

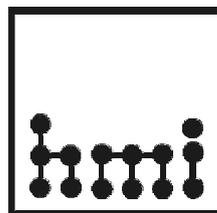
# Photolumineszenz von epitaktischen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten

von  
Niklas Rega



Im Fachbereich Physik der  
Freien Universität Berlin  
eingereichte **Dissertation**

angefertigt am  
Hahn–Meitner–Institut, Berlin



Februar 2004

Arbeit eingereicht am: 03.04.2004

Tag der mündlichen Prüfung: 05.05.2004

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Ch. Lux-Steiner

2. Gutachter: Prof. Dr. W. D. Brewer

## Abstract

In this thesis I report about the photoluminescence (PL) of epitaxial CuInSe<sub>2</sub>- and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-layers. The motivating question is:

Why CuGaSe<sub>2</sub> solar cells do not even reach an efficiency of 10%, while the related solar cells made of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> are so excellent ( $\eta > 19\%$  [Ram03])? Is there a difference in the defect structure of the doping defects between the chalcopyrites CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub>, that would explain this difference?

The work starts at a former study about the PL of CuGaSe<sub>2</sub> from A. Bauknecht [Bau99]

The Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-layers are grown on (001) GaAs by metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE). The optimum growth temperature  $T_G$  depends on the Ga-content in the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-layer:  $T_G = 500^\circ\text{C}$  for  $[Ga]/([Ga] + [In]) < 0.3$  and  $T_G = 570^\circ\text{C}$  for  $[Ga]/([Ga] + [In]) > 0.3$ .

The (001) orientated epitaxial growth is verified by electron channeling pattern (ECP) and electron diffraction pattern (EDP). Crystalline quality of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-layers and the lattice parameters  $a$  and  $c$  are determined by high resolution x-ray diffraction (HRXRD) and reciprocal space mappings (RSM). Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-layers grown at a growth temperature of  $T_G = 570^\circ\text{C}$  show a Ga-gradient in the interface region between Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and GaAs, as well as a CuGaSe<sub>2</sub>-intermediate layer directly at the interface, as detected by EMPA in a scanning transmission electron microscope (STEM) and in high resolution diffractograms.

The main result of the PL study is: The intrinsic doping defects in CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> are the same. The defect energy increases with the Ga-content of the layers according to the hydrogen model of shallow defects.

In detail the temperature dependence and excitation dependence PL-spectra of CuInSe<sub>2</sub>-layers identify two donor acceptor pair transitions DA1 at  $0.991\text{eV}$  and DA2 at  $0.972\text{eV}$ . The shape of the PL-spectrum and relative ratio of the emissions depends on the  $[Cu]/[In]$ -ratio in the CuInSe<sub>2</sub>-layer. In Cu-rich material the DA2 emission is dominant, in near stoichiometric material the DA1 emission. Cu-poor CuInSe<sub>2</sub>-layers show a red-shifted and asymmetrically broadened emission, which is due to the DA1 transition in fluctuating potentials caused by a high degree of compensation. The defect ener-

gies for the acceptors are  $E_{A1} = 42 \pm 5\text{meV}$  and  $E_{A2} = 56 \pm 22\text{meV}$ . The corresponding donor defect energy is  $E_D = 12 \pm 10\text{meV}$ .

For Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> the PL-emissions shift to higher energies with increasing Ga-content as the band gap widens. One donor acceptor pair emission is detected, which broadens in layers with a medium Ga-content  $[Ga]/([Ga] + [In]) \approx 0.3 - 0.7$  due to statistical disorder. The PL-spectrum for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-layers with a Ga content of  $[Ga]/([Ga] + [In]) \approx 0.8$  are overlapped by the GaAs-substrate luminescence. cathodoluminescence measurements at the layer cross section with a resolution of  $30\text{nm}$  are performed to study the layer luminescence.

The defect correlated emission is caused by a DA1-like transition. The acceptor defect energy is increasing with increasing Ga-content as for a hydrogen-like defect.

