

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Materialeigenschaften von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ besprochen und die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messmethoden vorgestellt. Zunächst werden das Chalkopyrit-Kristallsystem (Abs. 2.1) und die Grundlagen der Heteroepitaxie (Abs. 2.2) von *I-III-VI*-Halbleitern beschrieben. Die Bestimmung der Strukturphasen anhand von Röntgendiffraktometrie (XRD) und der Komposition mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) bzw. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird im Abschnitt 2.3 besprochen. Abschließend wird die Lumineszenz der strahlenden Übergänge, die den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden, erläutert (Abs. 2.4). Die Bestimmung der strahlenden Übergänge erfolgt über Photolumineszenz-(PL) und Kathodolumineszenz-(CL) Messungen bei tiefen Temperaturen. Bei der Analyse der Übergänge wird insbesondere auf die Verschiebung der Emissionsmaxima durch experimentelle Bedingungen (Temperatur T und Anregungsleistung P_{Exc}) näher eingegangen. Auch intrinsische Faktoren, wie fluktuierende Potenziale, Defektdichten und Kompositionsgradienten führen zu einer Veränderung des Emissionsspektrums.

2.1 Das Chalkopyrit-Kristallsystem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Das in dieser Arbeit untersuchten Halbleitermaterial $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ gehört zu der Gruppe der $A^I\text{-}B^{III}\text{-}C_2^{VI}$ -Chalkopyrite. Shay und Wernick [Sha75] haben 1975 die Grundlagen der Chalkopyrite in ihrem Buch *'Ternary Chalkopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications'*

beschrieben. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Eigenschaften und die neusten Erkenntnisse des untersuchten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Systems vorgestellt. $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ist ein Mischsystem aus den ternären Verbindungen CuInSe_2 und CuGaSe_2 , wobei $x = [\text{Ga}] / ([\text{Ga}] + [\text{In}])$ den Ga-Anteil wiedergibt. Im weiteren wird der Ga-Gehalt mit $GGI = [\text{Ga}] / ([\text{Ga}] + [\text{In}])$ abgekürzt.

2.1.1 Kristallstruktur

Die Chalkopyrite bilden ein tetragonales Raumgitter (Punktgruppe: $I\bar{4}2d$), dessen Einheitszelle in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Das Chalkopyrit-Kristallgitter kann aus dem Zinkblende-Kristallgitter abgeleitet werden in dem das Gruppe-II-Kation abwechselnd mit einem Gruppe-I bzw. Gruppe-III Kation ausgetauscht wird.

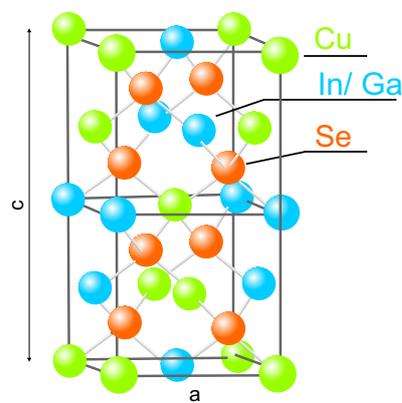


Abbildung 2.1: Die Einheitszelle des Chalkopyrits mit $A^I = \text{Cu}$, $B^{III} = \text{In, Ga}$ und $C^{VI} = \text{Se}$.

Man spricht bei der Zinkblende (ZnSe) vom binären Analogon der $A^I\text{-}B^{III}\text{-}C_2^{VI}$ -Chalkopyrite. Es tre-

ten folgende strukturelle Abweichungen zur Zinkblende auf:

1. Das Kation-Untergitter der Chalkopyritstruktur besitzt zwei verschiedene Atomsorten: $A^I = Cu$ und $B^{III} = (In, Ga)$.
2. Die Bindungslängen zwischen den verschiedenen Kationen Cu bzw. (In, Ga) und dem Anion (Se) sind unterschiedlich. Daraus ergibt sich eine tetragonale Verzerrung der Einheitszelle η_{str} :

$$\eta_{str} = \frac{c}{2a} \quad (2.1)$$

und eine Verschiebung des Anions u :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{A-C}^2 - R_{B-C}^2}{a^2} \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnen a und c die Gitterkonstanten der Einheitszelle, R_{A-C} und R_{B-C} die jeweiligen Bindungslängen zwischen Kation und Anion.

3. Punktdefekte, wie Leerstellen, Zwischengitterplätze oder Vertauschungen, haben teilweise sehr geringere Bildungsenthalpien [Wei98b] (s. Tab. 2.1).
4. Im Gegensatz zu den $II-VI$ -Halbleitern sind die stabilen Oberflächen polar. Es werden überwiegend die (112) - und $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ -Oberflächen beobachtet [Lia02a], sowie deren Äquivalente. Diese polaren Oberflächen werden über Defekte, wie z.B. der Indiumauf-Kupfer Fehlbesetzung (In_{Cu}) bei den Selen terminierten $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ -Oberflächen stabilisiert [Zha02, Jaf01, Jaf03].

Die $Cu(In,Ga)Se_2$ -Gitterkonstanten a und c variieren mit dem $[Ga]/([Ga] + [In])$ (GGI)-Verhältnis. In Abbildung 2.2 sind Literaturdaten für die Gitterkonstanten aus verschiedenen Messungen an Einkristallen und polykristallinen Schichten zusammengestellt. Die jeweiligen Autoren sind in der Abbildung angegeben. Wie man erkennt, gilt die Vegardsche Regel [Veg21], nach der Gitterkonstanten linear vom Ga-Gehalt abhängen. Aus den Daten ergibt sich, dass die tetragonale Verzerrung η_{str} bei $GGI = 0.24$ von $\eta_{str} > 1$ auf $\eta_{str} < 1$ wechselt. Die tetragonale Verzerrung hat einen großen Einfluss auf die Bandstruktur, wie im Abschnitt 2.1.3 gezeigt wird.

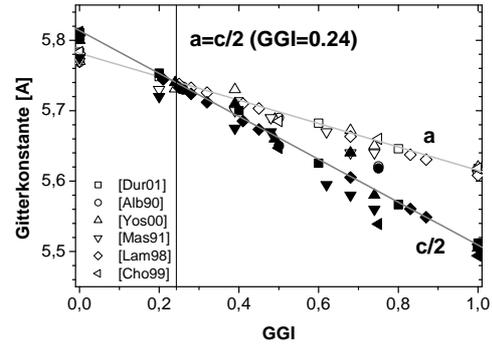


Abbildung 2.2: Die Gitterkonstanten a und $c/2$ für $Cu(In,Ga)Se_2$ mit variierendem Ga-Gehalt (GGI) aus Literaturangaben, die in der Abbildung angegeben sind. Die offenen Symbole geben die a Werte und die geschlossenen Symbole die $c/2$ Werte wieder. Die grauen Linien stellen die lineare Abhängigkeit entsprechend der Vegardschen Regel [Veg21] dar. Die senkrechte schwarze Linie gibt den Ga-Gehalt an, bei dem $a = c/2$ ist.

2.1.2 Phasendiagramm von $Cu(In,Ga)Se_2$

Um einkristallines Material präparieren zu können, ist es wichtig das Phasendiagramm des Materialsystems zu kennen. Für das Mischsystem $Cu(In,Ga)Se_2$ sind vor allem die Phasendiagramme der beiden Endpunkte $CuInSe_2$ [Fea86] und $CuGaSe_2$ [Mik81] bekannt. Es gibt nur zwei Untersuchungen des Phasendiagramms von $Cu(In,Ga)Se_2$ [Mat96, Miy97]. Bei diesen Untersuchungen wurde hauptsächlich darauf geachtet, welche Phasen bei der Präparation von $Cu(In,Ga)Se_2$ -Einkristallen entstehen. Daraus lassen sich Rückschlüsse über das Wachstum ziehen, das in Kapitel 4 besprochen wird.

Eine Besonderheit des $Cu-In-Ga-Se$ -Systems ist die große Toleranz gegenüber Abweichung von der Stöchiometrie. Das System kristallisiert über einen weiten Bereich in der Chalkopyrit-Phase: Bei Cu -reicher Präparation wird ein zweiphasiges System beobachtet, dass neben der Chalkopyrit-Phase noch eine $Cu_{2-x}Se$ -Phase (Kupferselenid) aufweist. Bei Präparation von $Cu(In,Ga)Se_2$ unter Kupferüberschuss wird das überschüssige Kupfer vollständig vom Kupferselenid aufgefangen, während das Chalkopyrit stöchiometrisch bleibt. Die Phasensegregation

Tabelle 2.1: Die zwölf möglichen Punktdefekte in $Cu(In, Ga)Se_2$ mit ihrem elektrischen Charakter (Akzeptor (A) oder Donator (D)) und die jeweiligen Bildungsenthalpien ΔH . Die Werte der Bildungsenthalpien stammen aus: ^a [Wei98b], ^b [Neu83], ^c [Wei99], ^d [Möl91], ^e [Rin86].

Punktdefekt	Leerstelle			Zwischengitterplatz			Fehlstellung					
	V_{Cu}	V_{III}	V_{Se}	Cu_i	III_i	Se_i	Cu_{III}	III_{Cu}	Cu_{Se}	Se_{Cu}	III_{Se}	Se_{III}
Nomenkatur												
elek. Charakter	A	A	D	D	D	A	A	D	A	D	A	D
$\Delta H^{CGS}[eV]$	0.66 ^a	2.83 ^a	2.6 ^b	3.38 ^a	9.9 ^b	23.7 ^b	1.41 ^a	4.22 ^a	7.4 ^b	8.1 ^b	3.7 ^b	3.4 ^b
$\Delta H^{CIS}[eV]$	0.60 ^a	3.04 ^a	3.00 ^c	2.88 ^a	9.1 ^e	22.4 ^e	1.54 ^a	3.34 ^d	5.4 ^d	6.0 ^d	5.0 ^d	5.2 ^d

von Kupferselenid in $CuInSe_2$ beginnt im pseudo-binären Schnitt zwischen $Cu_2Se - In_2Se_3$ schon bei $In_2Se_3 = 49mol.%$. $CuInSe_2$ weist dementsprechend ein $[Cu]/[In]$ -Verhältnis $[Cu]/[In] < 1$ auf [Fea86]. Bei $In_2Se_3 > 75mol.%$ kommt es zur Bildung von Defektphasen: $Cu(In, Ga)_3Se_5$, $Cu_2(In, Ga)_4Se_7$, $Cu(In, Ga)_5Se_8$ u.ä.. Diese bestehen aus geordneten Punktdefekten, wie z.B. Leerstellen und Fehlbesetzungen [Zha97]. Zudem kann es zu einer Umordnung des Kation-Untergitters in $[010]$ Richtung kommen, so dass Cu und Gruppe-III-elemente alternierende Ebenen bilden [Sta02]. Man spricht dabei von der Kupfer-Gold- $(CuAu)$ -Ordnung (Raumgruppe $P\bar{4}m2$). Bei höheren Temperaturen kommt es zur Bildung einer ungeordneten Sphalerit-Phase. Für $CuInSe_2$ liegt diese Übergangstemperatur bei etwa $810^\circ C$, für $CuGaSe_2$ bei $1060^\circ C$.

