

Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum

Halbleiterspektroskopie

– Vorbereitung –

Armin Burgmeier

Robert Schittny

1 Grundlagen

1.1 Transmission und Absorption

Trifft eine Welle auf ein Medium, so wird sie je nach den Stoffeigenschaften des Mediums teilweise reflektiert und der durch das Medium hindurchtretende Teil teilweise oder ganz absorbiert.

Transmissionskoeffizient Der Transmissionskoeffizient ist ein Maß für die Durchlässigkeit eines Hindernisses und definiert als Quotient der Eingangs- und der Ausgangsintensität:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

Dieser nimmt Werte zwischen Null und eins an.

Absorptionskoeffizient Bei niedrigen Energien ist die Wahrscheinlichkeit der Absorption einer Welle in einem Medium für jedes Wegelement gleich. Dies führt zu einem exponentiellen Abklingen der Intensität im Medium, die wie folgt beschrieben werden kann:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (2)$$

Dabei ist α der sog. *Absorptionskoeffizient*.

1.2 Fabry-Perot-Interferenzen

Fabry-Perot-Interferenzen entstehen beim Durchgang von Licht durch einen optischen Resonator, beispielsweise zwei planparallele Spiegel hoher Reflektivität oder auch einer dünnen Schicht eines reflektiven Materials. Dabei wird das einfallende Licht mehrmals im Resonator reflektiert, wodurch es je nach Wellenlänge und Breite des Resonators zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt. Konstruktive Interferenz entsteht genau dann, wenn die Dicke des Resonators ein Vielfaches der halben Wellenlänge des eingestrahnten Lichts beträgt.

Fabry-Perot-Interferenzen kann man sich zur Bestimmung der Dicke sehr dünner Schichten zunutze machen, da diese dann als Fabry-Perot-Interferometer wirken. Für die Extrema im Transmissionsspektrum gilt dabei

$$2nd = \left(m + \frac{l}{2}\right) \cdot \lambda \quad , \quad l = 0, 1, \dots \quad m = \text{const.} \quad , \quad (3)$$

mit der Numerierung l der Extrema. Auflösen nach l liefert

$$l = 4d \cdot \frac{n(\lambda)}{\lambda} - 2m \quad , \quad (4)$$

trägt man also l über dem Quotienten aus Brechzahl und Wellenlänge auf, ist die Schichtdicke d gerade ein Viertel der Kurvensteigung.

1.3 Bändermodell

Zur Beschreibung der Leitungseigenschaften von Festkörpern eignet sich das *Bändermodell*. Dabei betrachtet man ein schwaches periodisches Potential, welches von den periodisch im Kristallgitter angeordneten Atomkernen erzeugt wird. Außerdem wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt. Letzteres führt dazu, dass die Elektronen-Wellenfunktionen unabhängig voneinander sind und man den Kristall mit 1-Elektronen-Wellenfunktionen beschreiben kann.

Das Bloch-Theorem besagt, dass die Wellenfunktion eines Elektrons im periodischen Potential einer Blochwelle entspricht:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

Ω ist dabei ein Normierungsfaktor, \mathbf{k} ein Wellenvektor, n der Bandindex und $u_{n,\mathbf{k}}$ ist eine gitterperiodische Funktion, die im wesentlichen die Wechselwirkung mit den Atomorbitalen beschreibt.

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

wobei \mathbf{R} ein Gittervektor ist. Daraus ergibt sich, dass die Energieeigenwerte auch periodisch sind

$$E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k}) \quad (7)$$

1 Grundlagen

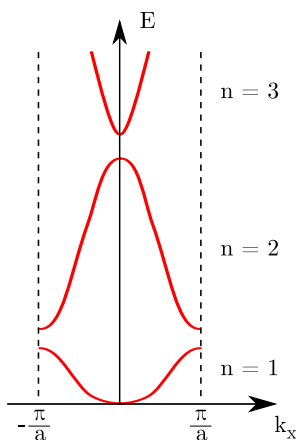


Abbildung 1: Elektronenzustände im reduzierten Zonenschema

mit einem reziproken Gittervektor \mathbf{G} . Diese Periodizität begründet die Darstellung der Elektronenzustände in einem reduzierten Zonenschema, bei dem nur die erste Brillouinzone dargestellt ist. Energiewerte in allen weiteren Brillouinzone kann man nach Gleichung (7) in die erste Brillouinzone zurückführen.