For the first time excitonic luminescence is detected by PL and CL measurements at Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-layers with small deviations from the pure ternary compositions ( $[Ga]/([Ga] + [In]) < 0.3$  or  $[Ga]/([Ga] + [In]) > 0.7$ ).

To answer the initial question: it is not a difference in the defect structure that causes the difference in efficiencies between CuGaSe<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells.

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden Photolumineszenzuntersuchungen an epitaktischen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten vorgestellt. Die Untersuchung ist durch folgende Beobachtung motiviert: CuGaSe<sub>2</sub> basierte Solarzellen erreichen noch nicht mal einen Wirkungsgrad von 10%, während die Effizienz von ähnlichen Solarzellen aus Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> mehr als 19% erreicht [Ram03]. Es stellt sich also die Frage: Gibt es fundamentale Unterschiede in der Defektstruktur der Chalkopyrite CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub>, die diesen Unterschied erklären können? Die Arbeit basiert auf den Ergebnissen einer früheren Untersuchung von A. Bauknecht [Bau99] an CuGaSe<sub>2</sub>.

Die Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten sind auf (001)-GaAs mittels metallorganischer Gasphasen Epitaxie abgeschieden worden. Die optimale Wachstumstemperatur ist dabei abhängig vom Ga-Gehalt:  $T_G = 500^\circ\text{C}$  für  $[Ga]/([Ga] + [In]) < 0.3$  und  $T_G = 570^\circ\text{C}$  für  $[Ga]/([Ga] + [In]) > 0.3$ .

Das (001)-orientierte epitaktische Wachstum ist mit *electron channeling pattern* (ECP) und *electron diffraction pattern* (EDP) nachgewiesen worden. Die kristalline Qualität und die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  sind durch hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD) und *reciprocal space mappings* (RSM) bestimmt worden. Die Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten, die bei  $T_G = 570^\circ\text{C}$  abgeschieden worden sind, weisen einen Ga-Gradienten im Bereich der Grenzfläche zum GaAs auf, sowie eine CuGaSe<sub>2</sub>-Zwischenschicht direkt an der Grenzfläche, wie zum einen mit EDX an einem *scanning transmission electron microscope* (STEM) als auch in hochauflösenden Diffraktogrammen detektiert worden ist.

Das wichtigste Resultat der PL-Untersuchungen ist: Die intrinsischen dotierenden Defekte in CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> sind die gleichen. Die Defektenergie nimmt mit steigendem Ga-Gehalt zu, wie es für wasserstoffartige Defekte erwartet wird.

Temperatur- und Anregungsleistungsabhängige PL-Messungen zeigen, dass die beobachteten Emissionen in CuInSe<sub>2</sub>-Schichten zwei Donator-Akzeptor-Paar Übergängen DA1 bei  $0.991\text{eV}$  und DA2 bei  $0.972\text{eV}$  zugeordnet werden können. Der Verlauf des PL-Spektrums und das Verhältnis der Intensitäten der Emissionen hängt

vom  $[Cu]/[In]$ -Verhältnis in der CuInSe<sub>2</sub>-Schicht ab. In Cu-reich Material ist die DA2-Emission dominant, in nah-stöchiometrischen Material die DA1-Emission. Cu-arme CuInSe<sub>2</sub>-Schichten zeigen eine rotverschobene und asymmetrisch verbreiterte Emission, welche dem DA1-Übergang in fluktuierenden Potenzialen entspricht, die durch einen hohen Kompensationsgrad bedingt sind. Die Defektenergien der an den DAP-Übergängen beteiligten Akzeptoren sind  $E_{A1} = 42 \pm 10\text{meV}$  und  $E_{A2} = 55 \pm 22\text{meV}$ . Die Defektenergie des dazugehörigen Donators beträgt  $E_D = 12 \pm 10\text{meV}$ . Bei Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> wird eine Verschiebung der PL-Emissionen zu höheren Energien mit steigendem Ga-Gehalt entsprechend der Bandlücke beobachtet. Es wird ein DAP-Übergang beobachtet, der für mittlere Ga-Gehalte  $[Ga]/([Ga] + [In]) \approx 0.3 - 0.7$  stark verbreitert erscheint, was durch statistische Unordnung bedingt ist. Die PL-Spektren der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten mit einem Ga-Gehalt von  $[Ga]/([Ga] + [In]) \approx 0.8$  sind von GaAs-Substrat-Lumineszenz überlagert. Kathodolumineszenzmessungen am Querschnitt der Schichten mit einer Auflösung von  $30\text{nm}$  erlauben eine Trennung von Schicht- und Substrat-Lumineszenz.

