

Teil IV

Strahlende Rekombination in CuGaSe_2

Die **Photolumineszenzspektroskopie (PL)** ist eine (zur Qualitätskontrolle auch in der Halbleiterfertigung) weit verbreitete Methode zur optischen Charakterisierung der strahlenden Rekombination in Halbleitermaterialien. Mit Ihrer Hilfe lässt sich direkt die Energielage von Defekten innerhalb der Bandlücke bzgl. der Bandkanten sowie indirekt Information zur Defektchemie gewinnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sie Prozessbegleitend zur Kontrolle der optoelektronischen Qualität der CuGaSe_2 -Dünnschichten eingesetzt. Des Weiteren konnte aus der detaillierten Charakterisierung der strahlenden Rekombinationsmechanismen in CVD prozessierten CuGaSe_2 -Dünnschichten und CVT-gewachsenen CuGaSe_2 -Einkristallen in Abhängigkeit der chemischen Probenzusammensetzung ein Modell aufgestellt werden, das alle strahlenden Rekombinationspfade erklärt.

Auf der Basis dieses Modells wurden Ausheizexperimente zur gezielten Manipulation der Defektchemie durchgeführt. Der zu deutlich verbesserten optischen und elektrischen Schichteigenschaften als auch zu einer Verbesserung sämtlicher Solarzellenparameter [42] führende Zwei-Stufen Prozess (siehe Kapitel 3.3.) beruht insbesondere auf den Ergebnissen dieser Experimente.

Dieses Kapitel gliedert sich wie folgt:

- Im ersten Abschnitt werden die Charakteristika und die experimentellen Möglichkeiten zur Identifikation der unterschiedlichen Rekombinationspfade in Halbleitern beschrieben.
- Im zweiten Abschnitt wird eine Übersicht zu PL-Untersuchungen an CuGaSe_2 gegeben. Am Beispiel eines für epitaktisch gewachsenes CuGaSe_2 bestimmten Rekombinationsmodells werden erste PL-Übersichtsspektren von im Ein-Stufen Prozess gewachsenen CVD- CuGaSe_2 -Dünnschichten diskutiert.
- Im dritten Abschnitt folgt eine detaillierte Analyse der für CVD- CuGaSe_2 Dünnschichten typischen gebundenen exzitonischen PL sowie der PL tiefer Defekte. Diese Ergebnisse werden in einem Rekombinationsmodell zusammengefasst, das alle gemessenen strahlenden Rekombinationen erklärt.
- Im vierten Abschnitt werden die Ergebnisse des zweiten und dritten Abschnitts mit PL-Untersuchungen am Modellsystem CVT-gewachsener CuGaSe_2 -Einkristalle verglichen. Des Weiteren werden anhand temperaturabhängiger Messungen der exzitonischen Lumineszenz empirische und analytische Modelle zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke diskutiert.
- Abschließend werden in Abschnitt 4.5. Ausheizexperimente und deren Einfluss auf die strahlende Rekombination beschrieben. Die Abhängigkeit der PL von der Zusammensetzung der Gasphase wird im Zusammenhang mit der Defektchemie und Defektentstehung in CVD/CVT gewachsenem CuGaSe_2 diskutiert.

4.1 Grundlagen

4.1.1 Strahlende Rekombinationspfade in Halbleitern

Übersichtsartikel zur strahlenden Rekombination in Halbleitern finden sich in diversen Standardwerken der Festkörperspektroskopie bzw. Halbleiterphysik, genannt seien hier die Arbeiten von Yu und Cardona [47], Pankove [48] sowie Bebb und Williams [49]. Prinzipiell kann man den Prozess der strahlenden Rekombination als inversen Absorptionsprozess verstehen [48]. Voraussetzung für strahlende Rekombination ist, dass sich das System zunächst in einem Nicht-Gleichgewicht-Zustand befindet. Aus diesem relaxiert das System unter Emission von Photonen in einen Gleichgewichtszustand. Im Photolumineszenzexperiment erfolgt dies in drei Schritten:

1. Anregung des Systems (des Halbleiters) durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung eines Lasers der Energie $h\nu > E_G$. E_G ist hier die optische Bandlücke. Dabei werden Elektronen-Loch-Paare (e-h-Paare) erzeugt, das System befindet sich in einem Nicht-Gleichgewichtszustand.
2. Thermalisierung der e-h-Paare in ein sog. quasi-thermisches Gleichgewicht an die jeweiligen Bandkanten unter Emission von Phononen. Typische Zeitskalen für diesen Prozess liegen im Bereich von Pikosekunden.
3. Rekombination der e-h-Paare über die Bandlücke unter Emission von Strahlung (auf der Zeitskala von Nanosekunden). Die Energie dieser Strahlung ist damit unabhängig von der Anregungsenergie; sie wird nur von der Bandstruktur und den Energiezuständen in der Bandlücke des Halbleiters bestimmt.

Im PL-Spektrum zeigt sich die (direkte) Band-Band (BB) Rekombination von e-h-Paaren durch eine Linie bei der Energie

$$h\nu_{BB} = E_G + \frac{kT}{2}, \quad (4.11)$$

der höchsten zu erwartenden Übergangsenergie für strahlende Rekombination in Halbleitern. E_G ist hier die optische Bandlücke, k die Boltzmannkonstante und T die Proben temperatur. In Gleichung 4.11 ergibt sich der zweite Term aus der Boltzmann-Verteilung der freien Ladungsträger an den Bandkanten. Die Linienform ist näherungsweise durch

$$I(h\nu) \propto \begin{cases} (h\nu - E_G)^{1/2} \exp(-h\nu/kT) & , h\nu > E_G \\ 0 & , h\nu < E_G \end{cases} \quad (4.12)$$

gegeben. Der erste Term steht hier für die kombinierte Zustandsdichte in der Näherung parabolischer Bänder. Die Intensität und Profilform der BB-Lumineszenz zeigt eine starke Abhängigkeit von der Anregungsintensität und Temperatur. Bei den typischerweise niedrigen Messtemperaturen im Bereich zwischen $5K$ und $150K$ sind konkurrierende Rekombinationspfade kleinerer Übergangsenergie $h\nu$ (im Falle kleiner örtlicher Potentialvariationen [50]) wahrscheinlicher. Freie Ladungsträger besetzen in diesem Temperaturbereich (geringe thermische bzw. elektrostatische Störung) zunächst in

der Bandlücke liegende Zustände. Zum Beispiel können freie e-h-Paare über die Coulombwechselwirkung einen gebundenen Zustand, ein sog. freies Exziton (FX), bilden [51]. Im PL-Spektrum beobachtet man dann eine vergleichsweise schmale Struktur bei einer Übergangsenergie

$$h\nu_{FX} = E_G - E_{FX} \quad (4.13)$$

Die Bindungsenergie E_{FX} des freien Exzitons wurde im Falle des CuGaSe₂ sowohl theoretisch im Rahmen des Wasserstoffatom-Modells zu 14 meV [52] als auch experimentell (mit Werten zwischen 13meV und 17 meV) bestimmt [52, 53]. Die Linienform im PL-Spektrum kann in einfachster Näherung mit einer Deltafunktion (Maximum bei der Energie des Exziton-Grundzustandes) beschrieben werden; in der Theorie erwartet man aufgrund der exzitonischen Lebensdauer eine lorentzförmige Linienverbreiterung [47]. Experimentell werden hingegen eher asymmetrische exzitonische PL-Strukturen [54, 55] beobachtet. Eine generelle Erklärung dieser experimentellen Befunde erlaubt das Exziton-Polariton Modell [56] eines linear gekoppelten Zustandes zwischen einem Photon und einem Exziton (Details in [47]). Energieverlust durch Streuung eines solchen Exziton-Photon-Komplexes an Phononen führt zu einer willkürlichen Energieverteilung und damit zu den beobachteten asymmetrischen Strukturen im PL-Spektrum.

Freie Exzitonen können sowohl mit neutralen als auch mit ionisierten Störstellen Komplexe, sog. gebundene exzitonische Zustände (BX), eingehen. Ein strahlender Übergang aus einem gebundenen exzitonischen Zustand führt im PL-Spektrum zu einer Emissionslinie bei der Energie

$$h\nu_{BX} = E_G - E_{BX} \quad (4.14)$$

mit der Bindungsenergie E_{BX} . Im Falle eines neutralen Defekts führt eine schwache Van der Waals Anziehung zwischen diesem und einem freien Exziton zu einer Exziton Bindungsenergie (E_{BX}) gemäß [49]

$$(D^0, X) : E_{BX} = C_{D^0} E_D + E_{FX} \quad (4.15)$$

$$(A^0, X) : E_{BX} = C_{A^0} E_A + E_{FX} \quad (4.16)$$

mit den Bezeichnungen (D^0, X) und (A^0, X) für die neutralen Komplexe und den Ionisierungsenergien E_D und E_A der beteiligten Donatoren bzw. Akzeptoren. Ein gebundenes Exziton lässt sich in Analogie zum Wasserstoff Molekül beschreiben [47]. Demnach sind die Konstanten $C_{D,A}$ über das Verhältnis der effektiven Massen von Elektron m_e und Loch m_h gegeben (Details dazu in Abschnitt 4.3.2.).

Freie Exzitonen können auch mit ionisierten Störstellen Komplexe bilden. In diesem Fall ergeben sich die Bindungsenergien direkt aus den um die Konstanten $C_{D,A\pm}$ korrigierten Ionisierungsenergien der beteiligten geladenen Störstellen, da der Zerfall eines derartigen Komplexes in einen neutralen Defekt und einen freien Ladungsträger (e oder h) in der Energiebilanz günstiger ist als die Erhaltung des e-h-Paares [49].

$$(D^+, X) : E_{BX} = C_{D^+} E_D \quad (4.17)$$

$$(A^-, X) : E_{BX} = C_{A^-} E_A \quad (4.18)$$

Strahlende Rekombination über Defekte lässt sich weiterhin in die Rekombination eines freien Ladungsträgers mit einem an eine Störstelle gebundenen Ladungsträger, den Band-Defekt Übergang, engl.: free-to-bound (FB), sowie in Rekombination zwischen Donator gebundenen Elektronen und Akzeptor gebundenen Löchern, den Donator-Akzeptor-Paar-Übergang (DAP), trennen. Die FB-Übergangsenergie ergibt sich nach [48] zu

$$h\nu_{FB} = E_G - E_{D,A} + kT \quad (4.19)$$

unter der Annahme einer (analog zum BB-Übergang) quasi-thermischen Gleichgewichtsverteilung der beteiligten freien Ladungsträger vor der Rekombination. Die Linienform lässt sich ebenso in Analogie zur Beschreibung des BB-Übergangs betrachten, wobei die Beschreibung des an einen Defekt gebundenen Ladungsträgers in der Näherung wasserstoff-ähnlicher Zustände nach Eagles [57] erfolgt:

$$I(h\nu) \propto \left(\frac{h\nu - E_G + E_{A,D}}{kT} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{h\nu - E_G + E_{A,D}}{kT} \right) \quad (4.20)$$

Intrinsisch dotierte Halbleitermaterialien (insbesondere Chalkopyrite) beinhalten in der Regel sowohl Donatoren als auch Akzeptoren. Ein strahlender Rekombinationsprozess zwischen einem Donator gebundenen Elektron und einem Akzeptor gebundenen Loch führt dann im PL-Spektrum zu einer Emissionslinie bei der Energie

$$h\nu_{DAP} = E_G - (E_A + E_D) + E_c \quad (4.21)$$

wobei E_c die Coulombwechselwirkung zwischen den geladenen Endzuständen des Rekombinationsprozesses entsprechend der Reaktionsgleichung



beschreibt [48]. Der Coulombterm E_c ergibt sich dabei aus dem mittleren Paarabstand r_{DA} der beteiligten Donatoren und Akzeptoren [47]. Die Linienform einer DAP-Emission ist stark von der Verteilung (korreliert oder statistisch) und Konzentration der beteiligten Defekte (Dotierungs- und Kompensationsgrad) sowie ihrer Lage innerhalb der Bandlücke (der Ionisierungsenergie bzw. Aktivierungsenergie E_A) abhängig [47, 50].

4.1.2 Experimentelle Charakteristika strahlender Rekombination

Die Kenntnis der strahlenden Rekombinationspfade, ihrer Struktur sowie Ihrer Abhängigkeiten von der jeweiligen Messtemperatur und Anregungsleistungsdichte bildet die Basis der Photolumineszenzspektroskopie.

Allgemein lässt sich die Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsleistungsdichte entsprechend der Form

$$I(PL) \sim P_{exc}^k \quad (4.23)$$

beschreiben, wobei $I(PL)$ die Intensität der gemessenen Emissionen und P_{exc} die Anregungsleistungsdichte des Lasers wiedergibt. Nach Cooper u. a. [58] ist bei gewählter Anregungsenergie $h\nu_{exc} > E_{G,Probe}$ die Bildungsrate von Exzitonen dem Produkt der freien Ladungsträgerkonzentration $n(e) \times n(h)$ proportional und verhält sich demnach quadratisch zur Anregungsleistungsdichte P_{exc} des Lasers. Experimentelle Werte von k im Falle exzitonischer PL liegen jedoch meist im Bereich $1 < k < 2$ [59], da im Cooper-Modell konkurrierende Rekombinationspfade unberücksichtigt bleiben. DAP und FB-Übergänge zeigen generell experimentelle Werte $k \leq 1$ [59].

In (Teil)-kompensierten Halbleitern hoher Defektkonzentrationen (wie CuGaSe₂) kommt es im Falle von DAP-Rekombinationen mit ansteigender Laser-Leistung zu einer Blau-Verschiebung der Energielage der Form[48]

$$h\nu_{DAP}(P_{exc}) = h\nu_{DAP}(P_0) + \beta \log_{10}(P_{exc}/P_0) \quad (4.24)$$

β steht für die Energieverschiebung pro Dekade der Anregungsleistungsänderung ΔP_{exc} mit typischen Werten im Bereich weniger meV/Dekade (1 meV/Dekade für GaAs [60], 1-2 meV/Dekade für DAP-Rekombinationen in CuGaSe₂/GaAs(001) [61] und 3.5 meV/Dekade für ZnSe [62]). Bei tiefen Messtemperaturen ($T = 10$ K) sind im Falle geringer Anregungsleistungsdichte die meisten Defekte ionisiert, stehen dem Rekombinationsprozess somit nicht zur Verfügung. Demzufolge ist der effektive Paarabstand neutraler Donatoren und Akzeptoren verhältnismäßig groß. Dies führt zu einer im Mittel vernachlässigbaren Coulombabstoßung der geladenen Endzustände des DAP-Rekombinationsprozesses und daher (Gleichung 4.21) zu einer um diesen Term verkleinerten Übergangsenergie. Mit einer Erhöhung der Anregungsleistungsdichte geht eine Zunahme der neutralen Defekte (da angeregt) einher, der mittlere Paarabstand wird kleiner und die Übergangsenergie verschiebt aufgrund des stärker werdenden Einflusses des Coulombterms zu höheren Energien (Blau-Verschiebung). Dieses Verhalten lässt sich für exzitonische und Band-Band Lumineszenz nicht beobachten [63, 64].