Die Energiedispersion $E(\mathbf{k})$ unterscheidet sich vor allem am Rand der Brillouinzone von der für freie Elektronen¹. Man findet, dass am Zonenrand

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) = 0 \quad (8)$$

gelten muss. Dadurch entstehen Energiebereiche, in denen es keine erlaubten Elektronenzustände gibt. Diese Bereiche werden Bandlücken genannt. Die Bereiche mit erlaubten Zuständen nennt man (Energie-)Bänder. In Abbildung 1 ist dies für eine Dimension veranschaulicht.

Für $T = 0$ K besetzt man nun die Zustände für alle im Kristall vorhandenen Elektronen nach der Fermi-Dirac-Statistik. Je nach Material kann es dabei vorkommen, dass die Fermi-Energie dann in einer Bandlücke oder innerhalb eines Bandes liegt. Im letzteren Fall sind eine bestimmte Anzahl von Bändern voll mit Elektronen besetzt (Valenzbänder), das darüber liegende Band ist teilweise besetzt und alle darauf folgenden Bänder sind nicht besetzt (Leitungsbänder). In diesem Fall hat man ein Metall vorliegen.

Liegt die Fermi-Energie innerhalb einer Bandlücke, so gibt es kein teilweise besetztes Band. Hier spricht man von einem Halbleiter oder Isolator, je nachdem wie groß die Energielücke zwischen dem höchsten Valenzband und dem niedrigsten Leitungsband ist. Der Übergang ist fließend. Als Faustregel gilt, dass man über einer Bandlücke von $E_g = 4$ eV von einem Isolator spricht.

¹ $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$

1.4 Elektronen und Löcher

Für $T > 0$ K ist es bei Halbleitern möglich, eine endliche Leitfähigkeit herzustellen. Dazu muss man einige Elektronen ins Leitungsband bringen oder Zustände im höchsten Valenzband unbesetzt lassen (denn volle und leere Bänder tragen nicht zur Leitfähigkeit bei). In letzterem Fall betrachtet man nicht die in der Größenordnung von 10^{23} liegenden Elektronen im höchsten Valenzband, sondern stattdessen die unbesetzten Zustände. Diese verhalten sich genauso wie ein elektronischer Ladungsträger, allerdings mit umgekehrter Ladung, umgekehrtem Spin und umgekehrtem Impuls. Solch ein unbesetzter Zustand wird auch als „Defektelektron“ oder „Loch“ bezeichnet.

Den beiden Ladungsträgern kann man nun noch eine effektive Masse

$$m = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \quad (9)$$

zuordnen, mit der sie nach $F = ma$ auf eine äußere Kraft reagieren. Da wir im folgenden vor allem am Übergang vom höchsten Valenz- zum niedrigsten Leitungsband interessiert sind, und dort $E(\mathbf{k})$ annähernd quadratisch verläuft (vgl. Abbildung 1), nehmen wir die effektive Masse als konstant an.

Es gibt nun mehrere Möglichkeiten um Elektronen in einem Halbleiter ins Leitungsband oder Löcher ins Valenzband zu induzieren:

1. Thermische Anregung

Bei $T > 0$ K wird ein kleiner Teil der Elektronen des höchsten Valenzbandes in das niedrigste Leitungsband thermisch angeregt. Da auf diese Weise Elektronen und Löcher immer paarweise entstehen gilt für die Konzentrationen von positiven bzw. negativen Ladungsträgern n und p :

$$n = p = n_i(T) \quad (10)$$

$n_i(T)$ nennt man die *intrinsische Elektronenkonzentration*. Bei den meisten Halbleitern ist sie jedoch sehr klein, sodass die thermische Anregung nur einen untergeordneten Effekt darstellt.

2. Dotierung

Als *Dotierung* bezeichnet man das gezielte Verunreinigen eines Halbleiters indem man Fremdatome in das Kristallgitter einbaut. Besonders interessant sind Elemente der fünften Hauptgruppe, da sie ein schwach gebundenes Elektron haben das ins Leitungsband angeregt werden kann. Diese Elemente nennt man Donatoren.