Die defektkorrelierte Emission der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten ist durch einen DA1-ähnlichen Übergang verursacht. Die Defektenergie des Akzeptors nimmt mit ansteigendem Ga-Gehalt der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schicht zu, wie für einen wasserstoffartigen Defekt erwartet wird.

Zum ersten Mal ist exzitonische Lumineszenz in PL- und CL-Messungen an Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten mit geringen Abweichungen von der reinen ternären Komposition beobachtet worden. ( $[Ga]/([Ga] + [In]) < 0.3$  oder  $[Ga]/([Ga] + [In]) > 0.7$ ).

Die Antwort auf die eingangs gestellte Frage ist also: Es ist kein Unterschied in der Defektstruktur, welcher den großen Unterschied in der Effizienz der CuGaSe<sub>2</sub> und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solarzellen bewirkt. Der Unterschied der Effizienz in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> Solarzellen ist nicht durch einen Unterschied in der Struktur der dotierenden Defekte verursacht.

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Das Chalkopyrit- Kristallsystem Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	3
2.1.1	Kristallstruktur . . . . .	3
2.1.2	Phasendiagramm von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	4
2.1.3	Bandstruktur von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	5
2.2	Heteroepitaxie von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	7
2.3	Grundlagen der Messmethoden . . . . .	8
2.3.1	Grundlagen der Kompositionsbestimmungen an Dünnschichten . . . . .	8
2.3.2	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	11
2.3.3	Kristallphasenanalyse mittels $\theta - 2\theta$ Diffraktometrie . . . . .	12
2.3.4	Die Methode des 'Reciprocal Space Mappings' (RSM) . . . . .	13
2.4	Theorie der strahlenden Übergänge in Halbleitern . . . . .	14
2.4.1	Strahlende Übergänge in schwach kompensierten Halbleitern . . . . .	15
2.4.2	Strahlende Übergänge in stark kompensierten Halbleitern . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Präparation epitaktischen CuInSe<sub>2</sub>- und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten auf GaAs</b>	<b>21</b>
3.1	Der MOVPE Prozess . . . . .	22
3.1.1	Prinzip des MOVPE Prozesses . . . . .	22
3.1.2	Metallorganische Precursor . . . . .	24
3.1.3	Substrat . . . . .	24
3.1.4	Prozessparameter . . . . .	24
3.2	Einfluss der Prozessparameter auf die Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	26
3.2.1	Kompositions- und Qualitätskontrolle der CuInSe <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	26
3.2.2	Kompositions- und Qualitätskontrolle der Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Strukturelle Eigenschaften der epitaktischen CuInSe<sub>2</sub>- und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten</b>	<b>33</b>
4.1	Morphologie und Wachstum der CuInSe <sub>2</sub> - und Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	33
4.1.1	Morphologie des Schichtquerschnitts . . . . .	34
4.1.2	Oberflächenmorphologie . . . . .	36
4.1.3	Nachweis der Epitaxie mittels ECP- und EDP-Messungen . . . . .	38
4.2	Bestimmung der Ga-Verteilung in Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	39
4.3	Kristallphasen in CuInSe <sub>2</sub> - und Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	42
4.3.1	HR-XRD Untersuchung der (008)-Gitterebenen . . . . .	42

