Anregungsmechanismus von Er^{3+} in a-Si:H

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Physik
der Philipps. Universität Marburg
vorgelegt von

Holger Kühne

aus Marburg

Marburg/Lahn 2004

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 15.03.2005

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Weiser

Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Thomas

Tag der mündlichen Prüfung: 22.07.2005

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung
1 Einleitung ... 1
2 Probenpräparation und Messverfahren ... 5
2.1 Probenpräparation ... 5
2.2 Experimentelle Verfahren ... 9
2.2.1 Photolumineszenzmessung ... 9
2.2.2 Messung der Quantenausbeute ... 10
2.2.3 Absorptionsspektren ... 11
2.2.4 Spinresonanzmessungen ... 12
3 Experimentelle Ergebnisse ... 14
3.1 Übersichtsmessungen ... 14
3.1.1 Lumineszenzspektren ... 14
3.1.2 Abklingzeiten ... 17
3.1.3 Absorptionsspektren ... 21
3.2 Detaillierte Messungen ... 23
3.2.1 Ko-dotieren mit Sauerstoff ... 23
3.2.2 Termschema und Absorption von Er^{3+} Ionen ... 28
3.2.3 Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeute ... 30
3.2.4 Direkte Anregung ... 33
3.2.5 Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität ... 37
3.2.6 Spektrales Lochbrennen ... 43
3.2.7 Variation der Energielücke ... 46
3.2.7.1 a-$Si_{1-x}C_x$:H (Er) Proben ... 48
3.2.7.2 a-$Si_{1-x}Ge_x$:H (Er) Proben ... 56
3.3 Spinabhängige Messungen ... 58
3.3.1 ESR Messungen ... 58
3.3.2 ODMR Messungen ... 61
3.4 Dotierung ... 73
4 Anregungsmodelle ... 83
4.1 Der DRAE Prozess ... 83
4.2 Förster Transfer ... 88
4.3 Elektrolumineszenzmessungen ... 92

Zusammenfassung:

Das Ziel dieser Arbeit ist es das optoelektronische Material a-Si:H (Er) zu untersuchen, welches sich zum einen durch die guten elektrischen Eigenschaften des a-Si:H und zum anderen durch die Emissionswellenlänge von 1.5µm des Erbiums auszeichnet, welche mit dem Absorptionsminimum der Glasfasern übereinstimmt. Photolumineszenzmessungen bestätigen die Annahme, dass zusätzlich zur Symmetriebrechung des Kristallfeldes Sauerstoff zur optischen Aktivierung des Er^{3+} nötig ist. Das flexible Gitter des a-Si:H erlaubt einen hohen Erbiumgehalt von bis zu $5 \cdot 10^{21}/cm^3$ bei einer Quanteneffizienz der Lumineszenz von $0.5\text{-}1.5 \cdot 10^{-4}$ bei Zimmertemperatur.

Photolumineszenz Anregungs- und Absorptionsmessungen an a-Si:H (Er) zeigen, dass die Erbiumionen nicht direkt angeregt werden, weil die Absorption der Er^{3+} Ionen zwei Größenordnungen unter der des Siliziums liegt. Die Anregung der Er^{3+} Ionen erfolgt also über Absorption im Siliziumwirt mit anschließendem Energietransfer zum Erbium. Um die beiden möglichen Anregungskanäle, den intrinsischen Band-Band Kanal und eine Anregung über die Defekte zu unterscheiden wurden Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Intensität der intrinsischen Lumineszenz (77K-300K: >3Größenordnungen) im Vergleich zur Defektlumineszenz und der des Er^{3+} (jeweils ca. 1-1.5 Größenordnungen) legt nahe, dass der Energietransfer über die Defekte stattfindet.

Lumineszenz- und Absorptionsmessungen an bordotierten a-Si:H (Er) Filmen zeigen, dass die Er^{3+} Lumineszenzintensität weder von der Defektdichte, noch von der Ladung der Defekte abhängt. Bei den Lumineszenzspektren beobachtet man einen Einbruch der Defektlumineszenz um 0.84eV, was mit dem ersten angeregten Zustand des Er^{3+} Ions übereinstimmt, kombiniert mit einer deutlich kleineren Linienbreite der Defektlumineszenz (0.18eV im Vergleich zu >0.3eV im erbiumfreien a-Si:H). Dieses Ergebnis zeigt, das der Energietransfer resonant ist, was von PL Messungen an a-$Si_{1-x}C_x$:H (Er) Filmen unterstützt wird, wo die energetische Lage der Defekte durch Erhöhung des Kohlenstoffgehalts verändert wird. Proben aus verschiedenen Herstellungsarten: Sputtern und Einbau eines organischen erbiumhaltigen Moleküls mittels PECVD Verfahren zeigen identische PL Intensitäten, obwohl EXAFS Messungen zeigen, dass ein großer Teil des organischen Moleküls miteingebaut wird. Dies deutet auf eine relativ hohe Reichweite des Energietransfers hin, was ein deutlicher Widerspruch zum diskutierten Anregungsmodell mittels Auger Anregung ist,

welche einen räumlichen Überlapp der Wellenfunktionen von Elektron, dangling bond und Erbium fordert.

Als Anregungstransfer wird der resonante Förster Transfer vorgeschlagen, wo die Energie durch Dipol-Dipol Wechselwirkungen übertragen wird, welche eine Reichweite von ca. 50Å besitzt.

1 Einleitung

Seine guten elektrischen Eigenschaften und seine chemische Stabilität haben Silizium zu dem die Elektronik beherrschenden Halbleitermaterial gemacht, eine Rolle, die durch die Integration von Bauelementen noch gefördert wird. Im Bereich optischer Anwendungen erweist sich jedoch die schwache Ankopplung an Licht als Folge der indirekten Bandlücke als erhebliches Hindernis für optoelektronische Anwendungen. Während man diesen Nachteil bei der Photovoltaik noch durch die hohe Reinheit des Materials abfangen kann, gelang dies bisher nicht bei einer Anwendung als Emitter in einem optischen Kommunikationssystem. Es gibt derzeit vielfältige Versuche dies durch geeignete Dotierung zu kompensieren. Die Alternative, etwa III-V Halbleiter auf Silizium aufzuwachsen, scheitert derzeit an den zum Wachstum notwendigen hohen Temperaturen und der erheblichen Gitterfehlanpassung.

Von besonderem Interesse ist eine Emissionswellenlänge von 1.5µm im Absorptionsminimum der Lichtleiter, die von Fasernetzwerken verwendet werden. Geeignet sind Halbleitermischkristalle aber auch Er^{3+} Ionen emittieren diese Wellenlänge. In Glasfasernetzen werden optisch gepumpte Erbiumfasern zur Signalverstärkung verwendet [Aulbach 1996]. Da es sich um einen Übergang innerhalb der 4f Schale handelt, hängt diese Wellenlänge nur wenig von äußeren Bedingungen wie Temperatur und Anregungsintensität ab [Favennec 1989] und bleibt auch beim Einbau in unterschiedliche Wirtsgitter erhalten. Man hat Erbium daher bereits in eine Vielzahl von Halbleitern eingebaut wie GaAs [Cederberg 1999], GaN: [Silkovski 1996] und InP [Tabuchi 1996]. Auch Silizium wurde bereits frühzeitig in vielfältiger Form als Wirtsgitter verwendet: einkristallines Silizium c-Si [Michel 1991, Favennec 1990], polykristallines Silizium [Lombardo 1993], poröses Silizium [Wu 1996] und amorphes Silizium [Oestereich 1990, Zanatta 1997]. Übergänge innerhalb der 4f Schale sind in atomarem Erbium dipolverboten [Jantsch 1996] werden aber durch asymmetrische Kristallfelder schwach erlaubt.

Erbium-dotierte Siliziumkristalle wurden durch MBE (Molekular Strahl Epitaxie) [Wetzel 1991, Polman 1993] und MOCVD (Metallorganic chemical vapour deposition) aus verschiedenen metallorganischen Erbiumquellen [Beach 1992, Michel 1994] hergestellt. Diesen Herstellungsmethoden ist gemeinsam, dass zum Wachstum und zum Ausheilen der Defekte hohe Temperaturen (600-1100°C) notwendig sind, was eine Integration in bestehende elektronische Bauelemente ausschließt. Lediglich mit einem aufwendigen Verfahren (UHV

IBE: Ultra Hochvakuum Ionenstrahl Epitaxie) ist es gelungen Er-dotiertes c-Si bei 500°C herzustellen [Matsuoka 1995].

Photolumineszenzmessungen zeigen, dass die Symmetriebrechung durch das Kristallfeld allein nicht ausreicht Erbium zu aktivieren. Erst eine zusätzliche Dotierung mit Sauerstoff sorgte für Emission bei 1.5μm [Coffa 1994, Priolo 1995]. Ätzversuche (30%HF) zeigen, dass diese Verbesserung nicht durch das an der Oberfläche befindliche Oxid bestimmt wird und auch eine Ausdünnung der Probe (KOH) zu keiner Änderung in der Ausbeute führt. Man schloss daraus, dass Erbium gleichmäßig verteilt ist [D´Avitaya 1993].

Aus EXAFS Messungen (extended x-ray absorption finestructure) wurden die Bindungslängen und die Koordinationszahl von Erbium bestimmt und mit Er_2O_3 bzw. $ErSi_2$ verglichen [Adler 1992]. Es wurden Silizium Kristalle verglichen, die mit unterschiedlichen Methoden hergestellt waren. Erbium wurde zum einen in (CZ) Silizium implantiert, welches einen relativ hohen Sauerstoffgehalt ($1 \cdot 10^{18} cm^{-3}$) hat und zum anderen in massive Einkristalle mit einem mindestens zwei Größenordnungen geringeren Sauerstoffgehalt. Obwohl beide Proben die gleiche Erbiumkonzentration (ca. $5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$) hatten, wurde nur in der sauerstoffreichen Probe Erbiumlumineszenz beobachtet. Die EXAFS Messungen zeigten, dass Bindungslängen und Koordination des inaktiven Er mit $ErSi_2$ übereinstimmt, während beide Größen für das aktive Erbium der von Er_2O_3 ähneln. Die kubische Symmetrie von $ErSi_2$ im Gegensatz zum nicht centro-symmetrischen Er_2O_3 scheint nicht in der Lage Erbium optisch zu aktivieren. Dies bestätigt, dass asymmetrische Kristallfelder den Übergang in der 4f-Schale des Er^{3+} induzieren. Neben Sauerstoffdotierung führt auch eine Zugabe von Fluor, Kohlenstoff, Bor oder Stickstoff zur Aktivierung der Erbiumlumineszenz [Libertino 1996].

Sehr nachteilig für das Er-dotierte c-Si sind die geringe Löslichkeit von Erbium und die starke thermische Tilgung der Erbiumlumineszenz. Für praktische Anwendungen ist jedoch Emission bei Zimmertemperatur erforderlich. Während zunächst die Ausbeute zwischen Stickstofftemperatur (77K) und Raumtemperatur um 3 Größenordnungen abnahm [Majima 1993] bei einer ohnehin schwachen Lumineszenz, gelang es inzwischen durch Ko-implantation von O_2 in c-Si und anschließendem Ausheilen diese thermische Tilgung auf einen Faktor von 30 abzuschwächen [Coffa 1994]. Noch geringer ist die thermische Tilgung bei porösem Si mit einem Abfall um den Faktor 2 zwischen 77K und 300K [Kimora 1994]. Der hohe Sauerstoffgehalt erhöht anscheinend auch die Löslichkeit von Erbium, so dass Konzentrationen bis $10^{20}/cm^3$ möglich sind im Gegensatz zu $3 \cdot 10^{17}/cm^3$ in reinem c-Si [Polman 1996].

Sehr früh wurde, zunächst in geringer Konzentration, Er auch in amorphes Silizium eingebaut und führte zu einer scharfen Lumineszenzlinie im langwelligen Ausläufer der breiten Lumineszenzbande von a-Si [Oestereich 1990]. Diese Arbeiten wurden dann vom Ioffe-Institut in St. Petersburg aufgegriffen, wobei sehr viel Erbium in wasserstoffhaltiges a-Si (a-Si:H) eingebaut wurde [Bresler 1995]. Da der Wasserstoff offene Bindungen (dangling bonds db) absättigt, die sehr effiziente Zentren für nicht-strahlende Rekombination sind, war damit auch ein Wirtgitter mit guten elektronischen Eigenschaften verfügbar, dass auch leicht dotierbar ist [Spear 1977].
Weitere Vorteile von Erbium-dotiertem amorphen Silizium, a-Si:H (Er) liegen in der niedrigen Herstellungstemperatur von ca. 250°C und der geringen thermischen Tilgung der Lumineszenz. Man findet eine Abnahme der Lumineszenz zwischen 77K und 300K um den Faktor 2 bei schwacher Erbiumdotierung [Sturm 1995] bis zu ungefähr einer Größenordnung bei hoher Konzentration [Polman 1996]. Das flexible Netzwerk kann auch sehr viel Erbium aufnehmen (bis $5 \cdot 10^{20}/cm^3$) was dazu führt, dass die Lumineszenzintensität bei Zimmertemperatur noch eine Größenordnung höher ist als die von c-Si bei tiefen Temperaturen [Polman 1996]. Auch bei a-Si:H ist Sauerstoffeinbau zur Aktivierung des Erbiums notwendig. Für Filme, die den hier untersuchten ähnlich sind, wird als optimales Verhältnis von Erbium- und Sauerstoffkonzentration ein Wert von 1:10 angegeben [Kudoyarova 1998].

Zur optischen Anregung von Erbium sind zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen denkbar, die direkte Anregung der 4f Elektronen oder ein Energietransfer aus der Matrix. Anregung mit den Linien eines Ar Lasers zeigt, dass in SiO_x Erbium nur direkt und resonant aktiviert werden kann, was sich aus der fehlenden Absorption der Matrix erklärt [Shin 1996]. In c-Si wird sowohl resonante, direkte Anregung als auch ein Energietransfer beobachtet, wobei die resonante Anregung effektiver ist aber oberhalb 100K verschwindet. Dies wird der zunehmenden Konkurrenz durch Anregung von Si zugeschrieben, da die Absorption an der indirekten Kante sehr schnell mit der Temperatur ansteigt. Lumineszenz aus dem Energietransfer ist bis zu Raumtemperatur noch beobachtbar [Majima 1993]. Die starke thermische Tilgung von Er-Lumineszenz in c-Si wird ebenfalls mit einem Energietransfer zurück an das Si Gitter erklärt.
In Erbium-freien amorphen Silizium werden zwei Kanäle für strahlende Rekombination beobachtet:
1) eine Defektbande mit einem Maximum zwischen 0.8eV und 0.9eV aus der Rekombination an unabgesättigten Bindungen (dangling bonds) [Street 1984].

2) eine intrinsische Lumineszenz mit Maximum zwischen 1.3eV und 1.4eV aus der Rekombination von Elektronen und Löchern in den Ausläufern der Zustandsdichte von Leitungs- und Valenzband, den tail-Zuständen [Street 1981].

Diese strahlende Rekombination steht in Konkurrenz zu nichtstrahlender Rekombination an den Defekten. Die dangling bonds können dabei als neutrale (D^0), positive (D^+) und negative (D^-) Zustände vorliegen. In undotiertem a-Si:H dominiert bei tiefer Temperatur die intrinsische Lumineszenz; die oberhalb 80K schnell abfällt um etwa 3 Größenordnungen bei Raumtemperatur. In defektreichen Proben wird die Defektlumineszenz beobachtet, deren Temperaturabhängigkeit erst bei höherer Temperatur einsetzt.

Die Tilgung der intrinsischen Lumineszenz wird der thermischen Anregung der Elektronen über die Beweglichkeitskante zugeschrieben. Diese beweglichen Elektronen erreichen dann Zentren für nichtstrahlende Rekombination [Fischer 1977, Paesler 1980]. Die Deutung der Tilgung der Defektlumineszenz ist weniger klar, da sowohl die strahlende als auch die nicht-strahlende Rekombination über dangling bonds abläuft. Die Abhängigkeit der Tilgung von der Temperatur und der Defektdichte lässt den Schluss auf eine breite Verteilung von Defekten zu mit unterschiedlichen Raten für strahlende und nichtstrahlende Rekombination. [Ulber 1995].

In dieser Arbeit wird nach einer kurzen Vorstellung der zur Probenherstellung verwendeten Verfahren das Verhalten der Erbiumlumineszenz in wasserstoffhaltigem amorphem Silizium (a-Si:H (Er)) untersucht. Mit verschiedenen experimentellen Methoden soll so der Anregungsmechanismus von Erbium in diesem Material geklärt werden um Wege zur Optimierung der Erbiumlumineszenz zu erhalten. Dabei soll insbesondere geklärt werden wie tragfähig das zunächst entwickelte Modell ist, das von Erbium-Defekt Komplexen als Zentren der Erbiumlumineszenz in amorphem Silizium ausgeht [Yassievich 1998]. In die Untersuchungen werden auch a-SiC_x Legierungen eingeschlossen um die Bedeutung des Wirtsgitters näher zu untersuchen.

2 Probenpräparation und Messverfahren

2.1 Probenpräparation

Die a-Si:H (Er) Proben stammen aus zwei verschiedenen Herstellungsverfahren. Das erste Verfahren verwendet den MASD Prozess (magnetron assisted silane decomposition), der am Ioffe-Institut in St. Petersburg entwickelt wurde, das auch diese Proben im Rahmen eines EG Projekts zur Verfügung stellte. Das MASD Verfahren kombiniert die Flexibilität von Magnetron Sputtern und Silan Zersetzung.

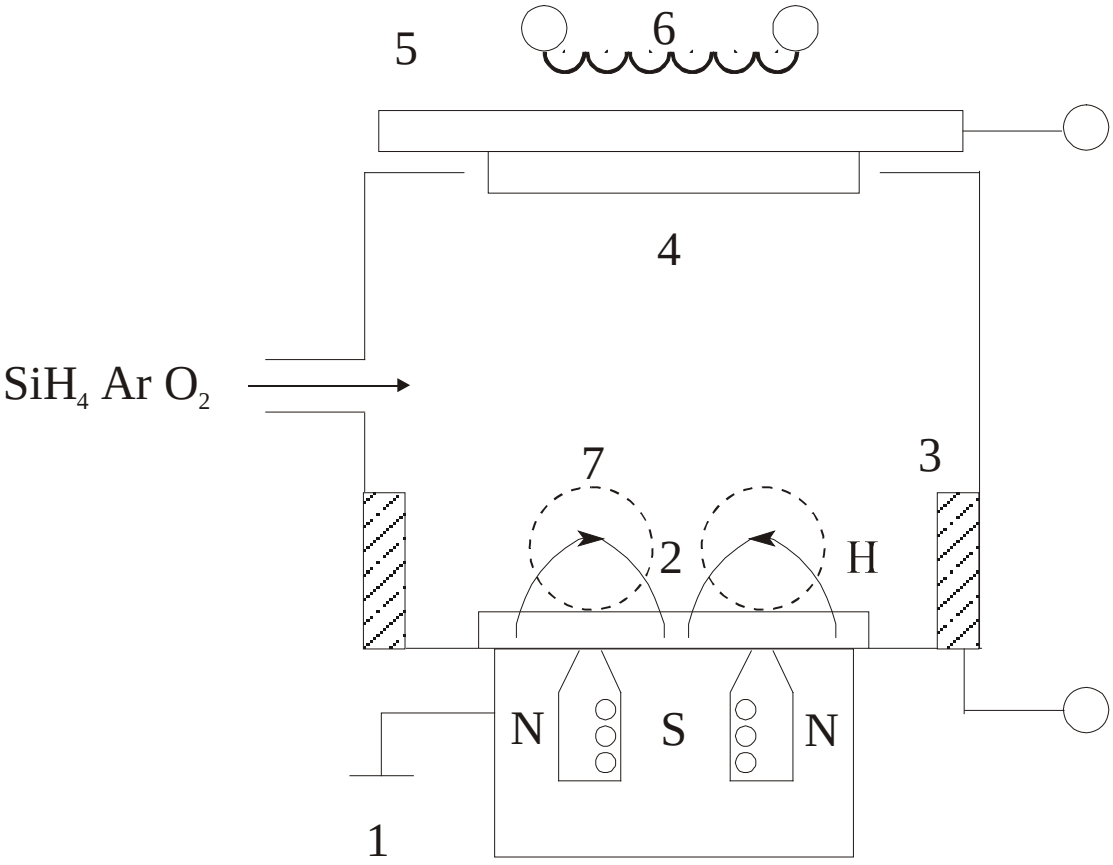

Abbildung 1 MASD Anlage

Ein runder Elektromagnet (1), auf dem ein Target (2) aufgebracht ist, bildet den Boden dieses Reaktors. Das Target ist von einer zylindrischen Anode (3) umgeben und wirkt als Magnetron Kathode. Auf dem Halter (5) mit Heizung (6) wird ein Substrat (4) aufgebracht. Es kann auch eine Vorspannung am Substrathalter angelegt werden. Das Magnetfeld ist bis 500G regelbar und die Anodenspannung kann von 200-600V variiert werden. Als Magnetron Target wurden

reines Erbium (99.999%) und Silizium verwendet. Der Erbium Gehalt der Probe wächst mit dem Anteil der Oberfläche, der von Erbium Draht oder Erbium Blech abgedeckt wird. Eine weitere Quelle für Si entsteht aus der Zersetzung von Silan (SiH_4) in dem Magnetron Plasma im unteren Teil (7) des Reaktors. Silan wird gemischt mit Argon eingeleitet und diesem Gas können weitere zur Dotierung oder zur Legierung beigegeben werden. Das Verfahren bietet also vielfältige Variationsmöglichkeiten für das Plasma, das eingeleitete Gas und die Depositionstemperatur, was aber auch eine Kontrolle schwieriger macht. Bei einer Substrattemperatur von 300°C kann eine Depositionsrate von 1Å/s erreicht werden. Durch Beimischen von CH_4 statt SiH_4 wurden a-$Si_{1-x}C_x$:H (Er) Proben mit x zwischen 0 und 0.29 hergestellt. Durch Einbau von Kohlenstoff kann die optische Bandlücke erhöht werden.
Das MASD Verfahren erlaubt den Einbau sehr hoher Erbiumkonzentrationen bis $5 \cdot 10^{21} cm^{-3}$. Die Zusammensetzung der Filme wurde in St. Petersburg bestimmt. Erbium- und Sauerstoffgehalt ($5 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ - $5 \cdot 10^{21} cm^{-3}$) wurden durch Rutherford Rückstreuung bestimmt, und der Wasserstoffgehalt (ca. 9-12 at %) wurde durch IR Spektroskopie ermittelt.

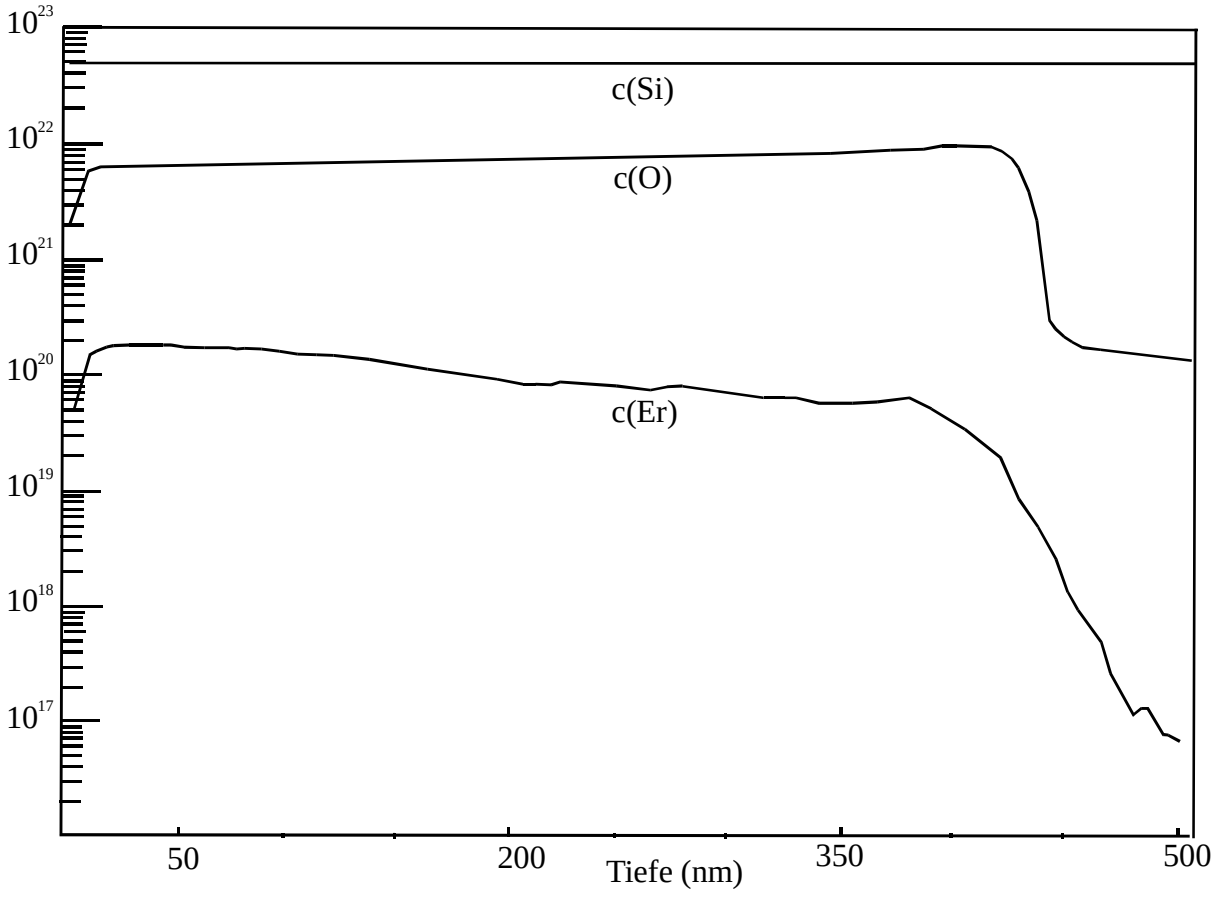

Abbildung 2 SIMS Spektrum einer a-Si:H (Er) Probe

Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) wurde ebenfalls eingesetzt um den Sauerstoff- und Erbiumgehalt zu bestimmen und dessen Tiefenprofil. Man kann diesen Spektren entnehmen, dass Erbium und Sauerstoff in den MASD-Proben gleichmäßig über die gesamte Dicke verteilt sind (siehe Abbildung 2).

In Marburg wurden weitere Proben mit einem glow-discharge Verfahren abgeschieden, wie es zur Herstellung von hochwertigen a-Si:H Filmen entwickelt wurde. Bei diesem PECVD Verfahren (plasma enhanced chemical vapour deposition) wird Silan (SiH_4) durch ein RF Plasma zersetzt. Der Reaktor besteht aus einem Plattenkondensator in dem das von einer RF Quelle gespeiste Plasma brennt. Eine der Platten dient dabei als beheizbarer Substrathalter.

Als Erbiumquellen wurden die metallorganischen Verbindungen tris(2,4-pentanedionato)Er(III) und tris(2,2,6,6-tetramethyl-2,5heptanedionato)Er(III) verwendet. Diese pulverförmigen Quellen wurden auf 105°C erhitzt um einen ausreichenden Dampfdruck zu erreichen. Um die guten elektronischen Eigenschaften zu erhalten wurden Parameter gewählt, die in undotiertem Material zu guten Eigenschaften führen: Substrattemperatur: 250°C, Gasdruck: 1 Torr, Leistung der RF Quelle: 2W.
Die chemische Zusammensetzung der Filme und die Verteilung wurden wieder in St. Petersburg bestimmt. Durch den Einbau des metallorganischen Moleküls sind sowohl der Wasserstoff- als auch der Kohlenstoffgehalt dieser Proben höher als bei den MASD Proben. An einigen Proben wurden am Synchrotron in Campinas, Brasilien auch EXAFS Messungen durchgeführt um die Nahordnung des Erbiums zu bestimmen [Piamonteze 2000]. Diese Messungen zeigen, dass in beiden Fällen Erbium von einer Sauerstoffschale umgeben ist, von 6 in den PECVD Proben und bis zu 8 in sauerstoffreichen MASD Proben. Sie deuten auch an, dass das metallorganische Molekül weitgehend unverändert eingebaut wird, was den hohen Kohlenstoffgehalt der PECVD Proben erklärt, den SIMS Messungen zeigen.
Als weitere Charakterisierungsmethode wurden Absorptionsmessungen im Bereich der Absorptionskante durchgeführt. Diese Messungen liefern als wesentliche Größen die Steigung der exponentiell zu niedriger Energie hin abfallenden Absorptionskonstante, den Urbach- oder Tailparameter und eine Absorptionbande unterhalb 1.5eV, die ein Maß für die Konzentration von dangling bonds ist. Hier zeigten sich erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Probenserien. PECVD Proben haben eine geringere Defektdichte und eine steilere Absorptionskante, was auf ein homogeneres Netzwerk und bessere elektronische Eigenschaften hindeutet. Die PECVD Proben haben auch eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit und eine höhere Aktivierungsenergie.

Typische Werte für die Konzentration von Erbium, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und der Defekte sind in Tabelle 1 aufgeführt neben den elektronischen Eigenschaften wie Energielücke, Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur und deren Aktivierungsenergie.

	MASD	**PECVD**
$c(Er^{3+})$ [cm^{-3}]	$5 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{19}$
c(O) [cm^{-3}]	$1 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^{21}$
$c(H^{+})$ [at. %]	9-12	10-15
c(C) [at. %]	-	5-10
Defektdichte [cm^{-3}]	$1 \cdot 10^{18}$	$<3 \cdot 10^{17}$
Urbach Parameter [meV]	140-220	50-90
Energielücke [eV]	1.8	1.8-2.0
Leitfähigkeit σ_0 [$\Omega^{-1}cm^{-1}$], 300K	10^{-6}	10^{-12}
Aktivierungsenergie von σ_0 [eV]	0.45	0.62

Tabelle 1 Parameter typischer Proben aus den beiden Depositionsverfahren

2.2 Experimentelle Verfahren

2.2.1 Photolumineszenzmessung

Photolumineszenz wurde meist mit einem Argonlaser bei einer Wellenlänge von 514nm (2.41eV) angeregt. Mit Hilfe einer Zylinderlinse wurde das Laserlicht spaltförmig auf die Probe abgebildet. Das emittierte Licht wurde mit einer Kalziumfluoridlinse auf den Eingangsspalt eines 0.8m Doppelmonochromators abgebildet und anschließend mit einer stickstoffgekühlten Germanium Diode detektiert (siehe Abbildung 3).

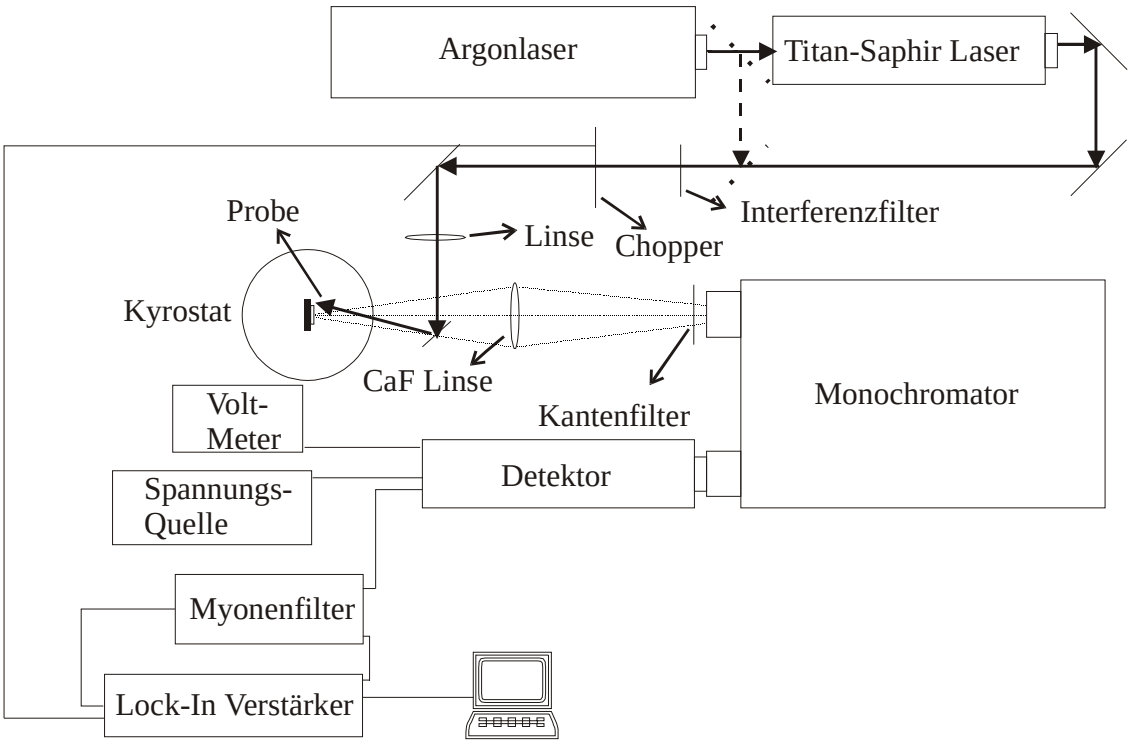

Abbildung 3 Aufbau PL Apparatur

Im Monochromator befindet sich zwischen der ersten und zweiten Stufe ein weiteres Spaltpaar als Raumfilter zur Streulichtunterdrückung.

Die Anregungsleistung wurde niedrig gehalten soweit es die Probenqualität erlaubte. Bei gut emittierenden Proben betrug die Anregungsintensität etwa 50mW/cm^2. Wegen der besseren Empfindlichkeit wurde das Laserlicht gechoppt und mit Lock-in Technik gefiltert. Zur Unterdrückung der Plasmalinien des Lasers und der Laserlinie wurden Kantenfilter und ein Interferenzfilter im Strahlengang an geeigneten Positionen verwendet. Die breitbandige

Emission im Bereich zwischen 0.7eV und 1.55eV wurde auf den einfallenden Photonfluss normiert. Die entsprechenden Kenndaten zur Empfindlichkeit des Nachweissystems, Kantenfilter, CaF Linse, Monochromator und Detektor wurden durch den Vergleich mit der Emission einer Wolframbandlampe bestimmt.
Anregungsspektren zwischen 700 bis 1000nm wurden mit einem Titan-Saphir Laser gemessen, der von dem Argonlaser gepumpt wurde. In diesem Bereich liegt die zum Pumpen von Erbiumverstärkern verwendete Wellenlänge von 980nm. Zu Untersuchung der Temperaturabhängigkeit konnte die Probe in einen Durchfluss- oder in einen Badkryostat eingebaut werden.
Da sich die Linienbreiten der Emission von Erbium und Silizium nur wenig mit der Temperatur ändern wurde als Maß für die Ausbeute jeweils die Intensität im Maximum angenommen. Zum Vergleich der Lumineszenzausbeute von Erbium und Silizium wurde wegen der sehr unterschiedlichen Linienbreiten die integrale Lumineszenz herangezogen.

2.2.2 Messung der Quantenausbeute

Die Ausbeute wurde mit einer Ulbrichtkugel bei Zimmertemperatur bestimmt. Der Aufbau ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Probe wurde dazu in die Wand einer Integrationskugel eingebaut, die mit Bariumsulfat beschichtet ist. Diese Schicht hat im Spektralbereich von 300nm bis 1700nm eine hohe diffuse Reflexion zwischen 92 und 97%. Die Probe wurde mit einer Laserdiode einer Wellenlänge von 692nm und einer Leistung von 21mW angeregt. Das Laserlicht wurde durch eine kleine Öffnung der Kugel auf die Probe fokussiert und das direkt reflektierte Licht durch eine weitere Öffnung aus der Kugel entlassen. Das von der Probe emittierte Licht wurde nach vielfacher Streuung an Wänden der Kugel an einer gegen direkte Einstrahlung abgeschirmten Glasfaser abgegriffen. Das Streulicht des Lasers und die Emission von Silizium wurden über Kantenfilter abgefangen. Kalibriert wurde die Messung durch eine Referenzmessung bei der die Probe gegen eine Bariumsulfatschicht ausgetauscht wurde. Die Probe selbst verblieb an anderer Stelle in der Kugel um das gesamte Streuverhalten der Kugel nicht zu ändern.

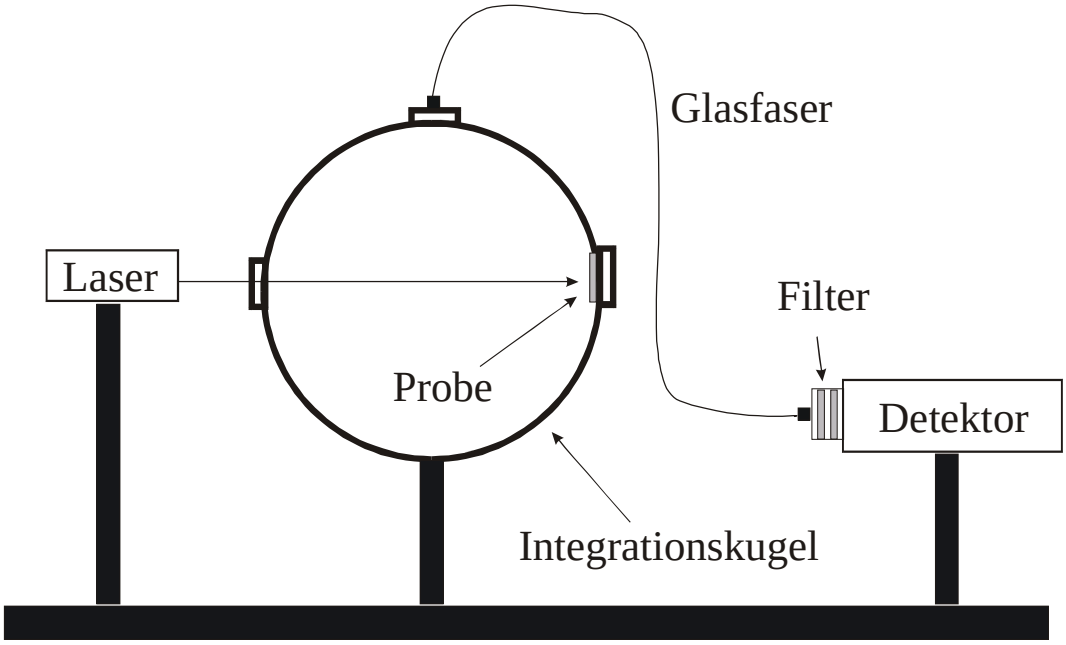

Abbildung 4 Aufbau der Quanteneffizienzmessung

Normiert wird die Emission auf den absorbierten Fluss I_A, der sich aus der Differenz $I_A = I_E - I_R$ von einfallender I_E und reflektierter Intensität I_R ergibt. Vor allem bei schwacher Emission muss noch auf Streulicht korrigiert werden, das vom Kantenfilter nicht völlig blockiert wird oder im Filter selbst angeregt wird. Aus der bekannten Emission des Lasers, der spektralen Empfindlichkeit des Ge Detektors und der Transmission der Faser kann dann die externe Quantenausbeute der Erbium Lumineszenz bestimmt werden. Zur Bestimmung der Ausbeute der Elektrolumineszenz wurde die Lumineszenzintensität mit der eingesetzten elektrischen Leistung verglichen.