Umgekehrt kann man ebenso gut Elemente der dritten Hauptgruppe einbauen. Diese Elemente nehmen leicht ein Elektron des Valenzbandes auf, was gleichbedeutend mit der Abgabe eines Loches in das Valenzband ist. Man nennt sie auch Akzeptoren.

1 Grundlagen

Durch Dotierung kann man also die Anzahl der Ladungsträger einer Sorte (Elektronen oder Löcher, je nachdem ob man Donatoren oder Akzeptoren in das Kristallgitter einbaut) deutlich erhöhen. Da einige der Donatorelektronen auch mit thermisch angeregten Löchern rekombinieren (bzw. umgekehrt Akzeptorlöcher mit thermisch angeregten Elektronen) nimmt die Ladungsträgerkonzentration der anderen Ladungsträgersorte durch Dotierung auch ab. Im thermischen Gleichgewicht gilt jedoch immer

$$np = (n_i(T))^2 \quad (11)$$

Je nach Dotierungselement spricht man von n- oder p-Halbleitern.

3. Optische Anregung

Auch durch optische Anregung können Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband gehoben werden. Dabei ist bei der Energiebilanz darauf zu achten, dass auch der Quasiimpuls $\hbar\mathbf{k}$ erhalten sein muss. Liegt das Maximum des Valenzbandes also nicht beim gleichen \mathbf{k} -Wert wie das Minimum des Leitungsbandes, so wird zudem noch ein Phonon mit Quasiimpuls $\hbar\Delta\mathbf{k}$ erzeugt.

1.5 Zustandsdichte

Aus der Quantenmechanik folgt, dass jeder Zustand im k -Raum ein Volumen

$$d\tau_k = \frac{\pi}{l} \quad (12)$$

benötigt. In einer Kugelschale im dreidimensionalen k -Raum mit Radius k und Dicke dk finden demnach

$$N(k)dk = \frac{l^3 \cdot 4k^2 dk}{\pi^2} \quad (13)$$

Zustände Platz.

Dies lässt sich für d-dimensionale Systeme verallgemeinern zu

$$N(k)dk \propto l^d k^{d-1} dk . \quad (14)$$

Dies gilt für alle freien Teilchen und Quasiteilchen, die sich durch ebene Wellen beschreiben lassen.

Zweckmäßiger ist jedoch die Zustandsdichte $D(E)$ in Abhängigkeit von der Energie. Diese folgt aus der formalen Überlegung

$$D(E)dE = N(k(E)) \cdot \frac{1}{|v_g|} dE \quad (15)$$

sowie der Beschränkung auf Teilchen oder Anregungsquanten mit einer quadratischen Energie-Impuls-Relation

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} , \quad (16)$$

1 Grundlagen

und liefert folgende Proportionalität:

$$D(E)dE \propto E^{d/2-1}dE \quad (17)$$

Im Dreidimensionalen erhält man also eine wurzelförmige Zustandsdichte, im Zweidimensionalen eine Reihe von Heavyside-Sprungfunktionen und im Eindimensionalen eine $1/\sqrt{E}$ -Abhängigkeit. Im hier nicht abgedeckten Nulldimensionalen erhält man eine Reihe von Deltafunktionen.

1.6 Exzitonen

Betrachtet man den elektronischen Grundzustand eines Halbleiters, so erhält man den niedrigsten angeregten Zustand offenbar dadurch, ein Elektron aus dem höchstliegenden Niveau des höchsten Valenzbandes entnimmt und in das niedrigste Niveau des niedrigsten Leitungsbandes befördert. Diese „Umverteilung“ ändert das periodische Potential nicht, in dem sich die Elektronen bewegen, da diese Bloch-Elektronen nicht lokalisiert sind und die Änderung der lokalen Ladungsdichte durch die Änderung des Niveaus eines einzelnen Elektrons verschwindend gering ist. Demnach läge der erste angeregte Zustand um E_g über dem Grundzustand, wobei E_g gerade der Bandlücke entspricht.

