

# Optisch-aktive Defekte in $\text{CuInSe}_2$ und $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

Dieses Kapitel bildet den Schwerpunkt der Untersuchungen an epitaktischen  $\text{CuInSe}_2$ - und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten. Um eine Optimierung opto-elektronischer Bauelemente aus  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  vornehmen zu können, wie z.B. Solarzellen, ist ein Verständnis der dotierenden Defekte notwendig. Da für  $\text{CuInSe}_2$  widersprüchliche und für  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  nur wenige Daten über die dotierenden Defektzustände vorhanden sind (s. Abs. 5.1), ist die Untersuchung von Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren (PL-Spektren) von großem Interesse. Temperatur- und anregungsleistungsabhängige PL-Spektren geben Aufschluss über die vorhandenen optisch-aktiven Defekte in einem Material. Der verwendete experimentelle Aufbau für die Photolumineszenzmessungen ist im Anhang B beschrieben.

Zunächst werden die aus der Literatur bekannten Messungen an  $\text{CuInSe}_2$ - und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Einkristallen, polykristallinen Dünnschichten und epitaktischen Schichten vorgestellt und diskutiert (Abs. 5.1). Im Abschnitt 5.2 wird ein Überblick über die beobachteten Photolumineszenzspektren in Abhängigkeit von der Komposition der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten gegeben. Die beobachteten Übergänge werden temperatur- und anregungsleistungsabhängig ( $PL(T)$  und  $PL(P_{Exc})$ ) vermessen, um Aussagen über die Art des strahlenden Übergangs und die daran beteiligten Defektniveaus machen zu können. Die  $PL(T)$ - und  $PL(P_{Exc})$ -Spektren von  $\text{CuInSe}_2$  werden im Abschnitt 5.3 näher untersucht. Die Ergebnisse der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten werden jeweils im An-

schluss an die  $\text{CuInSe}_2$ -Resultate analysiert. Die verwendeten Analysemethoden sind im Kapitel 2 beschrieben.

In Abschnitt 5.3.1.1 wird zunächst auf die bandkannennahe Lumineszenz eingegangen. Die defekt-korrelierte Lumineszenz wird im Abschnitt 5.3.2.1 analysiert.

Es zeigt sich bei  $\text{CuInSe}_2$ , dass das  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis direkte Auswirkungen auf die strahlenden Übergänge und folglich auf die vorhandenen intrinsischen Defekte hat. Um den Einfluss des  $[\text{Cu}]/([\text{In}] + [\text{Ga}])$ -Verhältnisses auf die PL-Spektren von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  auszuschließen, wurden hauptsächlich unter Cu-Überschuss präparierte  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten untersucht.

Wie im Kapitel 4 gezeigt, weisen die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Proben, die bei einer Wachstumstemperatur von  $T_G = 570^\circ\text{C}$  präpariert worden sind, einen Ga-Gradienten und eine  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht an der Grenzfläche zum GaAs-Substrat auf. Die Auswirkungen des Ga-Gradienten auf das PL-Spektrum werden im Abschnitt 5.3.2.4 untersucht. Dazu sind Kathodolumineszenzmessungen (CL) am Querschnitt der Probe vorgenommen worden.

Mit den so gewonnenen Ergebnissen wird ein Defektmodell für die strahlende Rekombination in  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  aufgestellt, das am Ende dieses Kapitels in Abschnitt 5.4 vorgestellt wird.

## 5.1 Photolumineszenzspektroskopie an $\text{CuInSe}_2$ und $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ - Stand der Forschung

Im folgenden Abschnitt wird eine Zusammenfassung der wesentlichen Photolumineszenzuntersuchungen an  $\text{CuInSe}_2$  (Abs. 5.1.1) und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (Abs. 5.1.2) gegeben. Dabei beschränke ich mich auf Veröffentlichungen nach 1990, denn um 1990 sind einige umfassende Übersichtsartikel über die Eigenschaften von  $\text{CuInSe}_2$  erschienen [Mas90, Dag90, Roc91].

Vorweggenommen sind die theoretischen Berechnungen von Jaffe, Wei, Zhang und Zunger [Jaf83, Wei98b, Zha98a] über die zu erwartenden Bandstruktur, Bildungsenthalpien ( $\Delta H$ ) und Defektenergien ( $E_{D/A}$ ) in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (siehe auch Abs. 2.1). Die ternären Systeme  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  sind von Autoren genauer betrachtet worden. Die Werte für das Mischsystem  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  können aus den Werten der ternären Chalkopyrite extrapoliert werden. Aus 'ab initio' Rechnungen sind die in der Tabelle 5.1 angegebenen Werte für verschiedene Punktdefekte in  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  berechnet worden. Die Unsicherheit der Werte geben die Autoren mit  $\pm 0.2\text{eV}$  für die Bildungsenthalpien und  $\pm 50\text{meV}$  bei den Übergangsenergien an. Die Bandstrukturrechnungen [Wei98b] ergeben einen Valenzbandunterschied zwischen  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  von nur  $0.04\text{eV}$ , während die Leitungsbandkanten um  $0.6\text{eV}$  gegeneinander verschoben sind (Abs. 2.1).

Bandkanten nahe Defekte sollten sich nicht in der energetischen Lage relativ zu den Bändern verändern, so dass eine Zunahme der Übergangsenergien zwischen den Defekten erwartet wird. Turcu et al. [Tur02a] haben den Verlauf der Bandkante und Defekt-Niveaus mit Ultraviolett Photoelektronen Spektroskopie (UPS) und Admittanzspektroskopie vermessen und die theoretischen Vorhersagen bestätigt. Außerdem ergibt sich, dass p-Leitung in beiden Materialien leicht zu erzielen ist, während n-leitendes  $\text{CuGaSe}_2$  im Gegensatz zu  $\text{CuInSe}_2$  nur sehr schwierig präpariert werden kann ('doping-pinning-rule' [Zha98b]). Die Rechnungen für die Defektbildungsenthalpien ergeben, dass zur Bildung einfacher Akzeptoren ( $V_{\text{Cu}}, V_{\text{III}}$

und  $\text{Cu}_{\text{III}}$ ) in  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  dieselben Energien benötigt werden. Auffällig ist die geringe Bildungsenthalpie der Kupfervakanz  $V_{\text{Cu}}$ , die zu Selbstkompensation bei hohen Donatordichten führt [Sch04, Sie03]. Die Donatoren  $\text{Ga}_{\text{Cu}}^0, \text{Cu}_i^0$  in  $\text{CuGaSe}_2$  haben höhere Bildungsenthalpien als in  $\text{CuInSe}_2$ .

Bei den Übergangsenergien zwischen den verschiedenen Ladungszuständen der Defekte ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Akzeptoren liegen in  $\text{CuInSe}_2$  bei etwas geringeren Energien relativ zum Valenzband. Der Fehlbesetzungsdefekt (*anti-site*)  $\text{III}_{\text{Cu}}$  in  $\text{CuGaSe}_2$  hat eine um  $\approx 300\text{meV}$  höhere Defektenergie als in  $\text{CuInSe}_2$ . Wie man in der Tabelle 5.1 erkennt, haben die meisten intrinsischen Punktdefekte sehr hohe Defektenergien und sind somit schwer in Photolumineszenzmessungen detektierbar. Zuordnungen von gemessenen defekt-korrelierten Emissionen zu intrinsischen Punktdefekten können anhand dieser Rechnungen nur qualitativ gemacht werden.

Zusätzlich zu den reinen Punktdefekten ist auch die Bildung von Defekt-komplexen untersucht worden [Wei98b, Zha98a]. Es zeigt sich, dass die Bildung eines  $(\text{III}_{\text{Cu}} + 2V_{\text{Cu}})$ -Komplexes in  $\text{CuInSe}_2$  energetisch günstiger ( $\Delta H = 0.3\text{eV}$ ) ist als in  $\text{CuGaSe}_2$  ( $\Delta H = 0.7\text{eV}$ ).

### 5.1.1 Photolumineszenz von $\text{CuInSe}_2$

In den letzten 25 Jahren sind viele Photolumineszenzuntersuchungen an  $\text{CuInSe}_2$  vorgenommen worden. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse aus der Literatur ist im Anhang in Tabelle A.1 gegeben. Zu den wichtigsten Beiträgen gehören die Messungen

#### an Einkristallen von:

- Massé et al. [Mas90, Mas84]:  
Massé et al. haben CL-Messungen an p- und n-leitenden Einkristallen vorgenommen. Sie beobachten drei FB-Übergänge und einen DAP-Übergang. Die aus der Lage der exzitonischen Lumineszenz und der Exzitonbindungsenergie ( $E_{\text{FX}} = 15\text{meV}$ ) berechnete Bandlücke beträgt  $E_{\text{Gap}}^{\text{CIS}} = 1.055\text{eV}$ .  $E_{\text{FX}}$  ist dabei um  $9\text{meV}$  größer als die in dieser und anderen Arbeiten [Mud98] gemessene Bindungsenergie von  $E_{\text{FX}} = 5.4\text{meV}$ .

**Tabelle 5.1:** Theoretisch berechnete Übergangsenergien ( $E_D$ ,  $E_A$ ) und Bildungsenthalpien ( $\Delta H$ ) intrinsischer Defekte und ihr elektronischer Charakter in CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> nach [Wei98b].

Donator	CuInSe <sub>2</sub> $E_D$ [meV]	$\Delta H$ [eV]	CuGaSe <sub>2</sub> $E_D$ [meV]	$\Delta H$ [eV]
$III_{Cu}^{(0/+)}$	250	3.34/2.55	490	4.22/3.03
$III_{Cu}^{(+/2+)}$	340	2.55/1.85	690	3.03/2.04
$Cu_i^{(0/+)}$	200	2.88/2.04	210	3.38/1.91
Akzeptor	CuInSe <sub>2</sub> $E_A$ [meV]	$\Delta H$ [eV]	CuGaSe <sub>2</sub> $E_A$ [meV]	$\Delta H$ [eV]
$V_{Cu}^{(0/-)}$	30	0.60/0.63	10	0.66/0.67
$V_{III}^{(0/-)}$	170	3.04/3.21	190	2.83/3.02
$V_{III}^{(-/2-)}$	410	3.21/3.62	380	3.02/3.40
$V_{III}^{(2-/3-)}$	670	3.62/4.29	660	3.40/4.06
$Cu_{III}^{(0/-)}$	290	1.54/1.83	290	1.41/1.70
$Cu_{III}^{(-/2-)}$	580	1.83/2.41	610	1.70/2.33

- Rincón et al. [Rin96]:

Es werden fast alle aktuell bekannten optischen Übergänge detektiert. Bei der Auswertung der Spektren betrachten Rincon et al. nicht die Möglichkeit einer Veränderung des Spektrums durch die unterschiedliche Komposition der Einkristalle. Dies führt zu einer Vielzahl von verschiedenen Übergängen und Defekten.

- Mudryi et al. [Mud98]:

Mudryi et al. haben hauptsächlich die exzitonische Lumineszenz untersucht.  $E_{FX}$  wird zu  $5.4\text{meV}$  bestimmt und damit stimmt mit der theoretisch Bindungsenergie von  $E_{FX}^{theor} = 5.6\text{meV}$ , die aus  $m_r^{CIS} = 0.083$ ,  $\epsilon_r^{CIS} = 13.6$  [Aru93, Was86] berechnet wird, gut überein. Aus  $E_{FX}$  bestimmen Mudryi et al. eine Bandlücke von  $E_{Gap}^{CIS} = 1.0495\text{meV}$ .

### epitakischen Dünnschichten von:

- Niki et al. [Nik95a, Nik96, Nik97, Nik99a, Nik01]: Es werden PL-Messungen an CuInSe<sub>2</sub>-Schichten mit variierendem  $[Cu]/[In]$ -Verhältnis vorgestellt. Aus den  $PL(T)$ - und  $PL(P_{Exc})$ -Messungen wird kein erklärendes Rekombinationsmodell für die defektkorrelierten Emissionen abgeleitet. Niki et al. beobachteten auf gitterangepassten *InGaAs*-Substraten freie und gebundene Exzitonen.

### an polykristallinen Dünnschichten von:

- Dirnstorfer et al. [Dir98, Dir99, Dir00, Ka00, Wag98a, Wag98b]: Es werden PL-Messungen an CuInSe<sub>2</sub>-Schichten mit verschiedenen  $[Cu]/[In]$ -Verhältnissen gezeigt. Dirnstorfer et al. führen eine aufschlussreiche Analyse der beobachteten Übergänge in Cu-armen CuInSe<sub>2</sub>-Schichten anhand des Modells der fluktuierenden Potenziale nach Shklovskij und Efros [Shk84] durch.
- Zott et al. [Zot96b, Zot96a, Zot97a, Zot97b]: Zott et al. stellen ausführliche PL-Untersuchungen (stationär und zeitaufgelöst) an polykristallinen CuInSe<sub>2</sub>-Dünnschichten mit verschiedenem  $[Cu]/[In]$ -Verhältnis vor. Die Interpretation der PL-Spektren wird ohne die Möglichkeit von Phononrepliken vorgenommen. Dies ergibt eine Vielzahl von Übergängen und Defektzuordnungen. Die Bandlücke wird aufgrund einer großen Exzitonenbindungsenergie von  $18\text{meV}$  ( $m_r^{CIS} = 0.083$ ,  $\epsilon_r^{CIS} = 9$ ) zu  $E_{Gap}^{CIS} = 1.053\text{eV}$  bestimmt.

In allen Veröffentlichungen wird zwischen Cu-reichen  $[Cu]/[In] > 1$  und Cu-armen  $[Cu]/[In] < 0.94$  CuInSe<sub>2</sub>-Schichten unterschieden. In den meisten Untersuchungen handelt es sich um p-leitendes CuInSe<sub>2</sub>. Bei Se-arter  $[Se]/[Cu] + [In] < 1$  und Cu-arter Präparation erhält man n-leitendes CuInSe<sub>2</sub> [Mas90]. Die folgende Einteilung der be-

obachteten Emission ist aufgrund der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen getroffen worden.

### 5.1.1.1 Photolumineszenz in Cu-reichem $\text{CuInSe}_2$

Cu-reich gewachsenes Material zeichnet sich durch eine zusätzliche zweite Phase aus, das Kupfersele-  
nid ( $\text{Cu}_x\text{Se}_y$ ). Dieses kann durch KCN-Ätzen entfernt werden. Niki et al. [Nik99b] haben gezeigt, dass das Kupfersele-  
nid keinen Einfluss auf das PL-Spektrum hat.

In fast allen Arbeiten werden bei Cu-reichen  $\text{CuInSe}_2$  folgende Emissionen beobachtet:

- 1.036 – 1.0446eV: freies Exziton (FX), bei qualitativ guten Einkristallen und epitaktischen Dünnschichten mitunter auch im ersten angeregten Zustand [Mud98, Nik95a, Nik96, Sch96a]
- 1.028 – 1.037eV: bis zu drei gebundene Exzitonen (BX), nur bei qualitativ hochwertigen Schichten und Einkristallen [Mud98, Nik95a, Nik96, Sch96a]
- 0.989 – 1.006eV: Leitungsband-Akzeptor (LB-A) oder Donator-Akzeptor-Paar (DAP)-Übergang und dazugehörige LO-Phononrepliken (Abstand  $h\nu_{LO} = 29\text{meV}$ ), nur bei geringem Cu-Überschuss [Tse95, Ka00, Zot96b, Nik94]
- 0.969 – 0.975eV: LB-A oder DAP-Übergang, sowie dazugehörige LO-Phononrepliken (Abstand  $h\nu_{LO} = 29\text{meV}$ ) [Ka00, Zot96b, Nik94, Sch96a]
- 0.900( $\pm 0.020$ )eV: DAP- oder FB-Übergang mit LO-Phononrepliken in entsprechenden Abständen (29meV) [Zea01, Dir99, Nik94, Sch96a]

### 5.1.1.2 Photolumineszenz in Cu-armem $\text{CuInSe}_2$

Der Übergang zu Cu-armem  $\text{CuInSe}_2$  wird bei einem  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis von  $[\text{Cu}]/[\text{In}] \sim 0.92 - 0.98$  angenommen, wie aus EDX-Messungen an verschiedenen mit KCN geätzten  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten folgt, die stöchiometrisch sein sollten.

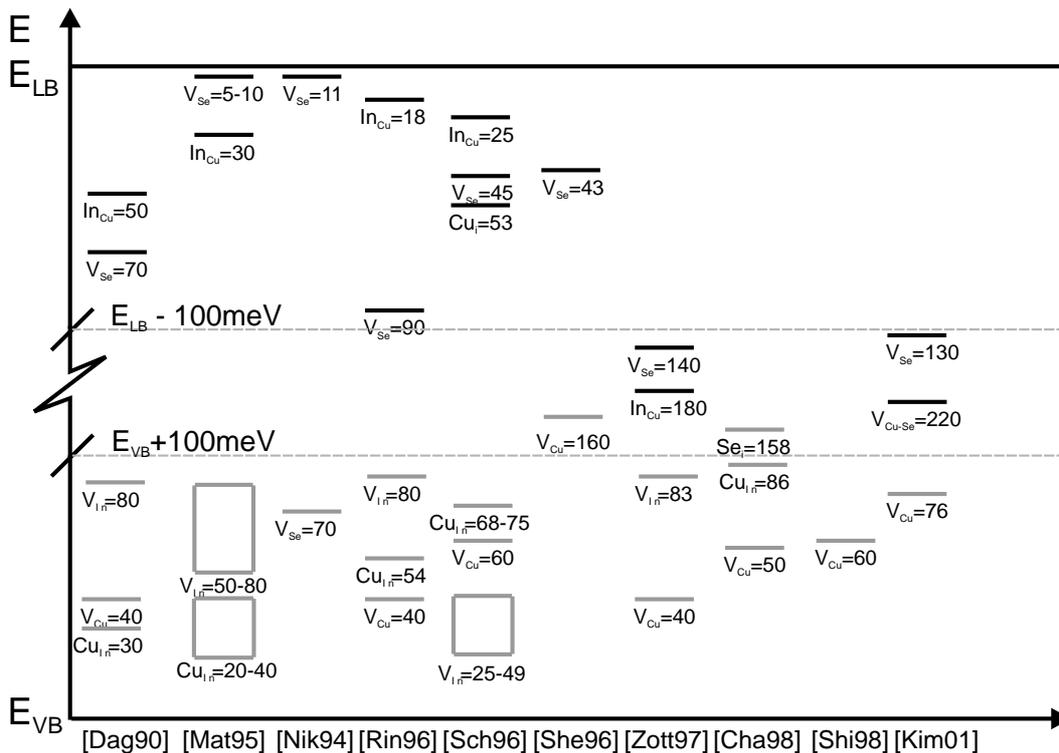
Messungen des Phasendiagramms [Fea86], wie in Kapitel 4 erwähnt, bestätigen dies. Für Cu-arme Schichten wird eine breite, leuchtstarke (Faktor 10 heller als bei Cu-reichen Proben), asymmetrische Emission zwischen 0.85 – 0.99eV detektiert, die mit sehr unterschiedlichen Defektenergien und Übergangsarten erklärt wird. Eine detaillierte Analyse findet sich nur bei Dirnstorfer et al. [Dir98, Wag98a]. Sie erklären die Emission mit DAP-Übergängen im Modell der fluktuierenden Potenzialen, die z.B. in hochkompensierten Halbleitern auftreten.

- 0.85 – 0.99eV: breite asymmetrische Lumineszenz mit starker Leuchtkraft (Faktor 10 und mehr). Nach Dirnstorfer et al. [Dir98, Wag98a] ein durch fluktuierende Potenziale verbreiteter LB-A- oder DAP-Übergang, dessen Maximum sich mit steigendem In-Überschuss zu niedrigeren Energien verschiebt.

### 5.1.1.3 Optisch-aktive Defekte in $\text{CuInSe}_2$

Die meisten Veröffentlichungen sind eine durch Vielzahl von Defektzuordnungen gekennzeichnet. In der Abbildung 5.1 ist eine Zusammenfassung dieser Zuordnungen gegeben. Die Ergebnisse sind zeitlich geordnet. Man sieht eine gewisse Häufung von bestimmten Punktdefekten ( $V_{\text{Se}}, V_{\text{Cu}}$ ), die sich u.a. durch Verweise auf vorherige Artikel erklären lassen. Die Zuordnung von Defekten erfolgt häufig aufgrund von thermischer Nachbehandlung in verschiedenen Atmosphären, Zusammensetzung der  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht oder Bildungsenthalpien der einzelnen Defekte. Es sei angemerkt, dass Defektzuordnungen aufgrund von Ausheizexperimenten mit nur einem Element in der Atmosphäre bei ternären Verbindungen mit Vorsicht zu betrachten sind, da es zwei freie Parameter (Elemente) gibt [Bar85]. Zudem können die 12 Punktdefekte Defektkomplexe bilden die meist nicht betrachtet werden. Die Defektkomplexe, sowie das ternäre System führen dazu, dass die thermische Behandlung der Proben in verschiedenen Atmosphären keine eindeutigen Aussagen über die Art der an optisch-aktive Defekte liefern kann.

Um es deutlicher zu sagen: **Mit PL-Messungen ist nur eine Bestimmung des elektronischen Charakters eines Defektes oder Defektkomplexes im**



**Abbildung 5.1:** Übersicht über in der Literatur angegebene intrinsische Defekte in  $\text{CuInSe}_2$  und ihre elektronische und energetische Zuordnung. Die Defektenergien sind in  $\text{meV}$  angegeben.

**Zusammenhang mit elektrischen Transportmessungen möglich. Für die chemische Natur des Defektes können nur indirekte Hinweise aufgrund der Präparationsbedingungen, thermischer Nachbehandlungen oder mittels Plausibilitätsbetrachtungen über die Bildungsenthalpien gefunden werden.**

Deshalb kommen verschiedene Autoren bei diesen Untersuchungen zu unterschiedlichen Aussagen:

- Tseng et al. [Tse95]: Sie sehen nach dem Ausheizen in Se-Atmosphäre einen Wechsel vom DAP-Übergang bei  $0.95 \text{ eV}$  bzw.  $0.97 \text{ eV}$  zu einem LB-A-Übergang bei  $0.995 \text{ eV}$ . Tseng et al. gehen davon aus, dass die Fehlstellen ( $\text{Cu}_{In}$ ) und ( $\text{In}_{Cu}$ ) durch das Ausheizen in Se reduziert werden, so dass die Cu-Leerstelle ( $V_{Cu}$ ) übrig bleibt.
- Niki et al. [Nik97]: Thermisches Nachbehandeln von epitaktischen  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten in Ar-Atmosphäre bzw. im Vakuum hat den gegenteiligen Effekt zum Ausheizen in Se-Atmosphäre. Der LB-A-Übergang bei  $0.97 \text{ eV}$  geht in einen DAP-Übergang bei  $0.959 \text{ eV}$

über. Daraus schließen Niki et al., dass es sich bei dem neuen Defekt um einen flachen Donator  $11 \text{ meV}$  unterhalb der LB-Kante handelt und ordnen diesen Defekt der Se-Vakanz ( $V_{Se}$ ) zu.

- Dirnstorfer et al. [Dir99, Ka00]: Sie beobachten, dass das Ausheizen von Cu-armen  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten in Luft eine Passivierung des Donatordefektes bewirkt und das PL-Spektrum dem einer Cu-reich gewachsenen  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht entspricht. Der passivierte Defekt wird einer Se-Leerstelle  $V_{Se}$  zugeordnet, die durch Sauerstoff besetzt wird ( $O_{Se}$ ). Das Eindiffundieren von Kupfer in eine Cu-arme Schicht erzeugt zwei Übergänge bei  $0.963 \text{ eV}$  und  $0.985 \text{ eV}$ , wobei letzterer mit zunehmendem Cu-Angebot dominiert und als DAP-Übergang identifiziert wird.

