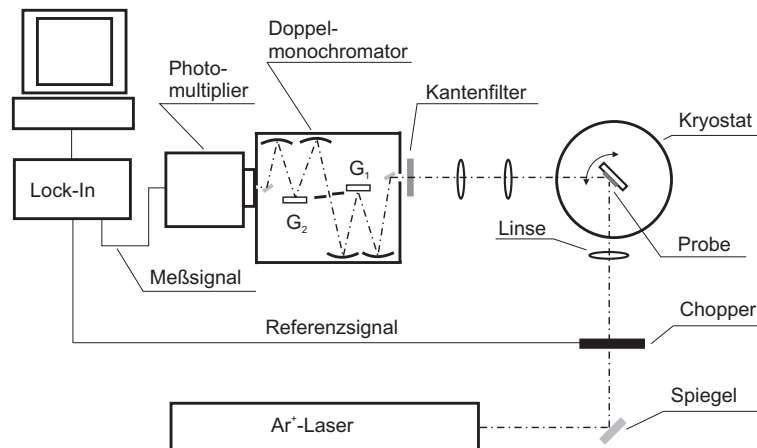


# Kapitel 3

## Zur Meßmethode der Photolumineszenz

### 3.1 Aufbau des Photolumineszenzmeßplatzes

Der Messaufbau, mit dem die Photolumineszenzmessungen durchgeführt wurden, ist in Abb. 1.1 skizziert.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des Photolumineszenzmeßaufbaus

Als Lichtquelle für die Anregung wurde ein Argon-Ionenlaser der Firma Coherent verwendet (Typ: Innova 90). Für die in dieser Arbeit präsentierten Messungen wurde ausschließlich die Laserlinie bei  $514\text{nm}$  verwendet. Das durch eine Blende auf  $2\text{mm}$  Durchmesser eingeschränkte Laserlicht wurde mit einer Linse (Brennweite  $f = 25\text{cm}$ ) auf die Probe fokussiert. Die Größe des dadurch entstandenen Beleuchtungsflecks wurde experimentell zu  $A = (7 \pm 4) \cdot 10^{-5}\text{cm}^2$  bestimmt, in dem mit dem fokussierten Laser Löcher in eine Rußschicht gebrannt wurden. Bei einer hinter der Blende gemessenen Anregungsleistung von  $P = 20\text{mW}$  ergibt das eine Leistungsdichte von ( $I_x = 300 \pm$

160)  $W\text{cm}^{-2}$ . Alle in dieser Arbeit diskutierten Spektren sind mit dieser Anregungsdichte gemessen worden.

Die Probenkühlung wurde mit einem He-Durchflußkryostaten der Firma Oxford realisiert. Eine automatisierte Stickstoffkühlung reduziert die Temperatur auf ca. 180K. Mit dem Heliumkühlssystem können Temperaturen bis 2K erreicht werden.

Für die spektrale Zerlegung des Lumineszenzlichtes wurde ein Doppelmonochromator (Typ: Spex 1680) mit einer Brennweite von 0,22m verwendet. Für den Meßbereich von 700–1200nm wurde ein Gitter mit 600 Strichen/mm mit einer Blazewellenlänge von 1000nm benutzt. Die lineare reziproke Dispersion des Monochromators betrug 3,6nm/mm. Mit einer Spaltbreite von 0,5mm konnte damit eine Auflösung von 2nm erreicht werden.

Die Detektion des spektral zerlegten Lichtes wurde mit einem stickstoffgekühlten Photomultiplier (Hamamatsu R3236) durchgeführt. Bei der Photokathode handelte es sich um eine S1-Katode der Materialverbindung Ag-O-Cs. Ihre Empfindlichkeit lag im Wellenlängenbereich von 380 – 1150nm. Die Signalverarbeitung erfolgte mittels Lock-In-Technik. Der Meßablauf wurde mit einem Meßprogramm, welches auf Labview basierte, gesteuert.

### **Justierung der Sammeloptik**

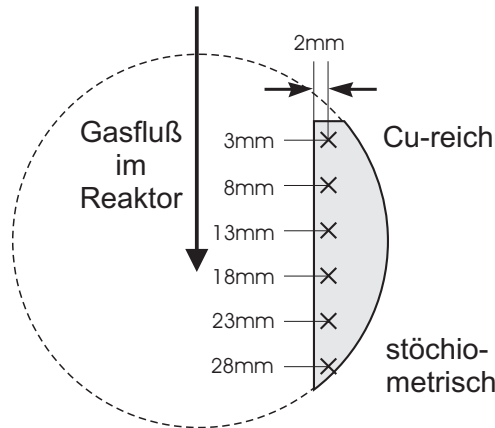
Mit dem hier verwendeten Meßaufbau war es nicht möglich, die Lumineszenzausbeute (das Verhältnis von eingestrahnten zu emittierten Photonen) zu messen. Dazu müßte man, statt die Sammeloptik nach jeder Messung neu auf die Probe abzustimmen, die Probe in den Fokus der Sammeloptik verschieben. Doch auch mit der hier verwendeten Methode der Justierung war es möglich, die Schwankungen, die durch unterschiedliche Einkopplung aufgrund der Unterschiede in der Justierung entstehen, klein zu halten. Daher soll an dieser Stelle die Justierung kurz erklärt werden.

