

Teil V

Defektabsorptionsspektroskopie

In diesem Kapitel werden Ergebnisse aus Defektabsorptionsuntersuchungen an CVD-gewachsenen CuGaSe₂ Dünnschichten auf Glas vorgestellt und diskutiert. Dazu wurden zwei sich ergänzende Methoden der Defektspektroskopie, die photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) sowie die Methode des konstanten Photostroms (CPM) verwendet. Diese zwei Methoden wurden speziell zur Analyse der Defektstruktur von amorphen Silizium-Dünnschichten entwickelt [91, 92] und in dieser Arbeit erstmals für Untersuchungen an Chalkopyriten verwendet. Das Kapitel gliedert sich wie folgt:

- Im ersten Abschnitt werden die experimentellen und theoretischen Grundlagen der zwei Methoden, der photothermischen Deflektionsspektroskopie sowie der Methode des konstanten Photostroms, eingeführt.
- Im zweiten Abschnitt werden experimentelle Ergebnisse aus PDS Messungen vorgestellt. Dabei steht zunächst die Analyse der gemessenen Spektren im Rahmen von Bandkanten- und tiefen Defektzuständen im Vordergrund. Im weiteren wird auf Korrelationen zwischen Defektlumineszenz und Defektabsorption eingegangen.
- Abschließend werden sich ergänzende CPM- und PDS-Messungen an ein und zweistufig gewachsenem CuGaSe₂ vorgestellt und anhand eines Zwei-Schicht Defektmodells diskutiert.

5.1 Methoden der Defektabsorptionsspektroskopie

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Defektabsorptionsspektroskopie eingeführt. Angenommen, ein Defekt-Niveau ist elektronisch aktiv, so lassen sich Elektronen aus dem Valenzband in dieses Niveau (oder von diesem Niveau in das Leitungsband) hin anregen. Der dazu nötige Energiebetrag kann durch Absorption eines Photons der entsprechenden Energie $h\nu$ gewonnen werden; diese optische Absorption ermöglicht prinzipiell die Charakterisierung eines jeden Defektes. Absorption von Photonen mit einer Energie größer als die Bandlücke führt in erster Linie zur Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband (Band-Band-Übergänge). Hingegen ist die Absorption von Photonen einer Energie kleiner als die Bandlücke (engl. sub-band gap) im allgemeinen mit der Anregung in bzw. von Defektzuständen verbunden.

Eine Standardmethode zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(h\nu)$ eines Halbleitermaterials ist die Messung von Transmission T und Reflexion R , im weiteren (T, R) -Messung genannt. Sie wurde in dieser Arbeit zur absoluten Bestimmung der Absorption (bzw. des Absorptionskoeffizienten) genutzt. Anhand eines einfachen Zahlenbeispiels lässt sich jedoch deutlich machen, daß die Messungen von Transmission T und Reflexion R zur Bestimmung von $\alpha(h\nu)$ im Bereich der Defektabsorption ($h\nu < E_G$) nicht geeignet sind. In diesem Bereich sind Halbleiter nahezu transparent, d.h. die gesuchte Größe Absorption A ist um Größenordnungen kleiner als die Messgrößen (Transmission und Reflexion) der Probe. Es gilt:

$$1 - \textit{Reflexion} = \textit{Absorption} + \textit{Transmission}$$

Zahlenbeispiel : $1 - 0,3 = 0,01 + 0,69$ (*CuGaSe₂* : $\alpha d \approx 0,01$ bei $h\nu = 1,4eV$).

Während sich Reflexion und Transmission in diesem Energiebereich nur wenig ändern, kann sich die Absorption um mehrere Größenordnungen ändern. Die eigentlich gesuchte Größe stellt folglich nur eine geringe Störung der Messgrößen dar. Damit kann der Fehler bzw. das Untergrundsignal in der Messung von Transmission und Reflexion sehr schnell größer werden als die gesuchte Größe Absorption. Aus diesem Grund sind Methoden, welche Signale direkt proportional zur Absorption erzeugen, bei Anregungsenergien $h\nu < E_G$ zur Bestimmung der Defektabsorption zu bevorzugen; siehe dazu auch [93]. Zwei dieser Methoden, die photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) und die Methode des konstanten Photostroms (CPM), sollen in den zwei folgenden Abschnitten vorgestellt werden. Ihre komplementären Eigenschaften werden in einem abschließenden Vergleich der physikalischen Grundlagen beider Methoden herausgestellt.

5.1.1 Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS)

Elektronen, welche sich infolge von Photonenabsorption in angeregten Zuständen befinden, haben zwei Möglichkeiten, wieder in ihre Grundzustände zu gelangen, (a) Emission eines Photons und (b) nicht-strahlende Relaxation unter Emission von Phononen (bzw. Wärmeabgabe an das System). Aus der Diskussion der strahlenden Rekombination in Kapitel 4.1. wissen wir, dass Prozess (b) immer zumindest einen Teil des gesamten Rekombinationsprozesses bestimmt. Insbesondere bei hohen Temperaturen (Raumtemperatur) ist die nicht-strahlende Rekombination gegenüber der strahlenden Rekombination um mehrere Größenordnungen bevorzugt (siehe dazu die Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz von CuGaSe₂ in Abbildung 4.15). Demzufolge resultiert nahezu jedes Absorptionseignis in eine Abgabe von Wärme an das System. Diese Wärme wird vom Halbleiter an seine Umgebung abgegeben.

Befindet sich die Probe in einer Flüssigkeit, so ist der Wärmeübertrag wesentlich effizienter (weniger Möglichkeit zur Bildung von Turbulenzen an der Grenzfläche). Es kommt zur Ausbildung eines Wärmegradienten in der Flüssigkeit entsprechend Abbildung 5.25. Die Flüssigkeit ist direkt an der Grenzfläche zur Probe am wärmsten, demzufolge wird die Flüssigkeit in diesem Bereich weniger dicht sein und somit einen geringeren Brechungsindex n_F aufweisen, als im umgebenden kühleren Bereich. Ein parallel zur Grenzfläche ausgerichteter Laserstrahl wird beim Passieren des Bereiches mit verkleinertem Brechungsindex n_F gebeugt. Die Beugung wird dabei in dem Maße stärker, in dem die Absorption von Photonen in der Probe zunimmt. Dies ist das Grundprinzip der photothermischen Deflektionsspektroskopie [94, 95].

Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus findet sich in [96]. Im folgenden sind daher nur die wesentlichen Komponenten erwähnt. Im in dieser Arbeit verwendeten standard-transversalen PDS Aufbau [94, 97] wird die Probe senkrecht zur Probenoberfläche mit (intensitätsmoduliertem und durchstimmbarem) monochromatischem Licht bestrahlt. Weiterhin wird ein HeNe Laserstrahl parallel (und möglichst nah) zur Probenoberfläche ausgerichtet. Die Deflektion D des Laserlichtes wird mit einem positionsempfindlichen Detektor bestimmt. Dabei handelt es sich um eine Silizium-Solarzelle mit einem Standard-Rückkontakt und zwei Frontkontakten, welche

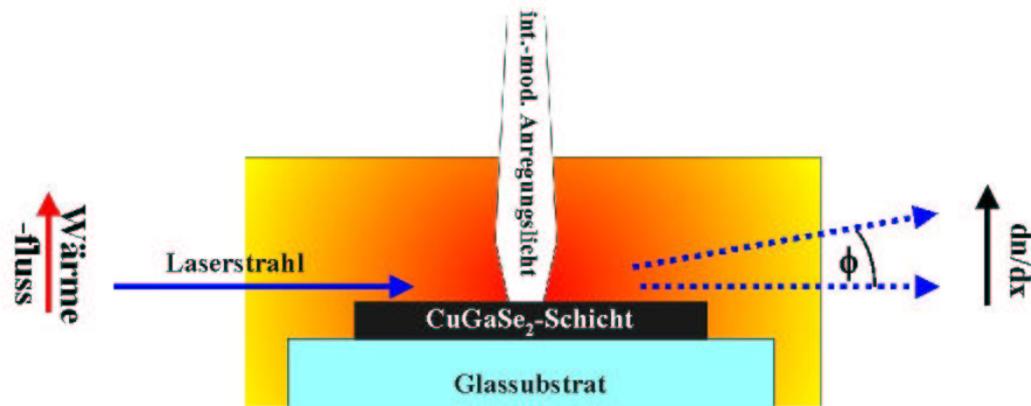


Abbildung 5.25: Schematische Darstellung des PDS-Experiments zur Bestimmung der optischen Absorption einer CuGaSe_2 -Dünnschicht auf Glas.

zueinander in Konkurrenz um den Strom durch die Zelle stehen; je näher das Laserlicht zu einem der beiden Kontakte steht, desto größer der Strom durch diesen. Die Probe befindet sich in einer Quarz Kuvette, welche mit CCl_4 gefüllt ist. Diese (sehr giftige) Flüssigkeit wurde als Medium gewählt, da sie einen Brechungsindex mit einer starken Abhängigkeit von der Temperatur aufweist [96, 98].

Um Einflüsse der optischen Komponenten auf die Messungen auszuschließen, wird zunächst die Deflektion D sowie die Intensität I einer flachen schwarzen Referenzprobe über den interessierenden Wellenlängenbereich gemessen; die Absorption der Referenzprobe ist über den gesamten Wellenlängenbereich nahezu Eins. Im Falle einer spezifischen wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit der optischen Komponenten des experimentellen Aufbaus ist das Verhältnis aus Deflektion D und Intensität I in gleicher Form von der Wellenlänge abhängig. Durch Dividieren des D/I -Verhältnisses einer bestimmten Probe durch das D/I -Verhältnis der schwarzen Referenzprobe erhält man schließlich die Absorption A der Probe. Unter der Annahme einer von der Anregungsenergie unabhängigen Reflexion R lässt sich der Absorptionskoeffizient aus der so gemessenen Absorption A der Probe über Gleichung 5.48 [97]

$$A(h\nu) = [1 - R][1 - e^{-\alpha(h\nu)d}] \quad (5.48)$$

bestimmen; d ist hier die Schichtdicke.

