

8 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung und Untersuchung des Chalkopyrit-Verbindungshalbleiters CuGaSe_2 in Hinblick auf dessen Anwendung als Absorber in Heterodünnschichtsolarzellen. Mittels MOVPE sollten Epitaxieschichten hergestellt werden, um an diesen monokristallinen Modellsystemen die Untersuchung grundlegender Material- und Bauelementeigenschaften frei von den Einflüssen von Korngrenzen zu ermöglichen. Hieraus ergab sich eine im wesentlichen dreiteilige Aufgabenstellung:

Zunächst galt es, geeignete Prozeßparameter für das MOVPE-Wachstum von CuGaSe_2 zu finden und die Schichtzusammensetzung gezielt zu variieren. Voraussetzung hierfür war die Inbetriebnahme einer MOVPE-Anlage und die Prozeßentwicklung zu Beginn der Arbeit.

Den zweiten Schwerpunkt bildete die Charakterisierung mittels Photolumineszenz. Hierbei wurden einerseits exzitonische Emissionen in quasi-stöchiometrischem CuGaSe_2 sowie störstellenkorrelierte optische Übergänge als Funktion der Schichtzusammensetzung mit Hilfe von anregungsleistungs- und temperaturabhängigen PL-Experimenten untersucht.

Im letzten Teil wurde in einem ersten Schritt in Richtung des Bauelements einer Heterosolarzelle die Grenzfläche zwischen der ZnSe-Pufferschicht und dem Absorbermaterial CuGaSe_2 untersucht.

Daraus ergeben sich die folgenden Erkenntnisse.

MOVPE von CuGaSe_2 - Strukturelle und elektrische Eigenschaften

Durch das Einstellen geeigneter MOVPE-Prozeßparameter konnten mit den gewählten metallorganischen Ausgangsverbindungen CpCuTEP bzw. CpCuCNtB , TEGa und DTBSe auf $\text{GaAs}(001)$ -Substraten bei $T = 570\text{ °C}$ und $p = 50\text{ mbar}$ epitaktische Schichten abgeschieden werden. Es hat sich gezeigt, daß CuGaSe_2 $c[001]$ -orientiert wächst, d. h. die c -Achse der tetragonalen Chalkopyritstruktur steht senkrecht zur Substratoberfläche. Der Nachweis der Epitaxie konnte mit Hilfe elektronenmikroskopischer Untersuchungsmethoden erbracht werden. So

wurden Electron-Channeling-Aufnahmen angefertigt, die aufgrund des hohen erreichten Kontrasts und der Schärfe auf eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit und hohe strukturelle Perfektion der Schichten schließen lassen. Hochauflösende TEM-Querschnittsaufnahmen der Schicht-Substrat-Grenzfläche einer 400 nm dicken CuGaSe_2 - $\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschicht zeigten das epitaktische Anwachsen der Schicht unter Ausbildung typischer Gitterfehlpassungsverzerrungen. In TED-Beugungsbildern wurden Reflexe, die für die Chalkopyritordnung des Kationenuntergitters charakteristisch sind, beobachtet.

Die Untersuchungen bestätigten, daß es aufgrund der Fehlanpassungen der Gitterkonstanten und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Materialsystem CuGaSe₂/GaAs(001) zu einer biaxialen Zugverspannung in der Schichtebene kommt. In XRD-Messungen wurde infolgedessen eine Kompression des Kristallgitters entlang der c-Achse beobachtet, die mit zunehmender Schichtdicke aufgrund des zunehmenden Relaxationsgrades systematisch geringer wird.

Die Untersuchung der Oberflächenmorphologien von Cu_xGa_ySe₂/GaAs(001)-Epitaxieschichten als Funktion der Komposition diente unter anderem als Voruntersuchung für die Experimente zur Bandanpassung, bei denen eine möglichst defektarme Wachstumsfläche frei von etwaigen Sekundärphasen angestrebt wurde. Die geringsten mittleren Rauigkeiten von etwa 3 nm wurden für quasi-stöchiometrische etwas Ga-reiche Kompositionen (Cu/Ga = 0.95) beobachtet. Für Cu-reiche Kompositionen führte die Segregation von Cu_xSe als zweite Phase neben dem ternären Chalkopyrit zu einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit.