Im Kryostaten läßt sich die Probe um die vertikale Achse des Probenhalters drehen (siehe Abb. 1.1). Der direkte Reflex des Anregungsstrahls wird nun benutzt, um die Probe so auszurichten, daß der direkte Reflex in Richtung des Eintrittsspalts des Monochromators fällt. Mit einer Sammellinse vor dem Fenster des Kryostaten wird das Lumineszenzlicht gesammelt und parallelisiert. Eine zweite Linse fokussiert das gesammelte Licht auf den Eintrittsspalt des Monochromators. Beide Linsen werden so eingestellt, daß der direkte Reflex auf dem Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet wird. Die Schwankungen der auf diese Weise erzielten Justierung liegen bei einem Faktor 1-2.

## **3.2 Diskussion des Meßverfahrens**

In dieser Arbeit wurde die Veränderung der Lumineszenz des  $\text{CuGaSe}_2$  untersucht, die durch die verschiedenen Behandlungsschritte bei der Solarzellen-Prozessierung verursacht wird. Die wesentliche Voraussetzung, um die Photolumineszenzmessungen vor und nach den Behandlungsschritten vergleichen zu können, ist, daß man nach jeder Behandlung die Probe wieder an derselben Stelle mißt. Dies ist umso wichtiger, da die integrale Komposition der Proben absichtlich in Flußrichtung variiert, vgl. Kap. 2.1.4 und 1.1.5.

Um den selben Ort auf der Probe wiederzufinden, wurde folgendes Verfahren verwendet: Von dem beschichteten Wafer wurden Kreissegmente abgebrochen, deren lange Bruchkante entlang des integralen Kompositionsgradientens liegt. Senkrecht dazu wurde die Spitze des Segments auf der Cu-reich präparierten Seite abgebrochen, siehe Abb. 1.2.



**Abbildung 3.2:** Die Abbildung zeigt schematisch die Probe in Form eines Wafersegments und die Orte auf der Probe, an denen die Photolumineszenz gemessen wurde. Durch die Verarmung des Cu-Angebots entlang der Flußrichtung im Reaktor bildet sich auf der Probe ein Kompositionsgradient aus.

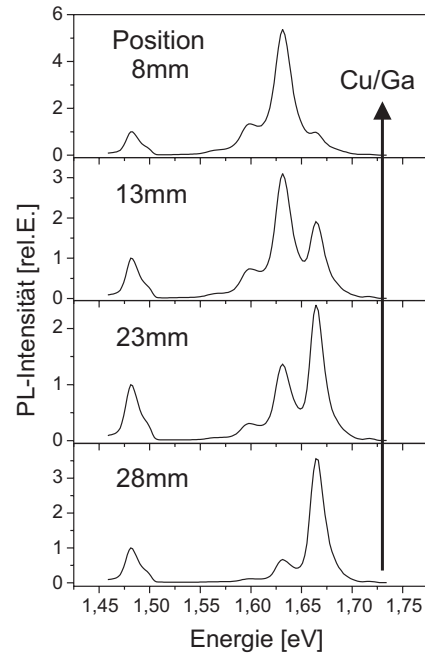
Weiterhin wurde ausgenutzt, daß sich die Probe im Kryostaten des Meßplatzes mit dem Probenhalter in vertikaler Richtung verschieben läßt. Um welchen Betrag die Probe in der Höhe verschoben wurde, läßt sich am Stab des Probenhalters, der aus dem Kryostaten herausragt, mit einem Meßschieber bestimmen. Die Probe wird so auf dem Probenhalter befestigt, daß die lange Bruchkante des Segments parallel zum Stab des Probenhalters liegt. Durch das Herausziehen des Probenstabes kann somit auf der Probe eingestellt werden, an welcher Stelle der Probe gemessen werden soll. Da die Probe einen Kompositionsgradienten aufweist, kann man damit die Photolumineszenz bei verschiedener integraler Komposition des  $\text{CuGaSe}_2$  messen.

Um den Beleuchtungsfleck des Anregungslichtes nun auf einen definierten Ort auf der Probe zu justieren, wurde er auf die obere kurze Bruchkante justiert. Dies ist mit hoher Genauigkeit möglich, in dem die Reflexion des Anregungslichtes an einem Schirm beobachtet wird. Sobald der Beleuchtungsfleck auf die Kante fällt, verschwindet er.