Aufgrund der Annahme einer von der Anregungswellenlänge unabhängigen Reflexion R ist zu beachten, dass (a) Interferenzeffekte und (b) eine mögliche $n(\lambda)$ -Abhängigkeit des Brechungsindex von CuGaSe_2 unbeachtet bleiben. Numerischen

Rechnungen [99] sowie experimenteller Bestimmung mittels Ellipsometrie [100] zufolge variiert $n(\text{CuGaSe}_2)$ im Energieintervall $h\nu = [1\dots 2]$ eV nur geringfügig (mit Werten zwischen 2,9 und 3,1). Daher kann der Einfluss der $n(\lambda)$ -Abhängigkeit auf R vernachlässigt werden. Für die absolute Bestimmung des Absorptionskoeffizienten aus Transmissions- und Reflexionsdaten wurde in dieser Arbeit ein konstanter Wert (mit $n = 3,0$) für den Brechungsindex von CuGaSe_2 angenommen.

Interferenzeffekte sind an eine ausreichende Filmhomogenität gebunden. In diesem Fall können im Bereich der Unterbandanregung sog. Interferenzstreifen auftreten. Ein Photon der (Vakuum)-Wellenlänge λ kann in der Schicht eine stehende Welle ausbilden, wenn die Schichtdicke d dem Vielfachen von $\lambda/2n_{ref}$ entspricht. In der gemessenen Reflexion R finden sich dann sog. Interferenzstreifen mit einem charakteristischen Abstand der Reflexionsmaxima E_p von:

$$\Delta E_p(\text{eV}) = \frac{hc}{2n_{ref}d} = \frac{1.240}{2n_{ref}d[\mu\text{m}]} , \quad (5.49)$$

hier ist c die Lichtgeschwindigkeit und h die Planck-Konstante. Gleichung 5.49 lässt sich demnach zur Bestimmung der Schichtdicke ausnutzen. Nehmen wir nun an, die Probe sei an einer Seite $2,0\mu\text{m}$ und an der anderen Seite $2,1\mu\text{m}$ dick (typische Schichtdickenvariation auf 1 inch CVD-CuGaSe₂). Aus Gleichung 5.49 folgt, dass das Reflexionsmaximum m bei $\lambda = 2n_{ref}d/m$ auftritt. In unserem Beispiel führt das dazu, dass die Maxima 13 und 14 für $d = 2,0\mu\text{m}$ bei $\lambda_{13} = 1108\text{nm}$ bzw. $\lambda_{14} = 1029\text{nm}$ auftreten würden, während sie für $d = 2,1\mu\text{m}$ bei $\lambda_{13} = 1163\text{nm}$ bzw. $\lambda_{14} = 1080\text{nm}$ auftreten würden. Maxima in der Reflexion an einer Filmseite treffen somit auf Minima in der Reflexion auf der anderen Filmseite; die Interferenzeffekte heben einander folglich auf. Für die weitere Auswertung von PDS-Daten (als auch von CPM-Daten, siehe folgendes Kapitel) wurde ein gemittelter konstanter Wert ($R = 0,3$) gewählt.

Die Standard-Methode zur absoluten Bestimmung von $\alpha(h\nu)$ über den gesamten interessierenden Spektralbereich ist die Überlagerung von $\alpha(h\nu)$, bestimmt aus Transmissions- und Reflexionsmessungen, mit $\alpha(h\nu)$, bestimmt über Gleichung 5.48 aus PDS-Daten. Licht, das aufgrund erhöhter Reflexion (insbesondere oberhalb der Bandlückenenergie) der Absorption verloren geht, wird bei einer PDS-Messung nicht berücksichtigt; PDS sieht nur den Bruchteil des Lichtes, der tatsächlich absorbiert wird. Folglich ist der aus PDS-Messungen bestimmte Absorptionskoeffizient oberhalb der Bandkante zumeist kleiner als der aus (T,R)-Messungen bestimmte Absolutwert des Absorptionskoeffizienten.

Abbildung 5.26 zeigt den Unterschied im so bestimmten $\alpha(h\nu)$ beider Methoden. PDS liefert demnach nur einen relativen Wert für $\alpha(h\nu)$. Den tatsächlichen Verlauf von $\alpha(h\nu)$ über den gesamten Energiebereich erhält man durch Anpassen von $\alpha(PDS)$ an $\alpha(T, R)$ im Bereich des exponentiellen Bandkantenverlaufs. Oberhalb der Bandlückenenergie ergibt sich $\alpha(h\nu)$ dann aus den (T,R)-Daten, unterhalb der Bandlückenenergie aus den angepassten PDS-Daten. In Abb. 5.26 ist das so gewonnene Spektrum des Absorptionskoeffizienten über den gesamten untersuchten Energiebereich mit offenen Symbolen dargestellt.

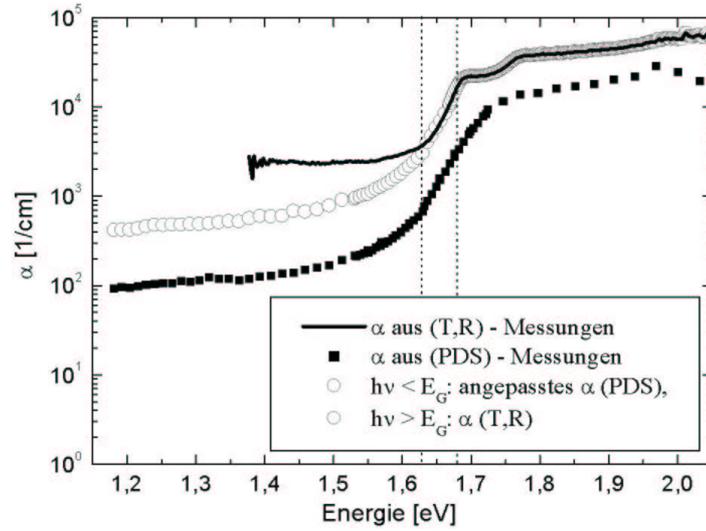


Abbildung 5.26: Absorption einer nahezu stöchiometrischen CuGaSe_2 -Schicht bestimmt aus PDS-Messungen, $\alpha(\text{PDS})$, geschlossene Quadrate, bzw. Transmissions- und Reflektionsmessungen, $\alpha(\text{T,R})$, Linie. Offene Kreise: Absolutes Spektrum des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\text{PDS}, \text{T,R})$ über den gesamten Energiebereich.

5.1.2 Methode des konstanten Photostroms (CPM)

Wie im vorhergehenden Kapitel diskutiert, beruht PDS auf der Annahme, dass alle durch Absorption erzeugten Ladungsträger im wesentlichen nicht-strahlend rekombinieren. Dies geschieht auf einer Zeitskala τ_{rec} , welche klein gegenüber der Frequenz des Strahlzerhackers (Chopper), jedoch nicht unendlich klein, ist. Das Gleichgewicht zwischen Elektron-Loch Generation und Rekombination erzeugt freie Elektronen und Loch Konzentrationen n_e und n_h . Für eine bestimmte Rekombinationszeit τ_{rec} spiegeln die Konzentrationen n_e und n_h somit gerade die Elektronen-Loch Generationsrate wieder; da diese Elektronen-Loch Paare durch Absorption erzeugt werden und die elektrische Leitfähigkeit proportional zur freien Ladungsträgerdichte ist, kann diese als Maß der Absorption *prinzipiell* genutzt werden.

Allgemein lässt sich die elektrische Leitfähigkeit σ eines Halbleiters wie folgt beschreiben:

$$\sigma = n_e q \mu_e + n_h q \mu_h \quad (5.50)$$

wobei q die Elementarladung ist und μ_e und μ_h für die Beweglichkeiten der (freien) Elektronen und Löcher steht. Die Elektronen-Loch Rekombinationsrate pro Zeiteinheit ist durch n_e/τ_{rec}^e , die freie Elektronendichte dividiert durch die Rekombinationszeit, gegeben. Desweiteren ist die zeitliche Änderung der Elektronendichte n_e unter Gleichgewichtsbedingungen gleich null, so dass gilt:

$$\frac{dn_e}{dt} = G_{tot} - \frac{n_e}{\tau_{rec}^e} = 0 \quad (5.51)$$

mit der gesamten Elektronen-Loch Generationsrate G_{tot} , welche sowohl strahlende als auch thermische Generation von Elektronen-Loch Paaren beinhaltet. Aus 5.51 folgt dann:

$$n_e = G_{tot}\tau_{rec}^e \quad (5.52)$$

Wir können dies nun zur Beschreibung der Photoleitung σ_{ph} nutzen, indem wir Gleichung 5.52 in Gleichung 5.50 übertragen. Lassen wir dabei die linearen Terme der Dunkelleitfähigkeit σ_d sowie die Beiträge der thermischen Generation von freien Ladungsträgern unberücksichtigt, so folgt:

$$\sigma_{ph} = qG(\mu_e\tau_{rec}^e + \mu_h\tau_{rec}^h) . \quad (5.53)$$

In dem hier untersuchten p-leitenden Chalkopyrit-Halbleiter CuGaSe₂ wird allgemein beobachtet, dass $\mu_h\tau_{rec}^h \gg \mu_e\tau_{rec}^e$ [37, 76], so dass sich Gleichung 5.53 zu

$$\sigma_{ph} = qG\mu_h\tau_{rec}^h \quad (5.54)$$

vereinfachen lässt. Wir wollen die Photoleitung nun für den Fall geringer Absorption, bei einer Anregungsenergie $h\nu < E_G$, mit dem Absorptionskoeffizienten verknüpfen. Für diesen Bereich lässt sich Gleichung 5.48 vereinfacht als

$$A(h\nu) = [1 - R][\alpha d] \quad (5.55)$$

schreiben. Die Anzahl absorbiertener Photonen pro Zeiteinheit ergibt sich aus dem Produkt $A \times F$, wobei F den Photonenfluss auf die Probe beschreibt. Unter der Annahme einer homogenen Absorption über die Dicke d der Schicht ergibt sich die mittlere Ladungsträger Generationsrate G im Volumen zu

$$G = [1 - R]\frac{\alpha F d}{d} = [1 - R]\alpha F , \quad (5.56)$$

so dass folgt:

$$\sigma_{ph} = q[1 - R]\alpha F\mu_h\tau_{rec}^h . \quad (5.57)$$

Wiederum unter der Annahme konstanter Reflektion R können wir somit ein relatives Absorptionsspektrum durch Messung der Photoleitung entsprechend

$$\alpha(\lambda) \propto \frac{\sigma_{ph}(\lambda)}{F(\lambda)} \quad (5.58)$$

erhalten. Dazu ist es jedoch nötig das $\mu_h\tau_{rec}^h$ -Produkt während der Messung (über den Wellenlängenbereich) konstant zu halten. Mit zunehmender Absorption wird, bei konstantem Photonenfluß F , die freie Ladungsträgerdichte und somit die Photoleitung steigen. Dies beinhaltet jedoch auch eine Änderung der relativen Population und des