Einen prinzipiell ähnlichen Effekt hat eine Temperaturerhöhung auf die Linienlage eines DAP-Überganges im PL-Spektrum. Dabei hängt die Übergangswahrscheinlichkeit für DAP-Übergänge nach [65] über

$$W(r) = \exp(-2r/a_{eff}) \quad (4.25)$$

exponentiell vom mittleren Paarabstand ab, wobei a_{eff} hier den effektiven Bohrradius der flacheren der beteiligten Störstellen beschreibt. Thermische Anregung betrifft zunächst Paare mit großer Lebensdauer, nach Gl. 4.25 somit Paare mit großem effektiven Paarabstand. Die PL-Linienlage einer DAP-Rekombination verschiebt demzufolge auch bei einer Temperaturerhöhung aufgrund des zunehmenden Einflusses des Coulombterms entsprechend Gl. 4.21 zu höheren Energien. Nach Stillmann u.a. [66] bleibt die Linienbreite einer DAP-Emission davon unbeeinflusst.

Um defektkorrelierte Lumineszenz beobachten zu können, muss die Ionisierungsenergie E_A der beteiligten Störstelle(n) kleiner als die thermische Energie der Probe sein. An epitaktischen CuGaSe₂-Schichten konnte die thermische Anregung eines flachen Donators sehr deutlich mit einem gleichzeitigen Wechsel des dominanten Rekombinationspfades von DA zu FB im Temperaturbereich $kT \approx 70K$ gezeigt werden [61].

Exzitonische Zustände weisen eher kleine Bindungsenergien auf. Entsprechend erwartet man derartige Übergänge nur bei ausreichend tiefen Temperaturen. Für die Intensität exzitonischer PL gilt dabei [48]:

$$\frac{I(T)}{I(0)} = \frac{1}{1 + CT^{3/2} \exp(-E_{FX}/kT)} \quad (4.26)$$

mit der Bindungsenergie E_{FX} des Exzitons. C ist hier eine Konstante. Aufgrund des thermischen Löschens bandkantennaher Zustände erwartet man mit einer Temperaturerhöhung einen Wechsel im dominanten Rekombinationspfad bandkantennaher PL von exzitonischer Lumineszenz zu Band-Band-Lumineszenz. Deren Emissionslinien sind im PL-Spektrum nach Gl. 4.11 und Gl. 4.13 um

$$\Delta(h\nu_{BB} - h\nu_{FX}) = E_{FX} + kT/2 \quad (4.27)$$

voneinander getrennt. Entsprechende Untersuchungen an einkristallinem CuGaSe₂ werden in Kapitel 4.4. diskutiert.

Zu beachten ist weiterhin, dass mit einer Temperaturerhöhung ein Wechsel der dominanten Rekombinationsnatur, von strahlend zu nicht-strahlend, erfolgt. Somit ist eine von der Übergangsenergie unabhängige generelle Intensitätsabnahme der PL zu erwarten, welche die Analyse strahlender Rekombination bei entsprechend hohen Temperaturen meist unmöglich macht.

PL-Strukturen von BB- und FB-Rekombinationen sind nach Gl. 4.12 und Gl. 4.20 durch eine temperaturabhängige Boltzmann-Verbreiterung der Hochenergieflanke gekennzeichnet, während die Niederenergieflanke der Emission abrupt bei $h\nu_{BB} = E_G$ bzw. $h\nu_{FB} = E_G - E_{D,A}$ abbricht. Übergänge über Bandkantenaufläufeln (engl. band-tails) oder Defektbänder können jedoch zu Verbreiterungen der Niederenergieflanke beider Emissionen führen. Untersuchungen zu Bandkantenaufläufeln finden sich in Kapitel 5.2.

4.2 PL-Spektroskopie an CuGaSe₂ - eine Übersicht

Die grundlegenden Untersuchungen zur kompositionsabhängigen bandkantennahen Photolumineszenz in CuGaSe₂ finden sich in den Arbeiten von A. Bauknecht [67, 61]. Diese PL-Untersuchungen beziehen sich auf MOCVD-gewachsene epitaktische und polykristalline CuGaSe₂-Schichten auf GaAs(001) bzw. Glas. In Abbildung 4.9 links sind alle in diesen Arbeiten experimentell nachgewiesenen strahlenden Rekombinationspfade in einem Energieniveauschema dargestellt. Das hier gezeigte Rekombinationsmodell

bildet gleichsam die Basis für die Photolumineszenzuntersuchungen dieser Arbeit. Das Rekombinationsmodell beinhaltet zwei Akzeptor-Niveaus (A1 und A2) mit den Ionisierungsenergien $E_{A1} = (60 \pm 10)$ meV und $E_{A2} = (100 \pm 10)$ meV relativ zur Energie der Valenzbandkante E_V , und ein Donatorniveau (D1) mit der Ionisierungsenergie $E_{D1} = (12 \pm 5)$ meV relativ zur Energie der Leitungsbandkante E_C . Ebenfalls angegeben ist die für CuGaSe₂/GaAs(001) bei 10 K bestimmte Bandlückenenergie von 1,73 eV.

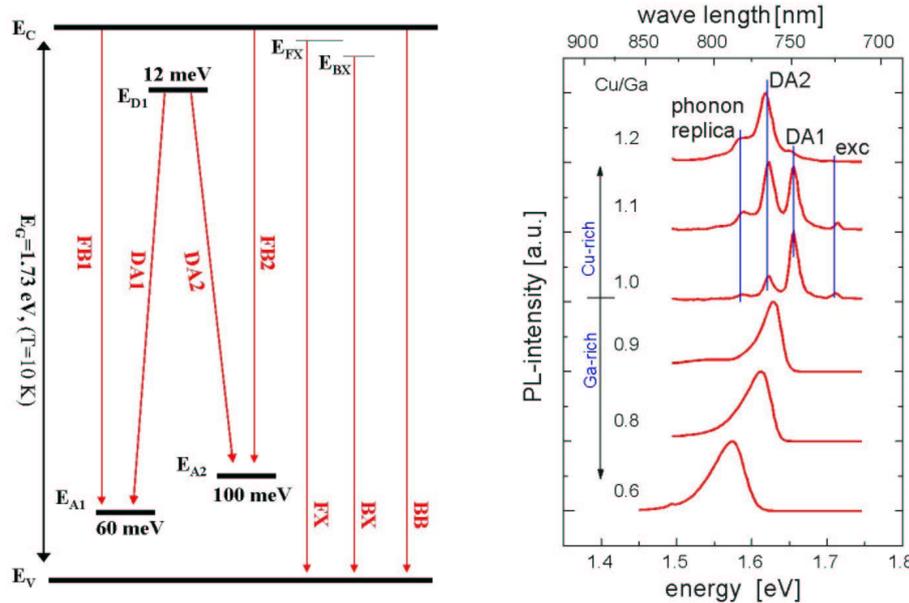


Abbildung 4.9: Links: Schematische Darstellung der strahlenden Rekombinationspfade in epitaktisch gewachsenem CuGaSe₂ auf GaAs(001). Rechts: Zugehörige PL-Spektren von CuGaSe₂/GaAs(001)-Epitaxieschichten mit variierendem [Cu]/[Ga]-Verhältnis ($T = 10$ K, $\lambda = 514,5$ nm). Die PL-Emissionen sind entsprechend dem Rekombinationsmodell gekennzeichnet. Beide Graphen sind aus [61] entnommen.

Das Modell wurde auf der Basis temperatur- und leistungsabhängiger PL-Messungen bestimmt und gilt für den in Abbildung 4.9-rechts angegebenen Kompositionsbereich epitaktischer CuGaSe₂-Schichten auf GaAs(001).

Die PL-Spektren in 4.9-rechts sind aus [61] entnommen und geben einen Überblick über die bandkantennahe PL epitaktischer CuGaSe₂-Schichten auf GaAs(001) bei 10 K. Die Zuordnung der PL-Emissionen zu den jeweiligen Rekombinationspfaden ist detailliert in [67] beschrieben. An dieser Stelle sollen die Ergebnisse kurz im Rahmen des Rekombinationsmodells zusammengefasst werden. Dabei lassen sich die Spektren grob in zwei Bereiche unterteilen:

$[Cu] \geq [Ga]$: PL-Spektren stark Cu-reich präparierter Proben werden von der DA2-Emission, $h\nu_{DA2} = (1,620 \pm 0,001)$ eV und ihrer ersten Phononenreplik (engl.: phonon replica), DA2-LO, dominiert. Phononenrepliken entstehen durch die Beteiligung (hier Emission) eines dritten Teilchens am Rekombinationsprozess; in CuGaSe₂ handelt es sich dabei um longitudinal optische Phononen der Energie $h\nu_{Lo-Phonon} =$

34 ± 2 meV [61]. Nahe der Stöchiometrie gewachsene Proben werden von der DA1-Emission, $h\nu_{DA1} = (1,660 \pm 0,001)$ eV, (und ihrer ersten Phononenreplik, DA1-LO) dominiert, während in einem Übergangsbereich beide Emissionen auftreten können. Des weiteren zeigen Proben nahe der Stöchiometrie starke exzitonische Lumineszenz (exc), welche sich aus gebundener (BX) und freier (FX) exzitonischer Lumineszenz zusammensetzt. Mit Erhöhung der Probentemperatur (nicht dargestellt) kommt es im Bereich ($kT \approx E_{D1}$) zum thermischen Löschen beider DA-Emissionen, da der am DAP-Rekombinationsprozess beteiligte flache Donator ($E_A = 12$ meV) zunehmend thermisch angeregt bzw. ionisiert wird und nicht mehr als Rekombinationszentrum zur Verfügung steht. Beide DA-Emissionen verlieren mit steigender Temperatur an Intensität und werden von den entsprechenden FB-Übergängen, Rekombinationen von freien Elektronen im Leitungsband mit Akzeptor-gebundenen Löchern, abgelöst.

$[Cu] < [Ga]$: PL-Spektren leicht Ga-reicher Schichten weisen eine vergleichsweise schmale DA1-Lumineszenz auf. Mit zunehmendem relativem Gallium-Überschuss in der Schicht (bzw. Cu-Mangel) verbreitert sich diese Struktur (speziell deren Niederenergieflanke) und das Maximum schiebt zu kleineren Energien. Die PL von CuGaSe_2 aus diesem Kompositionsbereich wird in der Literatur unter der Annahme variierender lokaler Potentiale betrachtet [50]. Potentialvariationen stören den Bandverlauf an den Bandkanten und verbreitern die Defektzustände in der Bandlücke. Die Größe der Potentialvariationen wird durch die Anzahl geladener Störstellen, demnach durch die Dotierkonzentration und den Kompensationsgrad bestimmt. Für sehr Ga-reiches ($[Cu]/[Ga] = 0,55$) CuGaSe_2 wurden in [61] Potentialvariationen von 12 meV bei Raumtemperatur gemessen. Kleine Potentialvariationen führen zunächst zum Löschen exzitonischer Lumineszenzen [47]. Mit steigendem Kompensationsgrad erfolgt dann eine zunehmende Verschiebung, Verbreiterung und Asymmetrie defektkorrelierter Lumineszenzen [50, 61]. Dieser Effekt zeigt sich in der die Spektren in diesem Kompositionsbereich dominierenden DA1 Lumineszenz. Eine ausführliche Diskussion der PL in sehr Ga-reichen CuGaSe_2 -Dünnschichten und Einkristallen findet sich in [67].

Abbildung 4.10 zeigt die entsprechende (im Rahmen dieser Arbeit gemessene) bandkantennahe PL polykristalliner CuGaSe_2 -Schichten aus dem Ein-Stufen CVD-Prozess. Die zwischen $[Cu]/[Ga] = 1/0,95$ und $[Cu]/[Ga] = 1/1,15$ variierende Schichtkomposition der Proben wurde über den Jod-Fluss während einer Schichtabscheidung gezielt eingestellt (siehe Kapitel 3.3.).

Im Vergleich mit Abbildung 4.9-rechts zeigen sich nahezu identische PL-Strukturen in den Spektren. Sämtliche Emissionslinien erscheinen um ≈ 15 meV zu höherern Energien $h\nu$ verschoben in den Spektren. Die Ursache ist in einer um diesen Wert verkleinerten Bandlücke E_G des epitaktisch gewachsenen $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ aufgrund von Gitterfehlanspassungen zwischen Schicht und Substrat begründet. Dieser Effekt ist detailliert in [52] untersucht. Die kompositionsabhängige bandkantennahe Lumineszenz ist damit sowohl von der Präparationstechnik (MOCVD, CVD) als auch vom Wachstum (epitaktisch, polykristallin) unabhängig. Sie ist eine intrinsische Materialeigenschaft des CuGaSe_2 . Das Rekombinationsmodell aus Abbildung 4.9-links lässt sich daher direkt auf die bandkantennahe PL der in dieser Arbeit untersuchten CVD-gewachsenen CuGaSe_2 -Dünnschichten übertragen. Entsprechend wurde die Bezeichnung der einzelnen Emissionslinien (BX, FX, DA1, DA2) in Abbildung 4.10 dem Rekombinationsmo-

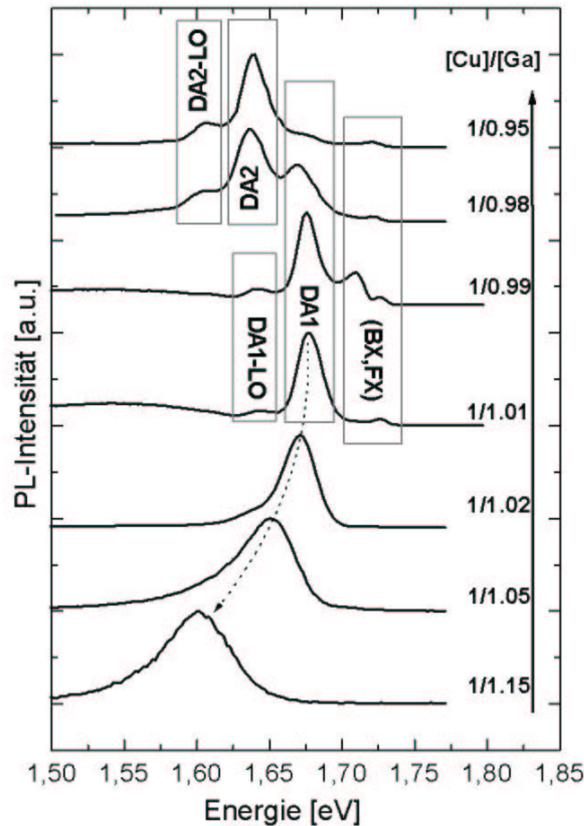


Abbildung 4.10: Bandkantennahe PL-Spektren von im Ein-Stufen CVD-Prozess abge- schiedenen polykristallinen CuGaSe_2 -Schichten auf Glas mit variierendem $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ - Verhältnis ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, $p_{\text{exc}} = 30 \text{ mW}$).

dell aus Abbildung 4.9 entnommen.