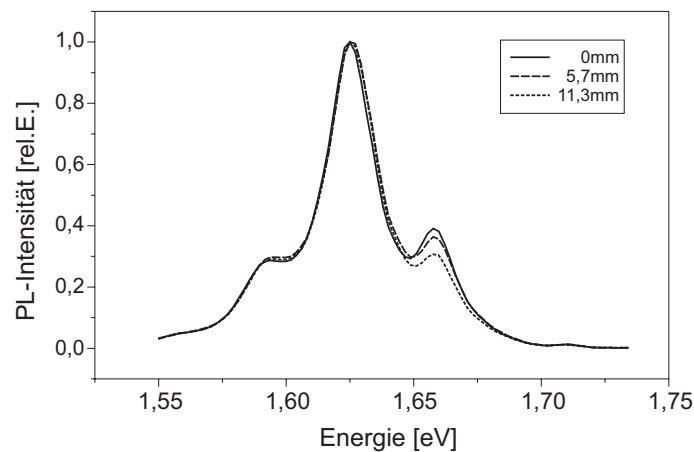
In horizontaler Richtung läßt sich der Anregungsstrahl mittels der Position der Fokussierlinse (siehe Abb. 1.1) auf der Probe verschieben. Die Fokussierlinse wird mit einem Mikrometertisch verschoben. Indem, wie oben beschrieben, der Beleuchtungsfleck auf die lange Bruchkante gefahren wird und von dort die Linse mittels des Mikrometertischs um einen bestimmten Betrag verschoben wird, kann auch in horizontaler Richtung ein definierter Ort auf der Probe eingestellt werden.

Auf diese Weise kann man den Ort auf der Probe in horizontaler Richtung mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2\text{mm}$  einstellen. Die Genauigkeit in der vertikalen Richtung wird durch das Anlegen des Meßschiebers beschränkt und wurde mit  $\pm 0,3\text{mm}$  abgeschätzt.

Zur Beurteilung der Homogenität der Probe sind in Abb. 1.3 und in Abb. 1.4 jeweils eine Serie von



**Abbildung 3.3:** Die Abbildung zeigt eine Serie von Photolumineszenzspektren, die entlang des Cu-Gradienten auf der Probe gemessen worden sind. Die Richtung der Zunahme des Cu/Ga-Verhältnis ist mit dem Pfeil angedeutet. Die Ortsangabe bezieht sich auf die obere Bruchkante der Probe (siehe Text).



**Abbildung 3.4:** In der Abbildung sind Photolumineszenzspektren gezeigt, die senkrecht zur Flußrichtung in einem Abstand von  $5,7\text{mm}$  aufgenommen worden sind. Sie sind auf den DA2-Übergang normiert, um die Veränderung des DA1-Übergangs zu verdeutlichen.

Photolumineszenzspektren dargestellt. Abb. 1.3 zeigt die Spektren entlang des Kompositionsgradientens in jeweils einem  $1\text{cm}$  Abstand, Abb. 1.4 zeigt Spektren in einem Abstand von  $5,7\text{mm}$ , nun aber senkrecht zur Flußrichtung im Reaktor. Zu erkennen ist, daß die Spektren in einem Bereich von  $1\text{cm}$

entlang der Flußrichtung im Reaktor sich deutlich verändern, quer zu Flußrichtung ist die Veränderung kleiner. Damit wird deutlich, daß die Inhomogenität der Probe im Bereich von Zentimetern liegt, während die Position auf dem Wafer mit einer Genauigkeit von unter  $1\text{mm}$  eingestellt werden kann.

### 3.3 Zusammenhang zwischen Schicht- und Substratlumineszenz

Ihrem Wesen nach zeigt die Photolumineszenzmessung nur die strahlende Rekombinationen der generierten Ladungsträger. Die Intensität der Photolumineszenz hängt aber entscheidend von der Existenz bzw. von der Abwesenheit nichtstrahlender Rekombination ab. Es gibt zwei Möglichkeiten, um dennoch anhand der Photolumineszenzmessungen Aussagen über nichtstrahlende Rekombination zu machen. Zum einen läßt sich mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzmessung das Verhältnis von strahlender zu nichtstrahlender Rekombination ermitteln. Dies gelingt jedoch nur, wenn die Natur der verschiedenen strahlenden Rekombinationsprozesse und ihr jeweiliger Anteil an der strahlenden Rekombination bekannt ist. Zum anderen kann die Photolumineszenzintensität bzw. die Lumineszenzausbeute absolut bestimmt werden [81]. Dh. man bestimmt bei Kenntnis der erzeugten Ladungsträgerdichte den Anteil der Ladungsträger der nichtstrahlend rekombiniert. Dies erfordert eine sehr sorgfältige Justierung der Probe und die genaue Kenntnis der eingestrahelten Intensität, welche im wesentlichen durch die Bestimmung der Größe der Beleuchtungsfläche limitiert wird.

Im Folgenden wird diskutiert, inwiefern die in dieser Arbeit vorgestellten Photolumineszenzmessungen für Aussagen zur nichtstrahlenden Rekombination herangezogen werden können, obwohl der verwendete Photolumineszenzmeßplatz die Bestimmung der absoluten Photolumineszenz nicht zuläßt.