2.2.3 Absorptionsspektren

Absorptionsmessungen wurden im Bereich der Absorptionskante durchgeführt. Da die Absorption von nur etwa 1µm dicken Filmen unterhalb der Beweglichkeitskante sehr gering ist müssen spezielle Methoden verwendet werden. Als Verfahren wurde die durch Absorption veränderte Probentemperatur als Maß für die Absorption herangezogen. Bei diesem PDS-Verfahren (photodeflection spectroscopy) wird mit einer niedrigen Frequenz (13Hz) Licht aus einem Monochromator spaltförmig auf die Probe abgebildet, die sich damit periodisch

erwärmt. Die Probe kühlt sich durch Abfließen der Wärme in eine umgebende Flüssigkeit ab. Als Flüssigkeit wurde CCl_4 verwendet, deren Brechungsindex sich merklich mit der Temperatur ändert. Die abfließende Wärme baut vor der Probe ein Temperaturgefälle und damit auch ein Gefälle des Brechungsindex auf. Der Gradient des Brechungsindex führt dann zur Ablenkung eines in diesem Gebiet dicht vor der Probe vorbeilaufenden Laserstrahls. Die periodische Erwärmung führt so zur Modulation der Ablenkung, die durch eine Quadrantendiode gemessen wird und proportional zur absorbierten Leistung ist. Da die absorbierte Leistung bei schwacher Absorption ($\alpha \cdot d << 1$) proportional zu $\alpha \cdot d$ ist, ist mit dieser Methode sehr schwache Absorption messbar. Die mit PDS bestimmte relative Absorption wurde dann an spektral überlappende Messungen der Transmission im Gebiet ausreichend hoher Absorption angepasst um die Absorptionskonstante zu bestimmen [Hilgenberg 1986]. Da amorphe Halbleiter keine definierte Energielücke haben wurde als Bandenergie die Energie gewählt, bei der die Absorption $10^3 \cdot cm^{-1}$ beträgt.

Die Defektdichte kann aus dem Vergleich mit Elektronspinresonanz (ESR) bestimmt werden, aber auch aus der integralen Absorption zwischen 0.7eV und 1.4eV, unterhalb der exponentiellen Kante, ermittelt werden. Dazu wurde eine empirische Beziehung zwischen Defektdichte und integrierter Absorption verwendet [Jackson 1982]:

$$(1) \qquad N_D = 7.9 \cdot 10^{15} \int \alpha(E) dE \; (cm^{-3})$$

2.2.4 Spinresonanzmessungen

Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR) können die paramagnetischen Zustände im amorphen Silizium untersucht werden. Im Magnetfeld B wird die Spin-Entartung aufgehoben und die Zustände spalten um $\Delta E = g\mu_B B$ auf. Übergänge zwischen diesen Niveaus führen zur Absorption einer eingestrahlten Mikrowelle. Üblicherweise wird das Magnetfeld moduliert und so in einem ESR Experiment die Ableitung der Absorption gemessen. Das resonante Magnetfeld entspricht dann dem Nulldurchgang des Spektrums und hängt von den g-Faktoren ab, die das paramagnetische Zentrum kennzeichnen. In a-Si:H sind folgende paramagnetische Zustände bekannt: Das neutrale einfach besetzte dangling bond D^0 (g:2.0055), Elektronen im Ausläufer des Leitungsbands (g:2.0043) und Löcher im Ausläufer des Valenzbands (g:2.0011). Zum Nachweis der dangling bonds braucht man wegen der vergleichbar großen Linienbreite ungefähr 10^{11} Spins.

Die ESR Messungen wurden in Marburg an einem X-Band Spektrometer von Bruker ESP 300 mit einer Frequenz von 9.4GHz bei einer Leistung von 0.1mW durchgeführt. Bei höheren Leistungen kann eine Sättigung durch Gleichbesetzung der Zustände eintreten. Die Probe befand sich in einem He Gasstrom, dessen Temperatur zwischen 4K und 300K verändert werden konnte. Dieser Quarzkryostat befand sich im Zentrum eines Standard-Rechteckresonators mit zwei Öffnungen.

Falls die Spinverteilung einen Einfluss auf die Rekombination hat führen die paramagnetischen Übergänge zu einer Änderung der Lumineszenzintensität. Dies macht man sich in der ODMR (optisch detektierte magnetische Resonanz) zunutze. Der Vorteil liegt in der sehr hohen Empfindlichkeit optischer Detektoren und der Möglichkeit, das Verhalten unterschiedlicher Emissionsbanden zu untersuchen. Zur Anregung wurde wieder die 514nm Linie eines Argonlasers verwendet, die über eine Glasfaser und eine Linse durch eine Öffnung des ESR Resonators eingekoppelt wurde. Die eingestrahlte Mikrowelle wurde mit einer Frequenz von 1kHz moduliert und die Änderung der Lumineszenz wieder mit einer gekühlten Ge Diode und einem digitalen Lock-in Verstärker gemessen.

Ein Teil der Messungen wurde in Marburg durchgeführt wobei die Lumineszenz wieder mit einer Faser direkt an der Öffnung des Resonators abgegriffen wurde. Ein weiterer Teil der ODMR Messungen wurde am Hahn-Meitner-Institut in Berlin durchgeführt an einer ähnlichen Anlage. Als Detektor wurde dort ein InGaAs Detektor verwendet, und die Lumineszenz konnte in einen lichtstarken Monochromator (f=0.25m) eingekoppelt werden um die spektrale Abhängigkeit zu untersuchen. Die Leistung der Mikrowelle betrug bis zu 320mW und die Modulationsfrequenz wurde zwischen 33Hz und 800Hz variiert.

3 Experimentelle Ergebnisse

3.1 **Übersichtsmessungen**

In diesen Abschnitt sollen typische Absorptions- und Emissionsspektren dargestellt werden, während im folgenden Kapitel der Einfluss wichtiger Messgrößen im Detail dargestellt wird.

3.1.1 Lumineszenzspektren

Abbildung 5 vergleicht die Emission von Er^{3+} Ionen in einer MASD Probe mit dem von kristallinem Silizium bei 77K. Das Spektrum von c-Si (Er,O) zeigt mehrere scharfe Linien bei 0.797, 0.801, 0.807, 0.811 und 0.8125eV. Diese Zahl von Linien wird einem Einbauplatz mit kubischer Symmetrie ($ErSi_2$) zugeschrieben, während bei axialer Symmetrie (Er_2O_3) acht Linien beobachtet werden [Jantsch 1996].

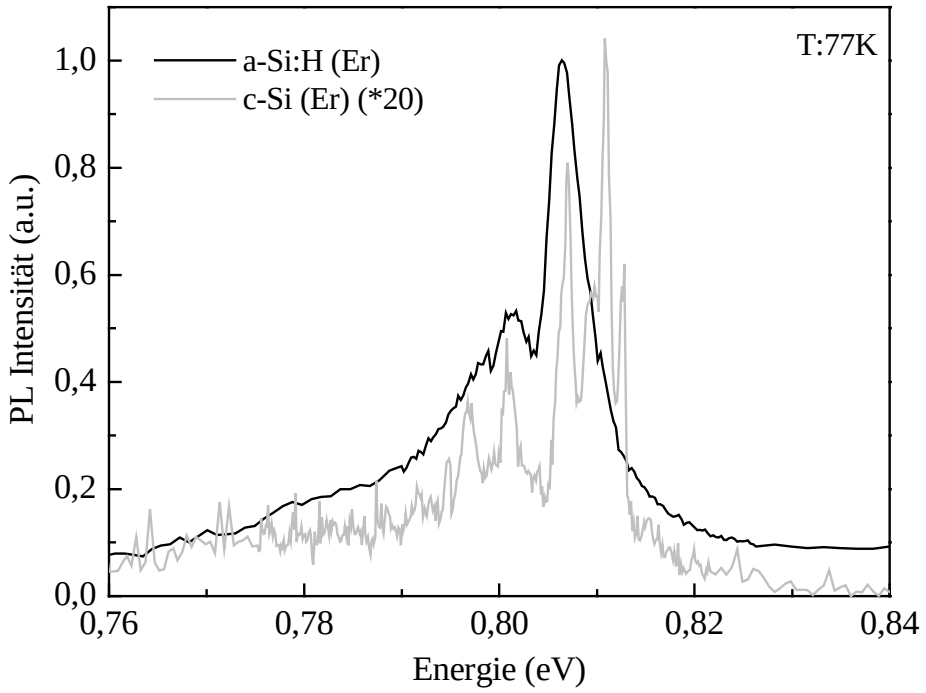

Abbildung 5 Emission von Erbium in amorphem und kristallinem Silizium

Neben diesen Erbiumlinien wird noch bei 1.12eV eine Emission an der indirekten Bandkante beobachtet, die bei höherer Temperatur sehr schnell verschwindet.
In amorphem Silizium a-Si:H wird eine sehr ähnliche Emission von Erbium beobachtet, die um einige meV zum Langwelligen hin verschoben ist und wie eine verbreiterte Version des Spektrums in c-Si wirkt. Trotz dieser inhomogenen Verbreiterung, die nur noch zwei Linien auflöst, ist dieses Spektrum für einen amorphen Halbleiter ungewöhnlich scharf. Das Hauptmaximum liegt bei 0.806 eV und das Nebenmaximum bei 0.801 eV. Die Intensität des Hauptmaximums ist bei 77K etwa einen Faktor 20 stärker als die stärkste Linie in c-Si.

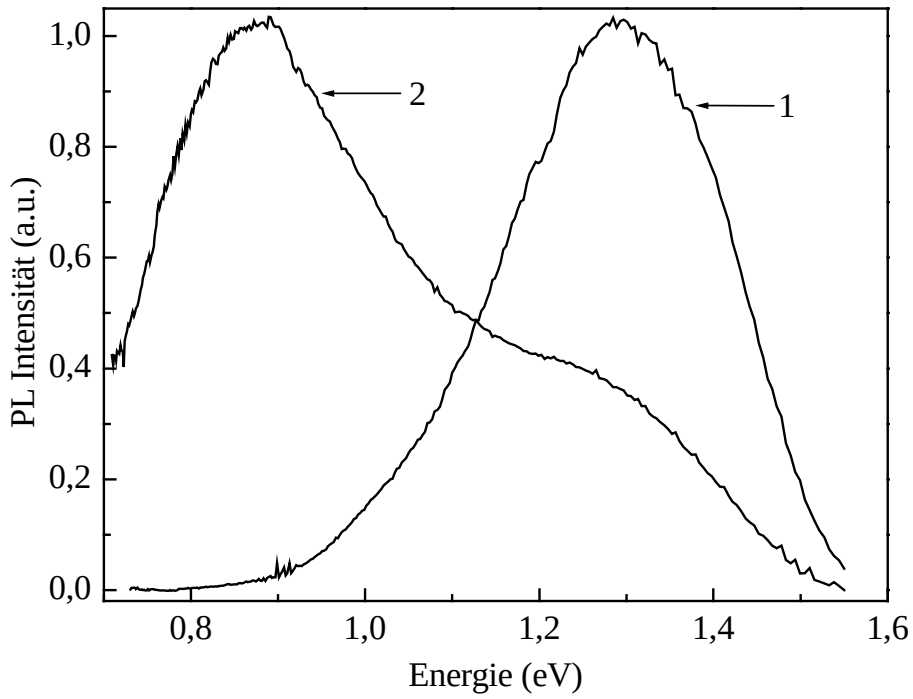

Abbildung 6 Lumineszenzspektren von a-Si:H (MASD-Proben) bei 77K
1: unbehandelte Probe
2: elektronenbestrahlte Probe

Auch amorphes Silizium zeigt eine Eigenlumineszenz, die in Abbildung 6 für erbiumfreie Proben dargestellt ist. Bei tiefen Temperaturen (<80K) beobachtet man eine breite Bande mit einem Maximum bei 1.3eV und einer Linienbreite von 0.3eV, die intrinsische Lumineszenz, die der Rekombination von Elektronen und Löchern in den jeweiligen Bandausläufern

zugeordnet wird. Bei defektreichem amorphen Silizium, wie man es durch Beschuss mit Elektronen erhält, nimmt diese Eigenlumineszenz stark ab und erscheint nur noch als Schulter einer neuen Bande mit einem Maximum zwischen 0.8 und 0.9eV und einer Linienbreite von 0.3eV. Diese Bande wird der strahlenden Rekombination von Ladungsträgern an dangling bonds zugeordnet.

Während die Intensität der Erbiumlumineszenz für MASD und PECVD Proben sehr ähnlich ist unterscheiden sich die Eigenlumineszenzen des Wirts erheblich. MASD Proben zeigen nur bei schwächer Er-dotierten Filmen noch eine Emission des Wirts. Diese Emission liegt bei 77K zwischen 0.95 und 1.05eV, was auf die Defektbande hindeutet. Die Linienbreite von 0.18eV ist aber ungewöhnlich schmal (Abbildung 7).

PECVD Filme zeigen dagegen eine starke intrinsische Lumineszenz, die mit ihrer Lage von 1.3eV und der Halbwertsbreite von 0.3eV mit der Bandkantenrekombination in undotiertem a-Si:H übereinstimmt. Bei 77K ist diese Eigenlumineszenz etwa 500 mal stärker als die der Erbiumionen. Messungen bei Zimmertemperatur, bei der die intrinsische Lumineszenz verschwunden ist, zeigen zusätzlich eine Defektbande.

.

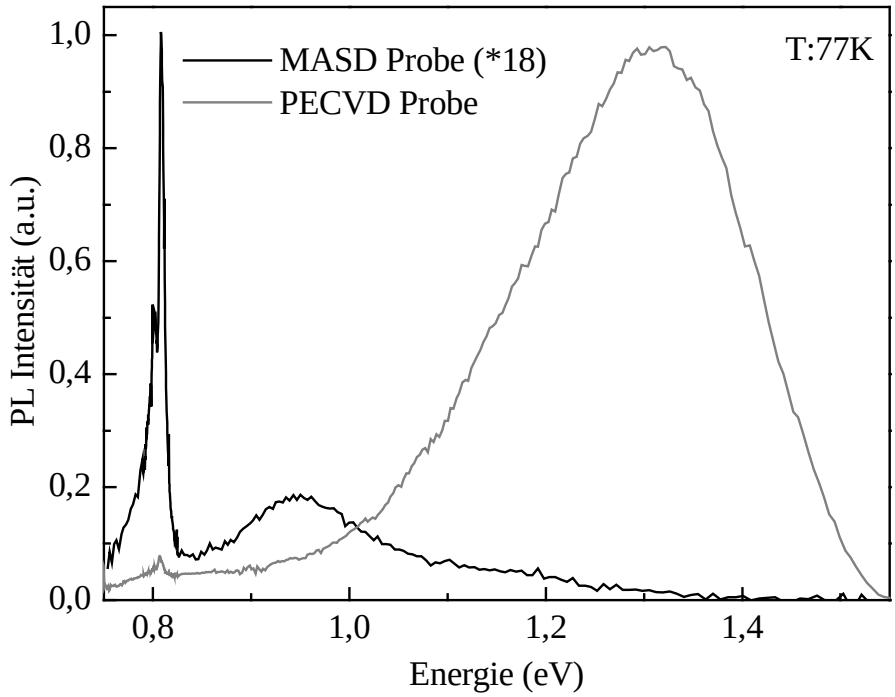

Abbildung 7 Emissionsspektren von MASD und PECVD a-Si:H (Er) Proben. Die Lumineszenz der PECVD ist um den Faktor 18 verkleinert dargestellt. Die Höhe der Erbiumlinie ist vergleichbar groß.

3.1.2 Abklingzeiten

Um eine Vorstellung über die Anzahl der optisch aktiven Er^{3+} Ionen zu bekommen, wurde versucht ihre Emission in die Sättigung zu treiben. Die Sättigung hängt von zwei Parametern ab, der Anzahl der optisch aktiven Erbiumionen und der Lebensdauer τ des optisch angeregten Zustandes.

Sättigung tritt schon bei niedrigen Anregungsintensitäten auf, wenn die Lebensdauer des optisch angeregten Zustandes sehr lang ist. Da die Lumineszenz temperaturabhängig ist und die zur Sättigung nötige Anregungsleistung die Temperatur erhöht, wurden die Messungen mit einem Badkryostaten in flüssigem Stickstoff durchgeführt, dessen guter thermischer Kontakt über Wärmeleitung und Konvektion Erwärmung der Probe weitgehend verhindert.

Aus der Anregungsleistung P wird die Generationsrate $\dot{n}$ von Elektron-Loch Paaren im Siliziumfilm berechnet:

$$\dot{n} = \frac{P}{A d h\nu} = \frac{P\alpha}{A h\nu} \qquad (2)$$

Mit der Lebensdauer τ der Ladungsträger ergibt sich für eine Leistung P=1mW des Argonlasers ($h\nu$ = 2.41 eV, $\alpha = 3 \cdot 10^4 cm^{-1}$ und $A = 1 \cdot 10^{-3} cm^2$) eine stationäre Dichte von

$$n = \dot{n}\tau = 7.8 \cdot 10^{22}\, cm^{-3} \cdot \tau / s \qquad (3)$$

Abbildung 8 zeigt, dass erst bei sehr hohem Photonenfluss, entsprechend einer Leistung von 1.2W, eine Sättigung der Erbiumlumineszenz stattfindet.

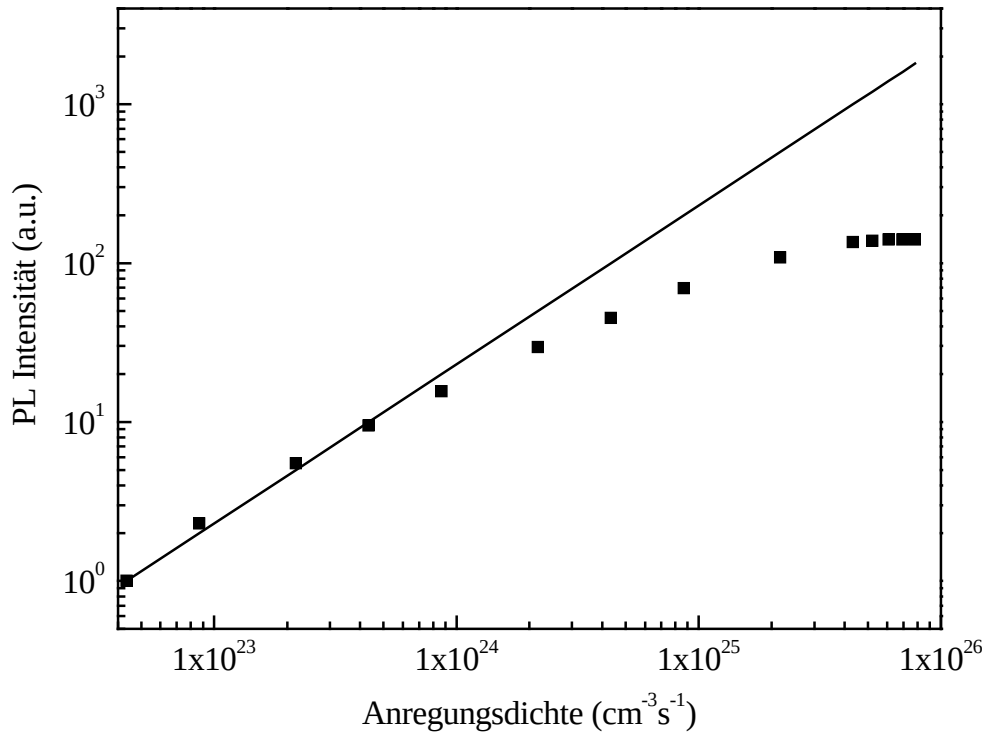

Abbildung 8 PL in Abhängigkeit von der Anregungsdichte, die Gerade beschreibt eine lineare Abhängigkeit bei kleiner Leistung.

Die Lebensdauer des angeregten Er^{3+} Zustandes wurde aus frequenzaufgelösten Lumineszenzmessungen bestimmt. Dazu wird die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Frequenz der Anregung gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 dargestellt. Die Summe der strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationsraten $1/\tau_r + 1/\tau_{nr}$ entspricht der Frequenz bei der das Signal auf die Hälfte abgefallen ist. In der Realität existiert natürlich eine Verteilung von Lebensdauern, die aber nicht gemessen werden können, da der mechanische Chopper nur bis 20kHz betrieben werden konnte. Wenn man die einfache Auswertung mit der Frequenz der halben Signalhöhe nimmt erhält man die in Tabelle 2 aufgelisteten Werte für die Lebensdauer $1/(2\pi f)$ angeregter Erbiumionen:

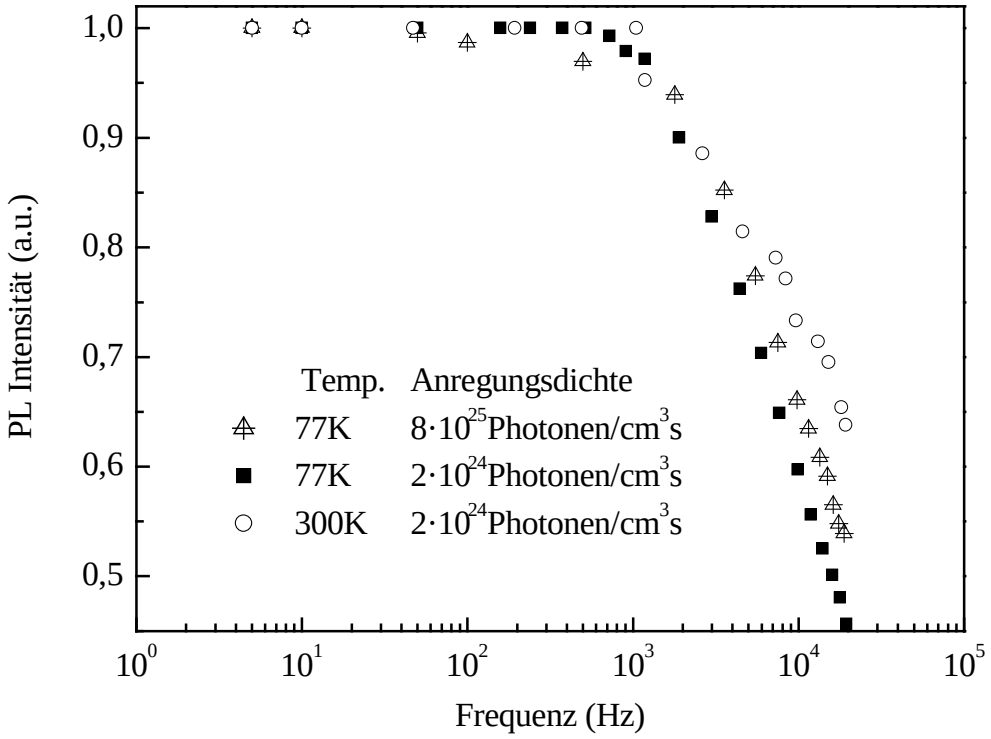

Abbildung 9 Frequenzabhängigkeit der Er^{3+} Lumineszenz

Temperatur [K]	**Generationsrate [$cm^{-3}s^{-1}$]**	**Lebensdauer [µs]**
77	$8 \cdot 10^{25}$	5-8
77	$2 \cdot 10^{24}$	2-2.7
300	$2 \cdot 10^{24}$	9-10

Tabelle 2 Lebensdauer 1/ω angeregter Erbiumraten bei verschiedenen Temperaturen und Generationsraten in Silizium

Zur Bestimmung der strahlenden Lebensdauer der Er^{3+} Ionen müsste noch der gesamte emittierte Fluss gemessen werden, was mit dem vorhandenen Aufbau nicht möglich war. Eine solche Messung würde dann auch gestatten, zu bestimmen wie effektiv Erbium angeregt wird. Die Lebensdauer steigt erstaunlicherweise mit der Generationsrate und die Lebensdauer angeregter Erbiumionen nimmt zwischen 77K und 300K um einen Faktor 4 ab. Diese Abnahme ist geringer als die an dieser Probe gemessene thermische Tilgung, die um einen Faktor 15 abnimmt. Das zeigt, dass entweder die Anregungsrate mit wachsender Temperatur abnimmt oder im Erbiumion der Anteil der strahlenden Rekombination abnimmt.

Fuhs et al. haben aus frequenz-aufgelösten Lumineszenzspektren von Erbium in MASD Proben ähnliche Werte für die Lebensdauer und ihre Abhängigkeit von der Temperatur gefunden. Sie erhalten 20µs bei 77K und 8µs bei 300K. Auch hier war die Zunahme der Lebensdauer um den Faktor 2.5 deutlich geringer als die thermische um einen Faktor 15. Aus diesem unterschiedlichen Verlauf von Lebensdauer und Lumineszenz schließen die Autoren, dass die Tilgung der Lumineszenz von einer abnehmenden Anregungsrate bestimmt ist und nicht durch Rücktransfer der Anregungsenergie vom Er^{3+} zur amorphen Matrix [Fuhs 1997].

Diese Ergebnisse unterscheiden sich sehr stark von denen im kristallinen Silizium. Dort besteht das Spektrum aus 5 sehr scharfen Linien, deren Gesamtintensität um ca.1 Größenordnung niedriger ist als die des amorphen Siliziums [Polman 1996]. Die Lebenszeiten sind dagegen im amorphen Silizium wesentlich kürzer als im c-Si (Er), wo Werte um 1ms angegeben werden [Hartung 1996].

Interessant ist, das Shin et al. herausgefunden haben, dass der Verlauf der Lebensdauer dem der Lumineszenz entspricht [Shin 1996]. Das würde bedeuten, dass bei c-Si, das durch Erbium Implantation dotiert wurde, der Rücktransfer der Anregung ans Wirtsgitter die Tilgung bestimmt.

3.1.3 Absorptionsspektren

Die Absorption von Licht mit Energie oberhalb 2eV führt zu Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in die ausgedehnten Zustände des Leitungsbandes, wobei die Eindringtiefe des Lichts auf unter 1µm absinkt. Zwischen 1.4eV und 1.8eV werden entweder Elektronen aus den lokalisierten Zuständen des Valenzbandausläufers ins Leitungsband oder Elektronen aus dem Valenzband in den Ausläufer des Leitungsbands angeregt. In diesem Bereich zeigt die Absorption eine exponentielle Abhängigkeit von der Energie:

(4) $$\alpha(\eta\omega) = \alpha_0 \cdot e^{-\frac{E-\eta\omega}{E_0}}$$

Die Energie E_0, die sogenannte Urbach Energie, kennzeichnet dabei die Kantensteilheit und beträgt bei undotiertem a-Si:H etwa 70meV bei Zimmertemperatur [Street 1991]. Da die Zustandsdichte des Leitungsbands deutlich steiler abfällt als die des Valenzbands, spiegelt die kombinierte Zustandsdichte und damit auch die Absorption, in erster Linie den Verlauf des Valenzbandes wieder. Eine a-Si:H Probe mit guten elektronischen Eigenschaften zeichnet sich durch steile Bandausläufer und niedrige Urbachenergie aus. Jede Art der Unordnung, wie z.B. Dotierung, führt zu flacheren Absorptionskanten und zur Vergrößerung der Zustandsdichte in der Bandlücke [Street 1991].

Licht noch niedrigerer Energie wird nur noch von Defekten absorbiert, vor allem durch Anregung aus dem Valenzband. Wegen der geringen Defektdichte in gutem undotiertem a-Si:H ($<10^{16}\cdot cm^{-3}$) ist diese Absorption nur sehr gering.

Die Absorptionsspektren der Erbium dotierten a-Si:H (Er) Filme unterscheiden sich sehr stark für die beiden verwendeten Herstellungsverfahren. MASD Filme haben einen langen exponentiellen Ausläufer mit einer Urbachenergie von etwa 150meV, während PECVD Proben eine deutlich steilere Absorptionskante haben mit einer Urbachenergie von 70-100meV. Auch die Defektabsorption der MASD Proben ist wesentlich stärker als die der PECVD Filme. Die Auswertung der Defektdichte ergibt für MASD Proben einen Wert von ca. $1\cdot10^{18}\cdot cm^{-3}$ und für PECVD Filme $3\cdot10^{17}\cdot cm^{-3}$. Diese Unterschiede werden in den in Abb. 10 gezeigten Spektren deutlich.

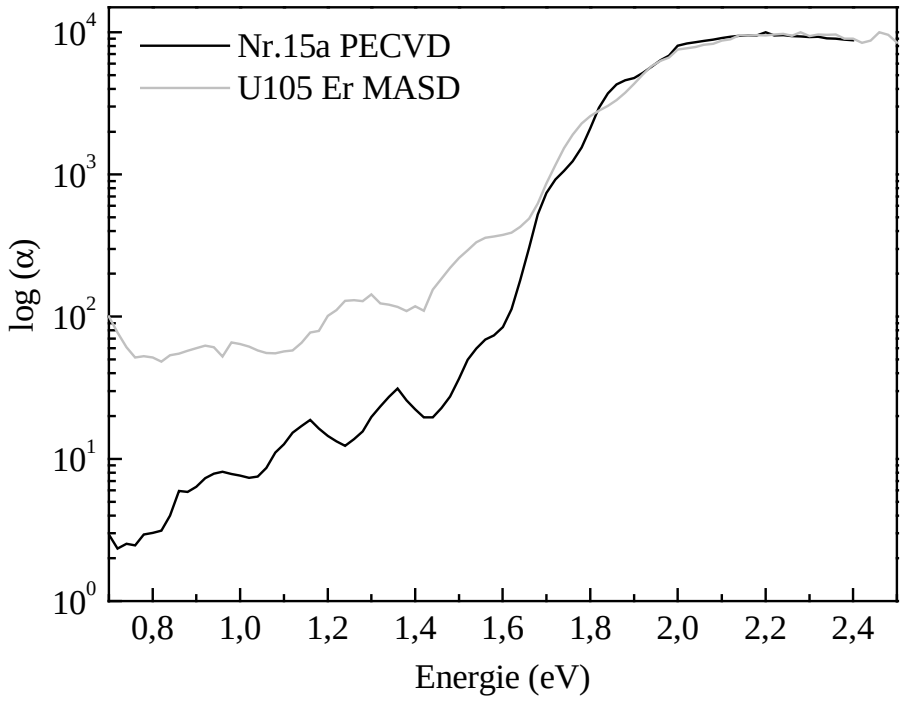

Abbildung 10 PDS Spektren zweier a-Si:H (Er) Proben, die mit unterschiedlichen Verfahren gewachsen wurden.

3.2 Detaillierte Messungen

In diesem Abschnitt wird das Verhalten der Erbiumlumineszenz dargestellt bei Variation der Zusammensetzung der Probe, der Anregungswellenlänge, der Temperatur und bei Änderung der Energielücke durch Legieren mit Kohlenstoff und Germanium.

3.2.1 Ko-dotieren mit Sauerstoff

Zur Steigerung der Emission eines Siliziumfilms bei 1.5µm müssen drei Voraussetzungen erfüllt werden:

1. Es muss sehr viel Erbium eingebaut werden
2. Das Erbium muss optisch aktiviert werden
3. Die Anregung, direkt oder durch Energietransfer, soll möglichst effizient sein.

Solange nur Photolumineszenz angestrebt wird kann man sich auf diese Bedingungen beschränken. Ein technischer Einsatz erfordert allerdings ein Bauelement, das elektrisch gepumpt wird, was neben den von den optischen Eigenschaften her erforderlichen Bedingungen auch noch die Frage nach guten oder doch ausreichenden Transporteigenschaften stellt. Ziel war zunächst, möglichst viel optisch aktives Er^{3+} einzubauen. Die optische Aktivierung erfordert eine Symmetriestörung der 4f Schale des Erbiums, welche bei c-Si durch zusätzliche Dotierung mit Sauerstoff, Kohlenstoff oder Fluor erreicht werden kann [Libertino 1996]. Da a-Si:H schon während der Probenherstellung mit viel Sauerstoff ($>10^{18}cm^{-3}$) kontaminiert wird und somit Dotierung mit Stickstoff oder Fluor erst bei sehr hohen Dotierungen dominiert, wurde die Untersuchung auf Dotierung mit Sauerstoff beschränkt. Alle diese Untersuchungen wurden an MASD Proben durchgeführt.

Die Messungen bestätigen das von den Literaturergebnissen her erwartete Verhalten. Bei gleichbleibender Sauerstoffkonzentration steigt die Emission bei 1.5µm mit dem Erbiumgehalt und durchläuft ein Maximum bei einer Konzentration ähnlich der des Sauerstoffs wie in Abbildung 11 gezeigt. Als Ursachen für Anstieg und anschließenden Abfall der Er-Lumineszenz wird vermutet, dass Sauerstoff nur eine bestimmte Menge an Erbium aktivieren kann oder Erbium bei hohen Konzentrationen Cluster bildet [Kudoyarova 1998].

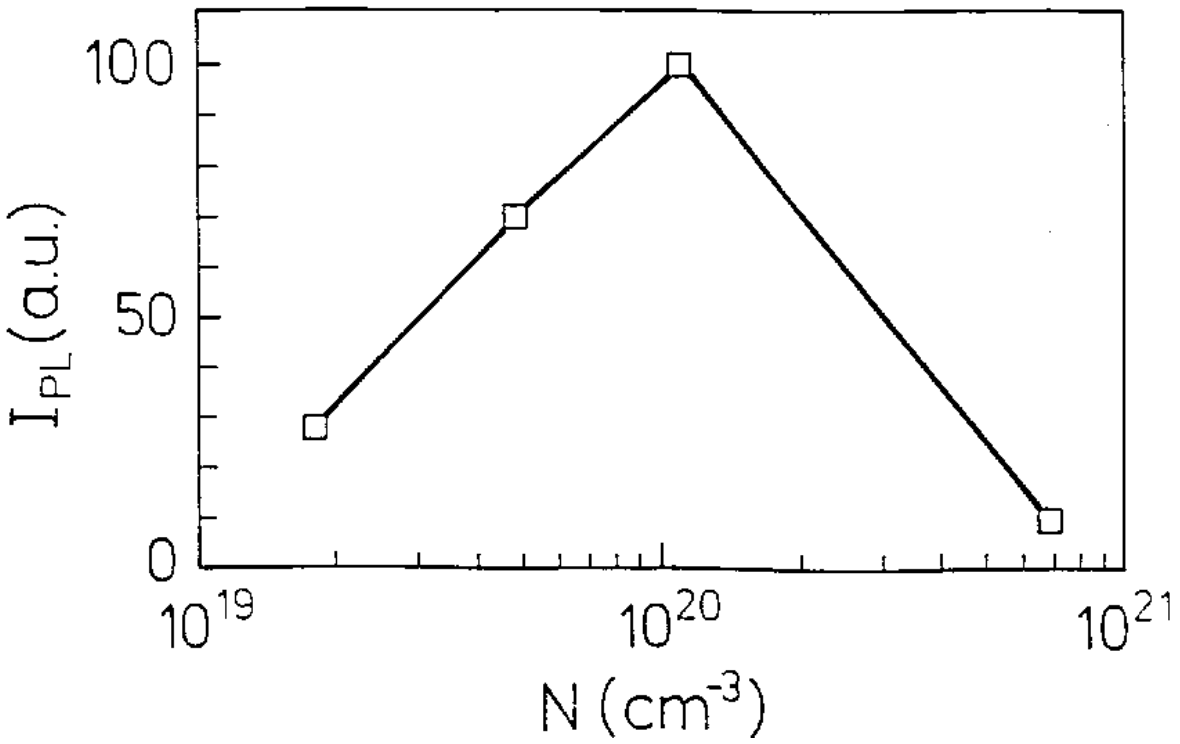

Abbildung 11 Photolumineszenz bei 1.5µm eines a-Si:H Films in Abhängigkeit von der Erbiumkonzentration bei hohem Sauerstoffgehalt ($1 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} [Masterov 1998])

Die erste Vermutung wird dadurch gestützt, dass eine weitere Erhöhung der Sauerstoffkonzentration bis in den Prozentbereich auch zu einem weiteren Anstieg in der Erbiumlumineszenz führt. Proben mit Sauerstoffkonzentrationen von 20-30 at.% ($>10^{22} \cdot cm^{-3}$) und einem Erbiumgehalt von $1 \cdot 10^{21} cm^{-3}$ zeigen eine etwa zehnfach höhere Lumineszenz bei Zimmertemperatur als die Standardproben, die 10^{19}-$10^{20} cm^{-3}$ Erbium und 10^{20}-$10^{21} cm^{-3}$ Sauerstoff enthielten. Bei einem so hohen Sauerstoffgehalt kann man allerdings nicht mehr von a-Si:H sprechen, sondern hat eine a-$Si_{1-x}O_x$:H Legierung, deren Bandlücke mit dem Sauerstoffgehalt zunimmt auf einen Wert um 2.3eV im Vergleich zu 1.8eV bei a-Si:H.
Außerdem wurde beobachtet, dass bei hohem Sauerstoffgehalt auch die thermische Tilgung der Er-Lumineszenz abnimmt, so dass man bei Zimmertemperatur noch etwa den halben Wert findet wie bei 77K. Dieses Verhalten zeigt Abbildung 12. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen aus der Literatur, die zeigen, dass in einer Vielzahl von Materialien die thermische Tilgung der Er-Lumineszenz von der Bandlücke abhängt: Je größer die Bandlücke desto schwächer ausgeprägt ist die thermische Tilgung [Favennec 1993]. Gezeigt wurde das für Bandlücken von 0.807eV ($Ga_{0.38}In_{0.62}As_{0.84}P_{0.12}$), 1.12eV (c-Si), 1.43eV (GaAs), 1.8eV (a-Si:H) und 2.42eV (CdS).

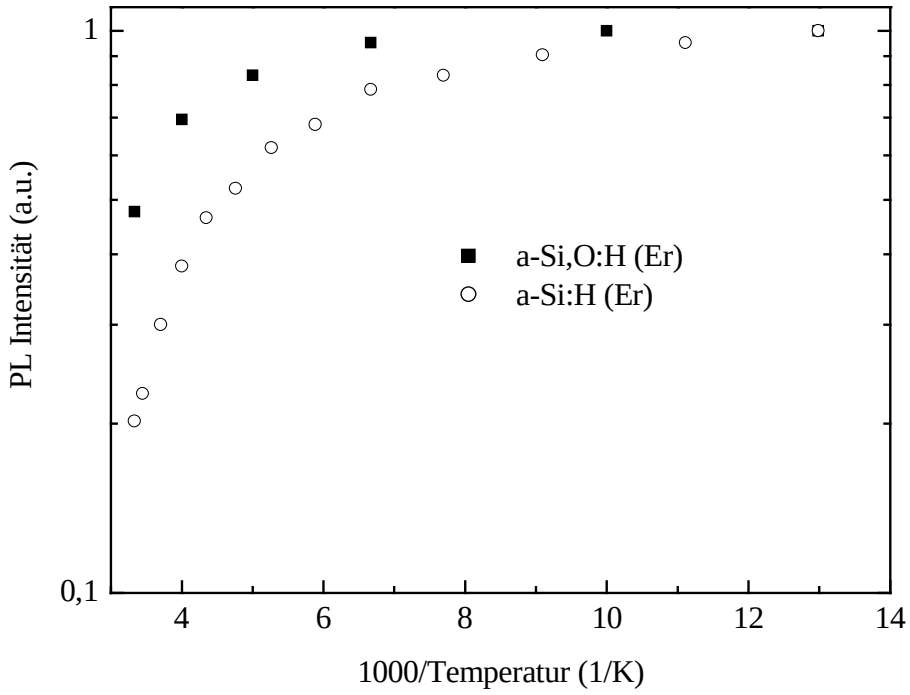

Abbildung 12 Er^{3+} Lumineszenz einer stark Sauerstoff dotierten Probe (ca. 20at%) und einer sauerstoffarmen a-Si:H (Er) Probe

Die Rolle des Sauerstoffs wurde auch vom Verhalten der Er-Lumineszenz bei Tempern der Proben in Vakuum oder in Luft bestätigt. Tempern im Vakuum hat nur einen Einfluss auf das amorphe Netzwerk durch Effusion von Wasserstoff und Erhöhung der Defektdichte bis hin zur Kristallisation der Probe. Tempern an Luft erlaubt auch die Eindiffusion von Sauerstoff. Tempern an Luft im Bereich zwischen 300-400°C zeigt keine deutliche Veränderung der amorphen Matrix wenn man die unveränderten Absorptionskanten zugrunde legt. Man beobachtet allerdings einen deutlichen Anstieg der Erbiumlumineszenz, der in Abbildung 13 dargestellt ist. Nach 2 Stunden Tempern bei 400°C hat sich die Er-Lumineszenz etwa verdoppelt und steigt auch danach noch schwach weiter an. Das Spektrum selbst verändert sich dabei nicht.