---

4.3.2	Untersuchung des reziproken Gitters in [224]-Richtung . . . . .	45
4.4	Temperaturabhängiges Wachstumsmodell für epitaktische CuInSe <sub>2</sub> - und Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten auf (001)GaAs . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Optisch-aktive Defekte in CuInSe<sub>2</sub> und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub></b>	<b>53</b>
5.1	Photolumineszenzspektroskopie an CuInSe <sub>2</sub> und Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> - Stand der Forschung . . . . .	54
5.1.1	Photolumineszenz von CuInSe <sub>2</sub> . . . . .	54
5.1.2	Photolumineszenz von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	58
5.2	Kompositionsabhängigkeit der Photolumineszenzspektren epitaktischer CuInSe <sub>2</sub> - und Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	59
5.2.1	Photolumineszenz von CuInSe <sub>2</sub> in Abhängigkeit vom [Cu]/[In]-Verhältnis . . . . .	59
5.2.2	Photolumineszenz von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> in Abhängigkeit vom [Ga]/([Ga] + [In])-Verhältnis . . . . .	62
5.3	Analyse der strahlenden Übergänge in CuInSe <sub>2</sub> und Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	65
5.3.1	Exzitonische Lumineszenz . . . . .	65
5.3.2	Defektkorrelierte Lumineszenz . . . . .	69
5.4	Defektmodell für Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>91</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>
	<b>Anhang</b>	<b>103</b>
<b>A</b>	<b>Literaturwerte</b>	<b>103</b>
A.1	PL von CuInSe <sub>2</sub> . . . . .	103
A.2	PL von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	105
<b>B</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>107</b>
B.1	Experimentelle Methoden zur Elementanalyse . . . . .	107
B.1.1	Energie-Disperive-Röntgenanalyse (EDX) und Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) . . . . .	107
B.1.2	Punkt-EDX-Messung . . . . .	109
B.1.3	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) . . . . .	109
B.2	Experimentelle Methoden zur Röntgenbeugung . . . . .	109
B.2.1	$\theta$ -2 $\theta$ -Diffraktogramme . . . . .	109
B.2.2	Hochauflösende Röntgenbeugungsmessungen (HR-XRD) . . . . .	110
B.2.3	Reciprocal Space Map . . . . .	111
B.3	Experimenteller Aufbau und der Fehlerabschätzung der Photolumineszenz -Messung . . . . .	112
<b>C</b>	<b>Ergänzende Tabellen</b>	<b>115</b>
	<b>Symbolliste</b>	<b>117</b>
	<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b>	<b>123</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>125</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>127</b>

