

Kapitel 5

Änderung der Defektstruktur von CuGaSe_2 während der Solarzellen-Prozessierung

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen der einzelnen Schritte der Solarzellen-Prozessierung auf die Defektstruktur des CuGaSe_2 untersucht. Die Oberflächenbehandlung durch das Ätzen mit Kaliumcyanid-Lösung (KCN) Cu-reich präparierter Absorber sowie die Pufferschichtabscheidung haben entscheidenden Einfluß auf die Transportmechanismen und damit auf den Wirkungsgrad der Solarzelle [68, 91, 69, 92]. Insbesondere wird vermutet, daß bei der Ausbildung des Heteroübergangs in Abhängigkeit der verwendeten Methode der Pufferschichtabscheidung der Absorber durch Eindiffusion der Elemente des Puffers oberflächlich dotiert wird [29, 93]. Daher wurde bei den hier vorgestellten Untersuchungen nach jedem der einzelnen Behandlungsschritte, dem Ätzen mit KCN, dem Aufbringen verschiedener Pufferschichten und der ZnO-Fensterschicht, die Photolumineszenz gemessen und die Auswirkung auf das Spektrum analysiert.

Um die Kompositionsabhängigkeit der Photolumineszenz des CuGaSe_2 mit berücksichtigen zu können, wurden die CuGaSe_2 -Schichten ohne Substratrotation gewachsen. Wie in Kap. 2.1 beschrieben, bildet sich dadurch eine CuGaSe_2 -Schicht, die in Flußrichtung mit abnehmendem Cu-Angebot präpariert wurde. Die Proben wurden entlang dieses Cu-Gradienten an verschiedenen wohl definierten Stellen mittels Photolumineszenz vermessen (vgl. Kap. 3.2). Auf diese Weise konnte gewährleistet werden, daß nach jeder Behandlung wieder die selbe Stelle auf der Probe untersucht worden ist - eine notwendige Voraussetzung, um die Spektren vor und nach der Behandlung miteinander vergleichen zu können. Alle Proben sind unter Cu-Überschuß gewachsen worden, Ga-reiches CuGaSe_2 wird hier nicht diskutiert. Seine starke Kompensation führt zu einer breitbandigen Lumineszenz, die es nicht mehr ermöglicht, Übergänge zwischen einzelnen Störstellen zu identifizieren.

Alle Photolumineszenzuntersuchungen der Defektstruktur beziehen sich nur auf flache Defekte, deren energetische Lage dichter als 270meV oberhalb des Valenzbandmaximums bzw. unterhalb des Leitungsbandminimums liegt. Dies ist gerechtfertigt, da die Eigenschaften der Solarzelle, abgesehen von Rekombinationszentren in der Bandlücke nur durch die elektrisch aktiven Störstellen, also diejenigen

die zur Ladungsträgerkonzentration beitragen bestimmt werde. Indirekt, durch die Verringerung der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz nach einer Behandlung, läßt sich aber auch die Bildung von tiefen Rekombinationszentren mit dem hier verwendeten Methode beobachten. Bilden sich tiefe Rekombinationszentren, dann nimmt die Intensität Lumineszenz der CuGaSe_2 -Schicht ab.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Eindringtiefe des Anregungslichts 100nm beträgt. Wie in Abschnitt 3.3 erläutert, stimmt aufgrund der geringen Diffusionslänge das Konzentrationsprofil der generierten Ladungsträger weitgehend mit dem Absorptionsprofil überein. Das bedeutet, das die Lumineszenz überwiegend aus den ersten 100nm der CuGaSe_2 -Schicht kommt. Diese Größe gibt die Oberflächensensitivität der Photolumineszenzuntersuchungen an.

Die Spektren der unbehandelten Proben sind durch eine dominierende Lumineszenzbande bei $1,63\text{eV}$, den DA2-Übergang, auf der Cu-reich präparierten Seite der Probe bzw. durch eine Lumineszenzban-

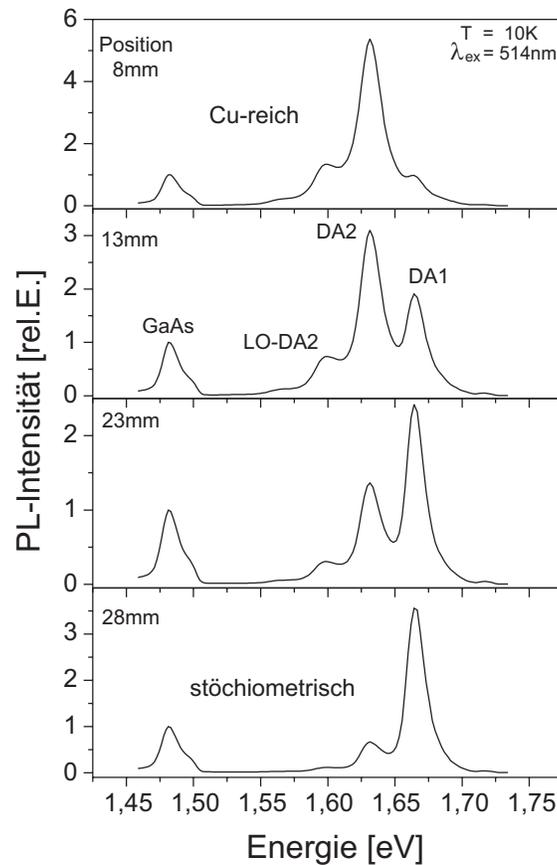


Abbildung 5.1: Die Abbildung zeigt eine Serie von Photolumineszenzspektren, die an definierten Positionen auf einer Probe mit einem Kompositionsgradienten gemessen wurden, vgl. Kap.3. Mit abnehmendem Cu- Überschuß verändert sich das Intensitätsverhältnis zwischen dem DA1- Übergang und dem DA2-Übergang, vgl. Abschnitt 1.1.5. Mit “Position“ ist die Stelle auf der Probe bezeichnet, an der die Lumineszenz gemessen wurde, vgl. Kap. 3

de bei 1,66eV für den stöchiometrisch präparierten Teil der Probe gekennzeichnet. Im dazwischenliegenden Kompositionsbereich sind beide Lumineszenzbanden zu erkennen, siehe Abb. 1.1. Einige stark Cu-reich präparierte Proben sind entlang der gesamten Probe durch den DA2-Übergang dominiert. Alle Proben zeigen unabhängig von der Prozessierung bei 1,49eV die Lumineszenzbande des GaAs-Substrates. Die detaillierte Beschreibung der Lumineszenzbanden von CuGaSe_2 ist in Kap. 1.1.5 zu finden.

5.1 Oberflächenrekombination und Verspannung durch Cu_xSe

Verspannung und Defekte

Der erste Behandlungsschritt nach der Deposition des Absorbers besteht bei Cu-reich präparierter CuGaSe_2 -Schicht in der Entfernung der Cu_xSe -Fremdphase von der Oberfläche durch das Ätzen in Kaliumcyanid-Lösung (KCN).

Abb. 1.2 zeigt das typische Verhalten der Spektren einer stark Cu-reich präparierten Probe vor und nach dem Entfernen des Cu_xSe durch Ätzen der Probe mit KCN. Die Spektren sind auf den DA2-Übergang normiert. Die Linienform hat sich durch die KCN-Behandlung nicht verändert. Das Ätzen hat also bei Proben, die mit hohem Cu-Überschuß hergestellt wurden keinen Einfluß auf das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Akzeptoren. Zu erkennen ist jedoch, daß sich der DA2-Übergang gegenüber der unbehandelten Probe zu höheren Energien verschoben hat, während die energetische Lage der Substratlumineszenz unverändert bleibt.

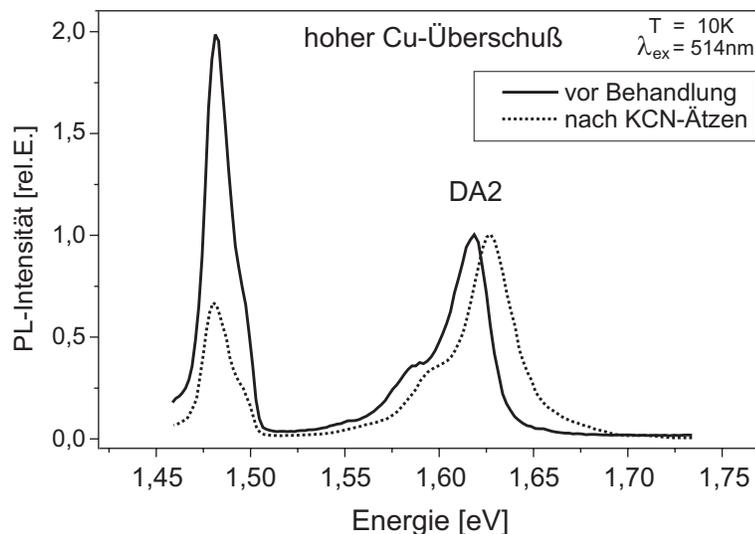


Abbildung 5.2: In der Abbildung werden die Photolumineszenzspektren einer stark Cu-reich präparierten Probe vor und nach dem Ätzen mit KCN verglichen. Die Spektren sind auf den DA2-Übergang normiert.

Die Ursache dieser Verschiebung kann auf die Verringerung der Verspannung der CuGaSe_2 -Schicht zurückgeführt werden. Im Kapitel 1.1 wurde erläutert, daß die tensile Verspannung entlang der a-Achse des CuGaSe_2 in Verbindung mit der Kompression der Einheitszelle in c-Richtung zu einer

Verringerung der Bandlücke führt und damit zu einer Rotverschiebung der bandkantennahen Lumineszenz. Durch das Ätzen mit KCN wird das Cu_xSe von der Schichtoberfläche entfernt und das CuGaSe_2 relaxiert teilweise, siehe Kap. 4. Damit vergrößert sich wieder die Bandlücke und führt zu der in Abb. 1.2 beobachteten Blauverschiebung der Lumineszenz.

Die KCN-Behandlung führt nicht zu einer Verbreiterung der Lumineszenzbande. Das bedeutet, daß die gesamte Schicht verspannt ist und nicht nur ein Bereich unter der Oberfläche. Dies haben auch die XRD-Messungen (Kap. 4) gezeigt.