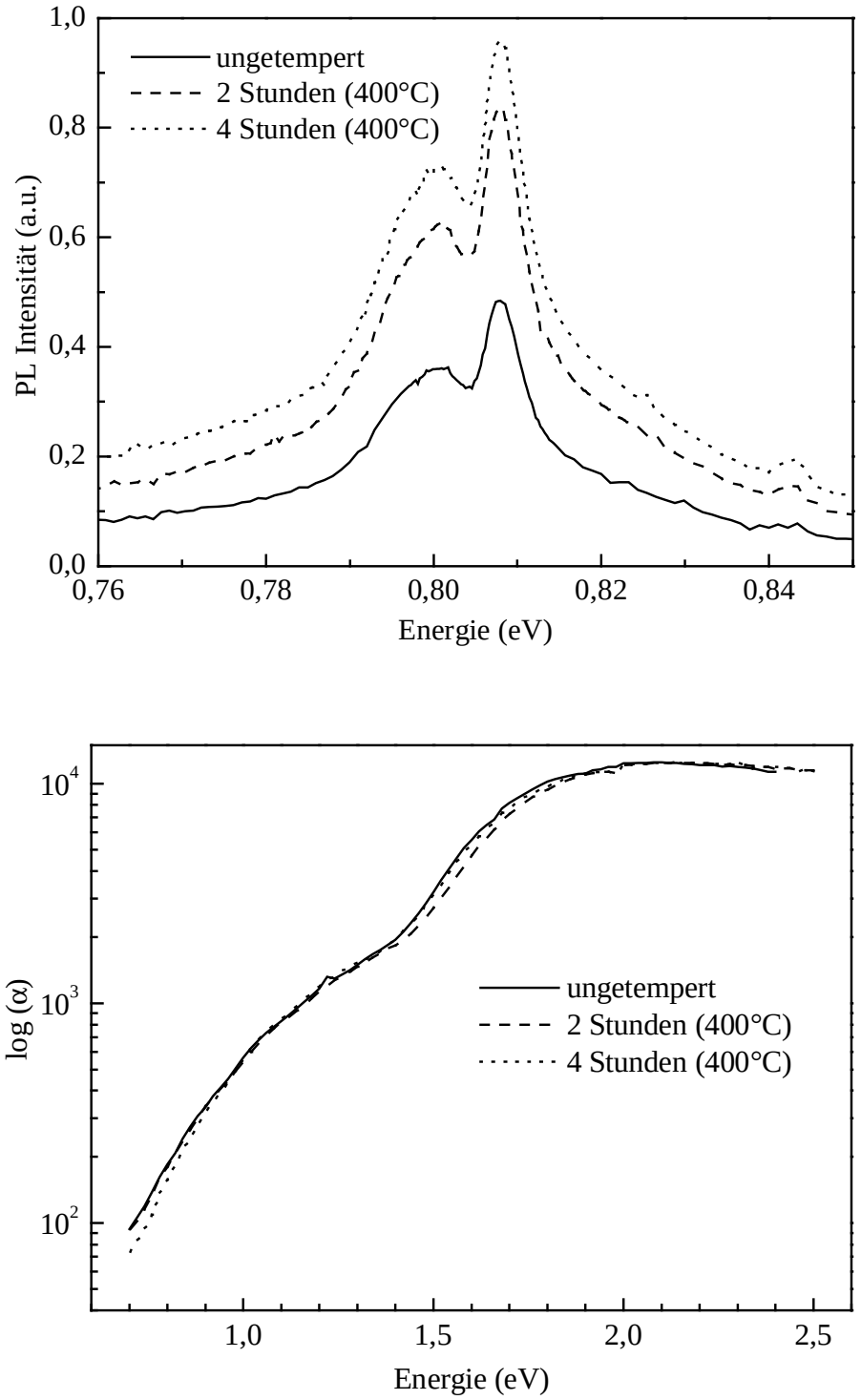

Abbildung 13 Absorptions- und Lumineszenzspektren einer MASD Probe nach Tempern an Luft

Die Ergebnisse legen nahe, dass es zu einer bestimmten Erbium Konzentration auch eine optimale Menge Sauerstoff gibt.

Wie bei c-Si (Er) ist vermutlich auch im amorphen Silizium nur ein Teil des eingebauten Er optisch aktiv. Ein Vorteil des amorphen Siliziums ist aber die höhere Löslichkeit von Erbium und Sauerstoff im Vergleich zu c-Si. Für das optimale Verhältnis Erbium - Sauerstoff wurde wie bei c-Si (Er) Proben ein Verhältnis von ca. 1:10 angegeben [Kudoyarova 1998].
Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration um eine Größenordnung führt auch zu einer geringen Verschiebung der Lage der Erbiumlumineszenz um etwa 1meV. Das deckt sich mit entsprechenden Beobachtungen an c-Si [Priolo 1995] und a-Si:H (Er,O) [Shin 1996]. In kristallinem Silizium wurde festgestellt, dass sowohl die Anzahl der beobachteten Linien, als auch deren spektrale Lage vom Einbauplatz des Er^{3+} abhängen.

3.2.2 Termschema und Absorption von Er^{3+} Ionen

Erstes Ziel war es abzuklären ob die Emission bei 1.5µm Wellenlänge aus einer direkten Anregung der Erbium Ionen erfolgt oder durch Energieübertrag nach Absorption durch den amorphen Silizium Film. In diesem letzteren Fall liegt die Vermutung nahe, dass ein Er^{3+} Ion wegen seiner Ladung ein effektives Einfangzentrum für freie Elektronen ist. Ein solcher Einfang, der den Ladungszustand des Erbiums ändern würde, ist aber wegen der starken Elektronenkorrelation in der 4f Schale nicht möglich. Verhindert wird das durch die starke Coulomb Wechselwirkung mit den übrigen Elektronen in dem kleinen Volumen der 4f Schale. Die zur Umladung von Er^{3+} nach Er^{2+} nötige Energie beträgt ungefähr 10eV [Weiser 1998], die bei einer maximale Anregungsenergie des Argon Lasers von 2.6eV und wegen der schnellen Energierelaxation in den Bändern nicht verfügbar ist. Es kann also nur Energie von Elektronen oder Elektron-Loch Paaren übertragen werden.

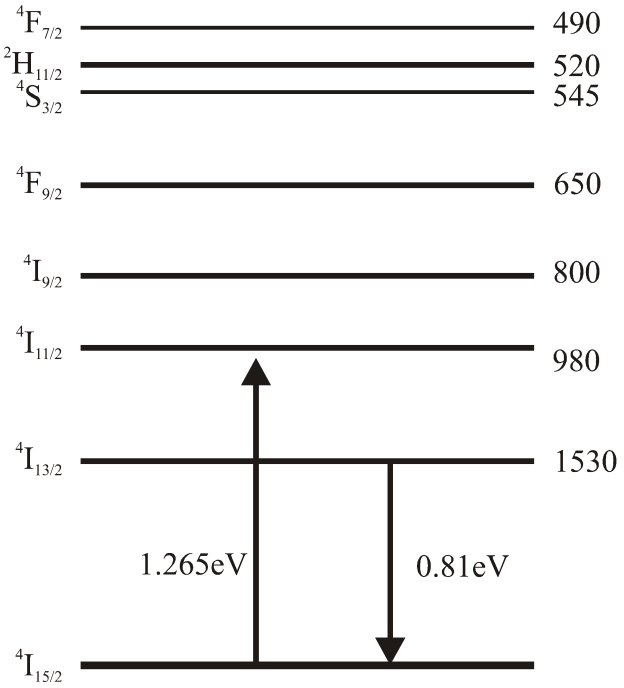

Abbildung 14 Termschema Er^{3+}

In Abbildung 14 ist das Termschema des Er^{3+} Ions aufgezeichnet. Der ^4I Grundzustand ergibt sich aus der Hund'schen Regel und spaltet durch die Spin-Bahn Wechselwirkung in vier

Niveaus $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2,}$ $^4I_{11/2}$ und $^4I_{9/2}$ auf. Übergänge innerhalb der f-Schale sind im Erbium Atom dipolverboten ($\Delta l=0$) [Judd 1962]. Erst lokale Felder geringer Symmetrie schwächen diese Auswahlregel und führen zu einer Aufspaltung der Energieniveaus in einzelne Stark Niveaus [Anderson 1996]. Der Übergang von $^4I_{15/2}$ nach $^4I_{13/2}$ wird in Erbium Lasern und Verstärkern zur stimulierten Emission bei 1.5µm genutzt, die optisch gepumpt werden durch Einstrahlung in eine der Absorptionsbanden (Abbildung 15). Meist wird die Wellenlänge 980nm (1.26eV) genutzt, für die es leistungsstarke Diodenlaser gibt; aber auch Linien eines Argonlasers oder der Bereich eines Titan-Saphir Lasers (700-1000nm) eignen sich zur resonanten optischen Anregung.

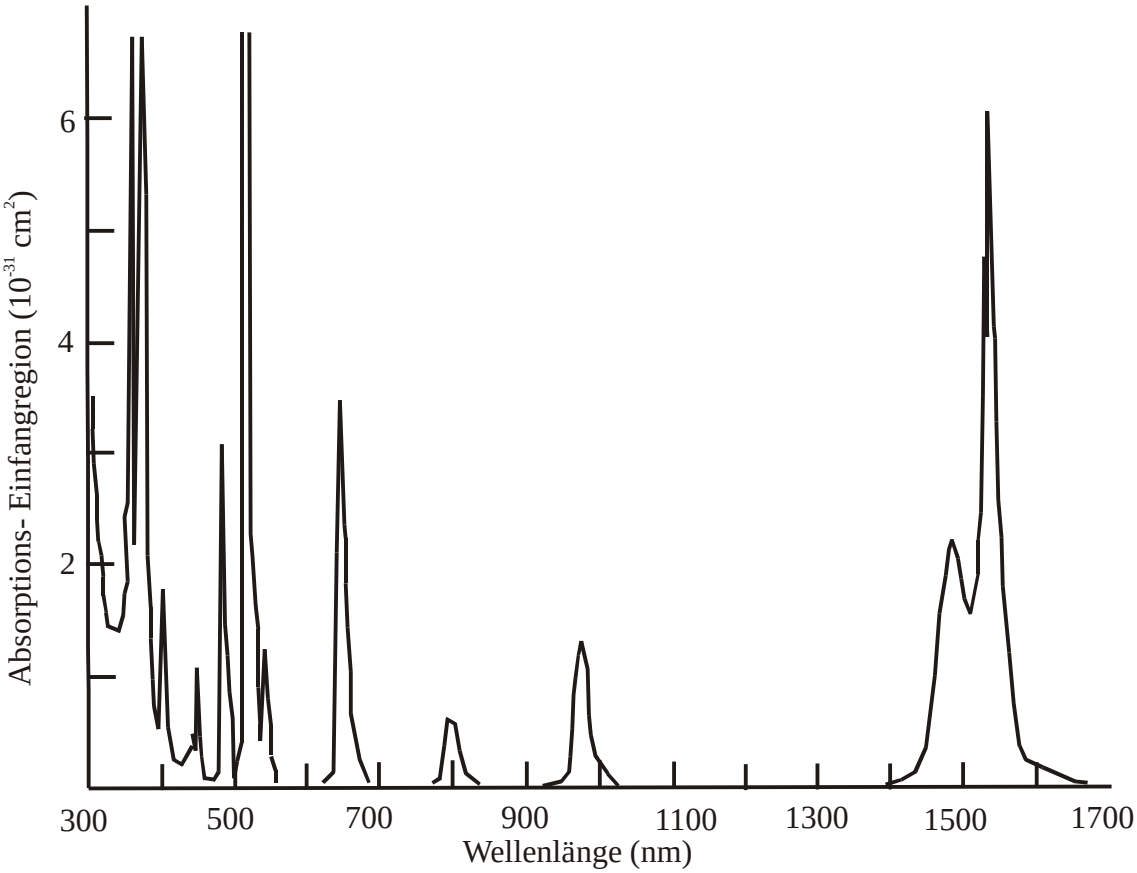

Abbildung 15 Absorptionsspektrum von Er^{3+} in einer Quarzfaser [Miniscalco 1985]

3.2.3 Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeute

Bei Vergleichen von Lumineszenzintensitäten von c-Si (Er) und a-Si:H (Er) erhält man sehr unterschiedliche Angaben. Wenn man sich diese Werte genauer anschaut, merkt man schnell, dass ein Vergleich mit Vorsicht zu genießen ist. In Tabelle 3 sind einige Werte aus der Literatur für die externe Quantenausbeute von a-Si:H (Er) und c-Si (Er) Proben aufgelistet:

Probe	Quantenausbeute	Kommentare:	Quelle
c-Si (Er)	Bis 10^{-1} bei 15K	Niedrige Anregungsleistung	[Priolo 1998]$_i$
a-Si:H (Er)	-	a-Si:H (Er):c-Si (Er) 10:1	[Polman 1996]
c-Si (Er)	10^{-6} bei 77K	Theoretische Abschätzung	[De Dood 1996]
c-Si (Er)	10^{-4} –10^{-3} bei RT	10^6 größer als bei Glasfaser	[Kimerling 1997]

Tabelle 3: Quantenausbeuten der Er^{3+} Lumineszenz für verschiedene siliziumhaltige Proben. Wenn hinter der Quelle ein kleines i steht, handelt es sich um die interne Quantenausbeute

Eine einfache Möglichkeit wäre mit einem Standardaufbau eine gute a-Si:H Probe als Referenz zu messen und deren integrale Lumineszenz mit der Erbiumprobe zu vergleichen. Die Quantenausbeute einer guten a-Si:H Probe wird in der Literatur zwischen 0.3 und 1 angegeben ([Hoheisel 1984], [Street 1991], [Jackson 1993]).
Die untersuchten PECVD Proben zeigen eine starke intrinsische Lumineszenz, die der einer guten reinen a-Si:H Probe vergleichbar ist, kann eine grobe Abschätzung der Quantenausbeute durch den Intensitätsvergleich von intrinsischer- und Erbiumlumineszenz durchgeführt werden.
In Abbildung 16 ist ein typisches Spektrum gut leuchtenden erbiumhaltigen Probe zu sehen. Für den Intensitätsvergleich von Erbium und Siliziumlumineszenz ergibt sich ein Wert von I_{Er}:I_{int} $\approx$ 1:500 was bedeutet, dass die interne Quantenausbeute der Erbiumlumineszenz bei tiefen Temperaturen $\approx 10^{-3}$ ist.

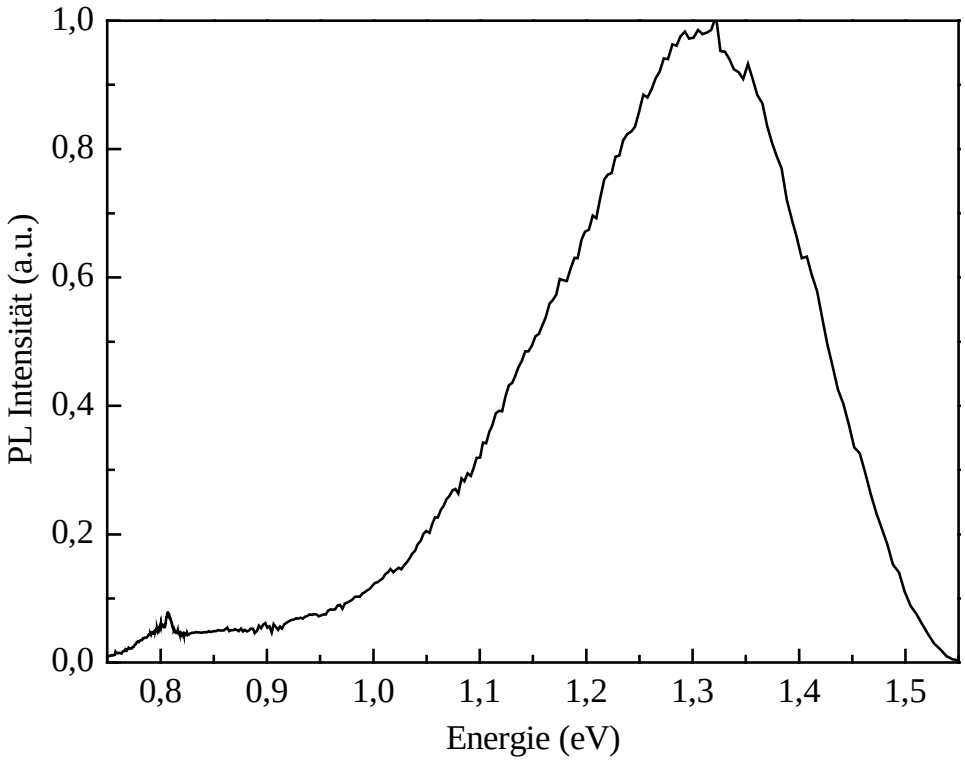

Abbildung 16 PL Spektrum einer PECVD Probe bei T:70K

Da diese Ausbeutemessungen nur bei guter Si Emission Sinn macht, wurde die Quantenausbeute der Erbiumlumineszenz mit dem alternativen Versuchsaufbau einer Integrationskugel bestimmt (Versuchsaufbau siehe Kapitel 2.2.2)

Dabei wurde die Lumineszenz auf die Anzahl der absorbierten Photonen normiert, welche mit der gleichen Apparatur gemessen wurde. Die untersuchten Proben zeigen eine Quanteneffizienz von $0.5\text{-}1.5\cdot10^{-4}$ bei Zimmertemperatur. Da alle Proben von tiefen Temperaturen bis Zimmertemperatur auf ca. 10% ihrer Lumineszenzintensität absinken, ergibt das bei Stickstofftemperatur eine Quanteneffizienz von ca. 10^{-3}, was in guter Übereinstimmung mit der oben durchgeführten Abschätzung ist. Diese externe Quanteneffizienz wird stark durch den kleinen Winkel von ca. 18% geschwächt, bis zu dem Licht wegen des hohen Brechungsindex von amorphen Silizium ausgekoppelt werden kann.. Licht, dass durch die Ecken der Probe läuft, wird vollständig absorbiert durch die Siliziumabsorption bei 0.8eV. Wenn man diese Korrektur mit einberechnet kommt man zu einer internen Quanteneffizienz von ca. 0.1 – 0.3% bei Zimmertemperatur.

Die Effizienzen der Photolumineszenz von MASD und PECVD Proben waren vergleichbar. Beide Methoden sind gleich gut geeignet a-Si:H (Er) Proben herzustellen, die bei Zimmertemperatur Licht um 1.5µm emittieren. Das ist überraschend, weil sich die Probeneigenschaften ansonsten sehr stark unterscheiden: Die MASD Proben zeichnen sich durch eine sehr hohe Defektdichte und schwache Siliziumlumineszenzen aus, während die Defektdichte der PECVD Proben deutlich geringer ist und eine starke intrinsische PL beobachtet wird.

3.2.4 Direkte Anregung

Mit einem Titan-Saphir Laser wurde untersucht ob die direkte optische Anregung einen wesentlichen Beitrag zur Emission des Erbiums in amorphem Silizium liefert. Die Anregungswellenlänge wurde von 850-1000nm durchgefahren, der Bereich, in dem auch die Absorptionsbande bei 980nm liegt, die zum Pumpen von Glasfasern verwendet wird [Strohhöfer 2001]. Bei ausschließlich direkter Anregung sollte also nur bei Anregung mit dieser Wellenlänge eine Emission bei 1.5µm beobachtbar sein. Bei einem messbaren Beitrag der direkten Anregung sollte sich die Anregung bei 980nm in einer erhöhten Ausbeute zeigen.

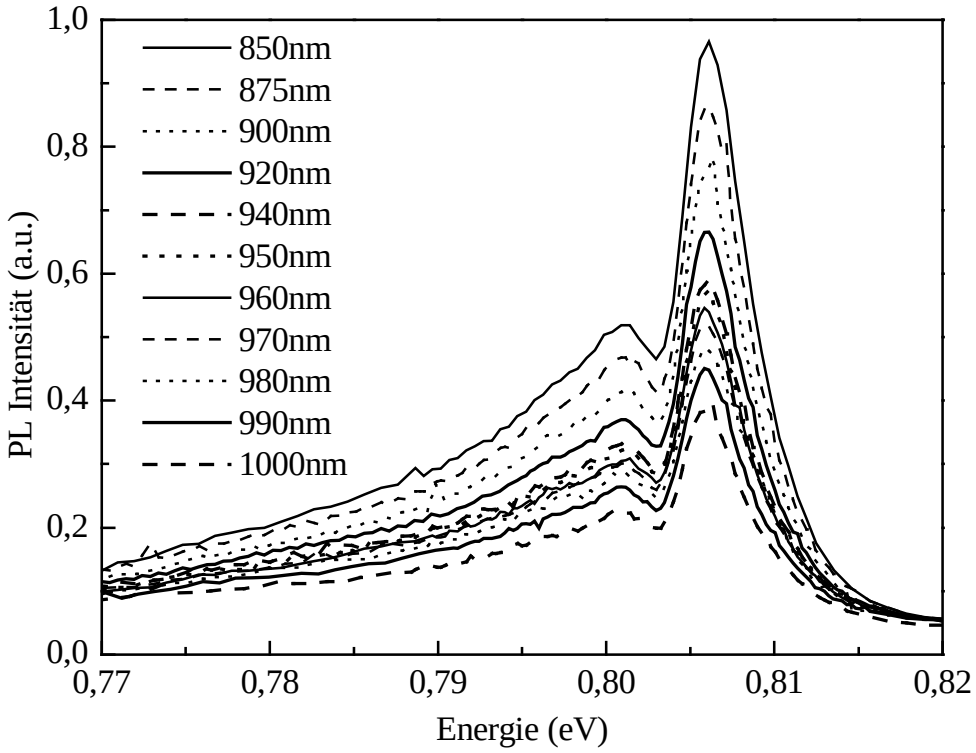

Abbildung 17 Anregungsspektroskopie an a-Si:H (Er) Proben

Abbildung 17 zeigt eine Serie von Lumineszenzspektren einer MASD Probe mit hohem Erbium Gehalt, die kaum noch Eigenlumineszenz des Siliziums zeigt. Die Lumineszenzintensität nimmt mit steigender Anregungswellenlänge kontinuierlich ab, eine Erhöhung der Intensität bei Anregung mit 980nm, wie sie bei direkter Anregung erwartet wird, fehlt aber.

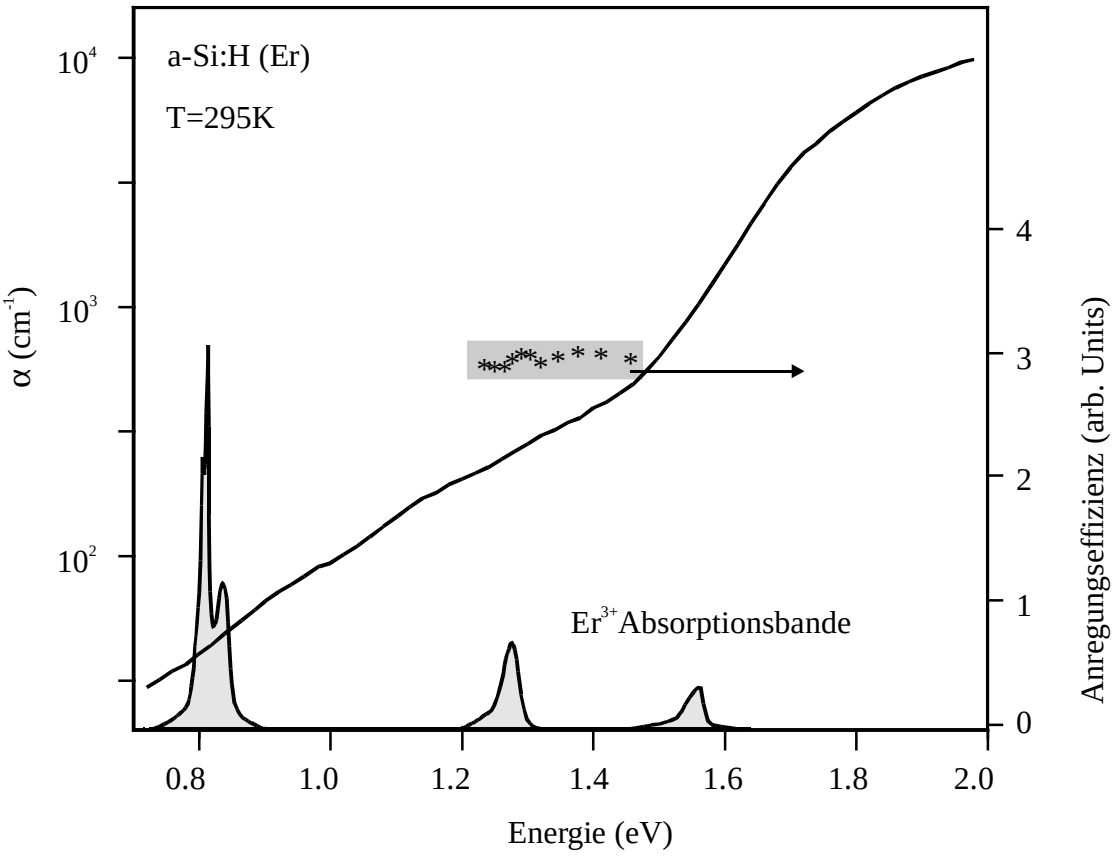

Abbildung 18 Absorptionsspektrum der MASD Probe im Vergleich zu den Absorptionsbanden von Er^{3+}. Der Vergleich mit der Lumineszenzintensität (Abb. 16) zeigt eine von der Anregungsenergie unabhängige Effizienz.

Die mit wachsender Wellenlänge abnehmende Lumineszenzintensität erklärt sich aus dem Absorptionsspektrum. Im Bereich der Anregung zwischen 850-1000nm ist die Schichtdicke von 1µm sehr viel kleiner als die Eindringtiefe 1/α des Lichts. Die Zahl absorbierter Photonen ist daher der Absorptionskonstante proportional.

Normiert man die Lumineszenzintensität auf den absorbierten Photonenfluss (Abbildung 17), so zeigt sich, dass dieser Fluss die Lumineszenzintensität bestimmt ohne Anzeichen einer resonanten Überhöhung durch direkte Anregung des Erbiums. Legt man die in Fasern gemessenen Absorptionsquerschnitte zugrunde, bleibt die Absorption von Erbium selbst bei der hier vorliegenden hohen Konzentrationen von $1 \cdot 10^{20} \cdot cm^{-3}$ immer noch zwei Größenordnungen unter der Absorption des Siliziums. Diese Absorption ist so gering, dass nur bei einer starken resonanten Überhöhung die direkte Anregung des Erbiums zur Emission beiträgt. Die konstante Anregungseffizienz zeigt, dass die optische Anregung des Erbiums keine Rolle spielt und die Emission der Er^{3+} Ionen durch Energieübertrag aus der Anregung des Wirts erfolgt.

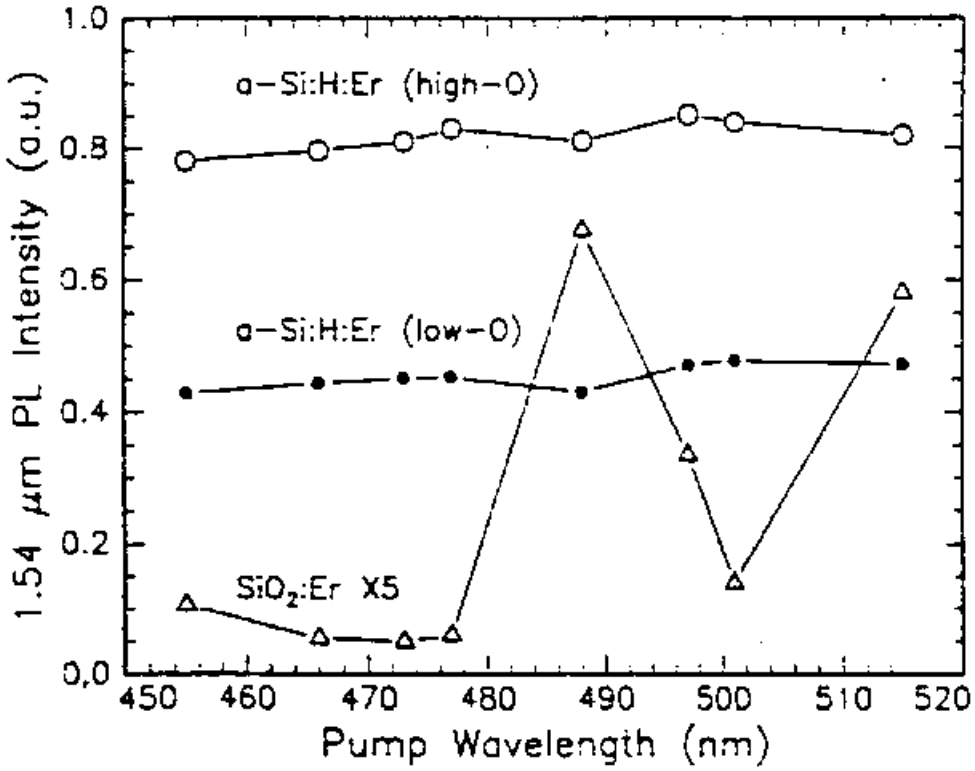

Abbildung 19 Erbium Lumineszenz verschiedener Siliziumproben in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge, aus [Shin 1996]

Dieses Ergebnis stimmt mit dem Ergebnis bei Anregung mit einem Argonlaser (457nm-514nm) überein [Shin 1996]. Während dort bei Er-dotierten Quarzfasern bei der Anregungswellenlänge von 488nm, bei der eine Absorptionsbande von Er^{3+} liegt, ein deutlicher Anstieg der Emission beobachtet wurde, fehlt eine solche Überhöhung bei Erbium in amorphem Silizium (Abbildung 19). Die Messungen bestätigen auch, dass ein hoher Sauerstoffgehalt zu einer verbesserten Ausbeute der Erbiumlumineszenz führt.

Für höhere Anregungsenergien und damit stärkere Absorption wurde in Anregungsspektren von a-Si:H(Er) ein deutliches Maximum der Erbiumlumineszenz bei Anregung mit 1.9eV beobachtet [Thurian 1992]. In diesem Bereich liegt eine schwache Er-Bande, die der Anregung in den $^4I_{9/2}$ Zustand entspricht (Abbildung 14). Da die Halbwertsbreite des PLE Spektrums mit 0.5eV viel breiter als diese Bande ist, kann eine direkte Anregung ausgeschlossen werden. Die Autoren schlagen daher eine indirekte Anregung über die dangling bonds des a-Si:H vor. Bei 1.9eV liegt allerdings auch das Ende der exponentiellen Absorptionskante und der Übergang zu Anregungen in Zustände oberhalb der Beweglichkeitskanten. Es scheint möglich, dass auch eine Änderung des Transportpfades Einfluss auf den Energieübertrag an Erbium hat.

Anregungsspektren von Er^{3+} in kristallinem Silizium zeigen, dass der dominante Anregungsmechanismus von der Temperatur abhängt [Majima 1993]. Während Erbium bei Temperaturen unterhalb 60K vorwiegend direkt angeregt wird, wird bei höheren Temperaturen nur noch eine indirekte Anregung beobachtet. Die Autoren führen das auf die konkurrierende Absorption des Siliziums zurück. Die mit der Temperatur rasch zunehmende Phonondichte führt bei dem indirekten Halbleiter Silizium zu einer starken Zunahme der Absorption im langwelligen Bereich. Licht wird dann von Silizium und nicht mehr von Erbium Ionen absorbiert, ähnlich den hier untersuchten Proben von a-Si:H. Wegen des Absorptionsausläufers des amorphen Siliziums gilt diese Dominanz der Absorption durch die Matrix in gesamten Temperaturbereich, so dass eine direkte Anregung von Erbium keine Rolle für die Emission bei 1.5μm spielt.

3.2.5 Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität

Zur Klärung des Energietransfers aus Anregungszuständen von a-Si:H sollen zunächst mögliche Relaxations- und Rekombinationsschritte in amorphem Silizium vorgestellt werden (Abbildung 20).

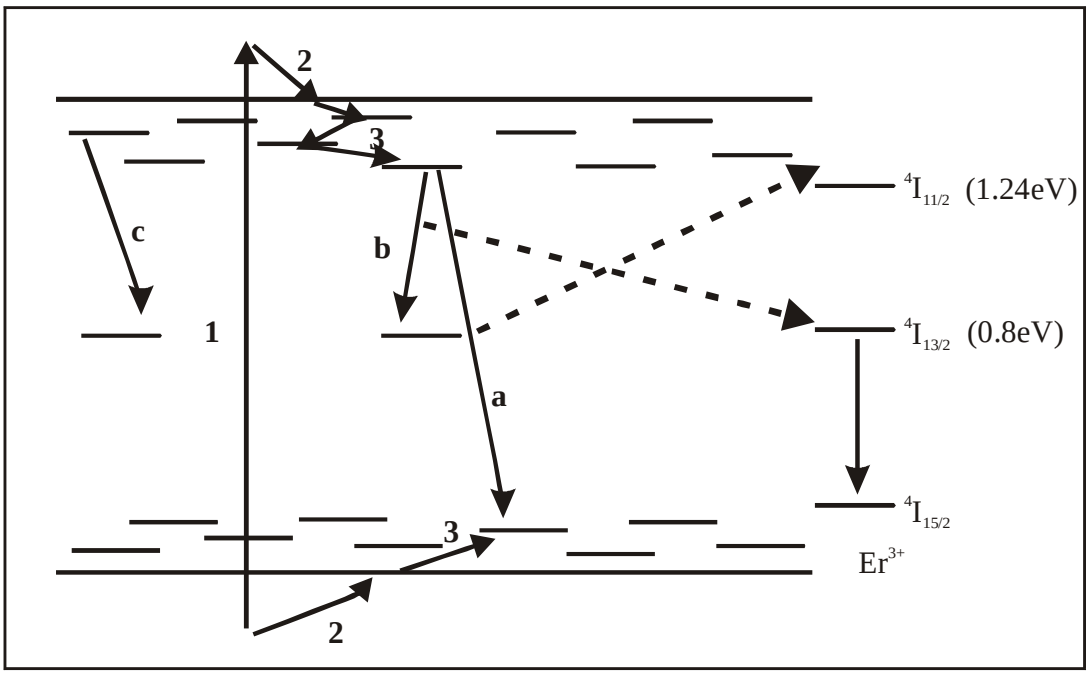

Abbildung 20 Relaxation und Rekombination in a-Si:H(Er)

1: optische Anregung, 2: Thermalisation in ausgedehnte Zustände, 3: Thermalisation in lokalisierte Zustände (Bandtails), a, b, c Rekombinationskanäle. Die gestrichelten Linien zeigen mögliche Resonanz zu Anregungen in Er^{3+}.

Nach der optischen Anregung (2.41eV) befinden sich die Ladungsträger in den ausgedehnten Zuständen oberhalb der Beweglichkeitskanten von Leitungs- und Valenzband. In etwa 1ps thermalisieren sie zur Beweglichkeitskante, welche die delokalisierten von den lokalisierten Zuständen trennt [Street 1991]. In den lokalisierten Zuständen der „Bandtails“ erfolgt die weitere Relaxation wesentlich langsamer und nimmt ab, je tiefer die Ladungsträger thermalisieren, weil mit der Zustandsdichte auch die Übergangsrate abnimmt. Bei höheren Temperaturen nimmt die Relaxationsrate jedoch wieder zu, da die Ladungsträger wieder thermisch zur Beweglichkeitskante angeregt werden können. Das gilt vor allem für Elektronen in dem steileren Ausläufer des Leitungsbands. Aus den lokalisierten Zuständen

heraus erfolgt dann der Einfang des Elektrons am dangling bond und die Anregung in den $^4I_{13/2}$ Zustand. Folgende Rekombinationskanäle sind im amorphen Silizium beobachtet worden:

a Strahlende Rekombination über lokalisierte Zustände in den Bandausläufern, die zur intrinsischen Lumineszenz mit einem Maximum bei 1.3eV führt
b Strahlende Rekombination von Ladungsträgern in lokalisierten Zuständen der Bänder mit Partnern in dangling bonds mit einer Emission bei 0.8-0.9eV
c Strahlungslose Rekombination über Defekte (dangling bonds)

Die bei der Rekombination b frei werdende Energie reicht aus zur Anregung des $^4I_{13/2}$ Zustands von Er^{3+}, die Energie aus der Rekombination von Elektron-Loch Paaren in den Bandausläufern (a) würde auch die Anregung des $^4I_{11/2}$ Zustands erlauben (Abbildung 14). Dieser Energietransfer an Erbium steht in Konkurrenz zur Rekombination in a-Si:H, die für Defekt- und Eigenlumineszenz in unterschiedlicher Weise von der Temperatur abhängt. Die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Emissionskanäle sollte Hinweise auf mögliche Transferkanäle geben.

Da PECVD Proben eine sehr starke intrinsische Lumineszenz zeigten, (etwa 500 mal größer als die des Er^{3+}) wurden die Messungen der intrinsischen Lumineszenz an diesen Proben durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Defektlumineszenz wurde dagegen an schwächer Er-dotierten MASD Filmen vermessen, die kaum intrinsische Lumineszenz zeigten, die ansonsten eine Auflösung der Defektbande bei tiefen Temperaturen erheblich erschwert.

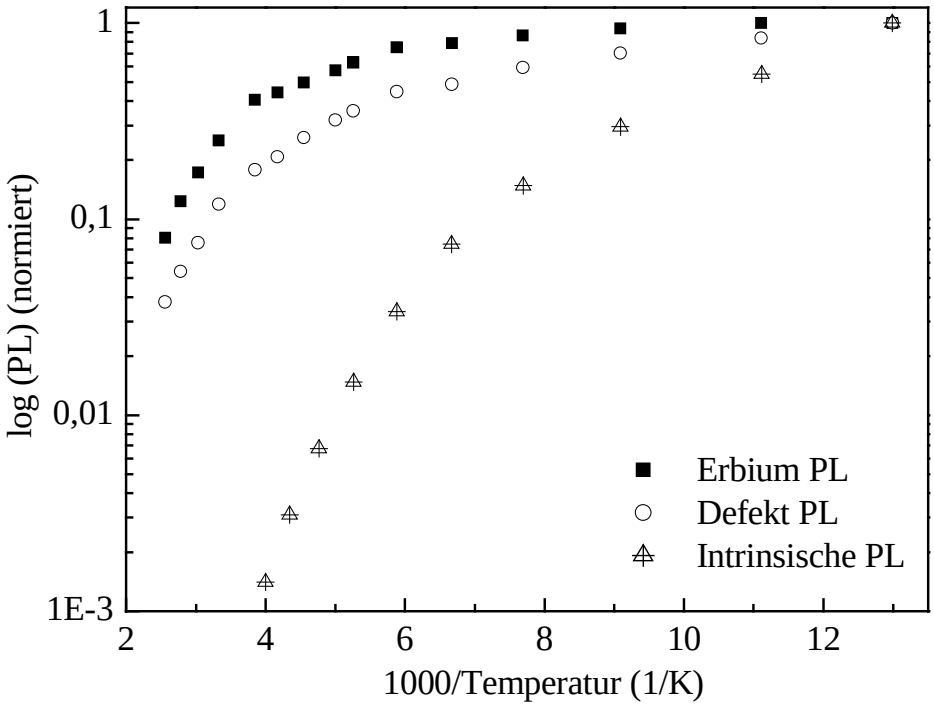

Abbildung 21 Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität der Emission von Er^{3+}- und Silizium.

