

6 Photolumineszenz von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse aus Photolumineszenz-Untersuchungen an CuGaSe_2 beschrieben. Zunächst folgt in Kapitel 6.1 ein Überblick über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die optischen Übergänge in $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten. Erste PL-Spektren werden gezeigt, um die grundlegenden Eigenschaften Cu- und Ga-reicher Schichten vorzustellen.

Bei der Diskussion der charakteristischen optischen Übergänge unter Störstellenbeteiligung spielt bei diesen Schichten die Lumineszenz an der Bandkante als Bezugsenergie eine wichtige Rolle. Daher wird in Kapitel 6.2 die exzitonische Lumineszenz von Epitaxieschichten sowie eines CuGaSe_2 -Einkristalls als Referenzprobe vergleichend diskutiert. Als wesentliche Gesichtspunkte werden dabei der Einfluß der Verspannung und das Temperaturverhalten der Bandlücke (Kapitel 6.3) beleuchtet. Der letztgenannte Aspekt ist von grundlegendem Interesse, da für viele I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter eine Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke beobachtet wurde.

Die darauffolgenden Kapitel 6.4 und 6.5 befassen sich dann ausführlich mit den störstellenkorrelierten optischen Übergängen in Cu- und Ga-reichen Epitaxieschichten. Die auftretenden Übergangstypen werden durch temperatur- und anregungsleistungsabhängige PL-Untersuchungen analysiert und Modelle zur Interpretation der beobachteten strahlenden Rekombinationspfade vorgeschlagen.

Die Auswertung der Daten basiert auf den Grundlagen zur Photolumineszenz, wie sie in Kapitel 3 ausführlich beschrieben wurden.

6.1 Übersichtsspektren

Abb. 6.1 zeigt PL-Spektren bei 10 K von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Die Proben wurden, wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, mittels MOVPE durch Variation des molaren Eingangsflußverhältnisses $p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$ (= $\text{CpCuCNtB}/\text{TEGa}$) bei konstantem DTBSe-Überschuß hergestellt. Als Parameter sind links die aus EDX-Messungen bestimmten Cu/Ga-Verhältnisse der Schichten (integrale Komposition, Abschnitt 4.4.2) angegeben.

Die Bestimmung der auftretenden Übergangstypen wird in den Kapiteln 6.4 und 6.5 ausführlich beschrieben. Hier sollen zunächst allgemein die beobachteten kompositionsabhängigen PL-Merkmale eingeführt werden:

- $\text{Cu}/\text{Ga} \geq 1$: Nur für Cu-reiche und quasi-stöchiometrische Schichten wird exzitonische Lumineszenz beobachtet. Übergänge unter Beteiligung von Störstellen haben Linienbreiten in der Größenordnung von etwa 20 meV. Es treten zwei Hauptemissionen auf, deren Energie weitgehend unabhängig vom Cu-Überschuß ist, deren Intensitätsverhältnis sich jedoch mit steigendem Cu/Ga-Verhältnis

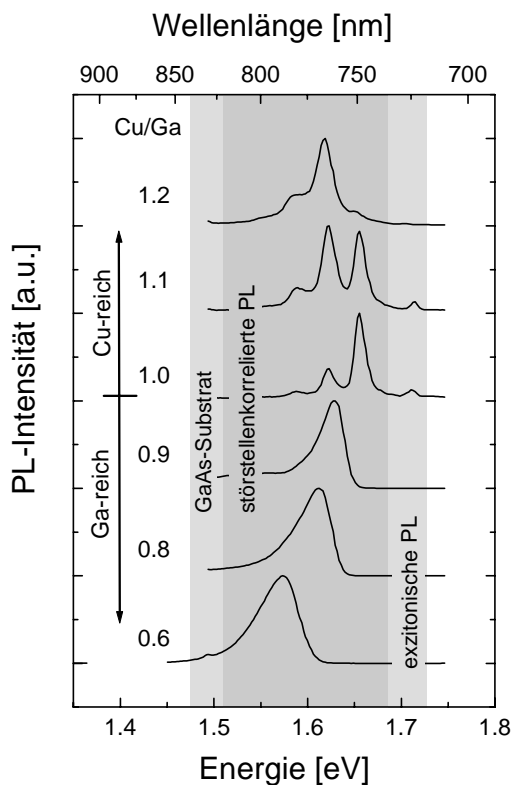


Abb. 6.1: PL-Spektren von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ -GaAs(001)-Epitaxieschichten als Funktion des Cu/Ga-Verhältnisses ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$, $p_{\text{exc}} = 3 \text{ W/cm}^2$). Hervorgehoben sind die Energiebereiche der exzitonischen PL, der Übergänge unter Störstellenbeteiligung sowie der bandkantennahen PL des Substrats GaAs ($E_g = 1.52 \text{ eV}$ bei 10 K).

umkehrt (Abb. 6.1). Außerdem wird Rekombination unter Phononenbeteiligung beobachtet (vgl. Abschnitt 6.4.1.1).

- $\text{Cu/Ga} < 1$: Ga-reiche Schichten sind dagegen durch unstrukturierte, breite Emissionsbanden gekennzeichnet. Ihre Linienform ist asymmetrisch, mit einer flach auslaufenden Flanke auf der Seite niedrigerer Energie. Die Linienlage zeigt eine systematische Rotverschiebung mit steigendem Ga-Gehalt bei gleichzeitiger Verbreiterung der Emissionsbande (vgl. Kapitel 6.5).

Das hier beschriebene Emissionsverhalten in Abhängigkeit des Cu/Ga-Gehalts wurde in zahlreichen weiteren PL-Untersuchungen im

Rahmen dieser Arbeit bestätigt. Dabei wurden auch Epitaxieschichten verschiedener Komposition untersucht, die zu Beginn der Arbeit mit dem Cu-Precursor CpCuTEP gewachsen wurden.

Desweiteren wurde die Photolumineszenz polykristalliner $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ -Dünnschichten untersucht, die auf Molybdän/Glas-Substraten abgeschieden worden waren. Auch hier zeigten sich, trotz der völlig veränderten Kristallinität der Schichten, die oben beschriebenen PL-Charakteristika. Diese können daher auf intrinsische kompositionsabhängige Materialeigenschaften des CuGaSe_2 zurückgeführt werden. Etwaige Einflüsse der Korngrenzen in polykristallinen Dünnschichten und des veränderten Verhältnisses der Oberfläche zum Volumen, scheinen für die PL-Eigenschaften unter Dauerstrichanregung (engl.: cw für continuous wave) keine Rolle zu spielen. Erst die Untersuchung der Ladungsträgerdynamik mittels zeitaufgelöster Photolumineszenz legt diesbezüglich Unterschiede offen. So konnte beispielsweise gezeigt werden, daß es eine Korrelation zwischen der Lebensdauer strahlender Rekombination und Korngröße der Kristallite in CuInSe_2 -Dünnschichten gibt [150]. Die Merkmale der hier gezeigten cw-PL-Spektren werden von intrinsischen Defekten des Kristallvolumens bestimmt.