Matsushita et al. [Mat96] beschreiben die chemischen Reaktionen und Phasenübergänge für das $CuInSe_2$ - und $CuGaSe_2$ -Wachstum. Sie sehen dabei, dass trotz der höheren Schmelztemperatur des $CuGaSe_2$ ($T_M^{CGS} = 1105^\circ C > T_M^{CIS} = 996^\circ C$), die Entstehung der $CuGaSe_2$ -Phase schon bei $\sim 900^\circ C$ stattfindet, während die $CuInSe_2$ -Phase sich erst ab $\sim 950^\circ C$ bildet. Sie führen dies u.a. auf die unterschiedlichen Reaktionsabläufe zurück. $CuInSe_2$ bildet sich aus $Cu_7Se_4, InSe, In_2Se_3$, während $CuGaSe_2$ sich aus $Ga, CuSe_2, CuSe, GaSe$ bildet, wobei die Reaktion $Ga + CuSe_2$ explosionsartig exotherm abläuft. Beim $Cu(In, Ga)Se_2$ -Wachstum beginnt die Chalkopyrit-Bildung schon bei $T = 500-600^\circ C$, während der Schmelzpunkt und die Temperatur des Phasenübergangs zur Sphaleritstruktur mit wachsendem Ga-Gehalt zunimmt.

Die oben beschriebene Abweichung der Chalkopyrit-Phasen von der Stöchiometrie (einige at.%) führen zur Bildung intrinsischer Punktdefekte. Es gibt zwölf mögliche Punkt-

defekte. In Tabelle 2.1 sind für $CuInSe_2$ und $CuGaSe_2$ die Punktdefekte mit ihren theoretisch berechneten Bildungsenthalpien ΔH angegeben [Wei98b, Neu83, Wei99, Möl91, Rin86]. Bei Se-reicher Präparation, welche die Bildung des Donators V_{Se} unterdrückt, entsteht p-leitendes Material [Mas97, Zha98a]. Für $CuGaSe_2$ kann aufgrund von Selbstkompensation sogar bislang nur p-Leitung festgestellt werden [Zha98b, Sie03, Sch04].

2.1.3 Bandstruktur von $Cu(In, Ga)Se_2$

Die Theorie der Bandstruktur von $CuInSe_2$ und $CuGaSe_2$ ist hinreichend bekannt [Jaf83]. Die chemische Bindung zwischen den Elementen entsteht durch sp^3 -Orbitale und hat einen $Cu-3d$ -Anteil. Die Bandstruktur lässt sich aus der Zinkblendestruktur ohne Spin-Bahn-Kopplung ableiten, wie in Abbildung 2.3 für $CuInSe_2$ und $CuGaSe_2$ am Γ -Punkt gezeigt. Dabei kommt es zu zwei verschiedenen Aufspaltungen des ansonsten dreifach entarteten Valenzbandes:

1. durch das tetragonale Kristallfeld Δ_{CF}
2. durch die Spin-Bahn-Kopplung Δ_{SO}

Die Chalkopyrite haben also drei Bandlücken am Γ -Punkt: E_a , E_b und E_c . Die Spin-Bahn-Kopplung führt Auswahlregeln für die verschiedenen Bandlücken ein, die in Abb. 2.3 für Übergänge mit für parallel zur c-Achse polarisiertes Licht ($\vec{E} \parallel c$) mit \parallel und für senkrecht zur c-Achse ($\vec{E} \perp c$) mit \perp gekennzeichnet sind.

Die Energieaufspaltung des Valenzbandes lässt sich im quasi-kubischen Modell nach Hopfield berechnen [Hop60]:

$$E_{1,3} = E_2 - \frac{1}{2}(\Delta_{SO} + \Delta_{CF}) \pm \sqrt{\left[\frac{1}{2}(\Delta_{SO} + \Delta_{CF})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{SO}\Delta_{CF}\right]} \quad (2.3)$$

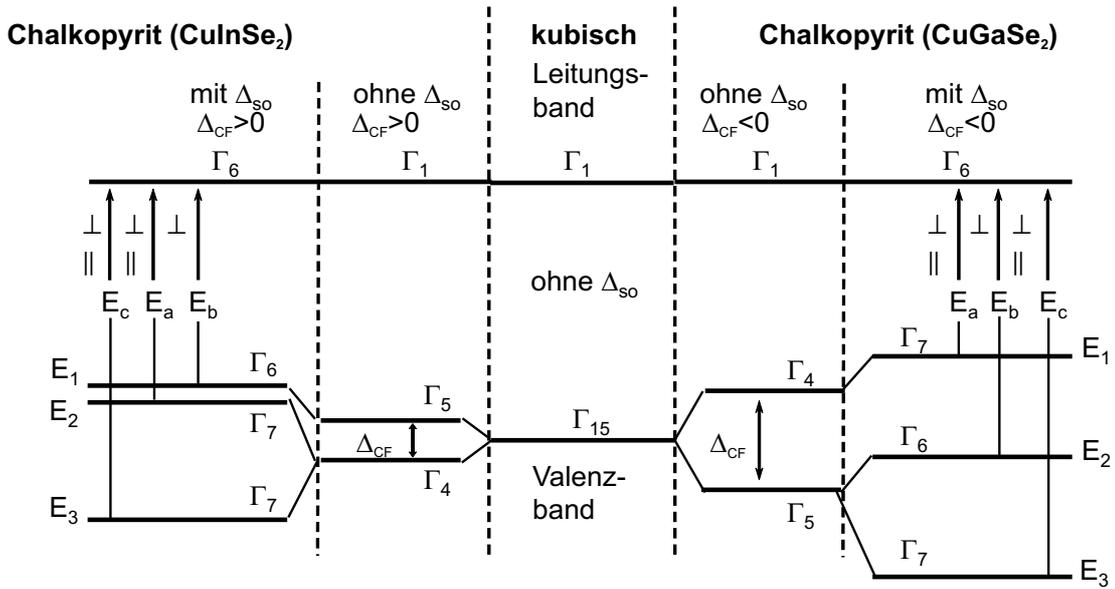


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Entwicklung der Aufspaltung von Valenz- und Leitungsbandes für CuInSe_2 und CuGaSe_2 aus einer kubischen Kristallstruktur. Die Spin-Bahn-Kopplung wird zunächst nicht betrachtet. Die Symbole neben den Bandlückenenergien E_a , E_b und E_c stellen die erlaubten Übergangssymmetrien dar: \perp : $\vec{E} \perp c$ und \parallel : $\vec{E} \parallel c$. Die Symmetrien wurden von Alonso et al. [Alo01] in Ellipsometriemessungen an Einkristallen bestimmt. $E_{1,2,3}$ geben die Energien der Valenzbandaufspaltung nach Hopfield (Gl. 2.3) an.

Die Kristallfeldaufspaltung Δ_{CF} ist proportional zur tetragonalen Verzerrung η_{str} , die wiederum vom Ga-Gehalt abhängt. Δ_{CF} wechselt also das Vorzeichen. Die Reihenfolge der Valenzbänder ist damit in CuInSe_2 anders als in CuGaSe_2 . Die Aufspaltung bei CuInSe_2 zwischen E_1 und E_2 ist sehr klein ($E_1 - E_2 \approx 4\text{meV}$). Bei Raumtemperatur ($E = k_B T \approx 25\text{meV}$) kann man deshalb davon ausgehen, dass es bei CuInSe_2 nur zwei Bandlücken ($E_{a,b}$ und E_c) gibt. Die dritte Bandlücke E_c hat bei allen Chalkopyriten eine deutlich größere Energie. In Tabelle 2.2 sind die Bandlücken $E_{a,b,c}$, die Spin-Bahn-Kopplung Δ_{SO} und die Kristallfeldaufspaltung Δ_{CF} für CuInSe_2 und CuGaSe_2 angegeben. Alonso et al. [Alo01] schildern detailliert den Einfluss des Galliums auf Δ_{CF} und Δ_{SO} . Δ_{CF} nimmt von CuInSe_2 nach CuGaSe_2 linear mit dem Ga-Gehalt ab. Bei $GGI = 0.05$ ist $\Delta_{CF} = 0$. Δ_{SO} zeigt zwischen CuInSe_2 und CuGaSe_2 eine leichte aufwärts Krümmung mit einem Maximum bei $GGI = 0.5$. Es sind auch theoretische Rechnungen [Wei94, Wei98a] zur energetischen Lage vom $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Valenz- und Leitungsband relativ zueinander in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt durchgeführt worden. Die Vorhersagen werden durch UPS-

Tabelle 2.2: Bandlücken E_a , E_b , E_c , Kristallfeldaufspaltung Δ_{CF} und Spin-Bahn-Kopplung Δ_{SO} bei Raumtemperatur für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ nach [Alo01].

	CuInSe_2	CuGaSe_2
E_a [eV]	1.010	1.636
E_b [eV]	1.006	1.708
E_c [eV]	1.236	1.910
Δ_{CF} [meV]	4	-100
Δ_{SO} [meV]	≈ 230	≈ 230

und XPS-Messungen [Sch03] gestützt. In Abbildung 2.4 ist der Verlauf des Valenz- und Leitungsbandes in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt dargestellt [Tur02a]. Turcu et al. beziehen die Lage des Valenz- und Leitungsbandes auf ein festes Niveau in der Bandlücke ($E_{VB} = -\Delta E(N_2)$ und $E_{LB} = E_{Gap} - \Delta E(N_2)$), das für alle Ga-Gehalte die gleiche Energie relativ zum Vakuumniveau besitzt. Die Defektergie $\Delta E(N_2)$ wurde aus temperaturabhängigen Admittanzspektren bestimmt. Ein ähnliches Verhalten wird auch für die strahlend-rekombinierenden Defekte erwartet, die in Kapitel 5 untersucht werden.

Die Auswirkung der Verspannung auf die Band-

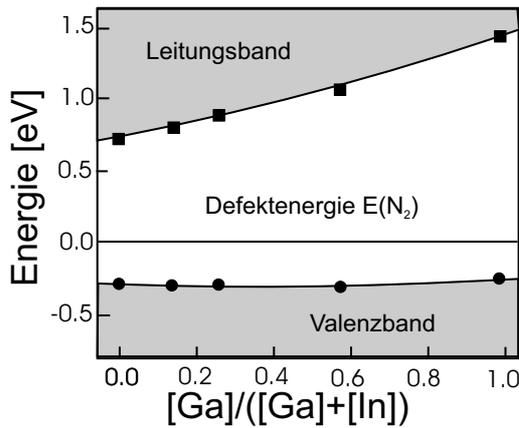


Abbildung 2.4: Verlauf des Valenz- und Leitungsbandes in Bezug auf das feste Defektniveau N_2 bei unterschiedlichem Ga-Gehalt der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht nach Turcu et al. [Tur02a].

struktur ist von Shirakata et al. [Shi96] untersucht worden. Sie finden, dass unter tensiler Verspannung die kleinste Bandlücke E_a in CuGaSe_2 abnimmt, während unter Kompression E_a sich vergrößert. Choi et al. [Cho99] sehen unter hydrostatischem Druck ein Anwachsen der Bandlücke für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mit variierendem Ga-Gehalt ($GGI = 0 \dots 1$).