Die Intensität der Erbium PL nimmt bei allen a-Si:H (Er) Filmen im Intervall zwischen 77K und 300K um etwa eine Größenordnung ab. Diese Tilgung und ihr Verlauf ähnelt sehr dem Verhalten der Defektlumineszenz (Abbildung 21). Deutlich verschieden ist das Verhalten der intrinsischen Lumineszenz, welche bei Raumtemperatur vollständig verschwunden ist und bei 250K bereits um drei Größenordnungen abgefallen ist. Während die thermische Tilgung der Erbium PL erst bei 200°C beginnt, ist die intrinsische Photolumineszenz bei dieser Temperatur schon fast verschwunden. Diese Temperaturabhängigkeit sowohl der intrinsischen als auch der Defektlumineszenz wurde bei allen Proben beobachtet ohne signifikante Unterschiede und ist in Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen [Ulber 1995].

Die schnelle Abnahme der intrinsischen Lumineszenz um vier Größenordnungen zwischen Heliumtemperatur und Zimmertemperatur [Street 1991] wird nichtstrahlenden multiphononen Prozessen über Defekte zugeschrieben. Die strahlende Rekombinationsrate von 10^3 s^{-1} ist langsam im Vergleich zu dem Vorfaktor von 10^{13} s^{-1} bei aktivierten nichtstrahlenden

Prozessen, die daher bei höheren Temperaturen dominieren. Bei der intrinsischen Lumineszenz wird die geringe Aktivierungsenergie von Elektronen im Bandausläufer zurück zur Beweglichkeitskante als Ursache für die schnelle Tilgung gesehen. Elektronen oberhalb der Beweglichkeitskante können dann schnell dangling bonds als Zentren für nichtstrahlende Rekombination erreichen.

Bei den in allen Proben vorliegenden hohen Defektdichten ($>10^{17}$ cm^{-3}) beobachtet man auch die strahlende Rekombination unter Beteiligung von dangling bonds, die zur Defektlumineszenz führt. Sie tritt auch bei sehr hohen Defektdichten auf ($>10^{18}$ cm^{-3}), wo die intrinsische Lumineszenz vollständig getilgt ist [Street 1978]. Dies konnte mit den hier untersuchten Proben bestätigt werden: MASD Proben mit hoher Defektdichte ($10^{18}cm^{-3}$) zeigen bei hoher Erbium Konzentration keine Silizium Lumineszenz; weder die Defektbande noch intrinsische Lumineszenz wurden an diesen Proben beobachtet. Geringer dotierte Proben zeigen noch eine allerdings schwache Defektlumineszenz. Nur drei von etwa 25 untersuchten MASD Proben zeigen neben der Erbium Emission auch noch schwache intrinsische Lumineszenz, die dann dieselbe thermische Tilgung zeigt wie PECVD Proben. Die starke Tilgung der Wirtslumineszenz durch Erbium ist ein Hinweis auf einen effizienten Energietransfer, der in Konkurrenz zur strahlenden Rekombination von Elektron-Loch Paaren in Silizium steht. Um auszuschließen, dass Erbium das Temperaturverhalten der Defektlumineszenz bestimmt wurde eine erbiumfreie Probe untersucht, deren Defektkonzentration durch Elektronbeschuss auf vergleichbar große Dichte eingestellt wurde. Diese elektronenbestrahlte a-Si:H Probe zeigt dieselbe Temperaturabhängigkeit wie erbiumhaltige a-Si:H Filme.

Die intrinsische Lumineszenz verschiebt mit steigender Temperatur sehr schnell zu niedrigeren Energien hin, wozu vermutlich eine rasche Relaxation von Löchern im breiten Valenzbandausläufer beiträgt. Während das Maximum bei tiefen Temperaturen bei 1.32eV liegt, befindet es sich bei 200 Kelvin bei 1.15eV (Abbildung 22). Der zweite angeregte Zustand des Erbium Ions, der $^4I_{13/2}$ Zustand, liegt bei 1.26eV, so dass bei einer Halbwertsbreite der intrinsischen Lumineszenz von etwa 0.25eV vor allem bei tiefen Temperaturen ein Energietransfer zum Er^{3+} gut möglich scheint. Die sehr unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Intensität der intrinsischen Lumineszenz und der des Er^{3+} macht es allerdings unwahrscheinlich, dass die Rekombination von Elektron-Loch Paaren in den Bandausläufern zu dem Energietransfer an Erbium beitragen.

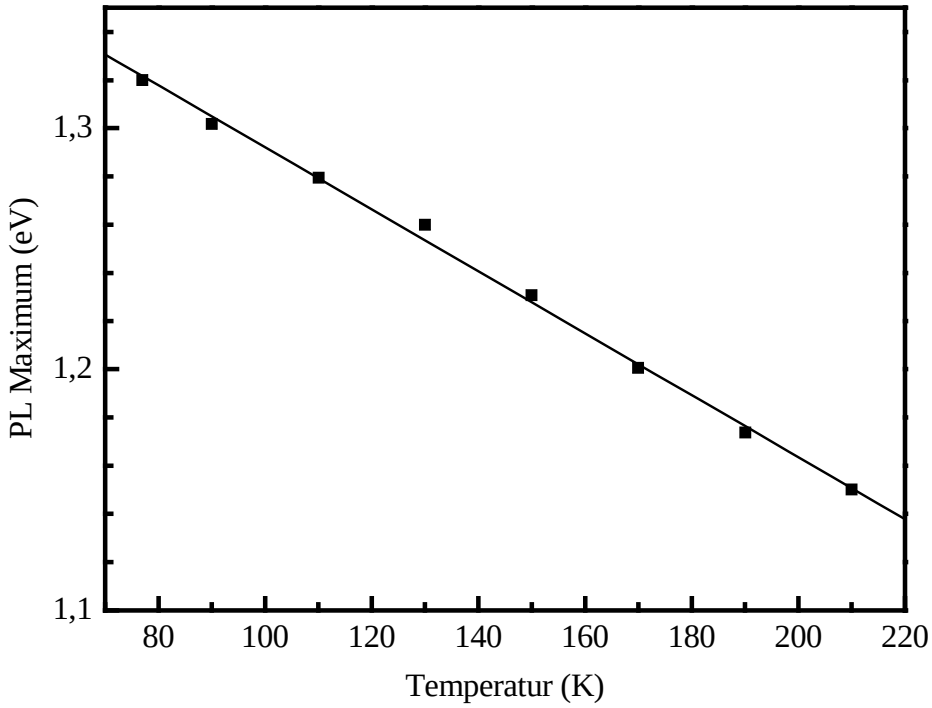

Abbildung 22 Verschiebung des Maximums der intrinsischen Lumineszenz mit der Temperatur

Defektlumineszenz entsteht durch strahlende Rekombination eines Ladungsträgers im Bandausläufer mit einem Partner in einem Defektzustand. In einem idealen amorphen Netzwerk sind alle Bindungen abgesättigt auch ohne die Fernordnung eines Kristallgitters. In a-Si:H sind dann alle Silizium Atome vierfach, alle Wasserstoffatome einfach koordiniert. Koordinationsdefekte entstehen aus dem von diesem Ideal abweichenden Bindungszustand [Street 1991], wobei die vorherrschenden Defekte offene Bindungen sind, die dangling bonds. Je nach ihrer Besetzung unterscheidet man drei verschiedene Typen: den neutralen D^0 Defekt, den positiven D^+ Defekt, der mit einem Loch besetzt ist und den negativ geladenen D^- Defekt, bei dem die offenen Bindung mit zwei Elektronen besetzt ist, was zu einer Energieverschiebung aus der Coulomb Abstoßung führt. Abbildung 23 zeigt die vier Übergänge aus Zuständen der Bandausläufer in die Defekte.

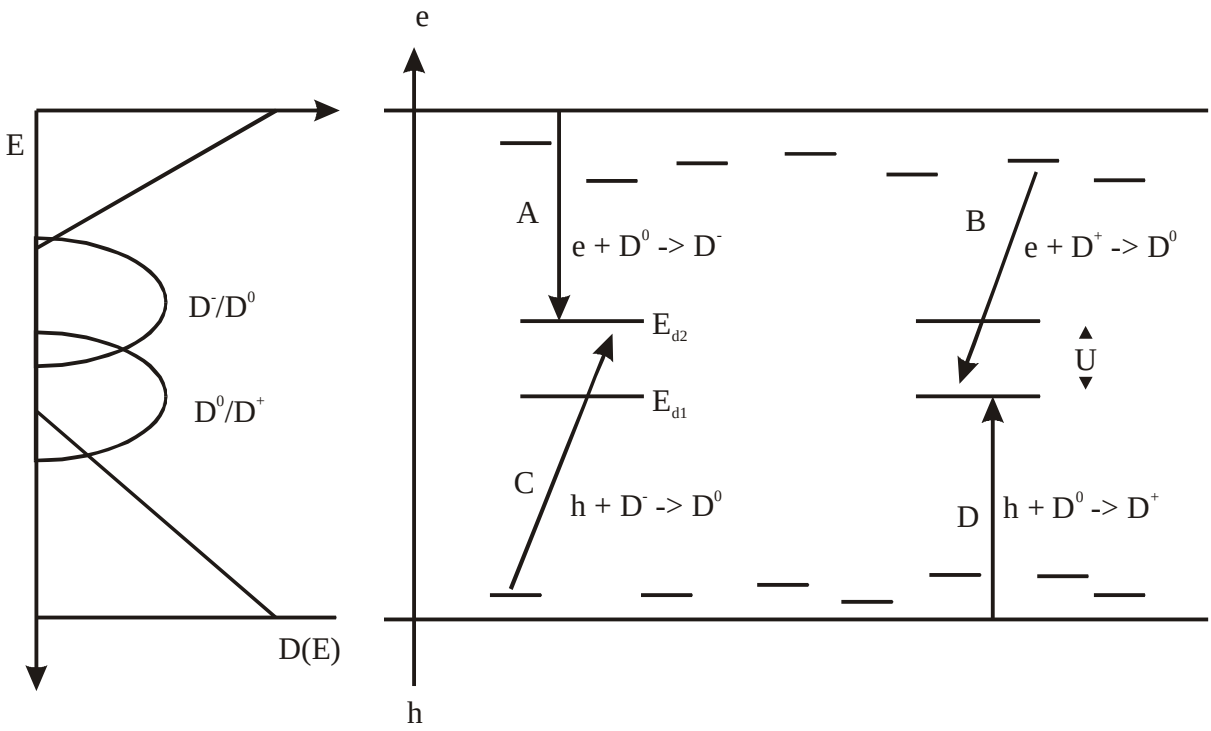

Abbildung 23 Rekombinationskanäle für Defektlumineszenz in a-Si:H

Welcher der Kanäle strahlend ist bleibt umstritten und hängt auch von der Dotierung des Siliziums ab. Diskutiert werden direkter Einfang eines Majoritätsladungsträgers in einen ungeladenen Defekt, also Kanal A in n-Typ Silizium und Kanal D in p-Typ Silizium [Street 1984], der Einfang von Elektronen im Bandausläufer in positiv geladene Defekte (Kanal B) [Wilson 1984] aber auch die Rekombination an Komplexen aus Defekten mit Fremdatomen [Morigaki 1985] oder Dotieratomen [Hirabayashi 1984]. Ein Grund für die unterschiedlichen Rekombinationsmodelle ist die Unsicherheit über die Lage der Defekte in der Energielücke auf die in der Diskussion eingegangen wird.

Während MASD Proben noch schwache Defektlumineszenz zeigen, ist diese wegen der geringeren Dichte in PECVD Proben weitgehend verschwunden oder von der starken intrinsischen Lumineszenz überdeckt. Um auch hier noch eine Defektlumineszenz nachzuweisen, wurde an einer Probe exemplarisch versucht die Spektren durch Gaußkurven anzupassen bei Zimmertemperatur, bei der die intrinsische Lumineszenz verschwunden ist. Der direkte Vergleich der Lumineszenz einer MASD und einer PECVD Probe legt nahe, dass bei der letzteren Probe neben der Erbiumlumineszenz noch eine weitere Emission vorliegt (Abbildung 24). Die Anpassung mit Gaußkurven bestätigt das Ergebnis der MASD Proben: Defekt- und Erbium Lumineszenz haben ein ähnliches Temperaturverhalten.

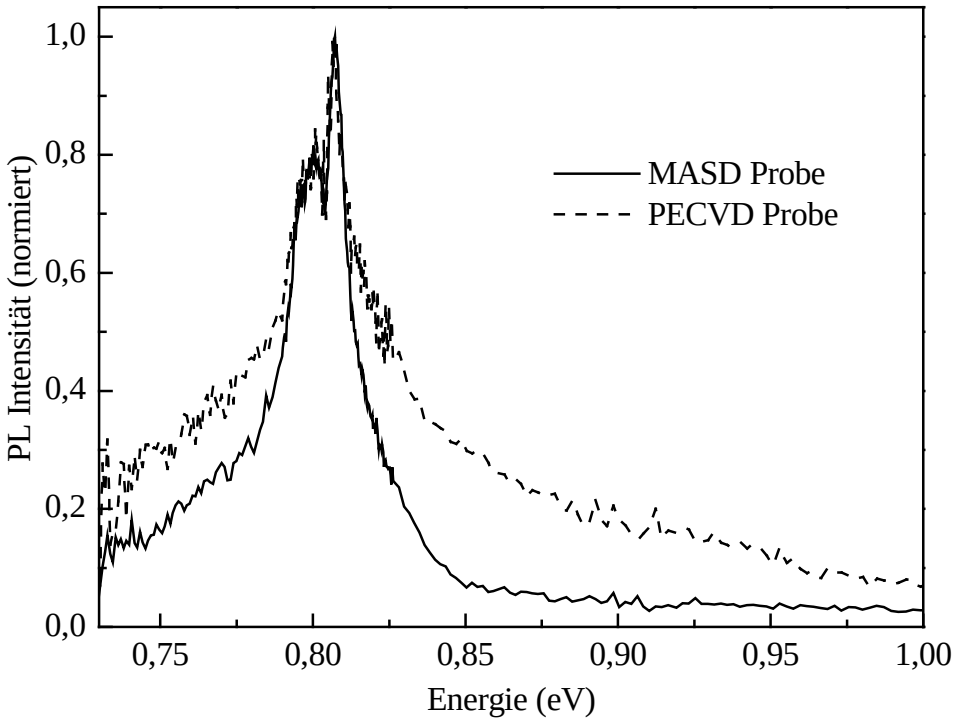

Abbildung 24 Vergleich der Lumineszenzspektren einer MASD und PECVD Probe bei Zimmertemperatur.

Die Ähnlichkeit im Temperaturverhalten von Erbium und Defektlumineszenz legt nahe, dass Erbium- und Defektlumineszenz korreliert sind. Das heißt, dass für beide wahrscheinlich derselbe thermische Tilgungsmechanismus gilt. Da die beiden anderen möglichen Anregungskanäle, der intrinsische Kanal und die direkte resonante Anregung des Er^{3+} im amorphen Silizium keine oder zumindest nur eine untergeordnete Rolle spielen, legt das nahe, dass die Anregung über die Defekte stattfindet.

3.2.6 Spektrales Lochbrennen

Das ähnliche Temperaturverhalten der Lumineszenz von Er^{3+} und der Defekte, sowie die Beobachtung, dass die Defektlumineszenz durch Erbium Dotierung schwächer wird legt eine enge Verknüpfung zwischen diesen beiden Rekombinationskanälen für in Si angeregte Elektron-Loch Paare nahe**.** Ein weiterer Hinweis liefert die schon in Kapitel 2.2.1 beschriebene Beobachtung, dass soweit in MASD Proben Defektlumineszenz beobachtet wurde ihre Lage zwischen 0.95eV und 1.05eV liegt und von der in erbiumfreien Proben

abweicht und deutlich zu höherer Energie verschoben ist. In Proben vergleichbarer Lage des Fermi-Niveaus (n-Dotierung) liegt das Maximum der Defektbande zwischen 0.8 und 0.85eV [Street 1984, Ulber 1995b]. Daraufhin wurde die Defektlumineszenz in MASD Proben genauer untersucht und mit dem Spektrum einer ähnlich defektreichen, elektronenbestrahlten a-Si:H Probe verglichen. Abbildung 24 zeigt das Ergebnis wobei statt einer a-Si:H Probe eine erbiumdotierte $Si_{1-x}C_x$:H Probe zum Vergleich herangezogen, die eine stärkere Defektlumineszenz zeigt als a-Si:H. Um die Lage der Lumineszenzbande deutlicher zu zeigen wurden die Spektren auf die Höhe des Maximums der Defektbande normiert.

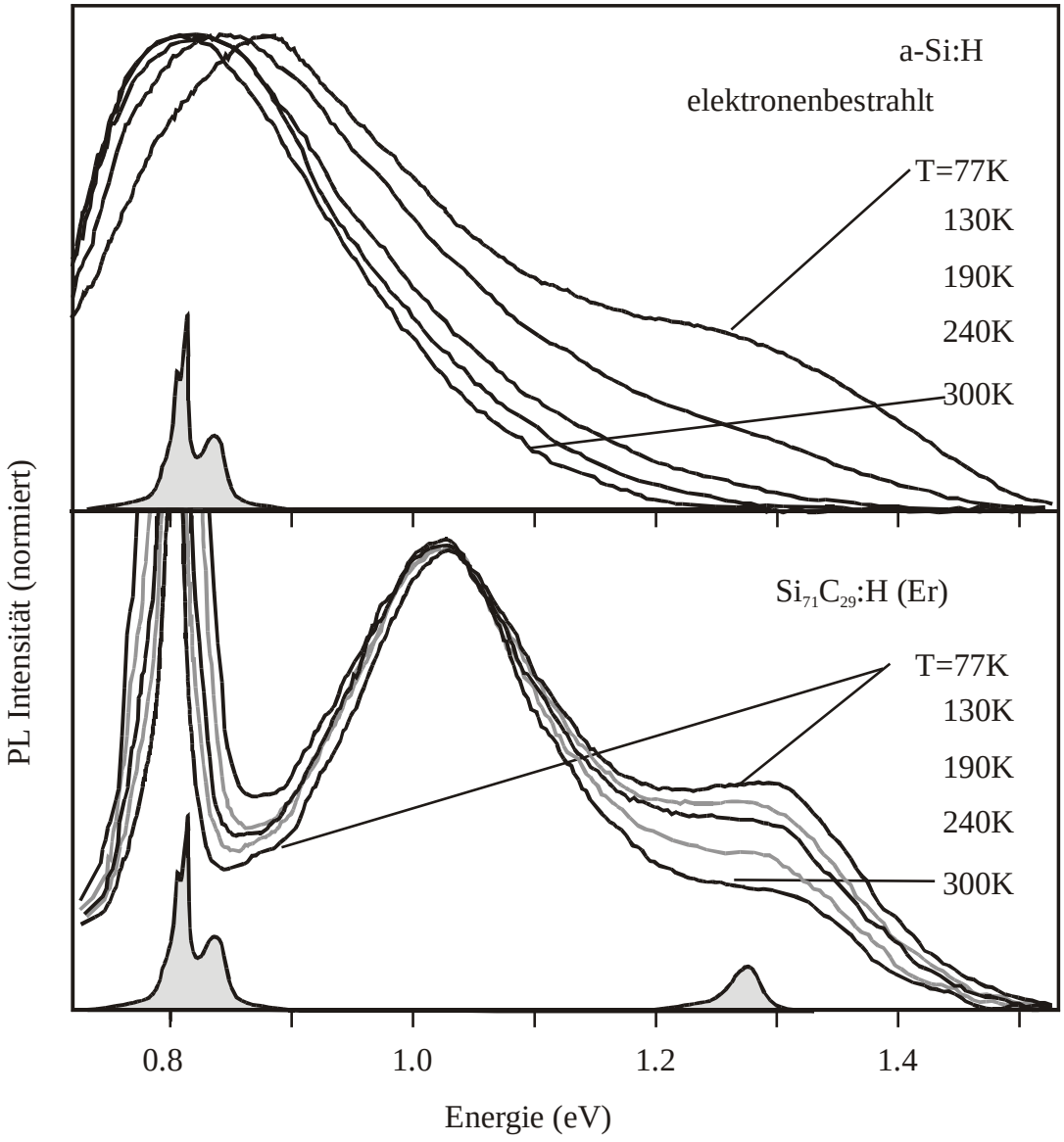

Abbildung 25 Temperaturverhalten der auf das Maximum normierten Defektlumineszenz von erbiumfreien a-Si:H und einer mit Erbium dotierten $Si_{1-x}C_x$:H Probe. Die schattierten Bereiche zeigen Absorptionsbanden von Er^{3+}.

Der Vergleich zeigt, dass das Maximum der Defektlumineszenz der erbiumdotierten Proben nahezu von der Temperatur unabhängig ist, während es sich in der erbiumfreien a-Si:H Probe von 0.875eV bei 77K nach 0.80eV bei 300K verschiebt. Betrachtet man auch die Flanken der Defektbande, so sieht man, dass auch sie sich, wenn auch schwach mit wachsender Temperatur zum Langwelligen verschieben. Im Übergang zur Lumineszenz des Er^{3+} zeigt sich ein tiefer Einbruch, der sich auch bei hoher Temperatur kaum füllt. Dieses Loch liegt bei 0.84eV am Einsatz einer Absorptionsbande des Erbiumions.

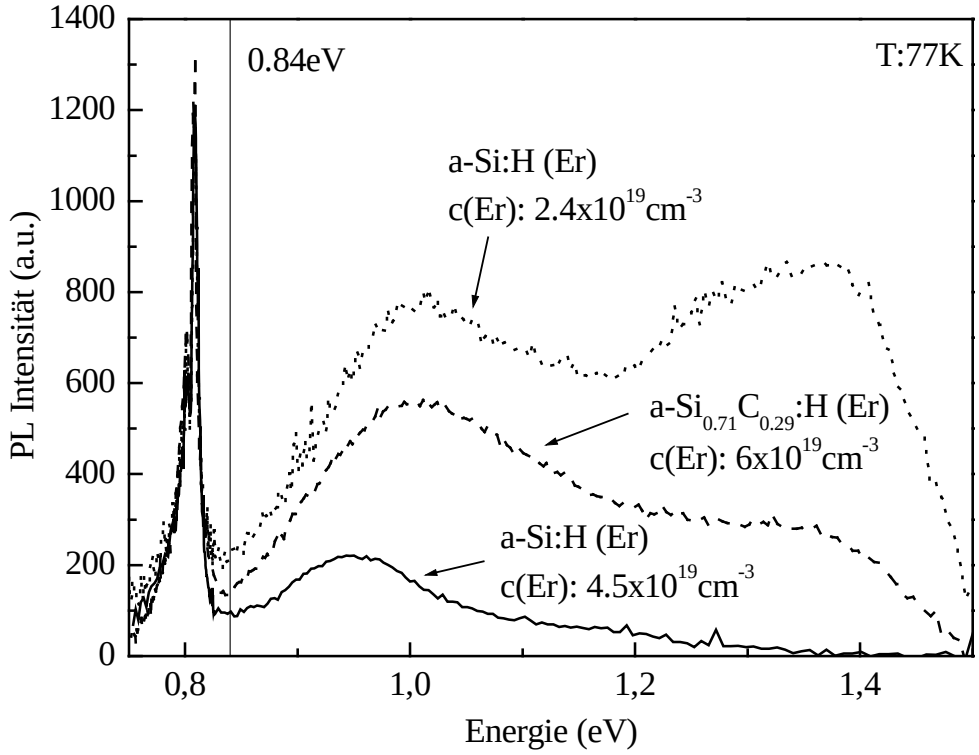

Abbildung 26 Spektrales Loch bei 0.84eV der Lumineszenz von a-Si:H bei Gegenwart von Erbium im Vergleich mit dem Spektrum der Legfierung aus Abb.24.

Das gleiche Verhalten zeigt auch die Defektemission der Silizium MASD Proben (Abbildung 26). Keines der Lumineszenzspektren von MASD Proben zeigt eine Überlagerung von Defekt- und Erbiumlumineszenz, stets bricht die Defektlumineszenz ein bevor die Erbiumlumineszenz einsetzt und dieser Einbruch liegt stets bei einer Energie von 0.84eV, die mit einer als Pumpwellenlänge für Erbiumfasern (1480nm) genutzten Energie überein stimmt. Dabei wird in den hochenergetischen Bereich des $^4I_{13/2}$ Zustandes gepumpt aus dem dann die Emission bei 1.5µm erfolgt (Abbildung 14). Die Messungen zeigen auch, dass mit wachsendem Erbiumgehalt die Defektlumineszenz abnimmt, dass dies aber in der Legierung,

die eine etwas größere Energielücke hat weniger ausgeprägt ist. Hier wird auch noch eine deutlichere intrinsische Lumineszenz beobachtet.

Dieses spektrale Loch in der Lumineszenz erbiumdotierter Proben am Einsatz der Lumineszenz der Er^{3+} Ionen zeigt, dass der Energietransfer direkt in Konkurrenz zur Emission des Wirts steht. Die geringe Linienbreite des Lochs weist darauf hin, dass der Energietransfer energieselektiv und resonant ist. Über diesen Energietransfer tilgt Erbium die Lumineszenz des Wirts sobald die Energierelaxation von Elektron-Loch Paaren in das zum Transfer notwendige Energiefenster führt. Die feste Lage des Maximums der Defektlumineszenz ergibt sich wenn die Rate für den Energietransfer an Erbium deutlich schneller ist als die der strahlenden Rekombination am Defekt, sobald Elektronen-Loch Paare dieses Fenster für einen resonanten Energieübertrag erreichen.

3.2.7 Variation der Energielücke

Da die Er^{3+} Lumineszenz durch einen resonanten Energietransfer aus angeregten Zuständen des amorphen Siliziums erfolgt, lag es nahe, die energetische Lage der dazu vermutlich beitragenden Niveaus zu verändern. Dies ist in amorphen Halbleitern durch Legieren möglich, wobei das Depositionsverfahren beibehalten werden kann. Beimischen von Kohlenstoff führt zu einer Erhöhung der Energielücke während Germanium zu kleineren Energielücken führt. Untersucht wurden Silizium-Kohlenstoff Legierungen, die mit dem MASD und dem PECVD Verfahren hergestellt wurden. Bei Silizium-Germanium Legierungen wurde das MASD Verfahren verwendet.
Verwendet man im Plasma Verfahren ähnliche Parameter wie zur Herstellung von a-Si:H so wird bleibt das Netzwerk von a-$Si_{1-x}C_x$:H Filmen bis zu einem Wert von x~0.4 einem Si Film ähnlich, da die Vernetzung durch Si-Si Bindungen erfolgt [Sotiropoulos 1987, Sotiropoulos 1987b]. Kohlenstoff, der aus dem stabilen Methan stammt, wird überwiegend als $–CH_2$ oder $–CH_3$ Gruppe eingebaut. Er trägt damit kaum zur Vernetzung bei führt aber zu einem schnellen Anstieg des Wasserstoffgehalts in den Filmen [Beyer 1987] und zu einer Erhöhung der Defektdichte. Dies geschieht zunächst langsam, kann aber dann bei einem Kohlenstoffgehalt um 50% um 2-3 Größenordnungen über der Konzentration von dangling bonds in hochwertigen a-Si:H Filmen liegen. Bei dieser Konzentration erfolgt der Übergang zu einem Netzwerk aus Si-C Bindungen, das schlechte elektronische Eigenschaften hat. Die Energielücke erhöht sich auf 2.5eV und der Wasserstoffgehalt steigt von ca. 17% auf 40% an

[Liedke 1987]. Bei kleinerem Kohlenstoffgehalt wächst die Energielücke linear mit dem Kohlenstoffgehalt, wozu vermutlich auch der parallel damit ansteigende Wasserstoffgehalt beiträgt [Beyer 1987]. Die zunehmende Konzentration von Kohlenstoff führt auch zur Verbreiterung der Bandausläufer und einer Erhöhung der Urbachenergie.
Bei resonantem Energietransfer unter Beteiligung von Defekten zu Er^{3+} muss die Lage der dangling bonds einen Einfluss auf die Intensität der Erbiumlumineszenz haben. Photolumineszenzmessungen an a-$Si_{1-x}C_x$:H Proben mit kleinem Kohlenstoffgehalt bis 23% zeigen keine signifikante Verschiebung der Defektlumineszenz [Lips 1989]. Bei höherem Kohlenstoffgehalt konnte die Defektlumineszenz nicht mehr sicher aufgelöst werden, da die intrinsische Lumineszenz auch bei Raumtemperatur noch dominiert, bedingt durch die mit wachsender Kohlenstoffkonzentration einher gehende schwächere thermische Tilgung.
Die in Abbildung 26 gezeigten Spektren von MASD Proben zeigen allerdings doch eine Verschiebung der Defektlumineszenz um etwa 50-100meV bei einem Kohlenstoffgehalt von 29%. Dies entspricht auch der Erwartung, dass mit der Vergrößerung der Bandlücke sich auch die Lage der Defekte verschiebt. Es kann sicher nicht ausgeschlossen werden, dass diese Verschiebung bei PECVD Proben nicht beobachtet wurde wegen der dort sehr viel stärkeren intrinsischen Lumineszenz.
Die höhere Defektdichte und die breiteren Zustandsdichteausläufer in a-$Si_{1-x}C_x$:H sollen den Energietransfer an Erbium verändern, führen aber auch zu schnellerer Thermalisation und Rekombination von Elektron-Loch Paaren in der Matrix selbst. Man beobachtet, dass die Intensität der intrinsischen Lumineszenz bei tiefen Temperaturen mit dem Kohlenstoffgehalt abnimmt. Da aber auch die thermische Tilgung geringer wird findet man in diesen Filmen eine stärkere Lumineszenz bei Zimmertemperatur als in reinem a-Si:H [Liedtke 1989].

Auch Legieren von Si mit Germanium erhöht die Defektdichte und die Urbachenergie. Die Energielücke nimmt ab und die thermische Tilgung der intrinsischen Lumineszenz wird stärker [Street 1991]. Bei a-$Si_{1-x}Ge_x$:H (Er) Filmen ist also nicht mit einer Anregung über den intrinsischen Kanal zu rechnen. Da die Bandlücke von amorphem Germanium mit 0.665eV bei 300K zu klein ist für einen Energietransfer von 0.8eV an Erbium kann in a-$Si_{1-x}Ge_x$:H (Er) Filmen nur bei sehr kleinen Germaniumkonzentrationen noch eine Emission bei 1.5µm erwartet werden.

3.2.7.1 a-$Si_{1-x}C_x$:H (Er) Proben

PECVD Filme

Mit dem PECVD wurden sechs Proben mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 2 und 30% hergestellt. Die Konzentration von Erbium betrug $5 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ bei hohem Sauerstoffgehalt von $2 \cdot 10^{21} cm^{-3}$. Die Absorptionskanten (Abbildung 27) zeigen die mit dem Kohlenstoffgehalt zunehmende Verbreiterung der Ausläufer der Zustandsdichte und die Zunahme der Energielücke. Die Absorption unterhalb 1.5eV erlaubt wieder die Abschätzung der Defektdichte und ergibt überraschenderweise eine Abnahme mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt. Die Defektdichte, die bei kohlenstofffreien a-Si:H (Er) Proben deutlich größer ist als bei reinem a-Si:H erreicht bei einer Kohlenstoffkonzentration von 11% ein Minimum von ca. $2.5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$, was gut mit dem Wert für eine erbiumfreie Probe desselben Kohlenstoffgehaltes übereinstimmt.

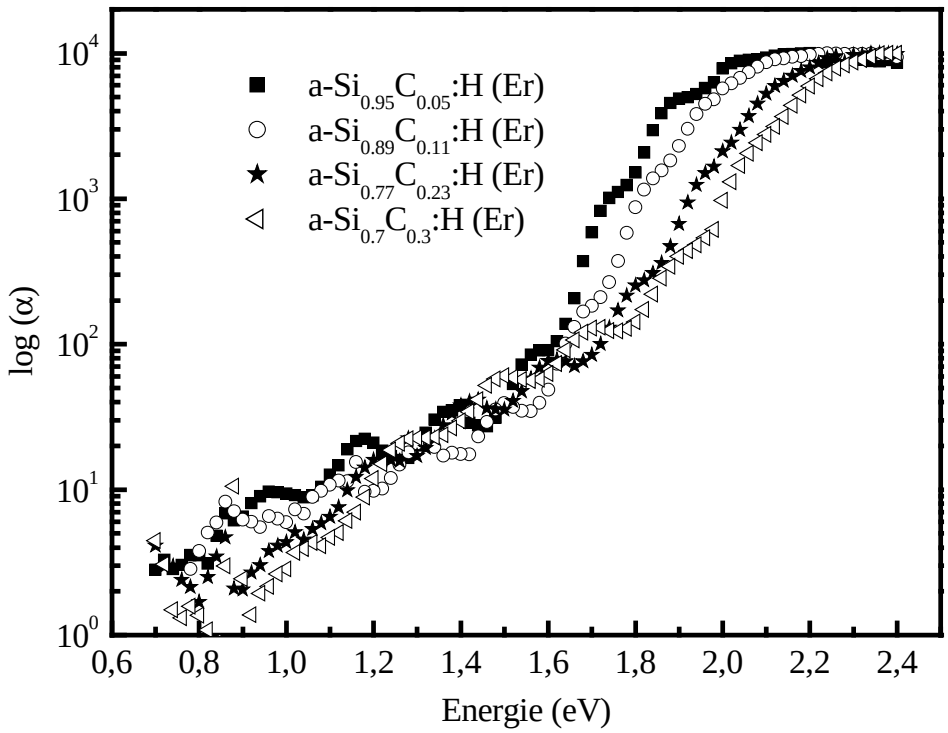

Abbildung 27 Absorptionsspektren (PDS) von a-$Si_{1-x}C_x$:H (Er) Proben

Obwohl auch in a-$Si_{1-x}C_x$:H Proben die Erbiumdotierung zu einer Verbreiterung der Bandausläufer führt, hat das nur geringeren Einfluss auf die Eigenlumineszenz als in reinem a-Si:H. Der mit größer werdendem x folgende Anstieg der Defektdichte legt nahe, dass diese Defekte nicht durch Erbium oder Sauerstoff sondern durch den Kohlenstoff gebildet werden. Aus Messungen an kompensiertem a-Si:H weiß man, dass die Defektdichte gegenüber dem einfach dotierten Fall deutlich geringer wird und die Bandausläufer flacher werden, was sich in einem deutlichen Anstieg der Urbachenergie äußert. Es ist durchaus denkbar, dass auch bei diesen Proben eine Art Kompensation stattfindet, auch wenn der Kohlenstoff mit einer Koordinationszahl von vier zu D^0 Defekten führen sollte, während die kohlenstofffreien a-Si:H (Er) Proben leicht n-dotiert sind und folglich in erster Linie als D^- vorliegen.

In Tabelle 4 sind die Urbachparameter, die Defektdichten und die Bandlücken der verschiedenen kohlenstoffhaltigen Proben aufgetragen. Die Zunahme der Bandlücke, definiert als der Wert E_{03}, bei dem die Absorptionskonstante $10^3 cm^{-1}$ erreicht, entspricht den Werten für erbiumfreie a-$Si_{1-x}C_x$:H Proben [Lips 1989]. Die Defektdichte fällt bis zu einer Kohlenstoffkonzentration von 10-20% ab und steigt erst dann wie erwartet an. Die Vergrößerung der Urbachenergie bis zum zweieinhalbfachen Wert von a-Si:H (Er) ist etwas stärker als bei vergleichbaren erbiumfreien a-$Si_{1-x}C_x$:H Proben. Diese zeigen bis zu 37% Kohlenstoffgehalt eine Erhöhung der Urbachenergie von 55 nach 100meV, ein Anstieg auf weniger als den zweifachen Wert [Sotiropoulos 1987b].

Kohlenstoffgehalt [%]	**E_{03} [eV]**	**E_U [meV]**	**Defektdichte [cm^{-3}]**
0	1.73	43	$3.5 \cdot 10^{17}$
5	1.73	47	$3.0 \cdot 10^{17}$
11	1.8	60	$2.5 \cdot 10^{17}$
23	1.92	93	$2.8 \cdot 10^{17}$
30	2.0	103	$3.0 \cdot 10^{17}$

Tabelle 4 Bandlücke (E_{03}), Urbachenergie (E_U) und Defektdichte der a-$Si_{1-x}C_x$:H (Er) Proben. Als Bandlücke wurde die Energie E_{03} gewählt, bei der die Absorption 10^3 cm^{-1} beträgt.

Die intrinsische Lumineszenz dieser Proben zeigt eine Veränderung der Lage des Maximums und eine Vergrößerung der Halbwertsbreite (Abbildung 27). Das Lumineszenzmaximum verschiebt sich im untersuchten Intervall bis 30% Kohlenstoff von 1.3eV nach 1.44eV bei

einer Vergrößerung der Linienbreite von 0.29eV nach 0.41eV im Vergleich zu einer Verschiebung von 1.3eV-1.47eV und einer Verbreiterung von 0.3eV auf 0.4eV für erbiumfreie Proben [Lips 1989].

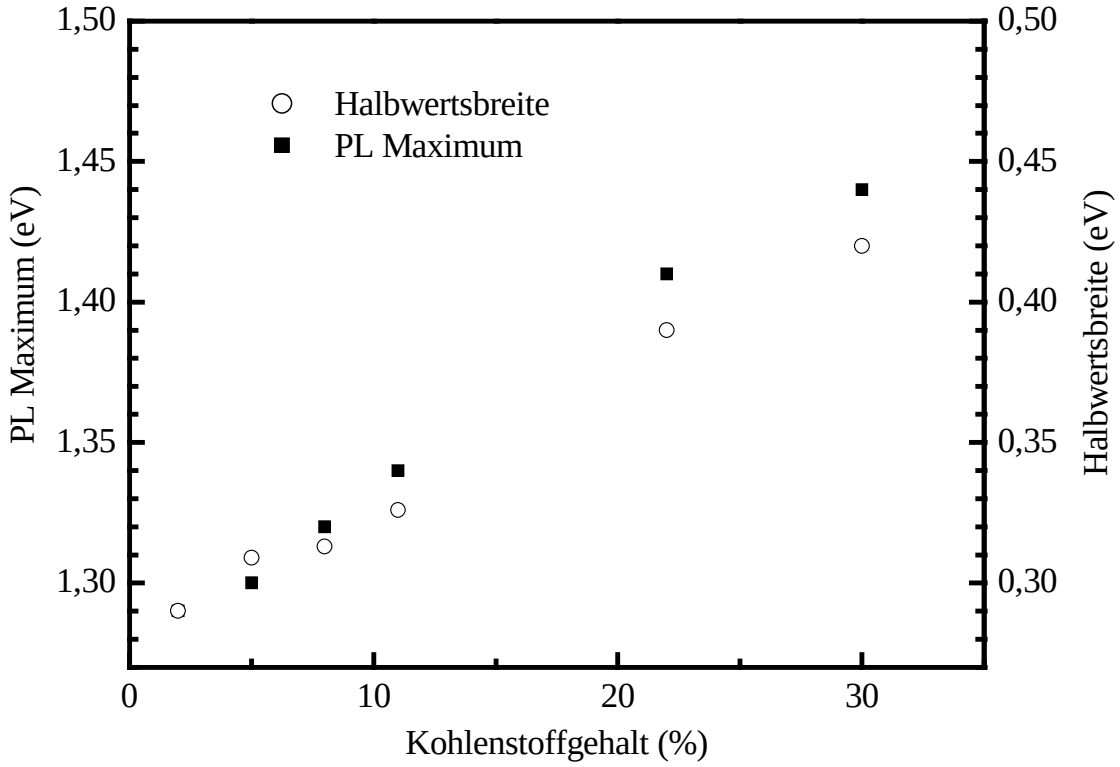

Abbildung 28 Lage des Maximums und die Halbwertsbreite der intrinsischen Lumineszenz in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

Obwohl auch in a-$Si_{1-x}C_x$:H Proben die Erbiumdotierung zu einer Verbreiterung der Bandausläufer führt, hat das keinen nachteiligen Einfluss auf die Erbiumlumineszenz. Die Effizienz der Emission bei 1.5µm ändert sich wie erwartet mit dem Kohlenstoffgehalt (Abbildung 29). Sie nimmt zunächst deutlich zu und erreicht ein Maximum bei einem Kohlenstoffgehalt zwischen 8 und 11%. Das ist interessanterweise auch der Bereich in dem PDS Spektren eine Abnahme der Defektdichte zeigen.