Voraussetzung für die Bestimmung der Energielagen der Defektzustände, die zu den verschiedenen optischen Übergängen Anlaß geben, ist eine möglichst genaue Kenntnis der Bandlückenenergie. Diese ändert sich im Falle von Epitaxieschichten aufgrund von Verspannungseinflüssen gegenüber CuGaSe_2 -Volumenkristallen und läßt sich aus der Energielage der bandkantennahen Lumineszenz bestimmen.

6.2 Exzitonische Lumineszenz

6.2.1 Freie und gebundene Exzitonen

Abb. 6.2 zeigt PL-Spektren eines CuGaSe_2 -Volumenkristalls, der aus der Schmelze gezogen wurde (Tomm, HMI, Berlin). Die Emissionen tragen bereits die Bezeichnungen der aus temperatur- und anregungsleistungsabhängigen Untersuchungen ermittelten Rekombinationsmechanismen (vgl. Kapitel 6.4). Oberhalb 1.72 eV werden zwei schmale Linien beobachtet, die Halbwertsbreiten von 2 meV bzw. 3 meV zeigen; eine weitere Emission mit deutlich geringerer Intensität erscheint bei einer Energie von 1.7387 eV. Für alle drei Signale konnte ein superlineares Ansteigen der PL-Intensität mit zunehmender Anregungsleistungsdichte des Lasers nachgewiesen werden (Abb. 6.3), wobei die jeweiligen Linienlagen konstant blieben.

Im Temperaturverhalten zeigt sich ein rascher Abfall der Intensität der bei 10 K noch dominierenden Emission bei 1.7246 eV. Bei höheren Temperaturen bleibt die Linie bei 1.7290 eV erhalten, wobei sich eine Verschiebung der Energielage ergibt, welche dem erwarteten Verhalten der Bandlücke mit steigender Temperatur entspricht und in Kapitel 6.3 ausführlich diskutiert wird.

Diese Beobachtungen weisen den Ausführungen von Kapitel 3.3 und 3.7 zufolge darauf hin, daß es sich bei der 1.7246 eV-Linie um ein gebundenes Exziton (BX) handelt und die 1.7290 eV-Linie vom Grundzustand des freien Exzitons (FX(n=1)) herührt. Diese Zuordnung wird außerdem gestützt durch die erwartete und hier beobachtete geringere Linienbreite der Emission aus dem lokalisierten BX-Zustand gegenüber dem bewegungsverbreiterten Zustand des freien Exzitons [151].

Damit bleibt zunächst die Frage nach der Ursache für die Emission oberhalb des freien Exzitons. Es kommen hierbei der Band-

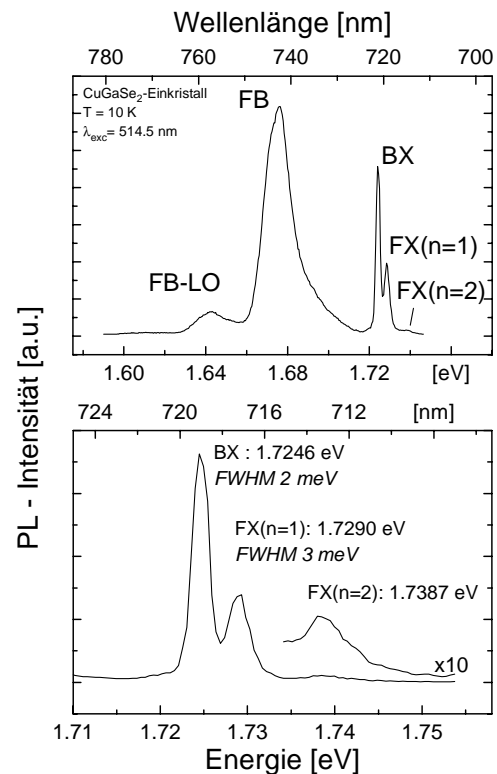


Abb. 6.2: PL-Spektren eines CuGaSe_2 -Einkristalls. Das untere Teilbild zeigt den Energiebereich in der Nähe der Bandkante mit den Beiträgen gebundener (BX) und freier Exzitonen (FX). Als einzige störstellenkorrelierte Emission wurde im Fall dieses Einkristalls ein FB-Übergang beobachtet, dessen Phononenreplik mit FB-LO bezeichnet ist.

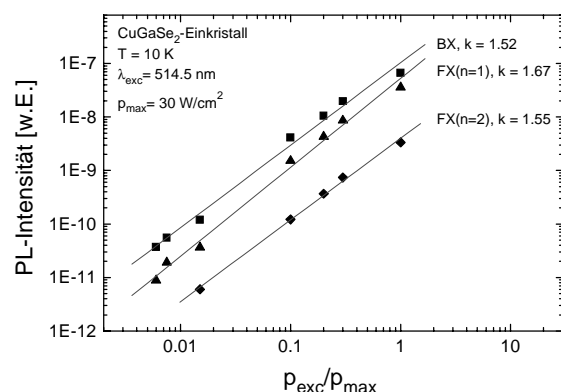


Abb. 6.3: PL-Intensitäten der drei bandkantennahen Emissionen in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte. Der aus den Regressionsgeraden bestimmte Exponent k (Gl. 3.23) ist jeweils angegeben.

Band-Übergang sowie der erste angeregte Zustand des freien Exzitons ($\text{FX}(n=2)$) in Betracht (Abb. 3.1 in Kapitel 3.1). Die hier getroffene Zuordnung $\text{FX}(n=2)$ basiert auf folgenden experimentellen Beobachtungen:

Eine Erhöhung der Anregungsleistung sollte durch die Zunahme der Überschußladungs-trägerdichte in den Bändern eine etwaige Rekombination über freie Ladungsträger begünstigen. Im Grenzfall der Hochanregung führt schließlich der hohe Hintergrund freier Ladungsträger zu einer Abschirmung der Coulombanziehung exzitonischer e-h-Paare. Dieses Verhalten wurde in dem zur Verfügung stehenden Leistungsbereich des Ar^+ -Lasers nicht beobachtet. Ebenso ist mit steigender Temperatur aufgrund der thermischen Dissoziation der freien Exzitonen eine Zunahme der Band-Band-Lumineszenz zu erwarten; auch hierfür gibt es keinen experimentellen Hinweis.

