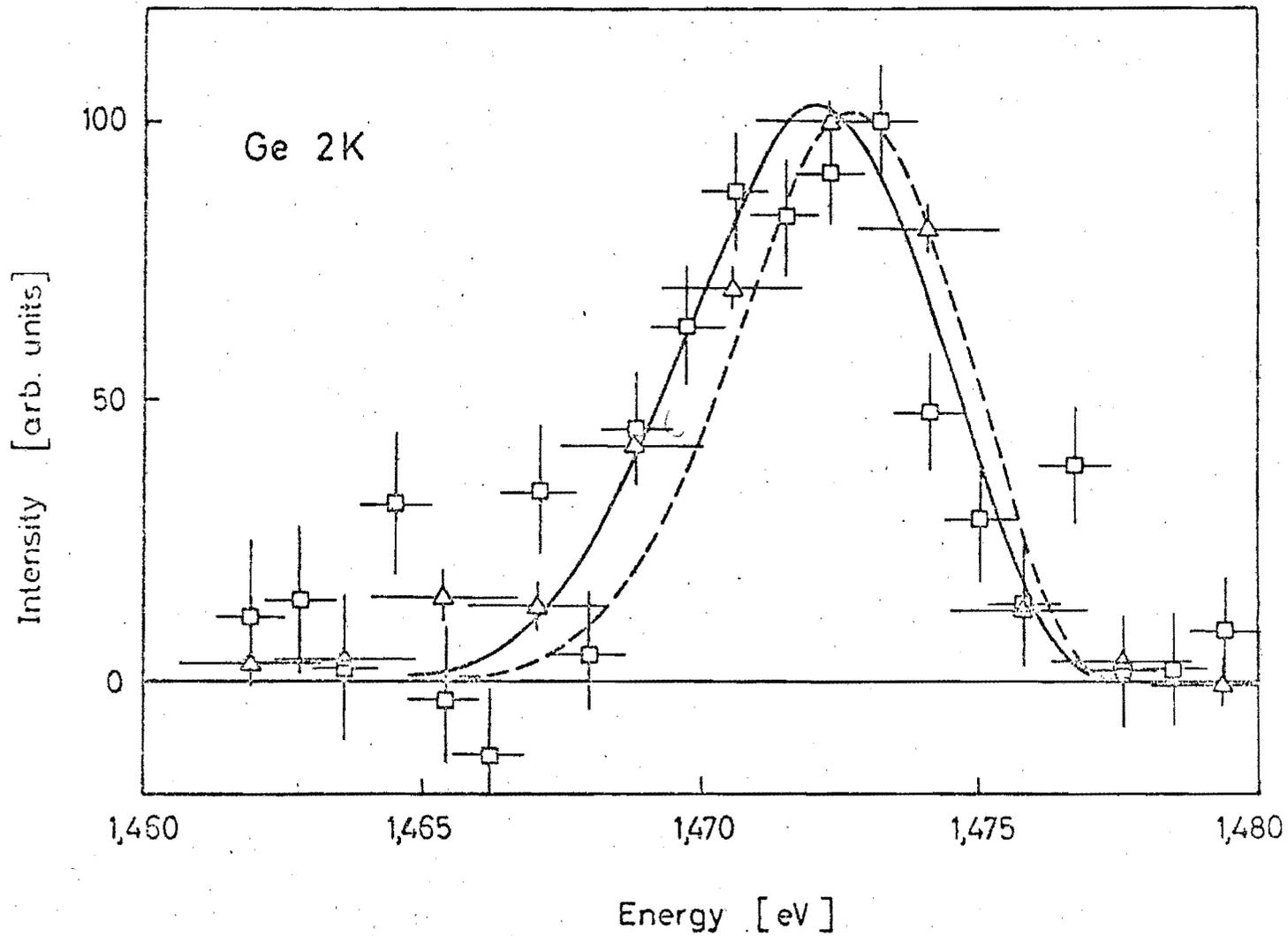


Abb. 20: Photolumineszenzspektrum von Ge bei 2 K in der Umgebung von  $2 E_g$   
 theoretische Linienformen für erlaubten (—) und verbotenen (— —) Übergang