Die Abbildung 5.1 macht deutlich, dass es zu sehr unterschiedlichen und widersprüchlichen Aussagen über die in  $\text{CuInSe}_2$  vorkommenden Defekte kommen kann, obwohl alle Autoren  $\text{CuInSe}_2$  untersucht haben.

## Zusammenfassung

Es gibt kein vollständiges Bild der elektronischen Defekte in  $\text{CuInSe}_2$ . Zwar haben alle Autoren ähnliche Übergänge detektiert, aber es wurde kein kompositionsabhängiges Defektmodell aufgestellt, das alle Übergänge erklären kann. Fasst man alle bisherigen Aussagen zusammen, lässt sich folgendes Modell aufstellen:

**Cu-reich** präpariertes  $\text{CuInSe}_2$  zeichnet sich durch gute Kristallqualität aus und exzitonische Lumineszenz ist bei  $h\nu_{EX} = 1.030 - 1.040\text{eV}$  zu beobachten. Defektkorrelierte Lumineszenz bei  $h\nu_{A2} = 0.96 - 0.975\text{eV}$  und  $h\nu_{A3} = 0.90 - 0.93\text{eV}$  wird mit akzeptorischen Defekten in Verbindung gebracht, die eine Defektenergie von  $E_{A2} = 60 - 80\text{meV}$  und  $E_{A3} = 110 - 140\text{meV}$  besitzen. Bei stöchiometrischen Proben tritt zusätzlich eine Emission bei  $h\nu_{A1} = 0.99 - 1.005\text{eV}$  auf, die ebenfalls einem akzeptorischen Defekt zugeordnet wird und eine Defektenergie von  $E_{A1} = 40\text{meV}$  hat. Ob es sich bei den beobachteten Emissionen um LB-A- oder DAP-Übergänge handelt, wird von Autoren-Gruppe zu Autoren-Gruppe unterschiedlich interpretiert. Im Falle von DAP-Übergängen wird zusätzlich noch ein flacher Donator ( $E_D \approx 10\text{meV}$ ) angenommen.

**Cu-armes**  $\text{CuInSe}_2$  ist durch eine breite leuchtstarke Emission im Bereich  $h\nu = 0.90 - 0.99\text{eV}$  gekennzeichnet, die als DAP-Übergang in einem hochkompensierten Halbleiter verstanden werden muss, aber von den meisten Autoren nicht als solcher interpretiert wird.

### 5.1.2 Photolumineszenz von $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

Das Mischsystem aus  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  ist bisher kaum mittels Photolumineszenz bzw. Kathodolumineszenz untersucht worden. Im wesentlichen gibt es folgende Arbeiten, in denen die Lumineszenzspektren von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit PL bzw. CL vermessen wurden und auf die im weiteren Bezug genommen wird:

- Masse et al. [Mas91] CL an Einkristallen
- Dirnstorfer und Wagner et al. [Dir98, Dir99, Dir00, Wag98a, Wag98b] PL an polykristallinen Schichten
- Miyake et al. [Miy98] PL an Einkristallen

- Yoshino et al. [Yos00] PL an Einkristallen
- Keyes et al. [Key02] PL an polykristallinen Schichten

Massé et al. [Mas91], Miyake et al. [Miy98] und Yoshino et al. [Yos00] haben Einkristalle im gesamten Mischsystem untersucht:

- Massé et al. sehen bis zu drei Emissionsmaxima, die mit wachsendem Ga-Gehalt entsprechend der sich vergrößernden Bandlücke sich zu höheren Energien verschieben. Die Emissionen werden zwei FB-Übergängen und einen DAP-Übergang zugeordnet. Die Defektenergien wurden aus temperaturabhängigen CL-Messungen bestimmt. Den Übergängen ordnen sie einen Akzeptor  $E_{A1} = 40 - 50\text{meV}$  und zwei Donatoren  $E_{D2} = 60 - 80\text{meV}$  und  $E_{D3} = 80 - 110\text{meV}$  zu. Der DAP-Übergang dominiert in unbehandelten Kristallen, während der flachere FB-Übergang erst nach Ausheizen in Selen (3 Tage,  $700^\circ\text{C}$ ) auftritt und um einen Faktor 10 leuchtschwächer ist.
- Miyake et al. sehen ein bzw. zwei breite Emissionen, die  $60 - 130\text{meV}$  unterhalb der jeweiligen Bandlücke liegen.
- Yoshino et al. beobachten eine breite Emission in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Kristallen und feinstrukturierte PL-Spektren für die reinen  $\text{CuInSe}_2$ - bzw.  $\text{CuGaSe}_2$ -Kristalle. Die Emission in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ordnen sie dem Fehlstellen-Defekt  $\text{Cu}_{III}$  zu, wobei sie unterschiedliche Defektenergien für  $\text{Cu}_{In}$  und  $\text{Cu}_{Ga}$  annehmen, um das Auftreten zweier Maxima und die Verschiebung der maximalen Intensität zwischen beiden Maxima zu erklären. Aus dem Verschieben des Emissionsmaximums bestimmen Yoshino et al. die Abhängigkeit der Bandlücke ( $E_{Gap}^{CLGS}$ ) vom Ga-Gehalt.

Dirnstorfer et al. [Dir98, Dir99, Dir00, Wag98a, Wag98b] haben  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mit einem geringen Ga-Gehalt  $[Ga]/([Ga] + [In]) < 0.3$  (im weiteren  $GGI = [Ga]/([Ga] + [In])$ ) untersucht, die einen ansteigenden Ga-Gehalt zum Substrat aufweisen. Die PL-Spektren zeigen eine breite Emission bei  $h\nu = 1.02 - 1.12\text{eV}$ , die für Schichten mit einem Ga-Gehalt von  $GGI = 0.1$  vom PL-Spektrum

des  $\text{CuInSe}_2$  überlagert ist. Sie untersuchen detailliert die fluktuierenden Potenziale, die diese breite Emission verursachen. Die fluktuierenden Potenziale werden durch Kompensation hervorgerufen (Abs. 5.3.1).

Weitere Untersuchungen gibt es von Keyes et al. [Key02] an polykristallinen Dünnschichten, die hinsichtlich der Nutzung als Absorber in Solarzellen hergestellt wurden. Keyes et al. untersuchen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mit einem  $[\text{Ga}]/([\text{Ga}] + [\text{In}])$ -Verhältnis von  $GGI = 0.26$  und  $GGI = 0.56$  und mit variierendem  $[\text{Cu}]/([\text{In}] + [\text{Ga}])$ -Verhältnis. Aus temperaturabhängigen  $PL(T)$ -Messungen bestimmen sie die Aktivierungsenergie der beobachteten Emission. Die Cu-reichen Schichten zeigen eine schmale Lumineszenz bei  $h\nu = 1.137\text{eV}$ , die eine niedrige Aktivierungsenergie ( $E_{Akt} = 16\text{meV}$ ) besitzt. Die Cu-arm präparierten Schichten sind sehr viel leuchtstärker und das Emissionsmaximum liegt bei etwa  $h\nu = 1.09\text{eV}$ . Die Aktivierungsenergie dieser Emission beträgt etwa  $E_{Akt} = 59(\pm 3)\text{meV}$ . Keyes et al. geben keine Aktivierungsenergien für die Proben mit hohem Ga-Gehalt an.

In der bekannten Literatur sind bisher keine ausführlichen PL-Untersuchungen an epitaktischen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Dünnschichten vorgestellt worden. Damit stellt diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zur Vervollständigung der Defektuntersuchungen an Chalkopyriten dar.

## Zusammenfassung

In allen Arbeiten wird eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu höheren Energien bei steigendem Ga-Gehalt beobachtet. Die defektkorrelierte Emission folgt der Änderung der Bandlücke. Die Defektenergien werden entweder aus der Differenz zwischen Emissionsmaximum und Bandkante unter der Annahme eines FB-Übergangs bestimmt oder aus der thermischen Aktivierungsenergie abgeleitet. Die Abhängigkeit der Kathodolumineszenz von der Präparation ist von Massé et al. dahingehend berücksichtigt worden, dass sich nach dem Ausheizen in Se das CL-Spektrum verändert. Keyes et al. haben für ausgewählte Ga-Konzentrationen eine Veränderung der Photolumineszenz in Abhängigkeit vom  $[\text{Cu}]/[\text{III}]$ -Verhältnis beobachtet.

## 5.2 Kompositionsabhängigkeit der Photolumineszenzspektren epitaktischer $\text{CuInSe}_2$ - und $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der optisch-aktiven Defekte in epitaktischen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mit variierendem Ga-Gehalt durch PL-Messungen. Da Cu-Chalkopyrite eine große Toleranz gegenüber Stöchiometrieabweichungen besitzen (Abs. 2.1), sind zuerst epitaktische  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten mit variierendem  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis untersucht worden (Abs. 5.2.1). Die Ergebnisse ähneln denen von Bauknecht et al. für epitaktische  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten [Bau99, Bau01]. Die Untersuchung an  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  dienen als Basis für die Interpretation der Photolumineszenz der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten. Um den Einfluss des  $[\text{Cu}]/[\text{III}]$ -Verhältnisses auf die PL-Spektren der epitaktischen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten möglichst gering zu halten, sind die untersuchten  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten generell unter Cu-Überschuss präpariert worden. Die Veränderung des PL-Spektrums mit zunehmendem Ga-Gehalt wird im Abschnitt 5.2.2 gezeigt.

### 5.2.1 Photolumineszenz von $\text{CuInSe}_2$ in Abhängigkeit vom $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis

Die Literatur bietet kein einheitliches Bild, um die Defekte in  $\text{CuInSe}_2$  zu erklären, wie in Abschnitt 5.1.1 gezeigt wurde. Ein Zugang für die Erstellung eines Defektmodells ist die Untersuchung der PL-Spektren in Abhängigkeit vom  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis. Die Veränderung der Komposition hat direkte Auswirkungen auf die Anzahl und Art der intrinsischen Defekte, die zur Dotierung von  $\text{CuInSe}_2$  führen. Mit Änderungen in der Komposition verändern sich also die elektronischen Eigenschaften und das defektkorrelierte Lumineszenzspektrum. Die Präparation mittels MOVPE erlaubt eine genaue Kontrolle des  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnisses (Kapitel 3). Es ist darauf geachtet worden, dass alle Proben unter hohem Se-Überschuss in der Gasphase ( $p_{\text{Se}} \gg (p_{\text{In}} + p_{\text{Ga}} + p_{\text{Cu}})$ ) präpariert worden sind, um  $[\text{Se}]/([\text{Cu}] + [\text{In}]) \approx 1$  zu gewährleisten.

Wie erwähnt, führt dies zu p-leitendem  $\text{CuInSe}_2$ . Zudem ist ein direkter Vergleich mit den Arbeiten von Bauknecht et al. [Bau99, Bau01] an epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten möglich, die in derselben Anlage hergestellt wurden. Im Folgenden werden die PL-Messungen an  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten kurz vorgestellt.

**Anmerkung 1:** In allen abgebildeten PL-Spektren ist in der Bildunterschrift die Messtemperatur  $T$ , die Anregungsleistung  $P_{Exc}$  und die Anregungswellenlänge  $\lambda_{Exc}$  angegeben. Dabei bezieht sich  $P_{Exc}$  auf die cw-Leistung des Lasers. Diese Leistung wird auf einen etwa  $100\mu\text{m}$  durchmessenden Punkt auf der Probe fokussiert. Daraus ergibt sich eine Anregungsleistungsdichte für  $100\text{mW}$  Laserleistung von  $1.3\text{kW}/\text{cm}^2$ .

**Anmerkung 2:** Die energetische Position der Lumineszenzmaxima wird durch die Anpassung von Gaussfunktionen an den Verlauf der PL-Spektren gewonnen. Der statistische Fehler  $\sigma_{stat}$  der Anpassung ist bei den meisten Messungen  $\sigma_{stat} < 1\text{meV}$ . Der systematische Fehler  $\sigma_{sys}$  der Messung beträgt etwa  $\sigma_{sys} \approx 1\text{nm}$ , das entspricht  $1\text{meV}$  bei einer Wellenlänge von  $1240\text{nm}$ . Daraus resultiert ein Fehler von  $\sigma \approx 2\text{meV}$  für die energetische Lage einer Emission.

Die Abbildungen 5.2a+b zeigen die auf die jeweilige Maximalintensität normierte Intensität des PL-Spektrums

$$I_{norm}(h\nu) = \frac{I(h\nu)}{I_{max}} \quad (5.1)$$

für ein variierendes  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis im Bereich von  $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.43 - 0.89$  entsprechend dem Variationsbereich der präparierten Schichten (Kap. 3). Die markierten Bereiche in Abb. 5.2 kennzeichnen die verschiedenen Übergangstypen, die beobachtet werden. Eine detaillierte Analyse dieser Übergänge wird in den Abschnitten 5.3.1.1 und 5.3.2.1 vorgenommen.

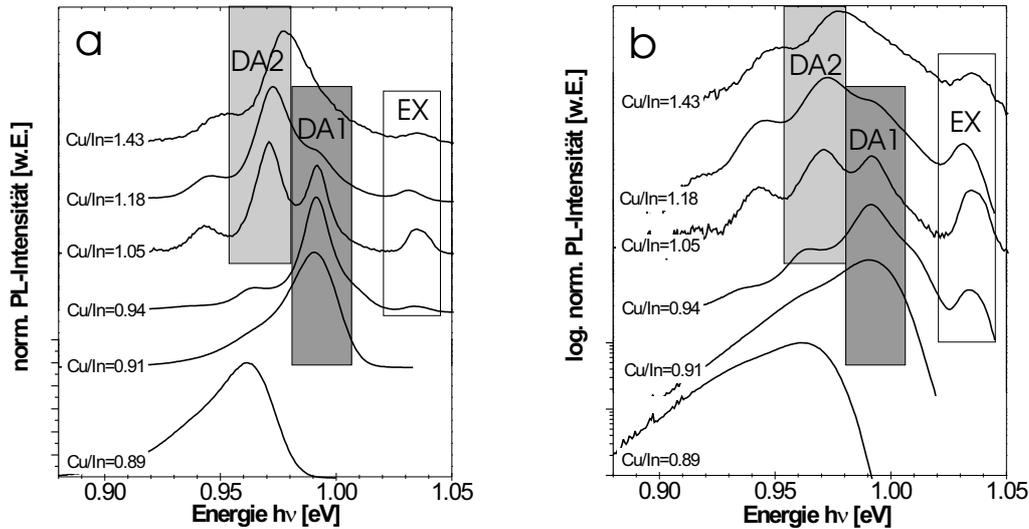
**Anmerkung3: Im Folgenden werden Schichten mit**

- $[\text{Cu}]/[\text{In}] > 1.0$  als **Cu-reich**
- $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.94 - 1.0$  als **nah-stöchiometrisch**
- $[\text{Cu}]/[\text{In}] < 0.94$  als **Cu-arm**

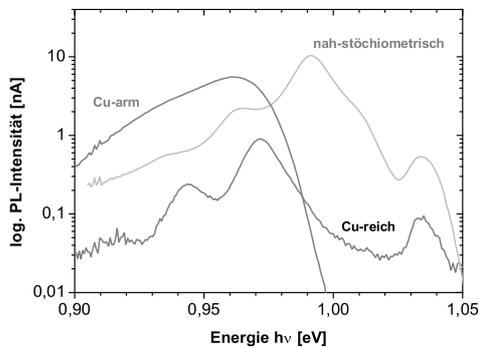
**bezeichnet.**

Für stark Cu-reiche  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] > 1.2$ ) sind zwei Emissionen bei  $0.972(\pm 0.002)\text{eV}$  (DA2) und  $0.946(\pm 0.002)\text{eV}$ , sowie eine bandkantennahe Emission bei  $1.030 - 1.040\text{eV}$  (EX) sichtbar. Mit abnehmendem Cu-Gehalt ( $1.0 < [\text{Cu}]/[\text{In}] < 1.2$ ) tritt eine weitere Emission bei  $0.991(\pm 0.002)\text{eV}$  (DA1) auf. In nah-stöchiometrischen Proben ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.94$ ) können zwei neue Emissionen bei  $0.965(\pm 0.002)\text{eV}$  und  $1.007(\pm 0.002)\text{eV}$  beobachtet werden. Die Emission bei  $1.007\text{eV}$  ist als Schulter in der Hochenergieflanke der  $0.991\text{eV}$  Emission in der logarithmischen Auftragung zu sehen. Die Emissionen bei  $0.972\text{eV}$  und  $0.946\text{eV}$  werden von den neuen Emissionen überdeckt bzw. treten nicht mehr auf. In Cu-armen Schichten ist im PL-Spektrum keine Feinstruktur mehr vorhanden. Man beobachtet eine zu niedrigen Energien verbreiterte Emissionsbande, die sehr viel leuchtstärker als die Cu-reichen Schichten ist.

In der Abbildung 5.3 sind die unnormierten PL-Spektren einer Cu-reichen ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.05 \pm 0.01$ ), einer nah-stöchiometrischen ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.94(\pm 0.01)$ ) und einer Cu-armen ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.89(\pm 0.01)$ )  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht dargestellt, um den Unterschied in der PL-Intensität zu verdeutlichen. Die angegebenen Ströme sind bis auf einen Faktor 2 miteinander vergleichbar (vgl. Anh. B). Es ist zu beachten, dass die PL-Intensität für die Cu-reichen Schichten um einen Faktor 5-10 niedriger ist als für die Cu-armen Schichten. Das Maximum der Emissionsbande verschiebt sich mit zunehmendem In-Gehalt zu niedrigeren Energien. Bei sehr geringem Cu-Gehalt ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] < 0.6$ ) bilden sich Defektphasen, wie z.B. die  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  Phase. Das PL-Spektrum einer extrem Cu-arm präparierten  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht (Abb. 5.4) zeigt zusätzlich zur Emission bei  $0.939\text{eV}$  eine Emissionsbande bei  $1.118\text{eV}(\pm 0.002)$ . Die  $0.939\text{eV}$  Lumineszenz wird dem  $\text{CuInSe}_2$ -System zugeord-



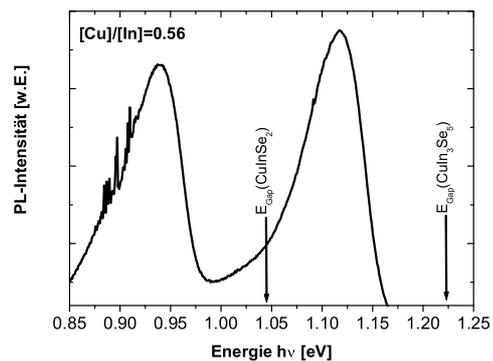
**Abbildung 5.2:** Auf die jeweilige Maximalintensität normierte PL-Spektren von  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten mit unterschiedlichem  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  ( $T = 10\text{K}$ ,  $P_{\text{Exc}} = 100\text{mW}$ ,  $\lambda_{\text{Exc}} = 514.5\text{nm}$ ): **a**) in linearer **b**) in logarithmischer Skalierung. Die markierten Bereiche bezeichnen die verschiedenen Übergänge.



**Abbildung 5.3:** PL-Spektren dreier  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten mit unterschiedlichem  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis: schwarz - Cu-reich  $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.05$ , hellgrau - nah-stöchiometrisch  $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.94$ , grau - Cu-arm  $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.89$  ( $T = 10\text{K}$ ,  $P_{\text{Exc}} = 100\text{mW}$ ,  $\lambda_{\text{Exc}} = 514.5\text{nm}$ ).

net. Die  $1.118\text{eV}$  Lumineszenz liegt deutlich über der Bandlücke von  $\text{CuInSe}_2$  ( $E_{\text{Gap}}^{\text{CIS}} = 1.045\text{eV}$ ) und muss daher von einer anderen Phase stammen. Eine mögliche Erklärung kann die 1:3:5 Phase des Cu-In-Se Systems sein.  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  tritt unter Berücksichtigung der Komposition der Schicht am wahrscheinlichsten auf und hat eine Bandlücke von  $E_{\text{Gap}}^{\text{CIS}135} = 1.25 - 1.28\text{eV}$  bei  $10\text{K}$  [Rin99].

Rincon et al. [Rin99] beobachten einen Akzeptor  $150\text{meV}$  unterhalb der Bandkante von  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , der die beobachtete Emission erklären kann. D.h., die  $1.118\text{eV}$  in den extrem Cu-armen  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten kann der Emission der  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Phase zugeordnet werden.



**Abbildung 5.4:** PL-Spektrum einer Cu-In-Se-Schicht mit  $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.56$  ( $T = 10\text{K}$ ,  $P_{\text{Exc}} = 200\text{mW}$ ,  $\lambda_{\text{Exc}} = 514.5\text{nm}$ ). Die Pfeile markieren die Bandlücken ( $E_{\text{Gap}}(T = 10\text{K})$ ) von  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

## 5.2.2 Photolumineszenz von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnis

Die Veränderung des CuInSe<sub>2</sub>-PL-Spektrums unter dem Einbau von Gallium gibt Aufschluss über das Verhalten der defektkorrelierten Lumineszenz und damit der Defekte in Bezug auf das Valenz- und Leitungsband. Um PL-Spektren der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten miteinander vergleichen zu können, werden nur Schichten mit einem  $[Cu]/[III]$ -Verhältnis von  $[Cu]/[III] = 1 - 1.1$ , also Cu-reich, untersucht.

Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, ist die optimale Wachstumstemperatur abhängig vom Ga-Gehalt der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten. Schichten mit einem Ga-Gehalt von  $GGI \leq 0.3$  sind bei  $T_G = 500^\circ\text{C}$  abgeschieden worden. Die Schichten mit einem  $GGI > 0.3$  sind bei  $T_G = 570^\circ\text{C}$  hergestellt worden. Die ' $T_G = 570^\circ\text{C}$ -Proben' weisen einen Ga-Gradienten in der Schicht auf, der zu einem Unterschied in der integral gemessenen Ga-Konzentration ( $GGI$ ) und der oberflächennahen (ersten 100nm) Ga-Konzentration ( $GGI_{sur}$ ) führt (Kapitel 4). Der oberflächennahe Ga-Gehalt ist konstant und um ca. 0.1 kleiner als der integrale Ga-Gehalt. Die PL-Emissionen bei Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten entstehen aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten ( $\alpha > 10^5\text{cm}^{-1}$  für  $h\nu > 2\text{eV}$ ) hauptsächlich in den ersten 100nm der Schicht, so dass nur der oberflächennahe Ga-Gehalt für die PL-Messungen von Interesse ist.