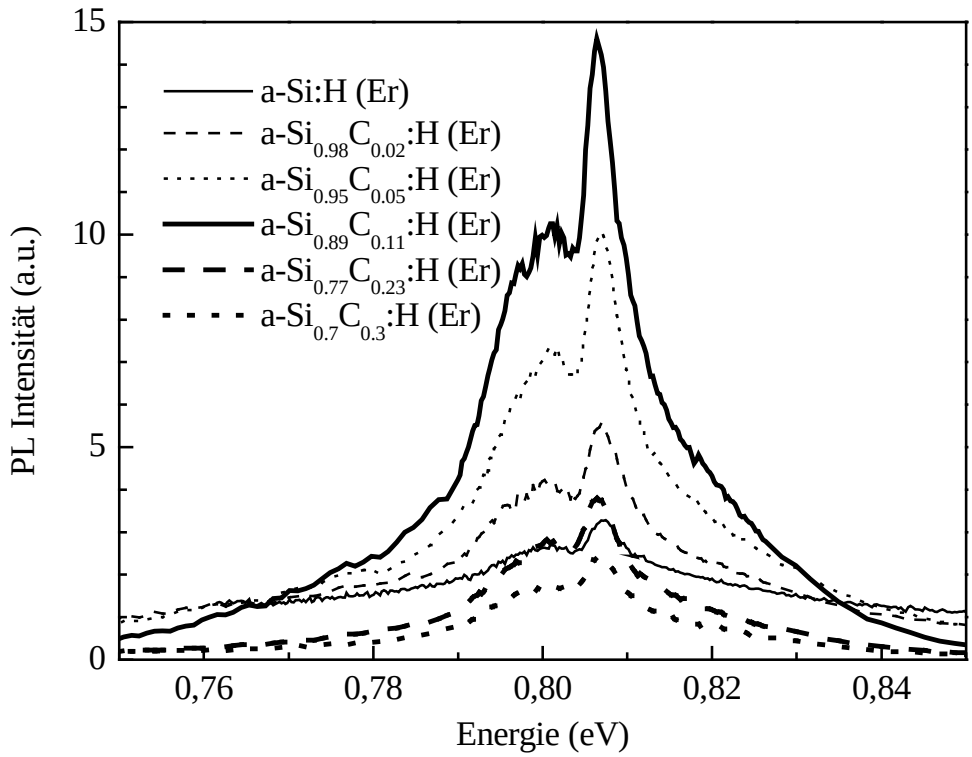

Abbildung 29 Er^{3+} Lumineszenz bei 300K in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Die Temperaturabhängigkeit sowohl der Erbium- als auch der Siliziumlumineszenz wird mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt schwächer wie der Vergleich zweier Proben in Abbildung 30 zeigt. Das Verhalten der Siliziumlumineszenz entspricht dabei dem erbiumfreier a-$Si_{1-x}C_x$:H Filme [Liedtke 1989].

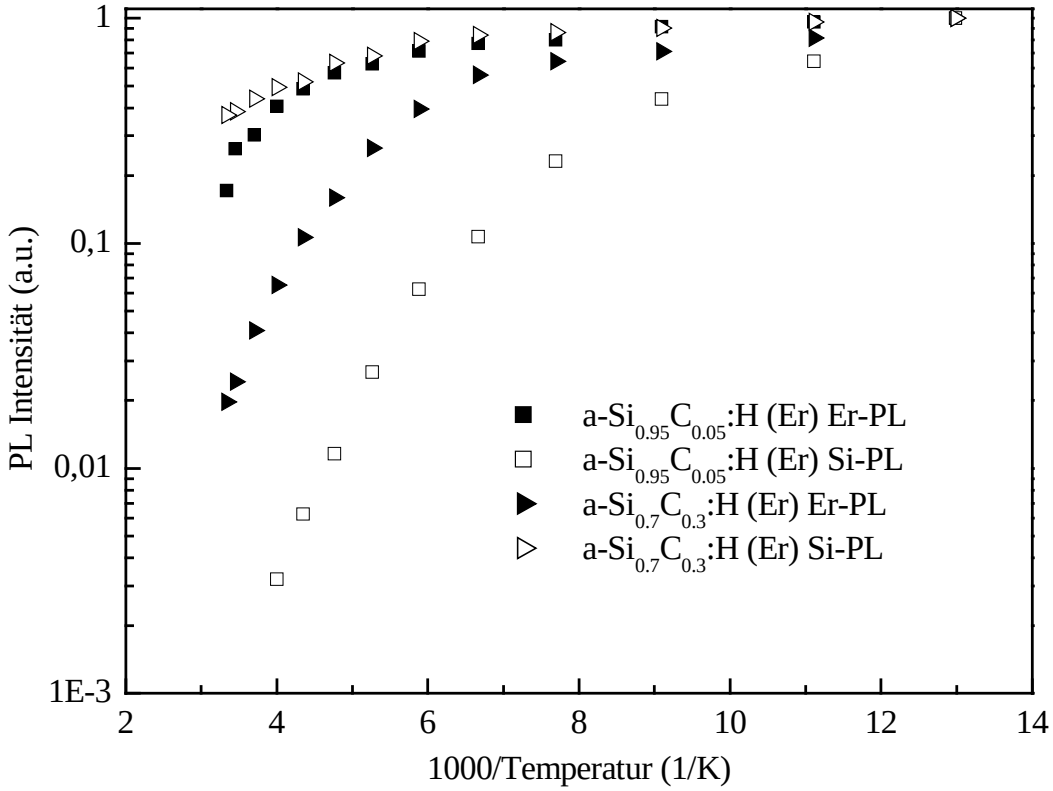

Abbildung 30 Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzausbeute von Er^{3+}- und Silizium von verschiedenen a-$Si_{1-x}C_x$:H (Er) Proben

MASD Filme

Mit dem MASD Verfahren wurden einschließlich einer Referenzprobe aus reinem a-Si:H (Er) fünf Proben hergestellt, deren Erbium und Sauerstoffgehalt in Tabelle 4 angegeben ist. Der Erbiumgehalt entspricht dem der PECVD Proben, der Sauerstoffgehalt ist aber deutlich geringer und liegt nur knapp über der Erbiumkonzentration.

Die Proben 1-3 sollten auf jeden Fall siliziumartig sein, während die vierte Probe wahrscheinlich im Übergangsbereich von reinem Silizium zu einem Silizium-Kohlenstoff Netzwerk liegt. Die fünfte Probe ist nicht mehr siliziumartig. Diese Erwartung wird von den Lumineszenzspektren bestätigt. Während die Erbiumlumineszenz bei Zimmertemperatur bei den ersten vier Proben noch vergleichbar intensiv ist mit Schwankungen um weniger als einen

Faktor 2, zeigt Probe 5 kaum noch Erbiumlumineszenz. Nur mit hoher Anregungsleistung ist noch ein stark verrauschtes Spektrum beobachtbar.

Probennummer	**Zusammensetzung**	**c(Er^{3+}) [cm^{-3}]**	**c(O) [cm^{-3}]**
Probe 1	a-Si_1C_0:H (Er)	$6\cdot10^{19}$	$1\cdot10^{20}$
Probe 2	a-$Si_{0.903}C_{0.097}$:H (Er)	$6\cdot10^{19}$	$1\cdot10^{20}$
Probe 3	a-$Si_{0.768}C_{0.232}$:H (Er)	$6\cdot10^{19}$	$1\cdot10^{20}$
Probe 4	a-$Si_{0.536}C_{0.464}$:H (Er)	$6\cdot10^{19}$	$1\cdot10^{20}$
Probe 5	a-$Si_{0.4}C_{0.6}$:H (Er)	$6\cdot10^{19}$	$1\cdot10^{20}$

Tabelle 5 Probenzusammensetzung der a-$Si_{1-x}C_x$:H (Er) Serie

Bei tiefen Temperaturen sieht das allerdings anders aus. Die Intensität der reinen a-Si:H (Er) Probe liegt eine Größenordnung höher als die der kohlenstoffreichen Probe 4 aus dem Übergangsbereich (Abbildung 31). Legieren von Si mit Kohlenstoff reduziert also die thermische Tilgung der Erbiumlumineszenz. Ein Blick auf die Temperaturabhängigkeit dieser Emission von Probe 4 bestätigt das sehr deutlich. Von 77K nach 300K halbiert sich die Intensität, während die Tilgung bei reinen a-Si:H (Er) Proben etwa eine Größenordnung beträgt (Abbildung 32). Die schwache Eigenlumineszenz der Legierung zeigt eine Tilgung um gut eine Größenordnung, was recht gut mit Literaturergebnissen übereinstimmt [Liedtke 1989]. Das Spektrum dieser Probe wurde auch im Hinblick auf eine Emission aus dem zweiten Anregungszustand $^4I_{11/2}$ untersucht, eine Erbiumlumineszenz bei der entsprechenden Energie von 1.26eV konnte aber nicht beobachtet werden.

Da die Erbium- und Silizium Lumineszenz bei der kohlenstoffreichen Probe 4 eine ähnlich thermische Tilgung zeigen ist denkbar, dass Erbium hier auch durch Band-Band Rekombination angeregt wird, was auch zur schwachen Intensität der Eigenlumineszenz beiträgt. Das breite Spektrum der Wirtslumineszenz auch bei tiefen Temperaturen macht eine Trennung von Defekt und intrinsischer Lumineszenz unmöglich. Es ist daher auch nicht ganz klar, inwieweit diese Emission Band- Band Rekombination oder Rekombination an einem Defekt zugeschrieben werden muss.

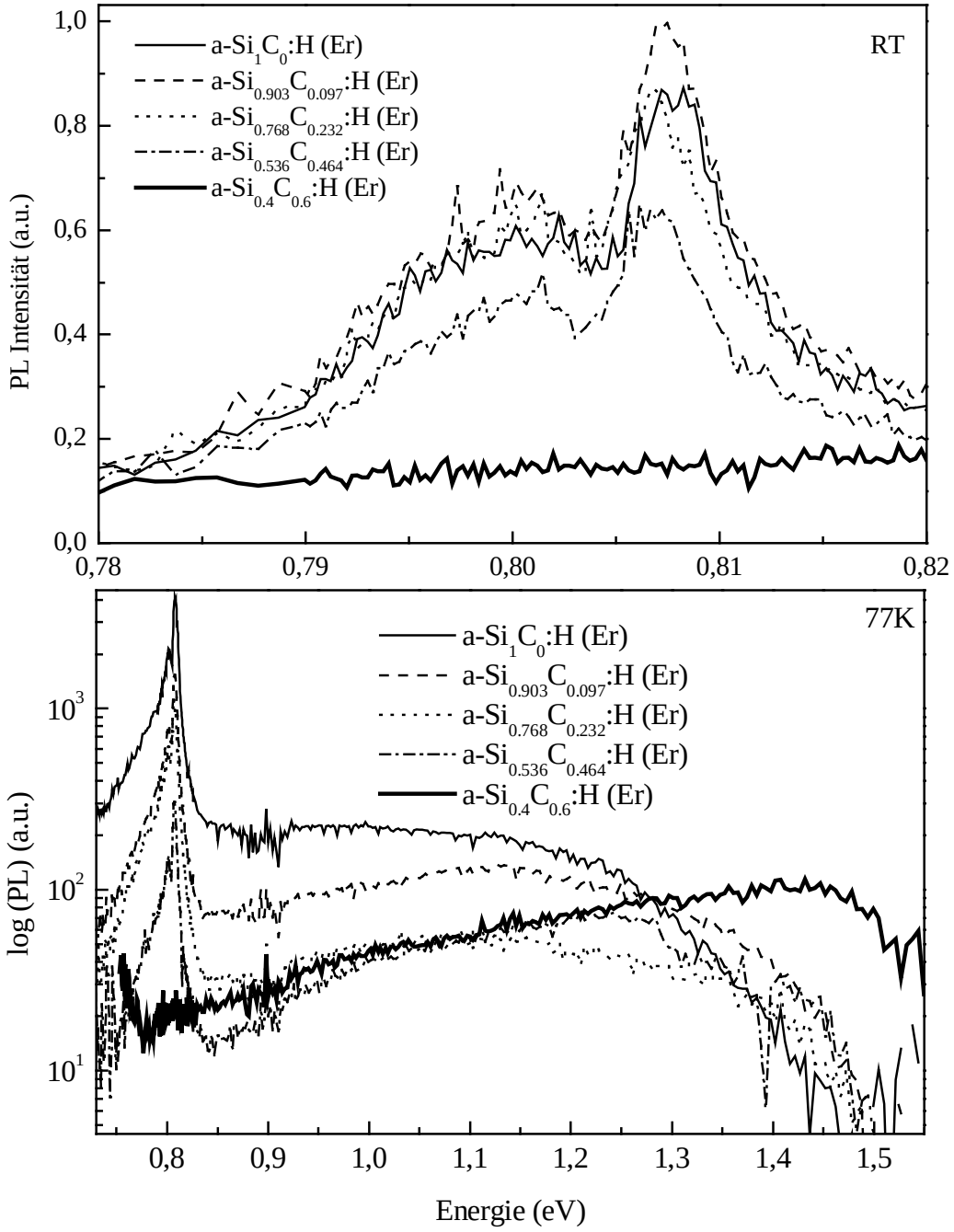

Abbildung 31 PL Spektren verschiedener a-$Si_{1-x}C_x$:H (Er) Proben bei 77K und RT

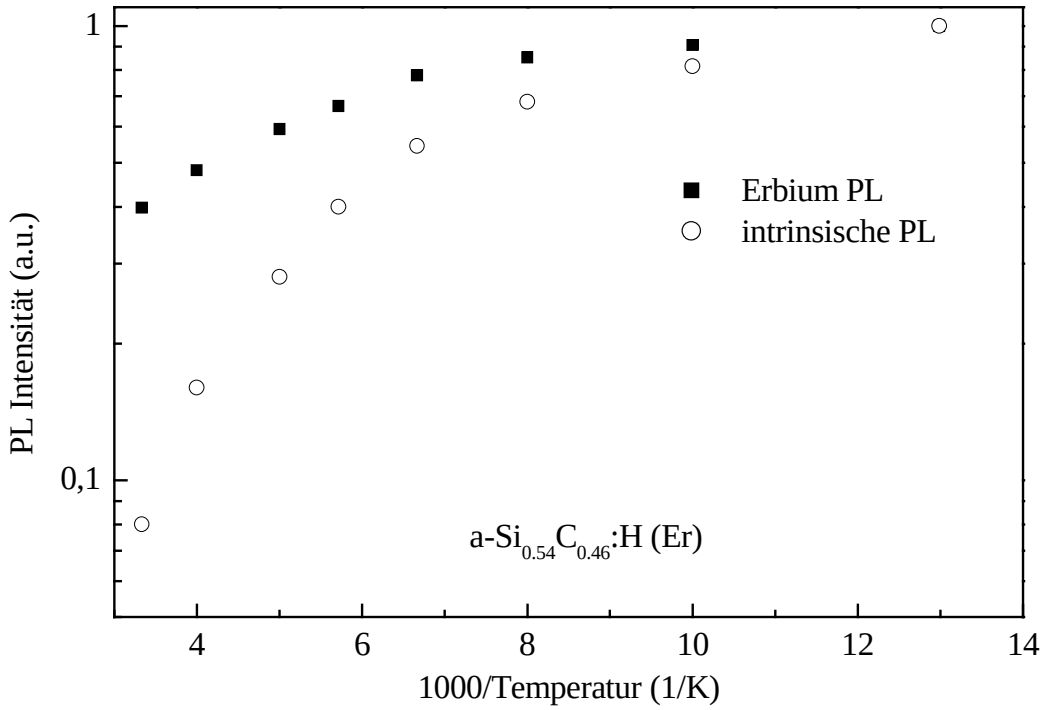

Abbildung 32 Temperaturabhängigkeit der Eigenlumineszenz und der Erbium Emission bei 1.5µm für eine noch siliziumähnliche Silizium-Kohlenstoff Legierung (Probe 4).

Legieren mit Kohlenstoff kann wegen der schwächeren thermischen Tilgung durchaus für Zimmertemperatur noch zu einer Verbesserung der Emission bei 1.5µm führen. Das gilt für niedrige Kohlenstoffkonzentration bei der sich auch die elektronischen Eigenschaften wenig ändern. Bei tiefen Temperaturen führt Legieren aber zu schwächerer Emission.
Da die Unterschiede bei geringer Kohlenstoffkonzentration, etwa zwischen Probe 1 und 3 gering sind wurde ein weiteres Paar einer a-$Si_{0.71}C_{0.29}$:H (Er) Probe und einer reinen a-Si:H (Er) untersucht. Die Erbium- und Sauerstoffkonzentration der beiden Proben war dabei mit $6\cdot10^{19}cm^{-3}$ und $1\cdot10^{20}cm^{-3}$ ebenso groß wie bei den anderen Proben aus Tabelle 4. Legierung und Si Referenzprobe hatten auch etwa die gleiche Defektdichten $1\cdot10^{18}cm^{-3}$, während die Urbachenergie von 105meV (a-Si:H (Er)) auf 150meV (Legierung) anstieg. Bei diesem Paar war die Erbiumlumineszenz der Silizium Probe bei 77K dreifach stärker als die der Legierung, während die Intensitäten bei Zimmertemperatur sehr ähnlich waren. Das Spektrum der Legierung ist das in Abbildung 26 gezeigte, das auch zwei deutlich getrennte Banden von Defektlumineszenz und intrinsischer PL zeigt.

3.2.7.2 a-$Si_{1-x}Ge_x$:H (Er) Proben

Mit dem MASD Verfahren wurden vier Silizium-Germanium Legierungen hergestellt, deren Zusammensetzung in Tabelle 5 aufgelistet ist. Es wurden nur Proben mit geringem Ge Gehalt verwendet, da die Lumineszenz solcher Legierungen mit dem Germanium Gehalt abnimmt und die Energielücke auch zu klein wird um Erbium durch die Rekombination von Elektron-Loch Paaren zu aktivieren. Die Erbium- und Sauerstoffkonzentration konnte nicht konstant gehalten werden, so dass die Lumineszenzintensität nur bedingt vergleichbar ist.

Probennummer	**Zusammensetzung**	**c(Er^{3+}) [cm^{-3}]**	**c(O) [cm^{-3}]**
Probe 1	a-$Si_{0.995}Ge_{0.005}$:H (Er)	$3.9\cdot10^{19}$	$3.6\cdot10^{21}$
Probe 2	a-$Si_{0.96}Ge_{0.04}$:H (Er)	$5.9\cdot10^{19}$	$5.4\cdot10^{21}$
Probe 3	a-$Si_{0.935}Ge_{0.065}$:H (Er)	$6.7\cdot10^{19}$	$1.1\cdot10^{21}$
Probe 4	a-$Si_{0.91}Ge_{0.09}$:H (Er)	$6.3\cdot10^{19}$	$3.3\cdot10^{21}$

Tabelle 6 Zusammensetzung der erbiumdotierten Silizium-Germanium Legierungen.

Wie erwartet nimmt die thermische Tilgung der Erbiumlumineszenz mit zunehmendem Germaniumgehalt und somit abnehmender Bandlücke zu. Die germaniumreichste Probe zeigt zwischen 77K und 300K einen Abfall der Intensität um fast zwei Größenordnungen (Abbildung 33). Gravierender ist, dass auch die Ausbeute selbst bei tiefen Temperaturen mit dem Ge Gehalt rasch abnimmt. Steigert man den Germaniumgehalt von 0.5% auf 9%, so reduziert sich die Emission des Er^{3+} bei 1.5µm um den Faktor 25. Dieser Effekt ist zu groß um ihn auf die doch eher geringen Unterschiede der Erbium Konzentration zurückzuführen. Ganz im Gegenteil sollte sogar der hohe Sauerstoffgehalt der Probe mit 9% Germanium die Emission von Erbium eher fördern. Die schnelle Abnahme der Erbiumemission muss wohl der zu geringen Energielücke zugeschrieben werden, die Elektron-Loch Paare schnell zu Energien relaxieren lässt, die für einen Energietransfer nicht mehr ausreichen.

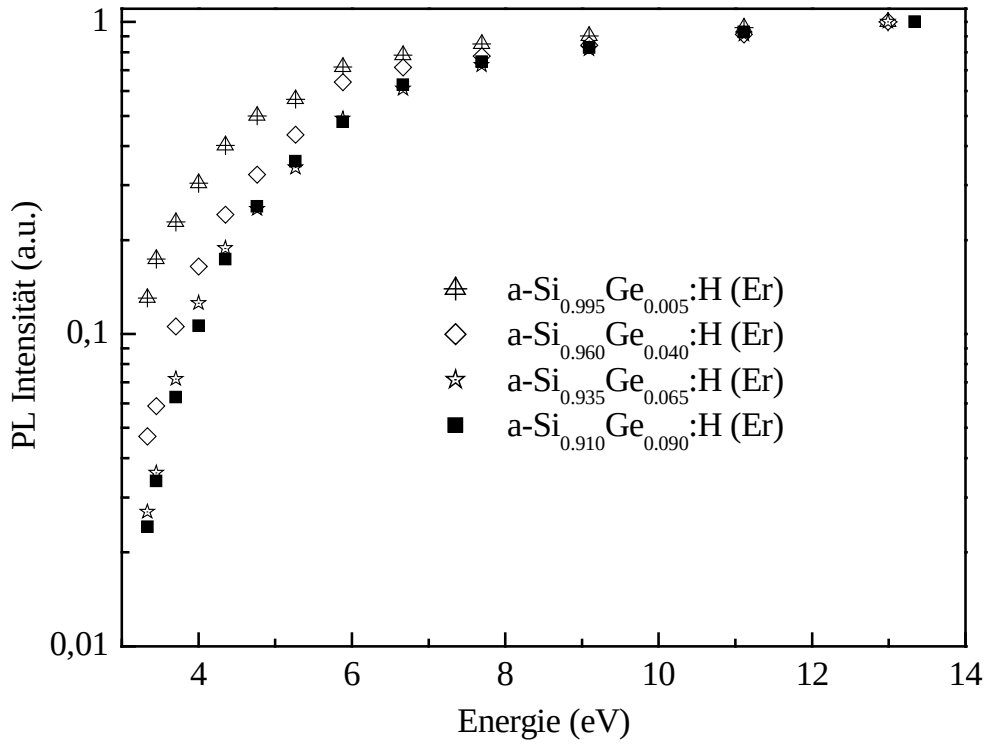

Abbildung 33 Temperaturabhängigkeit der Erbiumlumineszenz bei 1.5µm von a-$Si_{1-x}Ge_x$:H (Er) Legierungen.

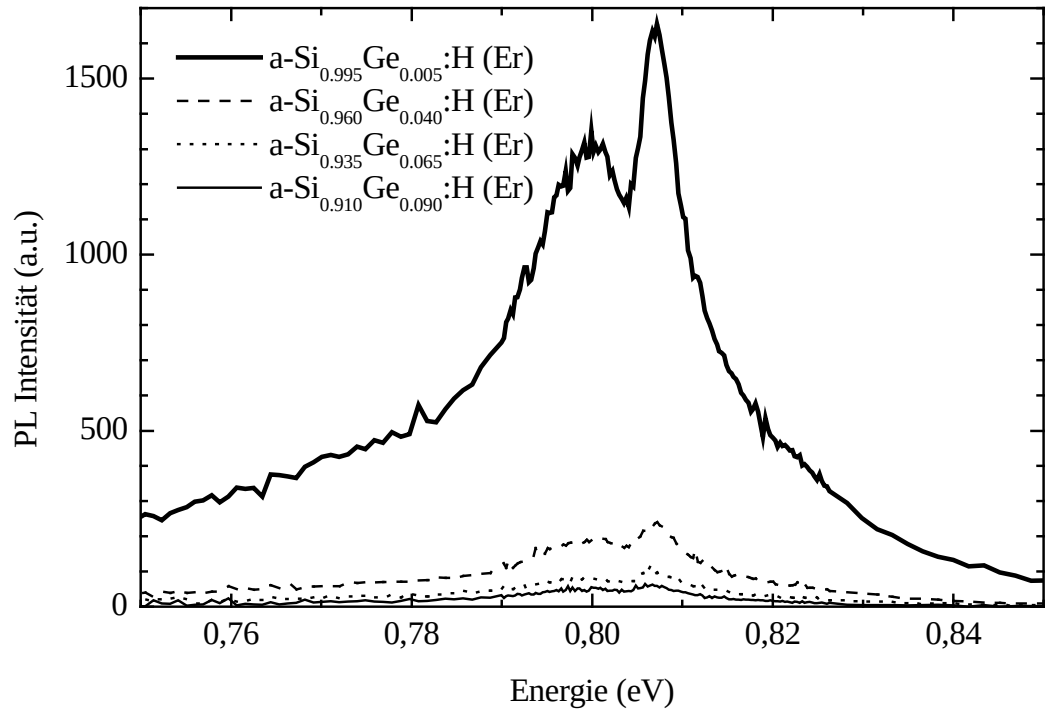

Abbildung 34 Er^{3+} Lumineszenzspektren verschiedener $Si_{1-x}Ge_x$:H Legierungen

3.3 Spinabhängige Messungen

3.3.1 ESR Messungen

Ziel der Elektronenspinresonanzmessungen ist herauszubekommen ob die a-Si:H (Er) Filme die selben g-Faktoren zeigen wie reine a-Si:H Filme, oder ob durch die Dotierung mit Erbium und Sauerstoff zusätzliche paramagnetische Zustände im Wirtsgitter geschaffen werden.
In undotiertem amorphen Silizium ist der einzige paramagnetische Zustand der D^0 Defektzustand, der einen g-Faktor von 2.0055 besitzt. Durch einen Vergleich mit Eichnormalen, wo Spindichte, g-Faktor und Linienform bekannt sind kann die Defektdichte bestimmt werden. Bei dotierten Proben liegen die meisten Defekte in geladenem Zustand vor, sind also nicht paramagnetisch und können auch nicht mit ESR detektiert werden. Dafür werden bei den dotierten Proben die ebenfalls paramagnetischen Elektronen bzw. Löcher in den Bandausläufern detektiert, deren g-Faktoren bei 2.0043 bzw. 2.011eV liegen (siehe z.B. [Street 1984b]).
Aus Dunkelleitfähigkeitsmessungen ergab sich eine Fermienergie von ca. 0.45eV unter der Leitungsbandkante für die MASD Proben und 0.62eV für die PECVD Proben. Alle Proben sind also leicht n-leitend. Das lässt erwarten, dass die Defekte hauptsächlich als D^- und D^0 vorliegen, wobei nur die D^0 Defekte zum ESR Signal beitragen können.
Wenn eine stärkere Erbium- Dotierung zu mehr D^0 Defekten führt, dann sollte die ESR Signalintensität bei den stark dotierten Proben am größten sein, falls aber in erster Linie D^- Defekte entstehen, sollte keine Abhängigkeit der Signalintensität von der Dotierung existieren.

Es wurden ESR Spektren von zwei verschiedenen MASD Proben gemessen. Beide Proben zeigen ein typisches ESR Spektrum mit einem Signal bei einem g-Faktor von 2.0055 und einer Halbwertsbreite von ca. 9G (siehe Abbildung 35).
Wie man am ESR Signal sehr gut erkennen kann, ist noch ein relativ schwaches Signal bei einem Magnetfeld von 3355G vorhanden. Das Anfitten mit zwei Lorentzlinien ergibt zusätzlich zum g-Faktor von 2.0055 einen g-Faktor von 2.003 der eine Halbwertsbreite von 9G besitzt.

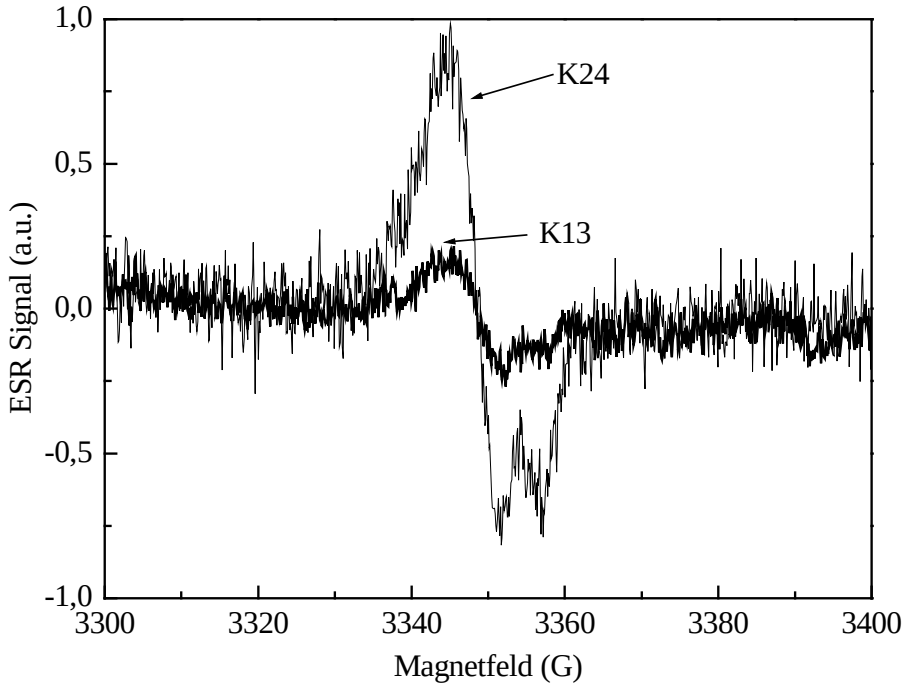

Abbildung 35 ESR Signal von zwei MASD Proben bei T:300K

Daraufhin wurde von der Probe mit dem stärkeren ESR Signal ein temperaturabhängiges Spektrum aufgenommen. Hier zeigt sich, dass der zusätzliche Peak erst bei Temperaturen von ca. 100K zu erkennen ist und mit zunehmender Temperatur immer stärker wird (siehe Abbildung 36). Der g-Faktor von 2.0055 kann eindeutig dem D^0 Defekt zugeordnet werden und bei dem Signal bei dem g-Faktor von 2.003 könnte es sich um ein im Vergleich zu n-dotiertem a-Si:H leicht verschobenes Signal der Tailelektronen (g-Faktor: 2.0043) handeln.
Die breiten Ausläufer des Materials könnten durchaus zu einem thermisch aktivierten Elektronensignal führen. Die Messung bei tiefen Temperaturen zeigt, dass die Zustandsdichte 0.45eV unterhalb der Leitungsbandkante (0.45eV= Lage des Ferminiveaus) zu gering ist um noch zu einem messbaren Elektronensignal zu führen.
Viel wahrscheinlicher ist es aber, dass es sich hier um einen kohlenstoffhaltigen Defekt handelt, der einen g-Faktor von 2.003 zeigt (siehe z.B. [Shimizu 1980]). Diese Defekte werden erst bei höheren Temperaturen sichtbar.

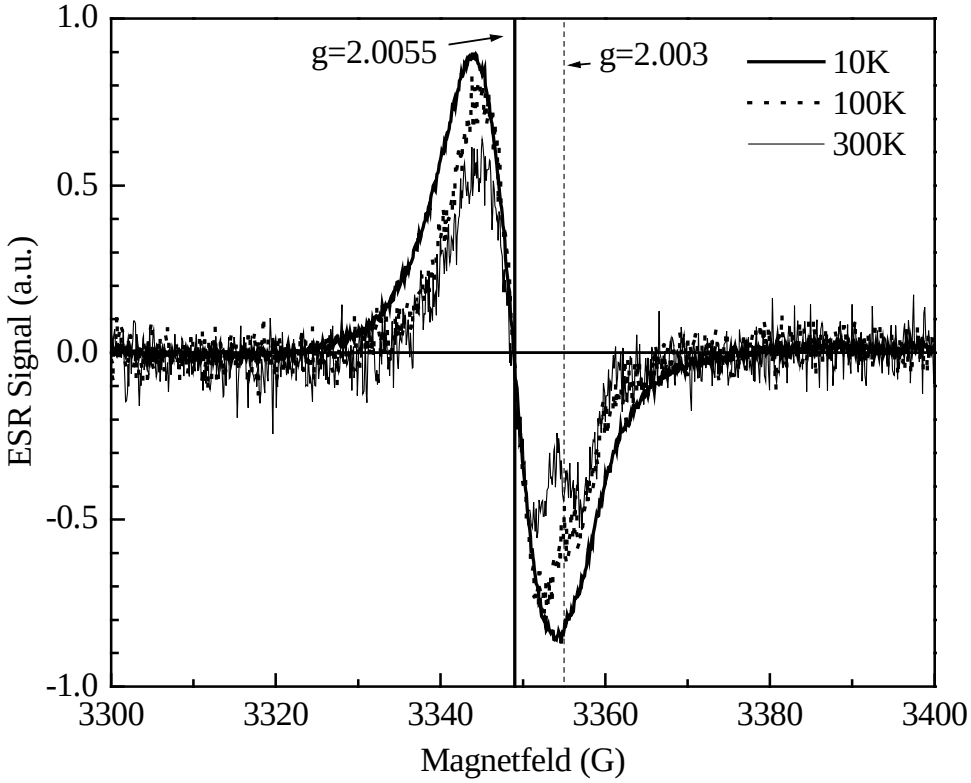

Abbildung 36 Temperaturabhängigkeit des ESR Signals

Ein Vergleich der ESR Intensität mit der PL Intensität ergibt, dass die Probe K24 sowohl bei ESR- als auch bei PL Intensität um ca. einen Faktor fünf stärkere Signale zeigt.

Die ESR Messungen an MASD Filmen von Timoshenko ergeben ein Signal, dessen g-Faktor zwischen 2.0046 und 2.0055 variiert [Timoshenko 2000]. Dabei zeigen Filme mit der stärksten Erbiumlumineszenz den niedrigsten g-Faktor und die stärkste Signalintensität. Die Verschiebung des g-Faktors wird von den Autoren auf den Einfluss von Sauerstoffatomen, die sich in der Nähe des Defektes befinden zurückgeführt. Die Autoren gehen davon aus, dass der Erbium-Sauerstoff Komplex für die Bildung des Defektes verantwortlich ist und sich deshalb auch in räumlicher Nähe dieses Defektes befindet. Wenn man diese Vorstellung teilt ist es sehr gut möglich die Verschiebung des g-Faktors auf den Einfluss der Sauerstoffatome zurückzuführen. Eine alternative Erklärung wäre eine zunehmende Beteiligung von Tailelektronen. Dies würde auch die beobachtete Verbreiterung des Signals erklären. Bei einer Mikrowellenfrequenz von ca. 9GHz beträgt der Abstand der beiden Linien bei dem Magnetfeld von ca. 3500G nur ca. 2G. Aufgrund der Halbwertsbreite von ca. 8-10G sind die Linien nicht mehr auflösbar, sondern nur noch als eine Linie detektierbar.

Es zeigt sich also, dass die a-Si:H (Er) Proben im wesentlichen dieselben g-Faktoren zeigen wie die reinen bzw. dotierten a-Si:H Filme. Die genauen Wechselbeziehungen von Erbium, Sauerstoff und Defekten bleiben unklar, da sich auch die intrinsischen Eigenschaften wie die Fermienergie und die Ausläufersteigungen ändern.

3.3.2 ODMR Messungen

Bei der optisch detektierten magnetischen Resonanz (ODMR) wird die Änderung der Er^{3+} Lumineszenz bei Mikrowellenresonanz gemessen. Alle spinabhängigen Prozesse, die Einfluss auf die Lumineszenz zeigen werden mit dieser Methode sichtbar gemacht. Dabei können die induzierten Spin-Umklapp Prozesse sowohl die Rekombination als auch den Transport in den Bandausläufern beeinflussen.
Die ESR Messungen haben gezeigt, dass bei den untersuchten Proben sowohl die paramagnetischen D^0 Defekte als auch paramagnetische Tailzustände vorhanden sind. Aus der Lage der Fermienergie von ca. 0.45eV unter der Leitungsbandkante für die MASD Proben kann man schließen, dass auch einige D^- Defekte in den Probe existierten. Hinzu kommt, dass durch die Laseranregung zumindest ein Teil der Defekte umgeladen wird. Ein Elektron eines D^- Defektes wird ins Leitungsband angeregt, und somit wird der Defekt zu einem D^0 umgeladen. Diese Tatsache wird bei LESR Messungen an dotiertem a-Si:H ausgenutzt um die Defektdichte dieser Proben zu bestimmen, weil bei ESR nur die paramagnetischen D^0 Defekte beobachtet werden können. Für den D^0 Defekt besteht die Möglichkeit sowohl durch Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in ein D^- umgeladen zu werden, als auch durch den Einfang eines Lochs in ein D^+. LESR Messungen an undotiertem a-Si:H zeigen deshalb sowohl eine Elektronenlinie, als auch eine Löcherlinie [Liedtke 1991].

Durch die Austauschkopplung werden im a-Si:H nicht zwei ODMR Signale bei der Elektronen- (g-Faktor:2.0043) und Lochresonanz (g-Faktor:2.011) beobachtet, sondern eine Verstärkungsresonanz, die sich ziemlich genau zwischen diesen beiden Linien befindet (g-Faktor:2.008 siehe z.B. [Street 1982], [Boulitrop 1983]). Des weiteren wird ein Tilgungssignal bei g = 2.005 beobachtet, welches einem strahlungslosen Einfang eines Elektrons (g-Faktor: 2.0043) in einem Defekt (g-Faktor: 2.0055) zugeordnet wird. Bei defektreichen Proben wird nur das Tilgungssignal beobachtet.

Für den Einfang von Elektronen und Löchern an dangling bonds gibt es folgende vier Möglichkeiten:

a) $e^- + D^+ \overset{schnell}{\rightarrow} D^0$

b) $e^- + D^0 \overset{langsam}{\rightarrow} D^-$

c) $h^+ + D^0 \overset{langsam}{\rightarrow} D^+$

d) $h^+ + D^- \overset{schnell}{\rightarrow} D^0$

Dabei sind die Prozesse a) und d) schneller wegen der Coulomb Wechselwirkung der unterschiedlich geladenen Einfangpartner. Dies führt dazu, dass D^0 Defekte bei Beleuchtung eher erzeugt werden als D^- und D^+ Defekte. Die Prozesse a + c und b + d führen zur Rekombination. Die Prozesse b und d erzeugen bzw. vernichten D^- und ändern daher die Verteilung der Singletzustände (S) mit antiparallelen Spins und Tripletzustände (T) mit parallelem Spin. Auch das Einstrahlen der Mikrowelle greift in die Verteilung ein, indem sie den Spin eines Ladungsträgers (Elektron, Loch, oder Defekt) umklappt, also Singlets und Triplets ineinander überführt.
Der Einfluss der Mikrowelle auf die Rekombination ist abhängig von dem Verhältnis der Spin-Gitter Relaxationszeit und der Lebensdauer der optisch angeregten Ladungsträger. Die Spin-Gitter Relaxationszeit wurde mit Hilfe von ESR Sättigungsmessungen bestimmt [Stutzmann 1983]. Bei 10K beträgt sie zwischen 10 und 100ms und ist somit langsamer als die strahlende Lebensdauer. Frequenzaufgelöste Lumineszenz zeigt eine Verteilung der Lebensdauern mit einem Maximum bei 0.1-1ms bei einer Temperatur von 10K und einer Anregungsdichte von $60 mW \cdot cm^{-2}$ [Bort 1989]. Auf jeden Fall ist bei 10K die Lebensdauer kleiner als die Spin Gitter Relaxationszeit. Beiden Teilchen kann somit ein definierter Spinzustand zugeordnet werden.

