

Teil II

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten strukturellen und elektronischen Materialcharakteristika von CuGaSe_2 vorgestellt. Einführend werden die grundlegenden Eigenschaften, die Kristallstruktur, die Valenz- und Leitungsbandstruktur und das Phasendiagramm von CuGaSe_2 beschrieben. Im weiteren werden die elektronischen Eigenschaften, insbesondere die intrinsische Dotierung durch Eigendefekte sowie das für CuGaSe_2 typische Phänomen der Selbstkompensation mit Bezug zu theoretischen und experimentellen Arbeiten diskutiert.

Dies sind die materialrelevanten Grundlagen zum Verständnis der folgenden experimentellen Kapitel, welche sich schwerpunkthaft mit der optischen Charakterisierung intrinsischer Defekte in CuGaSe_2 -Dünnschichten, ihrem Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften der Dünnschichten sowie den defektchemischen Ursachen, welche zur Ausbildung bestimmter Defekte während der Herstellung führen können, beschäftigen.

2.1 Struktur

CuGaSe_2 , der Gruppe der ternären I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter zugehörig, kristallisiert in der Chalkopyritstruktur. Namensgeber für diese Kristallstruktur ist die in der Natur verbreitete Verbindung CuFeS_2 , auch als Kupferkies bekannt, welche in der gleichen Kristallstruktur vorliegt [16]. Der Aufbau der Einheitszelle lässt sich gemäß der Grimm-Sommerfeld-Regel [17] aus der Zinkblende-Struktur ableiten. Diese bedingt, dass zur Ausbildung einer tetraedrischen Bindung eine mittlere Dichte von 4 Valenzelektronen pro Atom vorhanden sein muß. Abbildung 2.1 zeigt die Struktur der Einheitszelle des CuGaSe_2 . Sie setzt sich aus zwei übereinander gestapelten Einheitszellen der Zinkblendestruktur zusammen. Die Kristallebenen des Kation-Untergitters sind abwechselnd von Elementen der Gruppe I und der Gruppe III besetzt. Jedes Kation ist tetraedrisch an vier Anionen der Gruppe VI gebunden. Aufgrund der unterschiedlichen Kation-Anion Bindungslängen ist die Einheitszelle leicht verzerrt, man beobachtet eine schwache Anionenauslenkung. Entsprechend weicht die Länge der c -Achse geringfügig von $2a$ ab. In der Literatur finden sich die Werte $a = 5,62 \text{ \AA}$ und $c = 11,0 \text{ \AA}$ [18]. Die tetraedrische Koordination der Atome basiert auf sp^3 -Hybridorbitalen, welche im Falle der Cu-III-VI₂-Chalkopyrite jedoch starke Anteile von Cu-3d-Zuständen enthalten [19].

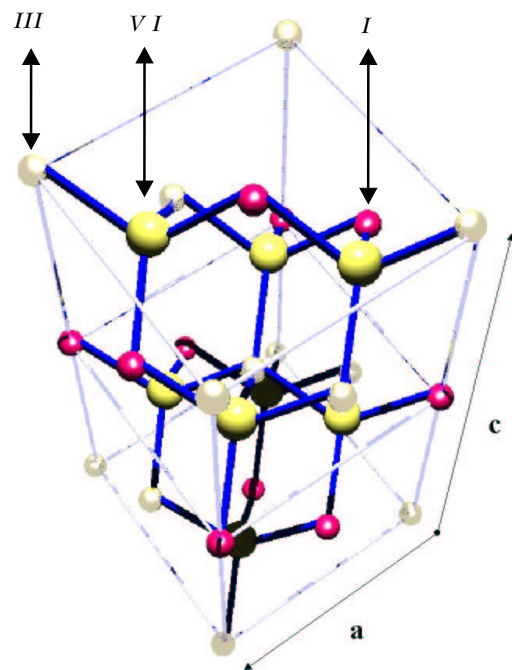


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Einheitszelle des CuGaSe_2 -Gitters.