Weniger Cu-reiche Schichten zeigen keine energetische Verschiebung der Photolumineszenzspektren nach dem KCN-Ätzen, vgl. Abb.1.3. Diese Abbildung zeigt zwei Lumineszenzspektren einer Probe, die unter wenig Cu-Überschuß gewachsen wurde, an zwei verschiedenen Positionen auf der Probe. Wie oben erwähnt, wurde der Gradient des Cu-Angebotes im Reaktor dazu verwendet, die Lumineszenz der Proben mit verschiedenen Wachstumsbedingung zu untersuchen. So dominiert beim oberen Spektrum in Abb. 1.3 noch der DA2-Übergang, was mit einem höheren Cu-Überschuß korreliert ist, während im unteren Spektrum der DA1-Übergang dominiert, welches auf einen niedrigeren Cu-Überschuß während der Präparation zurückzuführen ist. Bei diesen unter geringem Cu-Überschuß gewachsenen Proben ist die Cu_xSe -Schicht auf dem CuGaSe_2 zu dünn oder nicht geschlossen, um zu einer deutlichen Verspannung zu führen.

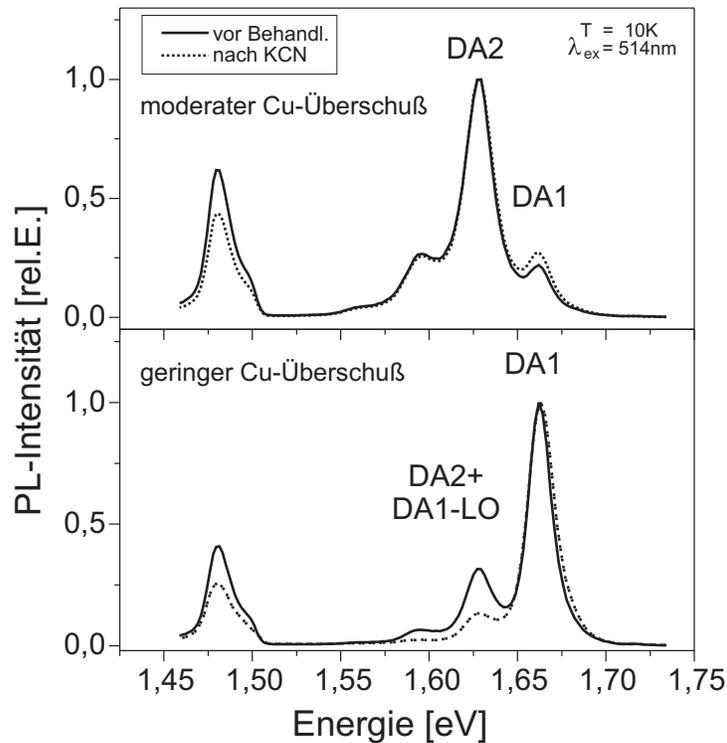


Abbildung 5.3: Dargestellt sind die Photolumineszenzspektren einer Probe, die an verschiedenen Positionen gemessen wurden und damit bei unterschiedlicher integraler Komposition der CuGaSe_2 -Schicht. An einer Position sind jeweils die Spektren vor und nach dem Ätzen mit KCN dargestellt. Die Spektren der oberen Probe sind auf den DA2-Übergang normiert, während die unteren Spektren auf den DA1-Übergang normiert sind.

Während das KCN-Ätzen die Form der Lumineszenz der stark Cu-reich präparierten Schichten nicht verändert, zeigt das CuGaSe₂, welches unter einem geringen Cu-Überschuß hergestellt wurde, nach dem Ätzen einen leichten Anstieg des DA1-Übergangs bzw. eine Reduktion des DA2-Übergangs. Dieser Anstieg kann auf die Bildung von Cu-Leerstellen, die als Akzeptoren des DA1-Übergangs diskutiert werden (vgl. Abschnitt 1.1.4), zurückzuführen sein, wenn überschüssiges Cu von der Schichtoberfläche entfernt wird. So wurde anhand von XPS-Messungen sowohl bei CuGaSe₂, als auch CuInSe₂ und CuInS₂ eine Cu-Verarmung der Oberfläche des Chalkopyrits beobachtet [94]. Eine mögliche Erklärung dafür, daß sich die Form der Spektren Cu-reicher Proben nicht verändert, ist, daß bei starkem Cu-Überschuß die Entfernung des Cu_xSe noch nicht zu einer Cu-Verarmung der Oberfläche führt.

Oberflächenrekombination

Betrachtet man das Verhältnis der Substrat- zur Schichtlumineszenz in Abb. 1.2, so ist auffällig, daß nach dem Entfernen des Cu_xSe die Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz stark angestiegen ist. Es stellt sich die Frage, ob sich nur das Verhältnis geändert hat, oder ob die Schichtlumineszenz absolut angestiegen ist. Durch den verwendeten Meßaufbau lassen sich im Prinzip die absoluten Intensitäten des Photolumineszenzsignals nicht miteinander vergleichen, da bei jeder Messung der Strahlengang neu justiert werden muß (vgl. Kap. 3.2). Das bedeutet, daß das lumineszierende Licht der Probe mal besser und mal schlechter auf den Eintrittspalt des Monochromators abgebildet wird. Auf Grund dieser unterschiedlichen Einkopplung, schwankt die gemessene Lumineszenzintensität der Probe von Messung zu Messung. Diese Schwankungen sind jedoch statistischer Natur. Vergleicht man die nicht normierten Lumineszenzintensitäten der Proben vor und nach dem KCN-Ätzen für mehrere Proben, so erkennt man einen durchschnittlichen Anstieg der Lumineszenz bei stark Cu-reich prozessierten Proben auf das zwanzigfache.

Die naheliegendste Erklärung für den absoluten Anstieg der Lumineszenz ist, daß das metallische Cu_xSe durch Absorption bzw. Reflexion die Intensität des Anregungslichts abschwächt, welches dann noch in das CuGaSe₂ gelangt. Dadurch wird jedoch auch weniger Anregungslicht das GaAs-Substrat erreichen, so daß das Verhältnis von Substratlumineszenz zu Schichtlumineszenz durch die Entfernung der Cu_xSe-Schicht nicht verändert wird. Die Cu_xSe-Schicht ändert nur die Anregungsintensität für die gesamte Probe. Da sich aber das Verhältnis von Schichtlumineszenz zu Substratlumineszenz deutlich zugunsten der Schichtlumineszenz ändert, kann ausgeschlossen werden, daß der beobachtete Effekt allein auf eine Verbesserung der Lichteinkopplung zurückzuführen ist.

Ein weiteres Argument dafür, daß nicht allein die Änderung der Reflexion des anregenden Lichts den Anstieg der Schichtlumineszenz nach dem Ätzen erklärt, ergibt sich aus der Größenordnung des Effekts. Der Anstieg der Lumineszenz des CuGaSe₂ nach dem Ätzen liegt bei einem Faktor von 20. Angenommen dieser Anstieg wird in vollem Umfang durch die Verringerung der Reflexion verursacht, dann reflektiert die ungeätzte Schicht 95% des eingestrahnten Lichts. Die ungeätzte Probe sieht dann aber aus wie ein Metallspiegel. Mit bloßem Auge ist jedoch die geätzte von der ungeätzten Probe nicht zu unterscheiden.

Durch Abzählen der an der Oberfläche befindlichen Cu_{2-x}Se-Kristallite (vgl. Kap. 4) kann die Fläche des CuGaSe₂, die durch die Kristallite bedeckt wird, grob mit 2-3% abgeschätzt werden. Auch wenn

angenommen wird, daß diese Kristallite zu 100% reflektieren und sie vollständig durch daß Ätzen entfernt werden, kann dies nicht die Erhöhung der Lumineszenzintensität nach dem Ätzen in dem beobachteten Umfang erklären.

Die Intensitätssteigerung der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz nach dem Ätzen läßt sich vielmehr dadurch erklären, daß durch die Entfernung des Cu_xSe die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Oberfläche des CuGaSe_2 reduziert wird. Durch die Verringerung der Oberflächenrekombination wird das Verhältnis von strahlender Rekombination zu nichtstrahlender erhöht und die Lumineszenz aus dem CuGaSe_2 steigt an. Da Cu_xSe ein entarteter Halbleiter ist und sich bei der Kontaktierung mit CuGaSe_2 nur eine geringe Bandverbiegung von 300meV ausbildet [88] führt die Bedeckung des CuGaSe_2 mit Cu_xSe ähnliche einem ohmschen Metall/Halbleiter-Kontakt zu einer hohen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit.

Die Schichtlumineszenz der weniger Cu-reich präparierten Proben steigt relativ zur Substratlumineszenz nur gering, ebenso wie auch der absolute Anstieg der Lumineszenz dieser Proben nach dem Ätzen deutlich geringer ist. Die Cu_xSe -Schicht bedeckt offenbar die Probenoberfläche nur teilweise, so daß das Entfernen des Cu_xSe die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit nur wenig reduziert. Die nicht geschlossene Cu_xSe -Schicht erklärt auch die Tatsache, daß die Lumineszenzbanden der weniger Cu-reich präparierten Proben nach dem Ätzen nicht energetisch verschieben. Aufgrund der unvollständigen Bedeckung kommt es nicht zu einer Verspannung der CuGaSe_2 -Schicht.

Fazit:

Stark Cu-reiche CuGaSe_2 -Schichten

- Stark Cu-reich präparierte Proben zeigen nach dem Ätzen mit KCN eine energetische Verschiebung der Schichtlumineszenz aufgrund einer partiellen Relaxation der CuGaSe_2 -Schicht.
- Durch die Entfernung des Cu_xSe wird die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit verringert, und es kommt zu einer Erhöhung der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz.
- Die Form der Lumineszenzbanden, insbesondere das Verhältnis von DA1- zu DA2-Übergang, bleibt unbeeinflusst.

Stark Cu-reiche CuGaSe_2 -Schichten

- Weniger Cu-reich präparierte Proben zeigen keine Verschiebung der Lumineszenz, auch die Erhöhung der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz fällt wesentlich geringer aus. Die Cu_xSe -Schicht ist nicht geschlossen, so daß die Schichten vor dem Ätzen nicht verspannt sind und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit schon vor dem Ätzen weniger ausgeprägt ist.
- Ein leichter Anstieg des DA1-Übergangs gegenüber dem DA2-Übergang wird durch das Ätzen hervorgerufen. Dies ist ein Hinweis auf die Bildung von Cu-Vakanzen nach Entfernen des Cu_xSe .