Die Beobachtung des ersten angeregten Zustands des freien Exzitons erlaubt im Rahmen des Wasserstoffmodells eine Bestimmung der Exzitonbindungsenergie aus der Energiedifferenz zwischen Grundzustand ($n = 1$) und angeregtem Zustand ($n = 2$). Aus den Gleichungen (3.3) und (3.4) (Abschnitt 3.3.1) folgt

$$\begin{aligned} h\nu_{\text{FX}(n=1)} - h\nu_{\text{FX}(n=2)} &= E_{\text{FX}(n=1)} - E_{\text{FX}(n=2)} \\ &= \frac{3}{4} E_{\text{FX}(n=1)} \end{aligned}$$

und damit aus den experimentell bestimmten Linienlagen aus Abb. 6.2

$$E_{\text{FX}(n=1)} = (13 \pm 2) \text{ meV} .$$

Die Bandlücke des CuGaSe_2 -Einkristalls beträgt damit $(1.74 \pm 0.01) \text{ eV}$ bei 10 K. Die hier ermittelte Bindungsenergie des freien Exzitons stimmt sehr gut mit der theoretischen Abschätzung im Wasserstoff-Modell für Wannier-Mott-Exzitonen von 14 meV überein (Abschnitt 3.3.1).

Aus der Analyse der BX-Linie läßt sich eine Zuordnung als akzeptorgebundenes Exziton (A^0, X) ableiten:

Die Bindungsenergie des BX-Komplexes beträgt

$$E_{\text{BX}} = E_g - h\nu_{\text{BX}} = (17 \pm 2) \text{ meV} .$$

Aus den in Kapitel 3 eingeführten Gleichungen (3.7) - (3.10) und den Konstanten aus Tab. 3.1 lassen sich hieraus die möglichen Aktivierungsenergien beteiligter Defektniveaus abschätzen. Diese sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

Tab. 6.1: Mögliche Defektniveaus E_D bzw. E_A für die Bildung des gebundenen Exzitons mit $h\nu_{\text{BX}} = 1.7246 \text{ eV}$.

BX, Typ	(D^0, X)	(A^0, X)	(D^+, X)	(A^+, X)
	E_D	E_A	E_D	E_A
$E_{\text{A,D}}$ [meV]	15	63	16	11

Aus dem Verhältnis der effektiven Massen von CuGaSe_2 $m_e/m_h = 0.12$ folgt, daß von den Komplexen unter Beteiligung ionisierter Störstellen nur der (D^+, X) -Typ stabil sein sollte (vgl. Abschnitt 3.3.2). Da es weiterhin aus den PL-Untersuchungen keinen Hinweis auf etwaige flache Donatoren in diesem CuGaSe_2 -Einkristall um 15 meV gibt, bleibt als mögliche Zuordnung (A^0, X) mit einer Aktivierungsenergie des beteiligten Akzeptors von etwa 60 meV.

Als einzige störstellenkorrelierte Emission wird bei diesem Einkristall eine Linie bei 1.677 eV mit FB-Charakter gemessen (vgl. Abb. 6.2, oben). Diese Zuordnung des störstellenkorrelierten Übergangs dieser Probe wurde auf der Grundlage temperatur- und anregungsleistungsabhängiger PL-Untersuchungen getroffen. Aus der Linienlage der FB-Emission ergibt sich für die energetische Lage des Defektniveaus ein Wert von

(66 ± 10) meV in sehr guter Übereinstimmung mit der Abschätzung für E_A aus der Lokalisierungsenergie der BX-Linie. Beide Rekombinationspfade, exzitronische BX-Lumineszenz und FB-Übergang, sind daher mit derselben Störstelle, einem Akzeptor, verknüpft. Bei dem FB-Übergang handelt es sich somit um die Rekombination eines freien Elektrons mit akzeptorgebundenen Löchern (e, A^0). Die BX-Linie wiederum rührt von Exzitonen her, die an diese Akzeptoren im neutralen Zustand gebunden sind: (A^0, X).

Abb. 6.4 zeigt zum Vergleich die Photolumineszenz einer quasi-stöchiometrischen $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschicht. Das Spektrum wird dominiert von zwei DAP-Übergängen. Für die ausführliche Diskussion der störstellenkorrelierten Emissionen in quasi-stöchiometrischen bis Cu-reichen Epitaxieschichten sei auf Kapitel 6.4 verwiesen. Die beiden Emissionen zwischen 1.70 und 1.72 eV (Abb. 6.4, unten) wurden wie im Falle des CuGaSe_2 -Einkristalls mittels temperatur- und leistungsabhängiger Messungen untersucht. Sie zeigen die gleichen Merkmale wie die exzitronische Lumineszenz des Einkristalls, nämlich:

- Die beiden Linien haben einen Abstand von etwa 4 meV. Die Emission bei niedrigerer Energie zeigt eine geringere Halbwertsbreite als die benachbarte Linie.
- Die PL-Intensitäten beider Emissionen steigen superlinear mit der Anregungsleistung an (FX: $k = 1.3$, BX: $k = 1.2$).
- Die Emission bei 1.7027 eV verliert mit steigender Temperatur gegenüber der Linie bei 1.7070 eV an Intensität. Letztere zeigt für $T > 50$ K eine typische Rotverschiebung ihrer Linienlage, die dem Verlauf der Bandlückenenergie folgt (Kapitel 6.3).

Diese Beobachtungen führten zu der in Abb. 6.4 getroffenen Zuordnung eines ge-

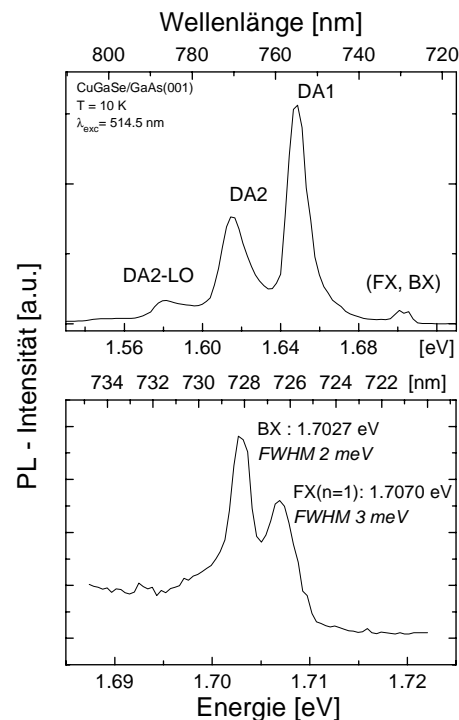


Abb. 6.4: PL-Spektren einer $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschicht (oben Übersicht, unten Ausschnitt). Die Meßdaten des unteren Teilbilds wurden bei höherer Auflösung aufgenommen, um FX- und BX-Beiträge voneinander zu trennen.

bundenen Exzitons bei 1.7027 eV und eines freien Exzitons bei 1.7070 eV.