Ein Vergleich der beiden Ausdrücke bestimmt D zu

$$(6.1) \quad D = C \cdot B \cdot I_2 \cdot (dI_a/dE)^{-1} \cdot \langle dE/dt \rangle^{-1} .$$

Mit  $C = 2 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$  <sup>55</sup>,  $B = 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  <sup>56</sup>  
und mit dem aus dem Spektrum bestimmten Intensitätsver-  
hältnis  $I_2/(dI_a/dE) = 0.05 \text{ eV}$  wird der Übergangskoeff-  
fizient für Germanium

$$D_{\text{Ge}} = 2 \cdot 10^{-59} \text{ cm}^9 \text{ sec}^{-1} .$$

Dieser Koeffizient ist um 2 Größenordnungen kleiner  
als der für Silizium; dies bestätigt die Annahme, daß  
die strahlenden Zwei-Elektronen-Übergänge in Germanium  
paritätsverboten sind.

## 7. Anhang

### 7.1 Linienform für phononenfreie Zwei-Elektronen-Übergänge, I. Hochtemperaturfall

Die Form der Lumineszenzbande für diese Übergänge ist gegeben durch das 12-fache Integral

$$(7.1) \quad I(E) dE = dE \int W_{pf}(k_i) \cdot \prod g(k_i) f(k_i) \cdot \delta(\sum k_i) \cdot \delta\left(E - \sum \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i^*}\right) d^{12}k$$

Hier ist die Energie der Einfachheit halber von der doppelten Bandgapenergie aus gerechnet. Unter zwei nicht allzusehr einschränkenden Annahmen läßt sich dieses Integral analytisch auswerten: zu einem wird  $W_{pf}(k_i)$  als Konstante im Integrationsbereich betrachtet, andererseits wird angenommen, daß die Temperatur so hoch ist, daß  $f(k_i)$  durch eine Boltzmann-Verteilung ersetzt werden kann. Damit wird

$$(7.2) \quad I(E) dE = dE \cdot \text{const.} \int \exp\left(-\sum \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2m_{ij}^*} \cdot \frac{1}{k_B T}\right) \cdot \delta(\sum k_i) \cdot \delta\left(E - \sum \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_{ij}^*}\right) d^{12}k$$

Dieses Integral läßt sich nach geeigneten Transformationen und Substitutionen direkt berechnen<sup>14</sup>, allerdings mit nicht unbeträchtlichem Aufwand. Da aber nicht die Absolutintensität interessiert (es ist sowieso der Wert der const. viel zu ungenau bekannt), sondern nur die Linienform, kann man das Integral durch geeignete Variablensubstitution ganz umgehen. Gelingt es nämlich, dimensionslose Variable so einzuführen, daß die Integrationsgrenzen in Konstanten übergehen, so wird das Integral selbst zu einer Konstanten. Die einzige Schwierigkeit bei diesem Verfahren ist durch die Exponential-

funktion gegeben, da bei ihr keine Einführung dimensionsloser Variabler möglich ist. Aufgrund der letzten  $\delta$ -Funktion ist aber das Integral nur dann von Null verschieden, wenn gilt:

$$(7.3) \quad E = \sum \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2m_{ij}^*}$$

Diese Beziehung kann in die Exponentialfunktion eingesetzt werden; diese läßt sich dann vor das Integral ziehen. Substituiert man außerdem  $k_j$  durch  $k_j \cdot E^{-0.5}$  und berücksichtigt man dabei, daß  $\delta(a \cdot x) = \delta(x)/a$ , so erhält man

$$(7.4) \quad I(E) dE = dE \cdot E^{3.5} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \text{const.} \int_0^\infty \delta\left(E^{-1/2} \sum k_{ix}\right) \delta\left(E^{-1/2} \sum k_{iy}\right) \delta\left(E^{-1/2} \sum k_{iz}\right) \delta\left(1 - E^{-1} \sum \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2m_{ij}^*}\right) d^{12}\left(E^{-1/2} k\right)$$

Das Integral in (7.4) erfüllt nun alle oben angeführten Bedingungen, damit wird die Linienform (nach Ersetzen von  $E$  durch  $E - 2 \cdot E_g$ ) gegeben durch

$$(7.5) \quad I(E) dE = \text{const.} \cdot (E - 2E_g)^{3.5} \cdot \exp\left(-\frac{E - 2E_g}{kT}\right) dE$$

Die Bandgapenergie, die man hier einzusetzen hat, ist wegen der hohen Trägerdichten gegenüber der für "leere" Bänder durch verschiedene Effekte verschoben<sup>57</sup>. Dies sind (1) Screening, (2) elastische Effekte, (3) Aufheizung und (4) Austausch und Korrelation. Im folgenden soll kurz der Einfluß dieser Effekte auf  $E_g$  abgeschätzt werden.