Ladungszustandes von Defektniveaus (Rekombinationszentren) in der Bandlücke; die Wahrscheinlichkeit, dass (im Dunkeln neutrale) tiefe Defekte geladen sind, wächst. Da die Rekombinationsrate über Rekombinationszentren kritisch von deren Besetzung abhängt, ändert sich die Rekombinationszeit τ_{rec}^h . Die Konstanz des $\mu_h \tau_{rec}^h$ -Produkts ist damit nicht länger gegeben. Eine mögliche Lösung dieses Problems ist, die Intensität des Lichtes gleichzeitig mit der Wellenlängenänderung so zu regeln, dass der Photostrom konstant bleibt. Bleibt σ_{ph} über alle Wellenlängen unverändert, so gilt dies auch für die Löcherkonzentration n_h bzw. für das $\mu_h \tau_{rec}^h$ -Produkt. Damit folgt schließlich:

$$\alpha(\lambda) \propto \frac{1}{[F(\lambda)]_{I(ph)=const.}} \quad (5.59)$$

Dies ist die Basis der Methode des konstanten Photostroms, (engl.: constant photocurrent method, CPM).

Anmerkung: Pierz und Co-Autoren [101] konnten im a-Si:H System eine Variation der Halbwertszeit der Photoleitung um etwa eine Größenordnung im Anregungsenergiebereich von 0,8 bis 2 eV nachweisen. Für dieses Material ist somit eine Änderung der Besetzungsverhältnisse von Bandlückenzuständen mit der Änderung der Anregungsenergie gezeigt. Die Konstanz der Lebensdauer τ_{rec}^h ist folglich auch bei konstantem Photostrom über den untersuchten Energiebereich nicht a-priori gegeben; siehe dazu auch [102, 103].

Jedoch lässt sich dieses Problem durch Messung der Photoleitung im sog. Kleinsignalfall, $\sigma_{ph} \ll \sigma_d$, umgehen. In diesem Fall ist die Besetzung von Bandlückenzuständen allein durch die Dunkelleitfähigkeit σ_d bzw. durch die Lage des Fermi-niveaus bestimmt; die Konstanz des $\mu_h \tau_{rec}^h$ -Produktes ist gewährleistet.

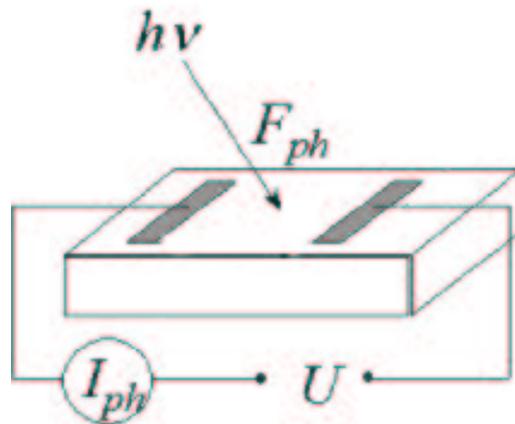


Abbildung 5.27: Schematische Darstellung des CPM-Experiments; F_{ph} ist der Photonenfluss bei der Photonenenergie $h\nu$, I_{ph} der durch die Schicht fließende Photostrom, U die angelegte Spannung.

Abbildung 5.27 zeigt eine schematische Darstellung der Kontaktierung der Probe zur Messung der Absorption im CPM-Modus. Die Entwicklung sowie eine exakte Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus findet sich in [92, 104]. Hier soll

eine gekürzte Beschreibung der experimentellen Anforderungen genügen. Die Probe wird, equivalent zum PDS-Experiment, mit (intensitätsmoduliertem) monochromatischem Licht beleuchtet. Zur Messung des Photonenflusses befindet sich ein Strahlteiler im Strahlengang, der einen bestimmten Bruchteil des Lichtes auf eine Photodiode wirft. Die durch Photonen-Absorption im Film erzeugten freien Ladungsträger lassen sich dann durch Anlegen einer Spannung U (typische Werte zwischen 1...5 V) als Photostrom I_{ph} bestimmen. Dabei bestimmt die größte Wellenlänge (geringste Absorption und folglich geringste Photoleitung) den Wert des über den gesamten Wellenlängenbereich konstant zu haltenden Photostroms. Die Voraussetzung $\sigma_{ph} \ll \sigma_d$ ist somit gewährleistet. An dieser Stelle sei noch einmal betont, dass das so gewonnene relative $\alpha(\lambda)$ -CPM Spektrum nur für den Fall $\alpha d \ll 1$ und somit nur für Anregungsenergien $h\nu < E_G$ gültig ist. Eine absolute Skala erhält man schließlich durch Anpassen der mit CPM gewonnenen Daten an die aus PDS bzw. Transmission gewonnenen absoluten Werte für α . Die Anpassung erfolgt, wie im Falle von PDS-Daten, im Energiebereich der Bandkante, in dem sowohl die Theorie zur Bestimmung von α aus CPM- und PDS-Messungen als auch aus Transmissions- und Reflexionsmessungen gültig ist.

5.1.3 PDS versus CPM

An dieser Stelle folgt ein kurzer Vergleich der beiden im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Methoden der Defektabsorptionsspektroskopie. Dazu soll zunächst diskutiert werden, welche Prozesse zum jeweiligen Absorptionsspektrum hauptsächlich beitragen. Der Absorptionskoeffizient ergibt sich allgemein aus den möglichen Ausgangszustände ψ_i , der Zahl der um die Energie E verschobenen Endzustände ϕ_j sowie der jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeit $W_{i,j}$ zu [48]:

$$\alpha(E) = \frac{const}{n(E)E} \sum_{i,j} \psi_i(E_i) W_{i,j} \phi_j(E_i + E) \quad (5.60)$$

Diese Gleichung gibt den (relativ anschaulichen) Zusammenhang zwischen den makroskopischen Messgrößen Absorptionskoeffizient $\alpha(E)$ und Brechungsindex $n(E)$ sowie den quantenmechanischen Größen wieder und gilt in dieser allgemeinen Form für eine Reihe von Absorptionsprozessen (z.B. Röntgenabsorption, Phononenabsorption sowie optische Absorption). Aufgrund der vergleichsweise geringen Übergangswahrscheinlichkeit bleiben indirekte Übergänge, bei denen die Form von Gleichung 5.60 aufgrund der Beteiligung eines dritten Teilchens (eines Phonons) leicht modifiziert ist, unberücksichtigt. Diese Betrachtung erlaubt es uns, statt der $E(k)$ -Relation die Zustandsdichteverteilung $N(E)$ zur Zustandsbeschreibung zu wählen [105]. Gleichung 5.60 lässt sich damit in die Form

$$\alpha(E) = \frac{C}{E} \int_0^E N_A(E_i) f(E_i) N_F(E_i + E) (1 - f(E_i + E)) dE_i \quad (5.61)$$

überführen, wobei das Integral über alle besetzten Ausgangszustände N_A und alle unbesetzten Endzustände N_F läuft. Als eine wesentliche Vereinfachung wurde hier die Konstanz des optischen Matrixelements bzw. der Übergangswahrscheinlichkeit $W_{i,j}$ angenommen. Auf der Grundlage von Gleichung 5.61 wurden (insbesondere für amorphes

Silizium) mehrere Verfahren entwickelt, welche aus dem spektralen Verlauf von $\alpha(E)$ Aussagen über die Zustandsdichte in der Bandlücke erlauben [106, 91, 101, 107].

Abbildung 5.28 zeigt die für den Bereich der Defektabsorption wesentlichen möglichen direkten Übergänge in einer schematischen Darstellung. Dazu wurde eine fiktive Zustandsdichteverteilung über die Bandlückenenergie (mit Bandkantenausläufern und einer gaussförmigen Defektzustandsdichte in der Mitte der Bandlücke) angenommen.

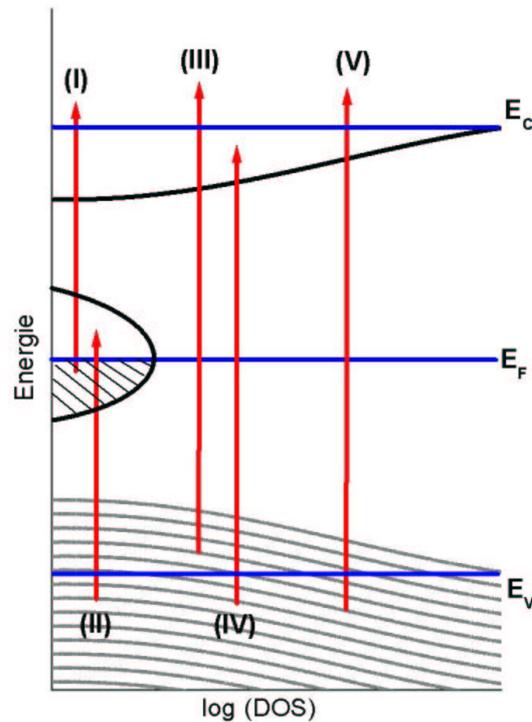


Abbildung 5.28: Schemazeichnung der dominierende Anregungsprozesse in einem Halbleiter bei direkter Absorption eines Photons von besetzten (schraffiert) in unbesetzte Zustände: (I): Anregung von einem Bandlückenzustand unterhalb von E_F in das Leitungsband; (II): Anregung vom Valenzband in einen Bandlückenzustand oberhalb von E_F ; (III): Anregung von einem Valenzbandkantenzustand in das Leitungsband; (IV): Anregung vom Valenzband in einen Leitungsbandkantenzustand; (V): Band-Band Absorption. E_F ist hier die Energie des Fermi-niveaus.