Die Absorptionskante läge demnach also bei der Bandlücke und wäre für einen dreidimensionalen Halbleiter wurzelförmig. In der Realität liegt die Absorptionskante jedoch unter der Bandlückenenergie, hervorgerufen durch sog. *Exzitonen*.

Beschreibt man die Anregung aus dem Grundzustand nicht mit delokalisierten Elektronen, sondern durch deutlich lokalisierte Wellenpakete, die aus der Überlagerung genügend vieler Niveaus aus der Umgebung der Leitungsbandkante entstehen, so steigt zunächst die Anregungsenergie leicht an, da die Energie der Wellenpakete etwas oberhalb bzw. unterhalb der Leitungs- bzw. Valenzbandkante liegt. Durch die Lokalisierung muss man das entstandene Elektron-Loch-Paar jedoch als gebundenen Zustand ähnlich dem Wasserstoffatom betrachten, sodass zusätzlich ein energieabsenkender Coulomb-Term durch die Anziehung der beiden Teilchen auftritt, welcher die Anregungsenergie kleiner als die Bandlückenenergie werden lässt.

Exzitonen sind also Elektron-Loch-Paare in einem gebundenen Zustand mit niedrigerer Anregungsenergie als E_g . Diese können durch den Kristall wandern und somit ebenfalls als Quasiteilchen beschrieben werden.

Im Gegensatz zum Wasserstoffatom gehen in die reduzierte Masse der Exzitonen nicht die Massen m_e und m_p der freien Elektronen und Protonen ein, sondern die effektiven Elektron- und Lochmassen m_c und m_v . Außerdem erfordert die Bewegung der Exzitonen durch ein polarisierbares Medium (den Festkörper) die Einführung einer Dielektrizitätskonstanten ε . Dies führt zu einem *exzitonischen Bohrschen Radius* von

$$a_{ex} = \varepsilon \cdot \frac{m}{m^*} a_0 \quad \text{mit} \quad \frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} \quad (18)$$

und einer *exzitonischen Rydberg-Energie* von

$$E_{ex} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{e^2}{2a_0} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot 13,6 \text{ eV} . \quad (19)$$

2 Versuchsbeschreibung und -aufbau

Dieses Modell ist nur dann gültig, wenn a_{ex} groß ist auf der Längenskala des Gitters, also $a_{ex} \gg a_0$, was insbesondere bei Halbleitern gut erfüllt ist, da diese im allgemeinen kleine effektive Massen und große dielektrische Konstanten haben. Exzitonen, die nach diesem Modell beschrieben werden, heißen *Mott-Wannier-Exzitonen*.

Werden die atomaren Niveaus, aus denen die Bandniveaus durch Überlagerung entstehen, stärker gebunden, so werden ε und a_0 kleiner, die reduzierte Masse m^* wird größer und das Exziton wird stärker lokalisiert, bis das Mott-Wannier-Modell versagt. Bei diesen sog. *Frenkel-Exzitonen* sind Elektron und Loch auf einer atomaren Längenskala stark lokalisiert.

1.7 Quantentrog und Quantenpunkt

Bei einem Quantentrog wird die Bewegung eines Teilchens auf zwei Dimensionen beschränkt, indem es in eine dünne Schicht mit kleiner Bandlücke „eingesperrt“ wird, die von Bereichen mit großer Bandlücke umgeben ist. Teilchen, die in diese dünne Schicht gelangen, haben dann nicht genug Energie, um in die Bereiche mit großer Bandlücke zu gelangen. Die Energie eines solchen Teilchens ist dann bezüglich der Schichtrichtung z quantisiert:

$$E(k_x, k_y, n_z) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m \cdot l_z^2} \cdot n_z^2 + \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad (20)$$

l_z ist dabei die Schichtdicke der Bereiche mit kleiner Bandlücke.

Wir untersuchen im Versuch einen sog. *Multiple Quantum Well*, der durch periodische Fortführung der Schichtfolge entsteht.

Dieses Spiel kann man weiterführen, sodass man durch weitere Einschränkung der Bewegungsmöglichkeiten *Quantendrähte* oder vollständig quantisierte *Quantenpunkte* erhält.