Im gesamten untersuchten Kompositionsbereich wurde in elektrischen Transportmessungen nach van der Pauw p-Leitung gefunden. Typische Ladungsträgerkonzentrationen und Hall-Beweglichkeiten quasi-stöchiometrischer Epitaxieschichten lagen in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-3} und $250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 300 K. Auf der Seite Cu-reicher Kompositionen wurden gegenüber quasi-stöchiometrischen Schichten um 2 bis 3 Größenordnungen erhöhte Leitfähigkeiten gemessen. Wie durch naßchemisches Ätzen dieser Schichten mit KCN-Lösung gezeigt werden konnte, werden die elektrischen Eigenschaften dieser Proben von einem Cu_xSe-Film an der Oberfläche dominiert. Für Ga-reiche Schichten wurde dagegen ein drastischer Rückgang der Leitfähigkeit mit steigendem Ga-Gehalt beobachtet. Dieses

Verhalten konnte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den PL-Untersuchungen auf eine Zunahme des Kompensationsgrades zurückgeführt werden.

Photolumineszenz-Untersuchungen

Ein wesentlicher Erfolg des im Rahmen dieser Arbeit gewählten Zugangs, CuGaSe₂ mittels MOVPE zu präparieren, bestand in der hohen erreichten Kristallqualität und der gezielten, reproduzierbaren Einstellung der Schichtzusammensetzung. Dadurch konnte erstmals die Grundlage für systematische kompositionsabhängige PL-Untersuchungen geschaffen werden.

Freie und gebundene Exzitonen

Die hohe Kristallqualität erlaubte die Beobachtung exzitonischer Linienspektren von quasi-stöchiometrischen Epitaxieschichten (und Einkristallen) und damit die Untersuchung von Phänomenen, die direkt mit der Bandlücke verknüpft sind, wie der Verspannungseinfluß oder die in einigen I-III-VI₂-Verbindungen diskutierte Anomalie im Temperaturverhalten der Bandlückenenergie $E_g(T)$. Es konnten erstmals für CuGaSe₂ PL-Spektren gemessen werden, in denen Emissionen aus dem Zerfall freier (FX) und gebundener Exzitonen (BX) mit Linienbreiten von 3 meV bzw. 2 meV spektral aufgelöst wurden. Im Fall des CuGaSe₂-Einkristalls wurde zusätzlich bei höheren Energien eine Emission beobachtet, die dem ersten angeregten Zustand des freien Exzitons zugeordnet wurde. Hieraus konnte – in guter Übereinstimmung mit der Beschreibung der Bindungszustände von Wannier-Mott-Exzitonen im Wasserstoffmodell – die Bindungsenergie des freien Exzitons in CuGaSe₂ zu $E_{\text{FX}} = (13 \pm 2) \text{ meV}$ bestimmt werden.

Der BX-Komplex konnte sowohl im Fall des Einkristalls als auch bei Epitaxieschichten akzeptorgebundenen Exzitonen (A^0 , X) zugeordnet werden. Eine Abschätzung der Ioni-

sierungsenergie des beteiligten Akzeptors ergab $E_A = 63$ meV. Die Verschiebung der Linienlage exzitonischer Lumineszenz in $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten gegenüber der in Einkristallen zu niedrigeren Energien konnte systematisch über Änderungen der Schichtdicken bzw. der Meßtemperatur variiert werden. Beide Maßnahmen nehmen Einfluß auf die Verspannung in den heteroepitaktischen Schichten; die beobachtete Rotverschiebung ist daher ein Maß für den Verspannungsgrad in $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$.

Temperaturverhalten der Bandlückenenergie

In der Literatur wurde für verschiedene I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter im Bereich tiefer Temperaturen unterhalb 100 K über eine Anomalie in $E_g(T)$ berichtet – darunter auch CuGaSe_2 . Die Bestimmung der Linienlage des freien Exzitons als Funktion der Temperatur ermöglichte eine Überprüfung dieses Phänomens für CuGaSe_2 im Rahmen dieser Arbeit. Es wurde kein anomales Temperaturverhalten festgestellt. Vielmehr wurde mit steigender Temperatur – ausgehend von einem Sättigungswert $E_g(0)$ bei tiefen Temperaturen – zunächst eine konstante Bandlückenenergie (bzw. FX-Linienlage) beobachtet, bis für $T > 40$ K eine Verschiebung in Richtung niedrigerer Energien einsetzte. Dies ist das üblicherweise in Halbleitern erwartete Verhalten. Die lineare Interpolation des Abfalls der Bandlücke mit der Temperatur zwischen 100 K und 300 K ergab in Übereinstimmung mit der Literatur als Temperaturkoeffizient der Bandlückenenergie einen Wert von $-(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$.

