

F-Praktikum: Phasendiagramme

Ch. Egerland^{1,*}, M. Pfeifer^{1,†}

¹*Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik*
(Versuchsdatum: 05.09.2017)

Gegenstand dieses Versuches ist die Untersuchung des Temperaturverhaltens von $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{ScO}_3$ und $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ mittels Differentialthermoanalyse zur näherungsweisen Bestimmung der Schmelzwärmen sowie Schmelztemperaturen. Abschließend wird versucht, die genannten Verbindungen anhand der Systematik der Mischbarkeit von Phasen zu klassifizieren.

I. THEORIE

Unter Lumineszenz versteht man Strahlung, die beim Übergang eines Systems von einem angeregten Zustand in einen niederenergetischen Zustand emittiert wird. Bei Halbleitern lassen sich diese Übergänge mit dem Bändermodell beschreiben. So finden die elektronischen Übergänge vor allem aus dem Leitungsband ins Valenzband statt, so dass bei Anregung des Materials mit ausreichend Energie ($E > E_g$) Lumineszenzphotonen mit einer der Bandlücke entsprechenden Frequenz erzeugt werden (direkter Übergang).

Es gibt verschiedene Rekombinationswege für ein sich im angeregten Zustand befindliches System (s. Abb. 1) [1]. Liegt ein dotierter Halbleiter vor, speziell z.B. eine Heterostruktur mit pn-Übergang, gibt es im Bereich zwischen Leitungs- und Valenzband Donator- (knapp unter Leitungsbandkante) und Akzeptorzustände (knapp über der Valenzbandkante). Ebenfalls für die Lumineszenz relevant sind sog. Exzitonen-Zustände (gebundene Elektron-Loch-Paare). Bei guter Kühlung (wenig thermischer Anregung) sind neben dem direkten Übergang (LB→VB) daher auch andere Übergänge, z.B. Exzitonen-Rekombination, Übergänge vom Donator zum Akzeptorniveau (D,A) oder ins Valenzband (D,h) sichtbar. Im Falle von InGaP lässt sich die exzitonsche Bindungsenergie mit den effektiven Elektron-/Lochmassen, gegeben in [2], in der Wasserstoffnäherung berechnen:

$$E_n = \frac{\mu \cdot e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1)$$

$$E_n < E_1 = 7 \text{ meV}$$

Dabei bezeichnet $\mu = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1}$ die reduzierte Masse des Exzitons. Die Permittivität der InGaP/GaAs-Heterostruktur wurde als $\epsilon = 11.75\epsilon_0$ angenommen [6].

img/rekombinationswege.jpg

Abbildung 1. Lumineszenz-relevante elektronische Übergänge: a) Anregung, b) Relaxation im Band, c) (e,h)-Übergang, d) (D,h)-Übergang, e) (e,A)-Übergang, f) (D,A)-Übergang, g) Rekombination freier Exzitonen; aus: [1]

II. EXPERIMENT

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Die Anregung der Diode erfolgt durch Anlegen einer Spannung mittels einer externen Versorgung, die einen konstanten Strom von $I = 30\mu\text{A}$ liefert. Dazu sind die elektrischen Verbindungen bereits an der Probe angebracht. Diese befindet sich in einem evakuierten ($p \sim 2 \text{ Pa}$) und auf 80 K Stickstoff-temperierten Kryostat. Die Temperaturmessung erfolgt durch einen Sensor, der möglichst nahe an der Probe platziert wurde.

Die durch Rekombination entstandenen Photonen gelangen zunächst durch eine Kollimatorlinse, gefolgt von einer Linse zur Strahlfokussierung und treffen dann auf ein Czerny-Turner-Monochromator. Durch die Beweglichkeit des Gitters im Monochromator (Schrittmotorsteuerung) können verschiedene Spektralbereiche selektiert werden, deren Intensität anschließend in einem Photomultiplier (PMT) gemessen wird. Dieser arbeitet mit

* Email: egerlanc@physik.hu-berlin.de

† Email: max.pfeifer@physik.hu-berlin.de




Abbildung 2. Versuchsaufbau, aus: [2]

einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{PMT}} = 2,2 \text{ kV}$. Zwecks Maximierung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde die PMT ebenfalls gekühlt (Peltierelement mit Wasserkühlung). Das Signal der Photonenvervielfachers gelangt dann über einen Analog-Digital-Wandler zum Computer, der die Messsignale zusammen mit der Schrittmotorposition des Monochromators abspeichert und zu einem Energiespektrum verarbeitet.