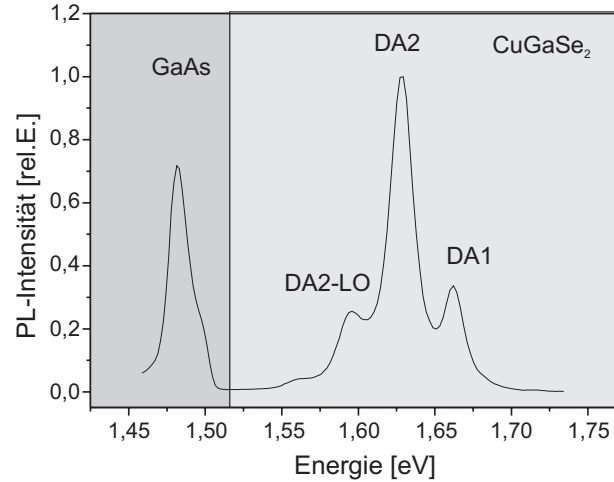
Ziel war es, den Einfluß der verschiedenen Solarzellen-Präparationsschritte auf die Rekombination im  $\text{CuGaSe}_2$  und an seiner Oberfläche zu untersuchen. Die Tatsache, daß die auf Zn-dotiertem GaAs gewachsenen Proben nicht nur Lumineszenz des  $\text{CuGaSe}_2$ , sondern auch aus dem Substrat zeigten, siehe Abb. 1.5, wurde für die Abschätzung der Änderung der nicht-strahlenden Rekombination durch die verschiedenen Prozeßschritte ausgenutzt. Das Verhältnis der Intensität der Lumineszenz aus dem  $\text{CuGaSe}_2$  und der des GaAs-Substrats wurde vor und nach der Behandlung miteinander verglichen. Diese Vorgehensweise bietet sich an, da das GaAs Substrat nach der Beschichtung mit  $\text{CuGaSe}_2$  durch die weitere Behandlung der Probe nicht mehr modifiziert wird. Dies setzt aber voraus, daß die Lumineszenz aus dem Substrat von der Lumineszenz der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht unabhängig ist.

Inwiefern dies der Fall ist, soll nun diskutiert werden.

Die Lumineszenzintensität hängt direkt mit der Überschußladungsträgerkonzentration über

$$R_{Lumi} \sim np - n_i^2 \quad (3.1)$$

zusammen, wobei  $R_{Lumi}$  die Rekombinationsrate für lumineszierende Übergänge,  $n$  und  $p$  die Ladungsträgerkonzentration unter Beleuchtung und  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerkonzentration ist. Die Ladungsträgerkonzentration im GaAs setzt sich zusammen aus den im GaAs optisch generierten Ladungsträgern und denen, die über die Grenzfläche aus dem GaAs hinaus- oder hineindiffundieren. Es ist also denkbar, daß die Höhe der Ladungsträgerkonzentration im  $\text{CuGaSe}_2$  durch Diffusion über



**Abbildung 3.5:** Die Abbildung zeigt das Photolumineszenzspektrum einer  $350\text{nm}$  dicken  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht auf Zn-dotiertem GaAs. Die Intensität der Lumineszenz aus dem GaAs-Substrat ist in der gleichen Größenordnung wie die Lumineszenz von  $\text{CuGaSe}_2$ .

die Grenzfläche, die Ladungsträgerkonzentration im GaAs und damit auch die Lumineszenzintensität des GaAs beeinflusst.

Aufgrund dessen wird zunächst die Konzentrationen der photogenerierten Ladungsträger im  $\text{CuGaSe}_2$  und im GaAs diskutiert.

Die Elektronen sind bei Raumtemperatur sowohl im  $\text{CuGaSe}_2$ , als auch in dem Zn-dotierten GaAs-Substrat die Minoritätsladungsträger. Ihre Überschusskonzentration bestimmt im wesentlichen die Rekombinationsrate. Bei der gewählten Meßtemperatur von  $10\text{K}$  läßt sich die Konzentration der thermisch aktivierten Ladungsträger gegenüber der Konzentration der optisch erzeugten vernachlässigen, wie folgende Überlegungen zeigen.

Die Konzentration der thermisch aktivierten Ladungsträger bei tiefen Temperaturen kann mit

$$p(T) = \sqrt{N_A N_V(T)} \exp(-E_A/2kT) \quad (3.2)$$

näherungsweise beschrieben werden [82]. Dabei ist  $N_A$  die Dotierkonzentration,  $E_A$  der Abstand des Energieniveaus von der Valenzbandkante und  $N_V(T)$  die effektive Zustandsdichte des Valenzbandes bei der entsprechenden Temperatur. Für  $\text{CuGaSe}_2$  ergibt sich mit  $N_V(10\text{K})^1 = 3 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  und  $E_D = 60\text{meV}$  (vgl. Abschnitt 1.1.5) und einer Defektkonzentration von  $N_A = 1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  (vgl. Abschnitt 1.1.6) einen Wert von  $p(10\text{K}) < 1 \text{cm}^{-3}$ . Im  $\text{CuGaSe}_2$  gibt es bei  $10\text{K}$  praktisch keine thermisch aktivierten Ladungsträger mehr.