2.2 Heteroepitaxie von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Unter Epitaxie versteht man das einkristalline Wachstum eines Materials auf einem einkristallinen Substrat unter Beibehaltung der Orientierung des Substrats. Man spricht von Homoepitaxie, wenn es sich um zwei gleichartige Materialien z.B. GaAs auf GaAs handelt. Heteroepitaxie beschreibt das Abscheiden eines fremdartigen Materials auf einem einkristallinen Substrat, wie z.B. ZnSe auf GaAs oder $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ auf GaAs . Um ein gutes epitaktisches Wachstum zu erhalten, sollten folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Die Kristallstruktur zwischen Substrat und Schicht muss ähnlich sein, z.B. Zinkblende auf Zinkblende, wie bei ZnSe auf GaAs .
- Der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten zwischen Substrat und Schicht sollte kleiner als 5% sein. Eine größere Abweichung erschwert das epitaktische Wachstum.

- Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sollten ebenfalls die gleiche Größenordnung haben, da sonst beim Abkühlen eine große Verspannung zwischen Schicht und Substrat auftritt, die zum Aufreißen oder Abplatzen der Schicht führen kann.

Wegen der kleinen tetragonalen Verzerrung ($1 - \eta_{str} < 0.2$) kann $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ auf der kubischen Zinkblende-Struktur aufgewachsen werden.

Es wird zwischen relaxiertem und pseudomorphem epitaktischem Wachstum unterschieden. Beim relaxiertem Wachstum hat die Schicht die Gitterkonstante des unverspannten Referenzsystem, z.B. eines Einkristalls. Beim pseudomorphen Wachstum nimmt die Schicht (l) in der Wachstumsebene die Gitterkonstante des Substrats (s) an (z.B. $a^l = a^s$). Es kommt zu einer Verzerrung der Gitterachsen gegenüber einem entspannten Einkristall. Die Beschreibung dieser Verspannungen erfolgt durch einen Deformationstensor. Im Falle des tetragonalen Kristallsystems des Chalkopyrits vereinfacht sich dieser Tensor zu

$$A = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Für das in dieser Arbeit beobachtete Wachstum in $[001]$ -Richtung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ auf GaAs (001) (s. Kap. 4) ergibt sich eine Deformation parallel zur Schichtebene:

$$\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \frac{a_{str} - a}{a}. \quad (2.5)$$

Bei pseudomorphen Wachstum ist dann $a_{str}^{CIGS} = a^{GaAs}$. Aufgrund der Volumenerhaltung der Einheitszelle und in linearer Näherung (allgemeines Hooksches Gesetz) erfolgt eine Verzerrung senkrecht zur Schichtebene:

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_{33} = \frac{c_{str} - c}{c} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \epsilon_{11}. \quad (2.6)$$

a und c bezeichnen die Gitterkonstanten des entspannten Kristallsystems, a_{str} und c_{str} die verspannten Gitterkonstanten der epitaktischen Schicht und C_{13} und C_{33} Elemente des Elastizitätstensors [Har01, Laz03]. Aus dem Verhältnis von $\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}$ kann das Poisson-Verhältnis ν_p bestimmt werden. Es gilt:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\perp} &= -2\epsilon_{\parallel} \left(\frac{\nu_p}{\nu_p - 1} \right) \\ \Rightarrow \nu_p &= \left(\frac{2\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}} + 1 \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Das Poisson-Verhältnis beschreibt den Umstand, dass das Volumen der Einheitszelle erhalten bleibt. Die Schicht wird also durch das pseudomorphe Wachstum unter Spannung gesetzt, was u.a. Einfluss auf die Bandstruktur des Systems hat. Die Energie, die durch die mechanische Verspannung entsteht, kann durch strukturelle Defekte, wie Versetzungen, abgebaut werden. Dies geschieht bei einer kritischen Schichtdicke d_c . Über die genauen Ursachen und das Maß der Reduzierung der Verspannung gibt es verschiedene Theorien. Eine Übersicht ist in [Dun91] und darin zitierten Artikeln gegeben. Einigkeit herrscht in der experimentell beobachteten Beziehung, dass die kritische Schichtdicke d_c anti-proportional zur Fehlanpassung f ($f_a = \frac{a^l - a^s}{a^l}$ bzw. $f_c = \frac{c^l - c^s}{c^l}$) zwischen Schicht und Substrat [Dun91] ist:

$$d_c \propto |f_c|^{-1} \quad \text{bzw.} \quad (2.8)$$

$$d_c \cdot |f_c|^{-1} = S \quad (2.9)$$

In [Dun91] wird $S = 0.8$ angenommen. Mit den Werten aus Tabelle 2.3 für f_c ergibt sich eine kritische Schichtdicke von $d_c = 120\text{nm}$ für CuGaSe₂ und $d_c = 50\text{nm}$ für CuInSe₂.

Eine weitere Ursache für Verspannungen beim heteroepitaktischen Wachstum sind die unterschiedlichen thermischen linearen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht α_L^l und des Substrats α_L^s . In Tabelle 2.3 sind α_L für CuInSe₂, CuGaSe₂ und GaAs angegeben. Für das epitaktische Wachstum ist der Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten in a - bzw. c -Richtung α_a bzw. α_c von Interesse (auch in Tab. 2.3), da es nur in der Wachstumsebene zu Verspannungen kommen kann. Es gilt nach [Rin98] folgende Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha_L = \frac{1}{3}(2\alpha_a + \alpha_c) \quad (2.10)$$

Die gesamte Verzerrung (Fehlanpassung + Differenz in α_a) parallel zu Schichtoberfläche $\varepsilon_{||}$ setzt sich nach [Shi98b] wie folgt zusammen:

$$\varepsilon_{||} = R(\alpha_a^l - \alpha_a^s)\Delta T + (R - 1)\frac{a^l - a^s}{a^l}, \quad (2.11)$$

dabei gibt ΔT die Differenz zwischen Raum- und Wachstumstemperatur, R den Relaxationsgrad der Schicht (mit $0 \leq R \leq 1$) und a_s und a_l die Gitterkonstante des Substrats respektive der Schicht an. Die

beiden Grenzfälle $R = 0$ (pseudomorphes Wachstum) und $R = 1$ (relaxiertes Wachstum) unterscheiden sich in der Auswirkung der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha_a = (\alpha_a^l - \alpha_a^s)$. Im Falle pseudomorphen Wachstums spielt diese $\Delta\alpha_a$ keine Rolle, bei vollständig relaxiertem Wachstum führt $\Delta\alpha_a$ zu einer zusätzlichen Verspannung beim Abkühlen. Wie später in Kapitel 4 ge-

Tabelle 2.3: Thermische Ausdehnungskoeffizienten α_L , α_a und α_c von CuInSe₂, CuGaSe₂ und GaAs nach: ^a[Brü81], ^b[Kis81], ^c[Brü80], ^d[Shi96]. Zudem sind die Gitterfehlanpassung in a - und c -Richtung und die kritische Schichtdicke d_c angegeben. Die Elastizitätskonstanten C_{13} und C_{33} sind für CuInSe₂ den Messungen von ^e[Fou93] bzw. den 'ab initio' Rechnung von ^f[Laz03] entnommen. Für CuGaSe₂ sind die Werte von AgGaSe₂ aus [Laz03] übernommen worden, da keine Messungen oder Rechnungen für CuGaSe₂ vorliegen.

	CuInSe ₂	CuGaSe ₂	GaAs
$\alpha_L [10^{-6}K^{-1}]$	10.1 ^{a,b}	10.47 ^{a,b}	5.7 ^d
$\alpha_a [10^{-6}K^{-1}]$	11.0 ^{a,b}	13.1 ^c	5.7 ^d
$\alpha_c [10^{-6}K^{-1}]$	8.4 ^{a,b}	5.2 ^c	5.7 ^d
$\frac{a - a^{GaAs}}{a}$	2.21%	-0.71%	-
$\frac{c - 2a^{GaAs}}{c}$	2.60%	-2.59%	-
$d_c [nm]$	50	120	-
$C_{13} [GPa]$	86.0 ^e , 45.3 ^f	52.9 ^f	-
$C_{33} [GPa]$	108.9 ^e , 63.3 ^f	72.4 ^f	-

zeigt wird, wächst CuInSe₂ relaxiert auf. Die durch die thermische Verspannung erwartete Gitterverzerrung beträgt nach Gl. 2.11 $\varepsilon_{||} = -2.21\%$.

2.3 Grundlagen der Messmethoden

2.3.1 Grundlagen der Kompositionsbestimmungen an Dünnschichten

Eine gute Zusammenfassung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Kompositionsbestimmung energiedispersive Röntgenanalyse (EDX, energie dispersive x-ray spectrometry) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA oder XRF, x-ray fluorescence analysis)) findet sich in dem Buch 'In-

roduction to X-Ray Spectrometry' von K. L. Williams [Wil87]. EDX ist eine weitverbreitete Analysemethode, die häufig zusammen mit Raster-Elektronen-Mikroskopen betrieben wird, da für beide Verfahren eine Elektronenkanone gebraucht wird. An Cu(In,Ga)Se_2 wurden intensive Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) von Klenk et al. [Kle99] durchgeführt. Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen der Methoden beschrieben. Eine kurze Erläuterung der verwendeten Instrumente befindet sich im Anhang B.1.1.

2.3.1.1 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX), oder auch EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) oder EMPA (*electron micro probe analysis*) bestimmt die Komposition eines Materials, indem die Probe mit hochenergetischen Elektronen ($> 5\text{keV}$, typisch 20keV) bestrahlt wird. Die Elektronen werden im Volumen abgebremst (s. Abb. 2.5), u.a. durch Stöße mit Hüllen-Elektronen in den niedrigsten Schalen (z.B. K-Schale) der vorhandenen Elemente, die dadurch ionisiert werden ($K + e \rightarrow K^+ + 2e$). Ein Elektron, das nun von einer äußeren Schale (L-Schale) auf die freie energetische günstigere Position wechselt ($K^+ + e + L^+ \rightarrow K + L^+ + \gamma$), sendet charakteristische Röntgenstrahlung aus (z.B. $\gamma = K\alpha_1$). Die Energie der Röntgenstrahlung ist für jedes Element charakteristisch. Aus den Intensitäten der einzelnen Emissionslinien kann auf die Elementzusammensetzung geschlossen werden. Die Energie der emittierten Röntgenstrahlung wird mittels eines Festkörper-Detektors gemessen, dessen Signal proportional zur Energie ist. Durch den Elektronenstrahl als Anregungsquelle wird eine hohe Ortsauflösung erreicht. Das Anregungsvolumen ist von der Energie der Elektronen abhängig und wird durch die sogenannte 'Anregungsbirne' (s. Abb. 2.5) beschrieben.

Die Ausdehnung der Anregungsbirne wird durch folgende empirischen Formeln beschrieben [Pot87]:

- Eindringtiefe d_{EDX} :

$$d_{EDX} [\mu\text{m}] = \frac{0.1E_0^{1.5}}{\rho} \quad (2.12)$$

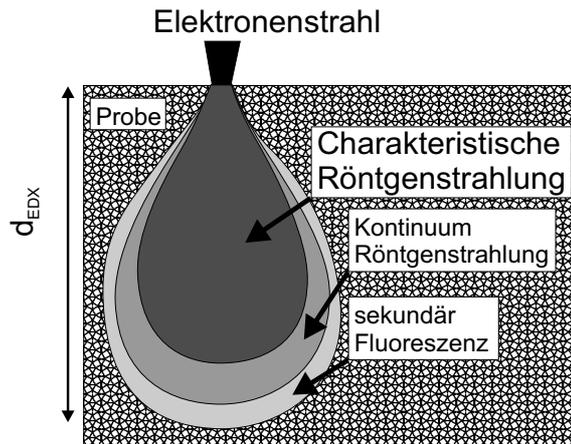


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des durch ein hochenergetischen Elektronenstrahl angeregten Volumens nach [Wil87]. In den ersten 50nm ist die Breite b_{EDX} des angeregten Volumens durch die Fokussierung des Elektronenstrahls gegeben.