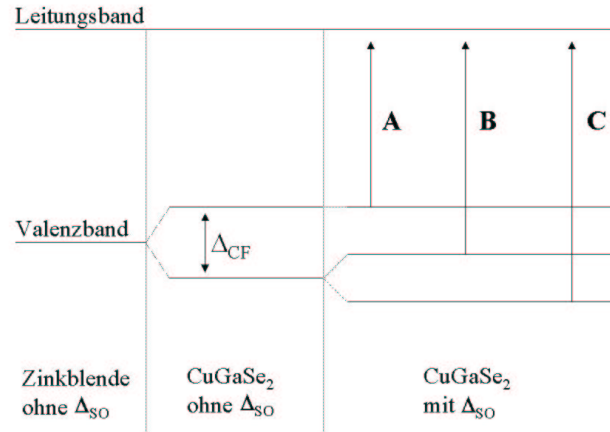


Abbildung 2.2: Schemazeichnung zur Aufhebung der Valenzbandentartung in der Chalkopyritstruktur (Γ -Punkt). Δ_{SO} bezeichnet die Energie der Spin-Bahn-Kopplung, Δ_{CF} die Energie des Kristallfeldes.

Abbildung 2.2 zeigt die Veränderungen in der elektronischen Struktur des p-artigen Valenzbandes beim Übergang von der Zinkblende- zur Chalkopyritstruktur. Im Falle der Zinkblendestruktur ist das p-artige Valenzband dreifach entartet. Das tetragonale Kristallfeld als auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung führen in der Chalkopyritstruktur zur Aufhebung der Entartung im Valenzband. Entsprechend ergeben sich für CuGaSe₂ neben der fundamentalen Bandlücke zwei weitere direkte Übergänge vom Valenzband zum Leitungsband. Diese Übergänge, in der Literatur in der Reihenfolge aufsteigender Energie üblicherweise mit E_A , E_B und E_C bezeichnet, werden in dieser Arbeit zur besseren Übersicht mit E_{G1} , E_{G2} und E_{G3} bezeichnet. Wie unter anderem in dieser Arbeit gezeigt, können die in [20] angegebenen Werte $E_{G1} = 1,68$ eV, $E_{G2} = 1,75$ eV und $E_{G3} = 1,96$ eV nur als Richtwerte angesehen werden, da die Bandlücken sich stark mit der genauen Zusammensetzung (dem [Cu]/[Ga]-Verhältnis) einer CuGaSe₂-Probe ändern (siehe dazu Kapitel 5.2.).

2.2 Phasendiagramm

Ein besonderes Charakteristikum der Chalkopyrite ist ihre große Toleranz gegenüber Abweichungen ihrer Komposition von der idealen Stöchiometrie. Im Falle des CuGaSe₂ zeigt sich dies insbesondere im pseudobinären Schnitt des Cu-Ga-Se Phasendiagramms zwischen $(\text{Cu}_2\text{Se})_{1-x}$ und $(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_x$ (nach [21]). Dies ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

In dem dargestellten Temperaturbereich zwischen 800°C und 1150°C ist der Existenzbereich der Chalkopyritphase grau hinterlegt. Während sich zur Cu-reichen Seite eine scharfe Grenze bei $[\text{Ga}] = 25$ at% findet, erstreckt sich der Chalkopyrit-Existenzbereich zur Ga-reichen Seite bis zu einem $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis von 1,38.

Erklären kann man ein solches Verhältnis in phasenreinem CuGaSe₂ durch einen Überschuss an Ga und/oder durch einen Mangel an Cu im Material. Ein Überschreiten der beiden Grenzkompositionen führt zur Ausbildung der Sekundärphasen Cu₂Se auf der Cu-reichen bzw. Ga₂Se₃ auf der sehr Ga-reichen Seite. Die von Mikkelsen für $T = 800^\circ\text{C}$ angegebene Kompositionsbreite des einphasigen CuGaSe₂ entspricht sehr