Das GaAs ist mit Zn in einer Konzentration von  $N_A = 5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  dotiert (Herstellerangaben). Der Akzeptor bildet ein Energieniveau  $E_D = 31\text{meV}$  [52] unterhalb der Valenzbandkante. Bei einer

<sup>1</sup>Sie wurde für  $10\text{K}$  mit  $N_V = 2 \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2}$  aus  $m_p = 1,5$  berechnet, siehe Abschnitt 1.1.6.

Temperatur von  $T = 10K$  ergibt sich nach Gl. 1.2 mit der effektiven Zustandsdichte von  $N_V(10K) = 8 \cdot 10^{16} cm^{-3}$  [12] eine Ladungsträgerkonzentration von  $p = 1 \cdot 10^{10} cm^{-3}$ .

Diese Ladungsträgerkonzentration steht derjenigen, die durch die Beleuchtung erzeugt wird, gegenüber. Die eingestrahlte Leistung wurde auf  $P = 20mW$  eingestellt. Zur Bestimmung der beleuchteten Fläche wurden in die Rußschicht eines geschwärzten Glases mit dem fokussierten Laserstrahl Löcher gebrannt. Ihr Durchmesser von  $60 - 120\mu m$  gibt die obere Grenze der beleuchteten Fläche an. Sie betrug  $A = (1, 1 - 0, 3) \cdot 10^{-4} cm^2$ . Bei  $P = 20mW$  ergibt das eine Leistungsdichte von  $p_{ex} = 180 - 670W cm^{-2}$ . Die Leistung ist direkt hinter der Blende, die den Anregungsstrahl vor der Fokussierlinse einschränkt, gemessen worden (vgl. Abb. 1.1). Das heißt, Verluste durch Reflexion an der Fokussierlinse und an den Fenstern des Kryostaten sind nicht berücksichtigt worden. Bei der Wellenlänge des Lasers von  $\lambda = 514nm$  ergibt dies einen Photonenfluß pro Fläche von  $\Phi_{Ph} = (5 - 17) \cdot 10^{20} cm^{-2} s^{-1}$ . Die Überschußladungsträgerkonzentration  $\Delta p = \Delta n$  eines beleuchteten Halbleiters kann vereinfacht durch

$$\Delta n = \Phi_{Ph} \tau / d_{ex} \quad (3.3)$$

beschrieben werden, wobei  $d_{ex}$  die Eindringtiefe und  $\tau$  die Lebensdauer der Überschußladungsträger im beleuchteten Material ist [6]. Ist die Diffusionslänge  $L_D$  größer als die Eindringtiefe muß diese statt der Eindringtiefe in der Formel verwendet werden.

Dazu sei zunächst die Diffusionslänge der Löcher bei  $10K$  im  $CuGaSe_2$  betrachtet. Sie läßt sich grob anhand der Lebensdauer der photogenerierten Löcher und der Annahme, daß die Beweglichkeit bei  $10K$  kleiner ist als die bei  $100K$  (vgl. 1.1.6), abschätzen. Für  $L_D$  gilt:

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad \text{mit} \quad D = \frac{kT}{e} \mu \quad \text{also} \quad L_D = \sqrt{\frac{kT}{e} \mu \tau} \quad (3.4)$$

Bis zu  $100K$  konnten noch Werte für die Beweglichkeit der Löcher in  $CuGaSe_2$  mittels Hall-Messungen bestimmt werden [49]. Sie beträgt etwa  $\mu_p(100K) = 100cm^2/Vs$ .

Da die genauen Defektkonzentrationen und ihre Streuquerschnitte für  $CuGaSe_2$  nicht bekannt sind kann das Temperaturverhalten der Beweglichkeit von diesem stark kompensierten Halbleiter mit Defektbandleitung nicht berücksichtigt werden. Die Beweglichkeit  $\mu_p$  bei  $100K$  wird als obere Grenze angenommen. Für die Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger wird diejenige angenommen, die von Zott mittels zeitabhängiger Photolumineszenzmessungen bei  $8K$  an polykristallinem  $CuInSe_2$  bestimmt wurde [83]. Sie beträgt zwischen  $\tau = 50 - 200ps$  für Cu-reich prozessiertes  $CuInSe_2$  und  $\tau = 500ps - 1000ps$  für In-reiches. Mit  $\tau = 1ns$  und  $\mu_p(100K) = 100cm^2/Vs$  ergibt sich eine maximal Diffusionslänge der Löcher von  $L_{Dp} = 90nm$ . Die Diffusionslänge ist damit in der gleichen Größenordnung wie die Eindringtiefe, daher wird die Eindringtiefe von  $d_{ex} = 100nm$  für die Bestimmung der Überschußladungsträgerkonzentration zugrunde gelegt. Man erhält mit Gl. 1.3 einen Wert für die optisch erzeugte Ladungsträgerkonzentration im  $CuGaSe_2$  von  $\Delta n = (5 - 17) \cdot 10^{18} cm^{-3}$ .