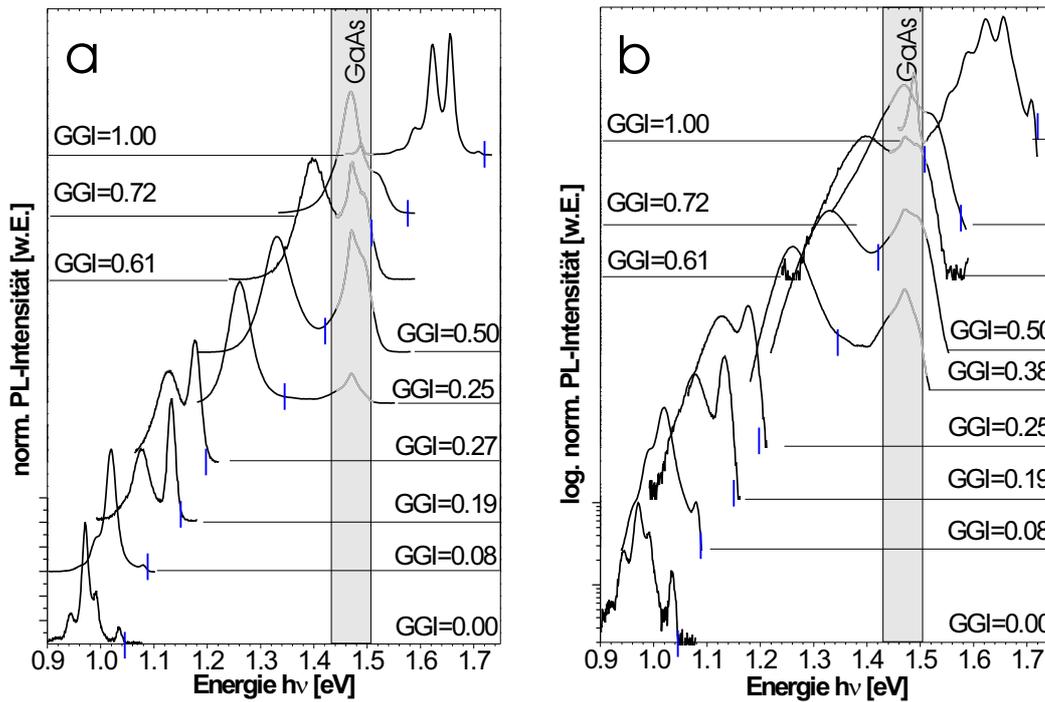
In der Abbildung 5.5 sind PL-Spektren für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten mit verschiedenem Ga-Gehalt in linearer (Abb. 5.5a) und logarithmischer (Abb. 5.5b) Skalierung gezeigt. Die PL-Spektren erstrecken sich von 0.90eV für reines CuInSe<sub>2</sub> bis 1.72eV für reines CuGaSe<sub>2</sub>. Es kommt zu einer Verschiebung der PL-Spektren entsprechend der Bandlücke zu höheren Energien. Dabei lassen sich die für die reinen ternären Verbindungen bekannten Feinstrukturen im PL-Spektrum erkennen. Der graue Bereich in den dargestellten Spektren markiert die GaAs-Substratlumineszenz. GaAs hat eine Bandlücke von 1.51eV bei 10K und wird je nach Dotierung von unterschiedlicher bandkantennaher Lumineszenz geprägt. Die kleine schwarze senkrechte Linie kennzeichnet die jeweilige Bandlücke.

**Anmerkung 4:** **Abhängigkeit der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Bandlücke  $E_{Gap}^{CIGS}$  vom Ga-Gehalt** Die Bandlücke  $E_{Gap}^{CIGS}$  wird mit der empirischen Formel nach [Tin91, Alb90] berechnet:

$$E_{Gap}^{CIGS} = (1 - x) \cdot E_{Gap}^{CIS} + x \cdot E_{Gap}^{CGS} - b \cdot x \cdot (1 - x), \quad (5.2)$$

dabei ist  $x = GGI$ ,  $E_{Gap}^{CIS} = 1.045\text{eV}$  - die Bandlücke von CuInSe<sub>2</sub>,  $E_{Gap}^{CGS} = 1.720\text{eV}$  - die Bandlücke von CuGaSe<sub>2</sub> und  $b = 0.167$  - der '*empirical optical bowing parameter*'<sup>a</sup>. Die Bandlücken sind jeweils experimentell aus der Lage des freien Exzitons bestimmt worden (vgl. Gl. 2.35). Der Wert für die Bandlücke in CuGaSe<sub>2</sub> weicht aufgrund von Gitterverspannung vom Wert für Einkristalle ab [Bau99]. Der '*optical bowing parameter*' wird von verschiedenen Autoren im Bereich  $b = 0.15 - 0.24$  (s. Zitate in [Wei98b]) angegeben und hat bei mittleren Ga-Gehalten einen großen Einfluss auf die Bandlücke und damit auf die Berechnung der Defektenergien. Bei einem Ga-Gehalt von  $GGI = 0.5$  kann die Defektenergie um 37.5meV ( $b = 0.167$ ) bis 60meV ( $b = 0.24$ ) kleiner sein, als bei linearer Interpolation zwischen den Bandlücken von CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub>. Im Anhang B ist eine Tabelle (Tab. B.1) mit den Fehlern für die jeweiligen  $GGI$ -Werte angegeben. Im weiteren werden die Bandlücken für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> mit einem '*optical bowing parameter*' von  $b = 0.15$  berechnet, der durch Ellipsometrie von Alonso et al. [Alo01] bestimmt wurde. Die Genauigkeit der EDX-Messung beträgt etwa 2at.%, daraus folgt ein Fehler in der Bestimmung der Bandlücke von 9 - 15meV. Zusätzlich können die Bandkanten noch durch Bandausläufer verbreitert sein, die durch Unordnung im Kristallsystem, hohe Defektkonzentrationen (insbesondere strukturelle Defekte) oder Kompensation entstehen (Kapitel 2.4). Unordnung im Kristallsystem führt u.a. dazu, dass die beobachteten Übergänge bei mittleren Ga-Gehalten ( $GGI \approx 0.35 - 0.75$ ) stark verbreitert sind.

<sup>a</sup>Bei der Mischung zweier Verbindungshalbleiter erwartet man, dass sich die Bandlücke aufgrund von Unordnung im Mischsystem, sowie unterschiedlicher Ionizität und Elektronegativität der einzelnen Materialien nicht linear mit dem Mischungsverhältnis ändert [Tin91, Jaf83]



**Abbildung 5.5:** Auf die Maximalintensität normierte PL-Spektren von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mit unterschiedlichem  $GGI$  und unterschiedlicher Wachstumstemperatur ( $T_G = 500^\circ\text{C}$  bzw.  $570^\circ\text{C}$ ) bei  $T = 10\text{K}$ ,  $P_{Exc} = 100\text{mW}$ ,  $\lambda_{Exc} = 514.5\text{nm}$ ). Die kleinen senkrechten Striche markieren die nach Gl. 5.2 aus dem gemessenen  $GGI$  berechnete Bandlücke. Die horizontalen Linien stellen die jeweilige Nulllinie dar. Der Bereich der GaAs-Substratlumineszenz ist hellgrau gezeichnet. Die PL-Intensität ist a) **linear** bzw. b) **logarithmisch** skaliert.

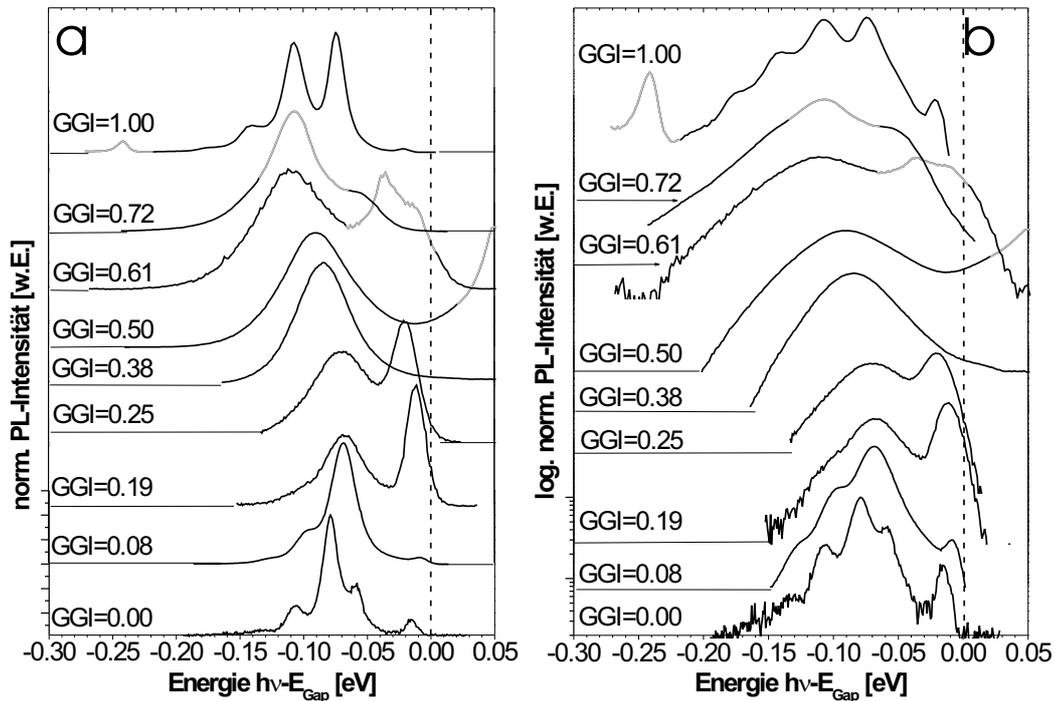
Für Ga-Gehalte von  $GGI \approx 0.8(\pm 0.05)$  ist das PL-Spektrum der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht fast vollständig von der GaAs-Substratlumineszenz überlagert, was eine detaillierte Analyse der Photolumineszenz unmöglich macht. Deshalb wurden orts aufgelöste Kathodolumineszenzmessungen (CL-Messungen) am Querschnitt von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten durchgeführt, die eine Trennung von Schicht- und Substratlumineszenz erlauben und im Abschnitt 5.3.2.4 diskutiert werden.

Zur Verdeutlichung der energetischen Lage der Emissionen ist in der Abbildung 5.6 die Photonenenergie  $h\nu$  relativ zur Bandlücke aufgetragen ( $h\nu - E_{Gap}$ ). Man erkennt, dass die Struktur der Lumineszenz unabhängig vom Ga-Gehalt in der Schicht ist.

Die dominierende Lumineszenz besteht bei  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  aus jeweils zwei schmalen Emissionsbanden im Bereich  $0.97 - 1.00\text{eV}$  respektive  $1.62 - 1.68\text{eV}$ , sowie jeweils einer band-

kantennahen Lumineszenz bei  $1.030 - 1.040\text{eV}$  respektive  $1.708 - 1.718\text{eV}$ . Diese Struktur ist bei reinem  $\text{CuInSe}_2$  ein Kennzeichen der leicht Cu-reichen Präparation ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] \approx 1.05$ ), wie später gezeigt wird (s. Abs. 5.3.2.1).

Für die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten sind je nach Wachstumstemperatur eine ( $T_G = 570^\circ\text{C}$ ) oder zwei ( $T_G = 500^\circ\text{C}$ ) Emissionen zu erkennen, wobei die energetisch niedrigere bei geringen Anregungsleistungen ( $P_{Exc} < 100\text{mW}$ ) dominiert. Die zweite, energetisch höhere Emission, entspricht der exzitonischen Lumineszenz in  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  und wird in Abs. 5.3.1.2 untersucht. Die dominierende Lumineszenz wird in Abschnitt 5.3.2.2 analysiert. Der Unterschied in den Emissionsmaxima zwischen  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  beträgt bei den tieferen Lumineszenzen  $20\text{meV}$  bzw.  $40\text{meV}$  und bei der exzitonischen Lumineszenz  $7\text{meV}$ . Diese Werte entsprechen der maximal zu erwartenden Verschiebung der Emissionsenergien relativ zur Bandkante.



**Abbildung 5.6:** Auf die Maximalintensität normierte PL-Spektren von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit unterschiedlichem GGI und unterschiedlicher Wachstumstemperatur ( $T_G = 500^\circ\text{C}$  bzw.  $570^\circ\text{C}$ ) bei  $T = 10\text{K}$ ,  $P_{Exc} = 100\text{mW}$ ,  $\lambda_{Exc} = 514.5\text{nm}$ ). Die Spektren sind auf die jeweilige Bandlücke  $E_{Gap}$  bezogen:  $h\nu - E_{Gap}$ . Der Bereich der GaAs-Substratlumineszenz ist hellgrau gezeichnet. Die PL-Intensität ist a) linear bzw. b) logarithmisch skaliert.

Die defektkorrelierte Emission in den  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten lässt sich in drei Gruppen einteilen.

1. niedrige Wachstumstemperatur  $T_G = 500^\circ\text{C}$  und geringer Ga-Gehalt  $GGI_{sur} < 0.3$ . Das Lumineszenzspektrum verändert sich kaum relativ zur Bandkante. Es werden zwei Emissionen gesehen, die denen der  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten ähneln. Mit zunehmendem Ga-Gehalt werden die PL-Spektren breiter ( $w = 20 - 40\text{meV}$ ).
2. hohe Wachstumstemperatur  $T_G = 570^\circ\text{C}$  und mittlerer Ga-Gehalt  $GGI_{sur} \approx 0.3 - 0.7$ . Die Emissionen sind stark verbreitert ( $w = 40 - 60\text{meV}$ ) und das Maximum liegt deutlich näher an der Bandkante ( $\Delta = E_{Gap} - h\nu_{max} = 5 - 30\text{meV}$ ) und reicht teilweise sogar darüber hinaus. Dieser Effekt ist auf die höhere Unordnung im Mischsystem zurückzuführen und wird in Abschnitt 5.3.2.2 besprochen.
3. hohe Wachstumstemperatur  $T_G = 570^\circ\text{C}$  und

hoher Ga-Gehalt  $GGI_{sur} > 0.7$ . Die PL-Spektren werden von der GaAs-Substratlumineszenz dominiert, die  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -PL kann nur erahnt werden. Kathodolumineszenzmessung am Querschnitt der Proben ermöglichen eine weitere Analyse des Lumineszenzspektrum (Abs. 5.3.2.4).

### 5.3 Analyse der strahlenden Übergänge in CuInSe<sub>2</sub> und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

In diesem Abschnitt werden die beobachteten Emissionen auf ihren Ursprung hin untersucht. Dazu sind temperatur- und anregungsleistungsabhängige PL-Messungen ( $PL(T)$  bzw.  $PL(P_{Exc})$ ) an CuInSe<sub>2</sub>- und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten vorgenommen worden. Die verschiedenen strahlenden Übergänge zeichnen sich dabei durch ihr unterschiedliches Verhalten aus, wie in Kapitel 2.4 erklärt wird. Es wird erst das CuInSe<sub>2</sub>-Spektrum untersucht und dann der Einfluss des Galliums auf das Lumineszenzspektrum betrachtet, um die vorhandenen Ähnlichkeiten deutlich zu machen. Zunächst wird die exzitronische Lumineszenz beschrieben (Abs. 5.3.1) und dann die defektkorrelierten optischen Übergänge (Abs. 5.3.2).

#### 5.3.1 Exzitronische Lumineszenz

Exzitronische Lumineszenz tritt in Halbleitern meist bei tiefen Temperaturen<sup>1</sup> und hoher Kristallqualität auf, d.h. hohe Ordnung und wenige strukturelle Defekte im Kristallgitter. Die optisch generierten Elektronen (e) und Löcher (h, *hole*), bilden bei tiefen Temperaturen (thermische Energie kleiner als die Bindungsenergie des Exzitons:  $k_b T < E_{FX}$ ) zunächst Exzitonen ((e,h)-Paare) bevor sie dann rekombinieren. Das Lumineszenzmaximum ( $h\nu_{max}$ ) für die Rekombination freier Exzitonen ist nach dem Wasserstoffmodell (vgl. Gl. 2.37) über die Materialparameter reduzierte Masse der Ladungsträger  $m_r = \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h}$  und die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  direkt proportional zum Bandabstand  $E_{Gap}$ . In der Ta-

**Tabelle 5.2:** Literaturangaben zu den Parametern: effektive Elektronenmasse  $m_e$ , Lochmasse  $m_h$ , reduzierte Masse  $m_r$  in Einheiten der Elektronenmasse  $m_0$ , sowie die statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  für CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> nach: <sup>a</sup>[Aru93], <sup>b</sup>[Was86], <sup>c</sup>[Qui89], <sup>d</sup>[Neu86], <sup>e</sup>[Li79].

	$m_e[m_0]$	$m_h[m_0]$	$m_r[m_0]$	$\epsilon_r(0)$
CuInSe <sub>2</sub>	0.09 <sup>a</sup>	0.79 <sup>a</sup>	0.081	13.6 <sup>b</sup>
CuGaSe <sub>2</sub>	0.14 <sup>c,d</sup>	1.2 <sup>c,d</sup>	0.125	11.0 <sup>e</sup>

<sup>1</sup>In CuGaSe<sub>2</sub> wird exzitronische Lumineszenz sogar noch bei Raumtemperatur beobachtet [Bau00, Mee03].

belle 5.2 sind Literaturwerte für die effektive Elektronenmasse  $m_e$ , Löchermasse  $m_h$ , reduzierte Masse  $m_r$  und die statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r(0)$  für CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> angegeben. Die Werte für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> können durch lineare Interpolation der einzelnen Parameter gewonnen werden.

Deshalb ist die Beobachtung von freien Exzitonen in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> von besonderem Interesse, da somit die Bandlücke experimentell bestimmt werden kann.

Exzitronische Lumineszenz lässt sich durch anregungsleistungsabhängige Messungen von anderen Emissionen unterhalb der Bandlücke unterscheiden, da sie in der Regel ein superlineares Anwachsen der Intensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistung zeigt ( $k > 1$  in Gl. 2.31). Nach Schmidt et al. [Sch92] ist für Exzitonen ein  $k$ -Wert zwischen 1 und 2 zu erwarten. Dabei gilt die quadratische Abhängigkeit ( $k=2$ ) bei exzitronischer Lumineszenz in Schichten mit dominierender Defektlumineszenz. Die lineare Abhängigkeit ( $k=1$ ) gilt bei dominierender bandkantennaher, d.h. exzitronischer Lumineszenz. Diese Werte werden durch nicht-strahlende Rekombination reduziert. Die jeweilige defektkorrelierte Lumineszenz weist dann einen halb so großen  $k$ -Wert auf wie die exzitronische Lumineszenz (Kap. 2.4). Das superlineare Intensitätsverhalten ist auch bei Bandzu-Band-Übergängen zu beobachten, aber bei tiefen Temperaturen sind diese Übergänge sehr unwahrscheinlich und weisen ein anderes Linienprofil auf (Gl. 2.28).

#### 5.3.1.1 Exzitronische Lumineszenz in CuInSe<sub>2</sub>

Bei Cu-reichen und nah-stöchiometrischen CuInSe<sub>2</sub>-Schichten ist im Bereich von  $h\nu = 1.030 - 1.040 eV$  exzitronische Lumineszenz (EX) zu beobachten (Abb. 5.7). Diese Lumineszenz hat eine Halbwertsbreite  $w_{EX} = 10 meV$ , die sehr groß für exzitronische Lumineszenz ist (Abs. 2.4). Deshalb ist anzunehmen, dass es sich bei der beobachteten Emission um eine Überlagerung verschiedener exzitronischer Emissionen handelt. Temperatur- und anregungsleistungsabhängige ( $PL(T)$  und  $PL(P_{Exc})$ )-Messungen (Abb. 5.7) bestätigen diese Vermutung, die durch Literaturangaben gestützt ist [Mud98]. Mudryi et al. [Mud98] sehen bis zu drei exzitronische Übergänge

im Bereich zwischen  $1.030 - 1.040 \text{ meV}$ .

In temperaturabhängigen Messungen (Abb. 5.7) erkennt man, dass die Lumineszenz (EX) aus mindestens zwei Komponenten besteht: Eine Emission, die einem oder zwei gebundenen Exzitonen entsprechen könnte, bei  $1.032 - 36(\pm 0.002) \text{ eV}$  (EX2), sowie die Emission bei  $1.039(\pm 0.002) \text{ eV}$  (EX1) durch ein freies Exziton. Passt man die PL-Intensität als Funktion der Anreizungsleistung  $I(P_{Exc})$  nach Gleichung 2.31 an (Abb. 5.8b), ergibt sich für die EX1-Emission ein  $k_{EX1} = 0.73(\pm 0.05)$ . Für die EX2-Emission erhält man ein  $k_{EX2} = 0.23(\pm 0.07)$ . Daraus ergibt sich, dass es sich bei EX1 um eine Exzitonrekombination handelt, hingegen hat EX2 scheinbar keinen exzitonischen Ursprung.

Die  $1.032 \text{ eV}$  Emission dominiert bei tiefen Temperaturen ( $< 7 \text{ K}$ ) das PL-Spektrum in diesem Energiebereich. Bei höheren Temperaturen ( $> 15 \text{ K}$ ) nimmt die EX2-Intensität sehr schnell ab. Das freie Exziton (EX1) ist bei Temperaturen über  $10 \text{ K}$  dominant und wird in den untersuchten Schichten ab  $25 \text{ K}$  nicht mehr beobachtet. Die Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Intensität  $I(T)$  für die EX1 Emission (Abb. 5.8a) geschieht unter der Annahme, dass bei tiefen Temperaturen zunächst ein Anwachsen erfolgt, da die EX2 Emission die EX1 Emission 'füttert'. Diese Anpassung erfolgt mit dem Modell des negativen thermischen Lösens eines optischen Übergangs nach Shibata [Shi98a]:

$$I(T) = I_0 \cdot \frac{1 + \sum_j C_j \cdot \exp[-E_j^{Akt1}/(k_B T)]}{1 + \sum_i D_i \cdot \exp[-E_i^{Akt2}/(k_B T)]} \quad (5.3)$$

Im Zähler stehen die Prozesse, die den Übergang 'füttern', im Nenner Prozesse, die zum thermischen Löschen beitragen.  $E_j^{Akt1}$  und  $E_i^{Akt2}$  sind die Aktivierungsenergien der am Übergang beteiligten Prozesse.  $C_j$  und  $D_i$  geben den relativen Beitrag des  $j$ -ten bzw.  $i$ -ten Prozesses an.