- Breite b_{EDX} des angeregten Volumens:

$$b_{EDX} [\mu\text{m}] = \frac{0.077E_0^{1.5}}{\rho} \quad (2.13)$$

E_0 ist die Energie der Elektronen in keV und ρ die Dichte des untersuchten Materials in g/cm^3 . Im Falle dünner Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten ($d_s \approx 0.5\mu\text{m}$) muss beachtet werden, dass nur die Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht gemessen wird und nicht das GaAs -Substrat. Dies kann durch eine geringe Beschleunigungsspannung erreicht werden. Allerdings muss die Energie der Elektronen hoch genug sein, um die gesuchten Elemente nachweisen zu können. Im Falle von Cu(In,Ga)Se_2 benötigt man eine Energie von mindestens 7keV , um die In-L -Elektronen zu ionisieren.

In erster Näherung kann die Komposition, wenn Elementstandards vorhanden sind, linear aus den Intensitäten der detektierten Emissionslinien berechnet werden. Eine verbesserte Analyse bezieht Inter-Matrix-Effekte mit ein. Die Inter-Matrix-Effekte fassen alle Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Röntgenstrahlen (Eindringtiefe, Absorption und Röntgenfluoreszenz) in der Element-Matrix zusammen. Eine solche Analyse der Intensitäten basiert auf einem iterativen Verfahren, das folgende Faktoren ZAF berücksichtigt:

- Z** Eindringtiefe der Elektronen und Generation der Röntgenstrahlung

A Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe

F Röntgenfluoreszenz durch Absorption von Röntgenstrahlung

Dabei sind alle Faktoren kompositionsabhängig, insbesondere von der Atomzahl (Z), die die Anzahl der Elektronen wiedergibt und somit bei sämtlichen elektronenbezogenen Wechselwirkungen eine Rolle spielt. Diese Korrektur wird ZAF-Korrektur genannt. Eine detaillierte Beschreibung der ZAF-Korrektur findet sich u.a. in [Wil87]. Eine genaue Elementanalyse einer Verbindung, wie z.B. Cu(In,Ga)Se_2 , bedarf einer Kalibration an einem Verbindungsstandard, da es zu chemischen Veränderungen bei den konstituierenden Elementen kommt. Bei sehr dünnen Schichten ($< 50\text{nm}$) sollten Absorption und Fluoreszenz keine Rolle spielen.

2.3.1.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird die zu untersuchende Probe mit polychromer Röntgenstrahlung bestrahlt. Diese wird von der Probe absorbiert. Die Röntgenabsorption kann entsprechend der optischen Absorption als Funktion der Eindringtiefe beschrieben werden:

$$I(d) = I_0 \cdot \exp^{-\alpha d}, \quad (2.14)$$

wobei $I(d)$ die Intensität in der Tiefe d und I_0 die Ausgangsintensität beschreibt. Der Absorptionskoeffizient α hängt von der Dichte des absorbierenden Materials ρ ab, weshalb man den sogenannten Massen-Absorption-Koeffizienten $\alpha_{mac} = \alpha/\rho$ einführt. Die Gleichung 2.14 geht dann über in:

$$I(d) = I_0 \cdot \exp^{-\alpha_{mac}\rho d}. \quad (2.15)$$

Für Verbindungen ergibt sich α_{mac} aus der mit dem Elementanteil gewichteten Summe der Komponenten:

$$\alpha_{mac} = \sum_i c_i \alpha_{mac}^i \quad (2.16)$$

mit c_i der Konzentration des Elements i . In $\alpha(\lambda)$ treten Absorptionskanten auf, wenn die Energie der Röntgenquanten der Ionisierungsenergie eines Hüllen-Elektrons entspricht. Zwischen den Absorptionskanten steigt der Massen-Absorption-Koeffizienten in Form eines Potenzgesetzes an.

Die Ionisierung der Elemente durch die Röntgenstrahlung führt, wie beim EDX durch Elektronen, zu Übergängen im Elektronensystem des Atoms. Dadurch entsteht für das jeweilige Element charakteristische Röntgenstrahlung. Aufgrund der Anregung mittels Röntgenstrahlung spricht man von Röntgenfluoreszenz.

Zur Detektion wird ein wellenlängen-dispersives Spektrometer (WDX) genutzt. Über einen Kristall wird die emittierte Röntgenstrahlung gebeugt, so dass ein räumlich-aufgeweitetes Spektrum entsteht (Wellenlängen-Dispersion). Entsprechend der Bragg-Bedingung (Gl. 2.17) kann bei bekannten Gitterabstand d des Analysekrystals aus der Winkellage 2θ der Maxima die Energie der emittierten Strahlung ermittelt werden. Dies führt zu einer um ein bis zwei Größenordnungen höheren Energieauflösung der Messung im Vergleich zu EDX-Messungen. Die Intensität der Röntgenstrahlung wird je nach Wellenlänge mit einem Gas- oder Festkörper-Detektor gemessen. Aus der Intensität der Strahlung kann dann auf die Elementzusammensetzung geschlossen werden. Dabei müssen ähnliche Korrekturen wie bei der EDX-Messung vorgenommen werden (A und F). Durch das hohe Auflösungsvermögen lassen sich auch Schichtsysteme analysieren. Unter Verwendung eines Zweischichtmodells ist die Analyse einer dünnen Schicht ($\sim 0.5\mu\text{m}$) auf einem dickem Substrat ($500\mu\text{m}$) mit bekannter Zusammensetzung möglich. Aus dem Modell ergibt sich auch die Schichtdicke der dünnen Schicht.

2.3.1.3 Vor- und Nachteile von EDX und RFA

- RFA hat aufgrund des WDX-Detektors:
 - a** ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis
 - b** Faktor höhere Energie-Auflösung
 ⇒ ein höheres Nachweisvermögen: RFA 1 – 10ppm, EDX > 100ppm
- EDX ermöglicht schnelle Messungen
- Das Anregungsvolumen ist bei der EDX in Gegensatz zur RFA sehr klein (bis zu einigen 100nm) und kann variiert werden ⇒ mit RFA kann man nur CuInSe_2 auf GaAs messen, da ansonsten das Gallium vom Substrat die Analyse unmöglich macht

2.3.1.4 Fehleranalyse

Bei der Kompositionsbestimmung ist eine Fehlerbetrachtung sehr wichtig. Dabei muss zwischen der Präzision der Messung und der Genauigkeit des Ergebnisses unterschieden werden. Die Präzision der Messung wird durch die Analyse der Messdaten bestimmt. Diese kann statistisch sehr genau sein, trotzdem weicht die bestimmte Komposition einer Probe von der wahren Komposition stark ab. Deshalb ist es wichtig, gute Standards zu verwenden, die mit komplementären Verfahren analysiert worden sind. Im Anhang ist eine Tabelle mit Kompositionsdaten der vermessenen CuInSe₂-Schichten wiedergegeben (s. Tab. B.2). Es ergibt sich eine Reproduzierbarkeit der Messung von $\sigma_{RFA} \pm 0.5\%at$ absolut, der statistische Fehler der Analyse ist sogar noch kleiner $\sigma_{RFA}^{stat} \pm 0.01\%at$. Die Genauigkeit der Messung steht und fällt jedoch mit dem verwendeten Standard.

2.3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (*X-Ray Diffraction* (*XRD*)) dient zur Bestimmung von Kristallphasen und kristallinen Eigenschaften. Im Folgenden wird eine kurze Einführung in die Röntgendiffraktometrie basierend auf dem Buch von Bowen und Tanner 'High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography' [Bow98] gegeben. Die Kristallphasenanalyse erfolgt durch die Beugung von Röntgenstrahlung an den Gitterebenen. Die Beugung am Kri-

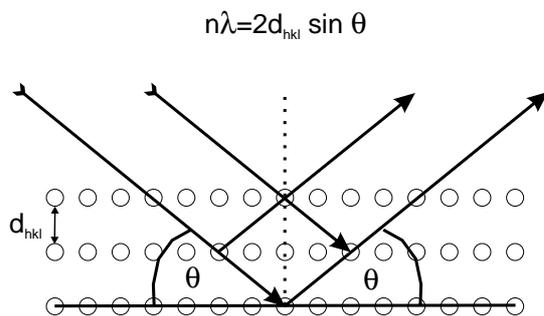


Abbildung 2.6: Bragg-Bedingung: Beugung von Röntgenstrahlen an den (hkl) -Gitterebenen. h, k, l sind die Millerschen Indizes der Gitterebene, d_{hkl} ist der Gitterebenenabstand, θ der Einfall- und Ausfallwinkel in Bezug auf die Gitterebene und λ die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung.

stallgitter kommt durch die Streuung der einfallenden ebenen Welle an den lokalisierten Elektronen

des Kristallgitters zustande (s. Abb. 2.6). Die Elektronen sind Ausgangspunkte für Kugelwellen. In ausgezeichneten Richtungen interferieren die Kugelwellen konstruktiv, es kommt zur Beugung. Für die Beugung an der Gitterebene mit den Millerschen Indizes (h, k, l) gilt das Braggsche Gesetz:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta), \quad (2.17)$$

dabei ist n die Ordnung der Interferenz, λ die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung, d_{hkl} der Gitterebenenabstand und θ der Winkel zwischen der einfallenden Strahlung bzw. der gebeugten Strahlung und der Gitterebene. Da das Kristallgitter eine periodische Struktur besitzt, braucht die Streuung der Röntgenstrahlung nur an den Atomen der Einheitszelle betrachtet werden. Um die Intensität der gestreuten Strahlung an der (h, k, l) -Ebene zu berechnen, muss man die Phasendifferenz zwischen den gestreuten Wellenvektoren $\vec{k}_h^i = (h, k, l)$ der einzelnen Atome i der Einheitszelle kennen. Für die Phasendifferenz zweier Atome im Abstand $\vec{r} = (u, v, w)$ gilt

$$\exp(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}) = \exp(-2\pi i (hu + kv + lw)) \quad (2.18)$$

Summiert man dies über alle i Atome der Einheitszelle und gewichtet man diese mit den jeweiligen Atomfaktoren f_i , die die Streuung an den Elektronen des i -ten Atoms beschreiben, erhält man den Strukturfaktor des Materials:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp\{-2\pi i (hu + hv + lw)\}. \quad (2.19)$$

F_{hkl} ist direkt proportional zur gestreuten Intensität: $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$. Die Atomfaktoren f_i ergeben sich aus der Phasendifferenz zwischen dem Streuvektor $\vec{Q} = \vec{k}_h^i - \vec{k}_0$ und dem Abstand \vec{r} zwischen Ursprung der Einheitszelle und einem Atom i :

$$f_i = \int \rho_e \exp(2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r}) dV \quad (2.20)$$

\vec{k}_0 ist der Vektor der einfallende Welle und \vec{k}_h^i der am i -ten Atom gestreuten Welle. Es muss über das Volumen der Einheitszelle integriert werden, da die Elektronen nicht an diskreten Positionen sitzen, sondern in Form einer Elektronendichte ρ_e um das Atom verteilt sind. Daraus folgt, dass die Streuamplitude F_{hkl} die Fourier-Transformierte der Elektronendichten ρ_e im Kristall ist. Nach Jaffe et al. [Jaf83] können in Chalkopyrite-Gitter folgende Reflexe beobachtet werden:

- a** $(h, k, l/2)$ alle gerade oder alle ungerade, die tetragonale Verzerrung η_{str} bewirkt eine Aufspaltung der $(220)/(204)$ Reflexe
- b** (h, k) gerade $(l/2)$ ungerade, oder umgekehrt, Beugung am Anionuntergitter, ist bei Zinkblende-Struktur nicht zu beobachten
- c** h gerade, (k, l) ungerade oder k gerade und (h, l) ungerade

Neben der Kristallphasenanalyse dient die Röntgenbeugung zur Bestimmung der c -Gitterkonstanten in den epitaktischen (001)-orientierten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten. Über die Vegardsche Regel [Veg21] ergibt sich aus der c -Gitterkonstanten der Ga-Gehalt der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten. Die Breite der Reflexe ist ein Maß für die kristalline Qualität der Schichten. Im Folgenden werden die Grundlagen der verwendeten Methoden beschrieben, technische Daten der verwendeten Instrumente befindet sich im Anhang B.2.