2 Versuchsbeschreibung und -aufbau

Im Versuch wollen wir die Absorptions- bzw. Transmissionscharakteristik verschiedener Halbleiter untersuchen und entsprechende Spektren aufnehmen. Davon ausgehend können wir auf Eigenschaften der Halbleiterbauteile, wie deren Dicke oder die Bandlücke schließen.

Der Versuch besteht aus einer Lichtquelle, in unserem Fall einer Halogenlampe, die den zu untersuchenden Halbleiter bestrahlt. Dabei wird mit einem Linsensystem der Strahl auf die Probe gebündelt. Hinter der Probe befindet sich der Detektor, der die Intensität der ankommenden Strahlung misst. Ein zweites Linsensystem sorgt dafür, dass der Strahl auch auf den Detektor gebündelt wird.

Vor jeder Messung fertigen wir eine Hintergrundmessung an, um das Spektrum des Umgebungslichts aus den interessanten Spektren herausrechnen zu können. Auch eine Messung ohne Probe wird getätigt, um eine Referenz für die gemessenen Spektren zu erhalten.

3 Versuchsdurchführung

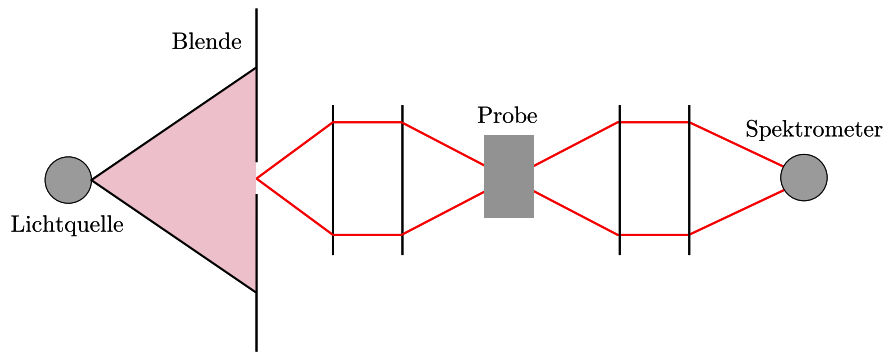


Abbildung 2: Versuchsaufbau

3 Versuchsdurchführung

3.1 CdS/CdSe-Kolloide

Als erstes untersuchen wir einen Glasstab mit CdS/CdSe-Kolloiden. Dazu nehmen wir an, dass die Absorptionskante der größten Kolloide mit der Bandlücke von CdS/CdSe übereinstimmt, das Spektrum der größten Kolloide also quasi bereits kontinuierlich ist. Die Kolloiden werden als sphärische Quantenpunkte betrachtet, deren Energien bei

$$E = n \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \quad (21)$$

liegen. Dabei bezeichnet μ die reduzierte Elektronenmasse und R den Radius der Kolloide.

Es werden nun sämtliche Bereiche des Stabes untersucht und die niederenergetischste Kante (also die am meisten rotverschobene) als Bandlücke angenommen. An obiger Formel ist leicht zu sehen, dass diese der größten Kolloide entspricht, da hier die benötigte Energie um den Grundzustand der Kolloide anzuregen am kleinsten ist.

Die hochenergetischste Kante entspricht nach der gleichen Argumentation dann den kleinsten Kolloiden. Hier hat der Grundzustand bereits eine signifikante Energie. Um ihn anzuregen muss zusätzlich noch die Bandlücke von CdS/CdSe überwunden werden, daher gilt:

$$E_{ph} = E_{gap} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \quad (22)$$

wobei E_{ph} die Energie des Photons ist, das von der kleinsten Kolloide absorbiert wird, und E_{gap} ist die Größe der Bandlücke. Umstellen nach R liefert den Radius der kleinsten Kolloide:

$$R = \sqrt{\frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu (E_{ph} - E_{gap})}} \quad (23)$$

3.2 Schichtdicke und Energielücke der CdS-Probe

Nun wollen wir die Schichtdicke und die Energielücke des CdS-Kristalls bei verschiedenen Polarisationen des Lichts bestimmen. Hierzu nutzen wir aus, dass beim Durchgang des Lichts durch den Kristall Fabry-Perot-Interferenz wie in Sektion 1.2 beschrieben auftritt. Wie dort beschreiben tragen wir die Indizes der Maxima über $\frac{n}{\lambda}$ auf und erhalten aus der Geradensteigung die Schichtdicke.