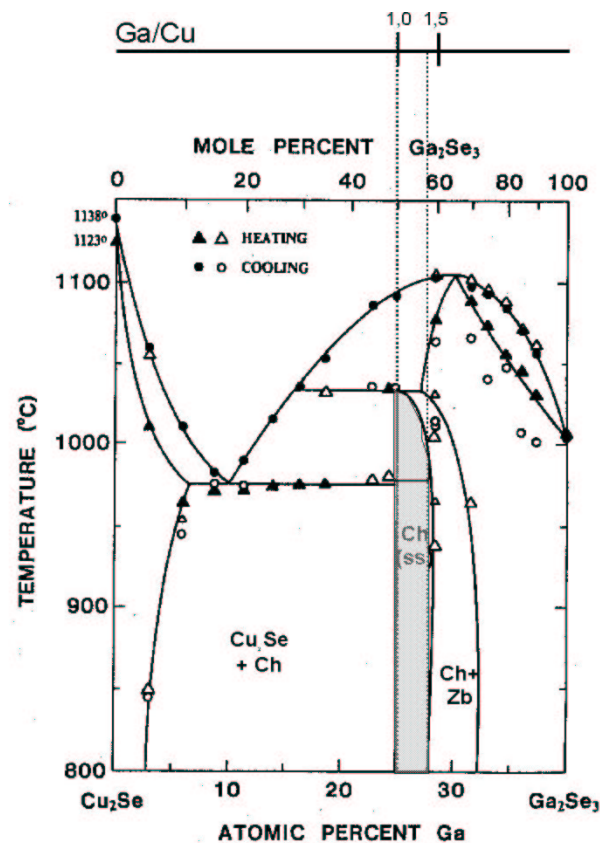


Abbildung 2.3: Pseudobinärer Schnitt im Cu-Ga-Se Phasendiagramm zwischen Cu_2Se und Ga_2Se_3 nach [21]. Die obere Skala gibt das $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis an.

gut der in [15] angegebenen Kompositionsbreite von mit dem in dieser Arbeit verwendeten offenen CVD-System bei ca. 500°C abgeschiedenen CuGaSe_2 -Dünnschichten (siehe Kapitel 3.3.).

In den folgenden Kapiteln wird insbesondere der Einfluß des $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnisses auf die optoelektronischen Eigenschaften der CuGaSe_2 -Dünnschichten untersucht. Unterschieden werden darin drei Bereiche: (a) die Präparation unter Cu-Überschuss, welche zu Schichten mit $[\text{Ga}]/[\text{Cu}] < 0,48$ führt; (b) die Präparation nahe der Stöchiometrie, welche zu im folgenden als nahezu stöchiometrisch bezeichnete Schichten mit $0,48 \leq [\text{Ga}]/[\text{Cu}] \leq 0,52$ führt; (c) die Präparation unter Ga-Überschuß, welche zu im folgenden als Ga-reich bezeichnete Schichten mit $[\text{Ga}]/[\text{Cu}] > 0,52$ führt.

Neuere experimentelle Arbeiten haben gezeigt, dass sich unter hohem Ga-Überschuss während der Präparation von CuGaSe_2 sog. β - ($\text{Cu}_1\text{Ga}_3\text{Se}_5$) und δ -Phasen ($\text{Cu}_1\text{Ga}_5\text{Se}_8$) bilden können. Diese sind sowohl als 'engl.: solid solutions' [22, 23] wie auch als Dünnschichten [24] herstellbar. Ähnliche Sub-Phasen sind auch für die meisten anderen Cu-basierten Chalkopyrit-Verbindungen bekannt z.B.: $\text{Cu}_1\text{In}_3\text{Se}_5$ [22, 25], $\text{Cu}_1\text{In}_5\text{Se}_8$ [26] sowie $\text{Cu}_1\text{Ga}_3\text{Te}_5$ und $\text{Cu}_1\text{Ga}_5\text{Te}_8$ [23]). Detailliert wird auf die Möglichkeit solcher Sub-Phasenbildung während der Präparation von CuGaSe_2 Dünnschichten in Kapitel 6.2. eingegangen.

2.3 Eigendefekte und Dotierung

Die im vorangehenden Abschnitt diskutierte Toleranz von CuGaSe_2 gegenüber Abweichungen von der idealen Stöchiometrie hat unmittelbare Auswirkungen auf die Defektchemie im Chalkopyriten und damit insbesondere auf dessen optoelektronische Eigenschaften. So hat sich gezeigt, dass die bisher effizientesten CuGaSe_2 -Dünnschichtsolarzellen eine Ga-reiche nicht-ideal stöchiometrische Schichtkomposition besitzen [7].