Bei Wiederholung dieser Messungen an Proben, die keine Trennung der Beiträge freier und gebundener Exzitonen zuließen, wurde ein Anstieg der Linienlage der überlagerten (FX, BX)-Emission mit steigender Temperatur bis etwa 50 K beobachtet, bevor wiederum die niederenergetische Verschie-

bung eintrat. Diese vermeintliche Anomalie im Verlauf von $E_g(T)$ konnte auf die Inversion des BX/FX-Intensitätsverhältnisses bei Temperaturerhöhung zurückgeführt werden. Eine hohe Kristallqualität sowie ausreichende experimentelle Auflösung bildeten in diesen Experimenten die Schlüsselvoraussetzungen für eine zuverlässige Beurteilung des temperaturabhängigen Verhaltens der Bandlückenenergie, da nur dann eine eindeutige Identifizierung der FX-Linie möglich ist.

Defektspektroskopie

Das gezielte, reproduzierbare Einstellen der Schichtzusammensetzung erlaubte die systematische Untersuchung kompositionsabhängiger PL-Merkmale von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten im Bereich von $0.5 < \text{Cu}/\text{Ga} < 1.4$. Zusätzlich wurden zum Vergleich Volumenkristalle und polykristalline Dünnschichten untersucht.

Es zeigte sich, daß die PL-Spektren von quasi-stöchiometrischem CuGaSe_2 – unabhängig, ob Epitaxieschichten, Einkristalle oder polykristalline Dünnschichten – von zwei charakteristischen DAP-Übergängen bei etwa 1.62 eV und 1.66 eV dominiert werden (in der Arbeit DA1 und DA2 genannt), deren Intensitätsverhältnis kompositionsabhängig ist. Diese Beobachtungen unterstreichen die für Chalkopyritverbindungen erwartete intrinsische Natur der dominierenden Störstellenzustände.

Der Schlüssel zur Bestimmung der Störstellenionisierungsenergien – als erster Schritt einer Analyse der Eigendefekte – bestand in der Beobachtung des Wechsels des Rekombinationsmechanismus von DAP- zu FB-Charakter bei Temperaturerhöhung. Aus den Linienlagen der beiden FB-Übergänge wurden Ionisierungsenergien von (60 ± 10) meV und (100 ± 10) meV bestimmt. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Untersuchung des BX-Komplexes sowie elek-

trischer Transportmessungen wurden diese Defektzustände Akzeptoren zugeordnet. Als dritte Störstelle wurde ein flacher Donator mit $E_D = (12 \pm 5)$ meV identifiziert, der bei Temperaturerhöhung durch thermische Ionisation den genannten DAP-FB-Übergangswechsel beider DAP-Übergänge, DA1 und DA2, hervorrief. Mit diesen drei Störstellen konnten alle in quasi-stöchiometrischem CuGaSe_2 beobachteten störstellenkorrelierten optischen Übergänge in einem Rekombinationsmodell beschrieben werden.

Während die Zuordnung des 60 meV-Defektzustandes als Akzeptor in Übereinstimmung mit der Literatur ist, ergibt sich bezüglich des kompensierenden Donators in CuGaSe_2 ein Widerspruch zu den Angaben anderer Autoren. Das in der Literatur einem Donator zugeschriebene Niveau mit etwa 100 meV Ionisierungsenergie wurde im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit als Akzeptor identifiziert. Als kompensierender Donator in CuGaSe_2 wurde dagegen der Zustand mit (12 ± 5) meV gefunden.

Die PL-Merkmale von Epitaxieschichten auf der Seite Ga-reicher Kompositionen unterschieden sich wesentlich von denen quasi-stöchiometrischer Schichten. Die gemessenen PL-Spektren wurden von einzelnen, breiten Emissionsbanden mit asymmetrischer Linienform bestimmt. Mit steigendem Ga-Gehalt der Proben zeigten deren Energielagen eine Rotverschiebung. Zusätzlich zu der Abhängigkeit der energetischen Lage der Emissionsbanden vom Cu/Ga-Verhältnis wurden empfindliche Abhängigkeiten von der Anregungsleistungsdichte p_{exc} und der Temperatur T beobachtet. Es konnte gezeigt werden, daß sich das Intensitätsmaximum der Emissionsbande bei Erhöhung von p_{exc} um bis zu 17 meV pro Dekade Δp_{exc} zu höheren Energien verschiebt, während ein Temperaturanstieg wiederum eine Rotverschiebung zur Folge hat. Beide Abhängigkeiten sind nicht in der Standardtheorie für

DAP-Rekombination zu erklären; die auftretenden Emissionsbanden wurden daher Quasi-DAP-Rekombination (QDAP) genannt.