---

# Abbildungsverzeichnis

---

2.1	Chalcopyrit-Einheitszelle . . . . .	3
2.2	Gitterkonstanten $a$ und $c/2$ für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mit variierendem Ga-Gehalt ( $GGI$ ) . . . . .	4
2.3	Schematische Darstellung der Aufspaltung von Valenz- und Leitungsband für $\text{CuInSe}_2$ und $\text{CuGaSe}_2$ . . . . .	6
2.4	Verlauf des Valenz- und Leitungsbandes in Bezug auf das feste Defektniveau $N_2$ . . . . .	7
2.5	Schematische Darstellung des durch ein hochenergetischen Elektronenstrahl angeregten Volumen nach [Wil87] . . . . .	9
2.6	Bragg-Bedingung: Beugung von Röntgenstrahlen an den ( $hkl$ )-Gitterebenen. . . . .	11
2.7	2D Projektion des reziproken Gitters von GaAs . . . . .	14
2.8	Skizze der RSM um die reziproken Gitterpunkte (004) und (224) in GaAs. . . . .	14
2.9	Ursachen der Verbreiterung eines Reflexes in einer RSM . . . . .	15
2.10	Optische Übergänge in Halbleitern . . . . .	15
2.11	Modell der fluktuierenden Potenziale nach Shklovskij und Efros [Shk84] . . . . .	20
3.1	Skizze der MOVPE Anlage. . . . .	23
3.2	Abhängigkeit der Komposition ( $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ ) und der Wachstumsrate der $\text{CuInSe}_2$ -Schichten vom Partialdruckverhältnis $p_{\text{Cu}}/p_{\text{In}}$ im Reaktor . . . . .	28
3.3	REM-Querschnittsaufnahmen an $\text{CuInSe}_2$ -Schichten . . . . .	29
3.4	Abhängigkeit des $GGI$ und der Wachstumsrate der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten vom $p_{\text{Ga}}/(p_{\text{Ga}} + p_{\text{In}})$ . . . . .	30
3.5	REM-Querschnittsaufnahmen an $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit unterschiedlichem $GGI$ . . . . .	31
4.1	REM Aufnahmen vom Querschnitt verschiedener $\text{CuInSe}_2$ -Schichten und sowie die entsprechenden $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramme für unterschiedliche Wachstumstemperaturen $T_G$ . . . . .	35
4.2	Schematische Darstellung der Entstehung der <i>Kirkendale Voids</i> . . . . .	35
4.3	REM Querschnittsaufnahmen für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit $GGI \approx 0.8$ bei verschiedenen Wachstumstemperaturen und sowie die entsprechenden $\theta$ - $2\theta$ Diffraktogramme . . . . .	36
4.4	Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit vom $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis . . . . .	37
4.5	<i>Electron Channeling Pattern</i> Aufnahme einer $\text{CuInSe}_2$ -Schicht . . . . .	38
4.6	<i>Electron Diffraction Pattern</i> Aufnahme einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht . . . . .	39
4.7	Element-Tiefenprofil zweier $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten . . . . .	40
4.8	Tiefenprofil des Ga-Gehalt verschiedener $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten . . . . .	41
4.9	Split-Pseudo-Voigt-Profil-Anpassungen an ein $\omega$ - $2\theta$ -Diffraktogramm einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht mit $GGI = 0.73$ . . . . .	42
4.10	HR-XRD Messungen an $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit variierendem Ga-Gehalt ( $GGI$ ) . . . . .	44
4.11	$c$ -Gitterkonstanten für verschiedene $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten in Abhängigkeit vom integralen $[\text{Ga}]/([\text{Ga}] + [\text{In}])$ -Verhältnis . . . . .	45