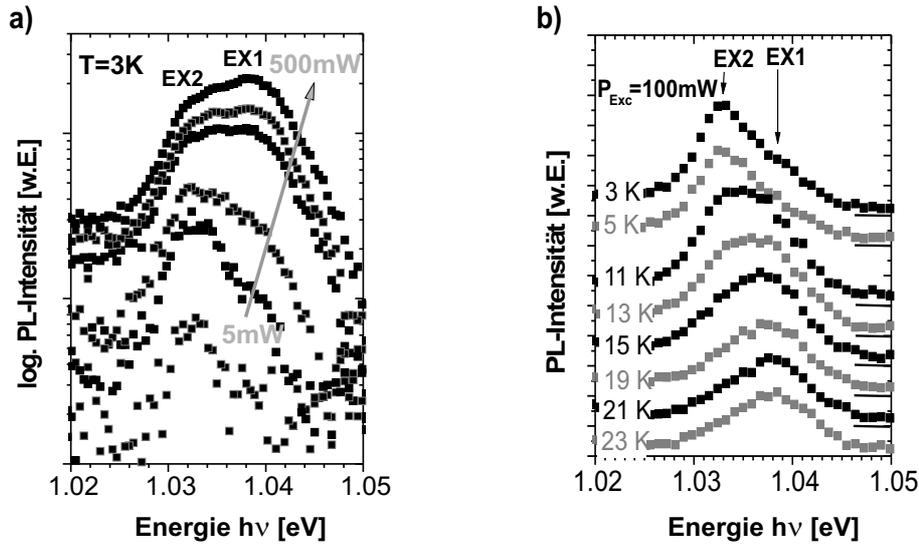
Es ergeben sich folgende Aktivierungsenergien für EX1:  $E_{EX1}^{Akt1} = 3.2(\pm 2.7) \text{ meV}$  und  $E_{EX1}^{Akt2} = 4.7(\pm 2.3) \text{ meV}$ . Für EX2 erhält man eine Aktivierungsenergie von  $E_{EX2}^{Akt} = 8.1(\pm 1.9) \text{ meV}$ , wobei sich das Maximum der Emission von  $1.033(\pm 0.001) \text{ eV}$  nach  $1.036(\pm 0.001) \text{ eV}$  bei  $15 \text{ K}$  verschiebt. Diese niedrige Aktivierungsenergie spricht für einen exzitonischen Übergang. Deshalb und aufgrund der Literaturangaben wird

die EX2-Emission einem gebundenen Exziton zu geordnet. Die thermische Aktivierungsenergie entspricht dann der Bindungsenergie zwischen Exziton und Defekt. Durch das Aufbrechen der Bindung entsteht ein freies Exziton, was die Verschiebung zu höheren Energien mit der Temperatur und das Anwachsen der Intensität der EX1 Emission erklärt. Die Aktivierungsenergie der EX1-Emission entspricht im Rahmen des Fehlers der Bindungsenergie  $E_{FX}^{theor.} = 5.6 \text{ meV}$  des freien Exzitons, die man mit  $\epsilon_r(0) = 13.6$  und  $m_r = 0.081$  berechnet. Aus der Lage des freien Exzitons ergibt sich mit einer Bindungsenergie von  $4.4(\pm 2.3) \text{ meV}$  eine Bandlücke von  $E_{Gap}^{CIS} = 1.045(\pm 0.003) \text{ eV}$  für epitaktische  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten bei  $10 \text{ K}$ . Die Bandlücke ist um  $4.5 \text{ meV}$  kleiner, als die von Mudryi et al. mit Photolumineszenz an Einkristallen bestimmte Bandlücke  $E_{Gap}^{CIS} = 1.0495 \text{ eV}$  [Mud98]. Dieser Unterschied kann durch Verspannungen in der  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht erklärt werden, die zu einer Abnahme der Bandlücke führen [Shi96].

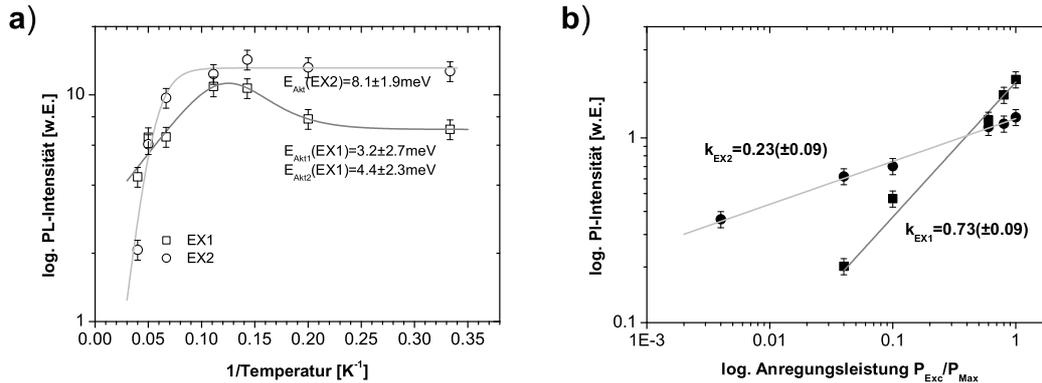
### 5.3.1.2 Exzitonische Lumineszenz in $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

Mit steigendem Ga-Gehalt wächst die Bandlückenenergie an, so dass die exzitonische Lumineszenz ebenfalls bei höheren Energien beobachtbar sein sollte. Wie man den Übersichtspektren in Abbildung 5.6 und den später gezeigten CL-Messungen (Abs. 5.3.2.4) entnehmen kann, ist bei Schichten mit geringen Abweichungen vom reinen ternären Chalkopyrit und geringen Ga-Gradienten in der Schicht ( $GGI \leq 0.3$  oder  $\geq 0.7$ ) bandkantennahe Lumineszenz zu beobachten. Im Folgenden wird gezeigt, dass die bandkantennahe Lumineszenz in den  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mit einem Ga-Gehalt von  $GGI < 0.3$  durch Exzitonen bedingt ist. Die Identifikation der bandkantennahen Lumineszenz als Exziton-Rekombination ergibt sich aus den  $PL(T)$ - und  $PL(P_{Exc})$ - Messungen, die in Abbildung 5.9 zusammengefasst sind. Kathodolumineszenzmessungen zeigen für eine  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht mit  $GGI = 0.84$  ebenfalls exzitonische Lumineszenz (Abs. 5.3.2.4) bei  $h\nu_{Ex} = 1.578(\pm 0.005) \text{ eV}$ .

Mit zunehmender Anreizungsleistung  $P_{Exc}$  steigt die PL-Intensität mit  $k = 0.87 - 1.28$  (Tab. 5.3). Die niedrigen  $k$ -Werte können durch hohe nicht-strahlende Rekombination und die verschiedenen



**Abbildung 5.7:** Exzitonen Lumineszenz in  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten: a) in Abhängigkeit von der Anregungsleistung  $P_{Exc}$ , b) in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ .



**Abbildung 5.8:** Intensität der bandkantennahen Emissionen EX1 und EX2: a) in Abhängigkeit von der Temperatur  $I(T)$  ( $P_{Exc} = 100\text{mW}$ ,  $\lambda_{Exc} = 514.5\text{nm}$ ), b) der Anregungsleistung  $I(P_{Exc})(T = 3\text{K}$ ,  $\lambda_{Exc} = 514.5\text{nm}$ ). Die Aktivierungsenergie der EX1-Emission und die  $k$ -Werte der EX1- und EX2-Emissionen sind angegeben.

konkurrierenden Übergänge erklärt werden (vergleiche auch Schmidt et al. [Sch92]). Insbesondere die relativ kleine Intensitätsabhängigkeit  $k = 0.89$  bzw.  $k = 0.87$  der Schichten mit  $GGI = 0.19$  bzw.  $0.25$ , bei denen die exzitonen Lumineszenz dominiert, lässt sich dadurch erklären. Zudem weist die defektkorrelierte Lumineszenz in der jeweiligen Schicht einen nur halb so großen  $k$ -Wert auf (Abs. 5.3.2.2). Damit ist das Hauptkriterium für exzitonen Lumineszenz erfüllt.

Ein weiteres Merkmal ist die niedrige Aktivierungsenergie  $E_{EX}^{Akt}$  der jeweiligen bandkantennahen Emission.  $E_{EX}^{Akt}$  entspricht der Bindungsenergie des

Exzitons ( $E_{FX}$ ). In der Tabelle 5.3 ist die aus der linearen Interpolation der reduzierten Masse  $m_r^{CIGS} = (1-x) \cdot m_r^{CIS} + x \cdot m_r^{CGS}$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r^{CIGS}(0) = (1-x) \cdot \epsilon_r^{CIS}(0) + x \cdot \epsilon_r^{CGS}(0)$  nach Gl. 2.36 berechnete Bindungsenergie  $E_{FX}^{theor}$  eines freien Exzitons angegeben. Die Referenzwerte der reinen  $\text{CuInSe}_2$ - und  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten sind ebenfalls angegeben. Die empirischen Bindungsenergien stimmen mit den theoretischen überein. Eine Ausnahme bildet die Schicht mit  $GGI = 0.19$ , die später besprochen wird. Aus der Bindungsenergie  $E_{FX}$  und dem Emissionsmaximum  $h\nu_{FX}$  lässt sich nach Gl. 2.35 die Bandlücke  $E_{Gap}^{CIGS}$  für die

**Tabelle 5.3:** Exzitonbindungsenergie ( $E_{FX}$ ) aus temperaturabhängigen Messungen und Energielage ( $h\nu_{FX}$ ) des Maximums bei 10K sowie die daraus bestimmte Bandlücke ( $E_{Gap}$ ) für CuInSe<sub>2</sub>-, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>- ( $GGI = 0.08, 0.19, 0.25, 0.72, 0.84$ ) und CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten. Für  $GGI = 0.72$  und  $GGI = 0.84$  ist die Energielage mit Kathodolumineszenz (CL) bestimmt worden.  $E_{FX}^{theor.}$  ist durch lineare Interpolation von  $m_r$  und  $\epsilon_r$  zwischen den Werten für CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> nach Gl. 2.36 berechnet.  $E_{Gap}^{theor.}$  gibt die aus dem Ga-Gehalt nach Gl. 5.2 bestimmte Bandlücke an.  $k$  beschreibt den Exponenten im Anstieg der Intensität der Emission mit der Anregungsleistung.

$GGI$	$h\nu_{FX}$ [eV]	$E_{FX}$ [meV]	$E_{FX}^{theor.}$ [meV]	$E_{Gap}^{CIGS}$ [eV]	$E_{Gap}^{theor.}$ [eV]	$k$	$m_r^{CIGS}$ [ $m_0$ ]	$\epsilon_r^{CIGS}(0)$
0.0	1.039	6	5.9	1.045	1.045	$0.73 \pm 0.09$	0.081	13.6
0.08	1.078	6	6.4	1.084	1.088	$1.28 \pm 0.20$	0.084	13.4
0.19	1.132	12	7.1	1.144	1.150	$0.89 \pm 0.08$	0.089	13.1
0.25	1.178	8	7.8	1.186	1.186	$0.87 \pm 0.06$	0.092	12.9
0.72 <sup>CL</sup>	1.518	-	11.5	-	1.530	$0.13 \pm 0.04$	0.117	11.5
0.84 <sup>CL</sup>	1.578	-	12.1	-	1.592	$0.59 \pm 0.11$	0.118	11.4
1.0	1.708	13	14.1	1.721	1.708	-	0.125	11.0

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten ermitteln. Vergleicht man die so bestimmte Bandlücke mit der nach Gl. 5.2 aus dem Ga-Gehalt berechneten Bandlücke  $E_{Gap}^{theor.}$ , ergibt sich eine zumeist gute Übereinstimmung (Tab. 5.3). Der Fehler beträgt weniger als  $6\text{meV}$ .

Die bei der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schicht mit  $GGI = 0.19$  auftretende Differenz zwischen der thermischen Aktivierungsenergie  $E_{EX}^{Akt}$  und  $E_{FX}^{theor.}$  in Höhe von  $5\text{meV}$  kann durch ein gebundenes Exziton ( $BX$ ) erklärt werden.  $E_{EX}^{Akt}$  entspricht dann der Bindungsenergie des Exziton-Defekt-Komplexes  $E_{BX}$ . Man erhält die Bandlücke  $E_{Gap}^{CIGS}$  aus:  $E_{Gap}^{CIGS} = E_{BX} + E_{FX}$ . Die Differenz zwischen dem ohne  $E_{FX}$  bestimmten  $E_{Gap}^{CIGS}$  und  $E_{Gap}^{theor.}$  beträgt etwa  $6\text{meV}$  (s. Tab. 5.3), was der Energie des freien Exzitons entsprechen sollte. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Energie des freien Exzitons von  $E_{FX} \approx 7\text{meV}$  bei  $GGI = 0.19$ .

Die Schicht mit  $GGI = 0.84$  ist mit Kathodolumineszenz untersucht worden, da die Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Photolumineszenz von der GaAs-Substratlumineszenz überlagert ist. Es konnten keine temperaturabhängigen Kathodolumineszenzmessungen durchgeführt und deshalb keine Aktivierungsenergie bestimmt werden. Die Position der exzitonischen Emission stimmt sehr gut mit der berechneten Bandlücke und der theoretisch erwarteten Bindungsenergie des freien Exzitons  $E_{EX} = 12\text{meV}$  überein.

Es lässt sich eine Vergrößerung der Exzitonbindungsenergie mit zunehmendem Ga-Gehalt

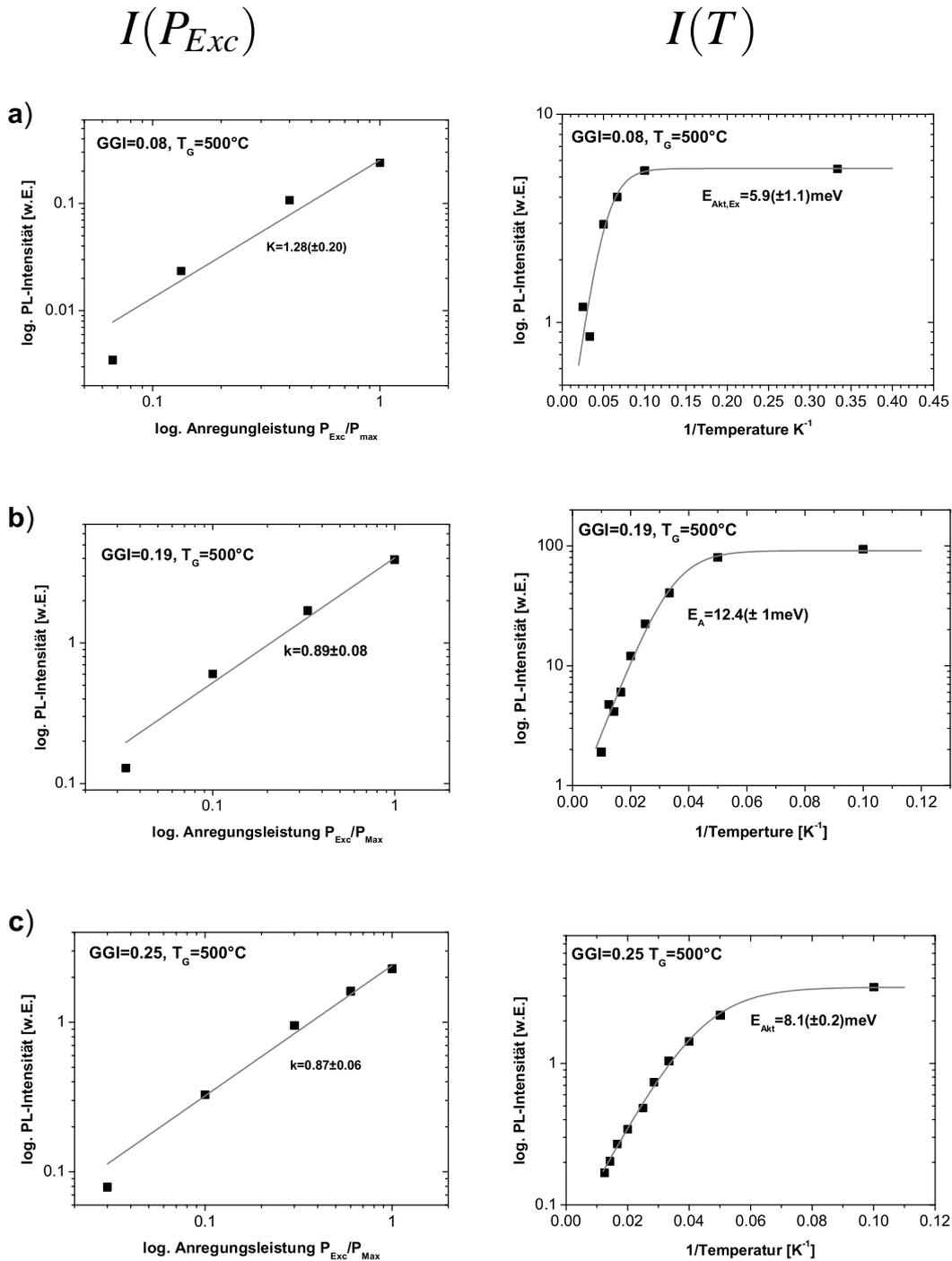
beobachten, die durch die Veränderung der Parameter  $m_r$  und  $\epsilon_r(0)$  erklärt werden kann (Tab. 5.3). Die Zunahme ist zu ca. 50% auf die kleinere Dielektrizitätskonstante in CuGaSe<sub>2</sub> ( $\epsilon_r^{CGS} = 11.0$ ) gegenüber CuInSe<sub>2</sub> ( $\epsilon_r^{CIS} = 13.6$ ) zurückzuführen. Die Angaben über die effektive Masse von Elektronen und Löcher für CuGaSe<sub>2</sub> sind in der Literatur nicht eindeutig. Unter der Verwendung von  $m_e^{CGS} = 0.14m_0$  und  $m_h^{CGS} = 1.2m_0$  (Tab. 5.2) beträgt der Anteil an der Zunahme ca. 40%.

Der Unterschied zwischen der aus dem Ga-Gehalt berechneten Bandlücke und dem experimentell bestimmten Wert ist kleiner als der Fehler, der sich aus der Unsicherheit der Komposition und des 'optical bowing parameters' ergibt.

An dieser Stelle wird angemerkt, dass dies die erste Beobachtung exzitonischer Lumineszenz mit PL-Messung in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ist.

## Zusammenfassung

- erstmals Beobachtung exzitonischer Rekombination in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> bei Ga-Gehalten  $GGI \leq 0.3$  oder  $GGI \geq 0.7$
- Exzitonbindungsenergie  $E_{FX}$  wird mit zunehmenden Ga-Gehalt größer und entspricht der theoretisch erwarteten Bindungsenergie
- gute Übereinstimmung der aus  $E_{FX}$  experimentell bestimmten Bandlücke mit der aus dem Ga-Gehalt berechneten Bandlücke



**Abbildung 5.9:** Intensität exzitonicer PL-Intensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistung  $I(P_{Exc})$  bei  $T = 10\text{K}$  (links) und der Temperatur  $I(T)$  (rechts) bei  $P_{exc} = 100\text{mW}$  für  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mit  $GGI =$  (a) 0.08, (b) 0.19, (c) 0.25.

- bandkantennahe Lumineszenz in  $\text{CuInSe}_2$  durch Exziton-Rekombination: freies Exziton bei  $h\nu_{FX} = 1.039\text{eV}$  und gebundenes Exziton bei  $h\nu_{BX} = 1.032\text{eV}$  und in Übereinstimmung mit Literaturdaten

### 5.3.2 Defektkorrelierte Lumineszenz

Photolumineszenzspektren in den untersuchten  $\text{CuInSe}_2$ - und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten werden dominiert von defektkorrelierten Emissionen. Die Ur-

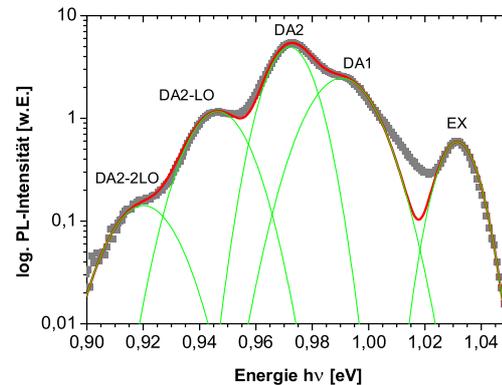
sprünge dieser Emissionen werden in diesem Abschnitt untersucht. Dabei wird zunächst das Photolumineszenzspektrum des  $\text{CuInSe}_2$  betrachtet.

### 5.3.2.1 Defektkorrelierte Lumineszenz in $\text{CuInSe}_2$

Das PL-Spektrum der  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten verändert sich mit dem  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis, wie eingangs in den Übersichtsspektren (Abb. 5.2) gezeigt. Die auftretenden Emissionen werden mittels temperatur- und leistungsabhängigen PL-Messungen auf ihren Ursprung hin untersucht, um die beteiligten Defekte zu identifizieren.

Um die Vorgehensweise der Auswertung zu beschreiben, ist in der Abbildung 5.10 das PL-Spektrum einer Cu-reichen  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.18$ ) mit einem angepassten Intensitätsverlauf  $I(h\nu)$  dargestellt. Es sind zwei dominante Emissionen bei  $h\nu = 0.991(\pm 0.002)\text{eV}$  und  $h\nu = 0.972(\pm 0.002)\text{eV}$ , sowie drei schwächere Emissionen ( $h\nu = 1.032, 0.946, 0.920(\pm 0.002)\text{eV}$ ) zu sehen. Die energetischen Positionen der Emissionen ergeben sich aus der Anpassung von fünf Gaussfunktionen an  $I(h\nu)$ . Der angegebene Fehler der Bestimmung der energetischen Lagen der Emission setzt sich aus dem Auflösungsvermögen der PL-Messung ( $1\text{meV}$ ) und dem statistischen Fehler der Anpassung ( $\approx 1\text{meV}$ ) zusammen. Der Fehler der Intensitätsbestimmung wird auf 5% geschätzt (vgl. Beschreibung des PL-Aufbaus im Anhang B.3). Die Wahl von Gaussfunktionen ist für defektkorrelierte Übergänge in erster Näherung gerechtfertigt (vgl. Abs. 2.4). Die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden ( $w = 15 - 20\text{meV}$ , je nach Emission) sind so angenommen worden, dass sich eine physikalisch sinnvolle Anpassungen an die PL-Spektren ergibt. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 5.4 angegeben. Diese Auswertungsmethode ist beispielhaft für alle im weiteren durchgeführten Analysen.

Die Bezeichnung der Emissionen DA1 (0.991eV) und DA2 (0.972eV) entspricht dem strahlenden Übergangstyp, der Donator-Akzeptor-Paar-(DAP)-Rekombination, wie im Folgenden gezeigt wird. Zusätzlich zu der dominierenden Emission DA2 können noch weitere Emissionen in Abb. 5.10 bei kleineren Energien beobachtet werden (DA2-LO und DA2-2LO). Diese befinden sich im Abstand von  $\Delta E = 26(\pm 2)\text{meV}$  zur DA2-Emission, was in etwa der Energie der longitudinal-optischen Pho-



**Abbildung 5.10:** Logarithmisch skaliertes PL-Spektrum einer Cu-reichen ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.18$ )  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht ( $T = 10\text{K}$ ,  $P_{Exc} = 100\text{mW}$ ,  $\lambda_{Exc.} = 514.5\text{nm}$ ). Die einzelnen Emissionslinien sind mit Gaussfunktionen angepasst. Die Parameter stehen in Tabelle 5.4

**Tabelle 5.4:** Anpassungsparameter für die Emissionsmaxima ( $h\nu_{max}$ ), Halbwertsbreiten ( $w$ ) und PL-Intensität ( $Int$ ) der einzelnen Gaussfunktionen in der Abbildung 5.10. Der Fehler in der energetischen Lage ( $h\nu$ ) liegt bei  $2\text{meV}$ . Zudem ist noch die aus Gl. 2.47 mit einem Huang-Rhys Faktor  $S = 0.3$  berechnete Intensität  $Int_{S=0.3}$  angegeben.

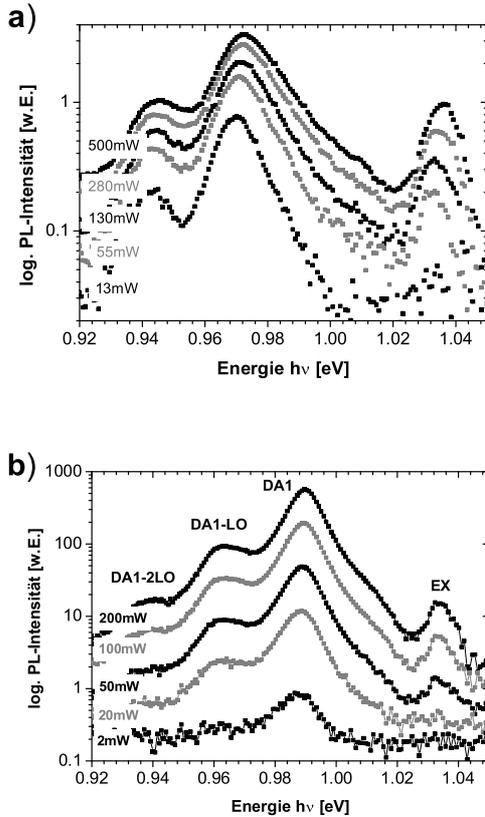
Emission	$h\nu_{max}[\text{eV}]$	$w[\text{meV}]$	$Int$	$Int_{S=0.3}$
Bandkante	1.045	-	-	-
EX	1.032	12	8.91	-
DA1	0.991	20	61.82	-
DA2	0.972	14	86.56	86.56
DA2-LO	0.946	18	26.30	25.97
DA2-LO2	0.920	20	3.55	3.90

nonen entspricht (LO-Phononen:  $h\nu_{LO} = 29\text{meV}$  [Tan92]).