1. Nach der optischen Anregung existieren nur Singletzustände, mit Löchern im Valenzband, die durch die Anregung von Elektronen ins Leitungsband entstanden sind.
2. Die darauf folgende Relaxation der Ladungsträger mit anschließender Diffusion sorgt dafür, dass sich die aus einem Anregungsprozess entstandenen Elektronen Loch Paare gleichverteilt als Singlet und als Tripletzustände vorliegen.
3. Die Interband Rekombination kann nur aus Singletzuständen entstehen. Für jedes Ladungsträgerpaar gibt es 2J+1 Zustände, wobei gilt: T: J=1, S: J=0. Bei

Gleichverteilung existierten folglich dreimal so viele Triplets wie Singlets; deshalb können auch nur ein Viertel der Elektronen Loch Paare rekombinieren. Die Mikrowelle klappt nun einen der Spins um, überführt also Singlets und Triplets ineinander. Die Mikrowelle führt also in diesem Fall zu einem Anstieg der Rekombination. Ob die strahlende oder die nichtstrahlende Rekombination gefördert wird liegt daran, ob es sich bei den Triplets um ein Elektronen-Loch Paar handelt oder ein Elektron/Loch-Defekt Paar.

Auf den Einfang von Elektronen in D^+ Defekte hat die Mikrowelle keinen Einfluss, weil das Elektron mit dem passenden Loch im D^+ Defekt rekombinieren kann. Das gleiche gilt für den Einfang von Löchern in D^- Defekte. Hier kann sich das Loch das Elektron mit dem passenden Spin aussuchen. Nur für die Rekombination von Elektronen/Löchern mit D^0 Defekten spielt die Mikrowelle eine Rolle. Hier gilt dasselbe wie für die Interband Rekombination von Elektronen-Loch Paaren:

1. Rekombination ist nur aus Singletzuständen möglich
2. Bei Gleichverteilung gilt $p(T) = 3p(S)$
3. Die Mikrowelle überführt Singlets und Triplets ineinander.

Auch hier wird die Rekombination durch Einstrahlung der Mikrowelle verstärkt. Da im a-Si:H die Defekte hauptsächlich als nichtstrahlende Rekombinationskanäle wirken, wird hier vor allem die nichtstrahlende Rekombination verstärkt. Es wird also ein Tilgungssignal beobachtet. Im Prinzip müsste auch eine Verstärkung der strahlenden Defektlumineszenz beobachtet werden.
Durch die hohen Anregungsdichten bei ODMR kann man davon ausgehen, dass die Rekombination der distant-pair Kinetik folgt (Anregungsdichte$>5\cdot10^{21}cm^{-3}s^{-1}$), was bedeutet, dass die Rekombinationspartner nicht aus demselben Anregungsprozess stammen. Das heißt, dass die vier möglichen Elektronen-Loch Spinpaare, bzw. Elektronen/Loch-Defekt Spinpaare gleichbesetzt sind (siehe Abbildung 37).

Durch die Auswahlregeln wird festgelegt, dass für einen Übergang jeweils ein Spin umgeklappt wird. Unter der Vorraussetzung, dass nur die Paare, die sich in antiparallelen Zuständen befinden, strahlend rekombinieren können, erfolgt die Rekombination aus den mittleren Niveaus.

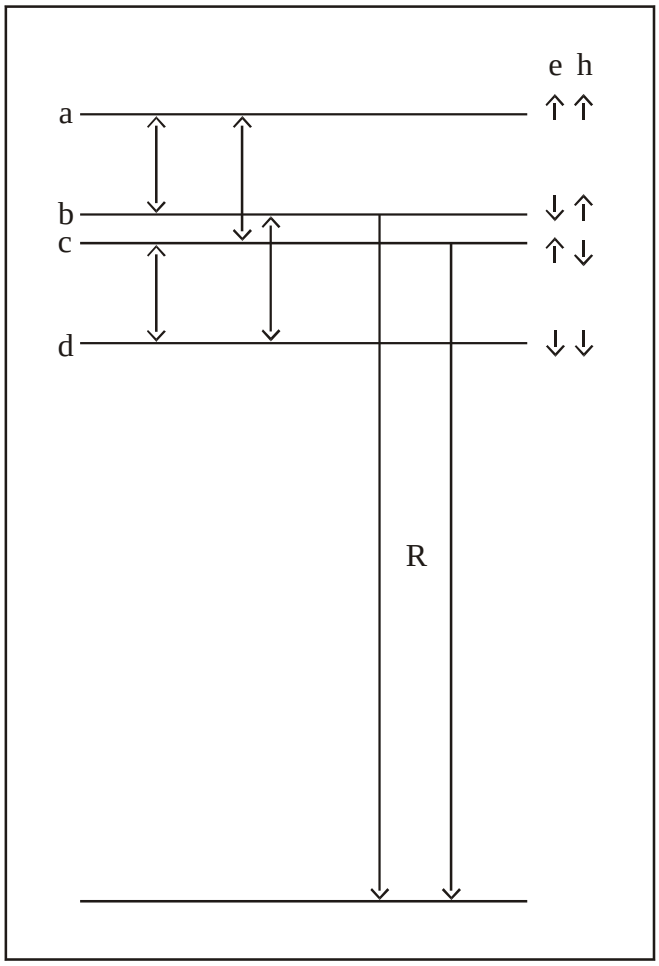

Abbildung 37 qualitative Aufspaltung der Energieniveaus von Elektronen-Loch Paaren im Magnetfeld, ohne Austauschwechselwirkung

Eine wichtige Voraussetzung war, dass Singlets und Triplets nach der Relaxation zufällig verteilt sind. Nötig ist aber nur, dass mehr Triplets als Singlets vorhanden sind. Dies ist aber stark von der Anregungsleistung abhängig. Bei sehr niedrigen Anregungsleistungen rekombinieren nur die Ladungsträger, die aus demselben Anregungsprozess entstanden sind. Diese liegen dann als Singlets vor, wenn man davon ausgeht, dass der Spin der Ladungsträger während der Thermalisation erhalten bleibt. In diesem Fall sollte die Einstrahlung der Mikrowelle zu einer Verringerung der Rekombination führen. Bei einer Anregungsdichte, die zu gleich vielen Singlets und Triplets führt, sollte die Mirowelle keinen Einfluss auf die Rekombination haben.

Ob die Erbiumlumineszenz verstärkt oder getilgt wird ist vom Anregungsmechanismus abhängig. Für die untersuchten MASD Proben gilt, dass sie alle eine hohe Defektdichte zeigen. Eine Anregung der Erbiumlumineszenz, die aus einem noch nicht näher erklärten

Energieübertrag der Anregungsenergie von Ladungsträger-Defekt Paaren entsteht, kann durch Spinumklappprozesse sowohl getilgt als auch verstärkt werden.
Wenn man davon ausgeht, dass nach Anregung und Thermalisation mehr Triplets als Singlets existieren, wird wie oben angeführt die nichtstrahlende Rekombination und die strahlende Defektlumineszenz verstärkt. Unabhängig davon wie die Anregungsenergie vom Wirt zum Erbium gelangt sollte die Erbiumlumineszenz ebenso verstärkt werden. Falls vor Einschalten der Mikrowelle mehr Singlets existieren, müsste man ein Tilgungssignal beobachten.

Auch wenn die Anregung des Er^{3+} aus Energieübertrag von Anregungsenergie in Elektronen-Loch Paaren in den Bandausläufern geschieht, wird die Erbiumlumineszenz parallel zur strahlenden Band-Band Rekombination verstärkt bzw. geschwächt. Dies legt nahe, dass die Mikrowelle die gleiche Auswirkung (Verstärkung oder Tilgung) auf Erbium- und strahlende Wirtslumineszenz zeigt.

Bis jetzt wurde der Einfluss der Mikrowelle auf den Transport der Ladungsträger vernachlässigt. Durch die Mikrowelleneinstrahlung wird der Transport schneller, weil die Ladungsträger immer passende Zustände vorfinden und kann somit zu einer Veränderung der Rekombination (spinabhängiges hopping) führen. Für die Interband Rekombination ist eine Verbesserung der Transporteigenschaften ungünstig, weil dann die Ladungsträger (Elektronen und Löcher) sich schneller in der Nähe eines Defektes befinden und somit mit größerer Wahrscheinlichkeit nichtstrahlend rekombinieren.

Zu den eigenen Messungen:
Die hier untersuchte MASD Probe zeigt eine im Vergleich zu guten a-Si:H schwache intrinsische Lumineszenz und eine gute Erbium PL (siehe Abbildung 38).

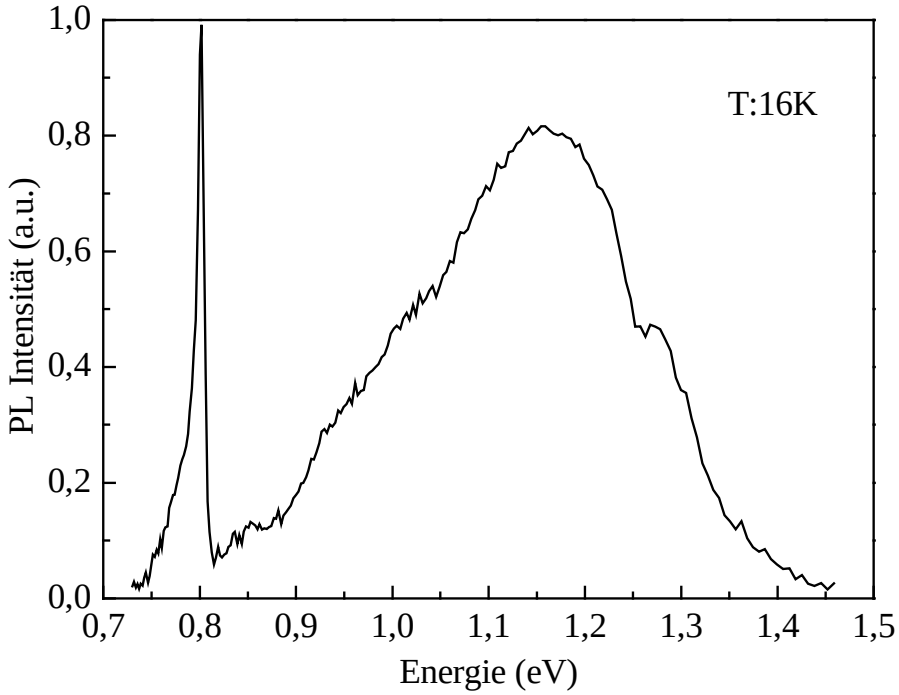

Abbildung 38 PL Spektrum MASD Probe K24

Um sicher zu gehen dass die ODMR von Erbium und nicht die von Silizium gemessen werden wurden zunächst spektral abhängige ODMR Spektren aufgenommen. Für die spektral aufgelösten Messungen wurde ein 0.2m Monochromator verwendet, dessen Spalte offen waren um möglichst viel Lichtintensität einzufangen. Dies entsprach einer Auflösung von ca. 40nm. Zuerst wurden ODMR Spektren bei 1545nm (Maximum der Erbiumlumineszenz) und 1200nm (fallende Flanke der intrinsischen PL) aufgenommen. Die Anregungsleistung war 200mW, weil bei niedrigeren Anregungsintensitäten keine Signale beobachtet werden konnten. Beide ODMR Spektren waren im Rahmen der Messgenauigkeit identisch (siehe Abbildung 39). Daraufhin wurde bei einem konstanten Magnetfeld von 3374G (im Maximum des Spektrums siehe Abbildung 39) die Wellenlänge durchgefahren und ein spektral abhängiges ODMR Signal aufgenommen. Ein Vergleich dieses Spektrums mit dem PL Signal der Probe zeigt, dass beide einen, im Rahmen der Messgenauigkeit, identischen Verlauf haben (siehe Abbildung 40).

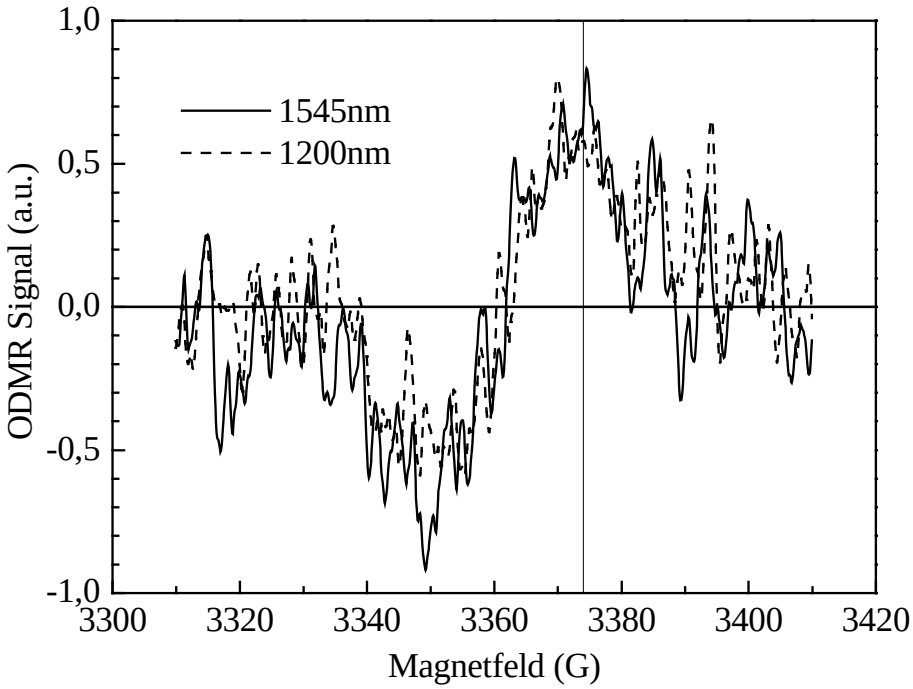

Abbildung 39 ODMR bei zwei Wellenlängen

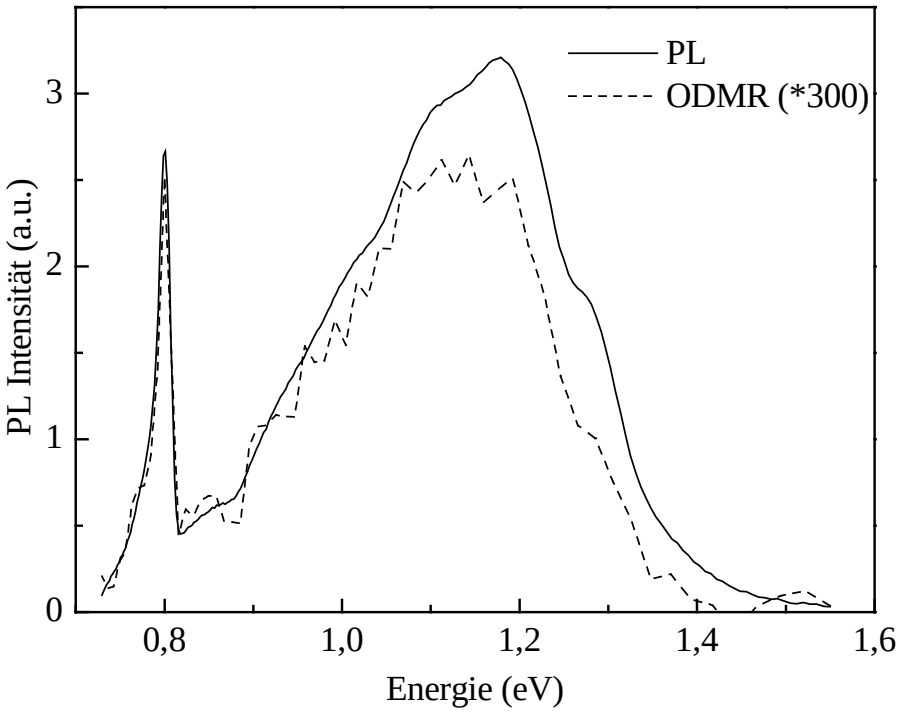

Abbildung 40 Vergleich spektral aufgelöste ODMR und PL Spektrum, Magnetfeld: 3374G

Die ODMR Spektren konnten für beide Wellenlängen mit denselben g-Faktoren angepasst werden wie die mit denselben Anregungsbedingungen durchgeführte integrale Messung (Tabelle 7 dritte Zeile).
Nachdem sichergestellt wurde, dass die ODMR Spektren von Silizium und Erbium identisch sind wurde wegen der stärkeren Signale integrierte ODMR Spektren aufgenommen.

Bei niedrigen Laserleistungen (20mW) konnten zwei Tilgungssignale bei g-Faktoren von 2.0160 ±0.0005 und 2.0105 ±0.0005 beobachtet werden (Halbwertsbreite beträgt 23G (±0.5G) bzw. 16G (±0.5G)). Diese Signale zeigen bei einer Frequenz von 800Hz und einer Temperaturerhöhung bis 100K, im Rahmen der Messgenauigkeit, keine Veränderung (Abbildung 41).

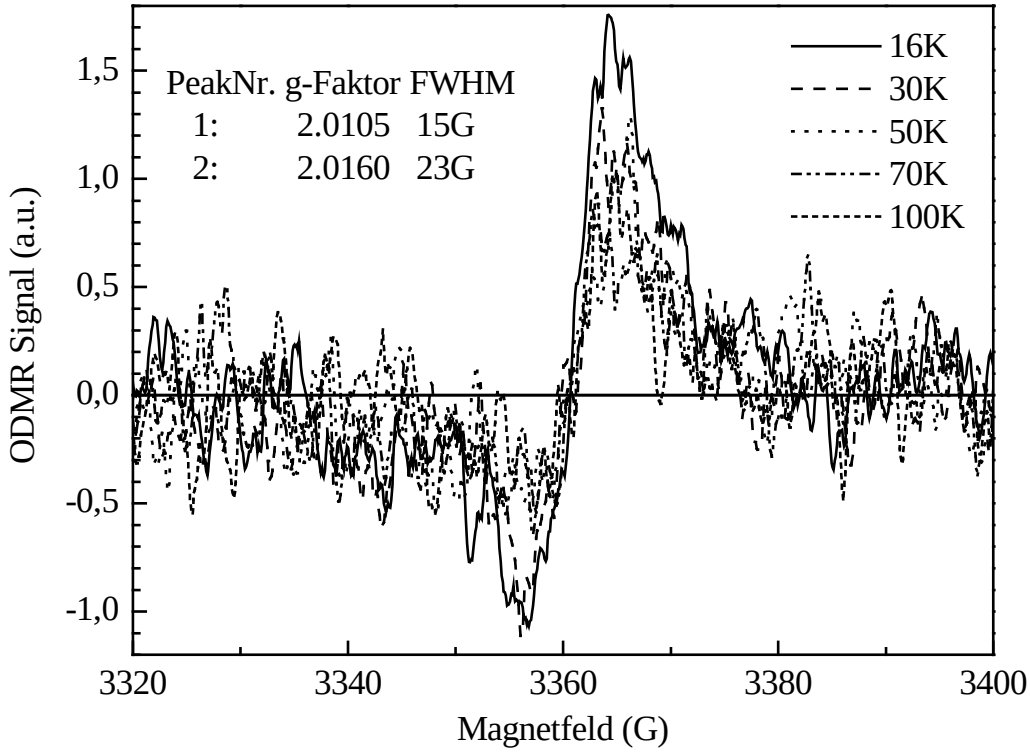

Abbildung 41 ODMR bei verschiedenen Temperaturen

Leistung	Peak Nr.	g-Faktor	FWHM	Vorzeichen	relative Intensitäten
20mW	1	2.0160	23G	Tilgungssignal	4.5
	2	2.0105	16G	Tilgungssignal	1
100mW	2	2.0105	13G	Tilgungssignal	0.8
	3	2.0057	23G	Verstärkungssignal	1
200mW	2	2.0105	13G	Tilgungssignal	0.25
	3	2.0057	23G	Verstärkungssignal	0.2
	4	2.0105	21G	Verstärkungssignal	1
800mW	4	2.0105	22G	Verstärkungssignal	1

Tabelle 7 ODMR Signale bei verschiedener Laserleistung; Genauigkeit g-Faktor: ±0.0005, FWHM: ±0.5G, Peaklagen siehe Abbildung 42

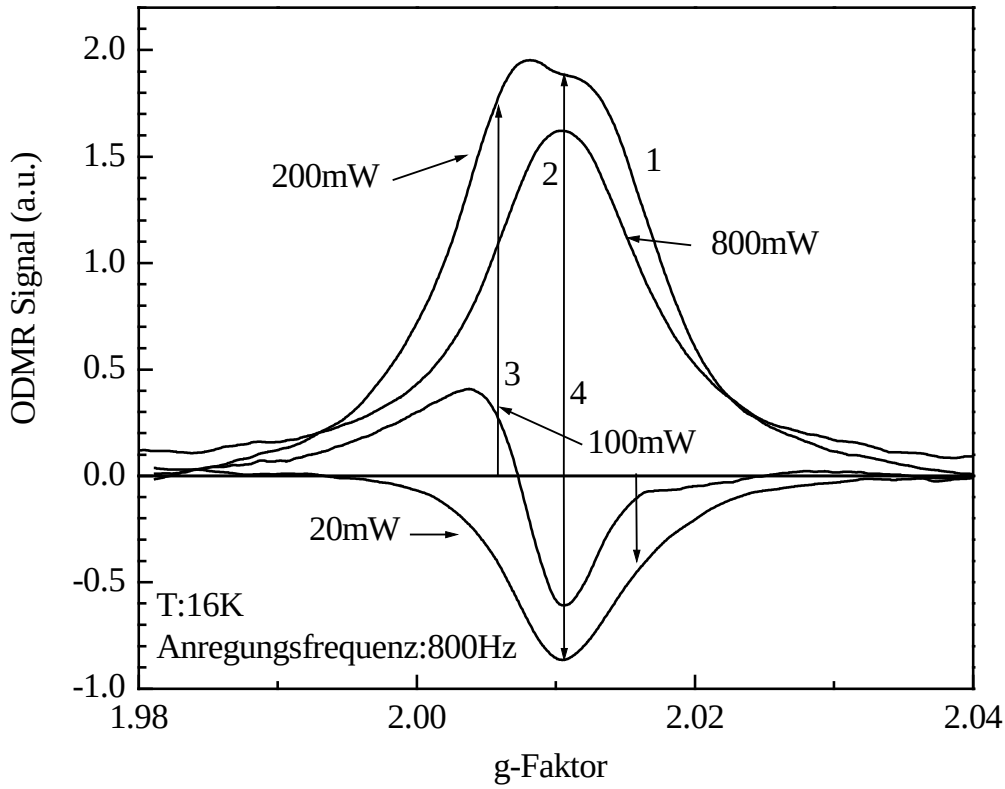

Abbildung 42 ODMR in Abhängigkeit von der Laserleistung. Anregungsfrequenz: 800Hz; Die Pfeile bezeichnen die Position der identifizierten Peaks (Tabelle 7).

Eine Erhöhung der Anregungsleistung bei gleichbleibender Anregungsfrequenz von 800Hz führt zu einer sehr starken Veränderung des ODMR Signals: Bei einer leichten Erhöhung der Anregungsleistung verschwindet das Signal bei dem g-Faktor von 2.016 und ein Verstärkungssignal bei einem g-Faktor von 2.0057 wird sichtbar. Ein weiterer Anstieg der Anregungsintensität führt zu einem zusätzlichen Verstärkungssignal bei einem g-Faktor von 2.0105, also beim selben g-Faktor wo immer noch das, im Vergleich dazu relativ schwache, Tilgungssignal sichtbar ist. Noch höhere Anregungsleistungen führen schließlich dazu, dass nur noch das Verstärkungssignal bei einem g-Faktor von 2.0105 sichtbar ist (siehe Abbildung 42 und Tabelle 7).

Eine weitere Messung, wo bei maximaler Laserleistung von 800mW und einer Anregungsfrequenz von 800Hz die Mikrowellenleistung verändert wurde, ergab, dass der g-Faktor des Verstärkungssignals unabhängig von der Mikrowellenleistung ist (g = 2.0105 Abbildung 43). Eine zu hohe Mikrowellenleistung führt zu einer Verbreiterung der Resonanz.

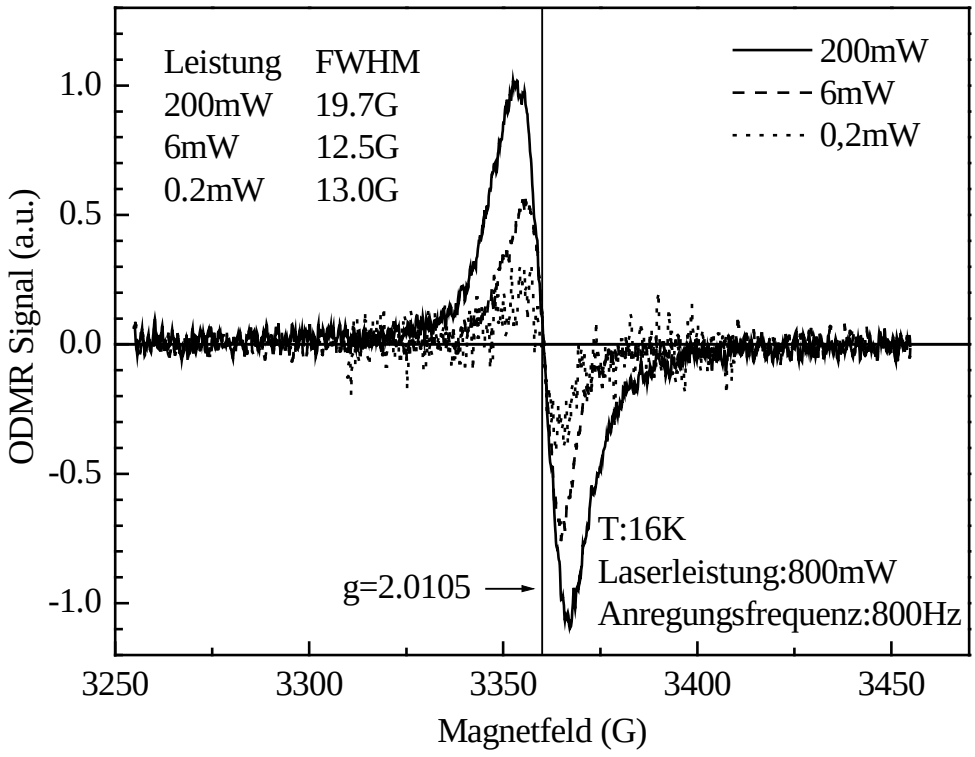

Abbildung 43 ODMR Signal in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung; g-Faktor: 2.0105, Laserleistung: 800mW, Anregungsfrequenz: 800Hz.

Eine Messung bei einer Laserleistung von 800mW und zwei verschiedenen Modulationsfrequenzen (800Hz und 33Hz), wo sowohl der Anteil des Signals, der der Anregung in Phase folgen kann, als auch der um 90° phasenverschobene Anteil gemessen wurde, zeigte weder neue Resonanzen, noch eine Veränderung der Resonanz bei einem g-Faktor von 2.0105 (siehe Abbildung 44). Bei der Modulationsfrequenz von 33Hz konnte im Quadraturspektrum (90°) kein Signal gefunden werden.

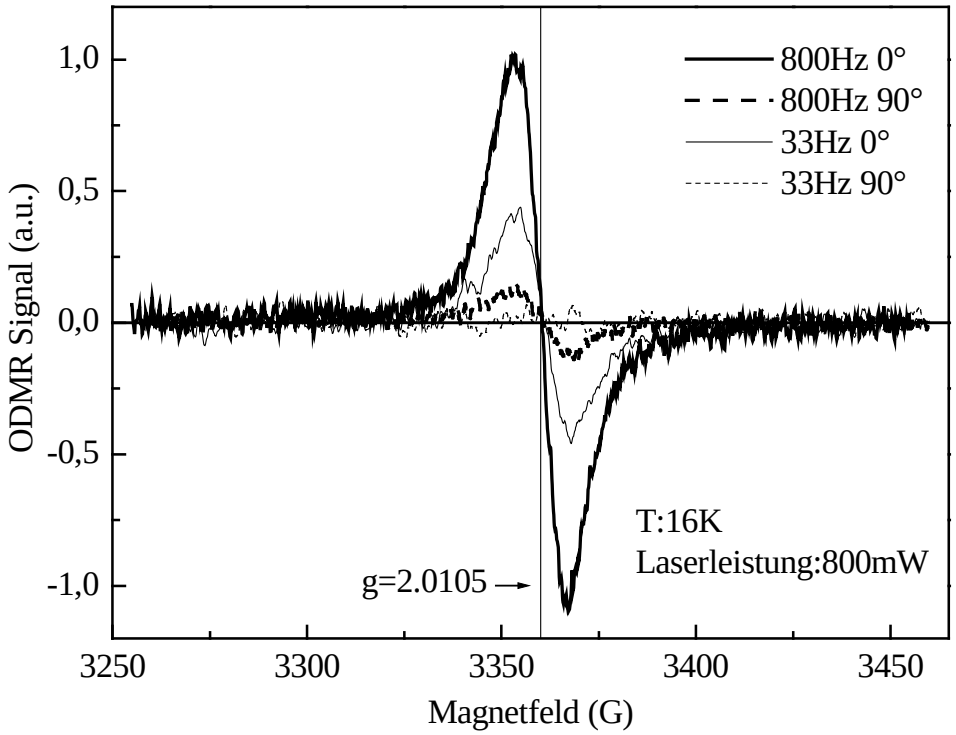

Abbildung 44 ODMR Signal bei zwei Modulationsfrequenzen inklusive Quadratursignal

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass das ODMR Signal von vielen verschiedenen Parametern wie z.B. der Temperatur, der Anregungsfrequenz, der Mikrowellen- und der Laserleistung abhängt. Da im Rahmen dieser Arbeit keine systematischen Messungen durchgeführt wurden, können nicht alle Ergebnisse erklärt werden.

Für defektreiche a-Si:H Filme stellt die Tilgungsresonanz bei g = 2.005 das dominierende Signal dar. Diese Resonanz tritt je nach Anregungsbedingungen als Tilgungs- oder Verstärkungsresonanz auf. Die Lage der Resonanz entspricht relativ gut der aus ESR

Messungen an a-Si:H bekannten Löcherresonanz. Falls es sich hier um ein austauschgekoppeltes Signal zwischen D^0 Defekt und Loch handelt, sollte die Lage bei einem g-Faktor von ca. 2.0085 liegen. Ohne Austauschkopplung müsste noch ein Signal bei 2.0055 beobachtet werden. Andererseits hat Liedtke bei ODMR an erbiumfreiem a-Si:H das Tilgungssignal bei g = 2.0045 gesehen, was fast identisch mit dem g-Faktor der Elektronenlinie ist (2.0043). Eine Erklärung für diese Lage wurde dort nicht gegeben [Liedtke 1991]. Das bei niedrigen Anregungsleistungen beobachtete Tilgungssignal könnte also das Äquivalent zur Tilgungsresonanz bei g = 2.005 im a-Si:H sein, nur dass es sich bei den erbiumhaltigen Filmen um ein Loch-Defekt Signal handelt und im a-Si:H um ein Elektronen-Defekt Signal.

Dies zeigt, dass die Löcher einen spürbaren Einfluss auf die Rekombination haben. Der spektrale Verlauf von ODMR und PL zeigt, dass beide auf dieselbe Weise von der Mikrowelle abhängen. Die Spektren lassen keine Hinweise auf erbiumartige Zustände im Silizium erkennen, vielmehr wird die Erbiumlumineszenz vom Transport und der Rekombination von Elektronen und Löchern im a-Si:H Wirt bestimmt.

3.4 Dotierung

In a-Si:H ist es möglich durch Dotierung mit zwei Elementen, wo das eine zu p- Dotierung und das andere zu n- Dotierung führt kompensiertes a-Si:H herzustellen. PDS Messungen an kompensiertem a-Si:H haben gezeigt, dass das Material zum einen eine breitere Urbachkante hat als das undotierte oder p/n-dotierte a-Si:H und zum anderen eine wesentlich geringere Defektdichte als das p/n-dotierte Silizium (siehe Abbildung 45).

Da die Urbachkante durch das Valenzband dominiert ist, zeigt deren Verbreiterung in erster Linie die Verbreiterung des Valenzbandes. Messungen der Elektronen Driftbeweglichkeit durch time of flight Messungen zeigen einen starken Abfall dieser Beweglichkeit mit zunehmender Dotierung, was auf eine Verbreiterung des Leitungsbandes schließen lässt. ESR Messungen zeigen eine ähnlich niedrige dangling bond Dichte wie beim undotierten Material ($4 \cdot 10^{15} cm^{-3}$), und auch LESR Messungen zeigen nur eine sehr geringe Anzahl an Defekten [Street 1991].

Durch das Kompensieren wird also die Defektdichte geringer und stattdessen entstehen Zustände in den Ausläufern von Valenz- und Leitungsband. Die Fermienergie wandert in die Mitte des Bandes, was dazu führt, dass die Defekte in erster Linie als D^0 Defekte vorliegen.

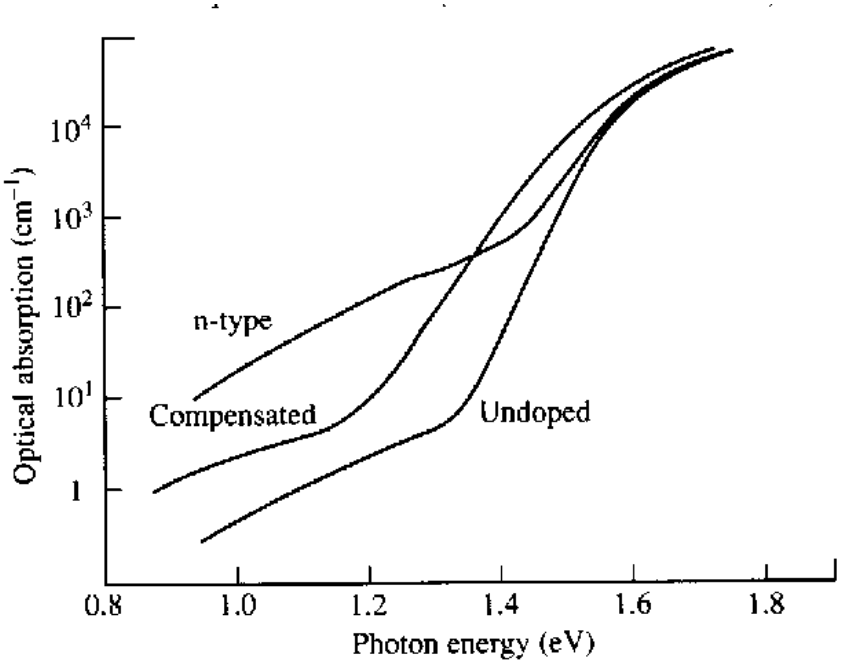

Abbildung 45 optische Absorption von dotiertem, undotierten und kompensiertem a-Si:H, aus [Jackson 1982]

Dunkelleitfähigkeitsmessungen zeigen, dass sich das Ferminiveau in Erbium dotiertem a-Si:H bei Raumtemperatur oberhalb der Bandmitte befindet. Es ergeben sich folgende Werte für E_F:

MASD Proben: $E_F \approx 0.45eV$

PECVD Proben: $E_F \approx 0.62eV$ bezüglich der Beweglichkeitskante des Leitungsbandes.

Es zeigt sich also, dass die Erbiumdotierung zu einer leichten n-Dotierung führt. Ziel dieser Messungen ist also durch zusätzliche Dotierung mit Bor sowohl die Anzahl als auch den Ladungszustand der Defekte zu verändern um deren Einfluss auf die Erbiumlumineszenz zu untersuchen.

Die Borkonzentration wurde von 10ppm bis 1000ppm B_2H_6 verändert bei gleichbleibender Erbium- und Sauerstoffkonzentration (c[Er]: $2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$, c[O]: $1 \cdot 10^{20} cm^{-3}$).

Zunächst soll mit Hilfe des PDS Spektrums die Defektdichte und die Urbachenergie ermittelt werden. Die Spektren zeigen, dass sich der Urbachausläufer erst bei einer Borkonzentration von 1000ppm signifikant verändert, während sich die Defektdichte doch sehr deutlich ändert (siehe Abbildung 46). Die Defektdichte nimmt bis zu einer Borkkonzentration von 100-300ppm kontinuierlich ab um danach sehr deutlich anzusteigen.

In Tabelle 8 sind die Werte für die Urbachenergie (E_U), die Bandlücke (E_{03}) und die Defektdichte für die verschiedenen bordotierten Proben angegeben.

B_2H_6 [ppm]	**E_{03} [eV]**	**E_U [meV]**	**Defektdichte [cm^{-3}]**
10	1.70	54	$2.5 \cdot 10^{17}$
30	1.69	56	$1.2 \cdot 10^{17}$
100	1.68	58	$8 \cdot 10^{16}$
300	1.70	62	$7 \cdot 10^{16}$
500	1.72	65	$4.0 \cdot 10^{17}$
1000	1.70	96	$1.0 \cdot 10^{18}$

Tabelle 8 Defektdichte, Urbachenergie und Bandlücke verschiedener bordotierter a-Si:H (Er) Proben

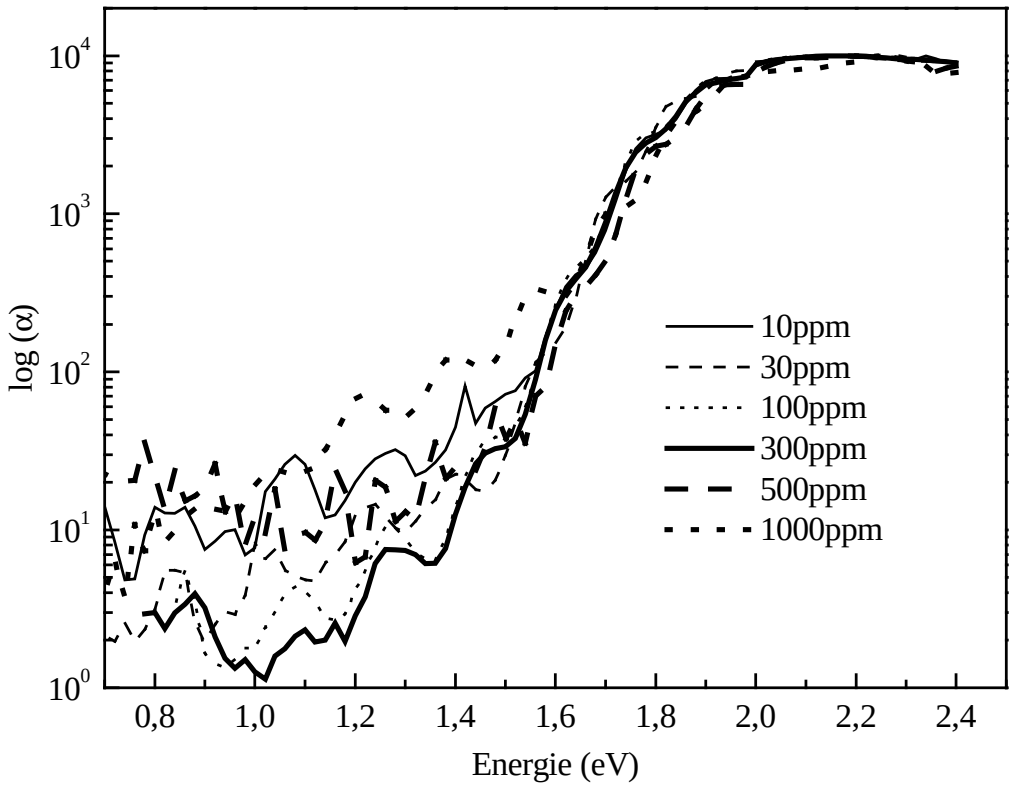

Abbildung 46 PDS Spektren bordotierter a-Si:H (Er) Proben

Die Werte zeigen, dass die Bandlücke konstant bleibt, während die Urbachenergie zunächst leicht und dann sehr deutlich ansteigt. Die Defektdichte durchläuft bei einem Borgehalt von 300ppm ein Minimum. Dieses Ergebnis stimmt also mit den Berichten überein, dass die Bordotierung zu einer Verringerung der Defektdichte führt und zu einer Verbreiterung der Bandausläufer [Jackson 1982]. Die gewünschte Kompensierung scheint also bei einem Borgehalt von 100-300ppm stattgefunden zu haben. Bei einer höheren Borkonzentration werden die Proben dann p-leitend. Ein genauer Vergleich der gemessenen Absorptionsspektren mit denen für kompensiertes a-Si:H aus der Literatur (siehe Abbildung 45) zeigt allerdings deutliche Unterschiede auf: Während in der Literatur bei Kompensierung deutlich flachere Tails und eine deutlich kleinere Bandlücke beobachtet werden ist bei den hier gemessenen Spektren nur eine sehr geringe Veränderung der Tails und keinerlei Veränderung der Bandlücke E_{03} zu sehen.