(1) Hohe Ladungsträgerdichten führen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zu einer Erniedrigung von  $E_g$ . Die Größenordnung dieser Absenkung ist nach Asnin

und Rogachov <sup>58</sup> gegeben durch

$$(7.6) \quad \Delta E_g \approx \frac{e^2 \cdot N^{1/3}}{4\pi \epsilon \epsilon_0}$$

Für Si ergibt sich daraus bei Trägerdichten von  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  eine Absenkung von  $E_g$  um rund 7 meV.

(2) Nach Experimenten von Gauster und Habing <sup>59,60</sup> unterliegt Si bei hoher Ladungsträgeranregung einer Volumenkontraktion, die über die Druckabhängigkeit von  $E_g$  einen Einfluß auf die Gap-Energie haben sollte. Die Veränderung von  $E_g$  ist jedoch für die hier vorhandenen Trägerdichten nicht merklich, sie beträgt nur etwa  $- 2 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$ .

(3) Dadurch, daß die Energie des anregenden GaAs-Lasers weit über der Bandkante von Si liegt, werden Träger ungefähr 0.2 bis 0.3 eV hoch in die Bänder angeregt. Die Thermalisierung über Phononen heizt dann den Si-Kristall auf. Da aber relativ große Kristalle verwendet wurden und pulsformig angeregt wurde, sollte sich die Temperatur nicht allzusehr erhöhen. Eine Erhöhung der Temperatur um 10 Grad hat eine Absenkung von  $E_g$  um 0.5 bzw. 2 meV bei 77 bzw. 300 K zur Folge, damit kann dieser Effekt unberücksichtigt bleiben.

(4) Austausch- und Korrelationswechselwirkung liegen für Ladungsträgerdichten um  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ebenfalls nur im meV-Bereich und sollten daher keine starke Änderung der Bandkantenenergie bewirken.

Insgesamt muß man also ein um etwa 10 meV verringertes  $E_g$  in die Rechnung einsetzen. Für die Kurvenanpassung wurden  $E_g(300) = 1.11 \text{ eV}$  und  $E_g(77) = 1.15 \text{ eV}$  verwendet <sup>61</sup>.

7.2 Linienform für phononenfreie Zwei-Elektronen-Übergänge, II. Tieftemperaturfall: Kondensat

In Gl. (4.4) in 4.2 läßt sich die Summation durch eine Integration annähern, dies ergibt das 12-fache Integral

$$(7.7) \quad I(E)dE = dE \int_{k_1, k_2, k_3, k_4} W(k_i) \prod_i f(k_i, T) \cdot Z(k_i) \cdot \delta\left(E - \sum \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i^*}\right) d^{12}k$$

Dabei wird wieder E von der niederenergetischen Kante der Bande aus gerechnet. Es soll außerdem gelten:

$$\frac{k^2}{m^*} = k \cdot \left(\frac{1}{m^*}\right) \cdot k$$

wo k der Impulsvektor und  $(1/m^*)$  der Tensor der reziproken effektiven Masse eines beteiligten Trägers ( $i = 1 \dots 4$ ) ist. Die Integrationsgrenzen sind  $\pm \infty$ . Für  $T = 0$  K geht f in eine Stufenfunktion über

$$(7.8) \quad f(k_i, 0) = \begin{cases} 1 & \text{für } \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i^*} < E_{fi} \\ 1/2 & \text{für } \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i^*} = E_{fi} \\ 0 & \text{für } \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i^*} > E_{fi} \end{cases}$$

W kann man für Si als k-unabhängig annehmen.

Trotz dieser Näherungen ist die geschlossene Integration von (7.7) nicht möglich, man muß daher eine numerische Lösung verwirklichen.