4.12	Reciprocal Space Maps zweier Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	46
4.13	Reciprocal Space Maps für verschiedene Ga-Gehalte: $GGI = 0.0$ , $0.33$ , $GGI = 0.61$ , $GGI = 0.82$ und $GGI = 1.0$ . . . . .	48
4.14	Gitterkonstanten $a$ und $c$ relativ zum GaAs für Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten mit verschiede- nen Ga-Gehalt . . . . .	49
4.15	Temperaturabhängiges Wachstumsmodell für Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten. . . . .	50
5.1	Übersicht über in der Literatur angegebene intrinsische Defekte in CuInSe <sub>2</sub> und ihre elek- tronische und energetische Zuordnung . . . . .	57
5.2	Auf die jeweilige Maximalintensität normierte PL-Spektren von CuInSe <sub>2</sub> -Schichten mit unterschiedlichem $[Cu]/[In]$ . . . . .	61
5.3	PL-Spektren dreier CuInSe <sub>2</sub> -Schichten mit unterschiedlichem $[Cu]/[In]$ -Verhältnis . . . .	61
5.4	PL-Spektrum einer Cu-In-Se-Schicht . . . . .	61
5.5	PL-Spektren von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten mit unterschiedlichem $GGI$ und unterschiedli- cher Wachstumstemperatur . . . . .	63
5.6	Auf die jeweilige Bandlücke $E_{Gap}$ bezogene PL-Spektren von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten mit unterschiedlichem $GGI$ und unterschiedlicher Wachstumstemperatur ( $T_G = 500^\circ C$ bzw. $570^\circ C$ ) . . . . .	64
5.7	Exzitonsche Lumineszenz in CuInSe <sub>2</sub> -Schichten in Abhängigkeit von der Anregungslei- stung und der Temperatur . . . . .	67
5.8	Temperatur- und Anregungsleistungsabhängigkeit der Intensität der bandkantennahen Emissionen EX1 und EX2 . . . . .	67
5.9	Intensität exzitonscher PL-Intensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistung $I(P_{Exc})$ bei $T = 10K$ (links) und der Temperatur $I(T)$ (rechts) bei $P_{exc} = 100mW$ für Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten mit $GGI =$ (a) 0.08, (b) 0.19, (c) 0.25. . . . .	69
5.10	Logarithmisch skaliertes PL-Spektrum einer Cu-reichen CuInSe <sub>2</sub> -Schicht . . . . .	70
5.11	PL-Spektren von Cu-reiche und nah-stöchiometrischen CuInSe <sub>2</sub> -Schichten bei $T = 10K$ in Abhängigkeit von der Anregungsleistung . . . . .	71
5.12	Abhängigkeit der energetische Lage (links) und der Intensität der DA2-Emission (a+b) und der DA1-Emissionen (c+d) von der Anregungsleistung . . . . .	72
5.13	Temperaturabhängigkeit des PL-Spektrums für schwach Cu-reiche und nah- stöchiometrischen CuInSe <sub>2</sub> -Schichten im Bereich von $10 - 50K$ . . . . .	73
5.14	PL-Intensität der DA2- und DA1-Emission in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	73
5.15	Position des PL-Maximums in Abhängigkeit von der Temperatur für Cu-reiche und nah- stöchiometrische CuInSe <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	74
5.16	PL-Spektren einer Cu-armen CuInSe <sub>2</sub> -Schicht in Abhängigkeit von der Anregungsleistung	75
5.17	Temperatur- und Anregungsleistungsabhängigkeit des PL-Spektrums verschiedener Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	78
5.18	PL-Spektrum einer Cu-armen Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schicht mit $GGI = 0.89$ in Abhängigkeit von der Anregungsleistung $P_{Exc}$ und der Temperatur. . . . .	79
5.19	CL-Spektren an verschiedenen Positionen auf dem Querschnitt der Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -GaAs- Schichten mit unterschiedlichen $GGI_{sur}$ . . . . .	81
5.20	HR-XR-Diffraktogramme der in Abb. 5.19 abgebildeten Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schichten. . . . .	82
5.21	CL-Spektren an verschiedenen Positionen am Querschnitt einer Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schicht mit $GGI = 0.84$ im Vergleich mit einer PL-Messung . . . . .	83
5.22	CL-Spektren in Abhängigkeit der Anregungsleistung $I_{Exc} = 2 - 25nA$ einer Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> - Schicht mit $GGI = 0.84$ im Vergleich mit der PL-Messung . . . . .	83
5.23	CL-Spektren einer Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schicht mit $GGI = 0.84$ an verschiedenen Positionen des Querschnitts im Vergleich mit einer PL-Messung . . . . .	84

---

5.24	CL-Spektren einer Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schicht mit $GGI = 0.84$ in Abhängigkeit der Anregungsleistung im Vergleich mit der PL-Messung (schwarze Kreise) . . . . .	84
5.25	CL-Spektren an verschiedenen Positionen in einer Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Schicht mit $GGI = 0.50$ im Vergleich mit einer PL-Messung (schwarze Kreise) . . . . .	85
5.26	Modell zur Bandkantenverbreiterung in Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> bei mittleren Ga-Gehalten ( $GGI = 0.3 - 0.75$ ) . . . . .	86
5.27	Aus den CL- und PL-Messungen bestimmte Defektenergie des Akzeptors in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt ( $GGI_{sur}$ ), sowie die Halbswertsbreite der dazugehörigen Emission .	87
5.28	Defektmodell für das in dieser Arbeit untersuchte CuInSe <sub>2</sub> und Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> im Vergleich zum CuGaSe <sub>2</sub> nach [Bau99] . . . . .	89
B.1	Skizze des experimentellen Aufbaus der HRXRD-Messungen. . . . .	111
B.2	Experimenteller Aufbau für Photolumineszenzuntersuchungen. . . . .	112
B.3	Spektrale Empfindlichkeit des Photomultipliers und der <i>InGaAs</i> -Photodiode. . . . .	113