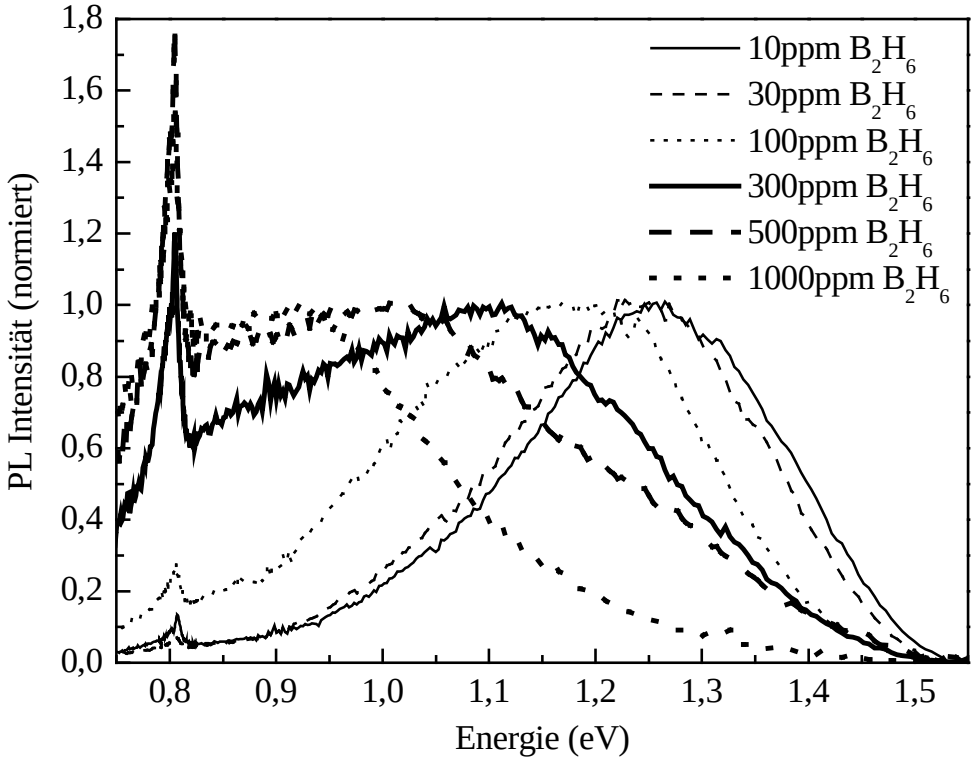

Abbildung 47 Lumineszenzspektren an bordotierten a-Si:H(Er) Proben bei T:77K, normiert auf die Höhe der maximalen Siliziumlumineszenz

Abbildung 47 zeigt Lumineszenzspektren normiert auf die Peakhöhe der Eigenlumineszenz des Siliziums. Diese verschiebt sich von 1.29eV ohne Bordotierung nach 0.95eV mit 1000ppm Bor. Ein Blick auf die Halbwertsbreiten und die Unsymmetrie der Spektren zeigt eindeutig, dass zumindest die Spektren mit einem Borgehalt zwischen 100-500ppm nicht nur aus einer Lumineszenzlinie bestehen. Deshalb wurden versucht den Siliziumanteil der Lumineszenz mit zwei Gaußlinien anzupassen, eine für die intrinsische- und eine für die Defektlumineszenz. Die Anpassung zeigt, dass man alle Spektren recht gut durch zwei Gaußlinien ausdrücken kann (Abbildung 48).

Nur die Anpassungen für 100-500ppm B_2H_6 ergeben genaue Werte für intrinsische und Defektlumineszenz, die Extremwerte, also die Proben mit sehr viel oder sehr wenig B_2H_6, bestehen zu mehr als 90% aus Defekt- bzw. intrinsischer PL, weshalb der jeweils kleinere strahlende Rekombinationskanal nur sehr ungenau angefittet werden kann.

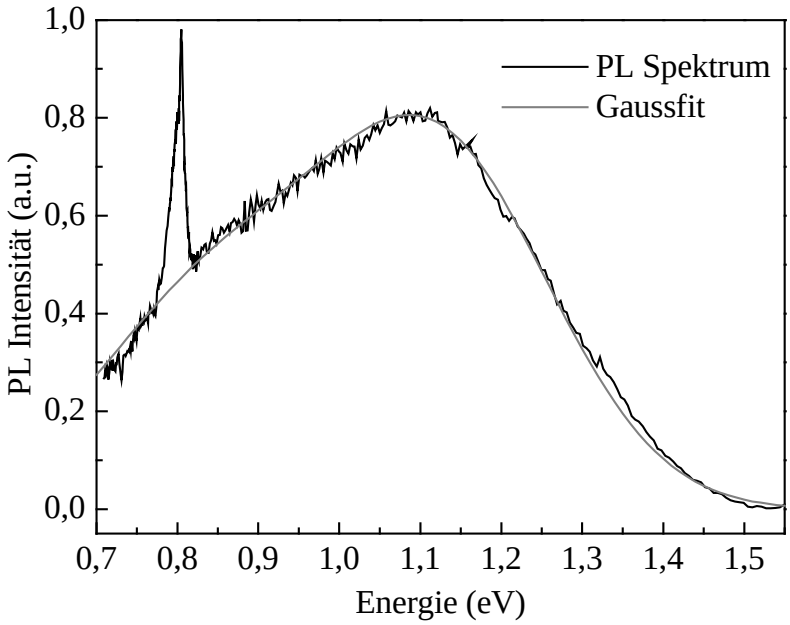

Abbildung 48 PL Spektrum und Anpassung mit zwei Gaußlinien, Probe mit 300ppm B_2H_6

Bis zu einer Konzentration von 300ppm B_2H_6 sinkt die energetische Lage der intrinsischen Lumineszenz von ca. 1.26eV bei undotierten a-Si:H (Er) Proben auf 1.14eV, um dann bei einer weiteren Erhöhung des Borgehaltes wieder auf den Wert von undotiertem a-Si:H anzusteigen (1.3eV). Im Dotierungsintervall von 10-300ppm B_2H_6 vergrößert sich die Halbwertsbreite dieser PL von 0.24 auf 0.28eV; bei noch größeren Borkonzentrationen fällt sie wieder leicht ab (0.26eV). Die Intensität der intrinsischen Lumineszenz nimmt mit ansteigendem Borgehalt um fast drei Größenordnungen ab (siehe Tabelle 9 und Tabelle 10).

B_2H_6 [ppm]	E_{Def}	$FWHM_{Def}$	E_{int}	$FWHM_{int}$	$I_{Defekt}/I_{intrinsisch}$
10	(0.92eV)	(0.31eV)	1.26eV	0.245eV	0.079
30	(0.92eV)	(0.31eV)	1.24eV	0.245eV	0.087
100	0.92eV	0.31eV	1.18eV	0.265eV	0.226
300	0.9eV	0.31eV	1.145eV	0.28eV	0.824
500	0.91eV	0.31eV	1.2eV	0.26eV	5.25
1000	0.9eV	0.31eV	(1.3eV)	(0.26eV)	25

Tabelle 9 Defektdichte, Urbachenergie und Bandlücke verschiedener bordotierter a-Si:H (Er) Filme bei T:77K.

B_2H_6 (ppm)	I_{Defekt} [a.u.]	$I_{intrinsisch}$ [a.u.]	I_{Erbium} [a.u.]
10	0.0947	1	0.0051
30	0.0684	0.8	0.0029
100	0.0526	0.2331	0.0025
300	0.0526	0.0639	0.0036
500	0.0677	0.0226	0.0039
1000	0.0564	0.0023	0.0026

Tabelle 10 Verteilung der integralen PL Intensität auf Defekt-, Band-Band- und Erbiumlumineszenz bei 77K. Die Werte sind normiert auf die Intrinsische PL der Probe mit 10ppm B_2H_6

Die Lage der Defektlumineszenz verändert sich von 10-300ppm B_2H_6 von 0.92 nach 0.9eV, und bleibt bei noch höheren Dotierungen bei 0.9eV. Die Halbwertsbreite (0.31eV) und die Intensität der Defektlumineszenz bleiben im gesamten Intervall im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Da die Intensität der intrinsischen PL um ca. drei Größenordnungen abnimmt, bedeutet das, dass die Defektlumineszenz bei hohen Borkonzentrationen die Emission der a-Si:H (Er,B) Filme bestimmt (Tabelle 9).

Die niederenergetische Verschiebung des PL Maximums der intrinsischen Lumineszenz nach 1.14eV, die hier bis zu einem Borgehalt von 300ppm beobachtet wird, ist auch bei kompensierten a-Si:H Proben bei einer Konzentration von 10^{-3} Diboran und Phosphin gesehen worden (die Verschiebung ging bis etwa 1eV siehe [Street 1991]). Dagegen hängt die Intensität der intrinsischen Lumineszenz bei p-, n- dotierten und kompensierten a-Si:H Filmen von der Defektdichte ab und nicht wie hier beobachtet von der Borkonzentration.

Messungen an bordotiertem a-Si:H ergeben für die Defektlumineszenz eine Halbwertsbreite von 0.36eV und eine energetische Lage von 0.95eV [Ulber 1995] bzw. für n-dotiertes a-Si:H eine energetische Lage von 0.85eV [Street 1984], während hier die Lage unabhängig von der Dotierung bei ca. 0.9eV liegt, und die Halbwertsbreite mit 0.31eV etwas geringer ist.

Wenn man nun die Erbiumlumineszenz betrachtet, dann sieht man, dass deren Intensität sich trotz Veränderung der Defektdichte um mehr als eine Größenordnung nur sehr wenig ändert. Die Intensitätsschwankungen bei tiefen Temperaturen betragen ca. einen Faktor zwei, wobei diese relativ große Schwankung nur durch den *Ausfall* der Probe mit 10ppm B_2H_6 entsteht.

Die Intensität der Erbiumlumineszenz beträgt bei 77K etwa 1/20 der Defektlumineszenz (Tabelle 10).

Auch wenn sich die integrale Lumineszenz des Er^{3+} nur wenig ändert, so kann man doch eine deutliche Veränderung der spektralen Lage beobachten: Mit zunehmendem Borgehalt verschiebt das Hauptmaximum von 0.8074 (10ppm B_2H_6) nach 0.8048 (300ppm B_2H_6). Die Auflösung des Monochromators betrug bei diesen Messungen ca. 1nm, das entspricht bei einer Energie von 0.8eV einer Auflösung von ca. 0.5meV. Die gemessene Verschiebung ist also real und nicht auf die begrenzte Auflösung zurückzuführen.

Bei einer weiteren Erhöhung der Borkonzentration ändert die Lage der Erbiumlinie nicht mehr. Ein Blick auf die Linienbreite des Hauptmaximums zeigt, dass die Probe mit 30ppm B_2H_6 eine etwas größere Breite hat als die anderen Proben. Eine Halbwertsbreite lässt sich nicht angeben, weil das Nebenmaximum nur sehr wenig verschiebt (0.802-0.8005), und deshalb bei den höher dotierten Proben schon einsetzt, wenn das Hauptmaximum erst auf ca. 70% seiner Intensität abgefallen ist. In Abbildung 49 sind die, auf die Intensität des Hauptmaximums normierten, Erbiumlumineszenzen der vier am schwächsten dotierten Proben aufgetragen.

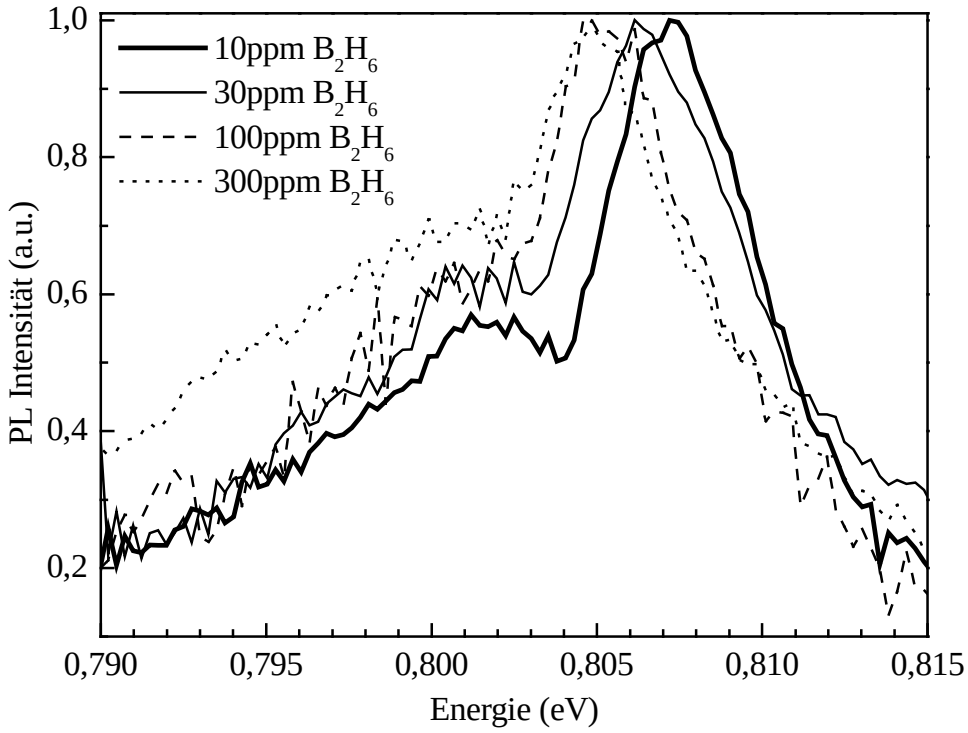

Abbildung 49 Verschiebung des PL Maximums mit zunehmender Bordotierung T:77K

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wird die Verschiebung der Lumineszenzenergie einer Veränderung des, das Erbium ungebende, Kristallfeldes zugeschrieben. Dies ist auch gut verständlich, weil die kürzere Bindungslänge der Boratome zu einer Verzerrung des Kristallgitters und somit zu einer Dichteänderung führt, welche einen Einfluss auf das Kristallfeld der Erbiumionen hat [Ristein 1984].

An allen Proben wurde außerdem die Temperaturabhängigkeit der beobachteten Emissionen gemessen.
Die Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Lumineszenz verläuft bei allen Proben in etwa gleich: Sie nimmt um mehr als drei Größenordnungen ab und ist nur bis höchstens 250K detektierbar. Dieser Verlauf entspricht dem von undotierten a-Si:H Proben (Abbildung 50).

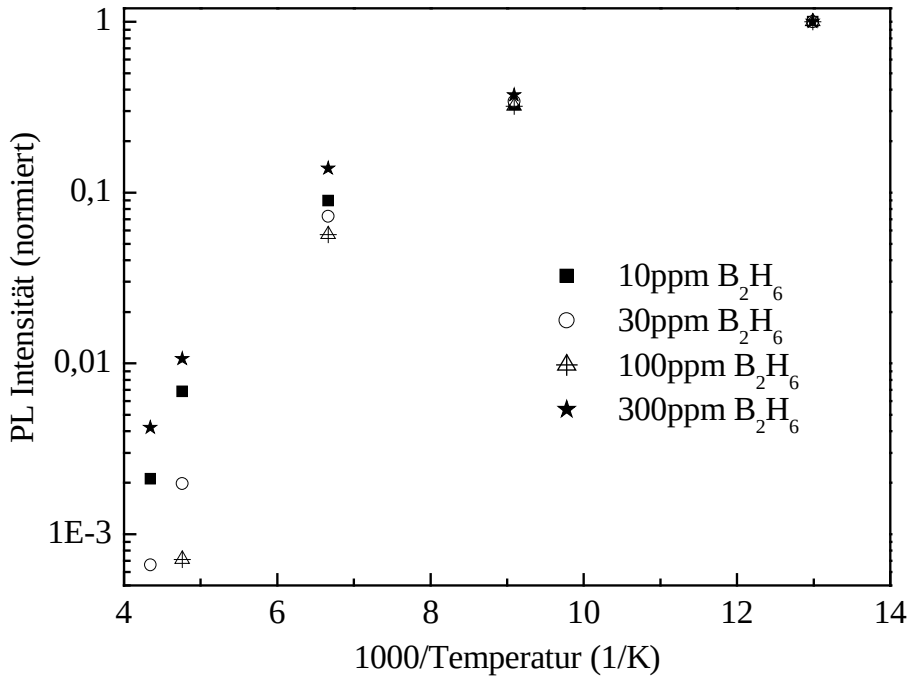

Abbildung 50 Temperaturabhängigkeit der intrinsischen PL in Abhängigkeit vom Borgehalt

Die Defektlumineszenz zeigt dagegen einen völlig anderen Verlauf, der bis auf die Probe mit 100ppm B_2H_6 mit den Ergebnissen in Kapitel 3.2.5 konsistent ist: Die Defektlumineszenz nimmt im Temperaturintervall [77K-300K] um etwas mehr als eine Größenordnung ab

(Abbildung 51). Bei der Probe mit 100ppm B_2H_6 nimmt die Defektlumineszenz um etwas mehr als zwei Größenordnungen ab. Diese Probe zeigt auch die stärkste Tilgung bei der intrinsischen Rekombination (siehe Abbildung 50). Ulber hat bei temperaturabhängigen PL Messungen eine unterschiedliche Tilgung der Defektbande in Abhängigkeit von der Defektdichte beobachtet. Bei einer elektronenbestrahlten Probe hatten Defekt- und intrinsische Lumineszenz sogar dieselbe Temperaturabhängigkeit ([Ulber 1995]).

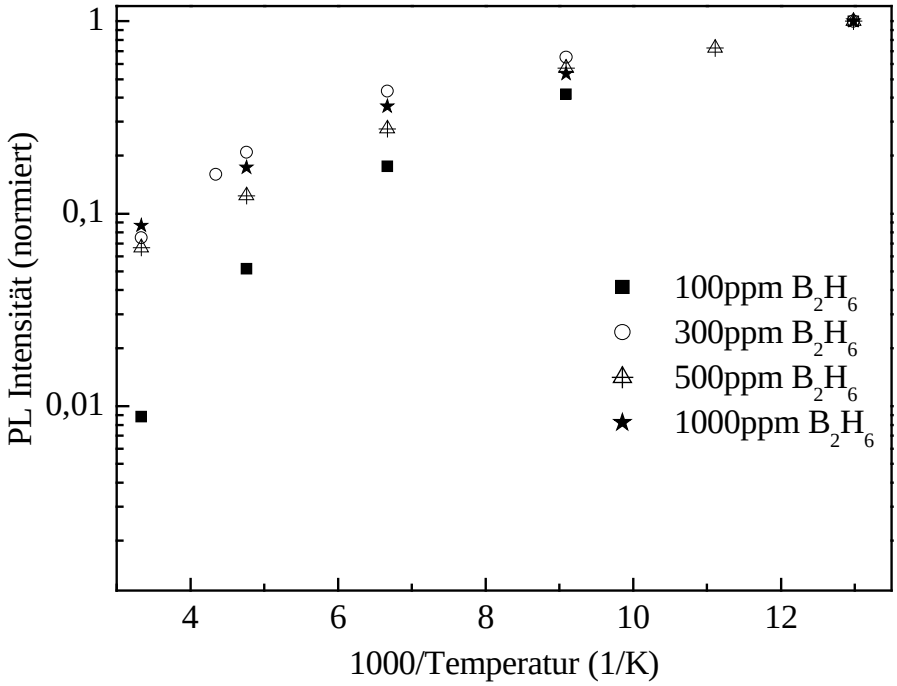

Abbildung 51 Temperaturabhängigkeit der Defekt PL in Abhängigkeit vom Borgehalt

Die Erbiumlumineszenz zeigt im Intervall von [77K-300K] einen Intensitätsabfall von ca. Faktor 4-5 bei allen bordotierten Proben, wobei der durch die Matrix verursachte Untergrund abgezogen wurde. Was auffällt ist die Tendenz, dass die Tilgung der Erbiumlumineszenz bei den defektärmeren Proben erst bei höheren Temperaturen beginnt, dafür aber dann steiler verläuft als bei den defektreichen Proben. In Abbildung 52 sind die Lumineszenzintensitäten in Arrhenius Auftragung zu sehen. Der Übersicht halber sind nur die Intensitäten von vier Proben aufgetragen.

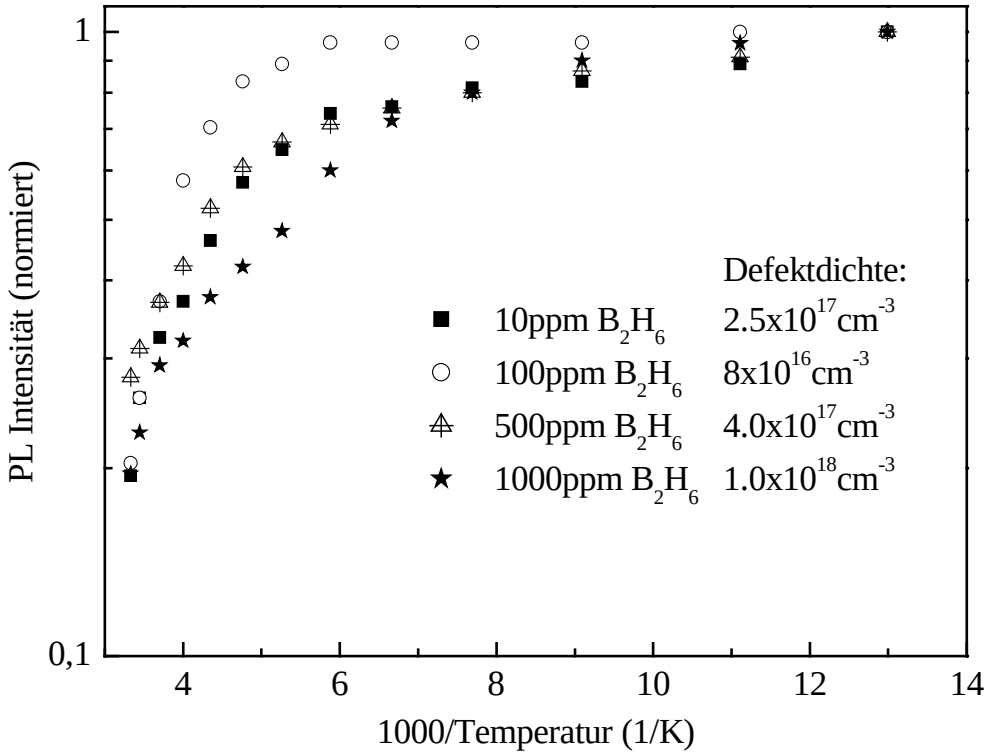

Abbildung 52 Temperaturabhängigkeit der Er^{3+} PL der B_2H_6 dotierten Proben

Zum Schluss sollen noch einmal die wichtigsten Schlüsse für den Energietransfer vom Silizium zum Erbium, die aus dieser Messreihe folgen, herausgestellt werden:

Durch die Bordotierung konnte die Defektdichte um fast 1½ Größenordnungen variiert werden. Die durchgeführten Messungen zeigen, dass bei einer Borkonzentration von ca. 100-300ppm ein Minimum in der Defektdichte und damit eine relativ gute Kompensation stattfindet. Größere Mengen von Diboran führen eindeutig zu defektreichen p-dotierten Proben. Trotz all dieser Veränderungen der amorphen Matrix ändert sich die Lumineszenzintensität des Er^{3+} nur marginal.

Es gilt also einen Anregungsmechanismus zu entwickeln, der unabhängig von der Ladung, Anzahl und Umgebung der Defekte in etwa die gleiche Wahrscheinlichkeit hat. All dies gilt natürlich nur für die PECVD Proben. Die Diskussion wird zeigen ob für MASD und PECVD Proben ein einheitlicher Transfermechanismus formuliert werden kann, oder ob die Anregung probenabhängig ist.

4 Anregungsmodelle

Die Photolumineszenz- und Absorptionsmessungen haben gezeigt, dass das Erbium nicht direkt angeregt wird, sondern dass das Licht im amorphen Silizium absorbiert wird und die Energie dann von der amorphen Matrix zum Erbium transferiert wird. Aus den Absorptionsspektren konnte gefolgert werden, dass der Energietransfer nichtstrahlend ist, weil die Absorption der Proben bei der Energie von 0.8-0.9eV viel zu gering ist ($\alpha \cdot d << 1/cm$) um zu einem messbaren Signal beizutragen. Nach der Absorption des Lichts in der amorphen Matrix und anschließender Thermalisation der Ladungsträger in den Bändern wird die Anregungsenergie vom Wirt zum Erbium transferiert.
Aufgrund der sehr unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von Erbium- und intrinsischer Lumineszenz konnte gefolgert werden, dass die Anregung des Er^{3+} bei hohen Temperaturen in erster Linie über die Defekte stattfindet.

4.1 Der DRAE Prozess

Das DRAE (Defekt related auger excitation) Modell wurde anhand erster Ergebnisse an MASD Proben entwickelt [Bresler 1998]. Zunächst soll anhand der eigenen Messungen geprüft werden wie tragfähig das Modell ist.
Dieses Model geht davon aus, dass durch den Einbau von Erbium in der direkten Nähe des Erbiumions ein Defekt geschaffen wird. Durch Einfang von Löchern in D^- Defekte entstehen D^0 Defekte, welche ein Elektron aus dem Leitungsband einfangen. Die durch den Einfang des Elektrons freiwerdende Energie sollte relativ gut mit dem Übergang in der f Schale des Erbium Ions (0.84eV) übereinstimmen (siehe Abbildung 53). Dabei muss man natürlich bedenken, dass durch diese Rekombination im Silizium der D^0 Defekt in einen D^- Defekt umgeladen wird, dessen Energie ja um die Korrelationsenergie verschoben ist. Diese Korrelationsenergie muss dann von der zur Verfügung stehenden Anregungsenergie abgezogen werden.

Zum Erbium wird dann die Einfangenergie durch eine Auger Anregung mittels Coulomb Wechselwirkung transferiert. Details des Energieübertrags werden nicht genauer betrachtet.

Die Auger Anregung über Austauschwechselwirkung setzt aber voraus, dass die beteiligten Zustände: Elektron im Leitungsband, dangling bond und Erbium f-Schale räumlich überlappen um zu Matrixelementen ausreichender Größe zu gelangen.

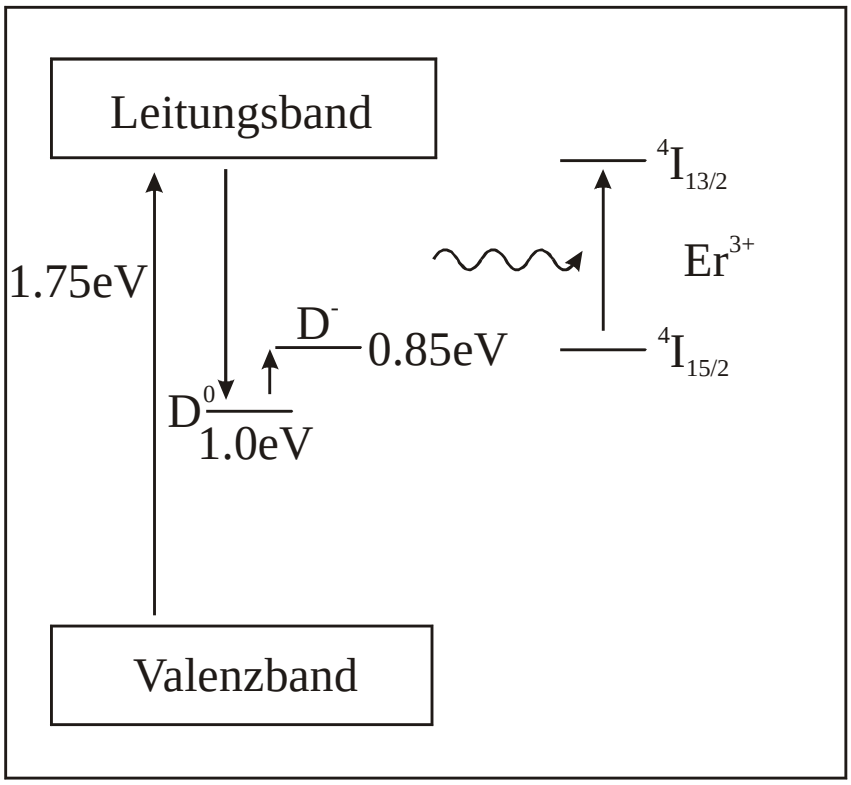

Abbildung 53 DRAE Mechanismus

Die Effektivität dieser Anregung hängt somit von den folgenden Parametern ab:

1. Das Erbium muss sich in räumlicher Nähe eines Defekts befinden
2. Es werden D^0 Defekte für den Energietransfer benötigt
3. Überschussenergie wird ans Gitter (Phononen) abgegeben

Als Konkurrenzprozesse treten dabei die nichtstrahlende Multiphononen Emission und die strahlende Defektlumineszenz auf. Die Autoren gehen davon aus, das bei tiefen Temperaturen der DRAE Mechanismus dominiert, während der thermisch aktivierte Multiphononen Transfer erst bei höheren Temperaturen in der Lage ist diese Anregung effektiv zu tilgen [Fuhs 1997].

Ein Energietransfer über DRAE ist also nur dann möglich, wenn es einen räumlichen Überlapp der Wellenfunktionen von dangling bond und Erbium Ion mit dem thermalisierten Elektron des Leitungsbandes, e(LB) gibt. Die theoretische Abschätzung ergibt, dass die Wahrscheinlichkeit für den DRAE Mechanismus wegen der starken Coulomb Wechselwirkung etwa eine Größenordnung höher ist als die Wahrscheinlichkeit für die Defektlumineszenz.
Die beobachtete ähnliche thermische Tilgung von Erbium- und Defektlumineszenz wird von diesem Modell gut erklärt, weil beide in Konkurrenz zur nichtstrahlenden Rekombination an Defekten stehen.
Auch das Anwachsen der Lumineszenz mit zunehmendem Erbiumgehalt kann mit dem Modell gut erklärt werden.

Das Modell zeigt allerdings auch Schwächen:

1. Der Vergleich von MASD und PECVD Filmen zeigt, dass beide eine vergleichbar starke Lumineszenz zeigen. Nach dem Einbau des organischen Moleküls ist das Erbium Ion von mehreren Kohlenstoffketten umgeben und in einem unregelmäßigen Oktaeder von sechs Sauerstoffmolekülen, was einen größeren Abstand zum Defekt zur Folge hat. Da das DRAE Modell stark vom Abstand Defekt-Erbium abhängig ist, ist dies ein deutlicher Widerspruch. Die dangling bond Zustände sind klein und die f-Schale hat nur eine sehr kleine Ausdehnung; der Lokalisierungsradius des Ladungsträgers im Bandausläufer beträgt ca. 10Å. Für die Ausdehnung des eingebauten organischen Moleküls ergibt sich nach folgender Abschätzung:

   M_{mol} =717g/mol; ρ =1g/cm^{-3}

   (5) $$n = \frac{6 \cdot 10^{23} / mol \cdot 1g / cm^{-3}}{717 g / mol} \approx 8 \cdot 10^{20} cm^{-3}$$

   => $$d = \sqrt[3]{n} \approx 10 \overset{0}{\text{A}}$$

   Das bedeutet, dass bei diesen Molekülen der Defekt Erbium Abstand mindestens 10Å beträgt, was die Wahrscheinlichkeit für einen DRAE Transfer gegenüber den MASD Proben deutlich verringert.

2. Erbium- und Defektdichte sollten stark korreliert sein. Eine höhere Erbiumkonzentration sollte auch zu einer höheren Defektdichte führen. Die Messungen an den MASD Filmen zeigen aber bei einer Variation der Erbiumkonzentration von $7 \cdot 10^{18}$ bis $5 \cdot 10^{20}$ keinen Zusammenhang zwischen Defektdichte und Erbiumkonzentration, während bei ansteigender Erbiumkonzentration die Er PL weiter zunimmt (siehe Abbildung 54).

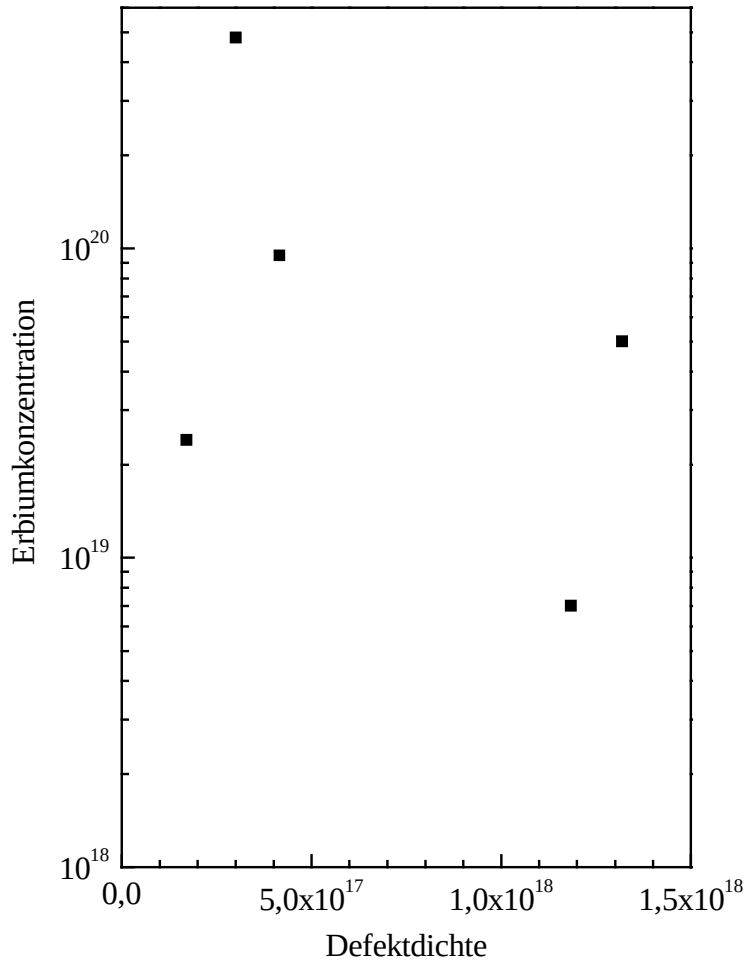

Abbildung 54 Abhängigkeit von Erbium- und Defektgehalt

Die Dichten sind also entkoppelt, was nach dem Modell nur dann zu verstehen ist wenn sich nur ein Teil der Defekte in der Nähe eines Erbiumions befinden und dieser Anteil mit ansteigendem Erbiumgehalt zunimmt. Das kann man nur dann verstehen, wenn sich das Erbium nicht durch den Einbau den Defekt selber baut, sondern vielmehr genau wie die Defekte gleichmäßig, also unabhängig von den Defekten über die Probe verteilt ist. Eine Erhöhung der Erbiumkonzentration bewirkt dann natürlich

eine höhere Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich in direkter Nähe eines Defekts auch ein Erbium befindet.

3. Die Modellberechnungen sagen voraus, dass der DRAE Mechanismus bei tiefen Temperaturen den nichtstrahlenden thermisch aktivierte Multiphononen Transfer dominiert. Die Ausbeutemessungen zeigen aber, dass die nichtstrahlende Rekombination bei den MASD Proben bei tiefen Temperaturen etwa drei Größenordnungen höher liegt als die Erbium PL.

4. Die Messungen der bordotierten PECVD Filme zeigt eindeutig, dass die Erbiumlumineszenz unabhängig von der Defektdichte und der Ladung der Defekte ist.

Aus diesen Gründen wurde der DRAE Mechanismus verworfen. Es gilt einen Mechanismus zu beschreiben, den folgendes auszeichnet:

1. Der Energietransfer sollte unabhängig von der Ladung, Anzahl und Umgebung der Defekte in etwa die gleiche Wahrscheinlichkeit haben. Der Nachteil der vielen dangling bonds kann also vermieden werden.
2. Der Mechanismus muss eine größere Reichweite haben als der DRAE Mechanismus.
3. dass der Mechanismus resonant sein sollte.

Bleibt die Frage, wie die Energie zum Erbium transferiert wird.

4.2 Förster Transfer

Als möglicher Energietranfer bietet sich der Förster Transfer an, der ursprünglich für den Anregungstransfer von Molekülen in Gasen und Flüssigkeiten entwickelt wurde [Förster 1949]. Bei diesen Materialien ist durch den fehlenden räumlichen Überlapp der Wellenfunktionen keine Austauschwechselwirkung möglich. Der Energietransfer geschieht hier nicht durch Coulomb Wechselwirkung sondern durch die schwächere Dipol-Dipol Wechselwirkung und erfordert Resonanz der Dipolanregung. Als Reichweite des Transfers wird etwa 50Å angegeben. Die Erbiumlumineszenz ist für Erbiumkonzentrationen von < $10^{18}cm^{-3}$ nur sehr schwach und wird bei Konzentrationen von >$10^{19}cm^{-3}$ stark. Wenn man eine Gleichverteilung der Erbiumionen annimmt, dann ergibt sich für eine Konzentration von $10^{19}cm^{-3}$ und die Rechweite des Energietransfers zum Erbium ein mittlerer Abstand von ca. 50Å [Förster 1949].

Die Stärke des Dipolmomentes (oder auch höhere Momente) der f Schale des Erbiums sollte also ein entscheidender Faktor für die Effizienz des Energietransfers und damit der Erbiumlumineszenz sein. Dabei wird davon ausgegangen, dass vor allem der das Erbium in einem unregelmäßigen Oktaeder umgebende Sauerstoff für das nötige Dipolmoment des Erbiums sorgt. Das Dipolmoment der Elektronen-Defekt Paare im amorphen Silizium entsteht vor allem durch den großen Abstand von Elektron und Defekt und teilweise auch durch die typische Eigenschaft der tetraedrischen Halbleiter, dass die untere Kante des Leitungsbandes stark s-artig ist, während die Valenzbandoberkante und die Defekte p-Charakter zeigen. Ein großer Abstand gibt dabei ein großes Dipolmoment bei gleichzeitig abnehmender Einfangwahrscheinlichkeit.