Zur numerischen Integration wird das Integral wieder durch eine Summe angenähert, diese geht jedoch nicht über die fast beliebig dicht liegenden k-Werte im Kondensat, sondern man kann eine wesentlich gröbere Unterteilung wählen. Unterteilt man den k-Bereich bis zur Fermi-Energie in nur 5 Teile, so ergeben sich insgesamt  $10^{12}$  Summanden, die nach ihrer Energie geordnet in verschiedene Energiekanäle aufsummiert werden können.

Die Aufteilung des Energieintervalls kann wesentlich enger erfolgen als die Impulsunterteilung. Diese Integrationsmethode würde vermutlich sehr gute Ergebnisse liefern, vor allem dann, wenn man die Impulsunterteilung noch enger machen würde. Leider scheitert ihre Durchführung am Zeitaufwand. Der am Institut vorhandene Rechner benötigt zur Bildung eines Summanden 10 bis 100  $\mu$ sec je nach Wahl von  $Z(k_i)$ ; um die ganze Kurve zu berechnen, wären mindestens  $10^7$  sec ( $\approx$  120 Tage) Rechnerzeit erforderlich. Sehr schnelle Rechner würden diese Zeit um den Faktor 100 verkürzen, jedoch sind diese Rechner meist in Großanlagen integriert, bei denen die dann kürzere Belegungszeit von 1 Tag auch nicht möglich ist.

Als Ausweg bietet sich an, die Summation nicht über alle  $10^{12}$  Summanden auszuführen, sondern nur über zufällig herausgegriffene. Dann kann man im  $k$ -Bereich noch eine sehr feine Unterteilung zulassen, die Energieunterteilung im Endergebnis muß dagegen der Rechenzeit angepaßt werden. Nach diesem Verfahren konnte das Integral mit einem Computer berechnet werden.

Die Summandenauswahl wurde durch zufällige Festlegung der  $k$ -Vektoren der 4 rekombinierenden Träger getroffen. Dazu wurde ein mathematischer Zufallsgenerator verwendet, der gegenüber einem physikalischen den Vorteil geringeren Zeitaufwands hat, allerdings den Nachteil der Determiniertheit, was zu systematischen Fehlern führt. Diese können bei geeigneter Handhabung des Generators klein im Vergleich zu den Statistikfehlern gehalten werden. Gute Ergebnisse (s. Kurven in Abb. 13) erhielten wir bei einer Unterteilung des Energiebereichs der Bande in 20 Kanäle durch Berücksichtigung von ungefähr  $10^5$  Summanden. Dazu waren Rechenzeiten von einigen Stunden am Institutsrechner nötig.

### 7.3 Berechnung der quasistationären Verteilung von Auger-Elektronen im Leitungsband

Die Verteilung der Auger-Elektronen im Leitungsband ist, bevor diese irgendeiner Kopplung an Phononen oder Photonen unterliegen, gegeben durch

$$(7.9) \quad n_{a1}(E)dE = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_z \left| \frac{M_2 \cdot M_3}{\Delta E} \right|^2 \cdot g_1(E_1) \cdot g_2(E_2) \cdot g_3(E_3) \cdot f(E_i) \delta(E - E_1 - E_2 - E_3 - \hbar\omega_p) dE$$

Darin ist  $M_2$  wieder das Coulomb-Matrixelement,  $M_3$  das Matrixelement für Elektron-Phonon-Kopplung,  $E_1$  die Energie eines beteiligten Trägers und  $\omega_p$  die Frequenz des beim Auger-Prozeß ankoppelnden Phonons. Die Wechselwirkung mit Phononen führt zu einer Relaxation dieser Verteilung, schließlich zu einer quasistationären Verteilung der Elektronen über das Leitungsband zwischen dem Minimum und einer Maximalenergie, die durch (7.9) gegeben ist. Der erste Relaxationsschritt führt zu der Verteilung

$$(7.10) \quad n_{a2}(E)dE = dE \cdot \iint n_{a1}(E') w(\hbar\omega) \delta(E' - \hbar\omega - E) dE' d\omega$$

wo  $w(\hbar\omega)$  die Wahrscheinlichkeit für die Ankopplung eines Phonons der Frequenz  $\omega$  ist.  $w$  kann in einen akustischen und einen optischen Anteil aufgespalten werden, für die jeweils gelten soll:

$$(7.11) \quad \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_i = \text{const.} \int_0^\infty w_i(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega d\omega \quad i = ac, op$$

$$(7.12) \quad \int_0^\infty (w_{ac}(\hbar\omega) + w_{op}(\hbar\omega)) d\omega = 1$$

Die weiteren Relaxationsschritte werden durch Iteration

des Verfahrens, will sagen durch wiederholte Ausführung des Relaxationsschritts (7.10), realisiert.