2.3.3 Kristallphasenanalyse mittels $\theta - 2\theta$ Diffraktometrie

Die Kristallphasenanalyse erfolgt in Bragg-Brentano Geometrie durch die Aufnahme eines $\theta - 2\theta$ -Diffraktogramms. Dabei werden Einfallswinkel und Detektionswinkel gleichzeitig geändert, so dass die Bragg-Bedingung bezüglich der Probenoberfläche gegeben ist. Diese Methode ist für pulverförmige oder polykristalline Proben entwickelt worden. Die Kristallite in diesen Proben sind statistisch ausgerichtet, so dass alle Gitterebenen beobachtet werden können. Im Falle (001) orientierter epitaktischer Schichten können nur die symmetrischen [001]-Reflexe beobachtet werden. Das $\theta - 2\theta$ -Diffraktogramm wird meist in der Messgröße 2θ [°] angegeben. Die Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung und der Streuwinkel θ bestimmen dann nach Gl. 2.17 den Gitterebenenabstand. Als Strahlungsquelle dient meist eine Röntgenröhre mit Kupferkathode. Dadurch wird $Cu(K\alpha)$ -Strahlung emittiert. Durch Vergleich der Reflex-Winkellagen 2θ mit berechneten oder bekannten Winkellagen, können die vorhandenen Kristallphasen einer Probe bestimmt werden. Dieser Vergleich wurde mit Hilfe der JCPDS¹

¹JCPDS- Joint Committee of Power Diffraction Standards / International Centre for Diffraction Data

Datenbank und dem Programm EVA² der Firma Bruker durchgeführt.

Für die Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit unbekannter Gitterkonstante lässt sich aus den Winkellagen der (008)-Reflexe die c -Gitterkonstanten bestimmen. Die Genauigkeit hängt dabei von der Messapparatur ab. Die verwendeten Instrumente und das jeweilige Auflösungsvermögen sind im Anhang B.2 beschrieben. Um die Winkellage der Reflexe zu bestimmen, wurde der Verlauf des Diffraktogramms mit Split-Pseudo-Voigt-Funktionen (SPV) angepasst. Die SPV ist eine asymmetrische Mischung aus Pseudo-Voigt-Funktionen (PV), die ihrerseits eine analytische Näherung der Faltung einer Gauss- und einer Lorentz-Funktion ist. Dabei beschreibt die Lorentz-Funktion das Linienprofil der einfallenden Röntgenstrahlung und die Gauss-Funktion alle statistischen Verbreiterung die aufgrund der instrumentellen Auflösung und der Beschaffenheit der Probe auftreten können. Die Pseudo-Voigt Funktion ist durch

$$PV(x, \eta, w) = \eta L(x, w) + (1 - \eta)G(x, w) \quad (2.21)$$

gegeben, wobei $L(x, w)$ für eine Lorentz-Funktion der Breite w und $G(x, w)$ für eine Gauss-Funktion der Breite w steht und deren Maximum bei $x = 0$ liegt. Die Split-Pseudo-Voigt-Funktion sind wie folgt definiert:

$$SPV(x, \eta_l, \eta_r, w_l, w_r) = \frac{2(PV_l(x, \eta_l, w_l) + aPV_r(x, \eta_r, w_r))}{1 + a} \quad (2.22)$$

mit

$$\begin{aligned} PV_l(x, \eta_l, w_l) &= PV(x, \eta_l, w_l/2) & (-\infty < x < 0) \\ PV_r(x, \eta_r, w_r) &= PV(x, \eta_r, w_r/2) & (0 < x < \infty) \\ a &= PV_l(x=0)/PV_r(x=0) \end{aligned}$$

Die Rechnungen zur Anpassung der SPV an die XRD-Daten werden mit Hilfe des Programms Topas³ vorgenommen.

²EVA MFC Application - Copyright ©SOCABIM 1996-1998

³Topas P Version 1.0 Copyright ©Bruker AXS GmbH. Entwickelt von Alan A. Coelho, Michael Jacob und Thomas Taut

2.3.4 Die Methode des 'Reciprocal Space Mappings' (RSM)

Das 'Reciprocal Space Mapping' (RSM) gehört zu den Standardmethoden der Strukturanalyse epitaktischer Schichten. Um eine RSM aufnehmen zu können, ist ein Diffraktometer mit drei beweglichen Raumachsen nötig, damit auch asymmetrische Reflexe untersucht werden können. Die Möglichkeit, eine Probe in allen drei Raumrichtungen zu bewegen und mittels monochromatischer Röntgenstrahlung $Cu(K\alpha_1)$ hochauflösende Messungen durchzuführen, erlaubt die Untersuchung kleinster Kompositionsabweichungen, die Bestimmung von Verspannungen im Schichtsystem sowie der Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat. Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen der Messmethode skizziert. Einzelheiten über das Diffraktometer finden sich im Anhang B.2. In Abbildung 2.7 ist ein Ausschnitt aus dem reziproken Gitter von GaAs in (001) Projektion gezeigt. Der obere große Halbkreis hat den doppelten Radius R_{Ewald} der Ewald-Kugel:

$$R_{Ewald} = 2\pi/\lambda. \quad (2.23)$$

Dieser Halbkreis stellt die mit der $K\alpha_1$ Strahlung ($\lambda = 1.56054\text{\AA}$) erreichbaren reziproken Gitterpunkte (RGP) im GaAs dar. Die zwei kleinen Halbkreise mit Radius R_{Ewald} geben die geometrische Begrenzung wieder, der einfallende (links) bzw. reflektierte (rechts) Strahl liegt unter der Probenoberfläche. Die Aufnahme einer RSM eines Schichtsystem wie $Cu(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ auf GaAs erfolgt in der Umgebung eines bekannten RGPs des Substrats, z.B. des (004)- oder (224)-GaAs-RGP. Dort werden Ω - ω - 2θ Messungen durchgeführt, d.h. es werden ω - 2θ Diffraktogramme über einen Bereich der Breite $\Omega = \Omega_1 - \Omega_0$ verteilt aufgezeichnet. Die einzelnen Diffraktogramme lassen sich wie folgt beschreiben:

- Ein ω -Diffraktogramm (oder auch *rocking curve*), bei dem der Einfallswinkel von ω schrittweise variiert wird, beschreibt einen Bogen um den Ursprung des reziproken Gitters.
- Ein 2θ -Diffraktogramm, bei dem der Detektionswinkel von 2θ schrittweise variiert wird, beschreibt einen Bogen parallel zum Umfang der Ewald-Kugel.

- Ein $\omega - 2\theta$ -Diffraktogramm (der Einfall- und Detektionswinkel werden variiert) beschreibt eine gerade Linie, die vom Ursprung des reziproken Gitters weg zeigt.

Der Einfallswinkel ω , bei dem die ω - 2θ Diffraktogramme beginnen, wird schrittweise von Ω_0 zu Ω_1 erhöht, während der ω - 2θ Bereich gleich bleibt. Der damit kartierte Bereich ist in Abbildung 2.8 für die Umgebung des (224)-Gitterebenenreflexes und (004)-Gitterebenenreflexes Richtung skizziert. Die dunkel-grauen und hell-grauen Punkte geben mögliche Reflexe der $CuGaSe_2$ - bzw. $CuInSe_2$ -Schicht an. Die $CuGaSe_2$ -Schicht wäre in diesem Fall pseudomorph aufgewachsen, die $CuInSe_2$ -Schicht relaxiert. Die Koordinaten-Achsen Q_x und Q_z liegen parallel zur GaAs a-Achse bzw. c-Achse im realen Raum. Die Einheit *r.l.u.* steht für 'reciprocal lattice units' und lässt sich durch

$$Q_x = R_{Ewald}(\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)) \quad (2.24)$$

$$Q_z = R_{Ewald}(\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)) \quad (2.25)$$

aus den Winkeln ω und θ berechnen. Aus der Lage der Schicht-Reflexe kann nun die Gitterkonstante relativ zum Substrat bestimmt werden. Dabei gibt der (004)-Reflex nur über die c-Gitterkonstante Auskunft, während über den (224)-Reflex sowohl die a- als auch die c-Gitterkonstante bestimmt werden können. Die Ausdehnung der RGP gibt Hinweise auf das Wachstum und Kristallqualität der Schicht (s. Abb. 2.9).

Eine Verbreiterung

- senkrecht zur Grenzfläche entsteht durch die endliche Ausdehnung der Schicht, also in Richtung Q_z .
- parallel zur Grenzfläche wird beobachtet, wenn es zu Inselwachstum oder Krongrenzen kommt, also in Richtung Q_x .
- in Richtung des Streuvektors ist durch Änderung der Gitterkonstanten bedingt. Dies kann durch Verspannung oder Kompositionsänderung in der Schicht verursacht sein.
- senkrecht zum Streuvektor ist Folge des 'mosaicing'

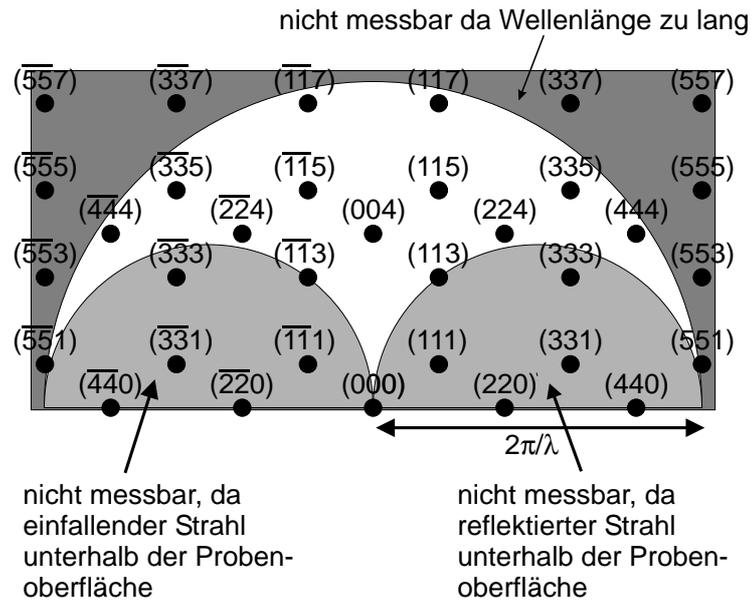


Abbildung 2.7: 2D Projektion des reziproken Gitters von GaAs. Der weiße Bereich stellt den Bereich dar, der mit einem drei-achsigen Diffraktometer vermessen werden kann. Der Radius des großen Kreises beträgt das Doppelte des Radius der Ewald-Kugel: $R_{Ewald} = 4\pi/\lambda_{CuK\alpha 1}$ mit $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$.