Die Brechzahl bei senkrechter Polarisation n_{\perp} wird dabei mit Hilfe der Formel

$$n_{\perp}(\lambda) = AA \sqrt{1 + \frac{\frac{BB}{2\pi c_0}}{\left(\frac{1}{CC}\right)^2 - \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2}} \quad (24)$$

bestimmt, wobei $AA = 1,94$, $BB = 4696$, $CC = 390$ und λ die Wellenlänge in Nanometer ist. Diese Formel stammt aus einer Diplomarbeit von H. Giessen an der Universität Kaiserslautern.

Die Energielücke des Kristalls entspricht gerade der Absorptionskante im Spektrum.

3.3 Dicke des GaAs-Quantenfilms

Nun untersuchen wir Exzitonenresonanzen an einem Multiple Quantum Well (MQW) aus GaAs. Wir gehen dabei davon aus, dass die einzelnen Schichten sich nicht gegenseitig beeinflussen, die Potentialbarrieren zwischen den Töpfen also unendlich hoch sind.

Wird im MQW ein Exziton im Grundzustand angeregt, so hat dies eine Energie, die sich aus der Bandlücke E_g (der Energienullpunkt liegt am oberen Ende des Valenzbandes), der Bindungsenergie nach Gleichung 19 und der Energie im Potentialtopf. Zusammen ergibt sich

$$E_{ex} = E_g - \frac{m^*}{m} \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot 13,6 \text{ eV} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2l^2} \frac{1}{m^*} \quad (25)$$

mit der reduzierten effektiven Masse des Exzitons $m^* = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ und reduzierten Masse des Wasserstoffatoms m .

Weiter erhalten wir wegen der Spin-Bahn-Kopplung eine Aufspaltung des Valenzbandes in zwei Bänder, eines mit schweren effektiven Lochmassen (heavy hole, hh), und eines mit leichten Lochmassen (light hole, lh). Entsprechend können wir zwei Arten von Exzitonen anregen. Im gemessenen Transmissionsspektrum äußert sich das bei zwei Peaks bei den jeweiligen Exzitonenenergien. Somit erhalten wir aus Gleichung 25 ein Gleichungssystem aus zwei Gleichungen, eine für die lh- und eine für die hh-Exzitonen. Dieses kann nach $\frac{1}{m\varepsilon^2}$ und l gelöst werden. Wir sind jedoch nur an der Dicke l eines Troges interessiert. Es ergibt sich

$$l = \sqrt{\frac{\pi^2 \hbar^2}{2} \cdot \frac{1}{m_h^* (E_g - E_l) - m_l^* (E_g - E_h)} \cdot \left(\frac{m_h^*}{m_l^*} - \frac{m_l^*}{m_h^*} \right)} \quad (26)$$

3.4 Cu_2O -Bandlückenenergie und Energie der np -Exzitonen

Zuletzt nehmen wir das Spektrum zweier unterschiedlich dicker Cu_2O -Kristalle auf. In den Spektren wollen wir die Exzitonenserien, also die verschiedenen diskreten Zustände der Exzitonen erkennen. Sind die Energien zweier Zustände bekannt, so kann daraus die Bandlücke bestimmt werden. Für die Exzitonenergie gilt wieder Gleichung 25, allerdings ist das Quasiteilchen nun nicht mehr in seiner Dimensionalität eingeschränkt, wodurch der letzte Term wegfällt. Es bleibt

$$E_{ex,n} = E_g - \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{1}{n^2} \cdot 13,6 \text{ eV} \quad (27)$$

Ist nun $E_{ex,n}$ für zwei verschiedene n , beispielsweise n_1 und n_2 bekannt, so erhält man wieder ein Gleichungssystem, aus dem man $m\epsilon^2$ und die Bandlückenenergie E_g bestimmen kann. Es ergibt sich

$$E_g = \frac{E_{ex,n_2} n_2^2 - E_{ex,n_1} n_1^2}{n_2^2 - n_1^2} \quad (28)$$