### Donator-Akzeptor-Paar-(DAP)-Übergänge in $\text{CuInSe}_2$

DAP-Übergänge zeichnen sich durch einen sublinearen Anstieg der Emissionsintensität und einer Blauverschiebung des Emissionsmaximums mit der Anregungsleistung aus (Kapitel 2.4 (S. 14)).

In Abbildung 5.11 sind PL-Spektren des  $\text{CuInSe}_2$  in Abhängigkeit von der Anregungsleistung  $PL(P_{Exc})$  gezeigt. Das Spektrum der Cu-reiche  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.05$ , 5.11a) wird von der DA2-Emission dominiert. Der



**Abbildung 5.11:** PL-Spektren von Cu-reicher (a,  $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.05$ ) und nah-stöchiometrischen  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten (b,  $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.96$ ) bei  $T = 10\text{K}$  in Abhängigkeit von der Anregungsleistung  $P_{Exc}$  ( $\lambda_{Exc} = 514.5\text{nm}$ ). Die Emissionsmaxima sind entsprechend dem jeweiligen Übergang bezeichnet. Die Intensität der  $2\text{mW}$ -Messung der nah-stöchiometrischen  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht ist verfünffacht dargestellt.

$PL(P_{Exc})$ -Verlauf der DA2-Emission ist in Abb. 5.12a dargestellt. Der sublineare Anstieg mit  $k = 0.38(\pm 0.04)$  ist kennzeichnend für strahlende Rekombination unter der Beteiligung von Defektzuständen [Sch92]. Dieser  $k$ -Wert ist im Vergleich zu Messungen am  $\text{CuGaSe}_2$  ( $k = 0.6 - 0.8$ ) [Bau99] sehr niedrig und lässt auf einen hohen Anteil an nicht-strahlender Rekombination schließen. Das Emissionsmaximum verschiebt mit zunehmender Anregungsleistung  $P_{Exc}$  zu höheren Energien (Blauverschiebung:  $\beta[\text{meV}/\text{Dek.}]$ , s. Abb. 5.12b). Aus der Anpassung nach Gl. 2.45 folgt  $\beta = 2.5(\pm 0.9)\text{meV}/\text{Dek.}$ . Eine Blauverschiebung dieser Größe ist typisch für DAP-Übergänge. Der

mittlere Abstand  $r_{DA}$  zwischen den Defektpaaren nimmt mit ansteigender Intensität ab, dadurch vergrößert sich der Coulombterm in Gl. 2.43 (vgl. Kap. 2.4). Diese Daten ergeben, dass es sich bei der DA2-Emission um einen DAP-Übergang handelt. Für eine nah-stöchiometrische  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.96$ ), bei der die DA1-Emission dominiert, sind die  $PL(P_{Exc})$ -Spektren in der Abbildung 5.11b gezeigt. Es ergibt sich ein sublinearer Anstieg der Intensität mit der Anregungsleistung  $P_{Exc}$  mit  $k = 0.89(\pm 0.03)$  (s. Abb. 5.12c). Das Emissionsmaximum  $h\nu_{max}$  verschiebt mit  $\beta = 1.1(\pm 0.9)\text{meV}/\text{Dek.}$  zu höheren Energien (s. Abb. 5.12d). Daraus folgt, dass es sich auch bei der DA1-Emission um einen DAP-Übergang handelt.

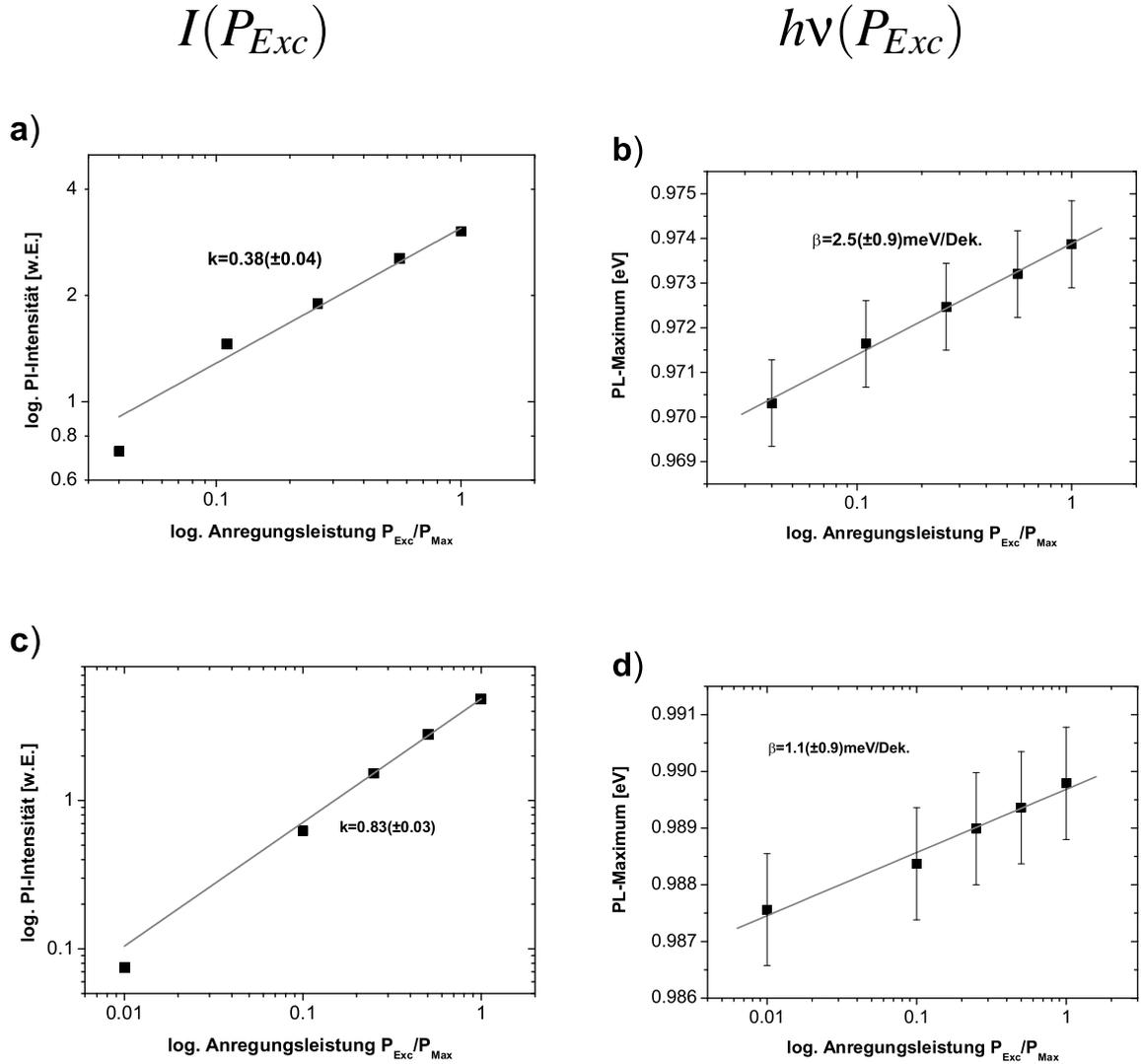
Temperaturabhängige Messungen ( $PL(T)$ ) lassen Rückschlüsse auf die Defektenergien der am DAP-Übergang beteiligten Defekte zu. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität ( $I_{DAP}(T)$ ) einer Emission lässt nach Gleichung 2.42 auf die Aktivierungsenergie ( $E^{Akt}$ ) des strahlenden Prozesses schließen, d.h. auf die Defektenergie der beteiligten Defekte. Um die Intensität der einzelnen Emissionen zu bestimmen, ist der spektrale Verlauf ( $I(h\nu)$ ) mit einer Gaussfunktion angepasst worden. Die Höhe der Gaussfunktion ist proportional zur Intensität. In den Abbildungen 5.13a und b sind die  $PL(T)$ -Messungen der vorher gezeigten  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität des DA2-Übergangs ( $I_{DA2}(T)$ ) ist mit einer bzw. zwei Defektenergien nach Gleichung 2.42 angepasst worden. Abbildung 5.14a zeigt  $I_{DA2}(T)$  in der Arrhenius-Darstellung über  $1/T$ , sowie beide Anpassungen (graue Linie: ein Defekt; schwarze Linie: zwei Defekte). Die Anpassung mit zwei Defekten gibt den  $I_{DA2}(T)$ -Verlauf besser wieder und weist einen höheren  $R^2$ -Wert<sup>2</sup> auf ( $R_2^2 = 0.99 > R_1^2 = 0.96$ ).

Die Aktivierungsenergien ergeben sich zu:

- $E_{Akt,DA2a} = 2(\pm 6)\text{meV}$  für den Niedertemperaturbereich ( $\leq 30\text{K}$ )
- $E_{Akt,DA2b} = 56(\pm 22)\text{meV}$  für den Hochtemperaturbereich ( $> 35\text{K}$ )

Im Falle eines FB-Übergangs entspräche die Differenz zwischen Bandlücke  $E_{Gap}$  und Emissionsmaximum  $\Delta E = E_{Gap} - h\nu_{max}$  der Defektenergie und

<sup>2</sup> $R^2$  - Mass der Güte einer Anpassung, beschreibt die Korrelation zwischen Messwerten und angepasster Funktion



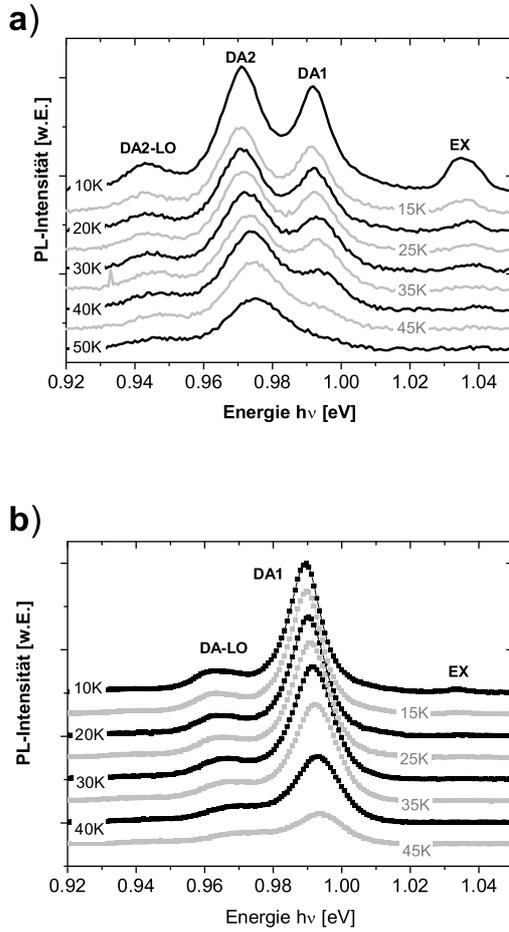
**Abbildung 5.12:** Abhängigkeit der energetische Lage (links) und der Intensität der DA2-Emission (a+b) und der DA1-Emissionen (c+d) von der Anregungsleistung  $P_{Exc}$  ( $\lambda_{Exc} = 514.5nm$ ) bei  $T = 10K$ . Es sind die Blauverschiebung  $\beta[meV/Dek.]$  und der Exponent  $k$  für das Ansteigen der Intensität angegeben.

sollte mit der Aktivierungsenergie  $E^{Akt}$  identisch sein. Für DAP-Übergänge kann eine Abschätzung der Defektenergien aus der Aktivierungsenergie  $E^{Akt}$  erfolgen.  $E^{Akt}$  beschreibt die Energie des energetischen tieferen Defektes  $E_t$  des DAP. Bei zwei Aktivierungsenergien korreliert die Aktivierungsenergie des Hochtemperaturbereichs mit  $E_t$ . Damit ergibt sich, dass der energetische tieferer Defekt des DA2-Übergangs eine Defektenergie  $E_t = E_{Akt,DA2b} = 56(\pm 22)meV$  hat.

Eine untere Grenze der Defektenergie des flacheren Defektes  $E_f$  ergibt sich aus  $E_f \geq \Delta E - E^{Akt}$ , da  $\Delta E - E^{Akt}$  der Summe der Defektenergien  $E_f$  plus

einem Coulomb-Term  $E_C$  entspricht (Abs. 2.4).

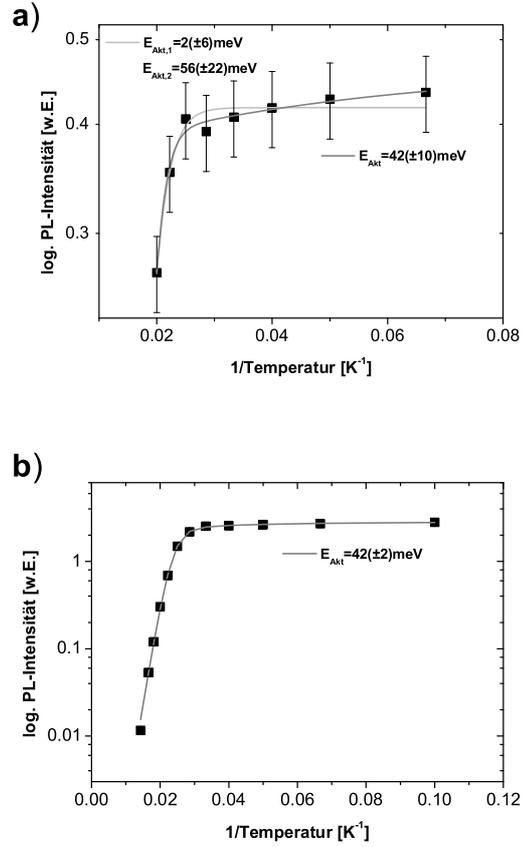
Für den DA2 Übergang ist  $\Delta E = 73(\pm 1)meV$ , daraus folgt  $E_f = \Delta E - E^{Akt,DA2b} \geq 17(\pm 22)meV$ . Die Coulomb-Energie kann maximal  $7meV$  betragen [Dir98]. Leider ist kein eindeutiger Wechsel vom DAP- zum FB-Übergang beobachtbar (Abb. 5.15a), wie er bei hohen Temperaturen zu erwarten wäre. Aus dem Unterschied in der energetischen Lage zwischen DAP- und FB-Übergang ließe sich die Defektenergien eindeutig bestimmen. Es wird nur eine kontinuierliche Verschiebung des Emissionsmaximums um  $6meV$  zu höheren Energien zwischen  $10K$  und  $50K$  beobachtet (Abb. 5.15a).



**Abbildung 5.13:** Temperaturabhängigkeit des PL-Spektrums für schwach Cu-reiche (a),  $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.05$ ) und nah-stöchiometrischen  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten (b),  $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.96$ ) im Bereich von 10 – 50K ( $P_{Exc.} = 100\text{mW}$ ,  $\lambda_{Exc.} = 514.5\text{nm}$ ). Die Spektren sind um konstanten Betrag in der PL-Intensität gegeneinander verschoben.

Diese  $6\text{meV}$  stellen die untere Grenze für die Donator-Defektenergie  $E_D$  dar.

Aus der Verschiebung des Emissionsmaximums der DA1- bzw. DA2-Emission mit  $k_j = 1.3 - 1.7k_B/K$  erhält man ein weiteres Indiz für DAP-Übergänge. Für DAP-Übergänge nimmt mit zunehmender Temperatur die Lebensdauer der besetzten Defektzustände ab, d.h. weit entfernte Defektpaare rekombinieren eher nicht-strahlend, so dass sich die relative Wahrscheinlichkeit der strahlenden Rekombination zwischen nahbenachbarten Defekten erhöht. Dies führt zu einer Erhöhung der

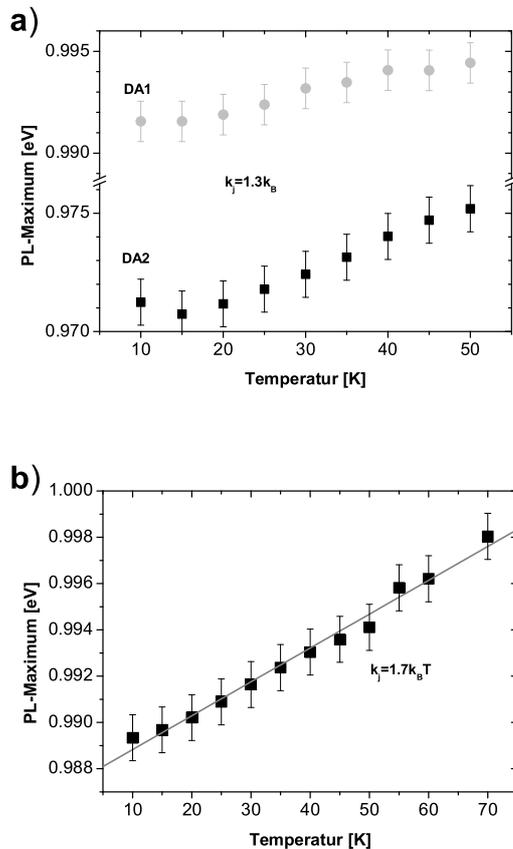


**Abbildung 5.14:** PL-Intensität der DA2 (a) und DA1 (b) Emission in Abhängigkeit von der Temperatur. Für den DA2-Übergang sind die Aktivierungsenergien für eine Anpassung mit einem bzw. zwei Defekten angegeben ( $P_{Exc} = 100\text{mW}$ ;  $\lambda_{Exc} = 514.5\text{nm}$ ).

Coulomb-Energie  $E_C$  und damit zu einer höheren Emissionsenergie. Für einen FB-Übergang erwartet man ein Anstieg mit  $0.5k_B/K$  (Gl. 2.40).

Nach dem Wasserstoff-Modell, mit dem in erster Näherung die flachen Defekte in einem Halbleiter beschrieben werden können, haben Donatoren in  $\text{CuInSe}_2$  eine Defektenergie von  $E_D = 7\text{meV}$  und Akzeptoren von  $E_D = 58\text{meV}$ . Deshalb muss es sich beim energetisch flacheren Defekt um einen Donator mit einer Defektenergie von  $E_D = 17(\pm 22)\text{meV}$  und beim energetisch tieferen Defekt um einen Akzeptor mit einer Defektenergie  $E_{A2} = 56(\pm 22)\text{meV}$  handeln.

In der Abbildung 5.13 sind die  $PL(T)$ -Messungen einer nah-stöchiometrischen Probe dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität  $I_{DA1}(T)$  ist



**Abbildung 5.15:** Position des PL-Maximums in Abhängigkeit von der Temperatur für: (a) Cu-reich und (b) nah-stöchiometrisch CuInSe<sub>2</sub>-Schicht.

in Abbildung 5.14 gezeigt. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $E_{Akt,DA1} = 42(\pm 5)meV$  für den DA1-Übergang. Auch bei dieser Probe ist kein Wechsel vom DAP- zum FB-Übergang zu sehen (Abb. 5.15b). Mit der gleichen Argumentation wie für den DA2-Übergang erhält man einen Akzeptor mit  $E_{A1} = 42(\pm 5)meV$  und einen Donator mit mindestens  $E_D = 12(\pm 5)meV$ . Bei dem Donator handelt es sich um denselben, der am DA2-Übergang beteiligt ist, denn in CuInSe<sub>2</sub>-Schichten, die sowohl den DA1- als auch den DA2-Übergang zeigen, verhalten sich beide DAP-Übergänge unter Variation der Temperatur und Anregungsleistung gleich. Damit lässt sich der große Fehler in der Defektenergie des Donators beim DA2-Übergang relativieren.

Die an den DAP-Übergängen in CuInSe<sub>2</sub> beteiligten Defektzustände sind also: zwei Akzeptoren mit Defektenergien von

$E_{A1} = 42(\pm 5)meV$  und  $E_{A2} = 56(\pm 22)meV$  sowie ein Donator mit  $E_D = 12(\pm 5)meV$ .

### Elektron-Phonon-Kopplung in CuInSe<sub>2</sub>

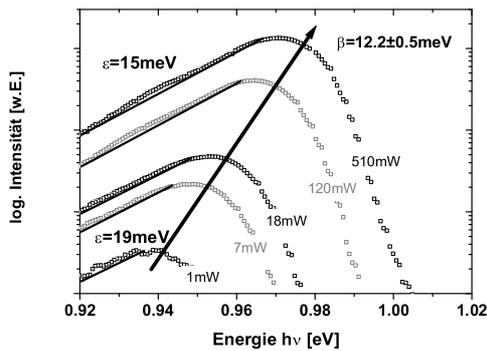
Die eingangs erwähnten schwächeren Emissionen DA2-LO und DA2-LO2 bei Cu-reichen CuInSe<sub>2</sub>-Schichten bzw. DA1-LO bei nah-stöchiometrischen CuInSe<sub>2</sub>-Schichten sind LO-Phononrepliken, die sich in  $PL(T)$  und  $PL(P_{Exc})$ -Messungen wie die entsprechende Null-Phonon-Linie (DA2- bzw. DA1-Emission) verhalten. Aus den Phononrepliken lässt sich die Kopplung des Elektronensystems ans Gitter bestimmen, die durch den Huang-Rhys-Faktor  $S$  beschrieben wird. Die Phononrepliken verhalten sich in ihrer Intensität entsprechend einer Poisson-Verteilung (Gl. 2.47) relativ zur Null-Phonon-Linie:  $I_n = C \cdot \frac{S^n}{n!} e^{-S}$ , wobei  $S$  der Huang-Rhys-Faktor ist und  $n$  die  $n$ -te Phononreplik bezeichnet. Wenn  $I_0$  und  $I_1$  bekannt sind, kann  $S$  bestimmt werden. Aus den Werten in Tabelle 5.4 für die DA2-Emission und ihre Phononrepliken ergibt sich  $S = 0.3$ , was mit dem Wert von Wagner et al. [Wag98a] an polykristallinen CuInSe<sub>2</sub> übereinstimmt. Für die DA1-Emission in nah-stöchiometrischen Schichten erhält man ähnliche Werte.