5.2 Einfluß der CdS-Beschichtung auf die Defektstruktur

Beeinflussung der Defekte durch Cd oder S

Nach dem Ätzen in KCN wurde auf das CuGaSe_2 eine CdS-Schicht mittels chemischer Badabscheidung (CBD) aufgebracht. Der Depositionsprozeß führt zu einer 20 - 50nm dicken CdS-Schicht [34].

Abb. 1.4 zeigt den Vergleich der Spektren vor und nach der CdS-Beschichtung bei verschiedener Komposition des CuGaSe_2 . Abgesehen von einer leichten kompositionsabhängigen Veränderung der Intensität der Schichtlumineszenz gegenüber der der Substratlumineszenz haben sich die Spektren nicht verändert. Weder das Verhältnis der beiden DA-Übergänge wurde verändert, noch wurden neue Defekte im CuGaSe_2 erzeugt, die zu einer weiteren Lumineszenzbande im Spektrum führen. Das bedeutet, daß weder Cd noch S zur Dotierung des CuGaSe_2 führt.

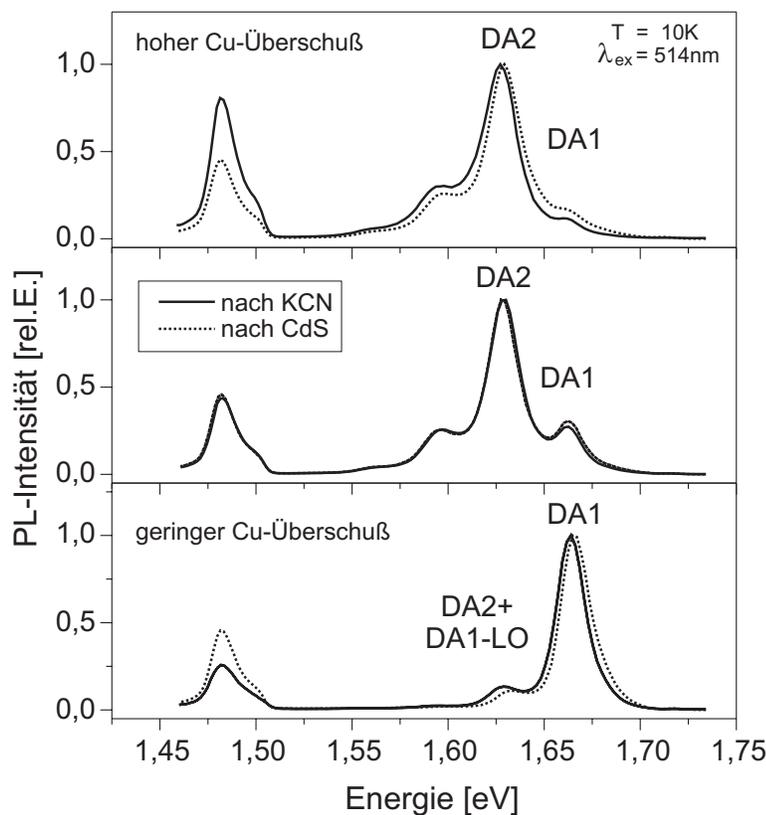


Abbildung 5.4: In der Abbildung sind jeweils an drei verschiedenen Positionen auf einer Probe und damit bei verschiedenem Cu-Überschuß während der Präparation Photolumineszenzspektren gemessen worden. An jeder Position wird die Photolumineszenz nach dem Ätzen mit KCN mit der Photolumineszenz nach der Abscheidung einer CdS-Pufferschicht mittels chemischer Badabscheidung verglichen. Die Spektren sind jeweils auf den dominierenden DA-Übergang normiert.

Diese Ergebnis ist insofern relevant, als daß an polykristallinem CuGaSe_2 die Diffusion von Cd in das CuGaSe_2 beobachtet wurde [34]. Mittels Sekundär-Ionen-Emissions-Messungen (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry) an polykristallinem CuInSe_2 wurde ebenfalls das Eindiffundieren von Cd in den Absorber, sowie das Heraustreten von Cu aus den Absorber beobachtet [93].

Im Zusammenhang mit CuInSe_2 wird diskutiert, daß CdS für die Typinversion der CuInSe_2 -Oberfläche verantwortlich ist [95]. Dies kann dadurch entstehen, daß Cd bestehende Akzeptoren passiviert oder die Konzentration der Donatoren erhöht.

Angenommen, das Cd führt zu einer Erhöhung der Konzentration des intrinsischen Donators, der zu den beiden DA-Übergänge gehört, dann ist eine deutliche Zunahme der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz zu erwarten, während das Verhältnis der beiden DA-Übergänge unverändert bleibt. Dies wird jedoch nicht beobachtet.

Außerdem führt eine signifikante Erhöhung der Konzentration des intrinsischen Donators, wie dies zur Invertierung des CuGaSe_2 nötig ist, zu einer erhöhten Kompensation. Stark kompensiertes CuGaSe_2 zeigt aber in der Photolumineszenz eine breite asymmetrische Lumineszenzbande (Kap. 1.1.5). Auch wenn diese Invertierung nur innerhalb der ersten 10nm der CuGaSe_2 -Oberfläche stattfindet, resultiert daraus eine deutliche Verbreiterung der Lumineszenzbande durch die Überlagerung der Lumineszenz aus der kompensierten Oberflächenschicht mit der Lumineszenz der unbeeinflussten Schicht. Diese Verbreiterung wird nicht beobachtet.

Als Erklärung bleibt die Passivierung eines Akzeptors, wie dies von Ramanathan et al. vermutet wird. Er geht davon aus, daß das Cd die Cu-Leerstellen im CuInSe_2 passiviert, was dann zur Typinversion der CuInSe_2 -Grenzfläche führt [96]. Die hier gezeigten Photolumineszenzmessungen zeigen, daß im CuGaSe_2 weder Cd noch der S zu einer Passivierung einer der beiden Akzeptoren führt, da das Verhältnis beider Übergänge unverändert bleibt.

Temperaturbehandlung - Interdiffusion

Möglicherweise ist die Diffusionskonstante für Cd oder S bei der Prozeßtemperatur der chemischen Badabscheidung zu gering, so daß nur eine verschwindend geringe Durchmischung der Elemente statt findet. Aus diesem Grund wurde CdS beschichtetes CuGaSe_2 in N_2 -Atmosphäre bei 200°C 5 bzw. 30 Minuten getempert.

Abb. 1.5 zeigt die Photolumineszenzspektren jeweils vor und nach dem Tempern. Nach fünfminütigem Tempern tritt deutlich der DA1-Übergang hervor, während der DA2-Übergang leicht reduziert wird. Weiteres Tempern von 30 Minuten verändert die Lumineszenz nicht mehr. Dieses Ergebnis zeigt, daß Cd im epitaktischen CuGaSe_2 offenbar nicht zu einer Passivierung der Cu-Leerstellen führt, sondern, wenn überhaupt, den zweiten Akzeptor A2 passiviert. Daß der Anstieg des DA1-Übergangs aber kein Effekt des Cd ist zeigt das folgende Experiment.

Eine geätzte aber unbeschichtete Probe wurde ebenfalls in N_2 -Atmosphäre 5 bzw. 30 Minuten getempert. Dies ist in Abb. 1.6 dargestellt. Allein nach der Temperaturbehandlung erscheint schon der DA1-Übergang im Spektrum. Sein Anstieg ist weniger ausgeprägt als bei der CdS-beschichteten Probe, was aber auch daran liegt, daß die unbeschichtete Probe unter höherem Cu-Überschuß präpariert worden ist.

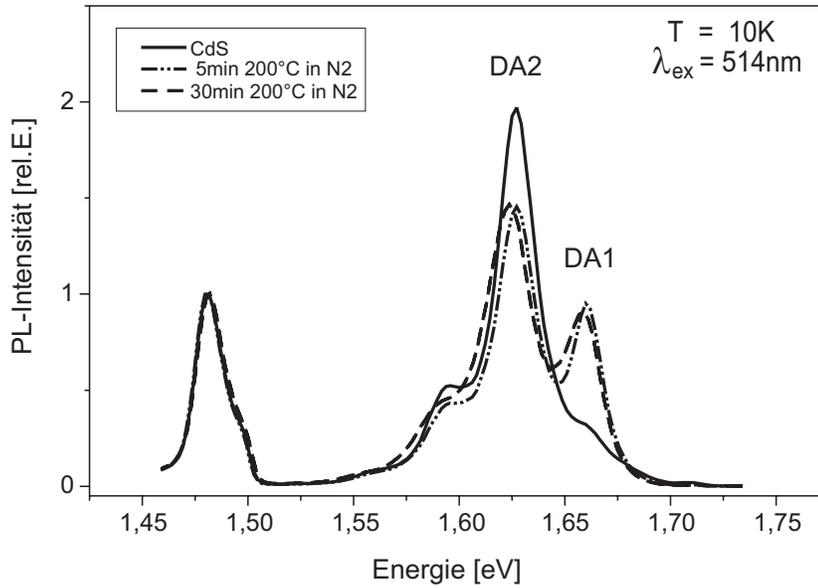


Abbildung 5.5: Die Abbildung zeigt den Vergleich von Photolumineszenzspektren einer mit KCN geätzten und mit CdS beschichteten Probe vor und nach einer Temperaturbehandlungen. Die Spektren sind auf die Lumineszenz des GaAs-Substrats normiert.