Die Summation der so gewonnenen  $n_{ai}$  ergibt die gemittelte Quasigleichgewichtsverteilung  $n_a$ . Die Struktur des Lumineszenzuntergrundes ist dann

$$(7.13) \quad I_{a,th}(E)dE \approx dE \iint n_a(E') \cdot g_4(E_4) \cdot \delta(E-E'-E_4-\hbar\omega_{TO}) dE' dE_4$$

Hierin ist schon impliziert, daß das Matrixelement für indirekte strahlende Rekombination, das noch im Integral stehen müßte, über dem Integrationsbereich konstant ist.

$\hbar\omega_{TO}$  ist die Energie des zur indirekten Rekombination benötigten Phonons (es wird angenommen, daß - wie bei der Band-Band-Rekombination - auch hier das TO-Phonon am stärksten ankoppelt).

Die vorstehende Rechnung wurde auf dem Computer des Instituts mit Hilfe eines Monte-Carlo-Verfahrens ausgeführt. Es wurde eine Anfangsverteilung von  $6 \cdot 10^4$  Elektronen in rund  $10^6$  Relaxationsschritten über den Energiebereich des experimentellen Spektrums thermalisiert. Die damit errechnete theoretische Lumineszenzstruktur ist in Abb. 17 dargestellt.

## 8. Abschließende Bemerkungen

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß Zwei-Elektronen-Übergänge, die Lumineszenz bei und unterhalb  $2 E_g$  zur Folge haben, zwar mit geringer Wahrscheinlichkeit, aber doch nachweisbar in Halbleitern mit indirekter Bandstruktur auftreten. Die hochenergetische Lumineszenz kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

(1) Kollektive 4-Teilchen-Rekombination; 2 Elektronen rekombinieren gleichzeitig mit 2 Löchern, die Gesamtenergie wird als ein Photon abgegeben (wenn man von Phononenbeteiligung absieht). Dies hat eine Lumineszenzbande bei  $2 E_g$  mit dichte- und temperaturabhängiger Form zur Folge.

(2) Auger-Effekt mit nachfolgender strahlender Rekombination (d. h. im Gegensatz zu (1) eine stufenweise 4-Teilchen-Rekombination); dieser Prozeß bewirkt einen gering strukturierten Lumineszenzuntergrund zwischen  $E_g$  und  $2 E_g$ .

Prozeß (1) wird mit zeitabhängiger Störungstheorie in 2. oder 4. Ordnung beschrieben (je nach Phononenbeteiligung), ein theoretischer und experimenteller Vergleich zwischen Si und Ge zeigt, daß die kollektive 4-Teilchen-Rekombination in Si ein erlaubter Übergang, in Ge dagegen in erster Ordnung paritätsverboten ist. Interessant wäre es, zu diesem Punkt weitere indirekte Halbleiter zu untersuchen, z. B. GaP, dort sollte dieser Übergang wieder erlaubt sein. Es tritt dabei jedoch die Schwierigkeit auf, die nötigen hohen Anregungsdichten zu erzeugen, da die Trägerlebensdauern in diesen Materialien geringer sind als in den indirekten Elementhalbleitern.

Prozeß 2 läßt sich durch zweimalige Anwendung zeitabhängiger Störungstheorie 2. Ordnung beschreiben, da sowohl der Auger-Prozeß als auch die nachfolgende strahlende Rekombination phononenbegleitet ablaufen müssen. Der dominierende Folgeprozeß zum Auger-Übergang ist die Thermalisierung der hoch angeregten Träger durch Phononenkopplung. Die strahlende Rekombination kann als Sonde zur Messung des Thermalisierungsverlaufs aufgefaßt werden. Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich für Si eine starke Kopplung der Elektronen an optische Phononen, während die an akustische im betrachteten Energiebereich nur halb so groß ist. Dies hat eine relativ gut ausgebildete Struktur zur Folge. In Ge verhalten sich die Kopplungsstärken umgekehrt wie in Si, dies bewirkt eine Ausschmierung der Struktur schon nach dem ersten Peak. Durch weitere Messungen an Ge könnte dies experimentell genauer verifiziert werden.