Die Bedingung für den Transfer ist das Erreichen der Resonanzbedingung. Es werden also nicht prinzipiell dangling bonds benötigt, sondern nur eine für das Erbium passende Energie. Sowohl ein Energietransfer über Elektronen-Loch Paare in den Bandausläufern, als auch ein Transfer unter Einbeziehung von Defekten ist als resonanter Förster Transfer denkbar. Die Vorstellung ist die, dass die Ladungsträger solange tiefer in die Tails thermalisieren, bis die Resonanzbedingung erfüllt ist und dann per Förstertransfer die Anregungsenergie zum Erbium transportieren (siehe Abbildung 55). Wegen der Lokalisierung und der Relaxation unterscheiden sich beim amorphen Silizium die Energien der Defekte je nach Ladungszustand. Das hat zur Folge, dass die Resonanzbedingung immer etwas höher liegt als die Anregungsenergien im Erbium (1.25eV und 0.85eV). Für den Energietransfer wird somit eine etwas größere Energie als die Absorptionsbande des Erbiums benötigt.

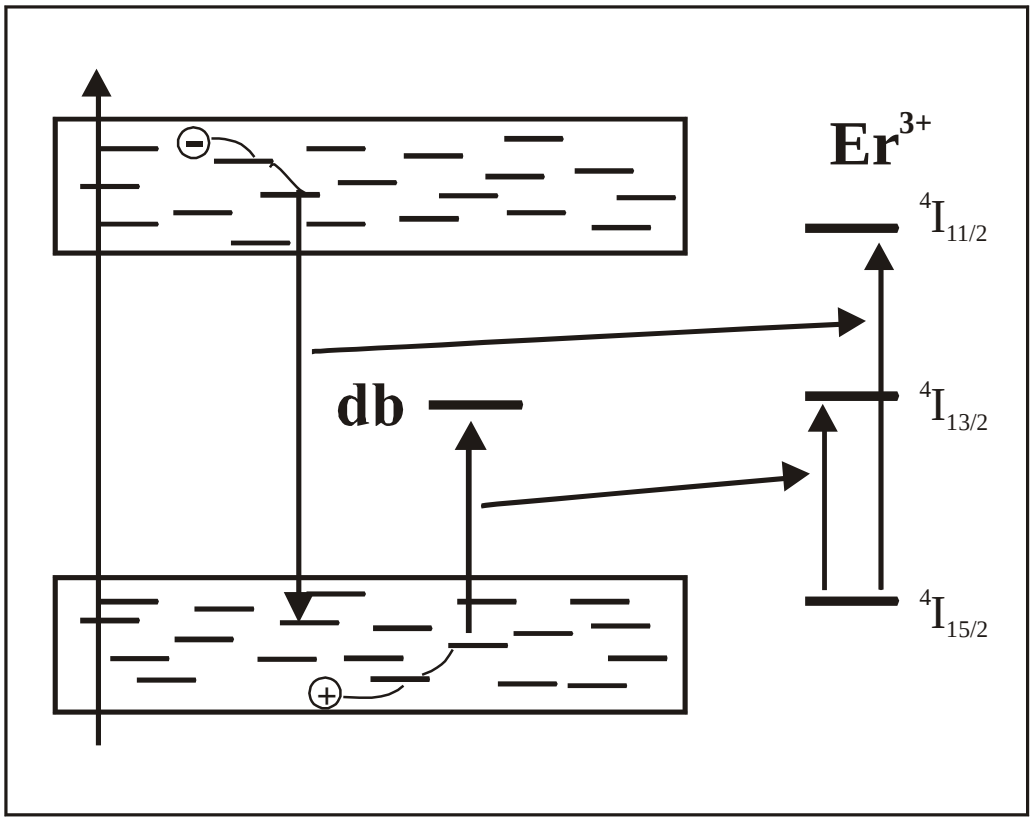

Abbildung 55 Modell für den Förster Transfer

Die Effektivität des Transfers ist abhängig von den Lebenszeiten der Ladungsträger relativ zur Lebenszeit des angeregten Er^{3+} Ions und der Wahrscheinlichkeit des Rücktransfers zum Silizium. Diese Wahrscheinlichkeit ist aber wegen der in Abhängigkeit vom Ladungszustand unterschiedlichen Energien der Defekte sehr gering. Die Resonanzbedingung für einen Rücktransfer ist dann nicht mehr gegeben.

Durch den breiteren Valenzbandausläufer im a-Si:H relaxieren die Löcher schneller und damit tiefer in die Bandlücke hinein. Wegen der anziehenden Wirkung haben existierende D^- Defekte eine Auswirkung auf die Diffusion der Löcher: Sie diffundieren zu den D^- Defekten und werden dort eingefangen ($D^- \rightarrow D^0$); weniger wahrscheinlich ist die Diffusion zu D^0 Defekten ($D^0 \rightarrow D^+$). Die Elektronen dagegen bleiben wegen des steileren Ausläufers beweglich und diffundieren durch das Material bis sie sich in ausreichender Nähe eines Rekombinationspartners (Defekt/Loch) befinden. Eine Wiederanregung ins Leitungsband ist wahrscheinlich.

Das Elektron/Loch am Defekt können also entweder strahlend rekombinieren (Defekt-PL), nichtstrahlend durch Energieabgabe ans Gitter (Multiphononentransfer) oder durch

Energietransfer zum Erbium. Das Erbium wirkt im Silizium also als weiteres Rekombinationszentrum.

Die Anforderungen an das Modell, unabhängig von der Defektdichte und Ladung zu sein wird von dem Förster Transfer gut erfüllt. Der zweite Unterschied zum DRAE Modell ist die Resonanzbedingung. Zum einen ist die Abhängigkeit der Erbiumlumineszenz von der Energielücke und damit von der Lage der Defekte ein Hinweis darauf, dass der Prozess resonant ist: Eine Verschiebung der Lage der Defekte verbessert oder verschlechtert die Resonanzbedingung.
Ein weiterer Hinweis ist das Lochbrennen: Die Spektren zeigen, dass die Verschiebung des Defektpeaks ausbleibt, die Linienbreite deutlich schmaler ist und die Energie höher als in erbiumfreien Proben. Das soll im folgenden noch etwas genauer betrachtet werden:

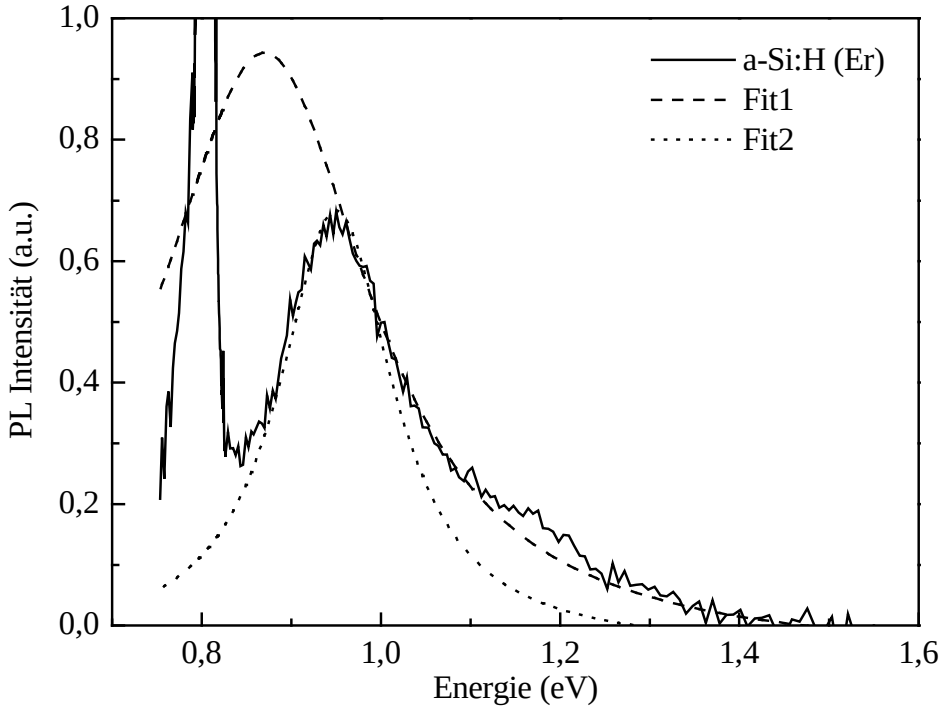

Abbildung 56 Lochbrennen mit zwei Gaußfits für die Defekt PL
Fit1: Max: 0.87eV FWHM: 0.30eV
Fit2: Max: 0.95eV FWHM: 0.15eV

Durch den resonanten Energietransfer bei etwa 0.84eV zum Erbium wird die Defektlumineszenz also bei dieser Energie abgeschnitten. Entweder die Defektlumineszenz

hat schon bei höheren Temperaturen stattgefunden, oder die Energie wird ans Erbium per Förster Transfer übertragen. Dies führt sowohl zum Lochbrennen, als auch zur Verringerung der Linienbreite und der Verschiebung der Defekt PL. In Abbildung 56 sind zusätzlich zum Lumineszenzspektrum noch zwei Anpassungen mit Gaußverteilungen aufgetragen worden: Zum Einen die Anpassung für die Defekt PL an das gemessene Spektrum (Maximum: 0.95eV, Linienbreite: 0.15eV), und zum Anderen eine Anpassung mit einer für a-Si:H typischen Defektlumineszenz (Maximum: 0.87eV, Linienbreite: 0.3eV). Die Erbiumlumineszenz stellt folglich einen effektiven Tilgungskanal für die Defektlumineszenz dar. Das hier beobachtete Lochbrennen und die Verschiebung der Defektlumineszenz bei gleichzeitiger Verringerung der Linienbreite lässt sich folglich gut durch den resonanten Förstertransfer erklären.

Durch die Resonanzforderung des Förstertransfers liegt es nahe, die Lage der Defekte, und damit die Resonanzbedingung durch Dotierungen zu verändern, wie es bei den verschiedenen Kohlenstoff und Germanium dotierten a-Si:H Filmen getan wurde. Die dort beobachtete Abhängigkeit der Erbiumlumineszenz von der Dotierung lässt sich sehr gut mit Hilfe des Förstertransfers erklären.

Im Prinzip sollte es mit diesem Mechanismus möglich sein andere seltene Erden anzuregen, wobei die Energie des Defektzustandes durch eine geeignete Wahl eines amorphen Wirtes und passende Dotierung angepasst werden kann.

4.3 Elektrolumineszenzmessungen

Ein Ziel der Untersuchungen von erbiumhaltigen a-Si:H ist es ein gutes optoelektronisches Material herzustellen. Da viel Erbium zu guten optischen Eigenschaften beiträgt, aber gleichzeitig für Defekte sorgt und somit die elektrischen Eigenschaften verschlechtert, ist die Herstellung der LED's nicht ganz einfach. Eine schmale aktive Schicht kann zwar helfen die schlechten elektrischen Eigenschaften zu überwinden, enthält aber natürlich auch weniger Erbium, das angeregt werden kann.

Die ersten Messungen wurden an MASD Dioden durchgeführt, weil der die ersten PECVD LED's durch die inhomogene Verteilung des Erbiums einen zu großen Widerstand besaßen ($\rho > 10^{11}\Omega\cdot cm$) mit einer Aktivierungsenergie von 0.77eV und schlechter elektrischer Stabilität. Der Widerstand der MASD Diode lag bei $10^{6}\Omega\cdot cm$ bei einer Aktivierungsenergie von 0.49eV. In Abbildung 57 kann man die Struktur einer typischen a-Si:H(Er) LED sehen. Die optimale Erbiumkonzentration beträgt ca. $10^{19}cm^{-3}$ bei einer um eine Größenordnung höheren Sauerstoffkonzentration. Ein weiterer Anstieg des Erbiumgehaltes führt zu einer geringeren Lumineszenzintensität.

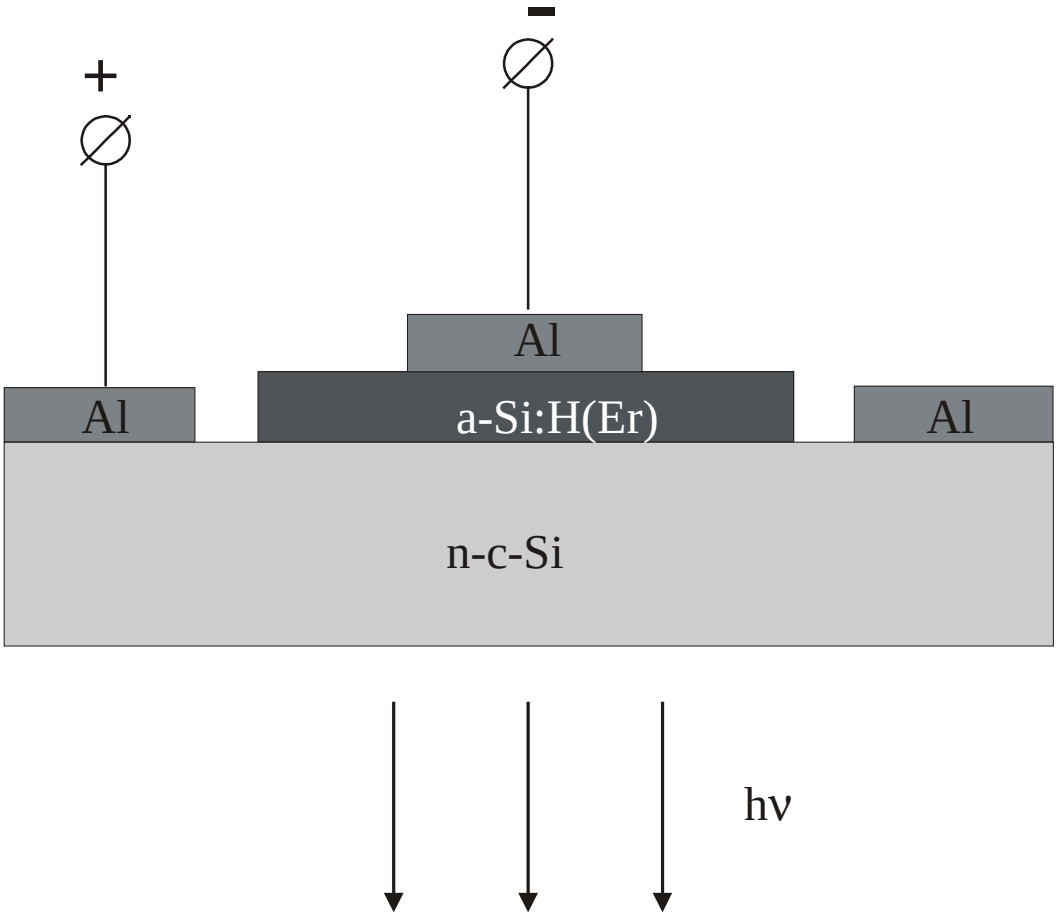

Abbildung 57 Aufbau einer a-Si:H(Er) LED

Die typischen Parameter der LED sind die folgenden:

- Emissionsfläche: $0.8mm^2$
- Arbeitsstrom: 100mA
- Arbeitsspannung: 50-100V
- Effizienz: $P_0/P_{EL} \sim 10^{-5}$
- c(Er): $10^{19}cm^{-3}$
- c(O): $10^{20}\ cm^{-3}$

In Vorwärtsrichtung liefert die Injektion keine Erbium PL, sondern nur eine Exzitonenlumineszenz des c-Si Substrats. Dies ist bei den bekannten Materialeigenschaften (hohe Defektdichte) nicht weiter verwunderlich, da die Injektion der Minoritätsladungsträger, im n-dotierten a-Si:H (Er) die Löcher, nur sehr schwierig ist. Es gelang nicht ausreichend Löcher in den Erbium dotierten Bereich zu bringen.
In Sperrrichtung wird eine Erbium PL beobachtet (siehe Abbildung 58). Die Entwickler des DRAE Modells für die Erbium PL haben auch ein Modell für die Elektrolumineszenz entwickelt. Ebenso wie beim DRAE Modell werden hier nur die Elektronen betrachtet, die Löcher werden völlig vernachlässigt.

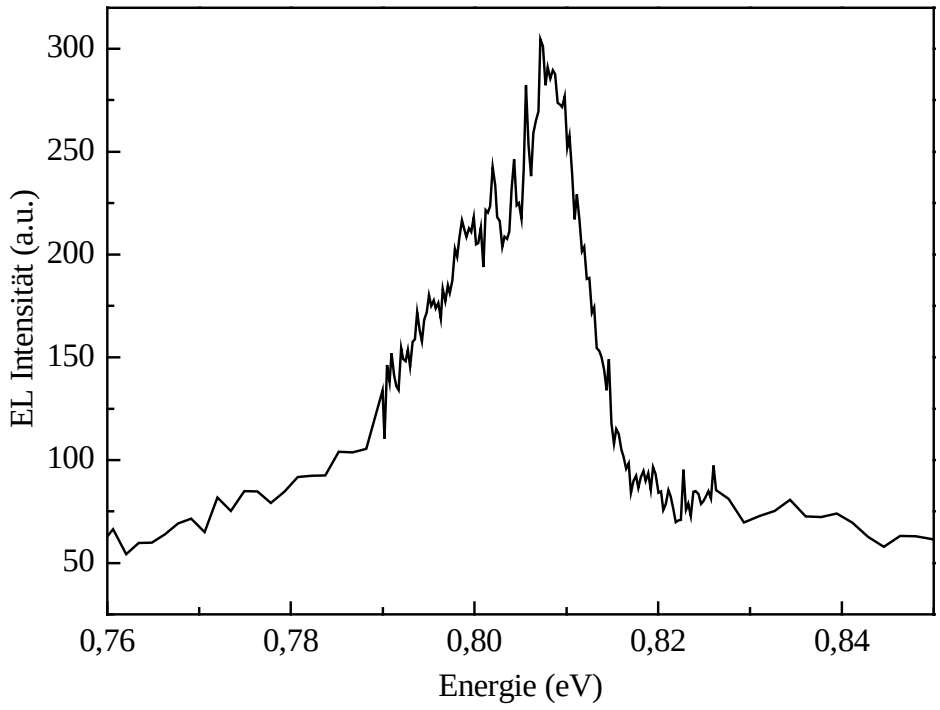

Abbildung 58 Elektrolumineszenz einer MASD LED

Die Idee ist, dass die Elektronen durch die Barriere ins Material tunneln und dann an den dangling bonds eingefangen werden (siehe Abbildung 59). Darauf folgt der Energieübertrag per DRAE Prozess ans Erbium mit Er^{3+} Elektrolumineszenz (Strom ca. 60mA). Anschließend folgt die Reemission der Elektronen zur Beweglichkeitskante gefolgt von einem erneuten Einfang der Elektronen. Ein Elektron kann damit mehrere Erbiumionen anregen.

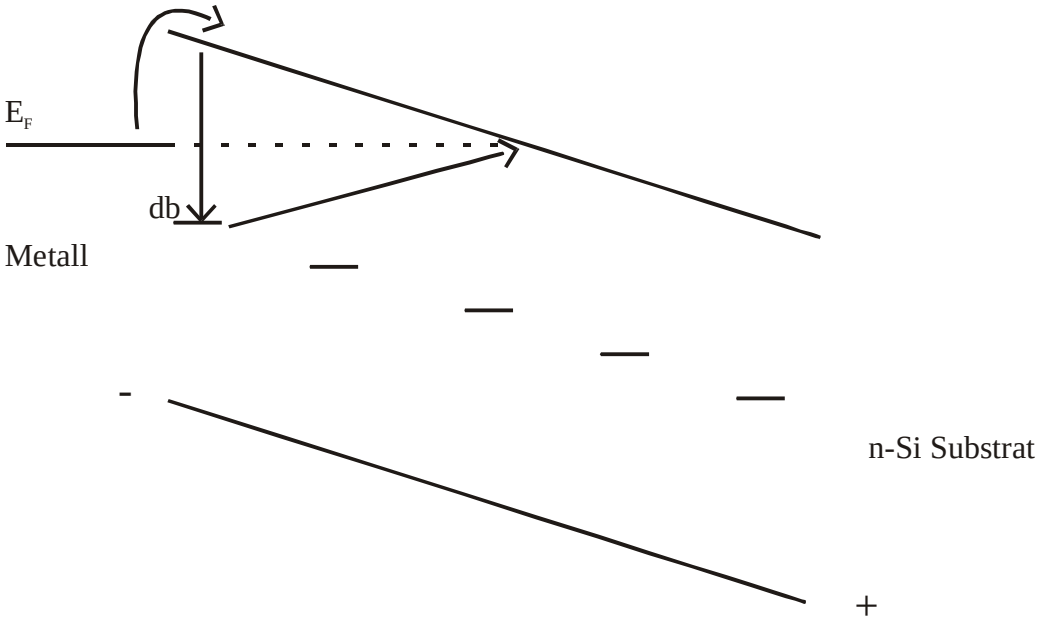

Abbildung 59 MASD Modell für Elektrolumineszenz nach [Gusev 1998]

Ein dangling bond ist etwa 1eV tief in der verbotenen Zone. Das mittlere Feld in der 50-100nm dicken aktiven Schicht beträgt etwa $1\text{-}2\cdot10^5$V/cm. Das macht ein Tunneln zur Beweglichkeitskante über die Barriere von 1eV unmöglich. Es gibt also keine heißen Elektronen im Film. Auch schrittweise Energieerhöhung durch viele Tunnelschritte, wobei die Thermalisation durch das elektrische Feld aufgehoben wird ist nur sehr unwahrscheinlich. Die Beobachtung, dass die Elektrolumineszenz keinerlei Abhängigkeit von der Probendicke zeigt, wird darauf zurückgeführt, dass der Emissionsprozess auf die Grenzfläche a-Si:H(Er)/c-Si beschränkt ist und nicht im Volumen der a-Si:H(Er) Schicht stattfindet. Die Reemission der Elektronen zur Beweglichkeitskante ist insgesamt äußerst fraglich.

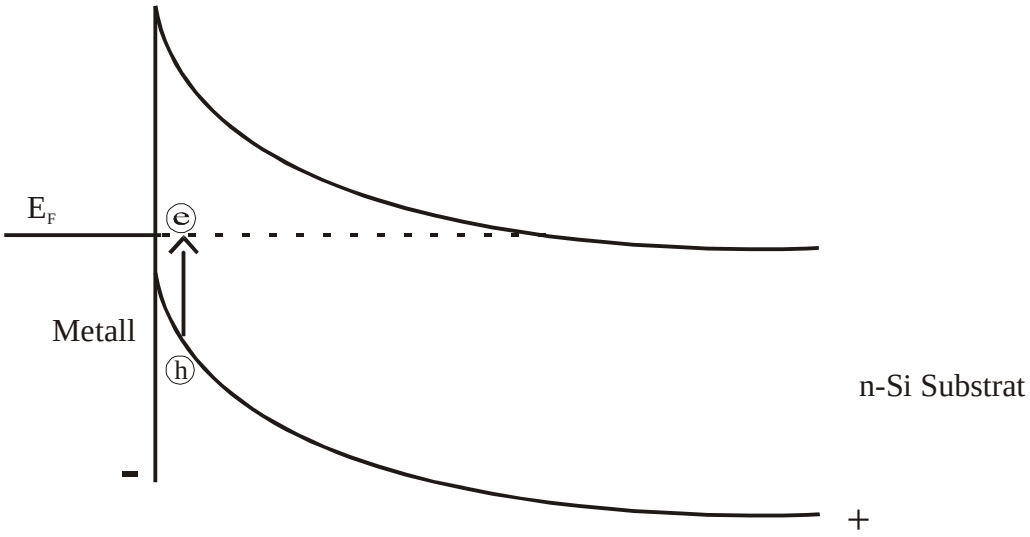

Abbildung 60 Elektrolumineszenz nach Förster Modell

Viel wahrscheinlicher als der Tunnelprozess ist aber, dass durch die gut leitende Probe das interne Feld inhomogen ist. Am Kontakt ist das Feld groß, und in der aktiven Schicht nur sehr klein. Das führt zu einer Verbiegung des Valenzbandes nahe des Kontaktes (siehe Abbildung 60). Dadurch werden thermische Löcher im Barrierenbereich erzeugt. Die Anregung folgt dann wie bei der Photolumineszenz durch Förstertransfer. Die Unabhängigkeit der Kennlinie von der Probendicke hat also seinen Ursprung darin, dass nur die Löcher am Barrierenbereich für einen Strom sorgen können. Der Strom ist der Rekombinationsstrom von Elektronen, die durch die Barriere tunneln und Löchern, die wegen der Bandverbiegung am Kontakt erzeugt werden. Die Elektrolumineszenz setzt erst oberhalb von 200K ein mit einer sehr steilen Temperaturabhängigkeit. Das ist auch sehr gut verständlich, weil die für die Elektrolumineszenz nötigen Löcher thermisch angeregt werden und die dafür nötige Energie natürlich Temperaturabhängig ist.

(6) $$p \propto e^{\frac{E_V - E_F}{kT}}$$

Inzwischen gelang es mit PECVD Leuchtdioden herzustellen, die auch unter Vorwärtsspannung emittieren. Die Effizienz ist viel besser als die der MASD Filme (10mA bei 2-3V im Gegensatz zu 60mA bei 10-20V). Bei diesen Leuchtdioden war die Erbiumkonzentration unterhalb der SIMS Schwelle von etwa $10^{19}cm^{-3}$, und deshalb nicht messbar.

Literaturliste:

[Adler 1992] Adler, D.L., Jacobson, D.C., Eaglesham, D.J., Marcos, M.A., Benton, J.L., Poate, J.M., Citrin, P.H. (1992) Appl. Phys. Lett. **61**, 2181.

[Anderson 1996] Anderson, F.G. (1996) Appl. Phys. Lett. **68**, 2421.

[Aulbach 1996] Aulbach, R. (1996) Optische Verstärker Grundprinzipien, Stand und Weiterentwicklung, Perspektiven zukünftigen Einsatzes, Deutsche Telekom AG, Darmstadt.

[Bar-Yam 1986] Bar-Yam, Y., Joannopoulos, J.D. (1986) Phys. Rev. Lett. **56**, 2203.

[Beach 1992] Beach, D.B., Collins, R.T., Legoues, F.K. Chu, J.O. (1992) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **282**, 397.

[Beyer 1987] Beyer, W., Mell, H. (1987) Disordered Semiconductors, Hrsg. M.A. Kastner et al. Plenum Publ. Corp. 641.

[Bort 1989] Bort, M., Carius, R., Fuhs, W. (1989) J. Non-Cryst. Solids **114**, 280.

[Boulitrop 1983] Boulitrop, F. (1983) Phys. Ref. **B28**, 6192.

[Branz 1989] Branz, H.M. (1989) Phys. Ref. **B39**, 5107.

[Bresler 1995] Bresler, M., Gusev, O., Kudoyarova, V.,Kuznetsov, A., .Pak P.E., Terukov, E., Yassievich, I., Zakharchenya, B.P., Fuhs, W., Sturm, A. (1995) Appl. Phys. Lett. **67**, 3599.

[Bresler 1998] Bresler, M. Gusev, O. Kuznetsov, A., Kudoyarova, V., Terukov, E., Yassievich, I., Fuhs, W., Ulber, I., Weiser, G. (1998) J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 394.

[Cederberg 1999] Cederberg, J.G., Culp, T.D., Bieg, B., Preiffer, D., Winter, C.H., Bray, K.L., Kuech, T.F. (1999) J. Appl. Phys. **85**, 1825.

[Coffa 1994] Coffa, S. Franzo, G. Priolo, F. Polman A. Serna, R. (1994) Phys. Rev. **B49,** 23.

[D'Avitaya 1993] D'Avitaya, F.A., Campidelli, Y., Chroboczek, J.A., Favennec, P.N., L'Haridon, H.L., Moutonnet, D., Wasiela, A. (1993) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **301**, 97.

[De Dood 1996] De Dood, M.J.A., Kik, P.G., Shin, J.H., Polman, A. (1996) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **422,** 219.

[Depinna 1983] Depinna, S., Cavenett, B.C., Sussman, R. (1983) Phil. Mag. B **47**, L51.

[Dersch 1983] Dersch, H., Schweitzer, L., Stuke, J. (1983) Phys. Rev. B **28**, 4678.

[Favennec 1989] Favennec, P.N., L'Haridon, H., Salvi, M., Moutonnet, D., Le Guillou, Y. (1989) Electron. Lett. **25**, 718.

[Favennec 1990] Favennec, P.N., L'Haridon, H., Moutonnet, D., Salvi, M., Gauneau, M. (1990) Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L524.

[Förster 1949] Förster, T. (1949) Z. Naturforschung **4a**, 321.

[Favennec 1993] Favennec, P.N., L'Haridon, H., Salvi, M., Moutonnet, D., Gauneau, M. (1993) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **301**, 181.

[Fuhs 1997] Fuhs, W., Ulber, I., Weiser, G., Bresler, M.S., Gusev, O.B., Kuznetsov, A.N., Kudoyarova, V.Kh., Terukov, E.I., Yassievich, I.N. (1997) Phys. Ref. **B56**, 9545.

[Gusev 1998] Gusev,O., Bresler, M., Kuznetsov, A., Kudoyarova, V., Pak, P., Terukov, E., Tsendin, K., Yassievich, I., Fuhs, W., Weiser, G. (1998)) J. Non-Cryst. Solids **227**, 1164.

[Hartung 1996] Hartung, J., Evans, J.H., Dawson, P., Scholes, A.P., Taskin, T., Huda, M.Q., Jeynes, C., Peaker, A.R. (1996) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **422,** 119.

[Hilgenberg 1986] Hilgenberg, B. (1986) Diplomarbeit, Marburg.

[Hirabayashi 1984] Hirabayashi, I., Morigaki, K., Yamasaki, S., Tanaka, K. (1984) Optical Effects in Amorphous Semiconductors, Hrsg. P.C. Taylor, S.G. Bishop AIP Conf. Proc. No. **120**, 8.

[Hoheisel 1984] Hoheisel, M., Carius, R., Fuhs, W. (1984) J. Non-Cryst. Solids **63**, 313.

[Jackson 1982] Jackson, W.B., Amer, N.M. (1982) Phys. Ref. **B25**, 5559.

[Jackson 1993] Jackson, W.B., Nemanich, R.J. (1993) J. Non-Cryst. Solids **59**, 353.

[Jantsch 1996] Jantsch, W. Przybylinska, H. Skierbiszewski, C. Lanzerstorfer, S. Palmetshofer, L. (1996) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **422,** 101.

[Johnson 1985] Johnson, N.M., Biegelsen, D.K. (1985) Phys. Ref. **B31**, 4066.

[Judd 1962] Judd, B.R. (1962) Phys. Rev. **127**, 750.

[Kimora 1994] Kimora, T., Yokoi, A., Horijuchi, H., Saito, R., Ikoma, T., Sato, A. (1994) Appl. Phys. Lett. **65**, 983.

[Kounavis 2002] Kounavis, P. (2002) Phys. Rev. **B65**, 155207.

[Kudoyarova 1998] Kudoyarova, V. Kh., Kuznetsov, A.N., Terukov, E.I., Busev, O.B., Kudryavtsev, Yu.A., Ber, B.Ya., Gusinskii, G.M., Fuhs, W., Weiser, G., Kuehne, H. (1998) Semicoductors **32**, 1234.

[Kühne 1997] Kühne, H. (1997) Diplomarbeit, Marburg.

[Lang 1982] Lang, D.V., Cohen, J.D., Harbison, J.P. (1982) Phys. Ref. **B25**, 5285.

[Libertino 1996] Libertino, S. Coffa, S. Mosca, R. Gombia, E (1996) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **422**, 113.

[Liedtke 1987] Liedtke, S. Jahn, K., Finger, F., Walter, F. (1987) J. Non-Cryst. Solids **97&98**, 1083.

[Liedtke 1989] Liedtke, S., Lips, K., Bort, M., Jahn, K., Fuhs, W. (1989) J. Non-Cryst. Solids **20**, 522.

[Liedtke 1991] Liedtke, S. (1991) Doktorarbeit Marburg.

[Lips 1989] Lips, K. (1989) Diplomarbeit Marburg.

[Lombardo 1993] Lombardo, S.U., Campisano, S.U. Van den Hoven, G.N., Caciato, A., Polman, A. (1993) Appl. Phys. Lett. **63**, 1942.

[Majima 1993] Majima, A., Usekusa, S., Ootake, K., Abe, K., Kumagai, M. (1993) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **301**, 107.

[Masterov 1998] Masterov, V.F., Nasredinov, F.S., Seregub, P.P., Kudoyarova, V.Kh., Kuznetsov, A.N., Terukov, E.I. (1998) Appl- Phys. Lett. **72**, 728.

[Michel 1991] Michel, J., Benton, J.L., Farrante, R.I., Jacobson, D.C., Eaglesham, D.J., Fitzgerald, E.A., Xie, Y.H., Poate, J.M., Kimmerling L.C. (1991) J. Appl. Phys. **70**, 2672.

[Miniscalco 1985] Miniscalco, W.J (1985) Rare Earth Doped Fibre Lasers and Amplifiers, Hrsg. M.J.F. Digonnet (ISBN 0-8247-8185-4), 72.

[Morigaki 1985] Morigaki, K., Joshida, M., (1985) Philos. Mag. **B52**, 289.

[Nakashima 1996] Nakashima, K., Eryu, O., Iioka, O., Minami, H., Watanabe, M. (1996) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **422**, 75.

[Northrup 1989] Northrup, J.E. (1989) Pys. Rev. **B40**, 5857.

[Oestereich 1990] Oestereich, T., Swiatowski, C., Broser, I., (1990) Appl. Phys. Lett. **56**, 446.

[Piamonteze 2000] Piamonteze, C., Tessler, L.R., Tolentini, H., do Carmo Martins Alves, M., Weiser, G., Terkukov, E. (2000) Mater. Res. Soc. Proc., Vol. **609**.

[Pierz 1990] Pierz, K., Fuhs, W., Mell, H. (1990) Philos. Mag. **B63**, 123.

[Polman 1996] Polman, A., Shin, J.H., Serna, R., Van den Hoven, G.N., Van Sark W.G.J.H.M., Vredenberg, A.M., Lombardo, S., Campisano, S.U. (1996) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **422**, 239.

[Priolo 1995] Priolo, F., Franzo, G., Coffa, S., Polman, A., Libertiono, S., Barklie, R., Carey, D. (1995) J. Appl. Phys. **78**, 3874.

[Priolo 1998] Priolo, F., Franzo, G., Coffa, S., Carnera, A. (1998) Phys. Ref. **B57**, 4443.

[Ristein 1984] Ristein, J. (1984) Diplomarbeit, Marburg.

[Schumm 1993] Schumm, G. (1993) J. Non-Cryst. Solids, **164-166**, 317.

[Shimizu 1980] Shimizu, T., Kumeda, M., Kiriyama, Y. (1980) Solid State Com. **37**, 699.

[Shin 1996] Shin, J H., Serna, R., van den Hoven, G. N., Polman, A., van Sark W. G. J. H. M., Vredenberg, A.M. (1996) Appl. Phys. Lett **68**, 997.

[Silkowski 1996] Silkovski, E., Yeo, Y.K., Hengehold, R.L., Boldenberg, B., Pomrenke, G.S. (1996) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **422**, 69.

[Sotiropoulos 1987] Sotiropoulos J., Weiser, G. (1987) J. Non-Cryst. Solids **92**, 95.

[Sotiropoulos 1987b] Sotiropoulos, J., Weiser, G. (1987) J. Non-Cryst. Solids **97&98**, 1087.

[Spear 1977] Spear, W.E., LeComber, P.G. (1977) Adv. Phys. **26**, 811.

[Street 1978] Street, R.A., Knights, J.C., Biegelsen, D.K. (1978) Phys. Ref. **B18**, 1880.

[Street 1981] Street, R.A. (1981) Advances in Physics **30**, 596.

[Street 1981b] Street, R.A. (1981) Phys. Ref. **B23**, 861.

[Street 1982] Street, R. A. (1982) Phys. Ref. **B26**, 3588.

[Street 1982b] Street, R. A., Biegelsen, D. K. (1982) Solid State Commun. **44**, 501.

[Street 1984] Street, R. A., Biegelsen, D. K., Weisfield, R.L. (1984) Phys. Rev, **B30**, 5861.

[Street 1984b] Street, R. A., Biegelsen, D. K. (1984) The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II, Hrsg. J.D. Joannopoulos und G. Lucovsky (Springer Verlag Berlin) Kap.5.

[Street 1988] Street, R. A., Kakalios, J., Hack, M. (1988) Phys. Ref. **B38**, 5603.

[Street 1989] Street, R. A., Winer, K. (1989) Phys. Ref. **B40**, 6236.

[Street 1991] Street, R. A. (1991) Hydrogenated amorphous silicon (Cambridge Solid State Science Series).

[Strohhöfer 2001] Strohhöfer, C., Polman, A. (2001) J. Appl. Phys. **90**, 4314.

[Sturm 1995] Sturm, A. (1995) Diplomarbeit, Marburg.

[Stutzmann 1983] Stutzmann, M., Biegelsen, D.K. (1983) Phys. Re. **B28**, 6256.

[Tabuchi 1996] Tabuchi, M., Kawamura, D., Fujita, K, Matsubara, N., Yamada, N., Ofuchi, M., Ichiki, S., Fujiwara, Y., Takeda, Y. (1996) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **422**, 155.

[Tiedje 1981] Tiedje, T., Cebulka, J., Morel,D.L., Abeles, B. (1981) Phys. Rev. Lett. **46**, 1425.

[Tiedje 1984] Tiedje, T. (1984) Semiconductors and Semimetals (Academic Press Orlando) **21C**, Kap. 6.

[Tiedje 1985] Tiedje, T. (1985) Proc. MRS Symp. **49**, 121.

[Timoshenko] Timoshenko, Ch. Chao (2000) INCO-COPERNICUS Project 977048 - SIER

[Thurian 1992] Thurian, P., Sylvester, U., Broser, I. (1992) 21. ICPS Peking, 1972.

[Ulber 1995] Ulber, I. (1995) Dissertation Marburg.

[Ulber 1995b] Ulber, I., Saleh, R., Fuhs, W., Mell, H. (1995) J. Non-Cryst. Solids **190**, 9.

[Wan 1998] Wan, J., Lin, Y., Sun, Q., Wang, X. (1998) Phys. Ref. **B58**, 10415.

[Weiser 1998] Weiser, G. mündliche Information.

[Wetzel 1991] Wetzel, P., Haderbache, L., Pirri, C., Peruchetti, C.J., Bilmont, D., Gewinner, G. (1991) Phys. Rec. **B43** 6620.

[Wilson 1984] Wilson, B.A., Sergent, A.M., Wecht, K.W., Williams, A.J., Kervin, T.P., Taylor, C.M., Harbison, J.P. (1984) Phys. Ref. **B30**, 3320.

[Wu 1996] Wu, X. Hömmerich, U., Namavar, F., Cremins-Costa, A.M. (1996) Appl. Phys. Lett. **69**, 1903.

[Yassievich 1998] Yassievich, I., Bresler, M., Gusev, O. (1998) J. non.cryst. solids **226**, 192.

[Zanatta 1997] Zanatta, A.R., Nunes, L.A.O., Tessler, L.R. (1997) Appl. Phys. Lett. **70**, 551.

Wissenschaftlicher Lebenslauf:

1990-1997	Studium als Diplom Physiker in der Philipps Universität Marburg Diplomprüfung: 04.07.1997 in Marburg
1997- 2004	Dissertation im Bereich Physik in der Philipps Universität Marburg