III. DATEN UND ANALYSE

III.1. Vorüberlegungen

Um eine bessere Einordnung der Ergebnisse zu ermöglichen, wird zunächst mithilfe einer empirischen Formel die temperaturabhängige Lage des Lumineszenz-peaks (entspricht Größe der Bandlücke) geschätzt. Hierzu berechnen wir zunächst in welcher Zusammensetzung $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ an GaAs gitterangepasst ist durch: $a_{\text{GaAs}} = x \cdot a_{\text{GaP}} + (1 - x) \cdot a_{\text{InP}}$. Wir finden $x = 0,515$ und mit der empirischen Formel (bei $T = 300 \text{ K}$) [3]:

$$E_g(x) = 1,351 + 0,643x + 0,786x^2 \text{ (eV)} \quad (2)$$

eine geschätzte Bandlückenenergie mit entsprechender Wellenlänge von

$$E_g \approx 1.89 \text{ eV} \Rightarrow \lambda \approx 656,52 \text{ nm} \quad (3)$$

Um nun die Verschiebung von E_g mit der Temperatur zu bestimmen, wurden die temperaturabhängigen Bandlückenenergien von InP und GaP gewichtet und wir

erhalten die orangene Kurve in Abb. 4 mit einer Differenz zwischen $T = 80 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ von:

$$\Delta E_g \approx 60 \text{ meV} \Rightarrow \Delta \lambda \approx 20.0 \text{ nm} \quad (4)$$

III.2. Analyse der Spektren

Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 3 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der Lumineszenzintensität und die Peakverbreiterung bei steigenden Temperaturen. Oberhalb von ca. 165 K ist ein Verschmieren der linken Peakhälften hin zu kürzeren Wellenlängen zu erkennen. Deshalb und da bereits ab $T > 100 \text{ K}$ ein asymmetrischer Verlauf der Kurven zu erkennen ist, wurden alle Lumineszenzpeaks einem Doppelgaußfit unterzogen (Mathematica). Exzitronische Übergänge konnten nicht beobachtet werden. Dies lässt sich leicht einsehen, wenn man die mittlere kinetische Energie eines Teilchens mit $k_B T \approx 7 \text{ meV}$ bei $T = 80 \text{ K}$ nähert und mit der exzitronischen Bindungsenergie (2) vergleicht. Offensichtlich ist die Temperatur von 80 K zu hoch, um exzitronische Übergänge zu beobachten, da gerade genügend thermische Energie zur Verfügung steht um die exzitronische Bindungsenergie zu überwinden.

Entscheidend für die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz ist die bei steigenden Temperaturen immer relevantere Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Vernachlässigbar bei geringen Temperaturen sorgen diese Wechselwirkungen bei großen Temperaturen für die sichtbare Verbreiterung der Peaks (Impulsübertrag von e^- auf Phonon und umgekehrt führt zu geringfügig niedrigeren/höheren Photonenenergien) [5].

III.3. Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie

Die Erwärmung des Kristalls führt zu einer Verschiebung der Valenz- und Leitungsbänder und insbesondere zu einer Verkleinerung der Bandlücke, die gemäß der Varshni-Formel abgeschätzt werden kann:

$$E_g(T) = E_g(T = 0 \text{ K}) - \alpha \cdot \frac{T^2}{T + \beta} \quad (5)$$

In den Abbildungen 4 & 5 sind die Temperaturabhängigkeiten der Bandlückenenergie und der entsprechenden Wellenlänge dargestellt. Bei steigenden Temperaturen wurde eine deutliche Rotverschiebung des Intensitätsmaximums gemessen (Verkleinerung der Bandlücke). Die Rotverschiebung konnte auch durch direkte Beobachtung festgestellt werden. Grund hierfür ist neben der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters (Verringerung der Bindungsenergie der Gitterelektronen/-löcher) die Veränderung des effektiven



Abbildung 3. (1,2-fach) gauß-gefitte Lumineszenzspektren von InGaP zwischen 80 K und 250 K (vlnr)

Kristallpotentials durch bei höheren Temperaturen zunehmende Elektron-Phonon-Streuung [4].

Führt man eine Extrapolation der experimentellen Daten (Bandlücke/Wellenlänge zwischen 80 K und 255 K) durch und betrachtet die erwarteten Verschiebungen im Bereich zwischen 80 K und 300 K, lassen sich die Ergebnisse mit (4) vergleichen:

$$\Delta E_{g,exp} \approx 74 \text{ meV} \Rightarrow \Delta \lambda_{exp} \approx 23.5 \text{ nm} \quad (6)$$

Die Größenordnung und Richtung der Wellenlängenverschiebung deckt sich mit der Erwartung aus (4). Die gemessene Änderung der Bandlücke - wie auch die Wellenlängenänderung - ist jedoch etwas größer ausgefallen als die Theorie vorhersagt. Diese Diskrepanz könnte sowohl von Verunreinigungen des Kristalls als auch von einer abweichenden Materialzusammensetzung als oben angenommen herrühren. Die konkrete Abweichung der experimentell ermittelten Bandlücke von der Theoretischen gibt Aufschluss über die Mengenverhältnisse von Ga und In in der Diode. Die Materialzusammensetzung war vermutlich nicht genau gitterangepasst an GaAs, da die erhaltene Bandlücke experimentell größer ausgefallen ist als theoretisch vorhergesagt (s. Abb. 4). Neben Verunreinigungen des Materials könnte die Ursache hierfür gemäß 2 ein höherer Gehalt an Ga (GaP) sein (d.h. $x > 0.51$). Extrapoliert man die experimentell ermittelte Bandlücke für $T = 300 \text{ K}$ mithilfe der Varshni-Formel, lässt sich mit Gl. (2) ein korrigierter Wert für die Zusammensetzung errechnen. Wir erhalten $x_{kor} \approx 0.55$.