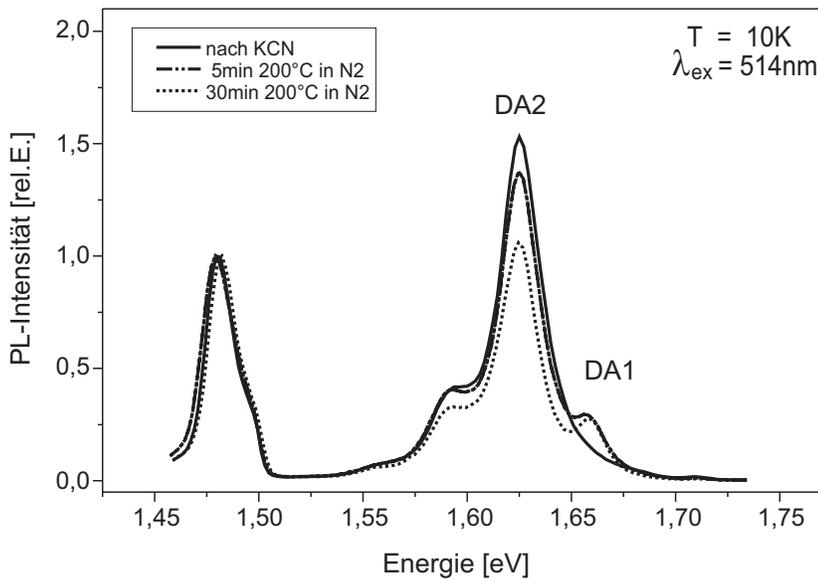


Abbildung 5.6: Dargestellt ist der Vergleich von Photolumineszenzspektren einer mit KCN geätzten Probe vor und nach einer Temperaturbehandlungen. Die Spektren sind auf die Lumineszenz des GaAs-Substrats normiert.

Dieses Ergebnis zeigt, daß der Anstieg des DA1-Übergangs nicht allein durch das CdS verursacht wird.

Die Konzentration des intrinsischen Donators wird durch die Temperaturbehandlung nicht wesent-

lich beeinflusst. Dies kann daraus geschlossen werden, daß die Veränderung der Konzentration des Donators eine Veränderung des Verhältnisses der Schichtlumineszenz zur Substratlumineszenz nach sich zieht, ohne daß sich das Intensitätsverhältnis der beiden DA-Übergänge verändert. Zwar wird an der unbeschichteten Probe eine Reduktion der Schichtlumineszenz nach fünfminütigem Tempern auf 93% und nach dreißigminütigem Tempern auf 76% beobachtet, bei der beschichteten Probe verringert sich die Schichtlumineszenz erst auf 96% steigt dann nach dreißigminütigem Tempern wieder auf 103%. Ein deutlicher Rückgang der Schichtlumineszenz wird also nicht beobachtet, was bedeutet, daß die Konzentration des Donators nur geringfügig verändert wird.

Die Reduktion des DA2-Übergangs deutet auf eine Reduktion der Konzentration des zweiten Akzeptors hin. Niki et al. [97] beobachtete an epitaktischen CuInSe_2 -Schichten, die mittels Molekular-Strahl-Epitaxie gewachsen wurden, ebenfalls eine Reduktion des tieferen DA-Übergangs nach dem Tempern in Vakuum.

Fazit:

- Durch die Beschichtung mit CdS mittels chemischer Badabscheidung kommt es weder zur Bildung von zusätzlichen dotierenden Defekten noch zu einer Veränderung der Konzentration der intrinsischen Defekte.
- Tempern in N_2 -Atmosphäre führt unabhängig von der Beschichtung des CuGaSe_2 mit einer CdS-Pufferschicht zur Reduktion des Verhältnisses A_2/A_1 der beiden Akzeptoren, während die Konzentration des Donators im wesentlichen unbeeinflusst bleibt.

5.3 Defektstruktur nach der Fensterdeposition: Bandverbiegung oder Eindiffusion

5.3.1 Defektbildung im CuGaSe_2 durch CdS/ZnO-Beschichtung

Im letzten Prozeßschritt wurde mittels Sputtern eine ZnO-Schicht auf die Probe aufgebracht. Sie besteht aus 100nm intrinsischem ZnO und 400nm mit Ga dotiertem ZnO. Mit der Deposition des entarteten ZnO ($n = 10^{20}\text{cm}^{-3}$) bildet sich eine Bandverbiegung aus, die sich fast ausschließlich im weitaus schwächer dotierten ($p = 10^{16} - 10^{17}\text{cm}^{-3}$) CuGaSe_2 ausbreitet.

Während die Proben, die mit einem großen Cu-Überschuß präpariert worden sind, nach der ZnO-Beschichtung bis auf eine leichte Verringerung der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz keine Veränderung des Spektrums zeigen, wird das Verhältnis des DA1- zu DA2-Übergangs bei weniger Cu-reich präparierten Proben stark verändert, siehe Abb. 1.7. Statt des DA2-Übergangs dominiert nun der DA1-Übergang. Bis auf den Intensitätswechsel beider DA-Übergänge wird die Form der Lumineszenzbanden durch die Beschichtung nicht verändert. Es ist z.B. keine Verbreiterung und keine Verschiebung der Lumineszenzbanden zu beobachten. Ebenso wie nach der Beschichtung mit CdS treten auch keine weiteren Lumineszenzbanden auf: Es werden keine Defekte mit zusätzlichen Energieniveaus erzeugt, die zu weiteren lumineszierenden Übergängen führen.

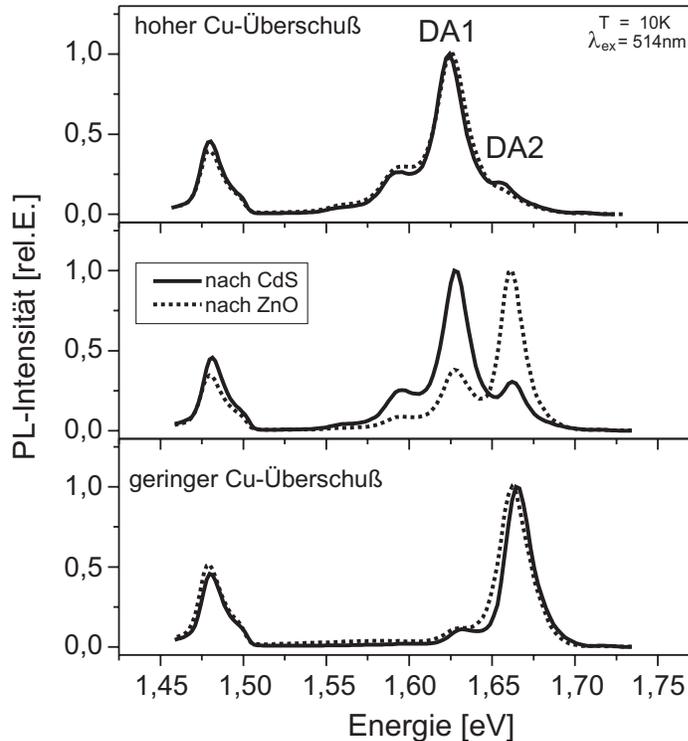


Abbildung 5.7: In der Abbildung sind jeweils an drei verschiedenen Positionen auf einer Probe und damit bei verschiedenem Cu-Überschuß während der Präparation Photolumineszenzspektren gemessen worden. An jeder Position wird die Photolumineszenz nach der CdS-Beschichtung mit der Photolumineszenz nach der ZnO-Abscheidung verglichen. Die Spektren sind jeweils auf den dominierenden DA- Übergang normiert.

Der Wechsel des Intensitätsverhältnisses wird aber nur bei den Proben beobachtet, bei denen die Lumineszenz beider DA-Übergänge im Spektrum schon vor der Beschichtung zu erkennen war. Dominiert vor der ZnO-Beschichtung einer der beiden DA-Übergänge das Spektrum deutlich, so verändert es sich durch die Beschichtung nicht mehr.

Dieser Sachverhalt schließt bereits die mögliche Erklärung aus, daß durch die Verschiebung des Fermi-niveaus im CuGaSe₂ aufgrund der Kontaktbildung mit dem ZnO die Defekte umgeladen werden, daß z.B. aus $V_{Cu}^- \rightarrow V_{Cu}$ wird und sich dadurch die Übergangswahrscheinlichkeit zu Gunsten des DA1-Übergangs verschiebt (vgl. Kap. 1.1.4). Denn diese Verschiebung des Fermi-niveaus findet über der gesamten Probe statt. Das bedeutet, daß auch an Bereichen der Probe, bei denen der DA1-Übergang vor der Beschichtung nur wenig ausgeprägt ist, eine Vergrößerung dieses Übergangs in der Lumineszenz zu beobachten wäre. Denn die Umladung der bereits vorhandenen Defekte ist ein rein elektronischer Prozeß und nicht von der Komposition abhängig. Ein Anstieg des DA1-Übergangs über den gesamten Bereich der Probe wird jedoch nicht beobachtet, auch wenn seine Lumineszenzbande sich im Spektrum schon andeutet, siehe Abb. 1.7, oberes Spektrum. Die Ursache wird im Zusammenhang der folgenden Ergebnisse in Abschnitt 1.3.3 diskutiert.

Fazit:

- Bei moderatem Cu-Überschuß führt die ZnO-Beschichtung zu einem Wechsel der Lumineszenzintensität vom DA2-Übergang zum DA1-Übergang.
- Es werden keine zusätzlichen Lumineszenzbanden beobachtet.

5.3.2 Einfluß von Zn auf die Defektstruktur

Im Folgenden soll untersucht werden, ob der Intensitätswechsel nach der Deposition des ZnO auf die Eindiffusion von Zn in das CuGaSe₂ zurückgeht, oder ob er durch die Ausbildung der Bandverbiegung verursacht wird. Wie im Kap. 1.1.4 diskutiert, gibt es Hinweise darauf, daß die Veränderung des Fermi-niveaus durch die Ausbildung des *pn*-Übergangs nach der ZnO-Beschichtung, zu einer Cu-Migration von der Oberfläche in die Schicht führt. An der Oberfläche entstehen dadurch Cu-Leerstellen [16, 20].

Andererseits hat Zn einen entscheidenden Einfluß auf die Defektkonzentrationen im CuGaSe₂ [98, 26]. Daher stellt sich die Frage, ob Zn durch die CdS-Schicht diffundieren kann, bzw. das Zn direkt auf das CuGaSe₂ gelangt, falls die CdS-Schicht nicht geschlossen ist und durch Dotierung das Verhältnis der DA-Übergänge beeinflusst und auf diese Weise die Photolumineszenz verändert.

In diesem Abschnitt soll daher untersucht werden welchen Einfluß direkt gesputtertes ZnO (d.h. ohne Pufferschicht) bzw. die Behandlung mit Zn-Lösung und die naßchemische Abscheidung von ZnSe auf die Defektbildung im CuGaSe₂ hat.