Bei jedem Übergang ist entweder der Anfangs- oder der Endzustand ein Bandzustand, da die Wahrscheinlichkeit für diese Übergänge aufgrund der vergleichsweise unbegrenzten Zahl möglicher Zustände in den Bändern gegenüber allen anderen Übergängen (Übergänge von lokalisierten nach lokalisierten Bandlückenzuständen) auch im Falle von Anregungsenergien $h\nu \ll E_G$ dominiert. Alle dargestellten Übergänge (I-V) tragen zum Absorptionsspektrum einer PDS-Messung bei, da alle (im wesentlichen) nicht-strahlend rekombinieren und somit zur Emission von Wärme führen. PDS misst folglich integrativ die Summe über alle Übergänge von $h\nu = 0$ eV bis $h\nu = E$, wobei E die momentane Anregungsenergie ist. Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, daß CPM nur Absorptionsprozesse detektiert, welche zur Photoleitung beitragen. Dieses

wären im Falle von CuGaSe_2 alle Prozesse, die ein freies Loch im Valenzband erzeugen und somit zur p-Leitung in der Schicht beitragen. Abbildung 5.28 zufolge sind dies die Übergänge (II), (IV) und (V). Demnach 'sieht' CPM nur einen Teil aller möglichen Absorptionsprozesse. Im Energiebereich der Defektabsorption spielt Übergang (V) (Band-Band Absorption) aufgrund der zu geringen Anregungsenergie keine Rolle. Nehmen wir nun, entsprechend Abbildung 5.28, eine symmetrische Zustandsdichteverteilung über die Mitte der Bandlückenenergie hin an, so wird CPM exakt die Hälfte aller Defektzustände D einer gegebenen Defektkonzentration N_D 'sehen' und wir erhalten:

$$2N_D(\text{CPM}) = N_D(\text{PDS}) \quad (5.62)$$

Insbesondere in der Literatur zur Defektspektroskopie an amorphem und mikrokristallinem Silizium, dem Material für das die CPM-Methode entwickelt wurde [92], ist dieser Zusammenhang experimentell gezeigt worden.

Unter der Annahme einer (bei Dünnschichten generell vorhandenen) inhomogenen Defektverteilung ergibt sich ein weiterer prinzipieller Unterschied in der Bestimmung der Defektabsorption mit photoelektrischen und photothermischen Methoden. Erhöhte Defektzustandsdichten an Grenz- und/oder Oberflächen führen zu einer gegenüber dem Volumen reduzierten Lebensdauer und einer (gegebenenfalls) verringerten Beweglichkeit freier Ladungsträger. Der Gesamtphotostrom durch die Schicht lässt sich dann in Teilströme für die jeweiligen Defektphasen (in Abbildung 5.29 sind dies die Oberfläche, das Volumen und die Grenzschicht zum Glassubstrat) zerlegen.

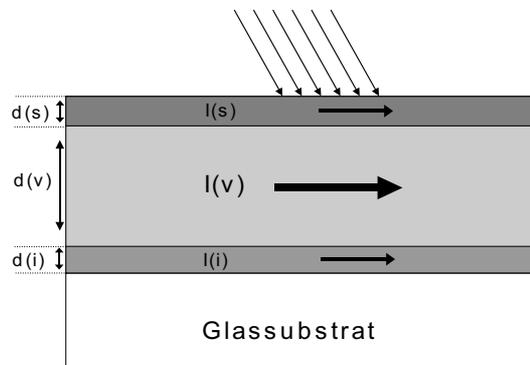


Abbildung 5.29: Schematische Darstellung der Teilströme. $I(s)$: Strom in der oberflächennahen Schicht, $I(v)$ Strom durch das Volumen, $I(i)$ Strom nahe der Grenzfläche Schicht/Glas.

Dabei gilt

$$(\eta\mu_h\tau_{rec,s}^h + \eta\mu_h\tau_{rec,i}^h) \ll \eta\mu_h\tau_{rec,v}^h \quad \text{und} \quad d_s + d_i \ll d_v .$$

Die Größe η beschreibt hier den sog. Quantenwirkungsgrad, der angibt, wie viele freie Ladungsträgerpaare pro absorbiertes Photon im Halbleiter erzeugt werden. Der Gesamtstrom (die Summe der Teilströme) ergibt sich damit zu:

$$I \propto d_v \eta \mu_h \tau_{rec,v}^h + d_s \eta \mu_h \tau_{rec,s}^h + d_i \eta \mu_h \tau_{rec,i}^h \approx d_v \eta \mu_h \tau_{rec,v}^h \approx I_v. \quad (5.63)$$

Photoelektrische Messungen im allgemeinen zeigen folglich eine eher geringe Empfindlichkeit gegenüber erhöhter Oberflächenrekombination. Photothermische Methoden hingegen integrieren immer über die gesamte Schicht, ungeachtet etwaiger Schichtinhomogenitäten. Man spricht daher im Falle von PDS von einer *alles sehenden* (engl.: *all-seeing*) Methode.

5.2 Defektabsorption in CVD-CuGaSe₂

In diesem Abschnitt werden experimentelle Ergebnisse aus PDS-Messungen an Ein- und Zwei-Stufen CuGaSe₂-Dünnschichten vorgestellt. Die Absorptionsspektren werden im Rahmen von Bandkanten- und tiefen Defektzuständen in der Bandlücke von CuGaSe₂-Dünnschichten diskutiert.

Zur Analyse der Zustandsdichte in der Bandlücke durch Bestimmung des Absorptionskoeffizienten im Bereich der Bandlücke wurde für CuGaSe₂ bisher nur von Transmissionsmessungen an Einkristallen berichtet [108].

Diese Untersuchungen waren auf die Analyse von Bandkantenausläufern und ihre Abhängigkeit von Stöchiometrie-Abweichungen fokussiert. Entsprechend Abb. 5.28 lässt sich die Absorption in der Bandlücke generell in Band-Bandkanten Übergänge (Typ III und IV) und Band-Defekt Übergänge (Typ I und II) unterteilen. Die beiden erstgenannten Übergänge bewirken einen zumeist exponentiellen Anstieg des Absorptionskoeffizienten im Bereich der Bandkante. Allgemein wird dieser Verlauf durch die sog. Urbach Regel [109] über

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_0}{E_u}\right) \quad (5.64)$$

beschrieben, dabei sind α_0 und E_0 Materialparameter. E_u ist die Urbach Energie, die Energiebreite der exponentiell verlaufenden Absorptionskante. Demzufolge ist E_u ein Maß für die Energieweite der breiter verlaufenden Bandkante (Valenzband- oder Leitungsbandkante).

Mit tiefen Defekten korrelierte Absorption (Typ I und II in Abb. 5.28) hingegen führt im Absorptionsspektrum zur Plateaubildung bei kleineren Übergangsenergien. Wie in 5.1.1. gezeigt, ist die Messung von Transmission und Reflexion zur Detektion von Defektabsorption nicht sensitiv genug. Bei einer Anpassung der Absorptionskante über Gleichung 5.64 kann Defektabsorption im Rahmen dieser Messungen folglich nicht berücksichtigt werden [108]. Im weiteren wird jedoch gezeigt, dass mit tiefen Defekten korrelierte Absorption die Bestimmung der Urbach Energie E_u stark beeinflussen kann und daher berücksichtigt werden muss.

In Abbildung 5.30 werden die Spektren des Absorptionskoeffizienten einer nahezu stöchiometrischen Ein-Stufen CuGaSe₂-Dünnschicht und einer Gallium-reichen Zwei-Stufen CuGaSe₂-Dünnschicht miteinander verglichen. Beide Proben stammen aus der

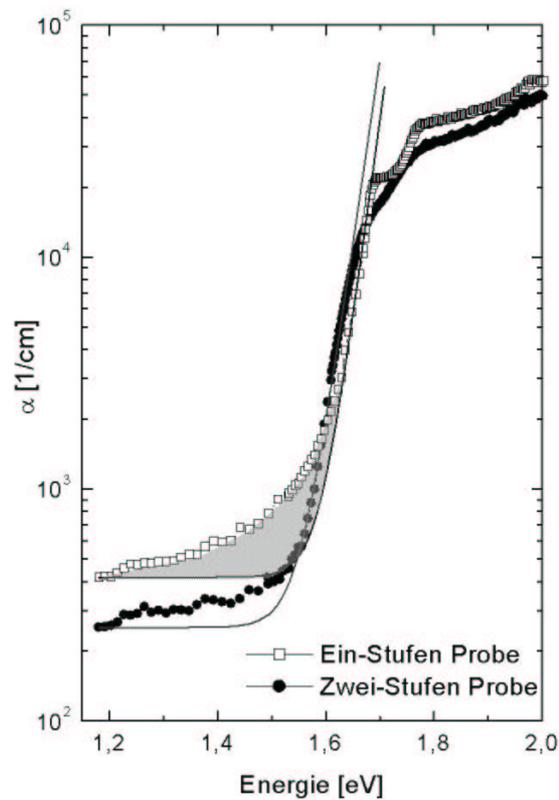


Abbildung 5.30: Absorptionskoeffizient α als Funktion der Anregungsenergie für eine nahezu stöchiometrische CuGaSe_2 -Schicht (Ein-Stufen Probe) und eine Ga-reiche CuGaSe_2 -Schicht (Zwei-Stufen Probe). Daten unterhalb der Bandlücke sind aus PDS, Daten oberhalb der Bandlücke aus Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmt worden. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Urbach-Anpassungen, wobei ein konstanter Wert für die Defektabsorption, der experimentelle Wert von α bei $h\nu = 1,2$ eV, hinzu addiert wurde.

gleichen Ein-Stufen-Präparation. Nach Ende dieser ersten Prozessstufe wurde eine Probe aus der CVD-Anlage entnommen (Ein-Stufen Probe), während die zweite Probe in (Ga,Se)-reicher Atmosphäre thermisch behandelt wurde (Zwei-Stufen Probe). Die Prozessparameter sind in Tabelle 3.3 in Kapitel 3.3. zusammengefasst.

Die Absorption der Probe bei Energien unterhalb der Bandlücke wurde aus PDS-Messungen, Absorption oberhalb der Bandkante aus Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmt. Entsprechend Abschnitt 5.1.2. wurden die PDS-Daten des Absorptionskoeffizienten, $\alpha(\text{PDS})$, im Bereich des exponentiellen Bandkantenverlaufs auf die $\alpha(\text{T,R})$ -Daten skaliert.