Nach Bauknecht [67] zeigt epitaktisch gewachsenes CuGaSe_2 auf $\text{GaAs}(001)$ keine weiteren PL-Emissionen. Dies ist im Falle der hier untersuchten CuGaSe_2 -Dünnschichten aus dem Ein-Stufen CVD-Prozess nicht der Fall, wie Abbildung 4.11 zeigt. Dargestellt sind PL-Spektren von nahe der Stöchiometrie gewachsener Proben (das $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis ist jeweils angegeben) über den gesamten Empfindlichkeitsbereich des verwendeten Detektors (siehe Anhang A).

Aufgrund der großen PL-Intensitätsvariationen innerhalb einzelner Spektren wurde eine halblogarithmische Darstellung gewählt. Die Intensitäten der einzelnen Spektren sind nur qualitativ vergleichbar. Die PL lässt sich spektral in vier Bereiche unterteilen:

- $h\nu \leq 1,4 \text{ eV}$: In diesem Bereich zeigen die Spektren eine breite Struktur mit einem Maximum bei $\approx 1,3 \text{ eV}$. Diese Struktur dominiert die PL-Spektren Cu-reicher Proben und verliert mit zunehmendem Ga-Gehalt relativ zur bandkantennahen Lumineszenz ($h\nu \geq 1,6 \text{ eV}$) an Intensität.
- $1,4 \text{ eV} < h\nu < 1,6 \text{ eV}$: Nahezu strukturlose, sehr breite Emissionsbanden mit (relativ zu den anderen Bereichen) geringer Intensität.

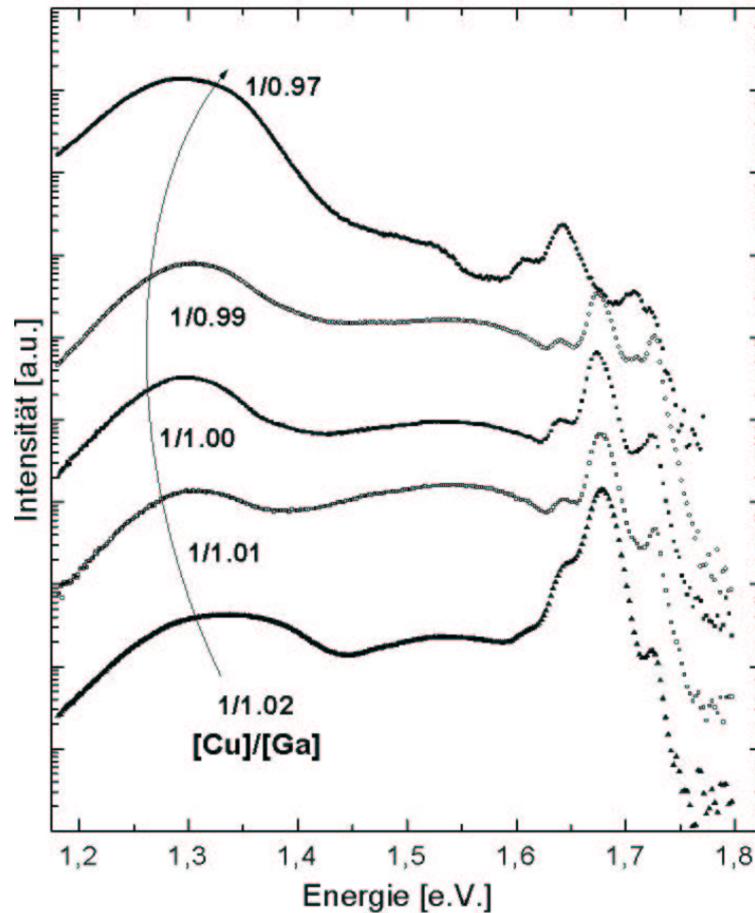


Abbildung 4.11: Halblogarithmische Darstellung von PL-Übersichtsspektren über den gesamten Empfindlichkeitsbereich des Detektors, gemessen an CVD-prozessierten polykristallinen CuGaSe_2 -Schichten mit variierendem $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis nahe der Stöchiometrie ($T = 10\text{K}$, $\lambda = 514.5\text{nm}$, $p_{\text{exc}} = 50\text{mW}$). Die Spektren sind relativ zueinander verschoben dargestellt.

- $1,6\text{ eV} \leq h\nu < 1,7\text{ eV}$: In diesem Bereich dominieren die aus Abbildung 4.10 bekannten PL-Linien DA1 und DA2. Die PL-Intensität in diesem Bereich nimmt mit zunehmendem Ga-Gehalt relativ zur PL-Intensität der übrigen Bereiche zu.
- $h\nu \geq 1,7\text{ eV}$: Stöchiometrische und Ga-reiche Proben zeigen die bekannten exzitonen Emissionen bei $h\nu \geq 1,720\text{ eV}$, während Cu-reiche Proben (obere zwei Spektren) eine weitere Emission bei $h\nu = (1,709 \pm 0,001)\text{ eV}$ zeigen.

Im weiteren werden diese für im Ein-Stufen CVD-Prozess abgeschiedene CuGaSe_2 -Dünnschichten typischen PL-Emissionen detailliert in Bezug auf den jeweils zugrunde liegenden Rekombinationspfad hin charakterisiert.

4.3 Photolumineszenz in CVD-CuGaSe₂- Dünnschichten

Ziel der im folgenden diskutierten Messungen der PL als Funktion der Proben-temperatur und der Anregungsleistungsdichte ist es, ein die für CVD-CuGaSe₂ typischen 'neuen' Emissionen beschreibendes Rekombinationsmodell zu entwickeln.

Die Charakterisierung erfolgt exemplarisch am Beispiel einer im Ein-Stufen Prozess gewachsenen nahezu stöchiometrischen Schicht, $[Cu]/[Ga] = 1/0,99$. Abbildung 4.12 zeigt das zugehörige Übersichtsspektrum bei $T = 5$ K, $\lambda_{exc} = 514,5$ nm und $p_{exc} = 30$ mW. Die in den zwei folgenden Abschnitten getroffene experimentelle Zuordnung der Emissionslinien zu ihren jeweiligen Rekombinationspfaden (FX/BX1, BX2, D1A1, LO-D1A1, ? und D2A3) ist bereits im Graph angegeben.

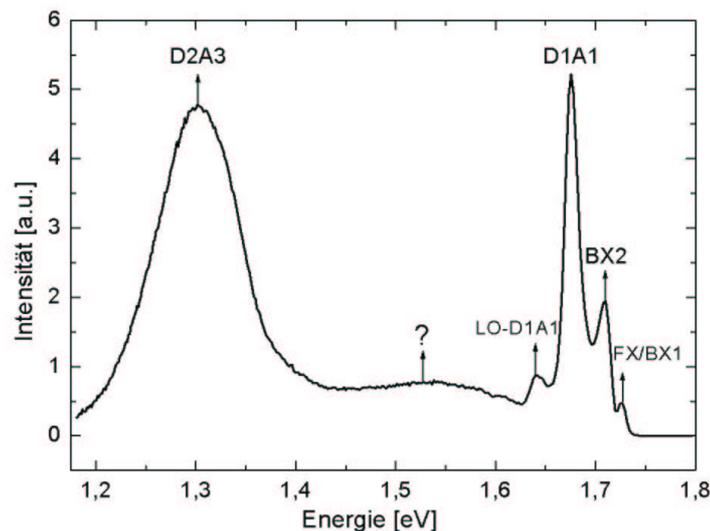


Abbildung 4.12: PL-Übersichtsspektrum über den gesamten Empfindlichkeitsbereich des Detektors, gemessen an einer im Ein-Stufen Prozess abgeschiedenen polykristallinen CuGaSe₂-Schicht nahe der idealen 1:1:2 Stöchiometrie ($T = 5$ K, $\lambda = 514,5$ nm, $p_{exc} = 30$ mW).

4.3.1 Exzitonische Lumineszenz

Abbildung 4.13 zeigt die Ergebnisse von Messungen der in Abbildung 4.12 mit FX/BX1 und BX2 gekennzeichneten PL-Emissionen (Emissionen mit den höchsten Übergangsenergien im PL-Spektrum bei 10 K) in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte. Die Linienlage beider Emissionen bleibt dabei konstant bei $h\nu(FX/BX1) = (1,727 \pm 0,001)$ eV und $h\nu(BX2) = (1,709 \pm 0,001)$ eV. Die Darstellung erfolgte hier in doppeltlogarithmischer Auftragung. Die offenen Kreise geben die Intensitäten der FX/BX1-Lumineszenz, die geschlossenen Kreise die der BX2-Lumineszenz wieder. Die Bestimmung der Exponenten k erfolgte entsprechend Gleichung 4.23 mittels linearer

Regression (durchgezogene Linie). Beide Lumineszenzen zeigen ein für exzitonische PL typisches superlineares Verhalten ($k_{FX,BX1} = 1,4$ und $k_{BX2} = 1,5$).

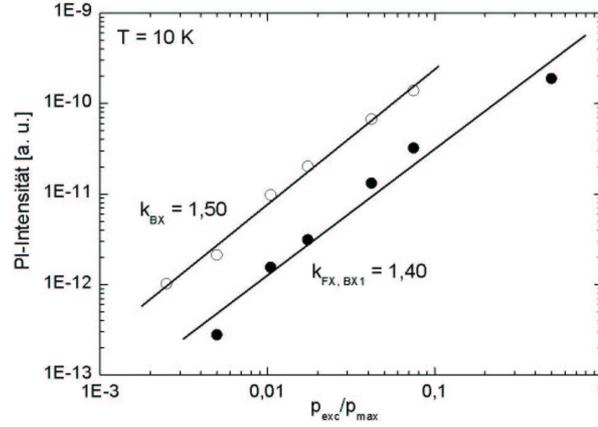


Abbildung 4.13: *PL-Intensitäten der zwei bandkantennächsten PL-Emissionen (FX/BX1 u. BX2) in Abhängigkeit der Anregungsleistungsdichte. Die Regressionsgeraden und der nach Gleichung 4.23 bestimmte Exponent k sind ebenfalls dargestellt.*

In Abbildung 4.14 ist die Temperaturabhängigkeit der bandkantennahen PL im Bereich zwischen 10 K und 40 K dargestellt. Sowohl die FX/BX1- als auch die BX2-Emission verlieren mit steigender Temperatur sehr rasch an Intensität. Dabei bleiben die Halbwertsbreiten der Emissionslinien mit $FWHM(FX/BX1) = (4 \pm 1)$ meV und $FWHM(BX2) = (7 \pm 1)$ meV sowie deren Linienlagen (Energie) unverändert. Der exzitonische Charakter beider Emissionen ist damit eindeutig bestimmt. Die Zuordnung in freie (FX) und gebundene (BX2) exzitonische PL erfolgt in der Reihenfolge der Übergangsenergien ($h\nu(FX) > h\nu(BX)$, siehe dazu Kapitel 4.1.1). Auf die Bezeichnung 'FX,BX1' für die freie exzitonische Lumineszenz wird detailliert in Abschnitt 4.4.2 eingegangen.

Aus den Übergangsenergien der exzitonischen Lumineszenzen lassen sich erste Aussagen zu den Ionisierungsenergien an der Rekombination beteiligter Defektniveaus treffen. Dies wird im folgenden kurz skizziert: Zunächst ergibt sich mit $E_{FX}(min.) = 13$ meV (Kapitel 4.1.1.) für die minimale Bandlückenenergie E_G (bei 10 K) der hier untersuchten CuGaSe₂-Dünnschichten aus dem Ein-Stufen CVD-Prozess der Wert

$$E_G(10K) = h\nu(FX) + E_{FX} = (1,740 \pm 0,001) \text{ meV}$$

Über die in Kapitel 4.1.1. eingeführten Gleichungen 4.15, 4.16, 4.17 und 4.18 sowie mit Kenntnis der Bindungsenergie $E_B(BX2)$ des gebundenen Exzitons

$$E_{BX2} = E_G - h\nu(BX2) = (31 \pm 0,2) \text{ meV}$$

lassen sich die in Tabelle 4.4 dargestellten Ionisierungsenergien der möglichen beteiligten Defektniveaus berechnen. Ebenfalls angegeben sind die von Sharma und Rodriguez

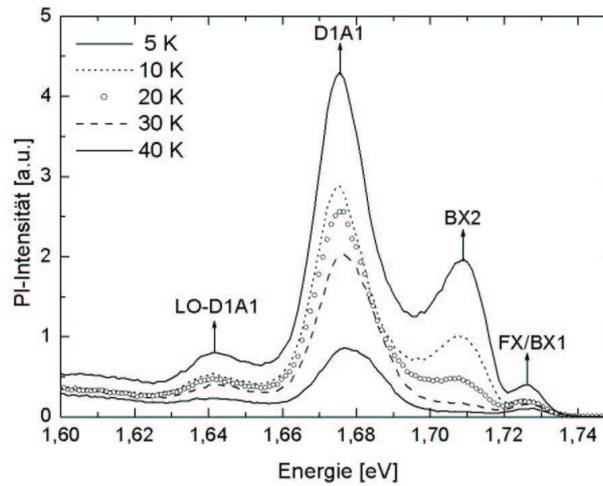


Abbildung 4.14: PL-Spektren der bandkantennahen PL-Emissionen (FX/BX1, BX2, D1A1 und LO-D1A1) bei variierender Proben temperatur ($\lambda = 514,5\text{nm}$, $p_{exc} = 30\text{mW}$).