Direkt gesputtertes ZnO

Um den Einfluß des Zn bzw. des ZnO auf das CuGaSe₂ unabhängig von einer vorher deponierten Puffer-Schicht zu untersuchen, wurde direkt ZnO auf die mit KCN geätzte CuGaSe₂-Schicht mittels Sputtern aufgetragen. Cu-reich präparierte Proben zeigen bis auf einen Anstieg der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz keine Veränderung des Spektrums, siehe Abb. 1.8. Im Teilbild ist eine Vergrößerung der exzitonischen Lumineszenz dargestellt.

An dieser Stelle sei zunächst der Einfluß der Depositionsmethode, der Sputterprozeß, auf die Photolumineszenz diskutiert. Das Erreichen höherer Wirkungsgrade durch die Verwendung eines Puffers wird darauf zurückgeführt, daß der Puffer die Absorberoberfläche vor Beschädigung durch den Sputterprozeß bewahrt [95]. Die Ergebnisse der Photolumineszenzmessungen können diese These nicht bestätigen. Dies ist in Abb. 1.8 und 1.9 zu erkennen. Erstens wird die Schichtlumineszenz im Verhältnis zur Substratlumineszenz nach der Beschichtung vergrößert. Sollte der Sputterprozeß eine hohe Dichte von Grenzflächenzuständen oder von Defekten in dem Absorber erzeugen, dann ist mit einer Reduktion der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz auf Grund der erhöhten nicht-strahlenden Rekombination zu rechnen. Zu Beobachten ist aber daß sie leicht erhöht wird. Zudem zeigt das CuGaSe₂ auch nach der Beschichtung noch exzitonische Lumineszenz, was für eine hohe Kristallqualität spricht. Schließlich wird auch keine Verbreiterung der Lumineszenzbanden beobachtet, wie dies bei einer Zunahme von Defekten zu erwarten ist. Aufgrund dieser Beobachtungen kann

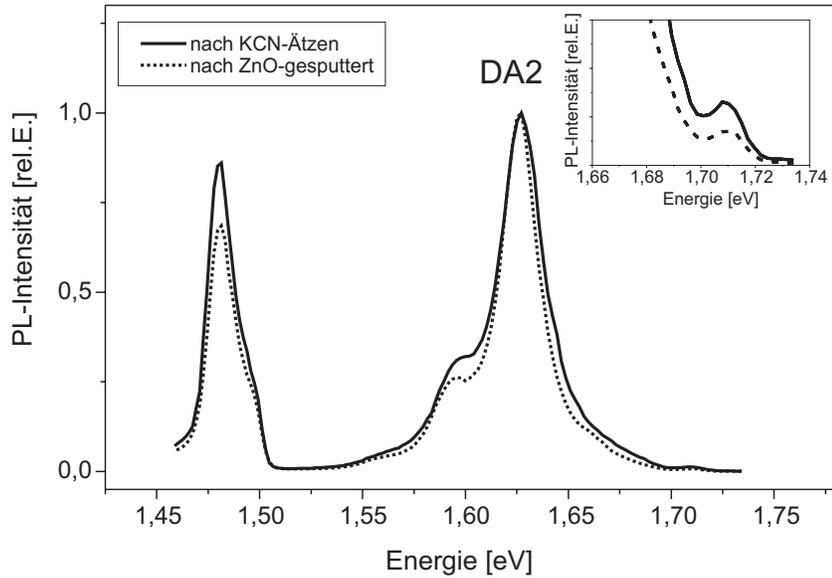


Abbildung 5.8: Abgebildet ist der Vergleich des Photolumineszenzspektrums nach dem KCN-Ätzen mit dem nach der Beschichtung mit ZnO mittels Sputtertechnik. Die Spektren sind auf den DA2-Übergang normiert. In der rechten oberen Bildecke ist eine Vergrößerung der excitonischen Lumineszenz der Probe dargestellt.

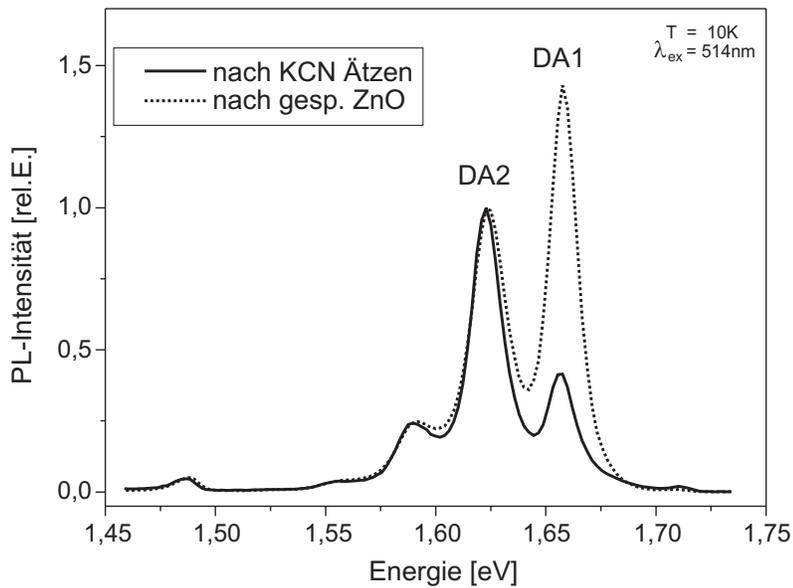


Abbildung 5.9: In der Abbildung ist das Photolumineszenzspektrums nach dem KCN-Ätzen mit dem nach der Beschichtung mit ZnO mittels Sputtertechnik verglichen. Die Spektren sind auf den DA2-Übergang normiert. Im Vergleich zur Abb. 1.8 ist diese Probe unter einem geringeren Cu-Überschuß präpariert worden.

ausgeschlossen werden, daß der Sputterprozeß zu einer erhöhten Defektkonzentration im Absorber oder auf der Oberfläche führt.

Die ZnO-Beschichtung auf der CdS bedeckten Probe führt nur dann zu einem Intensitätswechsel der DA-Übergänge, wenn beide Übergänge im Spektrum bereits auftreten (Abb. 1.7). Daher wurde eine KCN-geätzte Probe, die mit weniger Cu-Überschuß präpariert worden war ebenfalls mit ZnO beschichtet. Und in der Tat wird der DA1-Übergang durch die ZnO-Beschichtung in der gleichen Weise erhöht, wie dies an der CdS beschichteten Probe zu beobachten war, siehe Abb. 1.9.

Fazit:

- Es wird keine Beschädigung des CuGaSe₂-Absorbers durch die direkte Beschichtung mittels Sputtertechnik beobachtet.
- Durch die ZnO-Beschichtung entstehen keine zusätzlichen Lumineszenzbanden.
- Bei einer unter leichtem Cu-Überschuß präparierten CuGaSe₂-Schicht führt die ZnO-Beschichtung auch ohne CdS-Pufferschicht zu einem Intensitätswechsel vom DA2-dominierten Spektrum zum DA1-dominierten.

Naßchemische Zn-Behandlung

Aus dem oben diskutierten Experiment geht nicht eindeutig hervor, ob Zn die Ursache des Intensitätswechsels der DA-Übergänge im Lumineszenzspektrum ist oder die Ausbildung des *pn*-Übergangs, wie zu Beginn dieses Abschnittes erwähnt. Die Tatsache, daß durch die Beschichtung keine weiteren

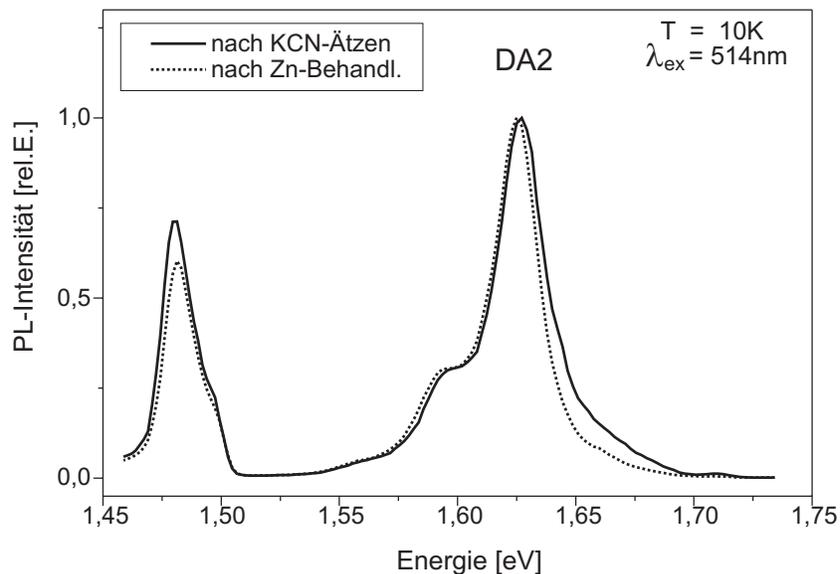


Abbildung 5.10: Dargestellt ist der Vergleich des Photolumineszenzspektrums nach dem KCN- Ätzen mit dem nach einer Zn-Behandlung (siehe Text). Die Spektren sind auf den DA2- Übergang normiert.

Defektniveaus im Lumineszenzspektrum auftreten, deutet darauf hin, daß tatsächlich nur die intrinsischen Defekte beeinflußt werden. Im Folgenden wird untersucht ob das Lumineszenzspektrum durch eine naßchemische Behandlung mit Zn verändert wird.

Von Wada et al. wurde beobachtet, daß die Behandlung von CuInSe_2 -Absorbern mit einer Cd-Lösung, zu einer Eindiffusion von Cd führt [32]. Er vermutet, daß das Vorliegen ionischer Spezies in der Lösung diesen Diffusionsprozess bedingt. Aus diesem Grund wurde untersucht, inwiefern das CuGaSe_2 durch die Behandlung mit einer Zn-haltigen Lösung und durch die Beschichtung von ZnSe mittels chemischer Badabscheidung verändert wird. Bei der Zn-Lösung handelt es sich um die gleiche, die auch für die ZnSe-Abscheidung verwendet wird, vgl. Kap. 2.2.

In Abb. 1.10 ist die Lumineszenz einer CuGaSe_2 -Schicht nach dem Ätzen mit KCN zusammen mit der Lumineszenz der gleichen Probe nach einer Zn-Vorbehandlung abgebildet. Bis auf einen sehr geringen Anstieg der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz unterscheiden sich beide Spektren nur in einer leichten Verringerung der höherenergetischen Flanke des DA2-Übergangs nach der Zn-Behandlung.