Obwohl die effektive Masse der Elektronen größer ist als die der Löcher, ist die Beweglichkeit der Elektronen bei Temperaturen, bei denen die Streuung an Störstellen den Ladungsträgertransport bestimmt, nur wenig größer. In Kap. 1.1.6 wurde das Verhältnis der Beweglichkeiten zu

$$\left( \frac{\mu_n}{\mu_p} \right)_{T < 200K} = 3, 3 \pm 0, 6 \quad (3.5)$$

abgeschätzt. Der Einfluß der unterschiedlichen Beweglichkeiten kann vernachlässigt werden. Das bedeutet, daß man nicht von einer ambipolaren Diffusion auszugehen braucht und die Betrachtung der Diffusion der Löcher ausreichend ist.

Bei der Abschätzung der photogenerierten Ladungsträgerkonzentration im  $\text{CuGaSe}_2$  ist die Rekombination an der Oberfläche sowie an der Grenzschicht zum GaAs nicht berücksichtigt.

Als nächstes sei betrachtet, welcher Anteil des Anregungslichts noch das GaAs erreicht und dort Elektron-Lochpaare erzeugt. Bei der Wellenlänge des Anregungslaser von  $514\text{nm}$  beträgt  $\alpha \approx 10^5\text{cm}^{-1}$  [84]; das Licht hat also eine Eindringtiefe von ca.  $100\text{nm}$ . Die Proben haben eine  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtdicke von  $200\text{-}300\text{nm}$ . D.h. es gelangt nur noch 5-14% des eingestrahlt Lichts in das GaAs. Damit beträgt der Photonenfluß in das GaAs  $\Phi_{Ph} = (1 \pm 1) \cdot 10^{20}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

Wie beim  $\text{CuGaSe}_2$ , muß die Konzentration der photogenerierten Ladungsträger im GaAs nach Gl. 1.3 bestimmt werden. Beim GaAs ist aber die Diffusionslänge größer als beim  $\text{CuGaSe}_2$ , so daß sich die Ladungsträgerkonzentration aus

$$\Delta n = \Phi_{Ph}\tau/L_D \quad (3.6)$$

bestimmt.

Zur Abschätzung der Diffusionslänge bei  $10\text{K}$  wird von den Daten für die Lebensdauer und die Beweglichkeit bei Raumtemperatur ausgegangen und ihre Temperaturabhängigkeit berücksichtigt. Da sich die Lebensdauer reziprog proportional zur thermischen Geschwindigkeit verhält, kann ihre Temperaturabhängigkeit in erster Näherung mit

$$\tau \sim T^{-1/2} \quad (3.7)$$

beschrieben werden.

Da das GaAs in hoher Reinheit vorliegt kann auch das Temperaturverhalten der Beweglichkeit mitberücksichtigt werden. Bei tiefen Temperaturen wird die Beweglichkeit durch die Streuung an geladenen Störstellen dominiert. Sie besitzt daher folgende Temperaturabhängigkeit [52]:

$$\mu \sim T^{3/2}. \quad (3.8)$$

Damit ist nach Gl. 1.4 die Temperaturabhängigkeit der Diffusionslänge durch  $L_D \sim T$  gegeben. Die Diffusionslänge bei  $300\text{K}$  ist für GaAs mit einer Dotierung von  $N_A = 1 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$   $L_D = 8\mu\text{m}$  [85]. Für  $10\text{K}$  ergibt sich daraus eine Diffusionslänge von  $L_D = 0,3\mu\text{m}$ .

Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger bei Raumtemperatur im GaAs mit einer Dotierung von  $N_A = 1 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$  beträgt  $\tau = 10\text{ns}$  [85]. Mit  $\tau \sim T^{-1/2}$  ergibt sich eine Lebensdauer bei  $10\text{K}$  von  $\tau = 55\text{ns}$ . Nach Gl. 1.3 ergibt sich daraus eine Konzentration der photogenerierten Ladungsträger im GaAs von  $\Delta n = (2 \pm 2) \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ . Dies bedeutet, daß trotz der auf etwa 10% reduzierten Anregungsintensität die Anzahl der photogenerierten Ladungsträger im GaAs aufgrund der längeren Lebensdauer höher ist als im  $\text{CuGaSe}_2$ , die Ladungsträgerkonzentration liegt jedoch in der gleichen Größenordnung, da auch die Diffusionslänge im GaAs größer ist. Bei gleicher Rekombinationsrate für strahlende Rekombination im GaAs wie im  $\text{CuGaSe}_2$  wird eine vergleichbare Lumineszenzintensität des GaAs erwartet.