In polaren Kristallen sollte die Kopplung an optische Moden alle übrigen Relaxationsmechanismen weit überwiegen, es sollte daher möglich sein, z. B. in GaAs sehr ausgeprägte Phononenstrukturen zu sehen. Allerdings würde man heiße Ladungsträger nicht durch Auger-Effekt, sondern durch geeignete Laser-Anregung erzeugen. Zu erwarten wären Raman-ähnliche Spektren, bei denen nur die "Stokes-Linien" auftreten, die alle ungefähr die gleiche Intensität haben und deren erste entsprechend der Bandstruktur von GaAs gegenüber der Anregungsenergie verschoben sein müßte (d. h. um weit mehr als die LO-Phonon-Energie).

9. Literatur

- 1 J. R. Haynes, Phys. Rev. Letters 17, 560 (1966)
- 2 Ya. E. Pokrovskii, K.I. Svistunova, JETP Letters 9, 261 (1969)
- 3 C. Benoit à la Guillaume, F. Salvan, M. Voos, J. Luminescence 1, 315 (1970)
- 4 J. D. Cuthbert, Phys. Rev. B 1, 1552, (1970)
- 5 L. V. Keldysh, Proc. Int. Conf. Phys. Semiconductors Moscow (1968)
- 6 Ya. E. Pokrovskii, K. I. Svistunova, JETP Letters 13, 212 (1971)
- 7 N. N. Sibeldin, V.S. Bagaev, V. A. Zvetkov, N. A. Penin, Preprint 117 Lebedev Institut Moskau
- 8 V. M. Asnin, A. A. Rogachov, N. I. Sablina, JETP Letters 11, 99 (1970)
- 9 C. Benoit à la Guillaume, M. Voos, F. Salvan, J. M. Bonnot, A. Laurant C. R. Acad. Sci. B 272, 236 (1971)
- 10 J. C. Hensel, T. G. Phillips, Proc. Int. Conf. Phys. Semiconductors Warsaw (1972)
- 11 V. M. Asnin, A. A. Rogachov, N. I. Sablina, Sov. Phys. Semicond. 5, 1607 (1972)
- 12 V. M. Asnin, B. V. Zubov, T. M. Murina, A. M. Prokhorov, A. A. Rogachov, N. I. Sablina, Proc. Int. Conf. Phys. Semiconductors Warsaw (1972)
- 13 K. Betzler, T. Weller, R. Conradt, Phys. Rev. Letters 26, 640 (1971)
- 14 K. Betzler, T. Weller, R. Conradt, Phys. Rev. B 6, 1394 (1972)
- 15 K. Betzler, Diplomarbeit Stuttgart (1971)