Fazit:

- Die naßchemische Zn-Behandlung führt nicht zu einem Anstieg, bzw. zur Ausbildung einer Lumineszenzbande des DA1-Übergangs.
- Außerdem werden, wie beim Sputterprozeß, keine zusätzlichen Lumineszenzbanden im Spektrum beobachtet.

ZnSe-Beschichtung mittels chemischer Badabscheidung

Im nächsten Schritt wird der Einfluß der ZnSe-Beschichtung mittels chemischer Badabscheidung auf die Photolumineszenz untersucht. In Abb. 1.11 ist jeweils der Vergleich der Lumineszenz der unbehandelten Probe mit der Lumineszenz der mit KCN geätzten und anschließend mit ZnSe beschichteten Probe dargestellt.

Die oberen Spektren wurden an dem Bereich der Probe aufgenommen, wo während der Präparation ein hoher Cu-Überschuß bestand, während die unteren Spektren an dem mit moderatem Cu-Überschuß gemessen wurden. Der starke Anstieg der Schichtlumineszenz nach der Präparation ist in diesem Fall nicht auf die Beschichtung mit ZnSe zurückzuführen, sondern auf den Ätzschritt vor der Beschichtung. Bei dem Spektrum des Cu-reich präparierten Probenteils hat sich die Form des Lumineszenzspektrums bis auf einen Anstieg der Phononreplik nicht verändert. Dieser Anstieg kann nach dem bisherigen Verständnis der Photolumineszenz von CuGaSe_2 nicht erklärt werden, da die Höhe der Phononreplik durch die Intensität des Übergangs, dem sie zugeordnet ist, bestimmt wird. Das Verhältnis von nullter- und erster-Ordnung der Phononreplik sollte sich also nicht ändern.

Bei CuGaSe_2 , welches mit weniger Cu-Überschuß gewachsen wurde, verändert die ZnSe-Beschichtung das Verhältnis von DA1- zu DA2-Übergang leicht. Der DA1-Übergang wird im Verhältnis zum DA2-Übergang durch die Beschichtung verstärkt, wie in dem unteren Spektrum der Abb. 1.11 zu erkennen ist.

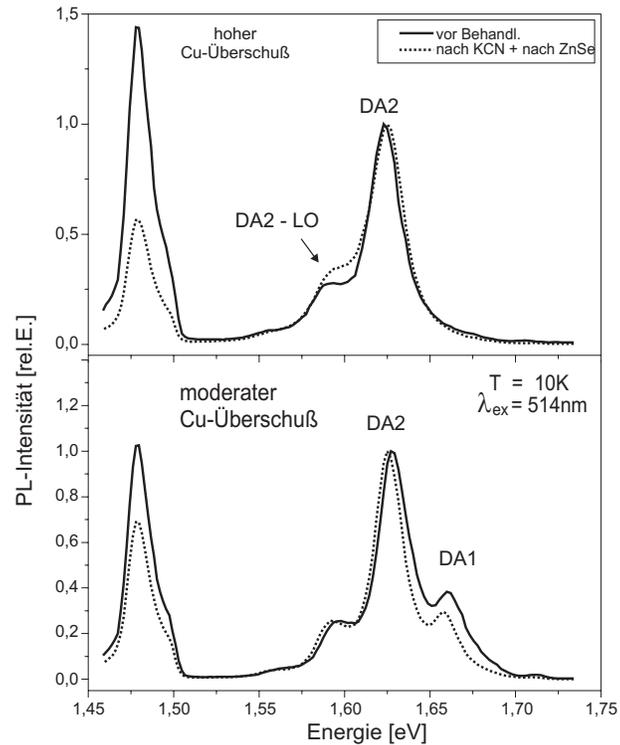


Abbildung 5.11: Die Abbildung zeigt jeweils an zwei verschiedenen Positionen auf der Probe den Vergleich des Photolumineszenzspektrums vor Behandlung mit dem Spektrum nach dem Ätzen mit KCN mit anschließender Beschichtung von ZnSe mittels chemischer Badabscheidung. Die Spektren sind auf den DA2-Übergang normiert.

Dieser Effekt ist aber im Verhältnis zum Einfluß der ZnO-Beschichtung auf die Lumineszenz der oben besprochenen Probe (Abb. 1.7 und 1.9) zu gering, als daß das Angebot von Zn diese Erhöhung des DA1-Übergangs erklärt. Sollte das Zn die Ursache des Effektes sein, dann ist bei der ZnSe-beschichteten Probe mit einem größeren Einfluß zu rechnen, da nun, im Gegensatz zur Probe mit der CdS-Pufferschicht, das Zn direkt auf den Absorber gelangt.

Wird anschließend die ZnSe beschichtete Probe mit einer ZnO-Schicht versehen, dann steigt bei Proben mit moderatem Cu-Überschuß der DA1-Übergang ähnlich stark an, wie bei der CdS beschichteten Probe und der Probe mit dem geringen Cu-Überschuß, bei der direkt ZnO auf die CuGaSe₂-Schicht gesputtert wurde. Dies ist in Abb. 1.12 dargestellt und wird in folgendem Abschnitt erklärt.

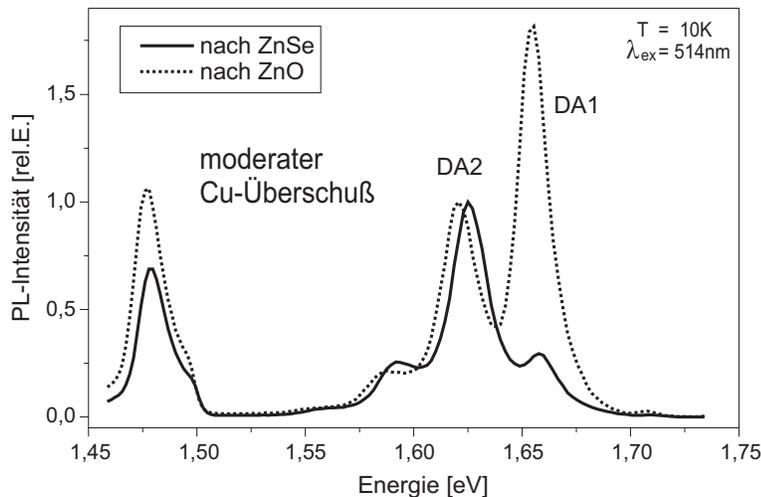


Abbildung 5.12: Auf der mit CBD-ZnSe beschichteten Probe wurde anschließend ZnO aufgebracht. Die Abbildung zeigt den Vergleich der Photolumineszenz vor und nach der Beschichtung mit ZnO. Die Spektren sind auf den DA2-Übergang normiert.

Fazit:

- Auch bei der ZnSe-Beschichtung aus der Lösung werden keine dotierenden Defekte im CuGaSe₂ erzeugt.
- Bei Proben, die unter leichtem Cu-Überschuß gewachsen wurden, steigt die Intensität des DA1-Übergangs durch die ZnSe-Beschichtung geringfügig an.
- Wie bei der CdS-beschichteten und der unbeschichteten CuGaSe₂-Schicht, welche unter moderatem Cu-Überschuß präpariert wurde, findet auch bei der ZnSe-beschichteten Probe nach dem ZnO-sputtern ein Intensitätswechsel vom DA2-Übergang dominiertem Spektrum zum DA1-Übergang dominiertem statt.

5.3.3 Bandverbiegung oder Eindiffusion

Die wesentliche Beobachtung der in den vorhergehenden Abschnitten diskutierten Experimente ist, daß ebenso wie beim CdS die ZnSe-Beschichtung das Verhältnis von DA1-Übergang zu DA2-Übergang nicht entscheidend beeinflusst.

Weiterhin zeigt sich, daß nicht das Zn der ZnO-Bedeckung Ursache des Intensitätswechsels von DA1-Übergang zu DA2-Übergang ist. Erst die Deposition der dotierten ZnO-Schicht führt zu diesem Intensitätswechsel.

Die vorgestellten Ergebnisse lassen nun den Schluß zu, daß erst durch die Ausbildung der Bandverbiegung nach dem Aufbringen der dotierten ZnO-Schicht die Defektkonzentration im Absorber

verändert wird. Wie aus dem Vergleich zur Substratlumineszenz zu erkennen ist, führt die Bandverbiegung zur Erhöhung des DA1-Übergangs, bei gleichzeitiger Reduktion des DA2-Übergangs.

In der Literatur wird der Akzeptor des DA1-Übergangs mit einer Cu-Leerstelle in Verbindung gebracht [18, 16]. Die Ursache der Veränderung der Lumineszenz nach der ZnO-Beschichtung ist die Abhängigkeit der Defektbildungsenthalpie intrinsischer Defekte von der Lage des Fermi-niveaus. Steigt das Fermi-niveau, wie es für den oberflächennahen Bereich des CuGaSe₂ bei Ausbildung des *pn*-Übergangs der Fall ist, an, so reduziert sich die Bildungsenthalpie für Akzeptoren, wie z.B. der Cu-Leerstelle, vgl. hierzu Abb. 1.6 in Kap. 1.1.3. Nach Zunger et al. beträgt die Bildungsenthalpie für eine neutrale Cu-Leerstelle 0,66eV [16]. Dieser Wert ist abgesehen von der Lage des Fermi-niveaus auch von der Komposition abhängig und kann für Cu-armes CuGaSe₂ sogar negativ werden, das bedeutet, daß bei der Bildung Energie frei wird. Dies erklärt auch die Tatsache, daß ein Intensitätswechsel der Übergänge nach der Beschichtung mit dem ZnO erst bei Schichten nahe der Stöchiometrie beobachtet wird. Diese Interpretation wird durch die Beobachtung von Chernyak et al. gestützt, bei denen eine Cu-Verarmung an der Oberfläche von CuInSe₂ beobachtet wurde, nach dem eine Spannung angelegt wurde, die ein ähnlich starkes Feld erzeugt wie es durch die Ausbildung des *pn*-Übergangs entsteht [19].

Da intrinsisches ZnSe *n*-leitend ist [99] kann der geringer Anstieg des DA1-Übergangs nach der ZnSe-Beschichtung ebenfalls auf eine leichte Bandverbiegung und damit die Bildung von Akzeptoren an der Absorberoberfläche aufgrund einer Verschiebung des Fermi-niveaus zurückgeführt werden.