Aufgrund der fast identischen Lokalisierungsenergie des BX-Zustands in Epitaxieschicht und Einkristall, liegt die Vermutung nahe, daß es sich auch hier um einen Komplex des Typs (A^0, X) mit einer vergleichbaren Akzeptor-Ionisierungsenergie handelt. Die Untersuchungen zur störstellenkorrelierten Lumineszenz (Kapitel 6.4) bestätigen dies, da auch im Falle der Epitaxieschichten Akzeptorzustände mit etwa 60 meV Ionisierungsenergie nachgewiesen werden.

Der wichtigste Unterschied zwischen bandkantennaher Lumineszenz in Einkristall und Epitaxieschicht ist die absolute Energielage der beobachteten Emissionen. Bei einer Temperatur von 10 K liegt die Emission aus

dem Zerfall freier Exzitonen in der hier untersuchten 300 nm dicken Epitaxieschicht um 22 meV gegenüber der FX-Linie des Einkristalls rotverschoben. Unter der Annahme einer Exzitonbindungsenergie von ebenfalls 13 meV ergibt sich im Falle der Epitaxieschicht eine Bandlücke von (1.72 ± 0.01) eV gegenüber der des Einkristalls von (1.74 ± 0.01) eV.

6.2.2 Einfluß von Verspannung

Die im Vergleich zwischen $CuGaSe_2$ -Einkristall und $CuGaSe_2/GaAs(001)$ -Epitaxieschicht beobachtete Verschiebung der bandkantennahen Lumineszenz zu niedrigeren Energien entspricht nach Abschnitt 2.1.2.2 dem erwarteten Einfluß von Verspannung auf die Bandlückenenergie. Dort wurde im Rahmen einer Tight-Binding-Bandstrukturrechnung von Shirakata et al. [31,32] gezeigt, daß für Chalkopyrithalbleiter unter biaxialer Zugverspannung eine Verringerung von E_g vorhergesagt wird. Um den Zusammenhang zwischen Verspannung und Bandlückenenergie systematisch zu untersuchen, wurden zur Einstellung verschiedener Verspannungszustände zwei Ansätze gewählt.

Zum einen wurde die Schichtdicke variiert, wodurch, wie in Abschnitt 5.1.2 anhand struktureller Daten aus der Röntgenbeugung gezeigt werden konnte, mit steigender Schichtdicke der Verspannungsgrad abnimmt. Zum anderen konnte aufgrund der thermischen Fehlanpassung im $CuGaSe_2/GaAs$ -System durch Temperaturänderungen bei der PL-Untersuchung eine Verspannungsvariation erreicht werden.

Abb. 6.5 zeigt PL-Spektren von $CuGaSe_2/GaAs(001)$ -Epitaxieschichten verschiedener Schichtdicken und eines $CuGaSe_2$ -Volumeneinkristalls als Referenzprobe. Da nicht bei allen Epitaxieschichten gebundene und freie Exzitonen spektral voneinander getrennt beobachtet werden konnten, sind hier Spektren dargestellt, die mit geringerer Auflösung ge-

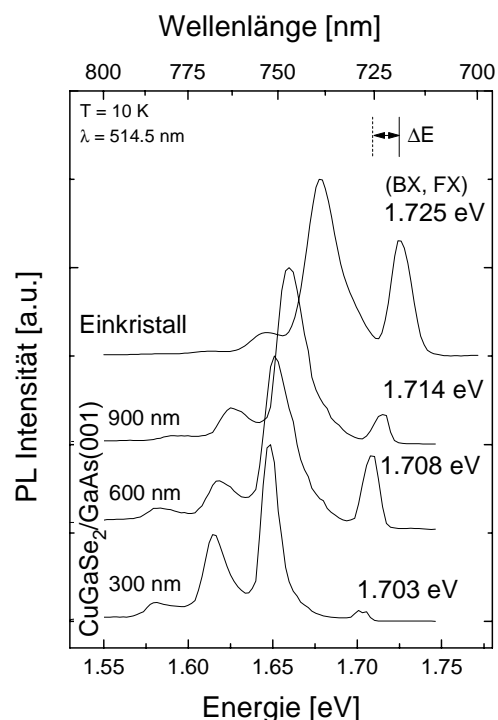


Abb. 6.5: Photolumineszenz und Verspannung: Epitaxieschichten verschiedener Schichtdicken und Einkristall im Vergleich. ΔE bezeichnet die Verschiebung der bandkantennahen Lumineszenz epitaktischer Proben gegenüber der der unverspannten Referenz.

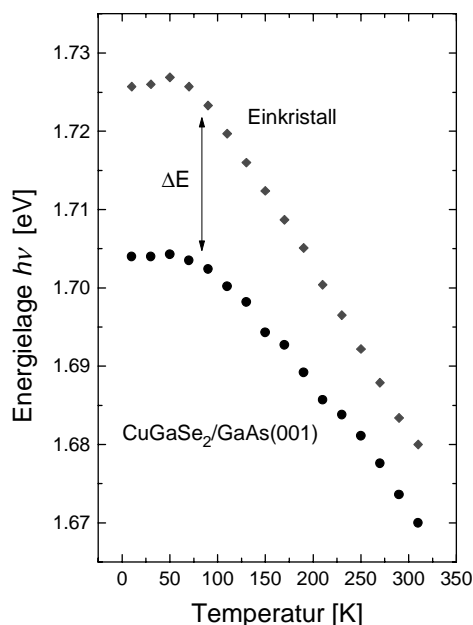


Abb. 6.6: Photolumineszenz und Verspannung: Energielage der bandkantennahen PL eines Einkristalls und einer 400 nm dicken Epitaxieschicht als Funktion der Temperatur.

messen wurden. Als Anhaltspunkt für die Energielage der bandkantennahen Lumineszenz ist die energetische Lage des Schwerpunkts der überlagerten (BX, FX)-Emission angegeben. Mit abnehmender Schichtdicke wird eine Zunahme der Rotverschiebung der Energielage der bandkantennahen Lumineszenz, ΔE , beobachtet. Gleichzeitig nimmt auch der Verspannungsgrad zu, wie aus den XRD-Untersuchungen (Abschnitt 5.1.2) geschlossen werden konnte.