- 16 F. Weller, Diplomarbeit Stuttgart (1971)
- 17 K. Betzler, R. Conradt Sol. State Comm. 10, 79 (1972)
- 18 W. Zeh, Diplomarbeit Stuttgart (1973)
- 19 R. Conradt, unveröffentlicht
- 20 W. C. Dash, R. Newman, Phys. Rev. 99, 1151 (1955)
- 21 J. C. de Vos, Physica 20, 690 (1954)
- 22 K. Betzler, T. Weller, R. Conradt, Rev. Sci. Instr. 42, 1594 (1971)
- 23 Die Übergangswahrscheinlichkeiten können mit Graphen-Technik hergeleitet werden, wie es z. B. bei H. Haken, Quantenfeldtheorie der Festkörper, B. G. Teubner Stuttgart (1973) beschrieben ist.
- 24 M. Lax, J. J. Hopfield, Phys. Rev. 124, 115 (1961)
- 25 W. Michaelis, M. H. Pilkuhn, Phys. Stat. Sol. 36, 311 (1969)
- 26 A. R. Beattie, P. T. Landsberg, Proc. Roy. Soc. (London) A 249, 16 (1959)
- 27 P. T. Landsberg, Phys. Stat. Sol. 41, 457 (1970)
- 28 G. Feher, Phys. Rev. 114, 1219 (1959)
- 29 E. B. Hale, R. L. Mieher, Phys. Rev. 184, 751 (1969)
- 30 C. Kittel, Solid State Physics, J. Wiley & Sons 1966
- 31 W. Gerlach, H. Schlangenotto, H. Maeder, Phys. Stat. Sol.(a) 13, 277 (1972)
- 32 W. van Roosbroek, W. Shockley, Phys. Rev. 94, 1558 (1954)
- 33 R. N. Hall, Proc. IEEE Pt. B 106, 923 (1959)
- 34 Y. P. Varshni, Phys. Stat. Sol. 19, 459 (1967)
- 35 Ya. E. Pokrovskii, Phys. Stat. Sol. (a) 11, 385 (1972)
- 36 W. F. Brinkman, T. M. Rice, P. W. Anderson, S. T. Chui, Phys. Rev. Letters 28, 961 (1972)

- 37 M. Combescot, P. Nozière, J. Phys. C 5, 2369 (1972)
- 38 Rolf Sauer, Dissertation Stuttgart (1973)
- 39 T. M. Rice, Private Mitteilung
- 40 L. Huldt, Phys. Stat. Sol. (a) 8, 173 (1971)
- 41 R. Stratton, Proc. Roy. Soc. A 246, 406 (1958)
- 42 J. R. Hauser, J. Appl. Phys. 37, 507 (1966)
- 43 P. T. Landsberg, Sol. State Comm. 10, 479 (1972)
- 44 A. Zylberstejn, Phys. Rev. 127, 744 (1962)
- 45 J. F. Palmier, Phys. Rev. B 6, 4557 (1972)
- 46 E. M. Conwell, High Field Transport in Semiconductors, in der Reihe Solid State Physics, Academic Press NY (1967)
- 47 R. Ulbrich, wird veröffentlicht in Phys. Rev.
- 48 C. Kittel, Quantum Theory of Solids, J. Wiley & Sons NY (1967)
- 49 E. M. Conwell, Phys. Rev. 135, A 1138 (1964)
- 50 M. H. Jørgensen, N. O. Gram, N. I. Meyer, Sol. State Comm. 10, 337 (1972)
- 51 J. D. Beck, R. Conradt, Sol. State Comm. 13, 93 (1973)
- 52 B. N. Brockhouse, Phys. Rev. Letters 2, 256 (1959)
- 53 G. A. Thomas, T. G. Phillips, T. M. Rice, J. C. Hensel, Phys. Rev. Letters 31, 386 (1973)
- 54 S. M. de Veer, H. J. G. Meyer, Proc. Int. Conf. Phys. Semiconductors Exeter (1962) S. 358
- 55 C. Benoit à la Guillaume, M. Voos, F. Salvan Phys. Rev. B 5, 3079 (1972)
- 56 Hier wird der von H. Schlangenotto, H. Maeder, W. Gerlach (wird veröffentlicht in Phys. Stat. Sol. (a)) für Si bestimmte Wert übernommen (extrapoliert für hoch ins Band angeregte Träger).

- 57 J. P. Woerden, Dissertation Amsterdam (1971)
- 58 V. M. Asnin, A. A. Rogachov, Sov. Phys. Solid State 5, 1257 (1963)
- 59 W. B. Gauster, D. H. Habing, Phys. Rev. Letters 18, 1058 (1967)
- 60 W. B. Gauster, Phys. Rev. 187, 1035 (1969)
- 61 G.G. MacFarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington, V. Roberts, Phys. Rev. 111, 1245 (1958)