Abbildung 4. Bandlückenenergie in Abhängigkeit der Temperatur, Fitparameter aus Varshni-formel: $E_g^0 = 2.03 \text{ eV}$, $\alpha = 4.3 * 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 140.2 \text{ K}$



Abbildung 5. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz-Wellenlänge von InGaP

III.4. Temperaturabhängigkeit der Intensitäten

Die Abnahme der Lumineszenzintensität bei steigenden Temperaturen lässt sich mit der Fermi-Dirac-Verteilung verstehen: bei steigenden Temperaturen werden zuneh-

mend auch Zustände oberhalb der Fermi-Energie, also Zustände im Leitungsband bzw. Donatorzustände besetzt, die aufgrund ausreichend thermischer Energie nicht ins Valenzband rekombinieren und somit für eine Verminderung der Anzahl der abgestrahlten Photonen pro Zeit (und Fläche) sorgen. Außerdem können aufgrund von Elektron-Phonon-Wechselwirkungen (insb. bei hohen Temperaturen) mehr Ladungsträger durch Schwingungsrelaxation, also nicht-strahlend, ins Valenzband rekombinieren, was ebenfalls zu einer Reduktion des Photonenflusses führt.

Die integrierten Intensitäten der Spektrallinien sind in Abb. 6 dargestellt. Erkennbar ist die Abnahme der Peak-Flächen bei steigenden Temperaturen. Mit Hilfe der Arrheniusgleichung lassen sich die integrierten Peakintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur fitten und somit Rückschlüsse auf die Aktivierungsenergie E_A ziehen.

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + c \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)} \quad (7)$$

Diese beschreibt die notwendige Energie eines Ladungsträgers im Donator-/Akzeptorniveau, um ins nächstgelegene Band (Leitungs-/Valenzband) angeregt zu werden, um dann strahlend, über Phononen oder andere nicht-strahlende Prozesse zu relaxieren. In Abb. 6 ist dieser Fit dargestellt. Wir erhalten eine Aktivierungsenergie von $E_A = 33$ meV, welche im erwarteten Referenzbereich von $E_A = (10 - 50)$ meV (für $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$) [8] liegt.

../Messung/integrintenstempfit-eps-converted-to.pdf

Abbildung 6. Integrierte Intensitäten der Lumineszenzpeaks in Abhängigkeit der Temperatur, Fitparameter aus Arrheniusgleichung: $I_0 = 450074$, $c = 25.2$, $E_A = 33.4$ meV

../Messung/maxintenstempfit-eps-converted-to.pdf

Abbildung 7. Maximale Intensität der Lumineszenzpeaks bei $T = 80$ K bis $T = 250$ K (vlmr)

In Abb. 7 sind die maximalen Intensitäten über die Temperatur aufgetragen. Deutlich ist wieder der (stärker als lineare) Abfall der Lumineszenz-Intensität bei steigenden Temperaturen. Wie bereits in Abschnitt III.2 erläutert, sind vor allem Elektron-Phonon-Wechselwirkungen für dieses Verhalten verantwortlich.

IV. SCHLUSSFOLGERUNG

Es wurde das Lumineszenzspektrum einer InGaP/GaAs-Photodiode untersucht. Die charakteristische Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, sowie der Peakintensitäten, haben in einem Referenzbereich von $E_A = (10 - 50)$ meV (für $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$) [8] liegen.

-
- [1] Prof. Dr. Thomas Wichert, Photolumineszenz-Spektroskopie an Halbleitern, Universität des Saarlandes [2006]
 - [2] FET Group, Benutzerhandbuch Elektrolumineszenz-Spektroskopie, Humboldt-Universität zu Berlin
 - [3] FET Group, Fragen zur Vorbereitung, S.1-3, Humboldt-Universität zu Berlin
 - [4] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, S.159f., 12. Auflage, Oldenbourg Verlag [1999]
 - [5] C. Besikci and M. Razeghi, Electron Transport Properties of $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ for Device Applications, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 41, no. 6, pp. 1066-1069 [1994]
 - [6] S. Adachi, Material Parameters of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ and Related Binaries, J. Appl. Phys., vol. 53, no. 12, pp. 8775-8792 [1982]
 - [7] Woo Sik Yooa, Kitaek Kanga, Gota Muraib and Masahiro Yoshimotob, Temperature Dependence of Photoluminescence Spectra from Crystalline Silicon, Kyoto Institute of Technology [2015]
 - [8] J. D. Lambkin, L. Considine, and S. Walsh, Temperature dependence of the photoluminescence intensity of ordered and disordered $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$, Appl. Phys. Lett. 65, 73 [1994]