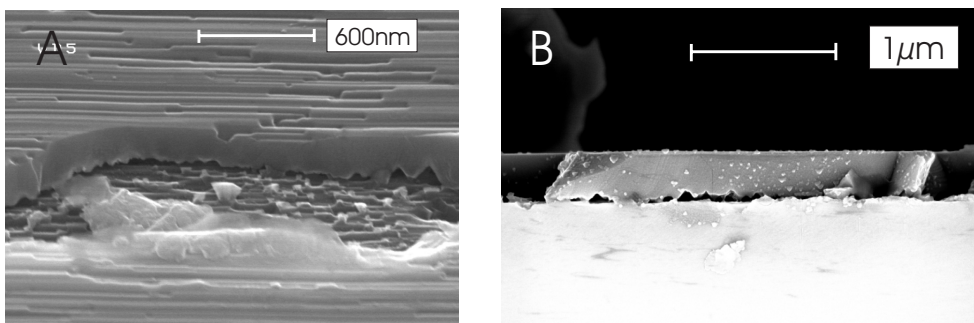


Für die weitere Diskussion des Einflusses der im  $\text{CuGaSe}_2$  generierten Ladungsträger auf die Lumineszenz des GaAs-Substrates wird festgehalten, daß die Konzentration der thermisch aktivierten Ladungsträger gegenüber der der optisch erzeugten vernachlässigt werden kann. Die Konzentration der optisch generierten Ladungsträger im  $\text{CuGaSe}_2$  im Vergleich zu der im GaAs ist etwa gleich. Die Konzentration der Ladungsträger im GaAs kann, wenn der Heteroübergang dies zuläßt, durch Diffusion der Ladungsträger des  $\text{CuGaSe}_2$  über die Grenzfläche beeinflusst werden. Die relative Änderung ist jedoch schon aufgrund der hohen Konzentration der optisch erzeugten Ladungsträger im GaAs gering.

Die Diffusion der Ladungsträger über die Grenzfläche ist von der Beschaffenheit des  $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}$  Heteroübergangs, sowohl in elektronischer, als auch in morphologischer Hinsicht abhängig. Der Verlauf des Valenzbandes zwischen dem  $\text{GaAs}(001)/\text{CuGaSe}_2(100)$ -Heteroübergang wurde erst kürzlich von Sugiyama et al. mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) bestimmt [86]. Er beträgt  $\Delta E_V = 300\text{meV}$ , ausgehend vom Valenzband des  $\text{CuGaSe}_2$  aufgetragen. Das bedeutet, daß die im  $\text{CuGaSe}_2$  generierten Löcher ungehindert in das GaAs diffundieren können. Durch Addition der Bandlücken, d.h. ohne Berücksichtigung von Grenzflächenzuständen oder der Durchmischung der Elemente an der Grenzfläche, läßt sich daraus die Diskontinuität des Leitungsbandes bestimmen. Es ergibt sich eine Leitungsbanddiskontinuität vom  $\text{CuGaSe}_2$  zu GaAs von  $\Delta E_L = 40\text{meV}$ . Von Wei et al. berechnete Werte führen zu einer Leitungsbanddiskontinuität von  $10\text{meV}$  [87]. Die im  $\text{CuGaSe}_2$  photogenerierten Elektronen müssen also eine Barriere von 10-40meV überwinden.

Die vorangegangenen Überlegungen haben gezeigt, daß prinzipiell die im  $\text{CuGaSe}_2$  photogenerierten Ladungsträger in das GaAs diffundieren und dort die Ladungsträgerkonzentration beeinflussen können. Bei den hier untersuchten Proben liegt aber eine stark gestörte Grenzfläche zwischen dem GaAs und dem  $\text{CuGaSe}_2$  vor. Im Folgenden wird gezeigt, daß diese die Diffusion der Überschußladungsträger stark reduziert. Abb. 1.6 zeigt den Querschnitt zweier verschieden dicker  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten auf GaAs.

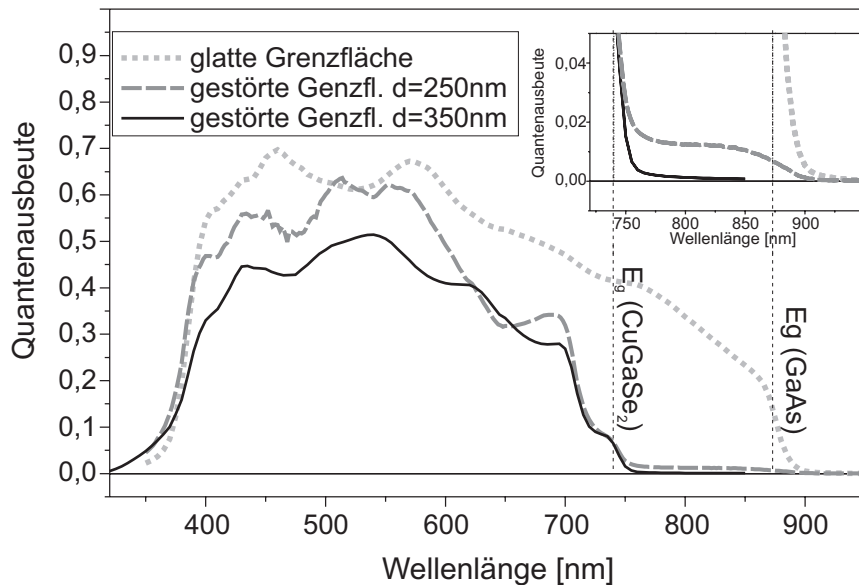
Die Schicht im Teilbild A besitzt eine durchschnittliche Schichtdicke von 200-300nm, während die Schicht im Teilbild B eine Schichtdicke von 300-400nm besitzt. Bei beiden Schichten ist deutlich die