### Defektlumineszenz in Cu-armen CuInSe<sub>2</sub>-Schichten

Cu-arme CuInSe<sub>2</sub>-Schichten weisen, wie in Abschnitt 5.2.1 erwähnt, eine asymmetrisch zu niedrigen Energien verbreiterte Emission auf. Die Emission geht dabei aus dem DA1-Übergang hervor. Mit abnehmendem  $[Cu]/[In]$ -Verhältnis verschiebt das Emissionsmaximum zunehmend zu niedrigen Energien. In Abbildung 5.16 ist das PL-Spektrum einer Cu-armen Schicht ( $[Cu]/[In] = 0.89$ ) in Abhängigkeit von der Anregungsleistung ( $P_{Exc}$ ) dargestellt. Man erkennt eine starke Abhängigkeit von ( $P_{Exc}$ ). Bei hohen Anregungsleistungen erreicht das Emissionsmaximum fast den Wert des DA1-Übergangs in nah-stöchiometrischen CuInSe<sub>2</sub>-Schichten ( $0.991eV$ ), was den gleichen Ursprung der beiden Übergänge, nämlich den DA1-Übergang, deutlich macht. Die große Blauverschiebung und die asymmetrische Form ist typisch für DAP-Übergänge in fluktuierenden Potenzialen, wie es von Bauknecht et al. [Bau99] in Cu-armen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten und Dirnstorfer et al. [Dir99] in Cu-armen CuInSe<sub>2</sub>-

Schichten gefunden wurde. Shklovskij und Efros [Shk84], sowie Levanyuk und Osipov [Lev81] haben dazu die theoretischen Grundlagen erarbeitet, um ähnliche Beobachtungen in *III-V* und *II-VI* Halbleitern zu erklären (Kapitel 2.4).

Der Effekt der fluktuierenden Potenziale ist



**Abbildung 5.16:** PL-Spektren einer Cu-armen ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.89$ )  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht in Abhängigkeit von der Anregungsleistung  $P_{Exc}$ . Die Niederenergieflanke ist mit einem exponentiellen Abfall angepasst, dessen Aktivierungsenergie  $\gamma_0$  angegeben ist.

für die flachen Donatoren mit Bandausläufern (*Band- oder Urbach-tails*) vergleichbar, nur das es diskrete donatorische Zustände in diesen Bandausläufern gibt [Lev81]. Die tieferen akzeptorischen Zustände folgen dem Verlauf des Valenzbands. Der Intensitätsverlauf  $I(h\nu)$  lässt sich in eine Niederenergieflanke  $I_{NF}$  für  $h\nu < h\nu_{max}$  und eine Hochenergieflanke  $I_{HF}$  für  $h\nu \geq h\nu_{max}$  einteilen. Die Niederenergieflanke ist durch einen einfachen exponentiellen Abfall der Intensität  $I_{NF} \propto \exp(-(E_{Gap} - h\nu)/\gamma_0)$  (s. Gl. 2.58) beschreibbar [Kru99]. Dieser Abfall kann durch die Verteilung der Donatoren in den Bandausläufern des Leitungsbandes  $\rho(E) = \rho_0 \exp(-E/\gamma_0)$  erklärt werden (vgl. Kapitel 2.4). Die Breite dieser Bandausläufer beträgt je nach Anregungsleistung  $\gamma_0 = 15 - 19 \text{ meV}$ . Die Energie ( $\gamma_0$ ) liegt zwischen der mittleren Tiefe der Fluktuationen  $\gamma$  und der Defektenergie des Donators  $E_D$  ist. Die mittlere Tiefe der Fluktuationen  $\gamma$  ist proportional zur Anzahl der geladenen Donatoren:  $\gamma \propto \sqrt{N_D^+}$ .

Die Hochenergieflanke und das Maximum der Emission sind mit einer Gaussfunktion angepasst. Das Maximum verschiebt mit

$\beta = 12.2(\pm 0.5) \text{ meV/Dek.}$  zu höheren Energien. Diese hohe Blauverschiebung lässt sich nicht mehr über die Vergrößerung des Coulombterms in DAP-Übergängen erklären, der maximal  $7 \text{ meV}$  bei  $\text{CuInSe}_2$  beträgt. Im Falle fluktuierender Potenziale nimmt die Anzahl der geladenen Defekte mit der Generation von Ladungsträgern ab, da immer mehr Ladungsträger eingefangen werden. Dies führt zu einer Verringerung der mittleren Potenzieltiefe und damit zu einer höheren mittleren Übergangsenergie. Im Falle sehr hoher Anregungen kann das Spektrum eines nicht-kompensierten und schwachdotierten Systems beobachtet werden, da alle Störstellen durch den Einfang von photogenerierten Ladungsträgern neutral sind.

## Zusammenfassung

- Es können zwei DAP-Übergänge bei  $0.971 \text{ eV}$  (DA2) und  $0.991 \text{ eV}$  (DA1) identifiziert werden
- aus temperaturabhängigen PL-Messungen ergeben sich folgende Defektenergien:
  - zwei Akzeptoren  $E_{A1} = 42(\pm 5) \text{ meV}$  und  $E_{A2} = 56(\pm 22) \text{ meV}$
  - ein Donator  $E_D = 12 \pm (5) \text{ meV}$ .
- Cu-reiche Schichten werden vom DA2-Übergang dominiert
- nah-stöchiometrischen Schichten werden vom DA1 Übergang dominiert
- Cu-arme Proben sind durch Emissionen in fluktuierenden Potenzialen geprägt. Der DA1-Übergang verbreitert sich und verschiebt sich zu niedrigeren Energie, es tritt kein neuer Defekt auf.
- anhand dieser Daten können die Literaturangaben konsistent interpretiert werden

### 5.3.2.2 Defektkorrelierte Lumineszenz in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Im folgendem Abschnitt wird beschrieben, wie sich durch die Zugabe von Gallium die defekt-korrelierte Lumineszenz von CuInSe<sub>2</sub> ändert. Durch den Einbau von Ga in CuInSe<sub>2</sub> wird der Abstand zwischen Leitungs- und Valenzband größer von:  $E_{Gap}^{CIS} = 1.045eV$  zu  $E_{Gap}^{CGS} = 1.720eV$ . Nach Berechnungen von Wei et al. [Wei98b] und Messungen von Turcu et al. [Tur02a] verschiebt sich hauptsächlich das Leitungsband relativ zum Vakuumniveau (Kap. 4). Es stellt sich die Frage, welche Auswirkung dies auf die energetische Lage der intrinsischen Defekte in der verbotenen Zone hat.

Die Kompositionsabhängigkeit des PL-Spektrums der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten wurde in Abs. 5.2.2 gezeigt. Es konnte nachgewiesen werden, dass das Emissionsmaximum der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten sich mit zunehmenden Ga-Gehalt entsprechend der Bandlücke zu höheren Energien verschiebt. Die Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten lassen sich danach in drei Gruppen einteilen:

1. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten mit geringem Ga-Gehalt ( $GGI < 0.3$ ), die bei  $T_G = 500^\circ C$  hergestellt worden sind. Diese Schichten zeigen mehrere Emissionen im PL-Spektrum.
2. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten mit mittleren Ga-Gehalten ( $GGI \approx 0.3 - 0.7$ ), die bei  $T_G = 570^\circ C$  hergestellt worden sind. Diese Schichten zeigen eine breite Emission nahe der Bandkante.
3. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten mit hohem Ga-Gehalten ( $GGI > 0.7$ ), die bei  $T_G = 570^\circ C$  hergestellt worden sind. Das PL-Spektrum wird von der GaAs-Substrat Lumineszenz überlagert. Kathodolumineszenzmessung (CL) am Querschnitt der Probe ergeben, dass diese Schichten ein feinstrukturiertes Lumineszenzspektrum aufweisen.

Um den Ursprung der defektkorrelierten Lumineszenz zu bestimmen, sind anregungsleistungs- und temperaturabhängige PL-Messungen ( $PL(P_{Exc})$  bzw.  $PL(T)$ ) vorgenommen worden. Die CL-Messungen konnten nur in Abhängigkeit vom Elektronen-Strom  $I_{Exc}$  untersucht werden

( $CL(I_{Exc})$ ). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

In der Abbildung 5.17 sind beispielhaft für alle Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten  $PL(P_{Exc})$ - und  $PL(T)$ -Messungen bei Ga-Gehalten von  $GGI_{sur} = 0.08, 0.25$  und  $0.50$  dargestellt. Der angegebene Ga-Gehalt  $GGI_{sur}$  entspricht dem mittlerem Ga-Gehalt der ersten  $100nm$  unterhalb der Oberfläche. Dieser weicht, wie im Kapitel 4 gezeigt, bei  $T_G = 570^\circ C$  um bis zu  $\Delta GGI = 0.13$  vom integralen Ga-Gehalt der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schicht ab. Da mehr als 80% des eingestrahlt Lichts in den ersten  $100nm$  unterhalb der Oberfläche absorbiert werden ( $\alpha(h\nu = 2.5eV) > 1 \cdot 10^5 cm^{-1}$ ), ist nur dieser Bereich für die PL-Messungen entscheidend.

Die PL-Spektren der bei  $T_G = 500^\circ C$  abgeschiedenen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten (Abb. 5.17a + b) verhalten sich ähnlich wie die PL-Spektren der CuInSe<sub>2</sub>-Schichten (Abs. 5.3.2.1). Es werden zwei dominierende Emissionen beobachtet:

Eine exzitonische Emission, die im Abs. 5.3.1.2 analysiert wurde, sowie eine energetisch tiefere Lumineszenz.

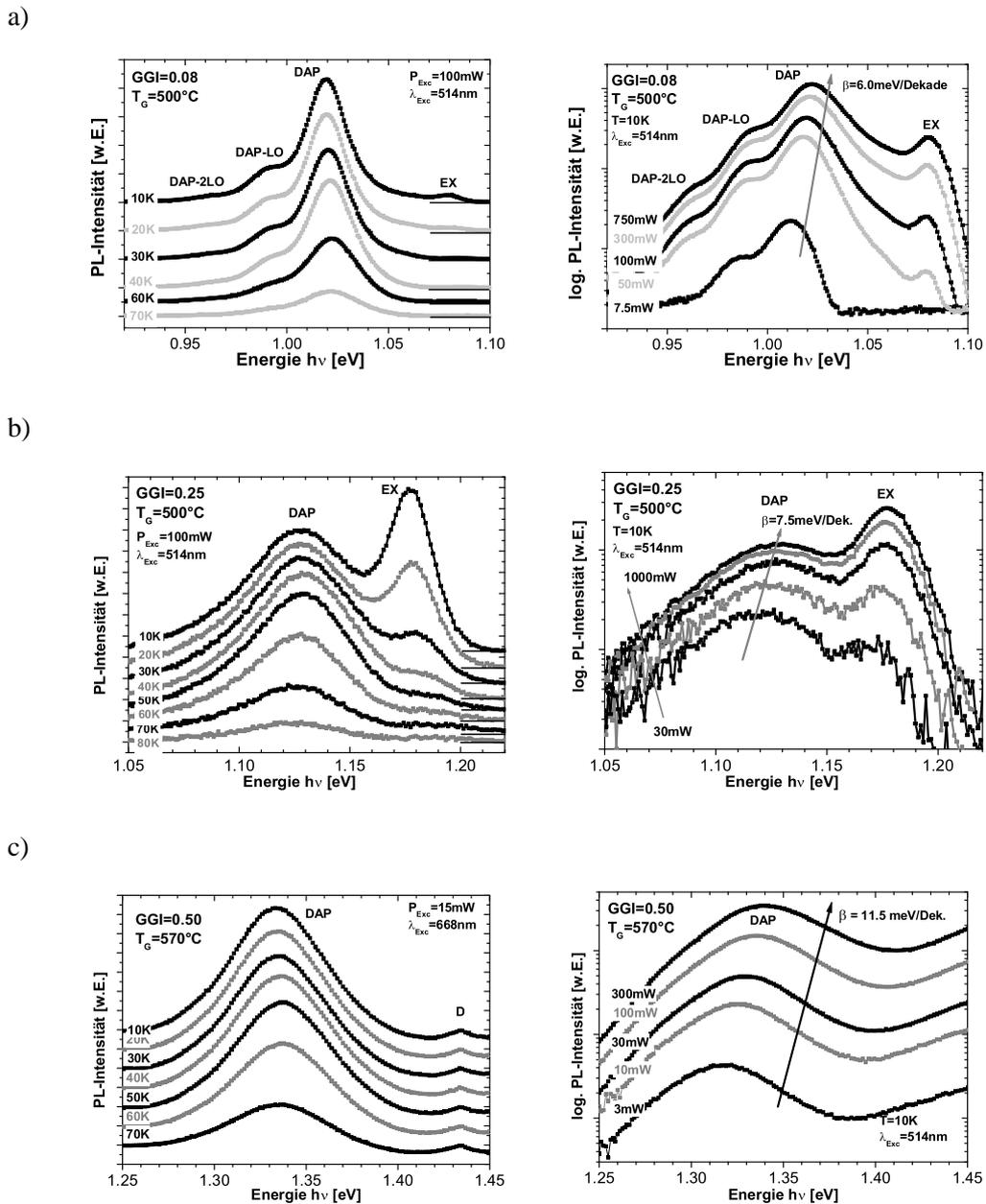
Die  $PL(P_{Exc})$ -Messungen ergeben eine Verschiebung des Maximums der tiefen Lumineszenz zu höheren Energien. Die Blauverschiebung beträgt  $\beta = 3 - 7 meV / Dek.$ . Die Intensität steigt dabei sublinear mit dem halben  $k$ -Wert der Exziton-Emission an:  $k_{DA} \approx 0.55 \approx \frac{1}{2} k_{EX}$ . Damit sind die Merkmale eines DAP-Übergangs erfüllt.

Die  $PL(T)$ -Messungen ergeben eine Aktivierungsenergie von  $E_{DA}^{Akt} = 40 - 50 meV$ , die der Defektenergie des tieferen Defektes zugeordnet wird. Unter der Annahme, dass es sich um wasserstoffartige Defekte handelt, wird der tiefe Defekt einem Akzeptor zu geordnet. Aus der Differenz zwischen der Defektenergie des Akzeptors und dem Emissionsmaximum kann die Defektenergie des Donators zu  $E_D \approx 10 - 20 meV$  abgeschätzt werden.

Bei  $T_G = 570^\circ C$  und Ga-Gehalten zwischen  $GGI_{sur} = 0.3 - 0.7$  ist nur noch eine breite Emission ( $w_{DA} \approx 50 meV$ ) zu beobachten. Die schwache mit D bezeichnete Emission im  $PL(T)$ -Spektrum in der Abbildung 5.17c wird nur mit langwelligem Laserlicht ( $\lambda = 668nm$ ) beobachtet und gehört zu einer tiefer in der Schicht liegenden Ga-reicheren Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Phase. Da keine genaue Aussage über die Position der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Phase und deren Komposition gemacht werden kann, wird

**Tabelle 5.5:** Für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten mit unterschiedlicher Bandlücke  $E_{Gap}$  sind die Parameter Emissionsmaximum  $h\nu_{DA}$ , Breite der Emission  $w_{DA}$ , Blauverschiebung  $\beta_{DA}$  und Anstieg der PL-Intensität  $k_{DA}$  aus  $PL(P_{Exc})$ -Messungen, sowie Aktivierungsenergie  $E_{Akt}$ , Differenz zwischen Bandlücke  $E_{Gap}$  und Emissionsmaximum  $\Delta E = E_{Gap} - h\nu_{DA}$  aus  $PL(T)$ -Messungen angegeben. Bei  $T_G = 570^\circ C$  wird zwischen oberflächennaher Komposition  $GGI_{sur}$  und integraler Komposition ( $GGI$ ) unterschieden. Die oberflächennahe Komposition ist aus: <sup>a</sup> Punkt-EDX-Messungen, <sup>b</sup> RSM Messungen, <sup>c</sup> dem Exziton bestimmt worden. Entsprechend sind  $E_{Gap}$  und  $\Delta E$  mit zwei Werten versehen. <sup>CL</sup> steht für Kathodolumineszenzmessungen, die in Abschnitt 5.3.2.4 besprochen werden. <sup>d</sup> Es gibt eine Emission aus tieferen Bereichen und eine aus dem oberflächennahen Bereich der Schicht

Nr.	$GGI_{sur}$	$GGI$	$E_{Gap}[eV]$	$h\nu_{DA}[eV]$	$w_{DA}[meV]$	$\beta_{DA}[meV/Dek.]$	$k_{DA}$	$E_{DA}^{Akt}[meV]$	$\Delta E[meV]$	$T_G[^\circ C]$
1	-	$0.08 \pm 0.02$	$1.088 \pm 0.004$	$1.019 \pm 0.02$	$20 \pm 2$	$6.0 \pm 0.7$	$0.65 \pm 0.05$	$49.1 \pm 11.8$	$69 \pm 6$	500
2	-	$0.19 \pm 0.02$	$1.150 \pm 0.004$	$1.081 \pm 0.02$	$28 \pm 2$	$3.5 \pm 0.3$	$0.54 \pm 0.04$	$41.8 \pm 6.6$	$69 \pm 6$	500
3	0.25	$0.27^a$	$1.186 \pm 0.011$	$1.125 \pm 0.002$	$45 \pm 2$	$7.5 \pm 0.7$	$0.44 \pm 0.03$	$45.1 \pm 2.2$	$61 \pm 11$	500
4	0.22	$0.33^a$	$1.168 \pm 0.011$	$1.107 \pm 0.002$	$55 \pm 2$	$11.0 \pm 0.6$	$0.95 \pm 0.02$	-	$61 \pm 11$	570
5	0.38	$0.50^b$	$1.266 \pm 0.025^{CL,d}$	$1.261 \pm 0.002$	$38 \pm 2$	$9.3 \pm 0.4$	$1.13 \pm 0.02$	$62.7 \pm 6.5$	$5 \pm 25$	570
6	0.50	$0.61^a$	$1.345 \pm 0.014$	$1.305 \pm 0.002$	$44 \pm 2$	$11.7 \pm 0.5$	$0.85 \pm 0.04$	$54.4 \pm 4.5$	$40 \pm 16$	570
7	0.61	$0.73^a$	$1.421 \pm 0.014$	$1.394 \pm 0.002$	$44 \pm 2$	$8.5 \pm 1.2$	$1.05 \pm 0.09$	-	$27 \pm 14$	570
8	0.72	$0.82^{CL}$	$1.501^{CL,d}$	$1.440 \pm 0.002$	$27 \pm 0.2$	$7.6 \pm 0.6$	$0.09 \pm 0.05$	-	61/59	570
9	-	$0.84^{CL}$	$1.600^c \pm 0.04$	$1.541 \pm 0.002$	$41 \pm 2$	$5.5 \pm 0.5$	$0.22 \pm 0.04$	-	59	570



**Abbildung 5.17:** Temperatur- und Anregungsleistungsabhängigkeit (linke bzw. rechte Spalte) des PL-Spektrums verschiedener  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit unterschiedlichem Ga-Gehalt  $GGI_{sur}$  a) 0.08, b) 0.25, c) 0.50.

diese Emission nicht weiter berücksichtigt. Das Emissionsmaximum befindet sich näher an der Bandlücke ( $\Delta E = 40 - 60 \text{ meV}$ ), als bei den vorher betrachteten Schichten und zeigt eine große Blauverschiebung mit zunehmender Anregungsleistung  $P_{Exc}$  ( $\beta > 10 \text{ meV/Dek.}$ ). Die Intensität der Emission steigt mit  $P_{Exc}$  deutlich stärker an, als bei den ' $T_G = 500^\circ\text{C}$ -Proben' ( $k \approx 1$ ). Diese Beobachtungen deuten auf DAP-

Übergänge in fluktuierenden Potenzialen. Gegen diese Zuordnung sprechen der symmetrische Emissionsverlauf, der hohe  $k$ -Wert und eine leichte Blauverschiebung mit zunehmender Temperatur. Die  $PL(T)$ -Messungen ergeben zudem eine Aktivierungsenergie ( $E_{DA}^{Akt} = 63(\pm 7) \text{ meV}$ ), die eine größere Bandlücke als die aus dem Ga-Gehalt berechnete vermuten lässt.

Die  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit Ga-Gehalten

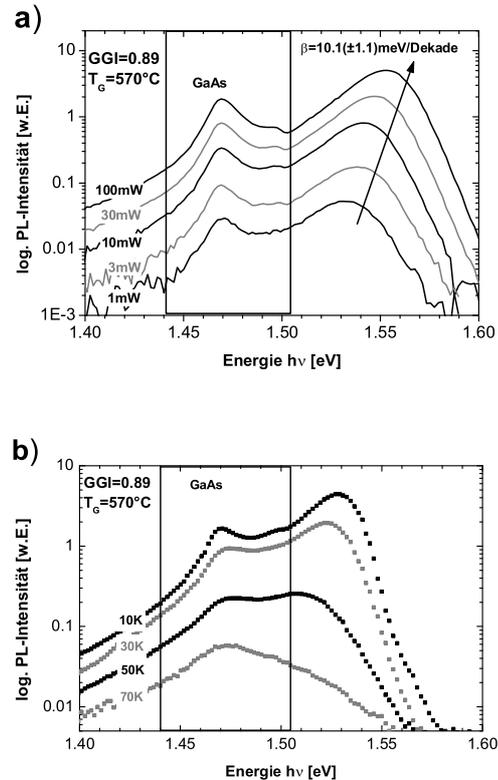
größer als  $GGI > 0.7$  und der Einfluss des Ga-Gradienten in den bei  $T_G = 570^\circ\text{C}$  abgeschiedenen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten werden mittels CL-Messungen am Probenquerschnitt im Abs. 5.3.2.4 untersucht.

Zunächst wird das PL-Spektrum Cu-arm präparierter  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten diskutiert.

### 5.3.2.3 Einschub: Photolumineszenz Cu-arm präparierter $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten

In Abbildung 5.18 sind  $PL(T)$ - und  $PL(P_{Exc})$ -Spektren einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht dargestellt, die Cu-arm ( $[Cu]/([Ga] + [In]) = 0.93$ ) präpariert worden ist und einen Ga-Gehalt von  $GGI = 0.89$  aufweist. Bei  $1.548(\pm 0.002)\text{eV}$  wird ein Emissionsmaximum beobachtet, das der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht zugeordnet wird. Die Emission zeigt einen asymmetrischen zu niedrigen Energien verbreiterten Verlauf, der auf DAP-Übergänge in fluktuierenden Potenzialen hinweist. Die Emission bei  $1.469 \pm (0.002)\text{eV}$  gehört zu dem zink-dotierten GaAs-Substrat (Abb. 5.18).

Die anregungsleistungsabhängigen  $PL(P_{Exc})$ -Messung (Abb. 5.18c) führen zu einer Blauverschiebung der Schichtlumineszenz von  $\beta = 10.1(\pm 1.1)\text{meV/Dek.}$  und einem Intensitätsanstieg mit einem Exponenten  $k = 0.90(\pm 0.06)$ . Im Temperaturbereich zwischen 10K und 50K (Abb. 5.18a) kommt es zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums um  $12\text{meV}$ . Daraus folgt, dass es sich bei der beobachteten Emission tatsächlich um DAP-Übergänge in fluktuierenden Potenzialen handelt. Aus dem Abfall der Lumineszenz zu niedrigeren Energien kann mit Gleichung 2.58 die untere Grenze der mittleren Potenzialtiefe  $\gamma_0$  abgeschätzt  $\gamma_0 = 20(\pm 0.7)\text{meV}$  werden. Damit zeigen auch die PL-Spektren der Cu-arm präparierten  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten Ähnlichkeiten zu  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$ .



**Abbildung 5.18:** PL-Spektrum einer Cu-armen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht mit  $GGI = 0.89$  in Abhängigkeit von der Anregungsleistung  $P_{Exc}$  (a) und der Temperatur (b).

### 5.3.2.4 Kathodolumineszenz - Tiefenprofil der $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten

Die Aufnahme von Kathodolumineszenzspektren an  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Querschnitten parallel zum GaAs hat zwei Ziele:

1. Trennung der Schicht- und Substrat-Lumineszenz
2. Bestimmung eines Lumineszenz-Tiefenprofils

Für die Untersuchungen sind  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten ausgewählt worden, bei denen ein das PL-Spektrum von der GaAs-Substrat-Lumineszenz ( $GGI \approx 0.8$ ) dominiert ist, zum anderen ein hoher Ga-Gradient in der Schicht vorhanden ist.