[68] und Atzmüller et al. [69] bestimmten Werte für die Konstante C , welche über den Defekttyp und das Verhältnis der effektiven Massen $\sigma = m_e/m_h$ (in CuGaSe₂ ist $m_e/m_h \approx 0,12$ [70, 71]) bestimmt ist.

Tabelle 4.4: Mögliche Defektniveaus E_D bzw. E_A zur Bildung des gebundenen Exzitons bei $h\nu_{BX2} = 1,709\text{ eV}$.

BX, Typ	(D^0, X)	(A^0, X)	(D^+, X)	(A^-, X)
C	0.29	0.07	1.05	1.5
$E_{A,D} [\text{meV}]$	59	243	30	21

Nach Hopfield und Lévy-Leblond [72] können (D^+, X) - und (A^-, X) -Komplexe nicht zusammen in einem Halbleiter auftreten. Ist das Verhältnis der effektiven Massen $m_e/m_h < 1$, so ist der (A^-, X) -Komplex instabil [72]. Dieser Typ Defekt-Komplex kann folglich ausgeschlossen werden. Experimentell werden im wesentlichen Exziton-Defekt-Komplexe des dominierenden Defekttyps beobachtet [47]. Da in der Literatur für intrinsisch dotiertes CuGaSe₂ nur von p-Leitung berichtet wird [73, 74, 75, 76], was sich prinzipiell mit der theoretischen Diskussion der Defektbildungsenthalpien als Funktion des Fermi-niveaus in Kapitel 2.4. (Gleichung 2.2) deckt, bleibt innerhalb dieser Diskussion der (A^0, X) -Komplex mit einer Ionisierungsenergie des zugehörigen Akzeptorniveaus von $E_A = (243 \pm 20)\text{ meV}$ als einzig möglicher Komplex übrig.

Folgende experimentellen Beobachtungen machen die obige Zuordnung eindeutig:

- Die bestimmten Ionisierungsenergien der Defekte (D^0) , (A^-) und (D^+) sind so klein, dass mit diesen korrelierte Lumineszenz (FB oder DAP) neue bandkantennahe Strukturen im PL-Spektrum erzeugen müsste. Dies ist nicht der Fall.

- Mit dem Auftauchen und der Intensitätszunahme der BX2-Emission nimmt auch die tiefe D2A3-Emission an Intensität zu und wird zur dominierenden Struktur in den PL-Spektren (Abbildung 4.3.3), so dass ein Zusammenhang zwischen beiden Emissionen gegeben ist. Ein an beiden Rekombinationen beteiligter Defekt muss, um die kleine Übergangsenergie der D2A3-Emission von $h\nu = 1,3$ eV zu erklären, eine vergleichsweise große Ionisierungsenergie besitzen.
- Die für exzitonische PL verhältnismäßig breite BX2-Emission, $FWHM(BX2) = (7 \pm 1) meV$, lässt sich durch Exziton-Defekt-Komplexbildung mit den (quasidelokalisierten) Zuständen eines Defektbandes verstehen. Defektbänder entstehen bei sehr hoher Konzentration eines Defektes. Der resultierende größere Überlapp der Wellenfunktionen einzelner Defektniveaus führt bei entsprechend hoher Defektkonzentration zur Ausbildung eines Defektbandes. Die Halbwertsbreite der gebundenen exzitonischen PL ergibt sich aus der Superposition der Energiebreiten am Rekombinationsprozess beteiligter Anfangs- und Endzustände. Die Energiebreite eines Defektbandes führt daher zu einer entsprechenden Verbreiterung der gebundenen exzitonischen PL. Die p-Leitung der Probe bedingt nun, dass sich das die elektrischen Eigenschaften dominierende Defektband aus akzeptorartigen Zuständen zusammensetzt.

4.3.2 DAP-Rekombinationen

Nach der Charakterisierung der bandkantennahen exzitonischen Lumineszenz erfolgt nun die Analyse der tiefer liegenden Lumineszenz unter Beteiligung von Defektzuständen. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Analyse der mit D2A3 bezeichneten Lumineszenz.

In Abbildung 4.15 sind in halblogarithmischer Auftragung PL-Spektren einer nahezu stöchiometrischen CuGaSe₂-Schicht aus dem Ein-Stufen Prozess bei variierender Proben-temperatur zwischen $T = 5$ K (oberstes Spektrum) und $T = 295$ K (unterstes Spektrum) dargestellt. Für das ($T = 5$ K)-Spektrum sind die einzelnen Emissionslinien entsprechend ihres Rekombinationstyps gekennzeichnet.

Die Intensität aller PL-Emissionen nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab. Die einzelnen Emissionen verlieren dabei aufgrund thermischer Ionisation der beteiligten Bandlückenzustände in der Reihenfolge ihres Erscheinens im PL-Spektrum (von hohen zu kleinen Übergangsenergien $h\nu$) an Intensität. Ausgenommen von dieser Betrachtung bleibt zunächst die mit FX/BX1 gekennzeichnete Emission mit der höchsten Bindungsenergie, welche offenbar auch bei Raumtemperatur noch messbar ist.

Neben dieser bandkantennächsten Lumineszenz bleibt nur die mit D2A3 gekennzeichnete Emission mit der kleinsten Übergangsenergie ($h\nu_{D2A3} = 1,29$ eV) bis zu Temperaturen von 295 K (ohne wesentliche Änderung ihrer Profilform) erhalten. Die Linienlage verschiebt sich leicht von $h\nu(5K) = (1,29 \pm 0,01)$ eV bei $T = 5$ K zu $h\nu(295K) = (1,31 \pm 0,01)$ eV bei $T = 295$ K. Dieses Verhalten lässt sich einer DAP-Rekombination zuordnen, bei der sowohl der beteiligte Donator als auch der beteiligte Akzeptor tief in der Bandlücke liegende Zustände bilden; diese sind dann selbst bei Raumtemperatur nicht ionisiert ($E_A, E_D \gg kT$). Die Verschiebung der Linienlage zu höheren Energien mit steigender Temperatur kann auf eine Zunahme der effektiven

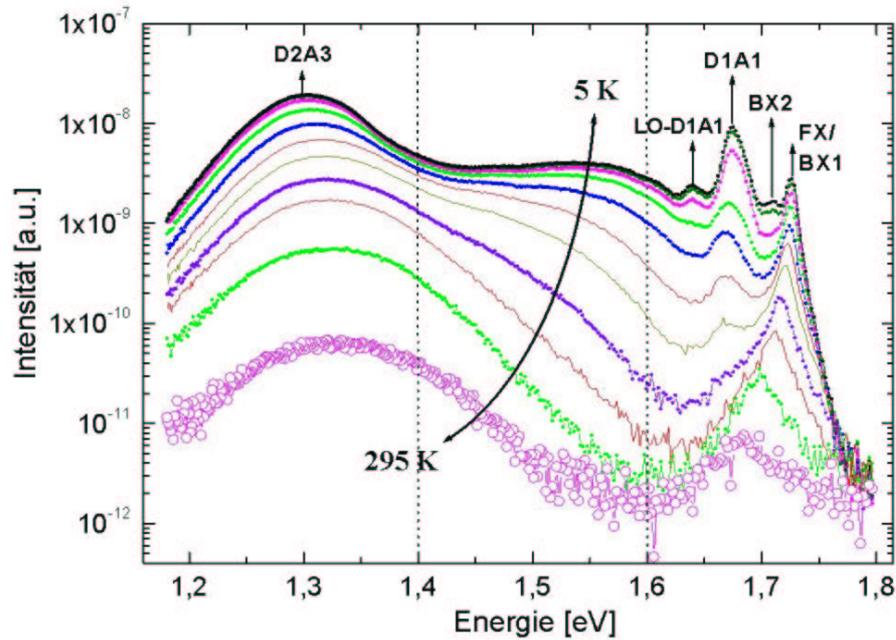


Abbildung 4.15: Halblogarithmische Darstellung von PL-Spektren einer nahezu stöchiometrischen CuGaSe_2 -Schicht aus dem Ein-Stufen Prozess bei variierender Proben temperatur T zwischen 5 und 295 K; $P_{exc} = 30 \text{ mW}$, $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$.

Größe des Coulombterms (siehe dazu Gleichung 4.21 sowie die Diskussion zum Temperaturverhalten von DAP-Rekombinationen, Kapitel 4.1.2.) zurückgeführt werden. Die PL-Intensität im Energieintervall $h\nu = 1,4 \text{ eV}$ und $h\nu = 1,6 \text{ eV}$ ist im Temperaturbereich zwischen $T = 5 \text{ K}$ und $T = 150 \text{ K}$ messbar. Die Intensitätsabnahme der PL innerhalb dieses Energieintervalls erfolgt dabei nicht konstant über alle Energien $h\nu$ mit steigender Temperatur sondern beginnend bei kleinen und endend bei hohen Übergangsenergien. Daher ist anzunehmen, dass mehrere konkurrierende strahlende Rekombinationen in diesem Bereich überlappen. Dies und die generell geringe Intensität dieser PL-Emissionen macht eine detaillierte Charakterisierung der Rekombinationspfade in diesem Energieintervall nicht möglich.

Das temperaturabhängige Verhalten der D1A1-Emission und ihrer Phononenreplik LO-D1A1 ist ausführlich in [61] diskutiert. Wie in Abschnitt 4.2. erwähnt, handelt es sich bei den beteiligten Phononenrepliken um D1A1-Emissionen, welche um die Energie longitudinal-optischer Phononen, $h\nu_{LO-Phonon} = (34 \pm 2) \text{ meV}$, zu kleineren Übergangsenergien verschoben sind [67]. LO-Phononen dieser Energie konnten unter anderem mit Raman- bzw. Infrarotspektroskopie in CuGaSe_2 nachgewiesen werden [77, 78].

Abbildung 4.16 zeigt die Intensitäten der D1A1- und der D2A3-Emission in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte.

Für die D1A1-Emission ergibt sich eine sublineare Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsleistungsdichte. Der nach Gleichung 4.23 bestimmte Exponent $k(D1A1) = 0,89$ ist in guter Übereinstimmung mit Messungen von Bauknecht u.a. [67] mit $k(DA1) = 0,82$.

Auch die Intensität der D2A3-Emission zeigt eine deutlich sublineare Abhängigkeit von

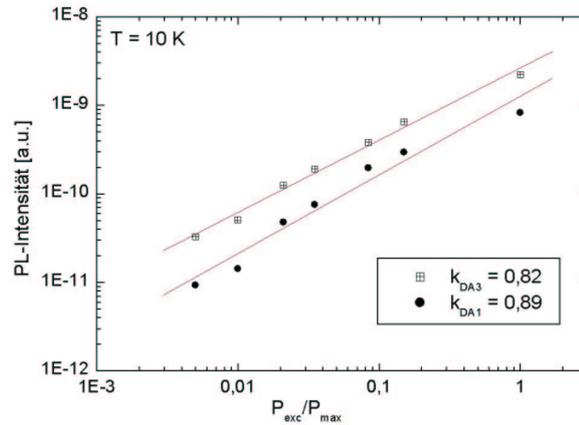


Abbildung 4.16: Doppelloarithmische Darstellung der PL-Intensitäten der D1A1- und D2A3-Emission (Abbildung 4.15) in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte. Die Regressionsgeraden und der nach Gleichung 4.23 bestimmte Exponent k sind angegeben.

der Anregungsleistungsdichte, $k(D2A3) = 0,82$. Dies bestätigt den DAP-Charakter dieser Lumineszenz.

In Abbildung 4.17 sind die Energien der DAP-Rekombinationen in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte dargestellt.

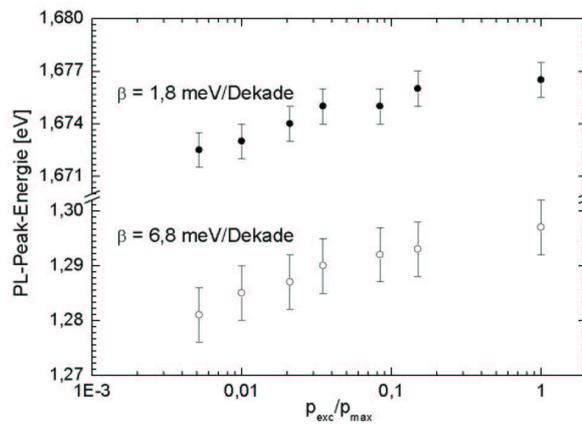


Abbildung 4.17: PL-Energielagen der D1A1- und D2A3-Emission in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte. Die Blau-Verschiebung (β) der PL-Energielagen ist im Graphen angegeben.

Beide Übergänge, D1A1 und D2A3, zeigen eine Blau-Verschiebung der Linienlage mit zunehmender Anregungsleistungsdichte entsprechend der Überlegungen aus Kapitel 4.1.2. Nach Gleichung 4.24 ergibt sich für die Blau-Verschiebung der D1A1-Emission ein Wert $\beta = 1,8 \text{ meV/Dekade}$, in guter Übereinstimmung mit Werten von Bauknecht [67] für bandkantennahe DAP-Rekombinationen. Der Wert $\beta = 6,8 \text{ meV/Dekade}$ für die D2A3-Emission ist hingegen deutlich größer. Dies kann unter der Annahme einer be-

sonders hohen Konzentration mindestens eines der beteiligten Defektniveaus wie folgt verstanden werden: Mit höherer Defektkonzentration reduziert sich der mittlere Paarabstand zwischen den Defekten (Gleichung 4.28). Damit vergrößert sich die effektive Coulombwechselwirkung der ionisierten Endzustände einer DAP-Rekombination. Die Abhängigkeit der Linienlage einer DAP-Rekombination von der Anregungsleistungsdichte sollte sich daher verstärken.