Eigendefekte sind eine unmittelbare Folge der hohen strukturellen Toleranz gegenüber Änderungen in der Zusammensetzung unter Beibehaltung der Phase. Theoretisch sind 12 intrinsische Punktdefekte möglich [27]: 3 Leerstellen-Defekte, 3 interstitielle Defekte (Atome auf Zwischengitterplätzen) und sechs Fehlbesetzungen (Element-Vertauschungen auf Gitterplätzen). In Tabelle 2.1 sind die einzelnen Punktdefekte, deren Bezeichnungsweise und elektrischer Charakter sowie von Wei und Mitarbeitern mittels 'first-principle' Methoden [28] berechnete Standardbildungsenthalpien ΔH_a einzelner Punktdefekte aufgeführt. Im Vergleich sind die von Fichter und Mitarbeitern [29] im vergleichsweise einfachen thermochemischen Modell von Van Vechten [30] bestimmten Standardbildungsenthalpien einiger Punktdefekte angegeben. Anzumerken ist, dass Literaturangaben theoretisch-berechneter Bildungsenthalpien einzelner Punktdefekte, insbesondere von dem Se zugeordneten Punktdefekten (hier nicht angegeben), sich je nach angewendetem Modell erheblich unterscheiden [27, 28, 29]. Ebenfalls angegeben sind die theoretisch in [28] berechneten Ionisierungsenergie E_A der Defekte. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Ionisierungsenergien (Kapitel 4.2.) von Bandlückenzuständen zeigen zum Teil eine gute Übereinstimmung mit diesen theoretischen Werten.

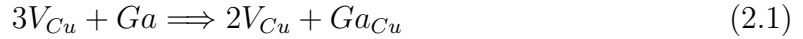
Tabelle 2.1: *Einige intrinsische Punktdefekte in CuGaSe_2 mit dazugehörigen Defektbildungsenthalpien ΔH_a , elektrischem Charakter ($A = \text{Akzeptor}$, $D = \text{Donator}$) und berechneten Ionisierungsenergien E_A .*

Typ	V_{Cu}	V_{Ga}	V_{Se}	Cu_{int}	Ga_{int}	Ga_{Cu}	Cu_{Ga}
$\Delta H_a [eV]$ [28]	0,67	2,83	-	1,91	-	4,22	1,41
$\Delta H_a [eV]$ [29]	0,94	2,55	2,30	-	-	-	-
elektrischer Charakter	A	A	D	D	D	D	A
$E_A [meV]$ [28]	10	190	-	210	-	490	290

Nach [29] lassen sich Stöchiometrieabweichungen von mehr als 0,1 at% in CuGaSe_2 , dies entspricht einer Defektdichte in der Größenordnung von 10^{19} bis 10^{20} cm^{-3} , nicht im einfachen Modell elektrisch geladener Punktdefekte erklären. Es würde zum Ausfall bzw. zur Bildung von Fremdphasen kommen. Beobachtet wird in CuGaSe_2 hingegen die Beibehaltung der Phase bis zu Stöchiometrieabweichungen in der Größenordnung einiger Atomprozent ($[Ga]/[Cu] = 1,38$ in Abb. 2.2).

Stöchiometrieabweichungen in dieser Größenordnung lassen sich jedoch im Modell der Komplexbildung von Punktdefekten verstehen. Theoretisch wird dabei insbesondere

dem elektrisch neutralen Defektkomplex ($2V_{Cu}^- + Ga_{Cu}^{2+}$) entscheidende Bedeutung zugewiesen. Rechnungen von Zunger u. a. [31] weisen diesem Defektkomplex eine im Vergleich zu den Bildungsenthalpien der Punktdefekte kleine Bildungsenthalpie zu, welche unter bestimmten thermochemischen Bedingungen sogar negativ werden kann. Das Ergebnis ist die spontane Bildung dieses Defektkomplexes entsprechend der Reaktionsgleichung:



Insbesondere die im Phasendiagramm in Abbildung 2.2 dargestellte große Toleranz des $CuGaSe_2$ gegenüber Abweichungen von der Stöchiometrie lässt sich in diesem Modell der elektrisch neutralen Defektkomplexe verstehen. Eine periodische Verteilung derartiger Defektkomplexe ist in der Literatur als Erklärung zur Bildung von β - und δ -Phase weitestgehend akzeptiert [31, 29].