10. Liste häufig verwendeter Symbole

$a_k^+$ , $a_k$	Erzeugungs- und Vernichtungsoperator f. Fermionen
$b_k^+$ , $b_k$	Erzeugungs- und Vernichtungsoperator f. Bosonen
B	Rekombinationskoeffizient für Band-Band-Rekombination (strahlender 1-Elektron-Übergang)
c	Index für Leitungsband
C	Bipolarer Auger-Koeffizient
$C_e$	Auger-Koeffizient für e-e-h
$C_h$	Auger-Koeffizient für e-h-h
d	Index für direkt
D	Übergangskoeffizient für 2-Elektronen-Übergänge
$E_g$	Bandkantenenergie
$E'_g$	abgesenktes $E_g$ im Kondensat
$E_{corr}$	Korrelationsenergie
$E_{ex}$	Austauschenergie
$E_{fe}$	Fermienergie für Elektronen
$E_{fh}$	dto. für Defektelektronen
$E_f$	Summe $E_{fe} + E_{fh}$
$E_m$	Molekülbindungsenergie
f	Index für End-
f	Besetzungswahrscheinlichkeit
$F_{rel}$	Relativer statistischer Fehler
g	Zustandsdichte
i	Index für indirekt
i	Index für Ausgangs-
I	Lumineszenzintensität
$I_1$	I. für Ein-Elektron-Rekombination

$I_2$	Lumineszenzintensität für Zwei-Elektronen-Rekombination
$k$	Quasiimpuls
$k_B$	Boltzmannkonstante
$k_{\max}, k_0$	Quasiimpuls am Rand der Brillouin-Zone
LA	Longitudinal-akustisch
$L_d$	Debyesche Abschirmlänge
LO	Longitudinal-optisch
$m$	Anzahl der Ladungsträger im Tröpfchen
$m$	Effektive Masse
$m_l$	Longitudinale effektive Masse
$m_t$	Transversale effektive Masse
$M_1$	Matrixelement f. strahlenden Übergang
$M_2$	Matrixel. f. Coulomb-Stoß
$M_3, M_4$	Matrixel. f. Elektron-Phonon-Wechselwirkung
$n, N$	Ladungsträgerdichte
$n_0$	Elektronendichte für Intrinsic-Fall
$n_k$	Ladungsträgerdichte im Kondensat
$N_e$	Effektzählrate
$N_0$	Nulleffektzählrate
$p$	Dichte der Defektelektronen
$p_0$	im Intrinsic-Fall
pb	Index für phononenbegleitet
pf	Index für phononenfrei
$q$	Quasiimpuls (Phononen)
$t_a$	Anregungszeit

$t_e$	Meßzeit Effektkanal
$t_o$	Meßzeit Nulleffektkanal
$t_m$	Meßzeit
TA	Transversal-akustisch
TO	Transversal-optisch
$v$	Index für Valenzband
$W$	Übergangswahrscheinlichkeit
$z$	Index für Zwischenzustand
$\Gamma$	Zentrum der Brillouin-Zone
$\Delta$	Bereich der Brillouin-Zone zwischen $o$ und $k_o$ in (100)-Richtung
$\Delta$	Deformationstensor
$\lambda$	Reziproke Abschirmlänge
$\Lambda$	Optische Deformationspotentialkonstante
$E$	Akustische "
$\rho$	Massendichte
$\tau$	Lebensdauer, Zeitkonstante
$\langle \rangle$	Mittelwert

Herrn Professor Dr. M. H. Pilkuhn danke ich für die stets großzügige Förderung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Conradt für viele Ratschläge und Diskussionen.

Allen Mitarbeitern am Physikalischen Institut bin ich für vielerlei Diskussionsbeiträge und Impulse zu Dank verpflichtet; vor allem die Mitarbeiter in den Werkstätten trugen viel zum Gelingen der Experimente bei.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Lebenslauf

Klaus Betzler, geb. am 24. 12. 1945 in Aalen

Vater: Willy Betzler, Studiendirektor

Mutter: Maria Betzler, geb. Kaufmann

verheiratet mit Wiltrud Betzler, geb. Raible

1952 Besuch der Grundschule in Heidenheim

1956 Gymnasium in Heidenheim

1965 Abitur, 6-monatiges Industriepraktikum bei der  
Firma Carl Zeiss, Oberkochen, Beginn des Physik-  
studiums an der Universität Stuttgart

1970 Diplomarbeit am Physikalischen Institut der Uni-  
versität Stuttgart, Thema: Photonenemission ober-  
halb der Bandkante von Halbleitern

1971 Abschluß des Diploms

ab 1972 ganztägig wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Physikalischen Institut