Unterstützt wird diese Interpretation der Messergebnisse durch die gemessene Halbwertsbreite der D2A3-Emission, $FWHM(D2A3) = 80$ meV bei $T = 5$ K. Unter der Annahme einer gaußförmigen Verteilungen tiefer Bandlückenzustände [47] ergibt sich die Energie-Breite einer DAP-Rekombination als Superposition der Breiten der beteiligten Defektzustände (Anfangs- und Endzustände aus Gleichung 4.22). Lokalisierte Zustände mit entsprechend kleinen Energiebreiten ΔE_i führen danach zu vergleichsweise scharfen Emissionslinien im PL-Spektrum. Demzufolge ist die Beteiligung eines sog. Quasi-Defektbandes (entsprechender Defektkonzentration und Energiebreite) am D2A3-Übergang anzunehmen.

Die Ergebnisse zur Analyse der D2A3-Emission stehen in guter Übereinstimmung zur Analyse der BX2-Emission (Abschnitt 4.3.1.). Das an beiden Übergängen beteiligte Defektband bildet folglich ein (drittes) Akzeptor-Niveau in CuGaSe₂-Dünnschichten aus dem offenen CVD-Prozess bei der Ionisierungsenergie $E_{A3} = (243 \pm 20)$ meV aus.

4.3.3 Modell zur strahlenden Rekombination in CVD-CuGaSe₂

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen der bisher vorgestellten PL-Untersuchungen identifizierten strahlenden Rekombinationspfade und Defektniveaus in einem Rekombinationsmodell für nahezu stöchiometrische CuGaSe₂-Dünnschichten aus dem Ein-Stufen CVD-Prozess diskutiert.

Die Bestimmung der Ionisierungsenergie des in die D2A3-Lumineszenz involvierten Donators ist über Gleichung 4.21 möglich. Dazu ist eine Abschätzung der maximal zu erwartenden Coulombwechselwirkung zwischen den angeregten Endzuständen der D2A3-Rekombination erforderlich.

Messungen zur Absorption (Kapitel 5) nahezu stöchiometrischer CuGaSe₂-Dünnschichten zeigen einen Abfall des Absorptionskoeffizienten vom Bereich $h\nu \geq E_G$ zum Bereich $h\nu \ll E_G$ um maximal zwei Größenordnungen. Die Größenordnung der Zustandsdichten direkt an den Bandkanten wird allg. mit etwa $N_v \approx N_c = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ angegeben (z.B.: [79]). Die Proportionalität zwischen Zustandsdichte und integraler Absorption (siehe dazu Kapitel 5.1.3.) erlaubt uns folglich eine Abschätzung der Defektzustandsdichte zu $N_D \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Diese Abschätzung gilt zunächst nur unter der Annahme einer homogenen Schichtzusammensetzung. In guter Übereinstimmung dazu wurden in [73] mittels Hall-Untersuchungen Akzeptor- und Donatorkonzentrationen n_A und n_D in der Größenordnung von $10^{18} \dots 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (in nahezu stöchiometrischen CuGaSe₂-Schichten) gemessen.

In Kapitel 5.2. wird gezeigt, dass der Großteil der gemessenen Defektabsorption auf eine oberflächennahe Defektphase des CuGaSe₂ zurückzuführen ist. Daher ist die Ab-

schätzung der Defektkonzentration N_D für den im Falle strahlender Rekombination interessierenden Volumen-Bereich der Schicht ein oberer Grenzwert. Somit ergibt sich die maximal zu erwartende Coulombwechselwirkung $E_{c(max)}$ zwischen den geladenen Endzuständen einer DAP-Rekombination zu:

$$E_{c(max)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon(0)R_{min}} \approx 30meV \quad (4.28)$$

R_{min} ist hier der minimale Abstand zwischen Donator und Akzeptor,

$$R_{min} = (1/2\pi N_D)^{-1/3} \approx 4nm \quad (4.29)$$

, ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und $\epsilon(0) = 11,0$ (für $CuGaSe_2$ die Dielektrizitätskonstante im statischen Grenzfall [51]) wurde der Arbeit von Syrbu et al. [80] entnommen.

Mit Kenntnis der in den vorhergehenden Abschnitten bestimmten Werte für die Energie der Bandlücke $E_G = 1,740$ eV bei $T = 10$ K, die Übergangsenergie $h\nu(D2A3) = (1,29 \pm 0,01)$ eV und die Ionisierungsenergie des tiefen Akzeptors $E_{A3} = (243 \pm 20)$ meV ergibt sich die maximale Ionisierungsenergie des Donators $E_{D2(max)}$ zu:

$$E_{D2(max)} = E_G - h\nu(DA3) - E_{A3} + E_{c(max)} = (237 \pm 30)meV$$

Abbildung 4.18 zeigt das auf diesen Abschätzungen beruhende Rekombinationsmodell für CVD-prozessierte $CuGaSe_2$ -Dünnschichten nahe der Stöchiometrie.

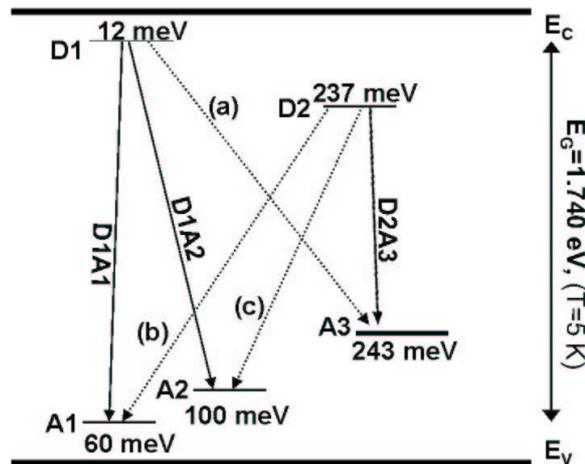


Abbildung 4.18: Rekombinationsmodell für nahezu stöchiometrisch gewachsenes $CuGaSe_2$ aus dem CVD-Verfahren.

E_{A1} , E_{A2} und E_{D1} wurden entsprechend der Ergebnisse aus Kapitel 4.2. dem Rekombinationsmodell für epitaktisch gewachsenes $CuGaSe_2/GaAs(001)$ entnommen (siehe Abbildung 4.9 links).

Dem Rekombinationsmodell für nahezu stöchiometrische CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten (Abb. 4.18) zufolge können photogenerierte Ladungsträger auch über die mit (a), (b) und (c) gekennzeichneten Rekombinationspfade zwischen tiefen und flachen Defekten rekombinieren. Die mit den Werten des Defektmodells nach Gleichung 4.21 berechneten Übergangsenergien $h\nu_{D1A3}$, $h\nu_{D2A1}$ und $h\nu_{D2A2}$ der entsprechenden DAP-Rekombinationen sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Die aus den Rechnungen folgenden relativ großen Unsicherheiten in den berechneten Übergangsenergien sind jeweils darunter angegeben.

Tabelle 4.5: *Auf der Basis des Rekombinationsmodells berechnete Übergangsenergien $h\nu(D1A3)$, $h\nu(D2A1)$, und $h\nu(D2A2)$ (Fehler in [meV]) der im Rekombinationsmodell mit (a), (b) und (c) bezeichneten Rekombinationspfade.*

Typ	D1A3	D2A1	D2A2
$h\nu[eV]$	1,515	1,473	1,443
$\Delta h\nu[meV]$	± 25	± 40	± 40

Den berechneten Übergangsenergien zufolge fallen die entsprechende PL-Emissionen in den Bereich ($1,4 \text{ eV} < h\nu < 1,6 \text{ eV}$). Der Überlapp der einzelnen Emissionen aufgrund der Beteiligung sog. Quasi-Defektbänder (A3 oder D2) an diesen DAP-Rekombinationen ist eine mögliche Erklärung der experimentell beobachteten breiten und vergleichsweise strukturlosen Lumineszenz in diesem Energieintervall. Das im Rahmen der hier vorgestellten PL-Untersuchungen ermittelte Rekombinationsmodell (Abbildung 4.18) beschreibt damit sämtliche PL-Emissionen (bei $T = 10K$) nahezu stöchiometrischer CuGaSe₂-Schichten aus dem CVD-Verfahren im untersuchten Energiebereich.

4.4 Photolumineszenz in CVT-CuGaSe₂-Einkristallen

Zur Verifizierung der bisherigen Modellvorstellung der strahlenden Rekombination in CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten werden im folgenden vergleichende Messungen an CVT-gewachsenen CuGaSe₂ Einkristallen diskutiert. Dies ist durch folgende Punkte motiviert:

- Der in dieser Arbeit verwendete offene CVD-Prozess für die Dünnschicht-Technologie basiert auf dem CVT-Prozess aus der Einkristallzucht.
- Das einkristalline System ist ungestört von Grenzflächen, Korngrenzen oder Verspannungen; optische Messungen erlauben daher die Charakterisierung der Volumen Materialeigenschaften.

Somit stellen CVT-gewachsene Einkristalle ein ideales Referenzsystem für CVD-gewachsene CuGaSe₂ Dünnschichten dar.

In einem zweiten Teil wird vertiefend auf exzitonische Lumineszenzen eingegangen. Die Modellierung der bandkantennächsten PL-Emission in CuGaSe₂-Einkristallen als Funktion der Proben temperatur erfolgt abschließend zur Bestimmung einiger für CuGaSe₂ nicht genau bzw. gar nicht bekannter Parameter wie der Debye Temperatur, der effektiven Phononenenergie und der sog. Abriss- (engl.:cut-off-) Phononenenergie.

4.4.1 DAP-Rekombinationen in CVT-CuGaSe₂

In diesem Abschnitt stehen Untersuchung zur defektkorrelierten PL in CuGaSe₂-Einkristallen im Vordergrund. Insbesondere werden das Modell zur strahlenden Rekombination in CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten belegende Messungen vorgestellt.

Abbildung 4.19 zeigt PL-Übersichtsspektren von im CVT-Verfahren gewachsenen CuGaSe₂-Einkristallen. Die Komposition (das $[Cu]/[Ga]$ -Verhältnis) der gemessenen Einkristalle variiert aufgrund leicht modifizierter Wachstumsbedingungen in den einzelnen Prozessen. Die Spektren zeigen die schon bekannten PL-Strukturen von CuGaSe₂ - ein weiterer Beleg für den intrinsischen Charakter der Photolumineszenz, die weitestgehend Prozess- und Wachstumsunabhängig erscheint.

Der tiefe D2A3-Übergang und die BX2-Emission werden nur im obersten Spektrum (einer Cu-reichen Probe) beobachtet. Das PL-Spektrum dieser Probe zeigt zusätzlich beide flachen DAP-Rekombinationen, D1A1 und D1A2, und deren Phononenrepliken LO-D1A1 und LO-D1A2, sowie breite Lumineszenz-Strukturen im Bereich ($1,4 \text{ eV} < h\nu < 1,6 \text{ eV}$) welche im weiteren noch detailliert untersucht werden.

Tiefe als auch exzitonische Lumineszenz verschwinden schon bei sehr geringem Ga-Überschuss in der Probe. Spektren dieser Proben werden von einer breiten, asymmetrischen Emission dominiert, nach [61] eine für Ga-reiches (bzw. Cu-armes) CuGaSe₂ typische Quasi-Donator-Akzeptor Rekombination (siehe Abschnitt 4.2.).

Aus der nahezu perfekten Übereinstimmung der PL-Messungen von CVT-Einkristall

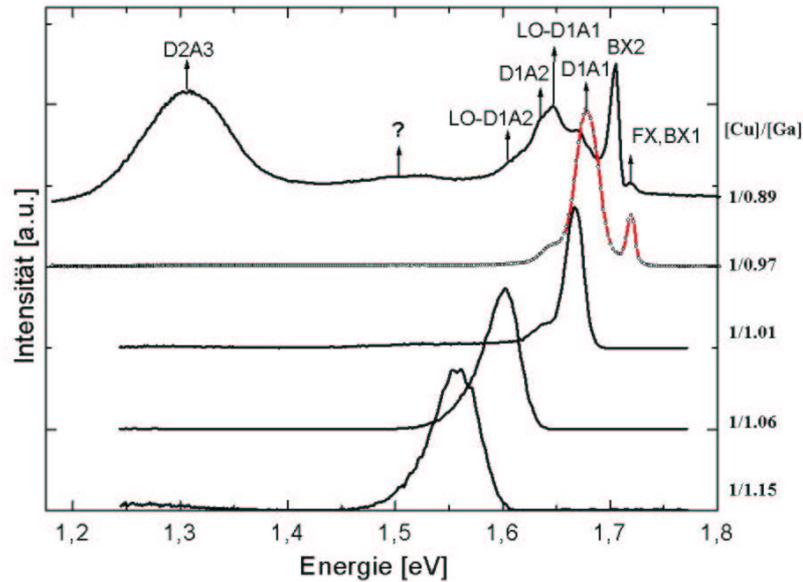


Abbildung 4.19: PL-Übersichtsspektren von im CVT-Verfahren gewachsenem einkristallinen CuGaSe_2 bei variierendem Kupfer zu Gallium Verhältnis, $T = 10 \text{ K}$, $p_{exc} = 30 \text{ mW}$, $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

und CVD-Dünnschicht folgt, dass das in Abschnitt 4.3.3 vorgestellte Rekombinationsmodell die PL für beide Fälle vollständig beschreibt und somit typisch für CuGaSe_2 aus dem Halogentransportverfahren erscheint.

In Abbildung 4.20 ist der PL-Bereich zwischen 1,4 eV und 1,6 eV des obersten PL-Spektrums aus Abbildung 4.19 hochaufgelöst ($\lambda/\Delta\lambda = 1000$) dargestellt. Das Spektrum wurde um einen linearen Untergrund korrigiert. Drei deutlich trennbare Lumineszenz-Emissionen sind im Spektrum erkennbar.

Unter der Annahme zugrunde liegender DAP-Rekombinationen für die Lumineszenz in diesem Bereich (siehe Rekombinationsmodell in Abschnitt 5.3.3) wurde das Detailspektrum mit drei einfachen Gauss-Profilen (gestrichelte Linien) angepasst. Die Summe der drei Gauss-Kurven (durchgezogene Linie) reproduziert das gemessene PL-Spektrum (gepunktete Linie) vollständig. Die den Anpassungen entnommenen Energielagen $h\nu(a)$, $h\nu(b)$ und $h\nu(c)$ und die Halbwertsbreiten (FWHM) der Gauss-Kurven sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt.

Tabelle 4.6: Energielagen und Halbwertsbreiten (FWHM) der drei Gauss-Kurven (a), (b) und (c) aus Abb. 4.20.