In Abb. 6.6 ist die Energielage der (BX, FX)-Emission eines Einkristalls und einer Epitaxieschicht in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt; die Meßdaten wurden bereits veröffentlicht [152]. Die hier untersuchte Epitaxieschicht, die von Chichibu et al. [59] hergestellt wurde, zeigte auch bei Raumtemperatur bandkantennahe Lumineszenz, wobei ein Wechsel des Übergangstyps von exzitonischer Lumineszenz bei tiefen Temperaturen zu Band-Band-Rekombination bei höheren Temperaturen ($T > E_{\text{FX}}/k$) stattfindet [59].

Um die Einflüsse der Temperatur und der Verspannung auf die Bandlückenenergie voneinander zu trennen, wurde das Temperaturverhalten der unverspannten Referenz (Einkristall) mit der der verspannten Schicht verglichen. Es zeigt sich, daß die Rotverschiebung ΔE nicht konstant ist, sondern mit abnehmender Temperatur zunimmt. Nach Gl. (2.9) ist dabei auch eine Zunahme der thermischen Verspannung zu erwarten: Die Gitterkonstante in der Schichtebene a_{\parallel} steigt mit sinkender Temperatur gegenüber dem unverspannten Fall an, wodurch sich die biaxiale Zugverspannung erhöht. Diese wiederum bedingt eine Verringerung der Bandlückenenergie (vgl. Abb. 2.5).

Die beobachtete Rotverschiebung der bandkantennahen Lumineszenz ist somit ein Maß für den Verspannungsgrad der CuGaSe_2 -GaAs(001)-Epitaxieschichten.

6.3 Temperaturverhalten der Bandlücke

Abb. 6.7 zeigt das bereits aus dem vorangegangenen Abschnitt bekannte Temperaturverhalten der bandkantennahen Lumineszenz eines CuGaSe_2 -Einkristalls. Unter der Annahme einer in erster Näherung temperaturunabhängigen Exzitonenbindungsenergie spiegelt dieser Verlauf die Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Temperatur wider. Für $T > 50$ K wird ein Abfall der Energie mit steigender Temperatur beobachtet. Durch lineare Interpolation ergibt sich im Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K ein negativer Temperaturkoeffizient der Bandlückenenergie von

$$\frac{dE_g}{dT} = -(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}.$$

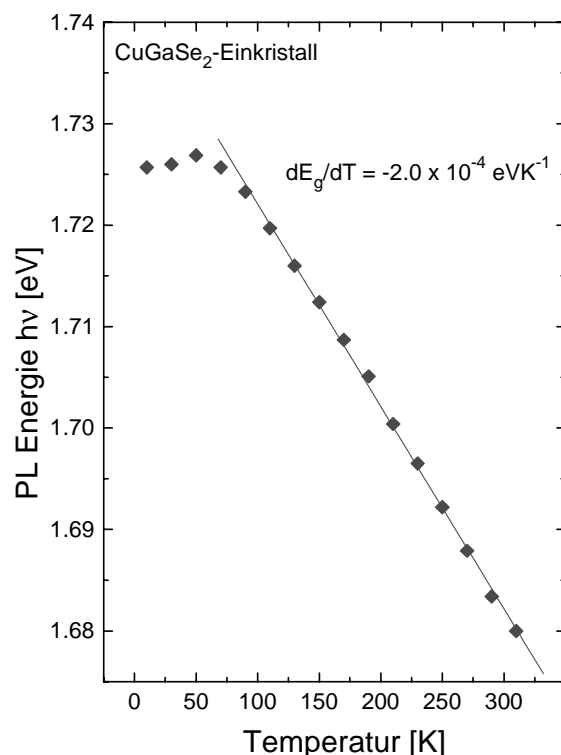


Abb. 6.7: CuGaSe_2 -Einkristall: Bestimmung des Temperaturverhaltens der Bandlücke aus der Linienlage der bandkantennahen Lumineszenz.

Der angegebene Fehler wurde aus der maximalen Schwankung der Interpolationsgeraden bestimmt. Dieser Wert für dE_g/dT von CuGaSe_2 ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 2.2.4 zitierten Literaturwert aus Absorptionmessungen von $-2.1 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$ [67].

Bei näherer Betrachtung der in Abb. 6.7 aufgetragenen Energielagen der bandkanten-nahen Lumineszenz eines CuGaSe_2 -Einkristalls ist zunächst ein Anstieg der Energie bei Temperaturerhöhung von 10 K auf 50 K zu beobachten. In diesem Temperaturbereich wurde, wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert, für einige I-III-VI₂-Verbindungen – darunter auch CuGaSe_2 – über eine Anomalie in $E_g(T)$ berichtet. Zur detaillierten Untersuchung dieses Sachverhalts in CuGaSe_2 wurde die exzitonische Lumineszenz des Einkristalls bei hoher Auflösung (vgl. Abb. 6.2) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Emissionen des (A^0 , X)-Komplexes und der freien Exzitonen konnten dadurch in einem Temperaturbereich bis 60 K getrennt voneinander beobachtet und ihre Energielagen und Intensitäten durch Gauß-Anpassungen der Linienform bestimmt werden. In Abb. 6.8 sind die Linienlagen und das Intensitätsverhältnis BX/FX der Emissionen von gebundenen und freien Exzitonen aufgetragen. Zum Vergleich sind zusätzlich mit offenen Symbolen einige der mit geringerer Auflösung erhaltenen Meßdaten aus Abb. 6.7 dargestellt.