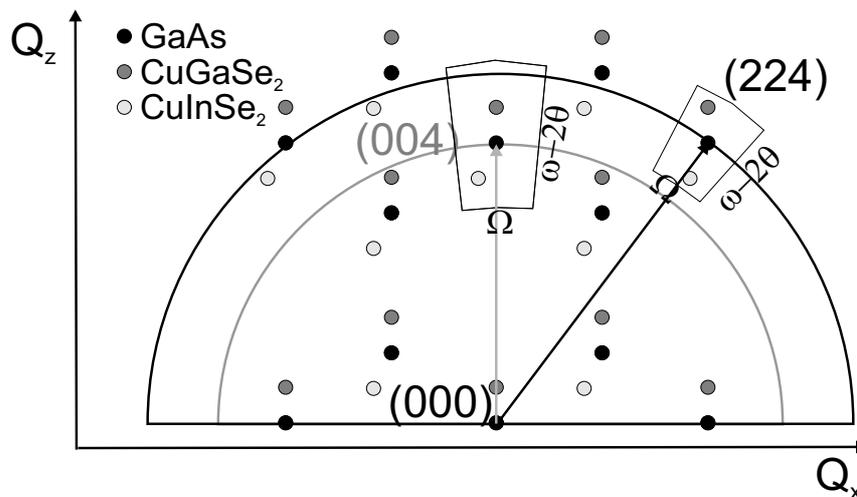


Abbildung 2.8: Skizze der *reciprocal space map* (RSM) in der Umgebung der reziproken Gitterpunkte (RGP) (004) und (224) in GaAs. Die Winkel Ω und $\omega - 2\theta$ geben den Bereich in dem die RSM vermessen wird. Neben den RGP des GaAs (schwarz) sind die RGP von CuInSe₂ (hellgrau) und CuGaSe₂ (dunkelgrau) eingetragen.

2.4 Theorie der strahlenden Übergänge in Halbleitern

Im diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen der verschiedenen strahlenden Übergänge besprochen, die in Halbleitern wie CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂ oder CuGaSe₂ beobachtet werden. Als Quelle dient hauptsächlich das Lehrbuch 'optical processes in semiconductors' von J. Pankove

[Pan76].

Es wird dargelegt, wie die verschiedenen optischen Übergangstypen voneinander zu unterscheiden sind. Insbesondere die Abhängigkeit von Temperatur T und Anregungsleistung P_{exc} gibt Aufschluss über die Mechanismen, die den optischen Übergängen zugrunde liegen. Aber auch der Spektralverlauf $I(h\nu)$ einer Emission ist vom Übergangstyp abhängig. Die beschriebenen Merkmale sind

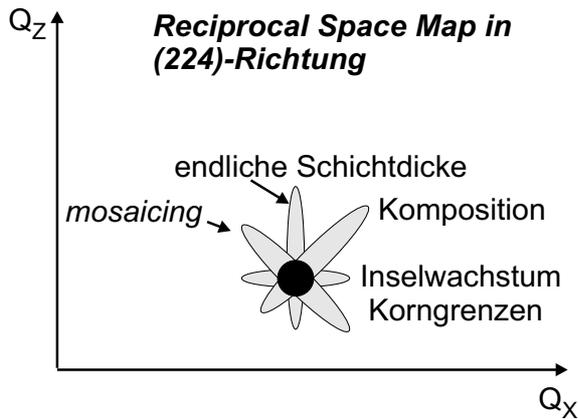


Abbildung 2.9: Skizze einer *reciprocal space map* (RSM) um einen Reflex in [224]-Richtung. Die Verbreiterungen des Reflexes haben unterschiedliche Ursachen. Erklärung im Text.

zudem von der Höhe der Dotierung und vom Grad der Kompensation des Halbleiters beeinflusst. Zunächst wird die Theorie optischer Übergänge in nicht- bzw. schwach kompensierten Halbleitern beschrieben (Abs. 2.4.1), bevor die Auswirkungen starker Kompensation und hoher Dotierung auf die strahlende Rekombination betrachtet werden (Abs. 2.4.2).

2.4.1 Strahlende Übergänge in schwach kompensierten Halbleitern

Schwach dotierte Halbleiter genügen der Beziehung

$$N_{A/D} \cdot a_{e,h}^3 \ll 1, \quad (2.26)$$

dabei steht $N_{A/D}$ für die Dichte der Akzeptoren (A) oder Donatoren (D) und $a_{e,h}$ für den effektiven Bohrradius der Elektronen (e) bzw. Löcher (h) im Halbleiter. Sind sowohl Akzeptoren als auch Donatoren vorhanden, spricht man von Kompensation. Der Kompensationsgrad ist als

$$K = N_D/N_A \quad (2.27)$$

für einen p-leitenden Halbleiter definiert.

Die im Folgenden erklärten optischen Übergänge weisen alle ein unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Temperatur, Anregungsleistung und des spektralen Verlaufs der Emission auf. Erzeugt man durch äußere Anregung (bei Photolumineszenz mit Laserlicht einer Energie, die deutlich grö-

ßer als die Bandlücke ist, oder durch Elektroneninjektion bei Kathodolumineszenz) freie Elektronen und Löcher, thermalisieren diese sehr schnell ($\tau \ll 1 \cdot 10^{-12} \text{ s}$) an die jeweiligen Bandkanten. Dort können sie je nach Temperatur und Kristallqualität entweder:

- ein Exziton bilden
- von Defektzuständen eingefangen werden
- strahlend rekombinieren

In Abbildung 2.10 sind die möglichen Übergänge und die Zustandsdichte der beteiligten Niveaus skizziert. Sie werden im Folgenden besprochen.

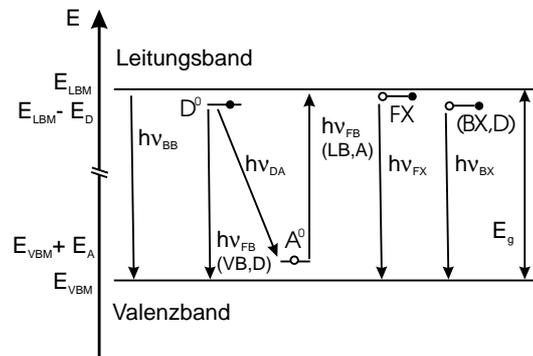


Abbildung 2.10: Optische Übergänge in Halbleitern: Band-Band (BB) Rekombination, *free-to-bound*-(FB)-Übergang, Donator-Akzeptor-Paar-(DAP)-Übergang, Rekombination freier Exziton (FX) und gebundener Exzitonen (BX). Beim FB wird zwischen Leitungsband-Akzeptor (LB-A) und Valenzband-Donator (VB-D) unterschieden.

2.4.1.1 Band-Band Rekombination (BB)

Bei strahlender Rekombination von Elektronen und Löchern aus den entsprechenden Bändern spricht man von Band-Band (BB)-Übergängen ($h\nu_{BB}$ in Abb. 2.10). Dabei wird zwischen direkten und indirekten Übergängen unterschieden. Im Weiteren werden nur die direkten Übergänge betrachtet, da es sich bei Cu(In,Ga)Se_2 um einen Halbleiter mit direkter Bandlücke handelt.

Die Band-Band Rekombination ist durch die Besetzung der Zustände im Valenz- und Leitungsband bestimmt. Die spektrale Form der Band-Band-

Emission ist daher durch Gl. 2.28 gegeben:

$$I(h\nu_{BB}) = \begin{cases} \frac{2e^2(m_r)^{3/2}}{nch^2m_e} \sqrt{(h\nu - E_{Gap})} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right), & h\nu > E_{Gap} \\ 0, & h\nu < E_{Gap} \end{cases} \quad (2.28)$$

In Gleichung 2.28 steht $m_r = 1/m_e + 1/m_h$ für die reduzierten Masse aus der effektiven Elektronen- (m_e) und Lochmasse (m_h) und E_{Gap} für die Energie der Bandlücke. Der zweite Term in Gl. 2.28 spiegelt den wurzelförmigen Verlauf der Zustandsdichten in den Bändern und der dritte Term die Besetzung der Zustände (Boltzmann-Verteilung) wieder.

Bei höheren Anregungsleistungen P_{exc} oder höheren Temperaturen T werden Zustände, die bei größerer Energie liegen, besetzt und die hochenergetische Flanke der Emission verbreitert sich. Für höhere Temperaturen verschiebt sich das Emissionsmaximum mit $k_B T$ von der Bandkante aus zu höheren Energien:

$$h\nu_{BB} = E_{Gap} + \frac{k_B T}{2} + \frac{dE_{Gap}}{dT} \quad (2.29)$$

Diese Verschiebung wird durch eine Abnahme der Bandlückenenergie mit der Temperatur beeinflusst (bei Cu(In,Ga)Se_2 : $\frac{dE_{Gap}}{dT} \approx -0.2 \text{ meV/K}$ für $T > 100\text{K}$). Eine Erhöhung von P_{exc} hat keinen Einfluss auf die energetische Lage des Maximums $h\nu_{BB}$, sofern keine Hochanregung vorliegt. Die PL-Intensität der Emission wächst quadratisch mit P_{exc} , da mit jedem absorbiertem Photon ein (e,h) -Paar generiert wird.

Auswirkungen von Bandausläufern Die Emission eines Band-Band-Übergangs endet nicht abrupt bei $h\nu_{BB} = E_{Gap}$, sondern ist leicht verbreitert. Diese Verbreiterung hat verschiedene Ursachen. Zum Einem haben die Bänder aufgrund der Lebensdauer der besetzten Zustände eine energetische Breite, zum Anderen kann es Bandausläufer (*Bandtails*) geben. Die Ursachen für die Bildung von Bandausläufern sind vielfältig, z.B. hohe Defektdichten, Versetzungen oder andere Formen von Unordnung. Der verursachende Effekt wirkt sich in einer lokalen Bandverbiegung aus. Summiert man diese lokalen Bandverbiegungen über den gesamten Festkörper auf, kommt es zu einer Verbreiterung der Zustände in den Bereichen unterhalb bzw. oberhalb des Leitungsbandminimums (LBM) bzw. Valenzbandmaximums (VBM) führt. Bandausläufer sind

also Zustände außerhalb des jeweiligen Bandes, deren Zustandsdichte über die Urbach-Formel

$$\zeta_U(T) \propto \exp[-E_U/(k_B T)] \quad (2.30)$$

gegeben ist, $\zeta_U(T)$ ist die Zustandsdichte und E_U die beschreibt die energetische Breite der Bandausläufer. Durch Bandausläufer werden optischen Übergänge verbreitert.