**Abbildung 3.6:** Die Abbildung zeigt zwei REM-Bilder des mit  $\text{CuGaSe}_2$  beschichtetem GaAs. Die Probe im Bild A ist verkippt, so daß neben dem Querschnitt der Schicht ein Teil der durch den Wachstumsprozeß aufgerauten Oberfläche des GaAs-Substrats zu sehen ist. Beide Bilder zeigen, daß das Aufwachsen des  $\text{CuGaSe}_2$  gestört ist, so daß die  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht nur partiell mit dem GaAs verbunden ist.

raue Grenzfläche zu erkennen. Der Film scheint nur an einigen Punkten mit dem GaAs verbunden zu sein. Die  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht wächst dennoch monokristallin auf den GaAs auf, vgl. Kap. 4. Trotz dieser Störung der Grenzfläche zeigen die Messungen der Kennlinien an den Solarzellen mit epitaktischem Absorber aber einen niedrigen Serienwiderstand von  $R_s < 1\Omega\text{cm}$ . Das bedeutet, daß der Transport der Majoritätsladungsträger nicht durch die Grenzfläche behindert wird.

Daß dies nicht für Minoritätsladungsträger gilt, kann anhand des Vergleichs der Quantenausbeute von epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen mit einer glatten Grenzschicht<sup>2</sup> mit der Quantenausbeute von den für diese Arbeit verwendeten Proben erkannt werden, siehe Abb. 1.7. Die Messung mit der glatten Grenzfläche stammt von Kampschulte [79]. Während die Solarzellen mit den gestörten Grenzflächen nur eine verschwindend niedrige Sammlung aus dem GaAs zeigen, siehe Ausschnitt in Abb. 1.7, ist bei den Zellen mit einer glatten Grenzschicht ein erheblicher Beitrag aus dem Substrat zu erkennen. Der Unterschied der beiden Zellen mit gestörter Grenzfläche besteht in der Dicke des  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers. Die Tatsache, daß die Zelle mit dem dünneren Absorber einen größeren Beitrag aus dem Substrat zeigt liegt nicht an der größeren Transmission des  $\text{CuGaSe}_2$ -Filmes. Denn für das eingestrahelte Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda > 750\text{nm}$  ist das  $\text{CuGaSe}_2$  bereits transparent. Der Unterschied erklärt sich vielmehr aus dem längerem Weg, den die Minoritätsladungsträger im  $\text{CuGaSe}_2$  zurücklegen müssen, bis sie die Raumladungszone erreichen.



**Abbildung 3.7:** Die Abbildung zeigt drei Spektren der Quantenausbeute von Solarzellen mit epitaktischem  $\text{CuGaSe}_2$ . Während die beiden Solarzellen mit der gestörten Grenzfläche fast keine Sammlung aus dem GaAs zeigen, steigt die Quantenausbeute der Zelle mit einer ungestörten Grenzfläche aufgrund der Absorption im GaAs bereits auf 40%.

<sup>2</sup>Diese Proben wurden mit einem anderen Cu-Precursor gewachsen. Statt  $\text{CpCuCNtB}$  wurde  $\text{CpCuTEP}$  verwendet.

Die vorangestellten Überlegungen zeigen, daß zwar prinzipiell damit zu rechnen ist, daß die Lumineszenz des GaAs durch die Konzentration der photogenerierten Ladungsträger im CuGaSe<sub>2</sub> beeinflusst werden kann, daß aber die gestörte Grenzfläche den Transport der Ladungsträger in das GaAs behindert. Die Abschätzung der im CuGaSe<sub>2</sub> und im GaAs photogenerierten Ladungsträgerkonzentrationen passen zu dem beobachteten Verhältnis von Substrat- zu Schichtlumineszenz, welches etwa bei eins liegt (siehe z.B. Abb. 1.5 bzw. 5.1). Aufgrund dieser Eigenschaft der verwendeten Proben ist es möglich, den Einfluß der Oberflächenbehandlung des CuGaSe<sub>2</sub> auf die gesamte Lumineszenzintensität zu untersuchen. Die Substratlumineszenz kann als Referenz dienen, so daß die Unterschiede in der Intensität der Lumineszenz der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht nach den Behandlungsschritten bestimmt werden können. Dies ermöglicht es auch, den Einfluß von Oberflächenrekombination zu bestimmen.