Im Falle hoher Auflösung, bei der eine zuverlässige Trennung und Identifizierung der FX-Emission möglich ist, zeigt sich keine Verschiebung der Linienlage des freien Exzitons zu höheren Energien mit steigender Temperatur und damit keine Anomalie im Temperaturverhalten der Bandlücke. Viel-

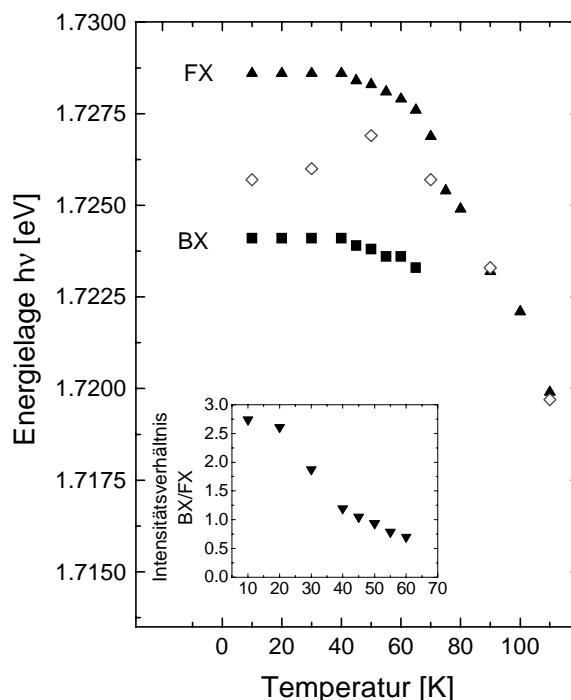


Abb. 6.8: Energetische Lagen des freien und gebundenen Exzitons als Funktion der Temperatur. Offene Symbole: Temperaturverlauf der bandkanten-nahen Lumineszenz bei geringerer Auflösung (überlagerte (BX, FX)-Emission). Die Einfügung zeigt das Intensitätsverhältnis BX/FX in Abhängigkeit von der Temperatur.

mehr kann systematisch die Abnahme der Intensität der BX-Emission gegenüber der des freien Exzitons beobachtet werden, wodurch es zu einer Inversion des BX/FX-Intensitätsverhältnisses kommt. Diese Inversion wiederum führt im Falle geringerer Auflösung zu einer Verschiebung des Schwerpunkts der energetischen Lage der überlagerten (BX, FX)-Emission zu höheren Energien (offene Symbole), da zunächst die Intensität der Lumineszenz gebundener Exzitonen bei etwas niedrigerer Energie dominiert, bis dann mit steigender Temperatur schließlich die FX-Emission überwiegt.

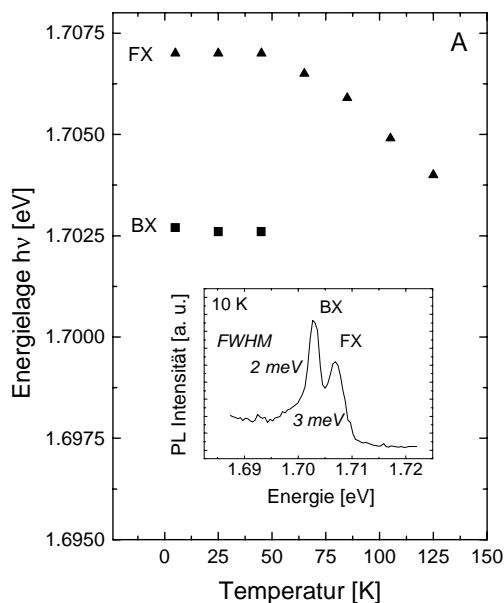


Abb. 6.9: Energetische Lagen des freien und gebundenen Exzitons als Funktion der Temperatur: Beispiel der PL einer $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ Epitaxieschicht (A) mit spektral aufgelösten BX- und FX-Beiträgen.

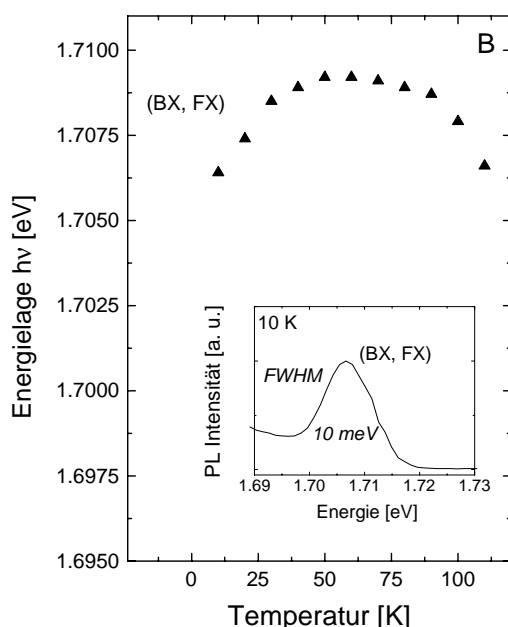


Abb. 6.10: Energielage der bandkantennahen Lumineszenz als Funktion der Temperatur: Beispiel der PL einer $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschicht (B) mit breiter exzitonicischer Emission.

Diese Beobachtungen konnten in PL-Untersuchungen quasi-stöchiometrischer $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten bestätigt werden. Hierzu wurden zwei bei unterschiedlich hohem Cu-Überschuß präparierte Epitaxieschichten untersucht, deren integrale Zusammensetzung mittels EDX zu $\text{Cu}:\text{Ga}:\text{Se} = 24.7 : 24.6 : 50.7$ [at.%] (Schicht A) und $\text{Cu}:\text{Ga}:\text{Se} = 25.8 : 25.0 : 49.2$ [at.%] (Schicht B) bestimmt wurden. Schicht A zeigte die in Abb. 6.4 bereits eingeführten PL-Spektren mit deutlich getrennten Beiträgen freier und gebundener Exzitonen. In temperaturabhängigen PL-Untersuchungen an dieser Probe wird folgendes Verhalten der FX-Linienlage beobachtet (Abb. 6.9): Bei Erhöhung der Temperatur bleibt diese zunächst konstant, bis schließlich für $T > 50$ K eine Verschiebung zu niedrigeren Energien einsetzt.

Die zweite Epitaxieschicht B zeigte bei 10 K eine etwa 10 meV breite exzitonicische Emission (Abb. 6.10). Die Kristallqualität der Schicht war in diesem Fall geringer als bei Epitaxieschicht A, was sich in der Verbreiterung der exzitonicischen Linien und daher in ihrer Überlagerung zu einer einzigen Emission an der Bandkante äußerte. Als Maß für die Kristallqualität der Epitaxieschichten wurde die XRD-Linienbreite der CuGaSe_2 -(008)-Reflexe bestimmt. Tatsächlich zeigt die etwas Cu-reicher präparierte Schicht B eine etwas höhere Linienbreite von $500''$ gegenüber $360''$ bei Schicht A, was auf eine höhere Defektdichte hinweist. Die temperaturabhängigen PL-Untersuchungen von Schicht B (Abb. 6.10) zeigen zunächst einen Anstieg der Energielage der bandkantennahen Emission bei Temperaturerhöhung, gefolgt von dem erwarteten Verschieben der Linie für $T > 50$ K zu niedrigeren Energien.

Nach den hier beschriebenen experimentellen Beobachtungen kann der hier beobachtete Temperaturverlauf mit einem Wechsel des dominierenden Übergangstyps an der

Bandkante - von BX bei tiefen, zu FX bei höheren Temperaturen - erklärt werden. Eine Anomalie der Bandlückenenergie als Funktion der Temperatur kann auf der Basis dieser Untersuchungen für $CuGaSe_2$ ausgeschlossen werden.