Die Ein-Stufen Probe zeigt drei deutlich ausgeprägte Absorptionsschritte oberhalb von 1,6 eV entsprechend der drei direkten Bandlücken von CuGaSe_2 (Abschnitt 2.1). Nach dem Ausheilen (Zwei-Stufen Probe) sind diese Schritte weniger stark ausgeprägt und zu kleineren Übergangsenergien $h\nu$ verschoben. Ein ähnliches Verschieben und Verschmieren der Bandlücken mit zunehmendem Ga-Gehalt wurde auch in PVD-prozessierten CuGaSe_2 Schichten beobachtet [110]. Die beiden dargestellten experimentellen Spek-

tren des Absorptionskoeffizienten sind mit Gleichung 5.64 angepasst worden, wobei eine konstante Unterbandabsorption α_{const} entsprechend dem experimentellen Wert von α bei $h\nu = 1, 2$ eV hinzuaddiert wurde (durchgezogene Kurven). In Tabelle 5.9 ist die Filmkomposition (das $[Ga]/[Cu]$ -Verhältnis), die aus den Anpassungen extrahierete Urbach Energie E_u sowie die Energie der ersten (E_{G1}) und zweiten (E_{G2}) direkten Bandlücke angegeben. Die Energien der Bandlücken sind über die Relation 5.65

$$\alpha h\nu \propto \sqrt{h\nu - E_G} \quad (5.65)$$

bestimmt worden. Gleichung 5.65 gibt den Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient α und direkter Bandlücke in der Näherung parabolischer Bänder wieder [48].

Tabelle 5.9: *Angegeben ist das $[Ga]/[Cu]$ -Verhältnis der Schicht, die Energie der ersten und der zweiten direkten Bandlücke, die Urbachbreite E_u sowie die integrierte Defektabsorption α_{int} vor (Ein-Stufen Probe) und nach (Zwei-Stufen Probe) dem Ausheilprozessschritt (Tab. 3.3).*

Prozess	$[Ga]/[Cu]$	E_{G1} [eV]	E_{G2} [eV]	E_u [meV]	α_{int} [eV/cm]
Ein-Stufen	1,00	$1,668 \pm 0,005$	$1,744 \pm 0,005$	25 ± 2	119
Zwei-Stufen	1,05	$1,633 \pm 0,005$	$1,712 \pm 0,005$	27 ± 2	22

Es zeigt sich, dass die Urbach Energie nahezu unberührt vom Ausheilprozess bleibt. Die Energiebreiten können im Rahmen von Elektron-Phonon-Wechselwirkungen als Phononenverbreiterung der Bandkante verstanden werden. Wie in Abschnitt 4.2. gezeigt, werden im CuGaSe₂-System Lo-Phononen-Moden mit Energien von ca. 34 meV gemessen. Desweiteren konnte in Abschnitt 4.4. am Beispiel einkristalliner CuGaSe₂-Proben eine effektive Phononenenergie von (19 ± 1) meV und eine obere Phononenabrisenergie (engl.: cut-off energy) von (33 ± 2) meV bestimmt werden. Aufgrund der kleinen Urbach Energien der hier untersuchten Proben ist somit die Annahme einer strukturellen Störung der Bandkanten, wie sie in [108] diskutiert werden, nicht notwendig.

Anzumerken ist, dass die Urbach-Anpassungen ohne Berücksichtigung der Defektabsorption über den Parameter α_{const} zu deutlich größeren Urbach Energien (im Bereich von $(35 - 40)$ meV) führen.

Desweiteren wird neben einer durch das thermische Nachbehandeln der Proben hervorgerufenen Verschiebung der direkten Bandlücken (um etwa 35 meV zu niedrigeren Energien) eine deutliche Verkleinerung der Steigung des Spektrums im hier gemessenen Bereich der Defektabsorption deutlich. Qualitativ lässt sich dieser zusätzliche Beitrag zur Defektabsorption als Integral der Absorption über das Energieintervall zwischen 1,2 eV und der ersten Bandlückenenergie E_{G1} auswerten (grau schattierter Bereich in Abb. 5.30). In Tabelle 5.9 ist dieser Beitrag mit α_{int} angegeben. Berücksichtigt man auch diese zusätzliche Defektabsorption bei der Bestimmung der Urbach Energie, verkleinern sich die aus den Anpassungen bestimmten Werte für E_u um weitere wenige meV. Die in Tabelle 5.9 angegebenen Werte für E_u sind demnach obere Grenzwerte,

welche je nach Größe von α_{int} deutlich kleiner ausfallen können (dies gilt hier insbesondere für die nicht thermisch nachbehandelte Ein-Stufen Probe mit $\alpha_{int} = 119$ eV/cm).

Die Proportionalität zwischen Defektzustandsdichte N_D und integralem Absorptionskoeffizient α ,

$$N(D) \propto \int \alpha dE \quad (5.66)$$

wurde von Jackson und Amer [91] für amorphes Silizium postuliert. Neben amorphem Silizium konnte dieser Zusammenhang experimentell unter anderem auch für GaAs [111] verifiziert werden. Vergleicht man die in Tabelle 5.9 angegebenen Werte von α_{int} unter der Annahme, dass Relation 5.66 auch im Falle der Chalkopyrit Dünnschichten gültig ist, so folgt schließlich: Das Ausheizen einer nahezu stöchiometrisch im Ein-Stufen-Prozess gewachsenen CuGaSe₂-Dünnschicht (Ein-Stufen Probe) in (Ga,Se)-reicher Atmosphäre (Zwei-Stufen Probe) führt im Energieintervall zwischen 1,2 eV und der Bandlückenenergie E_{G1} zu einer deutlichen Reduktion der Defektzustandsdichte $N(D)$: \approx um einen Faktor 5 bis 6.

Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit den PL-Ergebnissen zur Defektchemie bzw. Reduzierung der strahlenden Rekombination über tiefe Defekte in Kapitel 4.5. überein. Damit liegt die Vermutung eines prinzipiellen Zusammenhangs zwischen der strahlenden Rekombination über tiefe Defekte (insbesondere der D2A3-Rekombination) und der in diesem Kapitel analysierten Defektabsorption im Energieintervall zwischen 1,2 eV und der Bandlückenenergie E_{G1} nahe.

5.2.1 Defektabsorption versus strahlende Rekombination

Zur Verifizierung der im vorhergehenden Abschnitt gefundenen qualitativen Übereinstimmung der Ergebnisse zur Defektabsorption und strahlenden Rekombination über tiefe Defektzustände werden in diesem Abschnitt direkte Vergleiche zwischen experimentellen PL- und PDS-Daten ausgewertet.

In Abbildung 5.31 sind dazu Lumineszenzintensitäten (gemessen bei $T = 10$ K) über dem Absorptionskoeffizienten (gemessen bei $T = 293$ K an den gleichen Proben) jeweils bei der Übergangsenergie $h\nu = 1,30$ eV der dominanten tiefen D2A3-Emission aufgetragen (siehe dazu Abschnitt 4.2 und 4.3.).

Da eine absolute Messung der PL-Intensität strahlender Rekombinationen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau nicht möglich ist, wurde als Maß für die Intensität der D2A3-Emission deren relatives Verhältnis zur Intensität der dominanten bandkantennahen D1A1-Emission, $I(D2A3)/I(D1A1)$, gewählt. Als Wert der entsprechenden Defektabsorption wurde α bei $h\nu = 1,30$ eV abzüglich der Defektabsorption α bei $h\nu = 1,22$ eV, bestimmt, entsprechend der Absorption bei der Übergangsenergie der D2A3-Emission. Die Größe des gewählten Energieintervalls entspricht der FWHM der D2A3-Emission von 80 meV (siehe Kapitel 4.3.). Ausgewertet wurden die Spektren aller Proben, die in dieser Arbeit mit PDS und PL analysiert wurden.

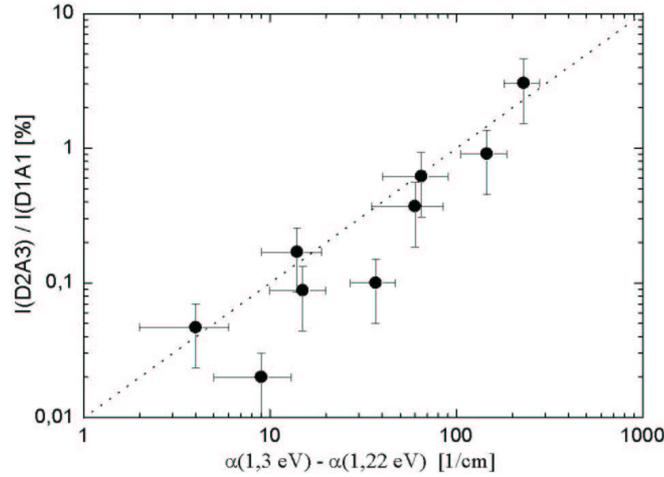


Abbildung 5.31: Intensitätsverhältnis $I(D2A3)/I(D1A1)$ versus Defektabsorption α im Energieintervall von $h\nu = 1,22 \text{ eV}$ bis $h\nu = 1,3 \text{ eV}$ aller im Rahmen dieser Arbeit mit PL und PDS charakterisierten CuGaSe₂ Dünnschichten. Die gepunktete Linie deutet die Proportionalität der Messdaten an.

Es zeigt sich eine (näherungsweise) lineare Korrelation zwischen dem Intensitätsverhältnis $I(D2A3)/I(D1A1)$ und der Defektabsorption bei dieser Übergangsenergie. Die im vorhergehenden Abschnitt geäußerte Vermutung eines prinzipiellen Zusammenhangs zwischen Defektabsorption und Defektlumineszenz ist somit begründet. Das in Kapitel 4.3. durch die Analyse der strahlenden Rekombination identifizierte akzeptorartige Defektband bei $E_{A3} = (243 \pm 25) \text{ meV}$ ist folglich sowohl in die Emission als auch in die Absorption von Strahlung der Energie $h\nu \approx 1,3 \text{ eV}$ involviert. Entsprechend Abbildung 4.11 in Kapitel 4.2 spiegelt das Intensitätsverhältnis $I(D2A3)/I(D1A1)$ die Schichtkomposition (das $[Ga]/[Cu]$ -Verhältnis) wieder. Daraus folgt, dass auch die Defektabsorption bei $h\nu \approx 1,3 \text{ eV}$ das $[Ga]/[Cu]$ -Verhältnis wiedergibt. Die Diskussion der Defektchemie (Kapitel 4.5.) wird somit auch durch die Ergebnisse zur Defektabsorptionsspektroskopie unterstützt: Gallium-Mangel in der Schicht erhöht die Absorption über tiefe Defektzustände. Gallium-Überschuss reduziert die Absorption über tiefe Defektzustände.