Die Proben sind dazu im UHV<sup>3</sup> gespalten und in ein Elektronen-Mikroskop mit Probenkühlung

<sup>3</sup>UHV- Ultra-Hoch-Vakuum  $p < 10^{-9}\text{mbar}$

und Spektrometer zur Detektion der Kathodolumineszenz eingeschleust worden. Mit dem Elektronenstrahl werden Ladungsträger in der Probe erzeugt, die strahlend rekombinieren (Kathodolumineszenz). Die laterale Auflösung der CL-Messung hängt vom durch den Elektronenstrahl angeregten Volumen ab. Nach Gleichung 2.13 ist der Durchmesser des angeregten Volumens von der Energie der Elektronen abhängig. Bei einer Elektronenenergie von  $2 - 3\text{keV}$  erzielt man eine laterale Auflösung von  $30 - 50\text{nm}$ . Das heißt, dass in den untersuchten  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mit einer Schichtdicke von  $300 - 400\text{nm}$  8-12 räumlich unabhängige Spektren aufgenommen werden können. Aus diesen Einzelmessungen setzt sich das Kathodolumineszenz-Tiefenprofil einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht zusammen. Neben den Tiefenprofilmessungen mit einem Elektronen-Strom von  $I_{Exc} = 1\text{nA}$ , sind an einer Position auf dem Querschnitt CL-Spektren in Abhängigkeit von der Anregungsleistung aufgenommen worden. Die CL-Messungen sind von M. Romero am NREL<sup>4</sup> vorgenommen worden.

In den Abbildungen 5.19a-c sind die CL-Spektren dreier  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mit einem Ga-Gehalt von a)  $GGI_{sur} = 0.38$ , b)  $0.72$ , c)  $0.84$  über der jeweiligen Schichtdicke aufgetragen. Die farbige Codierung gibt den Logarithmus der CL-Intensität wieder. Durch die Messung parallel zum Substrat ist die Lumineszenz der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht von der GaAs-Lumineszenz trennbar, im Gegensatz zu den senkrecht zum Substrat gemessenen PL-Spektren.

In Abbildung 5.20 sind die zu den Schichten gehörigen HR-XR-Diffraktogramme dargestellt. Aus diesen Diffraktogrammen kann man den Konzentrationsbereich, in dem der Ga-Anteil in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht variiert, und die kristalline Qualität der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten ablesen. Breite Reflexe sind ein Zeichen für eine geringe kristalline Ordnung. Die Asymmetrie entsteht durch einen variierenden Ga-Gehalt (vgl. Kap. 4). Alle Schichten zeigen eine zusätzliche  $\text{CuGaSe}_2$ -Phase. Obwohl auch die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht mit  $GGI = 0.84$  eine asymmetrische Verbreiterung zu höheren Winkeln und eine  $\text{CuGaSe}_2$ -Phase zeigt, entspricht der aus der XRD-Messung bestimmte Ga-Gehalt  $GGI_{XRD} = 0.84$  dem integral

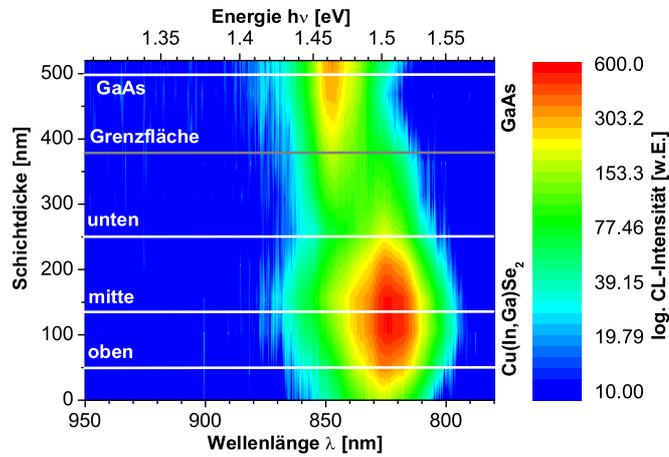
mit EDX gemessen  $GGI = 0.84$ . Diese Schicht besteht folglich nur aus zwei Teil-Schichten: einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht mit  $GGI = 0.84$  und einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht.

Folgende Beobachtungen können an den CL-Tiefenprofilen gemacht werden:

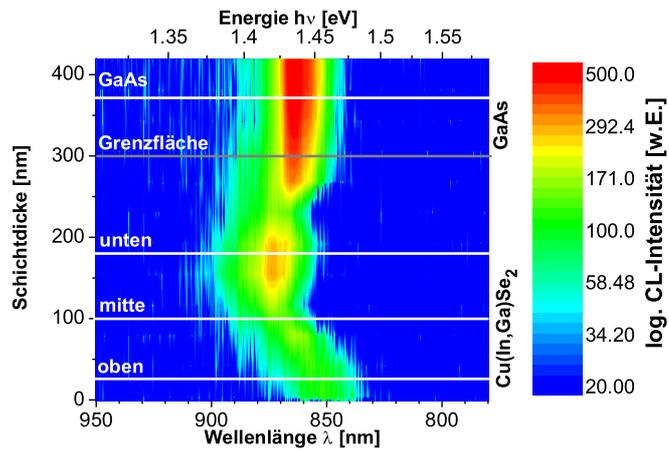
- a Die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht mit  $GGI_{sur} = 0.84$  leuchtet über einen weiten Bereich des Querschnitts mit gleichbleibend hoher Intensität. An der Oberfläche und nahe der Grenze zum GaAs-Substrat nimmt die Intensität ab. Es kann keine Lumineszenz der  $\text{CuGaSe}_2$ -Zwischenschicht beobachtet werden. Die Abnahme der Intensität an der Grenz- bzw. Oberfläche ist auf die höhere Rekombination durch Grenz- bzw. Oberflächenzustände zurückzuführen. Das HR-XR-Diffraktogramm (Abb. 5.20) zeigt deutlich schmalere Reflexe als für die beiden anderen Schichten, was auf eine bessere kristalline Qualität schließen lässt. Dies wird auch durch das Auftreten von Exzitonen bei hoher Anregungsleistung bestätigt (Abs. 5.3.2.4). Es gibt keinen Unterschied zwischen der Bandlücke, die aus dem integral gemessenen  $GGI$  bzw. aus den HR-XRD-Messungen bestimmten Ga-Gehalt berechnet worden ist, und der aus der exzitonen Lumineszenz bestimmten Bandlücke ( $E_{Gap} \approx 1.590(\pm 0.005)\text{eV}$ ).
- b Die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht mit einem integralen Ga-Gehalt  $GGI = 0.82$  luminesziert hauptsächlich in der Schichtmitte, was dort eine höhere Kristallqualität vermuten lässt. Unterhalb der Oberfläche, in einem Bereich mit  $GGI_{sur} = 0.72$  entsprechend einer Bandlücke von  $E_{Gap} = 1.50(\pm 0.01)\text{eV}$ , verschiebt sich das Emissionsmaximum um  $30\text{meV}$  zu höheren Energien und liegt damit im Bereich der Bandlücke. Dies kann von einer Oberflächenphase mit höherer Bandlücke, als die des stöchiometrischen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  verursacht sein, wie sie von Romero et al. [Rom03] und Turcu et al. [Tur02b] vorgeschlagen wird. Diese Verschiebung erklärt auch, warum das Maximum des CL- und PL-Spektrums dieser Probe mit der Lage der Bandlücke zusammenfällt (Tab. 5.5 (S. 77)). Zur GaAs-

<sup>4</sup>manuel.romero@nrel.gov

a)  $GGI_{sur} = 0.84$   $GGI = 0.84$   $T_G = 570^\circ\text{C}$



b)  $GGI_{sur} = 0.72$   $GGI = 0.82$   $T_G = 570^\circ\text{C}$



c)  $GGI_{sur} = 0.38$   $GGI = 0.50$   $T_G = 570^\circ\text{C}$

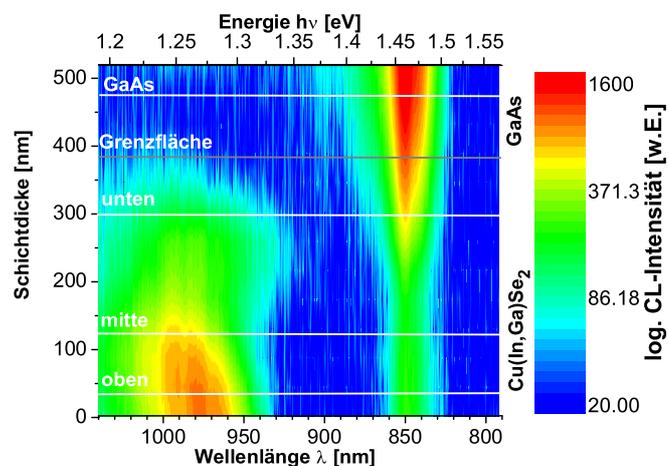
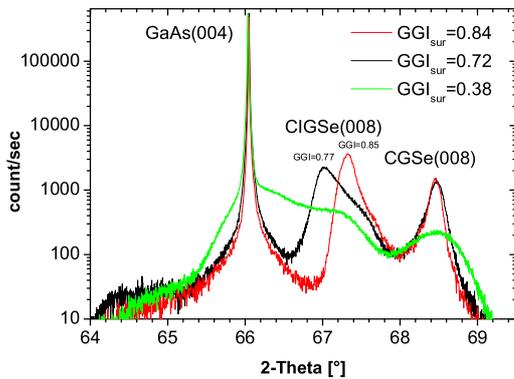


Abbildung 5.19: ]

CL-Spektren an verschiedenen Positionen auf dem Querschnitt der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -GaAs-Schichten mit unterschiedlichen  $GGI_{sur}$ : a) 0.84, b) 0.72 und c) 0.38. Die Intensität ist logarithmisch skaliert und farblich codiert dargestellt. Die Schichtdicke wird von der Oberfläche der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht an gezählt. Die graue Linie gibt die Grenze zum GaAs-Substrat an, die weißen Linien markieren die Positionen der in den Abbildungen 5.21, 5.23 und 5.25 dargestellten Einzelspektren.



**Abbildung 5.20:** HR-XR-Diffraktogramme der in Abb. 5.19 abgebildeten  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten.

Grenzfläche hin nimmt die Intensität ab, es kommt allerdings zu keiner Verschiebung des Emissionsmaximums, wie aufgrund des Ga-Gradienten zu erwarten wäre. Lumineszenz aus der  $\text{CuGaSe}_2$ -Zwischenschicht wird ebenfalls nicht beobachtet. Die Abnahme der Intensität und das Fehlen der  $\text{CuGaSe}_2$ -Lumineszenz ist durch nicht-strahlende Rekombination aufgrund struktureller Defekte zu erklären. Substrat-Lumineszenz wird nur im grenzflächennahen Bereich beobachtet.

- c** Die  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht mit einem integralen Ga-Gehalt von  $GGI = 0.50$  leuchtet vor allem in den ersten  $120\text{nm}$  unterhalb der Oberfläche. Der Ga-Gehalt in diesem Bereich beträgt nach EDX-Tiefenprofil-Messungen  $GGI_{sur} = 0.38$  (vgl. Abs. 4.2). Das Emissionsmaximum der Schicht liegt bei  $h\nu_{max} \approx 1.27\text{eV}$  und fällt mit der Bandlücke  $E_{Gap} = 1.266\text{eV}$  zusammen. Zum GaAs hin nimmt die Intensität um einen Faktor 5-10 ab, also in dem Bereich, der einen starken Ga-Gradienten aufweist. Diese Abnahme kann durch vermehrte nicht-strahlende Rekombination erklärt werden, die durch eine höhere Dichte an strukturellen Defekten aufgrund des sich ändernden Ga-Gehaltes zu erklären ist. Die  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht, die an der Grenzfläche zum GaAs auftritt, emittiert ebenfalls nicht das erwartete Lumineszenzspektrum. Auch hier kann man davon ausgehen, dass strukturelle Defekte die strahlende Rekombination beeinträchtigen. Direkt

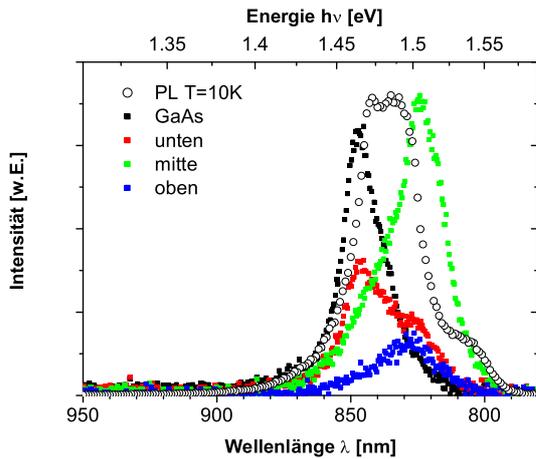
unterhalb der Oberfläche ( $50\text{nm}$ ) kommt es zu einer Blauverschiebung des Emissionsmaximums um  $20\text{meV}$ . Die Blauverschiebung kann wieder durch eine Oberflächen-Phase begründet werden, die eine größere Bandlücke als das stöchiometrische  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  mit einem Ga-Gehalt von  $GGI_{sur} = 0.38$  aufweist. Neben der Schicht-Lumineszenz wird GaAs-Substrat-Lumineszenz ( $h\nu = 1.47\text{eV}$ ) über den gesamten Querschnitt beobachtet. Diese Lumineszenz kann nur durch Ladungsträgerdiffusion erklärt werden, da die Energie des CL-Lichts ( $h\nu \approx 1.3\text{eV}$ ) kleiner ist als die Bandlücke des GaAs ( $E_{Gap}^{GaAs} \approx 1.51\text{eV}$ ).

Diese Untersuchungen zeigen, dass eine Verschiebung des Emissionsmaximums mit der Schichtdicke zu höheren Energien, wie sie aufgrund des höheren Ga-Gehalts zu erwarten ist, nicht erfolgt. D.h. der mit Punkt-EDX-Messungen bestimmte Ga-Gradient (vgl. Kap. 4.2), der  $100 - 150\text{nm}$  unterhalb der Oberfläche beginnt, hat auf die Lage der Emissionen keine Auswirkung. Der Ga-Gradient bewirkt stattdessen eine höhere nicht-strahlende Rekombination. Bei einigen Schichten ist eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums im oberflächennahen Bereich zu erkennen. Die einphasige  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht ( $GGI = 0.84$ ) zeigt eine über den gesamten Querschnitt homogene Lumineszenz. Dies bestätigt die bessere Kristallqualität und das einphasige Wachstum der  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht, wie es anhand der HR-XR-Diffraktogramme zu erkennen ist. Die dünne  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht an der Grenzfläche trägt bei allen Schichten nicht zum Lumineszenzspektrum bei.

### 5.3.2.5 Vergleich zwischen CL- und PL-Messungen

Um die Relevanz der CL-Messungen zu überprüfen werden in diesem Abschnitt die PL- und CL-Spektren miteinander verglichen. Dazu werden CL-Spektren an verschiedenen Positionen des Querschnitts betrachtet und dem PL-Spektrum gegenüber gestellt. Die Intensität der PL-Spektren ist dahingehend skaliert, dass sie mit der CL-Intensität vergleichbar wird. Zudem werden leistungsabhängige CL( $I_{exc}$ ) untersucht, um Aussagen über die Art der beobachteten Übergänge vorzunehmen.

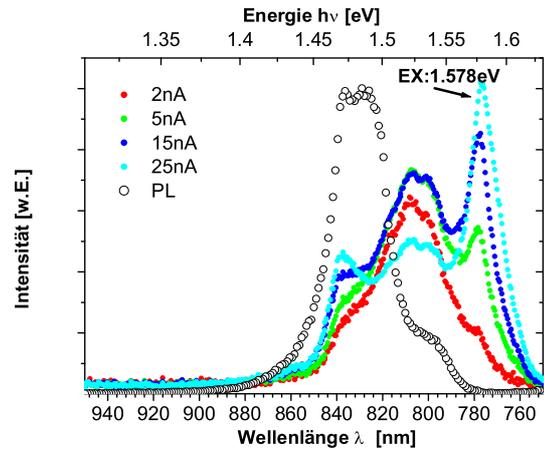
Die Schicht in Abbildung 5.21 mit einem integralen Ga-Gehalt von  $GGI = 0.84$  zeigt einen deutlichen Übergang von der Schichtlumineszenz bei  $1.523\text{eV}$  im mittleren Bereich der Schicht (Abb. 5.21, grüne Linie) zur reinen Substratlumineszenz bei  $1.469\text{eV}$  (schwarze Linie). Das



**Abbildung 5.21:** CL-Spektren an verschiedenen Positionen am Querschnitt einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht mit  $GGI = 0.84$  im Vergleich mit einer PL-Messung (offene schwarze Kreise). Die Positionen sind im CL-Tiefenprofil (Abb. 5.19a) angegeben. Die PL-Intensität ist so skaliert, dass sie mit den CL-Messungen vergleichbar ist.

PL-Spektrum (offene schwarze Kreise) setzt sich aus den CL-Spektren in den Abbildungen 5.21 und 5.22 zusammen. Dies kann auf Inhomogenitäten im  $nm$ -Bereich zurückgeführt werden, denn die PL integriert auch lateral über eine Fläche mit einem Durchmesser von  $100\mu\text{m}$ . Die niederenergetische Emission bei  $h\nu = 1.485\text{eV}$  entspricht der Schicht-Lumineszenz aus der Abbildungen 5.21 mitte bei  $h\nu = 1.505\text{eV}$ . Die Differenz von fast  $20\text{meV}$  kann an den nicht vergleichbaren Anregungsleistungen liegen. Die energetische Position zur Bandkante lässt im Vergleich mit den  $\text{CuGaSe}_2$ -Messungen von Bauknecht et al. [Bau99] auf den DA2-Übergang schließen. Die hochenergetische Schulter im PL-Spektrum der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht entspricht der  $1.522\text{eV}$  Emission in der Abbildung 5.22. Diese Emission lässt sich dem DA1 Übergang zuordnen (s.u.).

Mit ansteigender Anregungsleistung (Abb. 5.22) bildet sich ein feinstrukturiertes CL-Spektrum aus.



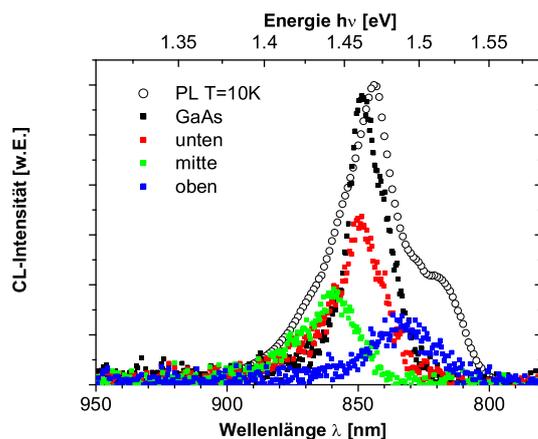
**Abbildung 5.22:** CL-Spektren in Abhängigkeit der Anregungsleistung  $I_{Exc} = 2 - 25\text{nA}$  einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht mit  $GGI = 0.84$  im Vergleich mit der PL-Messung (schwarze Kreise). Die PL-Intensität ist so skaliert, dass sie mit den CL-Messungen vergleichbar ist.

Zusätzlich zu der beschriebenen Emission bei  $1.505\text{eV}$  und  $1.522\text{eV}$  tritt bei einer Anregungsleistung von  $I_{Exc} = 2\text{nA}$  eine Lumineszenz bei  $1.578\text{eV}$  auf. Die Intensität dieser Emission steigt nach Gl. 2.31 mit  $k = 0.55$  an, während die niederenergetischen Emissionen mit  $k = 0.22$  anwachsen. Die Emission bei  $1.578\text{eV}$  wird selbst bei hoher Anregungsleistung nicht im PL-Spektrum gesehen. Die  $1.522\text{eV}$  Emission zeigt eine Blauverschiebung von  $\beta = 3 - 4\text{meV/Dek.}$ . Die  $1.578\text{eV}$  Emission verändert ihre Lage nicht mit der Anregungsleistung. Damit hat die  $1.578\text{eV}$  Emission die charakteristischen Merkmale einer durch Exzitonen bedingten Lumineszenz (EX). Aus der energetischen Lage von EX kann unter Annahme einer Exzitonbindungsenergie von  $E_{FX} = 12\text{meV}$  die Bandlücke zu  $E_{Gap} = 1.59\text{eV}$  bestimmt werden. Diese Bandlücke entspricht der bei einem Ga-Gehalt  $GGI = 0.84$  erwarteten.

Die niederenergetische Emission entsteht durch defektkorrelierte Übergänge. Da das Emissionsmaximum mit zunehmender Anregungsleistung sich zu höheren Energie verschiebt, ist von DAP-Übergängen auszugehen. Aufgrund der fehlenden temperaturabhängigen Messungen ist eine Bestimmung der Defektenergien nicht möglich. Es ergibt sich eine obere Grenze für die Defektener-

gie eines Akzeptors aus der Differenz zwischen der Bandlücke und dem Emissionsmaximum von  $E_A = 68\text{meV}$ .

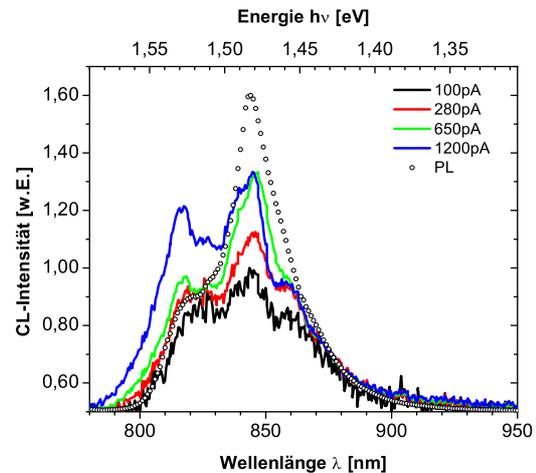
In der Abbildung 5.23 ist das CL-Spektrum der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schicht mit  $GGI=0.82$  an verschiedenen Positionen dargestellt. Man erkennt, dass das PL-Spektrum (schwarze offene Kreise) nicht vollständig von den CL-Spektren reproduziert wird.



**Abbildung 5.23:** CL-Spektren einer Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schicht mit  $GGI = 0.84$  an verschiedenen Positionen des Querschnitts im Vergleich mit einer PL-Messung (schwarze Kreise). Die Positionen sind im CL-Tiefenprofil (Abb. 5.19b) angegeben. Die PL-Intensität ist so skaliert, dass sie mit den CL-Messungen vergleichbar ist.

Besonders auffällig ist die fehlende hochenergetische Schulter in den CL-Spektren. Diese Emission tritt nur in anregungsleistungsabhängigen  $CL(I_{Exc})$ -Spektren (s. Abb. 5.24) auf. Die  $CL(I_{Exc})$ -Spektren in Abbildung 5.24 sind an einer anderen Position als in Abb. 5.23 bzw. 5.19b aufgenommen worden. Der Unterschied zwischen den CL-Spektren ist durch Inhomogenität der Schicht im  $nm$ -Bereich verursacht. Diese Unterschiede können in den PL-Messungen mit einer lateralen Ortsauflösung von ca.  $100\mu\text{m}$  nicht detektiert werden.