---

# Tabellenverzeichnis

---

2.1	Die zwölf möglichen Punktdefekte in $Cu(In,Ga)Se_2$ . . . . .	5
2.2	Bandlücken $E_a$ , $E_b$ , $E_c$ , Kristallfeldaufspaltung $\Delta_{CF}$ und Spin-Bahn-Kopplung $\Delta_{SO}$ in $Cu(In,Ga)Se_2$ . . . . .	6
2.3	Thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_L$ , $\alpha_a$ und $\alpha_c$ von $CuInSe_2$ , $CuGaSe_2$ und GaAs	8
3.1	Materialeigenschaften der verwendeten Precursor . . . . .	25
3.2	Materialparameter der verwendeten GaAs -Wafer . . . . .	25
3.3	Prozessparameter der $Cu(In,Ga)Se_2$ Präparation . . . . .	26
4.1	XRD-Winkellagen $2\theta$ und Gitterebenenabstände $d$ der $CuInSe_2$ -( $hkl$ )-Reflexe . . . . .	36
4.2	Parameter der Split-Pseudo-Voigt-Profil Anpassung aus Abbildung 4.10 . . . . .	43
4.3	Aus den RSM abgeleitete Gitterkonstanten $a$ und $c$ , sowie die Ga-Gehalte $GGI_{RSM}$ der verschiedenen $Cu(In,Ga)Se_2$ -Phasen . . . . .	49
5.1	Theoretisch berechnete Übergangsenergien ( $E_D$ , $E_A$ ) und Bildungsenthalpien ( $\Delta H$ ) intrinsischer Defekte in $CuInSe_2$ und $CuGaSe_2$ . . . . .	55
5.2	Literurangaben zu den Parametern: effektive Elektronenmasse $m_e$ , Lochmasse $m_h$ , reduzierte Masse $m_r$ in Einheiten der Elektronenmasse $m_0$ , sowie die statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r$ für $CuInSe_2$ und $CuGaSe_2$ . . . . .	65
5.3	Exzitonbindungsenergie ( $E_{FX}$ ) aus temperaturabhängigen Messungen und Energielage ( $h\nu_{FX}$ ) des Maximums bei 10K sowie die daraus bestimmte Bandlücke ( $E_{Gap}$ ) für $CuInSe_2$ -, $Cu(In,Ga)Se_2$ - und $CuGaSe_2$ -Schichten . . . . .	68
5.4	Anpassungsparameter der Gaussfunktionen in der Abbildung 5.10 . . . . .	70
5.5	Aus $PL(T)$ und $PL(P_{Exc})$ bestimmte Parameter: $h\nu_{DA}$ , $w_{DA}$ , $\beta_{DA}$ , $k_{DA}$ , $E_{Akt}$ , $\Delta E = E_{Gap} - h\nu_{DA}$ für $Cu(In,Ga)Se_2$ -Schichten mit unterschiedlichem $E_{Gap}$ . . . . .	77
A.1	Literaturdaten zur Photolumineszenz von $CuInSe_2$ . . . . .	103
A.1	Literaturdaten zur Photolumineszenz von $CuInSe_2$ . . . . .	104
A.1	Literaturdaten zur Photolumineszenz von $CuInSe_2$ . . . . .	105
A.2	Literaturdaten zur Photolumineszenz von $Cu(In,Ga)Se_2$ . . . . .	105
A.2	Literaturdaten zur Photolumineszenz von $Cu(In,Ga)Se_2$ . . . . .	106
B.1	Fehlerangaben zum Ga-Gehalt und der Bandlücke . . . . .	108
B.2	Fehleranalyse der RFA-Messungen . . . . .	110
C.1	Gitterkonstanten für $Cu(In,Ga)Se_2$ in Abhängigkeit vom GGI . . . . .	115

C.2 SPV Anpassung an  $\omega - 2\theta$  Diffraktogramme für  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  -Schichten . . . . . 116