Im folgenden Abschnitt soll am Beispiel einer nahezu stöchiometrischen CuGaSe₂-Schicht aus dem Ein-Stufen Prozess auf den physikalischen Zusammenhang zwischen strahlender Rekombination und Absorption detailliert eingegangen werden.

5.2.1.1 Die van Roosbroeck-Shockley Relation

Angenommen sei für das folgende, dass nicht-strahlende Rekombinationen vernachlässigt werden kann: Nach van Roosbroeck und Shockley [112] ist dann - unter Gleichgewichtsbedingungen - die Rate optischer Generation und strahlender Rekombination von e,h-Paaren im Energieintervall $d(h\nu)$ gleich groß. Die Emissionsrate von Strahlung einer bestimmten Energie, $R(h\nu)$, im Intervall $d(h\nu)$ lässt sich dazu über die Relation

$$R(h\nu)d(h\nu) = P(\nu)\rho(h\nu)d(h\nu) \quad (5.67)$$

beschreiben, wobei $P(h\nu)$ die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ pro Zeiteinheit und $\rho(h\nu)d(h\nu)$ die Photonendichte der Energie $h\nu$ im Intervall $d(h\nu)$ angibt. Dabei ergibt sich $\rho(h\nu)d(h\nu)$ über die Beschreibung strahlender Rekombination durch das sog. generalisierte Planck Gesetz [113] zu:

$$\rho(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi(h\nu)^2 n^3}{h^2 c^3} \frac{1}{\exp[(h\nu - \mu_\gamma)/kT] - 1} d(h\nu) \quad (5.68)$$

T ist hier die Temperatur, k die Boltzmannkonstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Das chemische Potential der emittierten Photonen, μ_γ , ist gleich der Differenz der Quasi-Fermi-Energien $\varepsilon_{F,e} - \varepsilon_{F,h}$ der Elektronen und Löcher [113]. Im thermischen und chemischen Gleichgewicht reduziert sich Gleichung 5.68 zum bekannten Planck-Gesetz zur Beschreibung der Strahlung eines schwarzen Körpers, da $\varepsilon_{F,e} - \varepsilon_{F,h} = \mu_\gamma = 0$. Entsprechend der vorangehenden Kapitel ist auch hier die Konstanz des Brechungsindex n über den interessierenden Energiebereich ($1,0 \text{ eV} \leq h\nu \leq 2,0 \text{ eV}$) angenommen worden. Der Absorptionskoeffizient $\alpha(h\nu)$ ist über die mittlere freie Weglänge eines Photons mit dessen Geschwindigkeit $v = c/n$, und damit über die mittlere Lebenszeit $\tau(h\nu)$ der Photonen im Halbleiter mit der Absorptionswahrscheinlichkeit $P(h\nu)$ entsprechend Gleichung 5.69 verknüpft:

$$P(h\nu) = \frac{1}{\tau(h\nu)} = \alpha(h\nu) \frac{c}{n} . \quad (5.69)$$

Substitution der Gleichungen 5.68 und 5.69 in Gleichung 5.67 führt zu dem fundamentalen Zusammenhang zwischen Emissionswahrscheinlichkeit $R(h\nu)$ und Absorptionskoeffizient $\alpha(h\nu)$:

$$R(h\nu)d(h\nu) = \frac{\alpha(h\nu)8\pi(h\nu)^2 n^2}{h^2 c^2 [\exp((h\nu - \mu_\gamma)/kT) - 1]} d(h\nu) . \quad (5.70)$$

Dieser Zusammenhang zwischen Absorptionsspektrum und Emissionsspektrum gilt grundsätzlich für Übergänge zwischen beliebigen Zuständen, damit auch für Bandlückenzustände [114].

Eine direkte Bestimmung von Absorptionsspektren aus gemessenen Emissionsspektren (und umgekehrt) ist prinzipiell nur unter Gleichgewichtsbedingungen sowie unter identischen Messbedingungen erlaubt [47]. Dies ist bei den hier verwendeten Analysemethoden (Photolumineszenz bei $T = 10 \text{ K}$ und PDS bei $T = 293 \text{ K}$) in der Regel nicht gegeben. In Kapitel 4.4. wurde jedoch gezeigt, dass insbesondere die tiefe Defektlumineszenz (der D2A3-Übergang) auch bei Raumtemperatur beobachtet wird. Begründet werden konnte dies durch die großen Ionisierungsenergien der beteiligten Defektniveaus ($E_{A3} = (243 \pm 25) \text{ meV}$ und $E_{D2} = (237 \pm 30) \text{ meV}$, siehe Rekombinationsmodell in Abb. 4.18), welche ein thermisches Löschen dieser Lumineszenz verhindern. Demnach sollte, obwohl strahlende Rekombination bei Raumtemperatur nur noch einen Bruchteil der gesamten Rekombination ausmacht, der fundamentale Zusammenhang aus Gleichung

5.70 zumindest für das Energieintervall, in dem die tiefe (D2A3)-Lumineszenz beobachtet wird, anwendbar sein.

Die Emissionsrate, Gleichung 5.70, ist jedoch nicht direkt messbar. Der emittierte Photonenstrom ergibt sich durch Integration von Gleichung 5.70 über die Probendicke d . Damit ergibt sich (für einen homogenen Körper der Dicke d) die unter dem Winkel ϑ zur Probennormalen in den festen Raumwinkel Ω emittierte spektrale Energiestromdichte $dj_E(h\nu)$ der Energie ($h\nu$) pro Energieintervall $d(h\nu)$ zu [113, 115]:

$$dj_E(h\nu) = \frac{4\pi \cos\vartheta n}{h^3 c^2} \frac{\alpha(h\nu)(h\nu)^3 d}{\exp[(h\nu - \mu_\gamma)/kT] - 1} \quad (5.71)$$

Des weiteren ist die Kenntnis der räumlichen Verteilung der Ladungsträgerkonzentrationen n_e und n_h in der Schicht nötig. Im folgenden wird von einer homogenen Verteilung von Elektronen (e) und Löchern (h) ausgegangen.

Die maximal mit einer Solarzelle erreichbare offene Klemmspannung U_{max} ist gerade durch die Differenz der Quasi-Fermi-Niveaus und damit durch $U_{max} = \mu_\gamma$ gegeben [116, 113]. Maximal bedeutet in diesem Zusammenhang, dass es keine Verluste außerhalb des p-n Übergangs gibt. Die bisher höchsten erreichten Werte in der offenen Klemmspannung von Solarzellen mit auf CVD-CuGaSe₂-Dünnschicht basierenden Absorbern liegen im Bereich von (800 ± 50) meV [46]; im folgenden wird $\mu_\gamma = 800$ meV gesetzt.

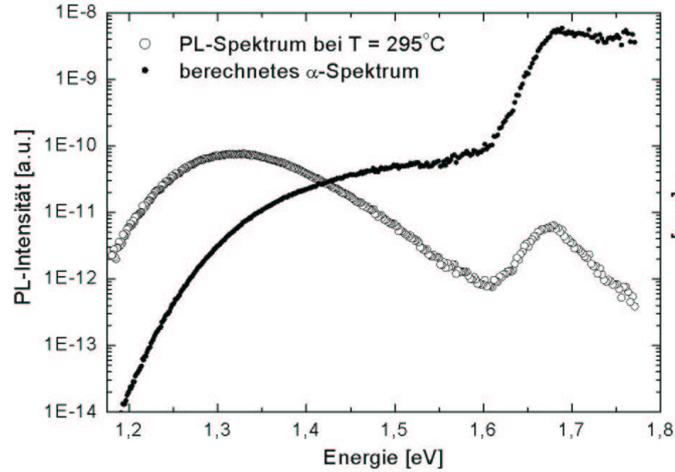


Abbildung 5.32: *PL-Spektrum einer nahezu stöchiometrischen CuGaSe₂-Schicht aus dem Ein-Stufen Prozess bei $T = 295^\circ\text{C}$ (offene Kreise) sowie über Gleichung 5.72 aus den PL-Daten berechnetes relatives Spektrum des Absorptionskoeffizienten $\alpha(PL)$.*

Die im Experiment gemessene Photonenstromdichte $dj_E(h\nu)$ ist durch den im Experiment nicht exakt definierbaren Raumwinkel Ω , aus dem das emittierte Licht detektiert wird, nicht exakt bestimmbar. Die sich aus 5.71 ergebende Proportionalität

$$dj_E(h\nu) \propto \frac{\alpha(h\nu) (h\nu)^3 d}{\exp[(h\nu - \mu_\gamma)/kT] - 1} \quad (5.72)$$

zwischen (gemessener) Photonenstromdichte $dj_E(h\nu)$ und Absorptionskoeffizient $\alpha(h\nu)$ erlaubt jedoch bei Kenntnis eines Wertes von α im untersuchten Energiebereich (zur Bestimmung der Proportionalitätskonstante) die exakte Bestimmung des Absorptionsspektrums aus dem Emissionsspektrum [114].

Abbildung 5.32 zeigt das Spektrum der Lumineszenz (offene Symbole) einer nahezu stöchiometrischen CuGaSe₂-Schicht bei 295 K. Es werden zwei breite Emissionen beobachtet. Entsprechend dem Rekombinationsmodell für strahlende Übergänge zwischen Defekten (Abb. 4.18) kann die Emission mit der kleineren Übergangsenergie als D2A3-Übergang, $h\nu(D2A3) = (1,31 \pm 0,01)$ eV, identifiziert werden. Die bandkantenennahe Emission bei $h\nu = (1,68 \pm 0,01)$ eV setzt sich aus einer Überlagerung von Band-Band, Band-Bandkanten und Exzitonischer Rekombination zusammen (siehe dazu Abschnitt 4.4).