6.4 Defektspektroskopie an quasi-stöchiometrischem $CuGaSe_2$

Im folgenden sollen die bereits in Kapitel 6.1 eingeführten Photolumineszenz-Merkmale Cu-reicher $Cu_xGa_ySe_2/GaAs(001)$ -Epitaxieschichten näher diskutiert werden. Nach den Ausführungen zur bandkantennahen Lumineszenz in den vorangegangenen Abschnitten stehen nun optische Übergänge unter Beteiligung von Störstellen im Vordergrund.

6.4.1 Eigendefekte und Photolumineszenz

6.4.1.1 DAP-Rekombination

Abb. 6.11 zeigt ein typisches Beispiel der Photolumineszenz einer quasistöchiometrischen Epitaxieschicht. Die integrale Zusammensetzung der etwa 600 nm dicken Schicht wurde mittels EDX bestimmt und beträgt $Cu:Ga:Se = 26.2 : 24.6 : 49.2$ [at.%]. Bei 10 K wurden in der Photolumineszenz neben der bandkantennahen Emission bei 1.707 eV vier weitere Intensitätsmaxima bei 1.652 eV, 1.620 eV, 1.587 eV und 1.554 eV beobachtet. Die Energielagen wurden aus der Anpassung des spektralen Verlaufs mittels Gaußkurvensummen bestimmt. Eine weiterführende Modellierung der Linienform von DAP-Übergängen, wie sie z. B. für ZnSe in [153] gegeben wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen werden, da für den Halbleiter $CuGaSe_2$ zu viele der Eingangsparameter wie Lage der Defektniveaus und Störstellenkonzentrationen noch nicht vollständig bekannt waren.

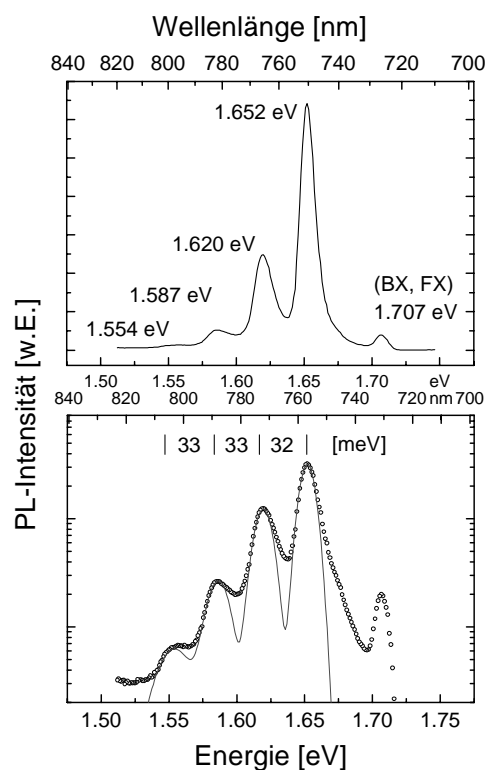


Abb. 6.11: Typisches PL-Spektrum einer $Cu_xGa_ySe_2/GaAs(001)$ -Epitaxieschicht ($Cu/Ga = 1.07$). Meßbedingungen: $T = 10$ K, $\lambda_{exc} = 514.5$ nm, $p_{exc} = 1$ W/cm². Im unteren Teilbild ist die Anpassung der Meßdaten (offene Punkte) mit Hilfe einer Überlagerung aus 4 Gaußkurven dargestellt.

Die nahezu äquidistante Energielage der Emissionen legt die Interpretation eines Rekombinationspfades unter Beteiligung von Phononen nahe. Tatsächlich entspricht die hier gemessene Energiedifferenz von (33 ± 2) meV der Energie longitudinal-optischer Phononen in $CuGaSe_2$. Mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie [101,154] wurden Energien der LO-Phononen von 34 meV ermittelt. Die Emission bei 1.652 eV wäre dann eine Nullphononenlinie gefolgt von den Replika aus der Anregung von ein, zwei oder drei longitudinal-optischen Phononen. Erst aus der temperaturabhängigen Untersuchung (Abb. 6.12) wird deutlich, daß die Emissionen bei 1.652 eV und 1.620 eV voneinander unabhängig sind: Der Übergang bei

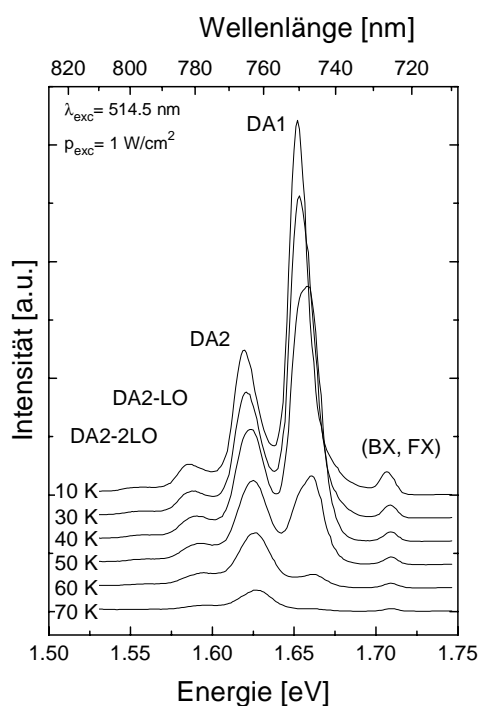


Abb. 6.12: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz aus Abb. 6.11. Es werden zwei verschiedene DA-Übergänge (DA1, DA2) beobachtet. Ein- bzw. zweifache Phononenrepliken sind mit (Übergang -1LO bzw. -2LO) gekennzeichnet.

höherer Energie verliert mit steigender Temperatur rasch an Intensität, bis schließlich bei 60 K die 1.620 eV-Emission das Spektrum dominiert.

PL-Messungen als Funktion der Anregungsleistung weisen für beide Übergänge auf DAP-Charakter hin: In Abb. 6.13 sind der Logarithmus der PL-Intensität und die Energielage der beiden Hauptemissionen über dem Logarithmus der normierten Anregungsleistungsdichte aufgetragen. Es wird eine sublineare Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsleistung ($k < 1$, Gleichung (3.23), Abschnitt 3.7.1) sowie eine Blauverschiebung der Energielage der Emissionen mit Erhöhung der Anregungsleistung gemessen. Auf der Grundlage dieser Beobachtungen wurden die Übergänge in Abb. 6.12 mit DA1 und DA2 für die beiden Nullphononenlinien sowie mit DA2-LO und DA2-2LO für die ein- und zweifache

Phononenreplik bezeichnet. Aufgrund der Energiedifferenz zwischen den beiden Nullphononenlinien von etwa einer Phononenenergie liefern die ein- bis dreifachen Phononenrepliken des Übergangs DA1 Beiträge zu den hier mit DA2(-xLO) bezeichneten Emissionen.