2.4 Dotierungsgrenzen und Selbstkompensation

Es ist ein in der Welt der Verbindungshalbleiter weit verbreitetes Phänomen, dass sich bestimmte Materialien sehr leicht n- oder p-leitend dotieren lassen. Die umgekehrte Dotierung gelingt für diese Materialien nur sehr schwer bzw. gar nicht [32, 33]. Dies gilt unter anderem z.B. für intrinsisch dotiertes $CuGaSe_2$, für das experimentell nur p-Leitung bekannt ist. Eine Ausnahme bildet hier die extrinsische Dotierung von $CuGaSe_2$ durch die Implantationstechnik, mit deren Hilfe n-Leitung auch in $CuGaSe_2$ erreicht wurde [34, 35]. Dabei handelt es sich allerdings um eine Nicht-Gleichgewichts-Reaktion. Inwiefern derart dotiertes Material zeitlich stabil bleibt, oder doch über einen gewissen Zeitraum durch Kompensationseffekte in seinen ursprünglich p-leitenden Zustand relaxiert, ist fraglich. Alterungsexperimente an diesen Proben sind nicht bekannt.

Von Zhang u. a. [33] wurden die experimentell bekannten Literaturdaten maximaler Dotierkonzentrationen (n_e und n_h) verschiedener II-VI- und I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter zusammengetragen. Auf der Basis dieser Daten konnte ein phänomenologisches Modell der Grenzen der Dotierbarkeit durch Selbstkompensation für diese Materialklassen aufgestellt werden. Basis dieses Modells ist die in Gleichung 2.2 angegebene Korrelation zwischen Defektbildungsenthalpie $\Delta H(a, q)$ eines Defektes a mit der Ladung q und der Lage des Fermi-niveaus E_F relativ zum Valenzbandmaximum (für Akzeptoren) bzw. zum Leitungsbandminimum (für Donatoren) [32, 33]:

$$\Delta H(a, q) = \Delta H_a + qE_F. \quad (2.2)$$

Hier ist ΔH_a eine (z.B. für einen bestimmten Punktdefekt a in $CuGaSe_2$ als Standardbildungsenthalpie in Tab. 2.1 angegebene) Materialkonstante, welche sich aus den chemischen Potentialen während des Kristallwachstums bestimmt. Für das in dieser Arbeit verwendete offene CVD-System wird dies ausführlich in Kapitel 4.4. diskutiert.

Der mit Gleichung 2.2 gegebene Zusammenhang wird im folgenden auf der Basis der in Tabelle 2.1 angegebenen Standardbildungsenthalpien ΔH_a für die Punktdefekte

theoretisch bekannter Ionisierungsenergien in CuGaSe_2 analysiert. Abbildung 2.4 zeigt dazu die im Rahmen dieser Arbeit berechnete Funktion $\Delta H(E_F) = \Delta H(a, q)$:

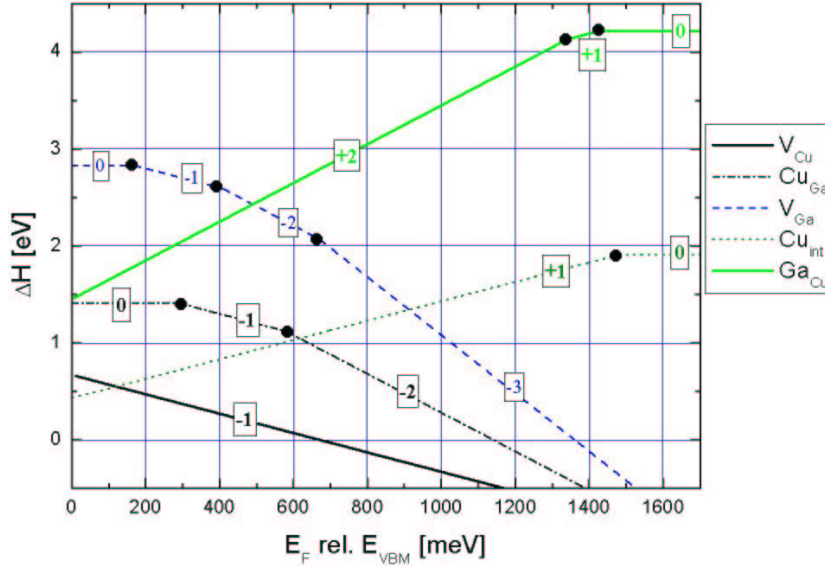


Abbildung 2.4: Theoretisch berechnete Bildungsenthalpien ΔH von Punktdefekten bekannter Ionisierungsenergien als Funktion der Lage des Fermi-niveaus E_F relativ zum Valenzbandmaximum. Die Zahlen in den Kästen geben den Ionisierungsgrad der jeweiligen Punktdefekte an.

Die gezeigten Abhängigkeiten entsprechen qualitativ den in [36] gefundenen Abhängigkeiten für CuInSe_2 . Als Beispiel sei hier die Cu-Vakanz, $a = V_{\text{Cu}}$, in CuGaSe_2 betrachtet. Die Konstante ΔH_a wird von Wei mit 0,67 eV angegeben. Der Ladungszustand dieses Akzeptors ist $q = -1$ (für $E_F > 10$ meV). Als Konsequenz wird die Defektbildungsenthalpie $\Delta H(a, q)$ einer Cu-Fehlstelle, wie sie in Gleichung 2.2 definiert ist, für Werte des Fermi-niveaus von $E_F > 0,68$ eV negativ, der Defekt entsteht spontan. Dieses Phänomen ist in der Literatur auch unter dem Begriff der Selbstkompensation bekannt. Theoretisch ist aufgrund dieser Überlegungen intrinsische n-Leitung in CuGaSe_2 ausgeschlossen.

Eine ähnliche Überlegung lässt sich ebenso für Donatoren (Cu_{int} oder Ga_{Cu}) aufstellen. Im Ergebnis lassen sich eine obere (E_{pin}^n) und eine untere (E_{pin}^p) Grenzenenergie für die Lage des Fermi-niveaus definieren:

$$E_{\text{pin}}^p < E_F < E_{\text{pin}}^n. \quad (2.3)$$

Unter der Annahme, dass die von Zhang u. a. angegebenen theoretischen berechneten Standardbildungsenthalpien und Ionisierungsenergien korrekt sind, lässt sich für das Fermi-niveau in intrinsisch dotiertem CuGaSe_2 folgender Existenzbereich relativ zum Valenzband angeben:

$$E_F \leq 680 \text{ meV}$$

Überschreitet das Fermi-niveau diese Grenzenenergie, so kommt es zur spontanen Bildung des kompensierenden Defektes (V_{Cu}).

Eine Korrelation zwischen Kompensationsgrad und Akzeptorkonzentration in den Schichten, die erste experimentelle Bestätigung des oben beschriebenen theoretischen Sachverhalts der Selbstkompensation, konnte in einer Arbeit von S. Schuler [37] sowohl für polykristallin- als auch für epitaktisch-gewachsene $CuGaSe_2$ Schichten anhand temperaturabhängiger Leitfähigkeits- und Hall-Messungen nachgewiesen werden. Ab einer Akzeptorkonzentration von mehr als 10^{18} cm^{-3} ist $CuGaSe_2$ nach diesen Untersuchungen zu mehr als 95 % kompensiert.

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden spektroskopische Messungen zur Bildung intrinsischer Defekte (Defektchemie) in CVD- $CuGaSe_2$ Dünnschichten, zur (räumlichen) Verteilung dieser Defekte in der gewachsenen Schicht und insbesondere zur Ausbildung von Zuständen innerhalb der Bandlücke (Bestimmung der Ionisierungsenergien) durch diese Defekte. Die Ergebnisse dieser Experimente werden auf Basis der in diesem Kapitel vorgestellten Grundlagen der strukturellen und elektronischen Eigenschaften (2.1.), dem Phasendiagramm (2.2.) sowie in Bezug zu den theoretischen Modell-Überlegungen zur Dotierung (2.3.) und Selbstkompensation (2.4.) von $CuGaSe_2$ diskutiert.