Über Gleichung 5.72 wurde das entsprechende relative Spektrum des Absorptionskoeffizienten, $\alpha(PL)$ (geschlossene Symbole), berechnet. Im Bereich von 1,5 eV bildet das berechnete Spektrum des Absorptionskoeffizienten ein Plateau. Zu niedrigeren Übergangsenergien $h\nu$ hin fällt der Absorptionskoeffizient rasch ab. Im Bereich der Bandkante zeigt das Spektrum den typisch exponentiellen Verlauf entsprechend der Urbach-Regel nach Gleichung 5.64. Die über Gleichung 5.65 sich ergebende Energie der Bandlücke $E_G = (1,66 \pm 0,01)$ eV dieser CuGaSe₂-Schicht aus dem Ein-Stufen Prozess stimmt gut mit der für Ein-Stufen CuGaSe₂-Proben aus Absorptionmessungen bestimmten Energie der ersten direkten Bandlücke E_{G1} überein (Tabelle 5.9).

Im folgenden wird das aus Lumineszenzdaten bestimmte Absorptionsspektrum mit dem aus PDS- und (T,R)-Messungen an der gleichen Probe und bei identischer Proben-temperatur (295K) bestimmten Absorptionsspektrum verglichen. In Abbildung 5.33 ist das gemessene (PDS,T,R)-Spektrum (mit großen offenen Kreisen) in Analogie zu Abb. 5.30 dargestellt. Desweiteren ist das aus den PL-Daten berechnete Spektrum des Absorptionskoeffizienten, $\alpha(PL)$, im Bereich des exponentiellen Verlaufs der Bandkante an das (PDS,T,R)-Spektrum angepasst worden. Das heisst: die Proportionalitätskonstante aus Gleichung 5.72 ist im Bereich der exponentiellen Bandkante bestimmt worden, da beide Spektren in diesem Bereich einen identischen Verlauf aufweisen. Im Bereich der Bandkante ist der Überlapp beider Spektren über etwa eine Größenordnung hinweg gegeben. Allerdings zeigt sich, dass der so bestimmte Absorptionskoeffizient $\alpha(PL)$ wesentlich schneller zu kleineren Übergangsenergien hin abfällt, als der tatsächliche Absorptionskoeffizient $\alpha(PDS, T, R)$. Dies wird im folgenden erklärt.

Da die aus Lumineszenzdaten berechnete Absorption nur strahlende Übergänge ab einer minimalen Übergangsenergie $h\nu_{min} = 1,18$ eV entsprechend der Einsatzenergie der Lumineszenzmessung berücksichtigt, muss ein konstanter Basiswert für die Defektabsorption im Energiebereich $h\nu < 1,18$ eV dem $\alpha(PL)$ -Spektrum hinzuaddiert werden. Dafür wurde der Wert des absoluten Absorptionskoeffizienten, $\alpha(PDS, T, R)$, bei $h\nu = 1,18$ eV gewählt. Die durchgezogene Linie in Abbildung 5.33 zeigt den so bestimmten Verlauf von $\alpha(PL) + \alpha(PDS, T, R)$ bei 1,18 eV.

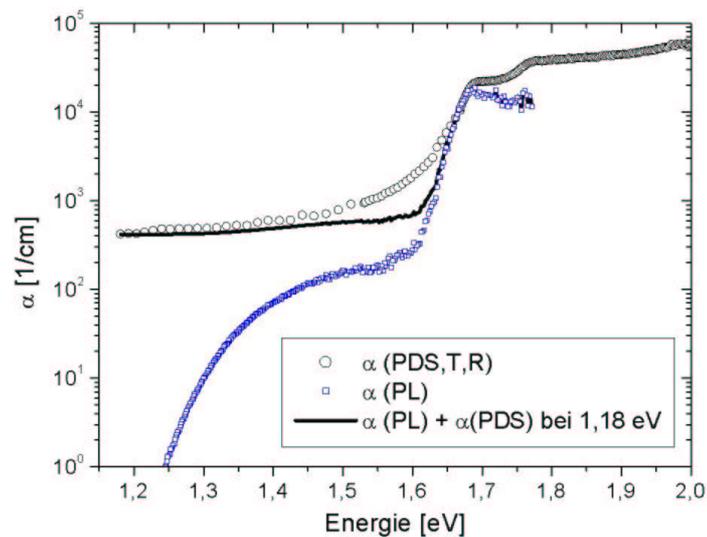


Abbildung 5.33: Spektren des Absorptionskoeffizienten α aus PDS- und (T,R)-Messungen (große offene Kreise), aus im Bereich der exponentiellen Bandkante angepassten $\alpha(PL)$ -Daten (kleine offene Quadrate), sowie aus $\alpha(PL)$ plus einer konstanten Defektabsorption $\alpha(PDS)$ bei der Energie $h\nu = 1,18$ eV (Linie).

Der spektrale Verlauf des so bestimmten Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie) zeichnet grob den tatsächlichen Verlauf des aus PDS-, T- und R-Messungen bestimmten Absorptionsspektrums (große offene Kreise) nach, weist jedoch weiterhin generell kleinere Werte für den Absorptionskoeffizienten auf. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.3., in denen gezeigt werden konnte, dass (bei Raumtemperatur) der überwiegende Anteil der Rekombination nicht-strahlend erfolgt. Der aus den Lumineszenzdaten bestimmte Absorptionskoeffizient $\alpha(PL)$ spiegelt folglich nur einen Bruchteil der gesamten Defektabsorption wieder.

Auf der Basis der Roosbroeck-Shockley Relation konnte somit eine Erklärung für den in Abbildung 5.32 dargestellten Zusammenhang zwischen Absorption und Rekombination über Bandlückenzustände im untersuchten Energieintervall $1,2$ eV $\leq h\nu \leq E_{G1}$ gegeben werden. Dieser Beitrag zur gesamten Absorption über Bandlückenzustände ist allerdings verhältnismässig gering.

5.3 Defektverteilung in CVD-CuGaSe₂

In diesem Abschnitt werden sich ergänzende PDS- und CPM-Messungen zur Bestimmung der räumlichen Verteilung der Defektabsorption über die Schichtdicke diskutiert.

In den Abbildungen 5.34 und 5.35 werden PDS und CPM Messungen an einer nahezu stöchiometrischen CuGaSe₂-Schicht (Ein-Stufen Probe) und einer Gallium rei-

chen CuGaSe_2 -Schicht (Zwei-Stufen Probe) miteinander verglichen. Die Prozessparameter finden sich wieder in Tabelle 3.3. Zur absoluten Bestimmung von $\alpha(\text{PDS})$ und $\alpha(\text{CPM})$ sind deren zunächst relative $\alpha(\lambda)$ -Spektren im Bereich des exponentiellen Verlaufs ($1,63 \text{ eV} < h\nu < 1,67 \text{ eV}$) in der Nähe der Bandlückenenergie an die α -Daten aus T - und R -Messungen angepasst worden.

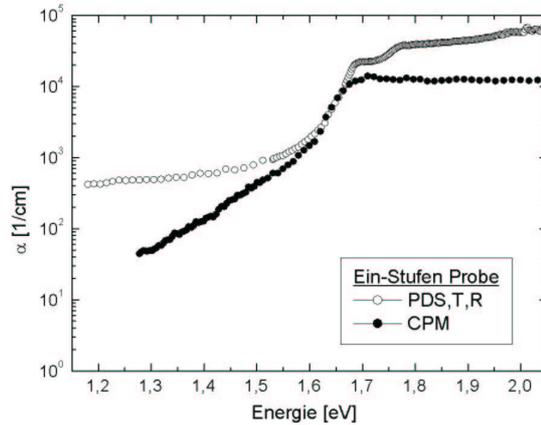


Abbildung 5.34: Vergleich des mit CPM- bzw. (PDS, T, R)-Messungen bestimmten Absorptionskoeffizienten α als Funktion der Anregungsenergie einer nahezu stöchiometrischen CuGaSe_2 -Schicht (Ein-Stufen Probe).

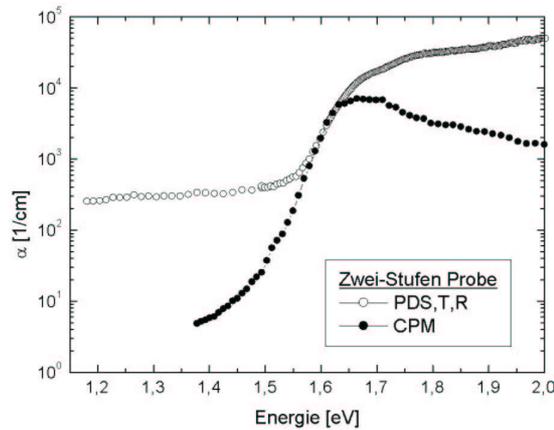


Abbildung 5.35: Vergleich des aus CPM- bzw. (PDS, T, R)-Messungen bestimmten Absorptionskoeffizienten α als Funktion der Anregungsenergie einer Ga-reichen CuGaSe_2 -Schicht (Zwei-Stufen Probe).

Es zeigt sich, dass $\alpha(\text{CPM})$ im untersuchten Energiebereich generell kleinere Werte einnimmt als $\alpha(\text{PDS}, \text{T}, \text{R})$. Dies entspricht den in Abschnitt 5.1.3. theoretisch diskutierten Unterschieden zwischen PDS- und CPM-Messungen.

Im folgenden sind die wesentlichen Charakteristika beider CPM-Spektren zusammengestellt, die Diskussion der Beobachtungen erfolgt anschließend:

1. $\alpha(\text{CPM})$ oberhalb der Bandlückenenergie: Die mit CPM gewonnenen Daten der nahezu stöchiometrischen (Ein-Stufen) Probe zeigen in diesem Energiebereich keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie (Abb. 5.34). Im Gegensatz dazu zeigen die CPM Daten der Gallium-reichen (Zwei-Stufen) Probe eine (annähernd exponentielle) Abnahme mit wachsender Anregungsenergie (Abb. 5.35).
2. $\alpha(\text{CPM})$ unterhalb der Bandlückenenergie: Bei beiden Proben nimmt die mit CPM bestimmte Unterbandabsorption mit kleiner werdender Anregungsenergie stark ab. Der (relative) Unterschied zur mit PDS bestimmten Unterbandabsorption ist im Falle der Gallium-reichen (Zwei-Stufen) Probe jedoch wesentlich größer (bei $h\nu = 1,4$ eV etwa zwei Größenordnungen) als im Falle der nahezu stöchiometrischen (Ein-Stufen) Probe (bei $h\nu = 1,4$ eV etwa eine Größenordnung).