Gauss-Kurve	(a)	(b)	(c)
$h\nu[\text{eV}]$	1,525	1,494	1,466
$FWHM[\text{meV}]$	28	24	23

Es ergibt sich eine (im Rahmen der Fehlergrenzen des Rekombinationsmodells) gute

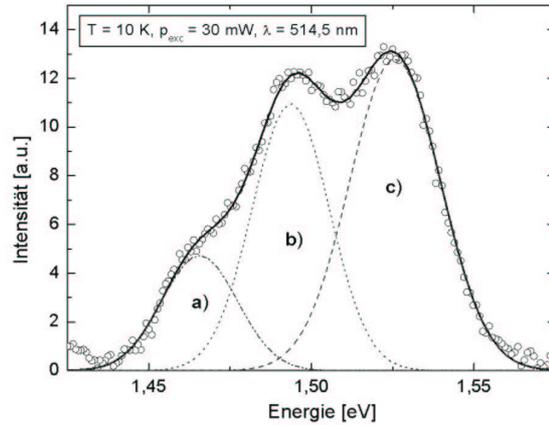


Abbildung 4.20: Hochaufgelöstes ($\lambda/\Delta\lambda = 1000$) Detail-Spektrum der in den Übersichtsspektren mit (?) gekennzeichneten Region unstrukturierter PL-Emissionen (offene Kreise) im Energieintervall $1,4 \text{ eV} < h\nu < 1,6 \text{ eV}$ des Cu-reich präparierten CuGaSe_2 -Einkristall. Ebenfalls dargestellt (durchgezogene Linie) ist eine Anpassung des Spektrums mit drei einfachen Gauß-Funktionen (a), b) und c), gestrichelte Linien).

Übereinstimmung zwischen den hier experimentell ermittelten Werten und den berechneten Werten aus Tabelle 4.5. Die gaussförmigen Profilformen der mit (a)-, (b)- und (c)-bezeichneten Emissionslinien des Detailspektrums deuten auf den DAP-artigen Charakter der zugrunde liegenden Rekombinationen hin.

Damit ist die auf der Basis des Rekombinationsmodells in Kapitel 4.3.3. getroffene Zuordnung der DAP-Übergänge (a), (b) und (c) mit der gemessenen breiten Lumineszenz im Bereich $1,4 \text{ eV} < h\nu < 1,6 \text{ eV}$ bestätigt.

4.4.2 Exzitonische Lumineszenz in CVT- CuGaSe_2 -Einkristallen

In den folgenden Abschnitten werden temperaturabhängige Messungen exzitonischer Lumineszenz und deren Beschreibung im Rahmen verschiedener in der Literatur verwendeter Modelle zur Temperaturabhängigkeit der Bandlücke in Halbleitern diskutiert. Die unterschiedlichen Modelle erlauben die Bestimmung verschiedener Materialparameter (Debye-Temperatur, effektive Phononenenergie, cut-off Phononenenergie) des untersuchten Materials und sollen in diesem Abschnitt hinsichtlich ihrer Güte diskutiert werden. Daher wird zunächst detailliert auf die bisher in allen Spektren mit FX/BX1 bezeichnete exzitonische Lumineszenz eingegangen.

In Abbildung 4.21 ist das Übersichtsspektrum eines nahezu stöchiometrischen CuGaSe_2 -Einkristalls dargestellt. Die FX/BX1-Emission liegt bei $h\nu(\text{FX/BX1}) = (1,725 \pm 0,001) \text{ eV}$. Das Spektrum wird weiterhin vom D1A1-Übergang und seiner ersten Phononenreplik (LO-D1A1) dominiert.

Ebenfalls dargestellt ist ein hochaufgelöstes Detailspektrum der FX/BX1-Emission. Darin wird deutlich, dass sich die gemessene PL (gepunktete Linie) aus mindestens zwei

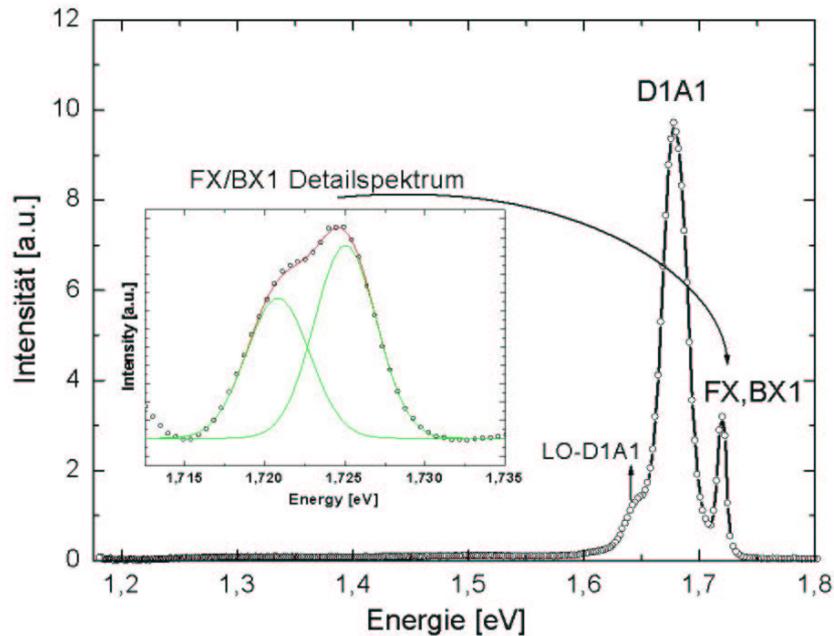


Abbildung 4.21: PL-Übersichtsspektrum ($p = 30 \text{ mW}$, $T = 10 \text{ K}$, $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$) eines nahezu stöchiometrisch gewachsenen CuGaSe_2 -Einkristalls sowie hochaufgelöstes ($\lambda/\Delta\lambda = 1000$) Detail-Spektrum der FX/BX1-Emission. Ebenfalls dargestellt (durchgezogene Linie) ist eine Anpassung des Spektrums aus zwei Gauss-Funktionen (gestrichelte Linien).

Emissionen zusammensetzt. Das Spektrum lässt sich durch die Summe zweier einfacher Gauss-Kurven (durchgezogene Linien) bei $h\nu(FX) = 1,725 \text{ eV}$ bzw. $h\nu(BX1) = 1,721 \text{ eV}$, Halbwertsbreiten von $FWHM(FX) = 3 \text{ meV}$ und $FWHM(BX1) = 4 \text{ meV}$, reproduzieren. Sowohl Linienlage als auch Energiedifferenz $\Delta(h\nu(FX) - h\nu(BX1)) = 4 \text{ meV}$ zeigen eine Übereinstimmungen mit Messungen von Yamada et al. [53] und Bauknecht et al. [52] an epitaktisch gewachsenem CuGaSe_2 .

A. Bauknecht [67] konnte weiterhin nachweisen, dass das gebundene Exziton BX1 mit einem neutralen Akzeptor der Ionisierungsenergie $E_{A1} = 60 \text{ meV}$ einen (A_0, X) -Komplex bildet. Dies steht in exzellenter Übereinstimmung sowohl mit der gemessenen PL dieser Probe - der D1A1-Übergang dominiert das Spektrum - als auch mit dem Modell der strahlenden Rekombinationspfade in CVD- CuGaSe_2 -Dünnschichten.

4.4.3 Temperaturabhängigkeit der exzitonischen PL

Die Linienlage der bandkantennächsten (exzitonischen) Photolumineszenz als Funktion der Proben temperatur, $PE(T)$, wird im folgenden im Bereich zwischen 10 K und 300 K analysiert. Abbildung 4.22 zeigt exemplarisch einige Spektren dieser Temperaturserie.

Die Interpretation der Rekombinationsnatur dieser Lumineszenz mit steigender Proben temperatur wird in der Literatur kontrovers diskutiert [52, 81, 53]. Veränderungen in der Linienform sind ein Hinweis auf Änderung des dominanten Rekombinationpfades.

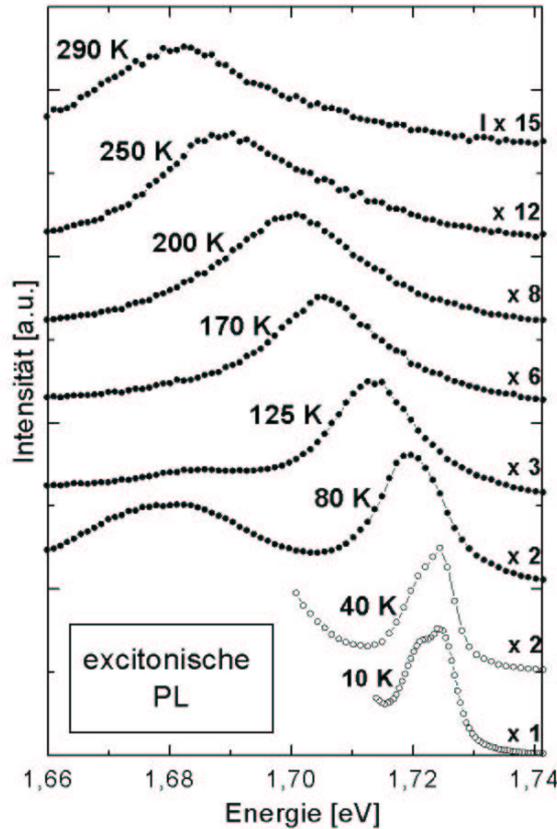


Abbildung 4.22: PL-Spektren der bandkantennächsten Lumineszenz in einkristallinem CuGaSe_2 bei Variation der Proben­temperatur zwischen 10 und 300 K, $P_{exc} = 30 \text{ mW}$, $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$.

des. Allgemein erwartet man mit steigender Proben­temperatur einen Wechsel von ex­zitonischen (FX) zu Band-Band (BB) Rekombinationen. Den Vorüberlegungen in Ab­schnitt 4.1. zufolge ergibt sich die Übergangsenergie einer Band-Band Rekombinationen zu $h\nu_{BB} = E_G + k_B T/2$. Die Übergangsenergien von freier exzitonische Lumineszenz ($h\nu_{FX}$) und Band-Band Lumineszenz ($h\nu_{BB}$) sind demzufolge um die Energiedifferenz $E_{FX} + k_B T/2$ voneinander getrennt.

Um $T = 150 \text{ K}$ ist die thermische Energie der Probe gleich der Bindungsenergie des freien Exzitons E_{FX} . Ab dieser Proben­temperatur sollte demzufolge eine BB-Emissionslinie im PL-Spektrum bei der entsprechenden Übergangsenergie beobachten werden. Dies wird in der Temperaturserie in Abbildung 4.22 nicht beobachtet.

Statt dessen wird eine näherungsweise lineare Verschiebung der bei $T = 10 \text{ K}$ als freie exzitonische Lumineszenz (FX) identifizierten Linie im PL-Spektrum zu kleineren Übergangsenergien mit steigender Temperatur beobachtet. Die PL-Daten deuten demzufolge für den gesamten untersuchten Temperaturbereich auf exzitonische Lumi­neszenz als dominierendem Rekombinationspfad hin.

Diese Interpretation steht in Übereinstimmung zu piezoelektrisch-photoakustischen (PPA) Messungen von Yoshino und Mitarbeitern [82].

Die breite und asymmetrische Struktur der Hochenergie-Flanke der PL-Linie, wie sie für Temperaturen oberhalb von 150 K in den Spektren in Abbildung 4.22 zu sehen ist, lässt sich auf einander überlagerte Band-Band und Band-Bandkanten Rekombinationen zurückführen. Optische Übergänge über Bandkantenzustände nahezu stöchiometrischer CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten werden insbesondere in Kapitel 5.2. diskutiert.

4.4.3.1 Modellierung der PE(T)-Messung

Zur Beschreibung der Variation der Bandlücke E_G eines Halbleiters mit der Proben-temperatur T werden in der Literatur folgende Modelle kontrovers diskutiert: (a) das empirische Modell von Varshni [83], (b) das thermodynamische Modell von O'Donnell und Chen [84], (c) das Bose-Einstein Modell [85] und (d) das analytische Modell von Pässler [86]. Im folgenden werden die vier Modelle kurz vorgestellt.

(a) Gleichung 4.30 ist eine Approximation der zwei wesentlichen experimentellen Charakteristika von $E_G(T)$ -Kurven beliebiger Halbleitermaterialien; eine näherungsweise quadratische Abhängigkeit im Bereich niedriger Temperaturen ($T < 100$ K) und eine näherungsweise lineare Abhängigkeit bei hohen Temperaturen.

$$E_G(T) = E_G(0) - \alpha T^2 / (T + \beta) \quad (4.30)$$

Hier ist $E_G(0)$ die Bandlücke bei $T = 0$ K, α der Wert von $(-dE_G(T)/dT)$ im Limes $T \rightarrow \infty$ und β ein Temperatur-Parameter vergleichbar mit der Debye Temperatur Θ_D .

(b) Unter der Annahme, dass die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung die Variation der Bandlücke mit der Temperatur dominiert, lässt sie sich über das thermodynamische Modell von O'Donnell und Chen [84] wie folgt beschreiben:

$$E_G(T) = E_G(0) - S \langle E_{ph} \rangle [\coth(\langle E_{ph} \rangle / 2kT) - 1], \quad (4.31)$$

mit den freien Parametern $E_G(0)$, $\langle E_{ph} \rangle$ als effektive Phononenenergie und S als dimensionslose Konstante, welche mit der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung verknüpft ist.

Gleichung 4.31 stimmt überein mit dem in der Literatur ebenfalls und unabhängig davon verwendeten Bose-Einstein Modell (c). Über die Einstein Temperatur Ξ lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke danach [85] wie folgt beschreiben:

$$E_G(T) = E_G(0) - K(e^{\Xi/T} - 1)^{-1}, \quad (4.32)$$

mit K als von der Temperatur unabhängiger Konstante. Die physikalische Basis für Gleichung 4.32 ist die Einstein Beschreibung der thermischen Energie eines Festkörpers [85]. Die Identität der Gleichungen 4.31 und 4.32 ergibt sich dabei aus der Relation

$$\coth\left(\frac{x}{2}\right) - 1 = \frac{2}{\exp(x) - 1}. \quad (4.33)$$

Mit $x = \langle E_{ph} \rangle / kT$ lässt sich Gleichung 4.31 nun wie folgt schreiben:

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{2S\langle E_{ph} \rangle}{\exp(\langle E_{ph} \rangle/kT) - 1}, \quad (4.34)$$

und damit als Analogon der Bose-Einstein Gleichung 4.32 mit der Einstein Temperatur $\Xi = \langle E_{ph} \rangle/k$ und der Konstante $K = 2S\langle E_{ph} \rangle$.