Fazit:

- Die durch die ZnO-Beschichtung erzeugte Bandverbiegung führt im CuGaSe₂ zu einem Anstieg der Konzentration des flachen Akzeptors A1, welcher in der Literatur mit der Cu-Leerstelle in Zusammenhang gebracht wird. Die Vorstellung, daß an der Oberfläche Cu-Leerstellen durch den Anstieg des Fermi-niveaus erzeugt werden, wird durch die hier vorgestellten Ergebnisse gestützt.

5.4 ZnSe-Beschichtung mittels MOCVD

5.4.1 Defektbildung durch MOCVD-ZnSe

Neben der Badabscheidung wurden in dieser Arbeit auch ZnSe-Puffer mittels MOCVD abgeschieden. Der Einfluß dieser Depositionsmethode auf die Defektstruktur des CuGaSe₂ soll im Folgenden diskutiert werden.

In Abb. 1.13 sind die Photolumineszenzspektren vor und nach dem Ätzen mit KCN und anschließender ZnSe-Beschichtung an verschiedenen Stellen einer Probe dargestellt. Zudem ist die Lumineszenz nach Aufbringung des ZnO-Fensters auf die mit ZnSe beschichtete Probe miteingezeichnet. Der obere Teil der Abbildung zeigt die Spektren des Cu-reich präparierten Endes der Probe, der untere Teil zeigt diejenigen des unter geringem Cu-Überschuß prozessierten Endes. Die ZnSe-Schicht wurde

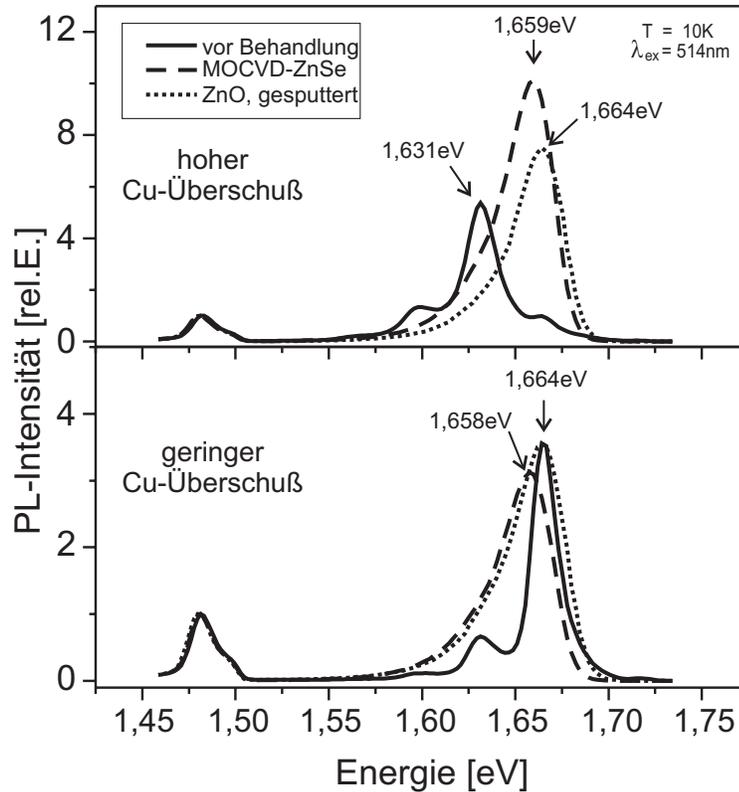


Abbildung 5.13: Dargestellt sind die Photolumineszenzspektren, die an der Cu-reich und an der weniger Cu-reich präparierten Position der Probe gemessen wurden. Bei beiden Positionen werden die Spektren von der Behandlung mit denen nach der Beschichtung mit ZnSe mittels MOCVD und denen nach anschließender Beschichtung mit ZnO verglichen. Die Spektren sind auf die Lumineszenz des GaAs-Substrats normiert.

3min bei 340° in H₂-Atmosphäre abgeschieden. Aus der Wachstumsrate von 800nm/h, die an dicken ZnSe-Schichten bestimmt wurde, ergibt sich etwa eine 40nm dicke ZnSe-Schicht.

Unabhängig von dem Cu-Überschuß während der CuGaSe₂-Prozessierung verändert die ZnSe-Beschichtung mittels MOCVD die Lumineszenz erheblich. Statt der schmalbandigen Lumineszenz des DA1- bzw. des DA2-Übergangs erscheint die von den kompensierten Ga-reichen Proben bekannte asymmetrische und breite Lumineszenzbande. Ihr Maximum liegt mit 1,659eV bei der Cu-reich präparierten also 6meV unterhalb des DA1-Übergangs und mit 1,658eV bei mit geringen Cu-Überschuß präparierten Teil der Probe 7meV unterhalb des DA1-Übergangs.

Eine ähnliche Änderung des Lumineszenzspektrums wird auch an unbehandeltem CuGaSe₂ beobachtet, wenn sich das Cu/Ga-Verhältnis ändert. Bei Abnahme des Cu/Ga-Verhältnisses zeigt die Photolumineszenz von CuGaSe₂ nach dem Wechsel vom DA2-Übergang dominierten Spektrum zum DA1-Übergang dominierten Spektrum erst das Verschwinden der Phononreplik und eine Verbreiterung der Lumineszenzbande, vgl. Kap. 1.1.5. Mit noch weiter steigendem Ga-Angebot während des Wachstums verschiebt sich dann die Lumineszenzbande zu niedrigeren Energien. Dieses Verhalten der Photolumineszenz wird damit erklärt, daß sich bei Ga-Überschuß während der Pärparation kom-

pensierende Donatoren im CuGaSe_2 bilden.

Die ZnSe-Beschichtung führt ebenfalls dazu, daß bei der Cu-reich präparierten Probe der DA2-Übergang verschwindet und bei der weniger Cu-reich präparierten Probe der DA1-Übergang asymmetrisch verbreitert wird. Die durch die ZnSe-Beschichtung hervorgerufene Veränderung der Lumineszenz der CuGaSe_2 -Schicht deutet darauf hin, daß sich, wie bei der Abnahme des Cu/Ga-Verhältnisses beobachtet, durch die Zn-Atmosphäre kompensierende Donatoren bilden.

Die nachfolgende Beschichtung der Probe mit ZnO verändert die Lumineszenz nur unwesentlich. Die Linienform bleibt erhalten, die Lumineszenzbande ist jedoch nach der ZnO-Beschichtung um 5meV blauverschoben und liegt nun genau bei der Energie des DA1-Übergangs. Angesichts der oben vorgestellten Tatsache, daß die ZnO-Beschichtung den DA1-Übergang verstärkt, läßt die hier beobachtete Verschiebung vermuten, daß sie durch die Verstärkung des DA1-Übergangs hervorgerufen wird. Eine andere Erklärung ist, daß das ZnO die Kompensation verringert, z.B. durch die Bildung des Akzeptors A1 und somit die Ursache der Rotverschiebung der Lumineszenz Ga-reicher CuGaSe_2 -Schichten, die örtlichen Fluktuationen der Energiebänder, reduziert. Diese Reduktion der Kompensation ist mit einer Verringerung der Linienbreite verbunden. Dies wird jedoch nicht beobachtet.

Fazit:

- MOCVD-ZnSe erhöht den Kompensationsgrad des CuGaSe_2 .
- Unabhängig von der Komposition des CuGaSe_2 führt die ZnSe-Beschichtung mittels MOCVD zur Erhöhung des Kompensationsgrades des CuGaSe_2 . An Stelle der schmalbandigen DA-Übergängen entsteht eine breiten asymmetrische Lumineszenzbande.
- Die nachfolgende ZnO-Beschichtung führt zu einer geringen Blauverschiebung der breiten Lumineszenzbande ohne dabei die Form zu verändern.

Temperaturbehandlung des CuGaSe_2 in der MOCVD

Um auszuschließen, daß der Effekt der ZnSe-Beschichtung auf die Lumineszenz nur durch die Temperaturbehandlung im Zusammenhang mit dem H_2 -Trägergas hervorgerufen wird, wurde eine Probe den Wachstumsbedingungen in der MOCVD ausgesetzt, ohne jedoch die metallorganischen Verbindungen anzubieten. Abb. 1.14 zeigt den Vergleich der Photolumineszenz einer in KCN-geätzten Probe mit der der geheizten Probe. Abgesehen von einer geringen Verminderung der Linienbreite, welche einhergeht mit der Verringerung der Linienbreite der Phononreplik, bleibt das Spektrum unverändert. Das bedeutet, daß allein das Aufheizen der Probe unter H_2 -Atmosphäre nicht zu der oben beschriebenen Veränderung der Lumineszenz führt.

Defektbildung durch Zn und Se in der MOCVD

Aus den Beobachtungen des vorhergehenden Abschnitts geht hervor, daß entweder beide oder eine der metallorganischen Verbindungen Ursache des beobachteten Effekts ist. In einem weiteren Expe-

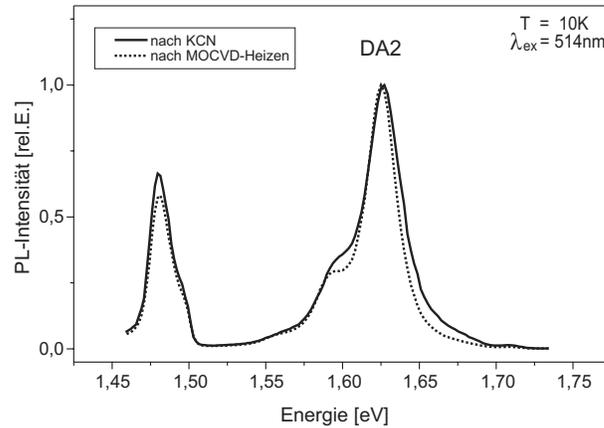


Abbildung 5.14: Dargestellt ist der Vergleich der Photolumineszenzspektren vor und nach dem Aufheizen in der MOCVD-Anlage auf Prozeßtemperatur von 340°C unter Angebot von H_2 . Die Probe wurde entsprechend der Beschichtungszeit für die ZnSe-Pufferschicht 3 min auf der Prozeßtemperatur gehalten.

periment wurde daher jeweils eine Probe dem Zn-Precursor bzw. dem Se-Precursor unter Wachstumsbedingungen ausgesetzt.