Die aufgrund der Stöchiometrieabweichungen zu erwartenden hohen Konzentrationen an Eigendefekten und die beobachteten hohen spezifischen Widerstände dieser Proben legten eine Beschreibung der PL-Merkmale in einem Modell für hochdotierte und hochkompensierte Halbleiter, dem Modell der Potentialfluktuationen, nahe. Als wesentlicher Gesichtspunkt wird hierbei die elektrostatische Störung der Bandstruktur in kompensierten Halbleitern durch abgeschirmte Ansammlungen geladener Störstellen berücksichtigt. Dieses Modell ermöglichte eine Beschreibung der verschiedenen experimentell beobachteten Merkmale optischer Übergänge Ga-reicher Proben. So konnte etwa die beobachtete Rotverschiebung der Emissionsbanden mit steigendem Ga-Gehalt auf eine Zunahme der Amplitude der Potentialfluktuationen γ mit steigendem Kompensationsgrad der Schichten zurückgeführt werden. Die beobachtete Zunahme der Quasi-DAP-Linienbreiten wiederum wurde als Folge der Verbreiterung der Zustandsdichten von Donatoren und Akzeptoren im durch elektrostatische Potentiale gestörten Kristall interpretiert.

Die in dieser Arbeit formulierten Folgerungen bezüglich der defektchemischen Zuordnung der beobachteten Eigendefekte sind als Grundlage für zukünftige Experimente anzusehen. Im Fall des 60 meV-Defektniveaus wurde übereinstimmend mit Angaben in der Literatur die Cu-Leerstelle als möglicher Akzeptor vorgeschlagen. Für den zweiten Akzeptor kommen V_{Ga} oder Cu_{Ga} in Betracht, während im Fall des flachen kompensierenden Donators Ga_{Cu} oder V_{Se} zur Diskussion stehen.

Die wesentliche Rolle eines flachen Donators für die Kompensation in $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$

wurde in dieser Arbeit erstmals gezeigt. Aus seiner defektchemischen Zuordnung sollten sich Hinweise auf die Mechanismen, die zur Kompensation führen, ergeben – mit dem Ziel, Einfluß auf die Nettodotierung zu nehmen.

Das Verständnis der optischen und elektrischen Eigenschaften von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ erfordert eine Analyse der beteiligten intrinsischen Defekte und ihrer Ionisierungsenergien. Das in dieser Arbeit aus PL-Untersuchungen entwickelte Defektmodell liefert hierfür einen entscheidenden Beitrag.

ZnSe/CuGaSe₂(001)- Heterogrenzfläche

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die Bandanpassung am ZnSe/CuGaSe₂-Heteroübergang untersucht. Hierzu wurden CuGaSe₂/GaAs(001)-Epitaxieschichten mit etwas Ga-reicher Komposition (Cu/Ga = 0.95) hergestellt, um einerseits eine Wachstumsoberfläche möglichst geringer Rauhig-

keit bereitzustellen und andererseits die Segregation von Cu_xSe an der Oberfläche zu vermeiden. Die epitaktisch gewachsenen CuGaSe₂(001)-Schichten wurden aus der MOVPE-Anlage in das UHV-System transferiert, in dem im Wechsel die schrittweise in situ-Präparation des ZnSe-Films sowie die Charakterisierung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt wurde.

Im Gegensatz zum Heterosystem CdS/CuGaSe₂, bei dem über einen Typ-II-Übergang berichtet worden war, wurde im Fall des ZnSe/CuGaSe₂-Systems eine Typ-I-Bandanpassung gefunden. Für die Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten wurden Werte von $\Delta E_V = (0.6 \pm 0.1)$ eV bzw. $\Delta E_L = (0.4 \pm 0.1)$ eV bestimmt. Diese Bandanpassung, die höhere Leerlaufspannungen in ZnSe/CuGaSe₂-Heterosolarzellen verspricht, wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell bestimmt.