2.4.1.2 Exzitonische Rekombination (EX)

Wie eingangs erwähnt, können die Elektronen und Löcher einen gebundenen Zustand eingehen, das Exziton. Dies geschieht nur in Kristallen mit wenigen Störungen (lokale Felder können die Bindung aufbrechen) und bei tiefen Temperaturen ($k_B T < E_{FX}$, E_{FX} Bindungsenergie des Exzitons). Da die reduzierte Masse des Exzitonsystems aufgrund der niedrigen Elektronenmasse in Cu(In,Ga)Se_2 ($m_e \ll m_0$) gering ($m_r \approx m_e$) ist, bilden sich Wannier-Mott Exzitonen, die im Rahmen des Wasserstoffmodell beschrieben werden können. Exzitonen können auch Bindungen mit Defektzuständen eingehen. Diese verhalten sich wie Molekülbindungen des Wasserstoffs.

Wenn Elektron und Loch in einem Exziton strahlend rekombinieren, spricht man von exzitonischer Lumineszenz. Zwei Merkmale exzitonischer Emissionen sind:

1. die schmale Linienbreite ($w \leq 1 \text{ meV}$).
2. die superlineare Abhängigkeit der Intensität von der Anregungsleistung

Die Abhängigkeit der Intensität von Anregungsleistung kann durch ein Potenzgesetz beschrieben werden:

$$I(P_{exc}) \propto I(P_{exc})^k \quad (2.31)$$

Die energetische Position des Emissionsmaximum der EX Emission $h\nu_{EX}$ verändert sich bei höherer Anregungsleistung P_{exc} nicht:

$$h\nu_{EX}(P_{exc}) = \text{const.}$$

Diese Beschreibung gilt nicht nur für exzitonische Lumineszenz. Deshalb folgt ein kurzer Exkurs über das Verhalten von $I(P_{exc})$ für die verschiedenen strahlende Übergänge. Die Übergänge beeinflussen sich gegenseitig, d.h. es gibt Abhängigkeiten zwischen den k -Werten der verschiedenen Übergänge.

Anregungsleistungsabhängiges Verhalten strahlender Übergänge Schmidt et al. [Sch92] haben Berechnungen für $I(P_{exc})$ mittels Ratengleichungen für sämtliche Übergangsarten durchgeführt. Sie erwarten für Exzitonen einen k -Wert zwischen 1 und 2. Dabei gilt die quadratische Abhängigkeit ($k = 2$) für EX in Schichten mit dominierender Defektlumineszenz und die lineare Abhängigkeit ($k = 1$) bei dominierender exzitonischer Lumineszenz, sofern die Anzahl der neutralen Defekte als konstant angenommen werden kann ($N_{D^0}, N_{A^0} = const.$). Hängen N_{D^0} und N_{A^0} von der Anregungsleistung ab, geben Schmidt et al. folgende Beziehungen zwischen den k -Koeffizienten für die verschiedenen Übergänge an:

$$k_{(e,A^0)} = \frac{k_{FX}}{2} + (k_{BX(A^0)} - k_{FX}) \quad (2.32)$$

$$k_{(h,D^0)} = \frac{k_{FX}}{2} + (k_{BX(D^0)} - k_{FX}) \quad (2.33)$$

$$k_{DA} = (k_{BX(D^0)} - k_{FX}) + (k_{BX(A^0)} - k_{FX}) \quad (2.34)$$

Dabei steht $k_{(e,A^0)}$ und $k_{(h,D^0)}$ für FB-Übergänge, k_{FX} für Emission unter Beteiligung von freien Exzitonen (FX), $k_{BX(A^0)}$ bzw. $k_{BX(D^0)}$ für Emissionen unter Beteiligung von an neutrale Akzeptoren bzw. Donatoren gebundenen Exzitonen (BX) und k_{DA} für DAP-Übergänge. Man erkennt, dass die defektkorrelierten Übergänge etwa halb so große k -Werte haben, wie die exzitonischen Übergänge. Diese Werte werden noch durch nicht-strahlende Rekombination reduziert, die bei Schmidt et al. nicht berücksichtigt sind.

Freie Exzitonen (FX) Die Beobachtung exzitonischer Übergänge ist in Halbleitern mit unbekannter Bandlücke von großen Interesse, da aus der Bindungsenergie des Exzitons die Bandlücke experimentell bestimmt werden kann. Das Emissionsmaximum der FX Emission liegt bei:

$$h\nu_{FX} = E_{Gap} - E_{FX}^n, \quad (2.35)$$

wobei E_{FX}^n die Energie des n -ten angeregten Zustands des Exzitons ist, die über das Wasserstoffmodell nach Gl. 2.36 berechnet werden kann. Sind die reduzierte Masse m_r und die Dielektrizitätskonstante ϵ_r bekannt, ergibt sich E_{FX} durch:

$$E_{FX}^n = \frac{m_r e^4}{2\hbar(4\pi\epsilon\epsilon_r(\omega=0))^2 n^2} \quad (2.36)$$

Eine experimentelle Bestimmung von E_{FX} ist aus der Energiedifferenz angeregter Zustände oder durch temperaturabhängigen Messungen möglich. Die Intensität der Emission hängt sowohl von der Temperatur als auch vom Anregungszustand des Exzitons ab:

$$I(h\nu_{FX}) \propto n^{-3} \exp[(E_{FX}^0)/(n^2 k_B T)] \quad (2.37)$$

Aus dem thermischen Löschen der exzitonischen Lumineszenz ergibt sich die E_{FX} . Wie man Gl. 2.37 entnehmen kann, beträgt die Intensität des ersten angeregten Exzitons ($n = 2$) 1/8 der Intensität des Grundzustand ($n = 1$) und ist deshalb nur selten zu beobachten.

Der spektrale Verlauf und damit die Linienbreite einer FX Emission ist durch die natürliche Linienbreite Γ_{EX} und Dopplerverbreiterung durch die Bewegung des (e,h)-Paars gegeben. Γ_{EX} ergibt sich aus der Lebensdauer τ_{FX} : $\Gamma_{EX} = \frac{1}{2\pi\tau_{FX}}$. Die Lebensdauer des Exzitons beträgt etwa $\tau_{FX} \approx 10^{-9}$ s, daraus resultiert $\Gamma_{EX} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ meV. Die Geschwindigkeit der Exzitonen ist durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt $\bar{v}_X = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_r}}$. Der Intensitätsverlauf I_{FX} wird dadurch mit einer Gauss-Verteilung der Breite $w_{FX}(T) = \frac{h\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m_r}}$ gefaltet. Bei einer Messtemperatur von $T = 10$ K ergibt das eine Breite ($w_{FX}(T = 10K) \approx 0.3$ meV). Das ist zwei Größenordnungen größer als die natürlich Linienbreite und bestimmt daher I_{FX} . In realen Halbleitern, wie GaAs, wird eine Linienbreite von $w_{FX} = 1$ meV bei 4.2K beobachtet [Pan76].

Gebundene Exzitonen (BX) Exzitonen können Bindungen mit geladenen oder neutralen Defekten eingehen. Das Emissionsmaximum für die Rekombination eines gebundenen Exziton liegt um die Bindungsenergie des Komplexes E_{BX} unterhalb der Bandlücke:

$$h\nu_{BX} = E_{Gap} - E_{BX}. \quad (2.38)$$

E_{BX} kann analog zu Wasserstoffmolekülbindungen berechnet werden. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [Lam58, Hay60, Tho62, Atz79, Sha67]. Die Linienbreite der gebundenen Exzitonen ist schmaler als die der freien Exzitonen, da die Dopplerverbreiterung entfällt. Der Spektralverlauf

wird durch eine Lorentz-Funktion beschrieben:

$$I(h\nu) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma}{[h\nu - E_{BX}^0 + \Gamma]^2 + \Gamma^2} \quad (2.39)$$

Die Breite der BX Emission beträgt nur $\Gamma_{BX} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{meV}$. In GaAs wird eine Linienbreite von 0.1meV bei 4.2K gemessen [Pan76].

2.4.1.3 Free-to-Bound-Rekombination (FB)

Freie Ladungsträger können direkt strahlend mit einem geladenen Defektzustand in der Bandlücke rekombinieren, der Ladungsträger ist dann an den Defekt gebunden (*free-to-bound*). Dabei unterscheidet man zwischen Leitungsband (freie Elektronen)-Akzeptor (LB-A, $e + A^0 \rightarrow (e, A^+ + h\nu_{FB})$) und Valenzband (freie Löcher)-Donator (VB-D, $h + D^0 \rightarrow (h, D^- + h\nu_{FB})$) Übergängen. Das Maximum der Emission befindet sich bei:

$$h\nu_{FB} = E_{Gap} - E_{A/D} + \frac{k_B T}{2}, \quad (2.40)$$

wobei $E_{A/D}$ die Ionisierungsenergie des jeweiligen Defektes (im weiteren Defektenergie) ist. Man erkennt, dass das Emissionsmaximum mit zunehmender Temperatur um $k_B T/2$ zu höheren Energie verschiebt. Der Intensitätsverlauf $I_{FB}(h\nu)$ der FB-Emission ist nach Eagles et al. [Eag60] durch die Verteilung der freien Ladungsträger (Boltzmann-Verteilung, zweiter Term in Gl. 2.41) auf die Zustände an der Bandkante (unter Annahme parabolischer Bänder, erster Term in Gl. 2.41) gegeben:

$$I_{FB}(h\nu) \propto y^{1/2} \exp(-y) \quad (2.41)$$

mit $y = \frac{h\nu - E_{Gap} + E_{A/D}}{k_B T}$

Die Hochenergieflanke verbreitert sich zu höheren Energien mit zunehmender Temperatur. Für $h\nu < E_{Gap} + E_{A/D}$ nimmt die Intensität abrupt ab. Die Defektenergie kann aus der energetischen Lage des Emissionsmaximums relativ zur Bandlücke oder aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität $I_{FB}(T)$ berechnet werden:

$$I_{FB}(T) = \frac{I_0}{1 + D_1 \cdot \exp[-E_A/(k_B T)]} \quad (2.42)$$

FB-Übergänge zeigen keine Verschiebung des Emissionsmaximums $h\nu_{FB}$ mit Anregungsleistung P_{exc} : $I_{FB}(P_{exc}) = \text{const.}$

2.4.1.4 Donator-Akzeptor-Paar-Übergänge (DAP)

Treten in einem Halbleiter sowohl geladene Akzeptoren als auch Donatoren auf, können die freien Ladungsträger von diesen eingefangen werden. Aus diesen Zuständen ist eine strahlende Rekombination möglich: ($D^0 + A^0 \rightarrow D^+ + A^- + h\nu$).