An dieser Stelle sollte aufgefallen sein, dass, obwohl in Abschnitt 5.1.2. zur Theorie von CPM deren quantitative Aussage ausdrücklich auf den Bereich $\alpha d < 1$ und somit auf den Bereich der Unterbandlückenenergie beschränkt ist, hier auch CPM-Absorptionsdaten oberhalb der Bandlückenenergie vorgestellt werden (Punkt 1). Der charakteristische Verlauf der CPM-Daten in diesem Energiebereich, welcher an allen in dieser Arbeit mit CPM untersuchten Proben gefunden wurde, bedarf jedoch einer Analyse:

Aufgrund der Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von Photonen in einem Festkörper von ihrer kinetischen Energie werden energiereiche Photonen näher zur Oberfläche absorbiert als energiearme Photonen. Unter der Annahme einer erhöhten Defektkonzentration im oberflächennahen Bereich der Schicht rekombinieren durch Absorption energiereicher Photonen erzeugte freie Elektronen und Löcher in diesem Bereich wesentlich schneller als (im wesentlichen durch energieärmere Photonen erzeugte) freie Elektronen und Löcher im Volumen. Die Methode des konstanten Photostroms bedingt nun, dass, um den Photostrom (entgegen der steigenden Rekombinationsrate) durch die Schicht konstant zu halten, der Photonenfluss entsprechend erhöht werden muss. Entsprechend Gleichung 5.59 resultiert dies in einer (fiktiv) abnehmenden Absorption der Schicht mit steigender Anregungsenergie.

Um die Interpretation der CPM-Daten oberhalb der Bandlückenenergie (Punkt 1) zu verifizieren, wurden CPM-Messungen an einer Ga-reichen zwei-stufig gewachsenen Schicht unter Beleuchtung der Vorder- und unter Beleuchtung der Rückseite (durch das Glas) durchgeführt. Abbildung 5.36 zeigt die so gewonnenen Spektren (unkorrigierte Messdaten).

In dem untersuchten Energieintervall kann Absorption im Glasssubstrat vernachlässigt werden. Beide Datenkurven überlappen im Bereich der Unterbandlücken-Absorption, bei homogener Beleuchtung der gesamten Schicht, perfekt. Der Einfluss einer erhöhten relativen Defektkonzentration im oberflächennahen Bereich zeigt sich allerdings deutlich im mit der Anregungsenergie zunehmend gespreizteren relativen Verlauf beider Spektren oberhalb der Bandlückenenergie.

Im folgenden Abschnitt wird auf der Basis dieser Ergebnisse der beobachtete große Unterschied zwischen den CPM- und PDS-Daten zur Defektabsorption im Bereich $h\nu < E_{G1}$ (Punkt 2) diskutiert.

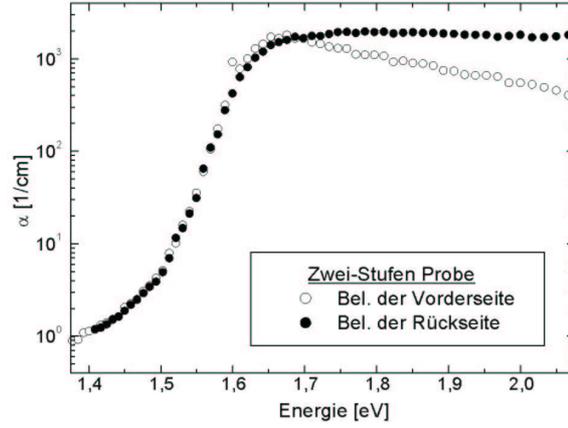


Abbildung 5.36: Vergleich des mit CPM bestimmten Absorptionskoeffizienten α einer CuGaSe_2 -Dünnschicht aus dem Zwei-Stufen Prozess bei Beleuchtung der Vorder- bzw. der Rückseite. Dargestellt sind die unkorrigierten Messdaten.

5.3.0.2 Modell einer Zwei-Schicht Defektverteilung in CVD- CuGaSe_2 -Dünnschichten

Der Einfluss von Inhomogenitäten in der Defektstruktur auf CPM- und PDS-Absorptionsmessungen im Bereich $h\nu < E_{G1}$ wurde in Kapitel 5.1.3. theoretisch diskutiert. Danach misst PDS im Falle der hier untersuchten Proben integrativ die gesamte Defektabsorption der Probe, CPM hingegen nur die Defektabsorption des (defektärmeren) Volumenbereiches. In einfachster Näherung lässt sich nun die Defektkonzentration $N_D(NS)$ der oberflächennahen (defektreichen) Schicht über Gl. 5.62 zu

$$N_D(NS) = N_D(PDS) - 2N_D(CPM) \quad (5.73)$$

bestimmen. $N_D(NS)$ steht hier für die Defektdichte der oberflächennahen Schicht, $N_D(PDS)$ für die Defektdichte von Volumen und oberflächennaher Schicht sowie $N_D(CPM)$ für die Defektdichte des Volumens.

Der Theorie von Wyrsh et al. [117] zufolge lässt sich die Absorption bei einer bestimmten Referenzenergie E_{ref} wie folgt mit der Defektdichte N_D verknüpfen:

$$\alpha(E_{ref}) = cN_D \quad (5.74)$$

Darin beschreibt c eine nur schwach von der Energie abhängende Konstante. Physikalisch betrachtet basiert Gleichung 5.74 auf der integrierenden Natur der Absorption (bei einer sorgfältig ausgewählten Energie E_{ref}) über die Zustandsdichte (DOS) bis zu dieser Energie entsprechend Gleichung 5.61 [117]. Über die Gleichungen 5.73 und 5.74 erhalten wir schließlich:

$$\alpha_{NS}(E_{ref}) = \alpha_{PDS}(E_{ref}) - 2\alpha_{CPM}(E_{ref}) \quad (5.75)$$

mit $\alpha_{NS}(E_{ref})$ als Oberflächen-, $\alpha_{PDS}(E_{ref})$ als Gesamt- und $\alpha_{CPM}(E_{ref})$ als Volumen-Absorption, bestimmt bei der gleichen Referenzenergie E_{ref} . Als äusserst kritisch erweist sich die Wahl einer geeigneten Referenzenergie. Dabei sind folgende zwei Auswahlkriterien zu beachten:

- Minimierung von Absorptionsprozessen über Band- bzw. Bandkantenzustände,
- Maximierung von Absorptionsprozessen über tiefe Defektzustände.

Die in Tabelle 5.10 angegebenen Absorptionsdaten sind für drei diesen Anforderungen nahekommende Referenzenergien ($h\nu = 1,38$ eV, $1,40$ eV und $1,42$ eV) den Abbildungen 5.34 und 5.35 entnommen sowie über Gleichung 5.75 berechnet.

Tabelle 5.10: *Totale- (α_{PDS}), Volumen- (α_{CPM}) und oberflächennahe (α_{NS}) Absorption von CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten bei drei gewählten Referenzenergien E_{ref} .*

Prozess	E_{ref}	$\alpha_{PDS}[1/cm]$	$\alpha_{CPM}[1/cm]$	$\alpha_{NS}[1/cm]$
Ein-Stufen Probe	1,38	565	109	347
	1,40	597	140	317
	1,42	599	144	311
Zwei-Stufen Probe	1,38	325	4	321
	1,40	330	5	320
	1,42	305	8	297

Der Wert der so bestimmten Defektabsorption der oberflächennahen Region ist für alle drei Referenzenergien nahezu identisch. Erst ab einer Anregungsenergie $h\nu \geq 1,5$ eV machen sich Übergänge zwischen Band- und Bandkantenzuständen in der Auswertung bemerkbar.

Damit konnte gezeigt werden: Der wesentliche Effekt des zweiten Prozessschrittes - Ausheizen der Probe bei $T = 530^\circ\text{C}$ in (Ga,Se)-reicher Atmosphäre (Tab. 3.3) - ist die Reduzierung der Defektdichte im Volumen der Schicht (Ausheilen von tiefen Defektzuständen in der Bandlücke). Dieser Effekt erklärt sehr anschaulich die gleichzeitig beobachtete deutliche Verbesserung von Dunkel- und Photoleitfähigkeit (siehe Anhang B). Die Defektdichte der oberflächennahen Region hingegen bleibt Tabelle 5.10 zufolge nahezu unverändert hoch. Da die (unbekannte) Dicke dieser oberflächennahen Defektregion kleiner als die eigentliche Dicke d der Probe ist, vergrößert sich die tatsächliche Defektabsorption dieser Region um das entsprechende Verhältnis der Probendicke zur Dicke dieser Defektphase. Der Effekt wird dadurch noch verstärkt.

Im folgenden Kapitel wird mit Hilfe der Methode der Photoelektronenspektroskopie die Struktur dieser oberflächennahen Defektphase detailliert analysiert.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 5

- Äquivalent zur Defektlumineszenz wird auch die Defektabsorption nahezu stöchiometrischer CuGaSe₂-Schichten im untersuchten Energieintervall ($1,2 \text{ eV} \leq h\nu \leq E_{G1}$) durch ein durch Ga-Mangel hervorgerufenenes Defektband dominiert.
- Thermische Nachbehandlung der Schichten in (Ga,Se)-reicher Atmosphäre führt zur Reduktion der Zustandsdichte in diesem Defektband. Mit Blick auf eine Anwendung dieser Dünnschichten als Absorber in Solarzellen führt dies zu einer deutlichen Verbesserung der optischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten.
- Auf der Basis der van Roosbroeck-Shockley Relation konnte ein direkter Zusammenhang zwischen Defektabsorption und strahlender Rekombination für das Energieintervall $1,2 \text{ eV} \leq h\nu \leq E_{G1}$ gezeigt werden.
- CuGaSe₂-Dünnschichten weisen eine Zwei-Schicht Defektverteilung auf. Diese setzt sich aus einer defektreichen, oberflächennahen Schicht (Ort dominanter Defektabsorption) und einer defektarmen Volumenschicht zusammen.