(d) Für den Bereich dominanter Elektronen-Phononen-Wechselwirkung hat Pässler [86] das folgende analytische Modell vorgeschlagen:

$$E_G(T) = E_G(0) - \int f(\epsilon)n(\epsilon, T)d\epsilon, \quad (4.35)$$

mit der Phonon Energie ϵ .

$n(\epsilon, T) = [\exp(\epsilon/kT) - 1]^{-1}$ repräsentiert hier die mittlere Phononen-Besetzungszahl und $f(\epsilon) \propto \epsilon^\eta$ ist die relevante spektrale Verteilung der Phononen im Energieintervall zwischen 0 eV und einer sog. Abriß- (engl.: cut-off) Energie $\epsilon_c = [(\eta + 1)/\eta]k\Theta$. Im Bereich $1,2 < \eta < 1,6$ lässt sich Gleichung 4.35 zu

$$E_G(T) = E_G(0) - \delta \frac{\Theta}{2} \left\{ [1 + (2T/\Theta)^p]^{1/p} - 1 \right\}, \quad (4.36)$$

vereinfachen. Hier ist $\delta = -(dE_G(T)/dT)$ im Limes $T \rightarrow \infty$, Θ ist die effektive Phonontemperatur, der Parameter $p = \eta + 1$. Der Exponent η gibt die Form der spektralen Funktion wieder.

Die Variation der Übergangsenergie $PE(T)$ der bandkantennahen Lumineszenz, Abbildung 4.22, mit der Temperatur wird im folgenden auf der Basis dieser vier Modelle diskutiert. Unter der Annahme, dass sich die Bandlücke des hier untersuchten Materials durch einfache Addition der Bindungsenergie des freien Exitons E_{FX} zur gemessenen Übergangsenergie $PE(T)$ der bandkantennahen Lumineszenz aus Abbildung 4.3.3 ergibt, lässt sich in den Gleichungen 4.30 bis 4.36 die Bandlückenenergie $E_G(T)$ durch die PL-Übergangsenergie $PE(T)$ ersetzen. Ebenso wird der Parameter $E_G(0)$ durch $PE(0)$ ersetzt.

Abbildung 4.23 zeigt die Anpassung der Messdaten (offene Kreissymbole) mit dem Modell von Varshni (gepunktete Kurve), dem Modell von O'Donnel und Chen (gestrichelte Kurve), dem Einstein Modell (kleine Quadratsymbole) und dem Modell von Pässler (durchgezogene Kurve).

Alle Kurvenanpassungen liegen im Rahmen der experimentellen Fehler. Insbesondere im Bereich hoher Temperaturen, in dem sich die experimentellen Daten der asymptotischen Grenze im Limes $T \rightarrow \infty$ annähern (gepunktete Linie), sind die Anpassungen nahezu identisch.

Unterschiede zeigen sich jedoch im Bereich kleiner Temperaturen ($T < 150$ K), wie es die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 4.3.3 deutlich macht. Varshni's Modell führt zu einer leichten Überbewertung, das Modell von O'Donnel und Chen sowie das Bose-Einstein Modell zu einer leichten Unterbewertung der experimentellen Daten. Insbesondere zeigt sich hier die Identität dieser zwei Modelle (O'Donnel und Bose-Einstein) in der perfekten Übereinstimmung der beiden Anpassungskurven. Dies gilt

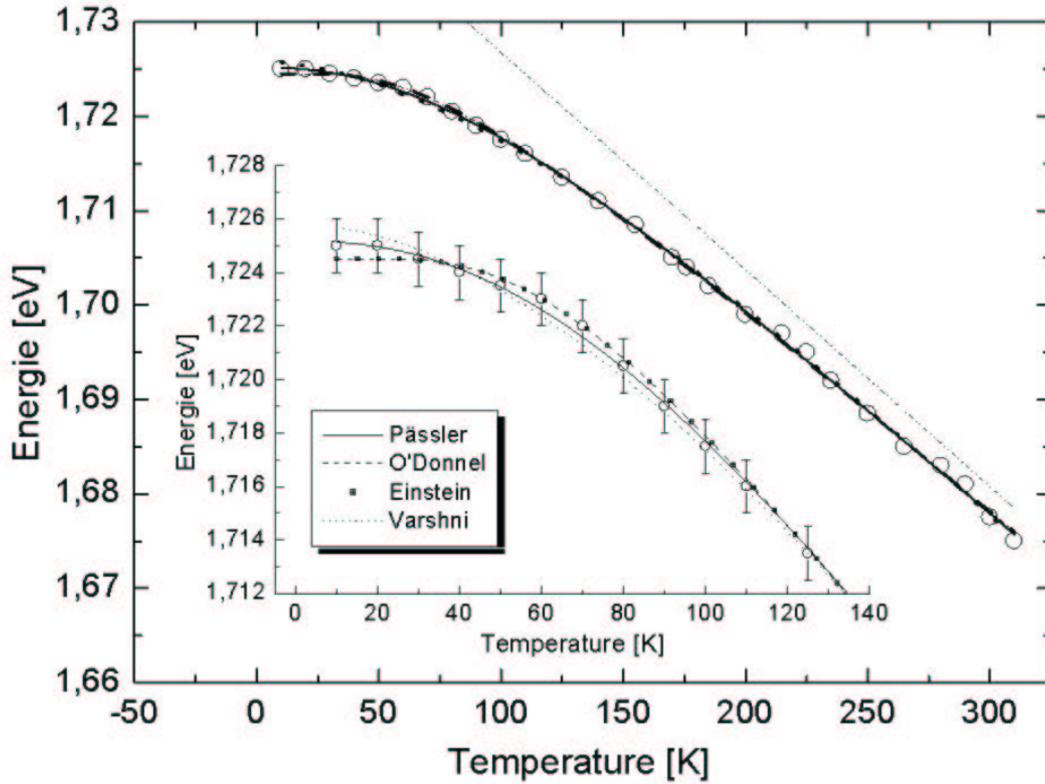


Abbildung 4.23:

ebenso für die Anpassungsparameter Einstein Temperatur $\Xi = \langle E_{ph} \rangle / k$ und Konstante $K = 2S \langle E_{ph} \rangle$, wie durch einfaches Einsetzen der Werte aus Tabelle 4.7 ersichtlich wird.

Das auf vier freien Parametern beruhende analytische Modell von Pässler zeigt hingegen die größte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Tabelle 4.7: Freie Modellparameter aus der Anpassung der PE(T)-Daten.

Gl. 4.30			Gl. 4.31			
PE(0) [eV]	α [meV/K]	β K	PE(0) [eV]	$\langle E_{ph} \rangle$ [meV]	S	
1,7258 $\pm 0,0002$	0,29 $\pm 0,01$	244 ± 24	1,7245 $\pm 0,0002$	18 $\pm 0,7$	1,29 $\pm 0,02$	
Gl. 4.32			Gl. 4.36			
PE(0) [eV]	K [eV]	Ξ K	PE(0) [meV/K]	δ [mV/K]	Θ K	p
1,7245 $\pm 0,0002$	0,046 $\pm 0,002$	208 ± 8	1,7252 $\pm 0,0002$	0,23 $\pm 0,01$	215 ± 26	2,3 $\pm 0,2$

Die bestimmten Anpassungsparameter aller Modelle sind in Tabelle 4.7 zusammengetragen. Sie werden im folgenden kurz diskutiert.

Gleichung 4.36 ist insbesondere für p-Werte im Bereich 2,2 bis 2,6 eine angemessene Vereinfachung von Gleichung 4.35. Dies trifft für die hier präsentierten PE(T)-Daten von einkristallinem CuGaSe₂ (p = 2,3) zu. Die aus der Anpassung mit dem Pässler Modell sich ergebende effektive Phononenenergie $k\Theta = (19 \pm 1)$ meV stimmt mit dem Wert aus O'Donnells Modell, $S\langle E_{ph} \rangle = (18 \pm 0,7)$ meV, überein. Dieser wiederum entspricht einer effektiven Phonontemperatur von $\Theta = (209 \pm 12)$ K. Die Parameter aus beiden Modellen liegen im Bereich der aus Lindemann's Formel [87] sich ergebenden Debye Temperatur

$$\Theta_D \approx 120T_m^{1/2}A^{-5/6}\rho_0^{1/3}, \quad (4.37)$$

von 220 K. $T_m = 1340$ K ist darin die Schmelztemperatur, $A = 72,8$ das gemittelte atomare Gewicht und $\rho_0 = 5,45$ g/cm³ die Dichte von CuGaSe₂. Der Varshni zufolge mit der Debye Temperatur korrelierte Parameter $\beta = 244$ K aus der Kurvenanpassung über Gleichung 4.30 ist hingegen deutlich größer.

Aus den Parametern der Anpassung im Pässler-Modell ergibt sich eine Abriß-Phononenenergie von (33 ± 2) meV.

Anzumerken ist, dass dieser Wert der Energie der in den PL-Spektren in CuGaSe₂ auftauchenden LO-Phononen von 34 meV entspricht (Abschnitt 4.2). Desweiteren konnten C. Rincon und F. J. Ramirez bei Raumtemperatur [88] in CuGaSe₂ neun optische Phonon-Moden mit Raman Spektroskopie nachweisen; deren Energien variieren zwischen 7 meV und 34 meV.

Zusammenfassend betrachtet ergibt das analytische Modell von Pässler die größte Übereinstimmung mit den hier diskutierten experimentellen Daten als auch mit Literaturdaten. Die Abweichungen der übrigen Modelle liegen jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit.

4.5 Defektchemie

Im folgenden werden die wesentlichen Charakteristika der Defektentstehung von unter reaktiver Gasatmosphäre gewachsenem CuGaSe₂ herausgestellt. Dazu werden zunächst Photolumineszenzuntersuchungen an in unterschiedlichen Gasatmosphären getemperten CuGaSe₂-Dünnschichten im Vergleich mit den Ergebnissen der kompositionsabhängigen PL-Untersuchungen diskutiert. Abschließend erfolgt eine theoretische Betrachtung der Defektbildungsenthalpien in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung im Ein-Stufen Prozess. Ziel dieser Untersuchungen ist es, geeignete Prozessbedingungen für ein gezieltes Ausheilen tiefer Defekte zu finden.

4.5.1 Photolumineszenz und Defektchemie

Eine wesentliche offene Frage ist die des defektchemischen Ursprungs der Lumineszenzen. Die Ergebnisse zur kompositionsabhängigen PL (Abschnitt 5.2.) haben gezeigt,

dass es sich nicht um extrinsische Verunreinigungen, sondern um intrinsische Defekte handelt. Dies ergibt sich aus der Unabhängigkeit der beobachteten Emissionslinien vom Herstellungsprozess und vom Wachstum (Einkristall, epitaktische Schicht, Dünnschicht). Ausgenommen von dieser Beobachtung bleibt zunächst die tiefe Lumineszenz bei $h\nu_{D2A3} = 1,29$ eV, welche als charakteristisch für CuGaSe_2 aus dem Halogen-Transport-Verfahren erscheint. Neuere Untersuchungen haben diese tiefe Lumineszenz allerdings auch in Cu-reich abgeschiedenen PVD-gewachsenen epitaktischen und polykristallinen CuGaSe_2 -Schichten nachgewiesen [89]. Damit sind den Defektniveaus A3 und D2 ebenfalls intrinsische Punktdefekte zuzuordnen.

Ziel der im folgenden diskutierten Ausheizexperimente war es, Parameter zur Ausheilung dieser intrinsischen Defekte zu finden und in den Abscheideprozess zu implementieren.

Abbildung 4.24 zeigt PL-Spektren einer unbehandelten, nahezu stöchiometrischen CuGaSe_2 -Dünnschicht (durchgezogene Linie) aus dem Ein-Stufen Prozess, nach dem Ausheizen der Ausgangsprobe im Vakuum (gepunktete Linie), nach dem Ausheizen der Ausgangsprobe in $(\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{Se})$ -Atmosphäre (gestrichelte Linie) und nach dem Ausheizen der Ausgangsprobe in $(\text{Ga} + \text{Ga}_2\text{Se}_3)$ -Atmosphäre (geschlossene Kreise) in einer halb-logarithmischen Darstellung. Alle Spektren werden relativ zum Untergrundspektrum (Rauschsignal der Messapparatur) betrachtet.

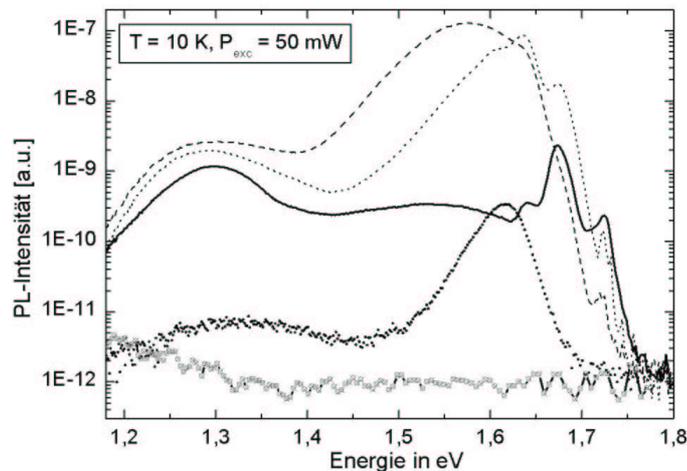


Abbildung 4.24: PL-Spektren einer nahezu stöchiometrisch gewachsenen CuGaSe_2 -Dünnschicht (durchgezogene Linie) aus dem Ein-Stufen Prozess, nach dem Ausheizen im Vakuum (gepunktete Linie), nach dem Tempern in $(\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{Se})$ -Atmosphäre (gestrichelte Linie), nach dem Ausheizen in $(\text{Ga} + \text{Ga}_2\text{Se}_3)$ -Atmosphäre (geschlossene Kreise). Parameter der thermischen Nachbehandlung: $T = 400^\circ\text{C}$, $\Delta t = 4\text{h}$. Alle Spektren sind auf das Untergrund- bzw. Rauschsignal der Messapparatur bei $h\nu \geq 1,75\text{eV}$ normiert.