Dabei muss beachtet werden, dass die Defekte nach dem Übergang geladen sind, so dass eine Coulombkraft zwischen beiden wirkt, die einen zusätzlichen Energiebeitrag E_C an das emittierte Photon abgibt:

$$h\nu_{DAP} = E_{Gap} - (E_A + E_D) + E_C(r_{DA}) \quad (2.43)$$

Die Coulombenergie ist dabei anti-proportional zum Abstand der Defekte:

$$E_C(r_{DA}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r(0)r_{DA}} \quad (2.44)$$

mit $\epsilon_r(0)$ statische Dielektrizitätskonstante und r_{DA} Abstand des Defektpaares. Da die Defekte auf diskreten Gitterplätzen sitzen, sollte ein Spektrum diskreter Linie für einen DAP-Übergang zu beobachten sein. Im Falle flacher Defekte verschmieren die diskreten Linien zu einem kontinuierlichen Intensitätsverlauf, da der Abstand zwischen den Defekten groß im Vergleich zur Gitterkonstanten ist. Der Coulomb-Term führt dazu, dass Emissionsmaximum des DAP $h\nu_{DA}$ mit P_{exc} zu höheren Energien verschiebt, da der mittlere Abstand zwischen den DA-Paaren mit zunehmender Anregung kleiner wird [Pan76]:

$$h\nu_{DA}(P_{Exc}) = h\nu_{DA}(P_0) + \beta \log_{10}(P_{Exc}/P_0), \quad (2.45)$$

Blauverschiebung β in $[\text{meV}/\text{Dek}]$ mit $\text{Dek.} = \log_{10}(P_{Exc}/P_0)$ $h\nu_{DA}(P_{Exc})$ sättigt bei der Übergangsenergie des Leitungsband-Akzeptor Übergangs (p-Halbleiter) [Lev81]. Eine geringe Blauverschiebung (β wenige $\text{meV}/\text{Dek.}$ ⁴) ist ein eindeutiges Kennzeichen der DAP-Übergänge.

Ist die thermische Energie der Messtemperatur T größer als die Defektenergie des flacheren Defektes ($k_B T > E_d$) des DAP, verändert sich der DAP zum FB-Übergang. Die Differenz $h\nu_{DA} - h\nu_{FB}$

⁴in GaAs bzw. ZnSe wird in eine Blauverschiebung von $\beta = 1 \text{meV}/\text{Dek.}$ bzw. $\beta = 3.5 \text{meV}/\text{Dek.}$ beobachtet [Din69, Dea69]

stellt eine untere Grenze für die Ionisierungsenergie des flachen Defekts dar, da auch der Coulomb-Term entfällt. Die Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität $I(T)$ ist bei niedriger Temperatur auf das Löschen des flacheren Defektes und bei hohen Temperaturen das Löschen des tieferen Defektes zurückzuführen:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C_1 \exp[E_{Akt1}/(k_B T)] + C_2 \exp[E_{Akt2}/(k_B T)]} \quad (2.46)$$

C_1 und C_2 sind Konstanten, E_{Akt1} und E_{Akt2} zwei Aktivierungsenergien und I_0 die Intensität bei $T = 0K$. Die Aktivierungsenergien entsprechen den Defektenergien.

2.4.1.5 Phononenrepliken strahlender Übergänge

Optische Übergänge können optische Phononen anregen. Die optischen Phononen lassen sich in transversal-optische (TO) und longitudinal-optische (LO) einteilen. Die Übergangsenergie $h\nu_{max}$ ist dann um die Energie des entsprechenden Phonons vermindert, man spricht von einer Phononenreplik des Übergangs: $h\nu_{max-LO} = h\nu_{max} - h\nu_{LO}$. Je besser die Kristallqualität und je höher die Kopplung ans Elektronensystem ist, desto mehr Phononenrepliken können beobachtet werden. Die Intensität der jeweiligen Phononenreplik folgt einer Poisson-Verteilung:

$$I_n = C \cdot \frac{S^n}{n!} e^{-S}, \quad (2.47)$$

wobei S der Huang-Rhys-Faktor ist und n die n -te Phononenreplik bezeichnet. Der Huang-Rhys-Faktor beschreibt die Kopplung an das Kristallgitter und ist proportional zur mittleren Anzahl der emittierten Phononen.

2.4.2 Strahlende Übergänge in stark kompensierten Halbleitern

Stark kompensierte Halbleiter ($K \rightarrow 1$) weisen eine räumlich veränderte Bandstruktur auf. Diese beeinflusst wiederum die strahlenden Übergänge. Im Folgenden wird eine kurze Einführung in die Theorie der fluktuierenden Potenziale in schwach dotierten

Halbleitern ($N_{D/A} \cdot a_{e/h}^3 \ll 1$) gegeben. Für weiterführende Erklärungen sei auf das Buch Shklovskij und Efros [Shk84], sowie den Übersichtartikel von Levanyuk und Osipov [Lev81] verwiesen.

In einem p-Halbleiter gilt bei starker Kompensation:

$$N_D \sim N_A \quad (2.48)$$

$$N_D^+ = N_D \quad (2.49)$$

Daraus folgt, dass $N_A^- = N_D^+ = N_D$ Akzeptoren geladen sind und $N_A^0 = N_A - N_D$ neutrale Akzeptoren bleiben, die zur p-Leitung beitragen können. Das Fermi-Niveau bei $T = 0$ im kompensierten p-Halbleiter hängt vom Kompensationsgrad K ab:

$$E_F = E_A + \frac{\epsilon_A}{2^{1/3}(1-K)^{2/3}} \quad (2.50)$$

mit

$$\epsilon_A = \left(\frac{4\pi}{3} N_A\right)^{1/3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.51)$$

Somit liegt das Fermi-Niveau oberhalb des Akzeptor-Niveaus in der Bandlücke. Die geladenen Donatoren beeinflussen sich über die Coulomb-Wechselwirkung gegenseitig und bilden eine kontinuierliche Zustandsverteilung $g(e)$ unterhalb des Donatorniveaus aus:

$$g(E) = \frac{3}{2} \frac{\epsilon_D^3}{(E_D - E)^4} N_D \quad (2.52)$$

$$\text{mit } \epsilon_D = \left(\frac{4\pi}{3} N_D\right)^{1/3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.53)$$

Eine weitere Veränderung in der Bandstruktur entsteht durch die räumlich-statistische Verteilung der Störstellen. Dadurch entstehen lokale Häufungen (Cluster) von Defekten, deren elektrostatisches Feld zu lokalen Bandverbiegungen führt (vgl. Abb. 2.11). In schwach kompensierten Halbleitern, werden diese lokalen Fluktuationen durch die freien Ladungsträger abgeschirmt. Sei $N_t = N_A^- + N_D^+$ die Anzahl der geladenen Störstellen, dann beträgt die von diesen Störstellen hervorgerufene Fluktuation in einem Volumen r^3 :

$$\gamma(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r r} \cdot \sqrt{N_t r^3} \quad (2.54)$$

Diese Fluktuationen werden von den überschüssigen Löchern im Volumen r_0^3 vollständig abgeschirmt, wenn die Anzahl der Löcher p gleich der

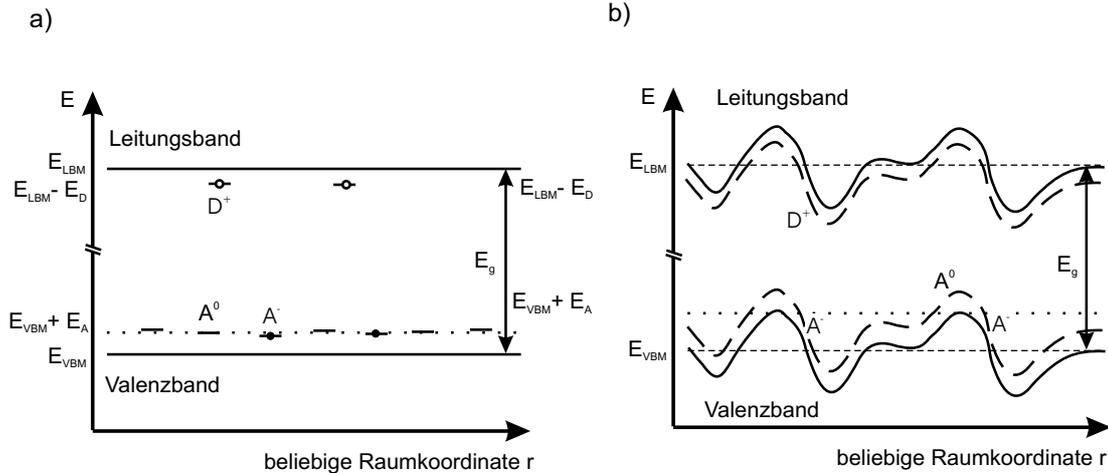


Abbildung 2.11: Modell der fluktuierenden Potenziale nach Shklovskij und Efros [Shk84]. a) schwach kompensierter Halbleiter ($N_D/N_A \approx 0$), b) stark kompensierter Halbleiter ($N_D/N_A \rightarrow 1$).

Anzahl der geladenen Störstellen N_t in diesem Volumen ist.

$$pr_0^3 = \sqrt{N_t r_0^3} \Rightarrow r_0 = \frac{N_t^{1/3}}{p^{2/3}}, \quad (2.55)$$

r_0 entspricht dann der Ausdehnung der Fluktuation. Die mittlere Potenzieltiefe ergibt sich zu:

$$\gamma(r_0) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r} \cdot \frac{N_t^{2/3}}{p^{1/3}} \quad (2.56)$$

Solange $a_h < r_0$ (a_h Bohrradius des Akzeptors) folgen die Akzeptoren den Bandverbiegungen im Valenzband. Die mittlere Tiefe der Potenziale wächst mit zunehmender Kompensation, da $N_t = N_D^+ + N_A^-$ zu- und $p = N_A^- - N_D^+$ abnehmen. Lokal gesehen bleibt die Verteilung der Zustände um die Defekternergie erhalten, aber aufgrund der Fluktuationen kommt es zu einer globalen Verbreiterung der Zustandsdichte.

Das Maximum einer DAP-Emission in fluktuierenden Potenzialen im Falle niedriger Dotierung ist durch

$$h\nu_{DA} \cong E_{Gap} - (E_A + E_D) - 2\gamma + E_C(r_{DA}) \quad (2.57)$$

gegeben.

Das Emissionsprofil ist asymmetrisch zu niedrigen Energien verbreitert, da Übergänge an Stellen mit tieferen Potenzialen, d.h. geringerem energetischen Abstand möglich sind. Da die DA-Paare einen größeren Abstand r_{DA} aufweisen ist die Übergangswahrscheinlichkeit geringer. Nach Krustok [Kru99]

lässt sich die Niederenergieflanke mit

$$I_{NF} \propto \exp\left(\frac{-E_{Gap} - h\nu}{\gamma_0}\right) \quad (2.58)$$

anpassen. γ_0 korreliert mit der mittleren Tiefe γ der fluktuierenden Potenziale.

Experimentell zeichnen sich DAP-Übergänge in fluktuierenden Potenzialen durch ihr temperatur- und leistungsabhängiges Verhalten aus:

- Mit zunehmender Anregungsleistung P_{exc} verschiebt das Maximum $h\nu_{DA}$ zu höheren Energien. Dieser Effekt ist sehr viel größer als in schwach kompensierten Halbleitern, da durch den Einfang von Ladungsträger die Anzahl der geladenen sehr viel stärker reduziert wird und die Bandverbiegungen dadurch abnimmt (vgl. Gl. 2.55). Es werden Blauverschiebungen bis $\beta = 30 \text{ meV/Dek.}$ beobachtet.
- Mit höherer Messtemperatur verschiebt $h\nu_{DA}$ zu niedrigeren Energien, da es zu einer Erhöhung der Zustandsdichte in den tieferen Potenzialmulden kommt.