Bei hohen Anregungsleistung ( $I_{Exc} > 280\text{pA}$ ) sieht man eine weitere Emission bei  $1.538\text{eV}$ , die der eben diskutierten Schulter im PL-Spektrum entspricht. Die Intensität dieser Lumineszenz steigt mit zunehmender Anregungsleistung schneller als die Intensität der Substrat- und tieferen Schicht-Lumineszenz an. Dies ist ein Hinweis auf die Bil-



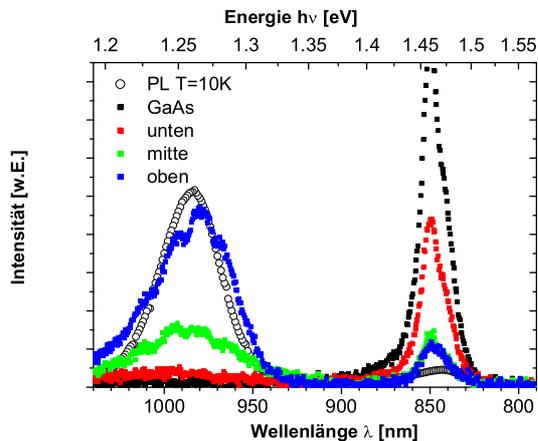
**Abbildung 5.24:** CL-Spektren einer Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schicht mit  $GGI = 0.84$  in Abhängigkeit der Anregungsleistung im Vergleich mit der PL-Messung (schwarze Kreise). Die PL-Intensität ist so skaliert, dass sie mit den CL-Messungen vergleichbar ist.

dung von Exzitonen, deren strahlende Rekombination beobachtet wird. Die tiefere Lumineszenz ist dementsprechend defektkorreliert. Aus der Lage des Exzitons wird eine Bandlücke von  $E_{Gap} \approx 1.55\text{eV}$  abgeschätzt entsprechend einem Ga-Gehalt von  $GGI = 0.79$ .

Abschließend wird die Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schicht mit einem integralen Ge-Gehalt von  $GGI = 0.50$  betrachtet. Bei dieser Schicht ist zwar auch in der PL eine Trennung von Schicht- und Substratlumineszenz möglich, doch stellte sich die Frage, ob der Ga-Gradient in der Schicht sich auf den Verlauf der Lumineszenz auswirkt. Wie man in Abbildung 5.25 erkennen kann, wird keine Verschiebung des Lumineszenzmaximums zwischen der Schichtmitte (mitte, grüne Linie) und (unten, rote Linie) detektiert. An der Oberfläche hingegen wird eine Verschiebung um  $20\text{meV}$  zu höheren Energien beobachtet. Diese Blauverschiebung des Maximums ist, wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, auf eine Oberflächen-Phase zurückzuführen, die eine größere Bandlücke hat.

## Zusammenfassung

- Die Schicht- und Substrat-Lumineszenzen sind durch CL-Messung am Probenquerschnitt



**Abbildung 5.25:** CL-Spektren an verschiedenen Positionen in einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schicht mit  $\text{GGI} = 0.50$  im Vergleich mit einer PL-Messung (schwarze Kreise). Die PL-Intensität ist so skaliert, dass sie zu den CL-Messungen passt.

trennbar.

- Das PL-Spektrum entspricht dem über die Schichtdicke integrierten CL-Spektrum.
- Der Bereich des Ga-Gradienten und die  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht tragen nicht zur Lumineszenz bei. Es ist also gerechtfertigt, die PL-Spektren nur in Abhängigkeit des oberflächennahen Ga-Gehalts  $\text{GGI}_{\text{sur}}$  zu diskutieren
- Bei hohen Anregungsleistungen kann in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mit  $\text{GGI}_{\text{sur}} \geq 0.7$  exzitonische Lumineszenz beobachtet werden.

### 5.3.2.6 Defekte in $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt

Entsprechend der eingangs beschriebenen Einteilung können folgende Schlussfolgerungen aus den Messungen gezogen werden.

#### 1. $\text{T}_G = 500^\circ\text{C}$ , $\text{GGI}_{\text{sur}} < 0.3$ :

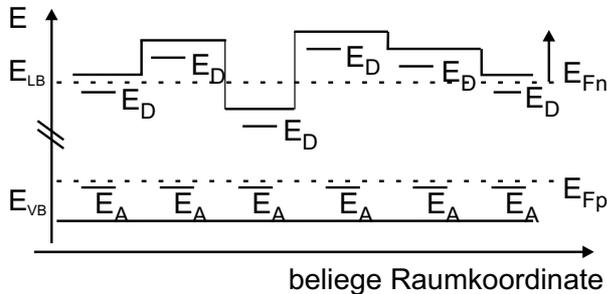
Das temperatur- und leistungsabhängige Verhalten dieser  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten ähnelt dem der  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten. Bei den Cu-reich präparierten Proben wird exzitonische Lumineszenz beobachtet (vgl. Abs. 5.3.1.2). Die energetisch tiefere Lumineszenz verschiebt

sich mit  $\beta_{DA} = 3.5 - 7.5 \text{ meV/Dek.}$  mit zunehmender Anregungsleistung  $P_{\text{exc}}$  zu höheren Energien. Dabei steigt die Intensität der Emission sublinear mit  $k_{DA} = 0.44 - 0.65$  an. Der  $k_{DA}$ -Wert entspricht der Hälfte des  $k_{EX}$ -Wertes der exzitonischen Lumineszenz. Damit kann die Emission einem DAP-Übergang zugeordnet werden. In den PL(T)-Messung kann kein Übergang zum FB-Übergang beobachtet werden. Die aus der Abnahme der Intensität gewonnene Aktivierungsenergie  $E_{DA}^{\text{Akt}}$  wird entsprechend der Analyse beim  $\text{CuInSe}_2$ , einem Akzeptor zugeordnet. Die Defektenergie nimmt mit zunehmenden Ga-Gehalt zu (Abb. 5.27 oben). Aus der Differenz zwischen Bandlücke  $E_{\text{Gap}}$  und  $E_{DA}^{\text{Akt}}$  ergibt sich die Defektenergie des Donators zu  $E_D \approx 10 - 20 \text{ meV}$  von.

#### 2. $\text{T}_G = 570^\circ\text{C}$ , $\text{GGI}_{\text{sur}} = 0.3 - 0.7$ :

Diese  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten werden von einer breiten symmetrischen Emission dominiert (Abb. 5.27 unten). Die Differenz zwischen der energetischen Position des Emissionsmaximums und der jeweiligen Bandlücke ist kleiner als bei den anderen Ga-Gehalten. Dies kann durch eine Oberflächen-Phase mit größerer Bandlücke verursacht sein [Rom03, Tur02b]. In CL-Messung wird eine Verschiebung des Emissionsmaximums um  $20 - 30 \text{ meV}$  zu höheren Energien beobachtet. Mit zunehmender Anregungsleistung verschiebt sich das Maximum mit  $\beta_{DA} > 10 \text{ meV/Dek.}$  zu höheren Energien. Mit zunehmender Temperatur erfolgt ebenfalls eine leichte Blauverschiebung des Emissionsmaximums. Fluktuierende Potenziale, die bei Cu-arm präparierten  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten auftreten, scheiden als Erklärung der großen Blauverschiebung mit steigender Anregungsleistung aus, denn das Emissionsprofil müsste dann asymmetrisch zu niedrigen Energien verbreitert sein und das Maximum würde mit zunehmender Temperatur eine Rotverschiebung erfahren. Die beobachtete Verbreiterung kann durch die höhere statistische Unordnung zwischen Indium und Gallium erklärt bei mittleren Ga-Gehalten erklärt werden. Die Unordnung führt zu lokalen Unterschieden in der Bandlücke. Dies drückt sich auch im größeren Fehler

des Ga-Gehalts in den Punkt-EDX-Messungen aus. In Abbildung 5.26 ist ein Modell dieser Bandlückenverteilung skizziert. Mit zu-



**Abbildung 5.26:** Modell zur Bandkantenverbreiterung in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  bei mittleren Ga-Gehalten ( $GGI = 0.3 - 0.75$ ). Mit zunehmender Anregungsleistung verschiebt sich das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen  $E_{Fn}$  zu höheren Energien, während das der Löcher  $E_{Fp}$  konstant bleibt.

nehmender Anregungsleistung verschiebt sich das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen  $E_{Fn}$  zu höheren Energien. Dadurch werden mehr donatorische Zustände besetzt, die an höhere Bandlücken gebunden sind. Dies führt zu einer hohen Blauverschiebung und einer stark anwachsenden Intensität. Die Aktivierungsenergie, die aus den  $PL(T)$ -Messungen gewonnen wird, entspricht wieder der Defektenergie eines beteiligten Defektes. Da die Defekte den Bändern folgen, sind die Defektenergien nicht von den verschiedenen Bandlücken abhängig. Die beobachtete Emission kann als DAP-Übergang in einem System mit statistisch verteilten Bandlücken betrachtet werden. Die energetische Breite der Verteilung spiegelt sich in der Breite der Emission wieder. Die aus dem Ga-Gehalt berechnete Bandlücke muss als Mittelwert der Verteilung angesehen werden.

### 3. $T_G = 570^\circ\text{C}$ , $GGI_{\text{sur}} > 0.7$ :

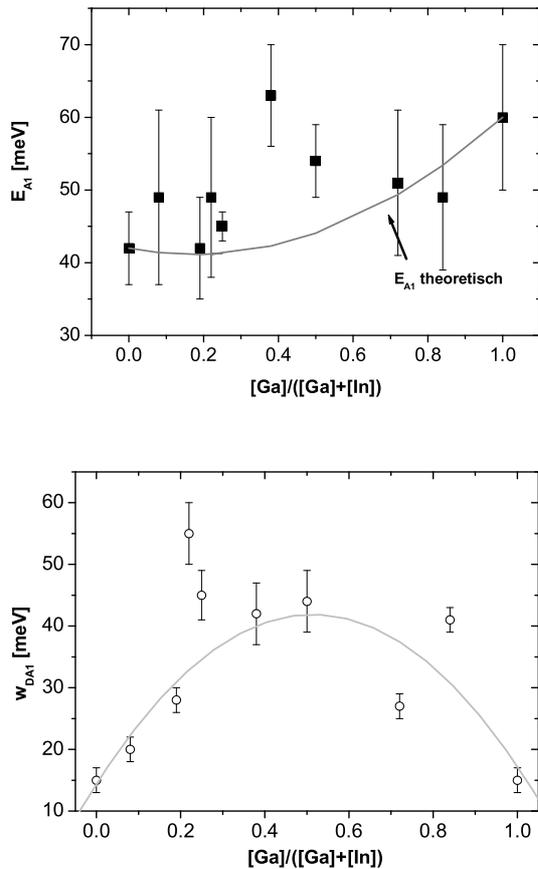
Bei diesen Schichten ist nur ein geringer Ga-Gradient zu beobachten. Der Großteil der Schicht besteht aus einer einphasigen  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht, deren Ga-Gehalt an der Oberfläche  $GGI_{\text{sur}}$  dem integralen Ga-Gehalt entspricht. In den CL-Messungen kann ein feinstrukturiertes Lumineszenzspektrum beobachtet werden, das bei Hochanregung exzitatorische Lumineszenz zeigt. Die bei niedrigen

Anregungsleistungen dominierende Emission weist eine Blauverschiebung mit zunehmender Anregungsleistung auf. Die Intensität wächst dabei nur halb so schnell, wie die der exzitatorischen Lumineszenz. Damit hat auch diese Emission DAP-Charakter.

Die beobachteten Defektenergie können im Rahmen des Effektive-Masse-Modells betrachtet werden. In der Abbildung 5.27 oben sind die bestimmten Defektenergien über dem Ga-Gehalt dargestellt. Die graue Kurve gibt die aus der Defektenergie des A1-Akzeptors in  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  berechnete Defektenergie für beliebige Ga-Gehalte wieder. Man erkennt, dass die vorliegenden Daten mit diesem Modell verträglich sind. Die Halbwertsbreiten der Emission (Abb. 5.27 unten) nehmen entsprechend der wachsenden Unordnung zwischen In und Ga bei mittleren Ga-Gehalten zu.

## Zusammenfassung

- Für  $[Ga]/([Ga] + [In]) < 0.3$  bzw.  $[Ga]/([Ga] + [In]) > 0.7$  treten schmale Emissionsbanden ( $w \leq 30\text{meV}$ ) auf.
- Die Emissionsbanden lassen sich mit DAP-Übergängen erklären, die aus dem DA1 Übergang in  $\text{CuInSe}_2$  bzw.  $\text{CuGaSe}_2$  hervorgehen.
- Die Defektenergien können nach dem Effektive-Masse-Modell aus dem Ga-Gehalt bestimmt werden.
- Für mittlere Ga-Gehalte ( $[Ga]/([Ga] + [In]) \approx 0.3 - 0.7$ ) erhält man bei Cu-reicher Präparation breite Emissionen ( $w \approx 50\text{meV}$ ). Die Bandkante ist stark verbreitert, so dass die Emissionen statistisch um einen Mittelwert schwanken.
- Cu-arm präparierte  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten verhalten sich wie Cu-arme  $\text{CuInSe}_2$ - bzw.  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten. Die Übergänge müssen unter dem Einfluss fluktuierender Potentiale betrachtet werden.



**Abbildung 5.27:** Oben: Aus den CL- und PL-Messungen bestimmte Defektenergie des Akzeptors in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt ( $GGI_{sur}$ ). Die graue Kurve stellt die aus dem Effektive-Masse-Modell berechnete Defektenergie da. Unten: Breite der DA1 Emission in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt. Es zeigt sich eine quadratische Abhängigkeit mit einem Maximum bei  $GGI = 0.5$ .

## 5.4 Defektmodell für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

In diesem Abschnitt werden die zuvor getroffenen Aussagen über die Photolumineszenz von  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten zusammengefasst und modelliert.

Die beobachteten Emissionen lassen sich durch ein einfaches Defektmodell aus zwei Akzeptoren und einem Donator beschreiben, wie in Abbildung 5.28 skizziert. Die energetisch niedrigere Emission DA2 bei  $0.972\text{eV}$  ist dabei auf einen DAP-Übergang zwischen einem Akzeptor mit einer Defektenergie von  $E_{A2} = 56(\pm 22)\text{meV}$  und einem Donator mit

einer Defektenergie von  $E_D = 12(\pm 5)\text{meV}$  zurückzuführen. Die zweite Emission DA1 bei  $0.991\text{eV}$  kann ebenfalls durch einen DAP-Übergang erklärt werden. Der zugehörige Akzeptor hat eine Defektenergie von  $E_{A1} = 42(\pm 5)\text{meV}$ , während es beim Donator um denselben wie beim DA2-Übergang handelt.

Die Defektbildung in  $\text{CuInSe}_2$  ist von der Präparation abhängig. Das  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis wirkt sich direkt auf die beobachtbaren strahlenden Übergänge aus. Cu-reich präparierte Proben werden vom DA2-Übergang dominiert. Mit abnehmendem Cu-Überschuss nimmt die Intensität des DA1-Übergangs zu, um das PL-Spektrum bei nah-stöchiometrischer  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten ( $[\text{Cu}]/[\text{In}] \approx 0.94$ ) zu dominieren. Die Cu-arm präparierten Proben lassen sich durch die Verschiebung des DA1 Übergangs zu niedrigeren Energien erklären. Die Verschiebung ist durch fluktuierende Potenziale bedingt, die aufgrund starker Kompensation der Schichten entstehen. Die Intensität der Cu-reich präparierten Schichten ist um etwa eine Größenordnung schwächer als die der nah-stöchiometrischen und Cu-armen.

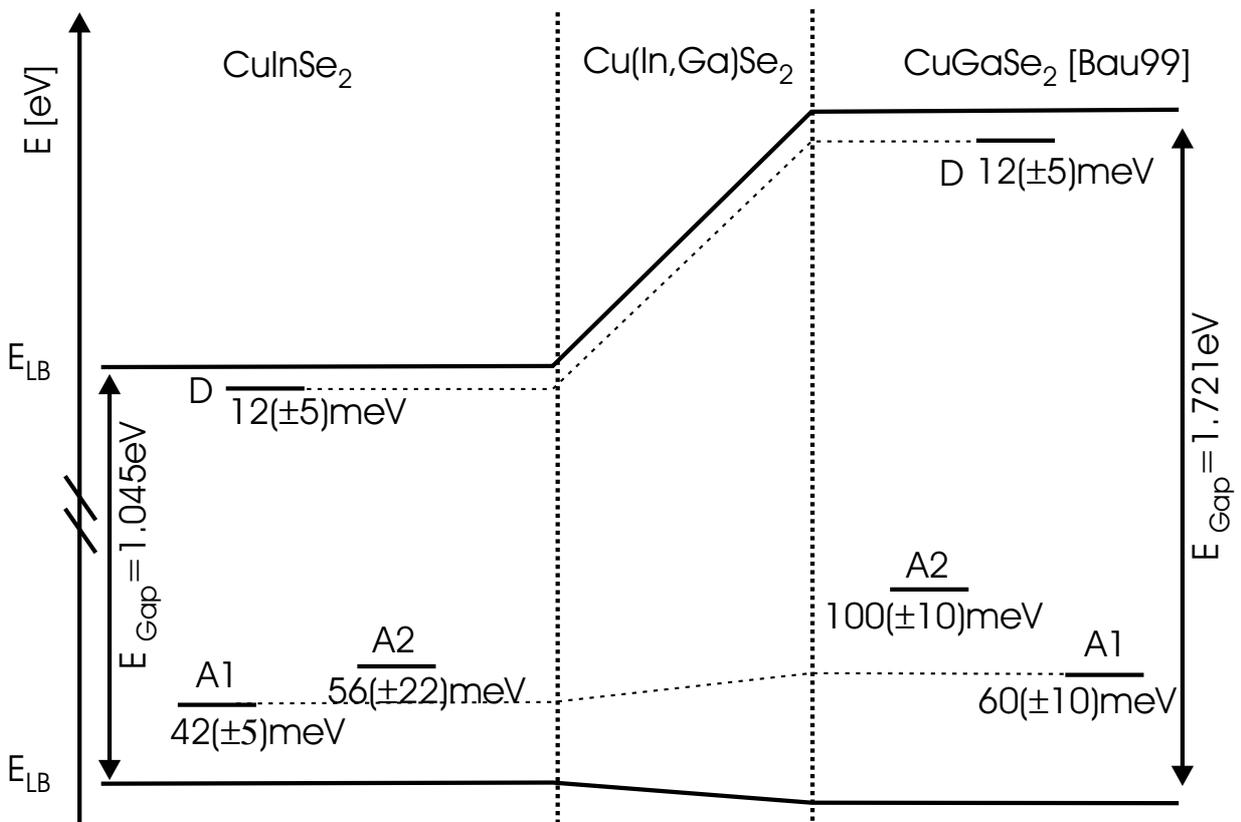
Damit gleicht das Defektmodell dem von Bauknecht für  $\text{CuGaSe}_2$ . Die Defektenergien sind aufgrund der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r(0)$  und effektiven Massen der Löcher und Elektronen ( $m_h$  und  $m_e$ ) kleiner als bei  $\text{CuGaSe}_2$ , es treten aber keine neuen Defekte auf und der elektronische Charakter der Defekte bleibt erhalten. Mit diesem Defektmodell lassen sich die eingangs vorgestellten Literaturdaten ebenfalls beschreiben. Die Einteilung in Cu-reich, stöchiometrisch oder Cu-arm präparierte Schichten kann auf die Literaturdaten angewendet werden und die beobachteten Übergänge erklären. Dabei ist die Bildung eines flachen Donators vom Herstellungsverfahren abhängig. Insbesondere Cu-arm präparierte Schichten müssen, wie bei Dirnstorfer et al. [Dir98] gezeigt, unter dem Einfluss von fluktuierenden Potenzialen betrachtet werden. Es treten keine neuen Defekte auf. Die unterschiedlichen Übergangsenergien sind durch den Grad der Kompensation in den  $\text{CuInSe}_2$ -Schichten bedingt. Das Bild (Abb. 5.1 (S. 57)) der verschiedenen Defektenergien lässt sich dadurch vereinfachen und auf einen Nenner bringen. Die tiefen Donatoren, die angegeben werden, sind wahrscheinlich falsch zugeordnet worden. Die flachen Akzeptoren lassen sich im

Rahmen des Fehlers den beiden vorgestellten Akzeptoren zu ordnen. Das Fehlen der tiefen DAP-Übergänge bei den in dieser Arbeit untersuchten CuInSe<sub>2</sub>-Schichten ist auf die lange Prozessdauer zurückzuführen, die ein Schichtwachstum nahe des Gleichgewichts erlaubt.

Dieses Modell lässt sich auf Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> übertragen. Mit zunehmendem Ga-Gehalt vergrößert sich die Bandlücke von CuInSe<sub>2</sub> mit  $E_{Gap}(T = 10K) = 1.045eV$  zu CuGaSe<sub>2</sub> mit  $E_{Gap}(T = 10K) = 1.721eV$ . Dabei ist zu beachten, dass die Bandlücke sich nicht-linear ändert und es zu einem 'negativ-bowing' mit  $b = -0.67$  kommt [Alo01]. Die defektkorrelierte Lumineszenz verschiebt sich ebenfalls mit der Bandlücke, so dass man davon ausgehen kann, dass es sich um wasserstoffartige Defekte handelt. Bei den Exzitonen konnte gezeigt werden, dass die Bindungsenergie nur von den Materialparametern  $\epsilon_r(0)$  und den effektiven Massen der Löcher  $m_h$  und Elektronen  $m_e$  abhängt. Im Rahmen des Effektiven-Masse-Modells lassen sich die Defektenergien in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> aus denen der ternären Verbindungen CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> berechnen. Die Abhängigkeit des Lumineszenzspektrums vom Cu-Angebot während der Präparation entspricht der Abhängigkeit beim CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub>. Hinzu kommt eine Beeinflussung durch die Wachstumstemperatur und den Ga-Gehalt. Der Einfluss der Wachstumstemperatur ist durch die Wahl des Substrats bedingt. Bei einer Wachstumstemperatur von 570°C diffundiert Ga aus dem GaAs und beeinflusst das Schichtwachstum. Diese Veränderung führt bei Ga-Gehalten im Bereich von  $GGI = 0.3 - 0.7$  zu einer schlechteren Kristallqualität als bei Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten mit geringen Abweichungen von den reinen ternären Phasen. Die Bandlücke ist verbreitert und dementsprechend auch das PL-Spektrum. Dadurch kann keine eindeutige Aussage über die beobachteten Übergänge getroffen werden. Für geringe Abweichungen von den reinen ternären Phasen CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub> wird bei Cu-reicher Präparation ein DA1 ähnlicher Übergang beobachtet. Bei Cu-armer Präparation wird der DA1 durch das Auftreten fluktuierender Potenziale zu niedrigeren Energien verschoben.

Eine Zuordnung zu bestimmten Defekten, wie z.B.  $V_{Cu}$  oder  $V_{Se}$ , wird bewusst nicht vorgenommen,

da diese nur auf Plausibilitätsbetrachtungen aufgrund der Präparationsbedingungen und theoretisch berechneter Bildungsenthalpien beruhen würde. Es gibt keine experimentellen Hinweise auf den chemischen Charakter der beobachteten Defekte.



**Abbildung 5.28:** Defektmodell für das in dieser Arbeit untersuchte  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  im Vergleich zum  $\text{CuGaSe}_2$  nach [Bau99]. Die Defektenergien für  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ergeben sich durch Interpolation zwischen  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$ .