Das Ergebnis ist in Abb. 1.16 und 1.15 dargestellt. Während das Angebot von Se die Lumineszenz nicht verändert, zeigt die Zn-behandelte Probe genau die Veränderung der Lumineszenz, die an der ZnSe beschichteten Probe beobachtet wird. Wie aus dem vorangegangenen Abschnitt hervorgeht, hängt der Einfluß des Zn auf die Photolumineszenz von den Bedingungen ab, unter denen die Probe dem Zn ausgesetzt wird. Ein wesentlicher Unterschied ist die niedrigere Temperatur von 70°C bei

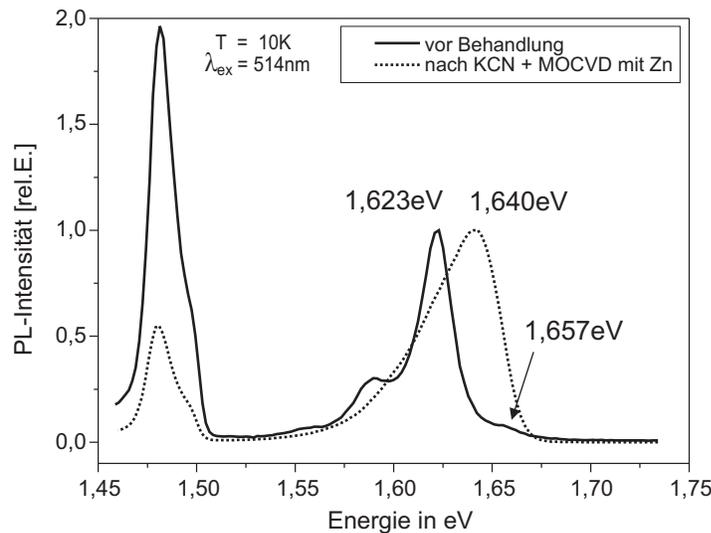


Abbildung 5.15: Die Abbildung zeigt das Photolumineszenzspektrum der Probe vor und nach Behandlung. Während der Behandlung wurde die Probe erste mit KCN geätzt und anschließend 3 min unter den Prozeßbedingungen der ZnSe-Abscheidung dem Zn-Precursor ausgesetzt.

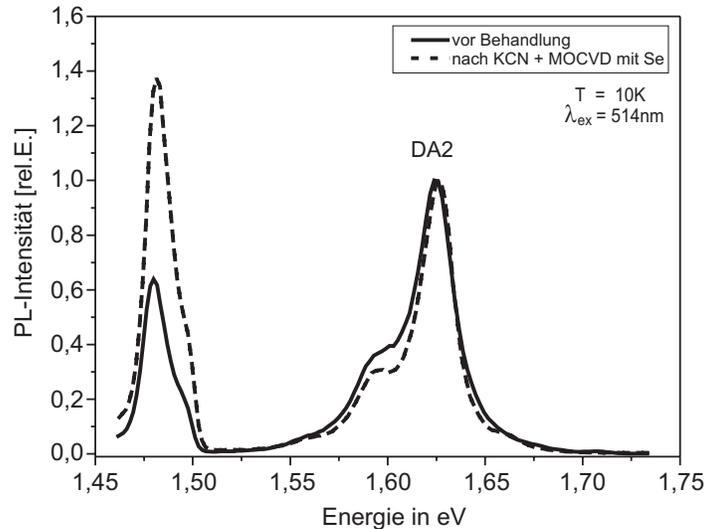


Abbildung 5.16: Die Abbildung zeigt den Vergleich des Spektrums der Probe vor und nach der Behandlung. Während der Behandlung wurde die Probe erst mit KCN geätzt und anschließend 3 min unter den Prozeßbedingungen der ZnSe-Abscheidung dem Se-Precursor ausgesetzt.

der das ZnSe während der chemischen Badabscheidung aufgebracht wird, im Gegensatz zur Prozeßtemperatur des MOCVD-Prozesses von 340°C . Dies könnte die Ursache des geringeren Effekts der Badabscheidung auf die Defektstruktur des CuGaSe_2 sein.

Der große Anstieg der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz bei der Probe, die mit Zn in der MOCVD-Anlage behandelt wurde, geht auf das Ätzen mit KCN zurück, wie für Cu-reiche Proben in Abschnitt 1.1 gezeigt wurde. Die Reduktion der Schichtlumineszenz gegenüber der Substratlumineszenz bei der in Se behandelten Probe ist demnach jedoch dem Se zuzuschreiben.

Der Einfluß von Fremdatomen bzw. von Elementen des I-III-VI-Verbindungshalbleiters, die durch Tempern in Chalkopyrit eingebracht werden, sind von der Komposition des Ausgangsmaterials abhängig. So beobachtete Neumann [100] anhand von Hallmessungen an CuInSe_2 , daß n-leitendes CuInSe_2 welches unter Cu-Überschuß präpariert wurde ebenso wie CuInSe_2 , welches unter Cu-Mangel prozessiert wurde beim Tempern in Se p-leitend wird. Jedoch dominierte nach dem Tempern beim CuInSe_2 , welches unter Cu-Überschuß präpariert wurde der flacherer Akzeptor, während bei dem, welches unter Cu-Mangel prozessiert wurde der tiefere Akzeptor dominierte. Das bedeutet, daß der Einfluß des Se auf die Konzentration der Akzeptoren von der Komposition des Ausgangsmaterials abhängig ist. Dieser Sachverhalt erklärt auch, warum verschiedene Forschergruppen [44, 101, 45, 102] zu unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich des Einflusses des Temperns in verschiedener Atmosphäre auf das CuGaSe_2 gekommen sind. Yamada [103] beobachtete an epitaktischen CuGaSe_2 -Schichten nach 3 stündigem Tempern in Se bei 350°C , daß der DA-Übergang bei 1,63eV, in dieser Arbeit als DA2-Übergang bezeichnet, verschwindet und statt dessen eine breite Lumineszenz mit einem Maximum bei 1,58eV entsteht. Obwohl die in Abb. 1.16 gezeigt Probe nur 3 Minuten statt 3 Stunden dem Se ausgesetzt war, zeigt sich schon deutlich eine Reduktion des DA2-Übergangs, wie an der Überhöhung der Substratlumineszenz zu erkennen ist. Diese Reduktion

ist zusammen mit der Tatsache, daß Tempern in Se bei CuInSe_2 zu einem Wechsel des Leitungsmechanismus von n - zu p -leitend führt, ein Hinweis, daß Se bei CuGaSe_2 zu einer Passivierung des Donators führt. Damit kann erklärt werden, warum sich durch das Tempern von CuGaSe_2 in Se die Intensität des DA-Übergangs ändert.

Fazit:

- Die Erhöhung der Kompensation des CuGaSe_2 bei Beschichtung mit ZnSe mittels MOCVD wird durch das Angebot des Zn-Precursors unter Wachstumsbedingungen verursacht.
- Das Tempern unter Se-Angebot in der MOCVD-Anlage führt zur Reduktion der Photolumineszenz des CuGaSe_2 . Die Ursache wird auf die Passivierung von Donatoren durch Se zurückgeführt.

5.5 Zusammenfassung des Kapitels

- Das Ätzen in KCN zeigt keinen signifikanten Einfluß auf die Form des Lumineszenzspektrums.
- Bei Cu-reichen Proben führt die Entfernung der Cu_xSe -Phase von der Schichtoberfläche zu einem starken Anstieg der Lumineszenz der CuGaSe_2 -Schicht. Dies erklärt sich aus der Abnahme des konkurrierenden nichtstrahlenden Rekombinationsprozesses über Oberflächenrekombination an der Grenzfläche zum Cu_xSe .
- Cu-reich präparierte CuGaSe_2 -Schichten sind durch eine Cu_xSe -Schicht auf der Oberfläche verspannt. Deren Entfernung führt zu einer partiellen Relaxation der Schicht, was sich in der Lumineszenz in einer Blauverschiebung der Schichtlumineszenz äußert.
- Weder die naßchemische Beschichtung der CuGaSe_2 -Schicht mit CdS noch die mit ZnSe führt zur Bildung zusätzlicher flacher Störstellen noch führt es zu einer signifikanten Beeinflussung der Konzentration der intrinsischen Defekte.
- Temperaturbehandlung des unbeschichteten sowie des mit CdS beschichteten CuGaSe_2 führt zur Reduktion des Verhältnisses A_2/A_1 der beiden Akzeptoren, während die Konzentration des Donator im wesentlichen unbeeinflusst bleibt.
- Die Beschichtung der CuGaSe_2 -Schicht mit Ga dotiertem ZnO führt bei CuGaSe_2 -Schichten, die unter einem leichten Cu-Überschuß gewachsen wurden, zu einem Anstieg der Konzentration des flacheren Akzeptors A_1 , der im Zusammenhang mit der Cu-Leerstelle diskutiert wird. Dieser Effekt tritt unabhängig davon auf, ob sich eine CdS- oder eine ZnSe- oder keine Pufferschicht auf dem CuGaSe_2 befindet. Er wird nicht durch die Dotierung verursacht, sondern durch die Ausbildung des pn -Übergangs nach der Beschichtung mit ZnO. Die Ursache dieses Effektes ist nicht in der Umladung der an der Lumineszenz beteiligten Störstellen zu finden. Statt dessen ist zu anzunehmen, daß durch das Anheben des Fermi-niveaus durch die Ausbildung des pn -Übergangs an der Oberfläche des CuGaSe_2 Cu-Leerstellen erzeugt werden.

- Durch die direkte Beschichtung des CuGaSe_2 mit ZnO mittels Sputtertechnik wurde keine Beschädigung des CuGaSe_2 festgestellt.
- Die Abscheidung von ZnSe mittels MOCVD führt zu einer starken Modifikation der CuGaSe_2 -Schicht, die auf eine Erhöhung der Kompensation hindeutet. Hierbei konnte gezeigt werden, daß das Zn diese Modifikation verursacht.
- Das Selenisieren des CuGaSe_2 in der MOCVD-Anlage führt zu einer Reduktion der Schichtlumineszenz, was ein Hinweis für die Passivierung des Donators durch Se darstellt.