Die Ausgangsprobe wurde für diese Experimente in vier Teile zerlegt, die einzeln behandelt und dann spektroskopiert wurden. Die Ausheiztemperatur betrug 400°C , die Ausheizzeit 4 Stunden. Das Ausheizen fand in einer evakuierten ($p \approx 10^{-5}\text{mbar}$) Quarzampulle unter Zusatz der jeweiligen (festen) Komponenten (im Überschuss) statt.

Das Spektrum der unbehandelte Probe weist die bekannten Emissionslinien einer nahezu stöchiometrisch gewachsenen CuGaSe_2 -Dünnschicht auf (vergl. z. B. mit Abb. 4.15). Das Spektrum wird von der tiefen D2A3-Lumineszenz dominiert. Daneben sind exzitonische Lumineszenzen und die D1A1-Emission (mit ihrer Phononenreplik LO-D1A1) zu erkennen. Ebenso ist PL-Intensität im Energieintervall zwischen 1,4 und 1,6 eV der Übergänge (a), (b) und (c) vorhanden.

Alle Ausheizexperimente führen zu einer deutlichen Veränderung der PL-Spektren. Ein nahezu vollständiges Verschwinden der D2A3-Emission bei $h\nu = 1,29$ eV ist nur nach dem Tempern in $(\text{Ga}+\text{Ga}_2\text{Se}_3)$ -Atmosphäre zu beobachten, während die zwei anderen Temperungen zu einer relativen Intensitätszunahme dieser Emission führen. Das Spektrum der in $(\text{Ga}+\text{Ga}_2\text{Se}_3)$ -Atmosphäre ausgeheizten Probe zeigt nur die bekannte PL-Emissionslinie einer Gallium-reich präparierten CuGaSe_2 -Dünnschicht; man vergleiche z.B. mit Abb. 4.10.

Das Ausheizen einer nahezu stöchiometrisch gewachsenen CuGaSe_2 -Dünnschicht aus dem Ein-Stufen Prozess in Ga- und Se-reicher Atmosphäre reduziert somit die Konzentration der tiefen Defektniveaus A3 und D2. Diese Interpretation der PL-Daten stimmt überein mit ergänzenden Messungen zur Leitfähigkeit von CuGaSe_2 -Dünnschichten aus dem Ein- bzw. Zwei-Stufen Prozess (Anhang B). Darin wird gezeigt, dass das Ausheizen nahezu stöchiometrischer Ein-Stufen Proben in Ga- und Se-reicher Atmosphäre (Zwei-Stufen Proben) die Leitfähigkeit um zwei bis drei Größenordnungen erhöht. Eine Korrelation zwischen den tiefen Defektniveaus A3 und D2 und den elektrischen Eigenschaften der Dünnschichten ist daher anzunehmen.

Die Beobachtungen zur kompositionsabhängigen PL (siehe auch Kapitel 4.2.) und die Messungen an in unterschiedlicher Gasphase ausgeheizten Proben deuten darauf hin, dass Gallium-Mangel in den Schichten für die tiefe Lumineszenz verantwortlich ist.

Denkbar sind die Punktdefekte einer Gallium-Fehlstelle V_{Ga} oder einer Fehlbesetzung von Kupfer auf einem Gallium-Gitterplatz Cu_{Ga} . Beide bilden nach Rechnungen von Wei et. al. [28] tiefe Akzeptor-Niveaus aus, Tabelle 2.1. Möglich ist weiterhin ein interstitieller Kupfer-Defekt Cu_{int} , welcher einen tiefen Donator ausbildet. Die theoretisch berechneten Ionisierungsenergien dieser drei Defekte liegen in der Größenordnung der experimentell bestimmten Ionisierungsenergien des A3- und D2-Niveaus (vergl. dazu Tabelle 2.1 und Abb. 4.18).

4.5.2 Punktdefekthalpien in reaktiver Gasatmosphäre

In diesem Abschnitt wird die Frage, warum insbesondere im Halogen-Transportverfahren hergestelltes CuGaSe_2 zur Ausbildung tiefer Defekte neigt, diskutiert.

Die Defektbildungsenthalpie ist keine feste Konstante, sondern abhängig vom elektronischen Potential (Fermi Niveau) des Festkörpers sowie vom chemischen Potential der atomaren Spezies ist (siehe auch Kapitel 2.3.).

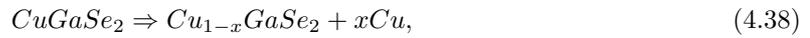
Daher ergeben sich u.a. unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von Punktdefekten in Abhängigkeit vom Kompositionsverhältnis ($\text{Cu} : \text{Ga} : \text{Se}$), wie am

Beispiel des Chalkopyrit-Systems $CuInSe_2$ in [33] gezeigt werden konnte.

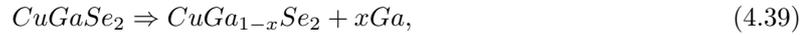
Im Falle einer unter Kupferüberschuss bzw. Galliummangel gewachsenen $CuGaSe_2$ -Schicht erniedrigt sich z. B. die Defektbildungsenergie (tiefer) Defekte wie V_{Ga} , Cu_{Ga} und Cu_{int} gegenüber der Defektbildungsenergie einer Kupfer-Vakanz (dominanter flacher Defekt in $CuGaSe_2$ [67]).

Im folgenden soll der Einfluss einer reaktiven Gasphase auf die Defektbildung exemplarisch am Beispiel der Bildung einer Kupfer- und einer Gallium-Vakanz im System ($CuGaSe_2 + I_2$ -Atmosphäre) diskutiert werden. Dabei werden folgende Standardbedingungen, $T = 298$ K, $p = 1$ bar, vorausgesetzt.

Allgemein ergeben sich über die Reaktionsgleichungen zur Bildung einer Kupfer-Vakanz (V_{Cu}) in $CuGaSe_2$:



bzw. einer Gallium-Vakanz (V_{Ga})



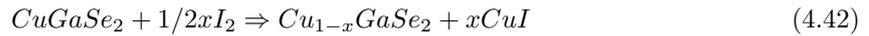
deren Standard-Bildungsenthalpien $\Delta H_{298}(V_{Cu})$ und $\Delta H_{298}(V_{Ga})$ zu:

$$x\Delta H_{298}(V_{Cu}) = \Delta H_{298}(Cu_{1-x}GaSe_2) + x\Delta H_{298}(Cu) - \Delta H_{298}(CuGaSe_2), \quad (4.40)$$

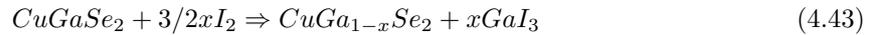
bzw.

$$x\Delta H_{298}(V_{Ga}) = \Delta H_{298}(CuGa_{1-x}Se_2) + x\Delta H_{298}(Ga) - \Delta H_{298}(CuGaSe_2), \quad (4.41)$$

mit $x \ll 1$. In reaktiver Gasphase, z.B. I_2 -Atmosphäre, ergeben sich mit obiger Reaktion konkurrierende Reaktionen zur Bildung einer Kupfer- bzw. einer Gallium-Vakanz der Form:



bzw.:



Die Standard-Bildungsenthalpien dieser Reaktionen ergeben sich zu:

$$x\Delta H_{298}(V(I_2)_{Cu}) = \Delta H_{298}(Cu_{1-x}GaSe_2) + x\Delta H_{298}(CuI) - \Delta H_{298}(CuGaSe_2) - 1/2x\Delta H_{298}(I_2) \quad (4.44)$$

bzw.:

$$x\Delta H_{298}(V(I_2)_{Ga}) = \Delta H_{298}(CuGa_{1-x}Se_2) + x\Delta H_{298}(GaI_3) - \Delta H_{298}(CuGaSe_2) - 3/2x\Delta H_{298}(I_2) \quad (4.45)$$

wobei $V(I_2)_{Cu}$ hier die Bezeichnung für eine Kupfer-Vakanz und $V(I_2)_{Ga}$ die Bezeichnung für eine Gallium-Vakanz in $CuGaSe_2$ unter I_2 -Atmosphäre ist.

Durch Einsetzen von 4.40 in 4.44 bzw. 4.41 in 4.45 lässt sich der relative Einfluss einer I_2 -Atmosphäre auf die Bildungsenthalpie einer Kupfer- bzw. einer Gallium-Vakanz berechnen:

$$\Delta H_{298}(V(I)_{Cu}) = \Delta H_{298}(V_{Cu}) - \Delta H_{298}(Cu) + \Delta H_{298}(CuI) - 1/2\Delta H_{298}(I_2) \quad (4.46)$$

und

$$\Delta H_{298}(V(I)_{Ga}) = \Delta H_{298}(V_{Ga}) - \Delta H_{298}(Ga) + \Delta H_{298}(GaI_3) - 3/2\Delta H_{298}(I_2) \quad (4.47)$$

Bis auf die Standardenthalpie der jeweiligen Fehlstelle, ($\Delta H_{298}(V_{Cu})$) und ($\Delta H_{298}(V_{Ga})$), können alle Werte Standardwerken entnommen werden. Identifiziert man die von Wei et. al. [28] quantenmechanisch berechneten Defektbildungsenthalpien aus Tabelle 2.1 mit den Standardbildungsenthalpien zur Defektentstehung in Analogie zu den Gleichungen 4.40 und 4.41 für die Kupfer- und die Gallium-Vakanz, so lassen sich deren Defektbildungsenthalpien unter I_2 -Atmosphäre berechnen.

Somit sind relative Vergleiche zur Wahrscheinlichkeit der Bildung von Punktdefekten in $CuGaSe_2$ mit oder ohne I_2 -Atmosphäre möglich. In Tabelle 4.8 sind die so berechneten Defektbildungsenthalpien der hier diskutierten zwei Vakanzen angegeben.

Tabelle 4.8: Für Standardbedingungen berechnete Defektbildungsenthalpien von Kupfer- und Gallium-Vakanzen im System ($CuGaSe_2 + I_2$ -Atmosphäre) relativ zu den von Wei et. al. [28] berechneten Defektbildungsenthalpien für $CuGaSe_2$ aus Tabelle 2.1. Die relevanten Standard-Bildungsenthalpien der anderen Reaktionspartner sind dem Tabellenwerk von Kubaschewski [90] sowie der Arbeit von Meyer [14] entnommen.

$\Delta H(V_{Cu})$ 0,66 eV	$\Delta H(Cu)$ 0 eV	$\Delta H(CuI)$ -0,17 eV	$\Delta H(I_2)$ 0,64 eV	$\Delta H(V(I)_{Cu})$ 0,17 eV
$\Delta H(V_{Ga})$ 2,83 eV	$\Delta H(Ga)$ 0 eV	$\Delta H(GaI_3)$ -1,43 eV	$\Delta H(I_2)$ 0,64 eV	$\Delta H(V(I)_{Ga})$ 0,44 eV

Es zeigt sich, dass die Defektbildungsenthalpien der Kation-Vakanzen generell unter I_2 -Atmosphäre verkleinert sind. Dies ist durch den exothermen Charakter der Metall-Halogenid Bildung begründet. Weiterhin zeigt sich, dass die Bildungsenthalpie einer Gallium-Vakanz (-2,39 eV) relativ zur Bildungsenthalpie einer Kupfer-Vakanzen (-0,49 eV) aufgrund der unterschiedlich stark exothermen Reaktionen von Gallium bzw. Kupfer mit Iod wesentlich stärker abnimmt. Eine Iod-haltige Gasphase erhöht folglich die relative Wahrscheinlichkeit der Bildung von Gallium-Vakanzen im Chalkopyrit-System.

Meyer konnte experimentell mittels thermographischer Massenspektroskopie am System $CuGaSe_2 + I_2$ im wesentlichen GaI_3 -Moleküle in der Gasphase nachweisen [14]. Damit ist die Ursache der bevorzugten Ausbildung tiefer Defekte (die Herabsetzung der Defektbildungsenthalpien aufgrund der Beteiligung der Halogene am Schichtwachstum) sowie deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase (unterschiedliche Reaktionskinetiken von $Cu + I$ und $Ga + I$) sowohl theoretisch als auch experimentell hinreichend geklärt.

Die Variation der Prozessparameter auf der Basis dieser Erkenntnisse (z.B. im Zwei-Stufen-Prozess, Kapitel 3) erlaubt uns nun, gezielt die Defektbildung und Defektkonzentration (und damit die Qualität der Schicht in Bezug auf deren optische und elektrische Eigenschaften) während des Schichtwachstums zu beeinflussen. Unter anderem wird dies ausführlich im folgenden Kapitel, Defektverteilung in CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten, diskutiert.

4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 4

- Die bandkanten nahe Lumineszenz von nahezu stöchiometrischem CuGaSe₂ ist unabhängig vom Wachstum (einkristallin, epitaktisch oder polykristallin) und unabhängig vom Wachstumsprozess (PVD, MOCVD, CVD, CVT) und somit eine intrinsische Eigenschaft des Materials.
- Im Halogentransportverfahren gewachsenes nahezu stöchiometrisches CuGaSe₂ (Einkristall und Dünnschicht) zeigt zusätzliche (tiefe) störstellenkorrelierte Lumineszenzen. Alle gemessenen Übergänge lassen sich im Rahmen eines Rekombinationsmodells unter Beteiligung von drei Akzeptor-Niveaus und zwei Donator-Niveaus mit den Ionisierungsenergien $E_{A1} = 60$ meV, $E_{A2} = 100$ meV, $E_{A3} = 243$ meV, $E_{D1} = 12$ meV und $E_{D2} = 237$ meV beschreiben.
- Im Rahmen der Modellierung der temperaturabhängigen Lumineszenz nahe der Bandkante konnten folgende CuGaSe₂-spezifische Parameter bestimmt werden: Die Einstein Temperatur, die effektive Phononenenergie sowie die 'cut-off'-Phononenenergie des Phononenspektrums.
- Das Kristallwachstum von CuGaSe₂ unter Halogenbeteiligung verändert die Defektbildungsenthalpien einzelner Punktdefekte derart, dass die Entstehung tiefer (intrinsischer) Defekte (insbesondere V_{Ga}) unter diesen Prozessbedingungen begünstigt ist. Diese Erkenntnis wird durch sämtliche PL-Experimente gestützt.
- Durch das thermische Nachbehandeln nahezu stöchiometrischer CuGaSe₂-Proben in Ga- und Se-reicher Atmosphäre lässt sich die Konzentration tiefer Defekte reduzieren.