Die Beobachtung zweier DA-Übergänge als charakteristisches Photolumineszenz-Merkmal quasi-stöchiometrischer CuGaSe_2 -Proben bestätigt sich beim Vergleich der Lumineszenz verschiedener Epitaxieschichten, polykristalliner Dünnschichten und von Einkristallen. Bei allen in Abb. 6.14 dargestellten Spektren werden zwei DA-Übergänge beobachtet, deren Energiedifferenz zur jeweiligen bandkantennahen Lumineszenz gleich ist. In dem Maße, wie sich die exzitonische Lumineszenz und damit die Bandlücke der verschiedenen Proben ändert, verschiebt sich auch die Lage der Emissionsmaxima der störstellenkorrelierten Über-

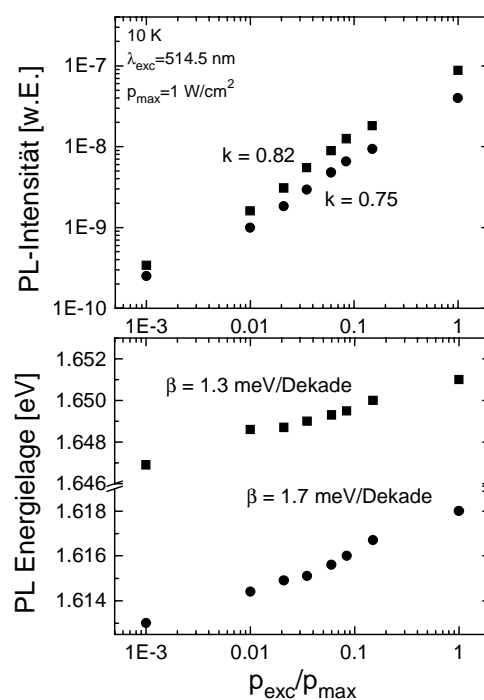


Abb. 6.13: PL-Intensität und -Energielage in Abhängigkeit von der Anregungsleistung für DA1 (Quadrate) und DA2 (Kreise): Exponent k (Gl. (3.23)) und Blauverschiebung β (Gl. (3.22)).

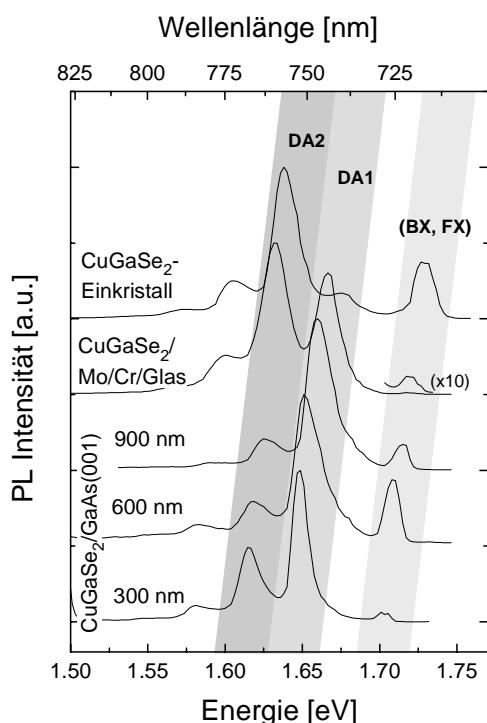


Abb. 6.14: PL-Spektren quasi-stöchiometrischer $CuGaSe_2$ -Proben: Einkristall, polykristalline Dünnschicht (Substrat: Mo/Cr/Glas) und Epitaxialschicht (Substrat: GaAs(001)) im Vergleich.

gänge. Die Änderung der Bandlücke folgt dem in Abschnitt 6.2.2 bereits diskutierten Zusammenhang mit dem Verspannungsgrad der Schichten. Im Falle der polykristallinen Dünnschicht wird ebenfalls eine Verschiebung der exzitonischen PL gegenüber dem Referenz-Einkristall beobachtet, die von der thermischen Zugverspannung zwischen $CuGaSe_2$ und Mo-Rückkontakt herrührt. Strukturuntersuchungen an polykristallinen Dünnschichten, die mittels PVD (engl.: *physical vapour deposition*) abgeschiedenen wurden, bestätigen dies [155].

Tab. 6.2 enthält die Energieabstände zwischen DA1,2-Emissionen und Bandlücke der verschiedenen $CuGaSe_2$ -Proben. Die Bandlückenergie wurde aus der jeweiligen Energielage der bandkantennahen Lumineszenz durch Addition der in Abschnitt 6.2.1 ermittelten Exzitonbindungsenergie von

13 meV abgeschätzt. Mit einer Streuung von weniger als ± 5 meV werden für alle Proben die gleichen Energien

$$\Delta(DA1) = (72 \pm 5) \text{ meV}$$

$$\Delta(DA2) = (106 \pm 5) \text{ meV}$$

bestimmt – unabhängig von der Kristallinität der Proben, der Herstellungsmethode, den Ausgangsmaterialien und des Substrats. Dies weist auf die Beteiligung intrinsischer Defekte an den beobachteten Übergängen hin. Damit bestätigt sich die im zweiten Kapitel bereits erwähnte bestimmende Rolle der Eigendefekte für die elektrischen und optischen Eigenschaften von $CuGaSe_2$ sowie die Erwartung bezüglich der Störstellenkonzentrationen, welche bereits für geringste Stöchiometrieabweichungen eine Dominanz intrinsischer Defekte gegenüber extrinsischen Verunreinigungen vorhersagt (vgl. Abschnitt 2.2.2).

Hieraus ergeben sich wichtige Konsequenzen für die PL-Intensitäten der Übergänge DA1 und DA2. Wie aus Abb. 6.14 hervorgeht, können die beobachteten Intensitäten sehr

Tab. 6.2: Energielage der DA-Übergänge aus Abb. 6.14 bezüglich der jeweiligen Bandlücke: $\Delta(DA) \equiv E_g - h\nu_{DA} = E_A + E_D - E_C$ (Gl. (3.16)).

Probe	$\Delta(DA1)$ [meV]	$\Delta(DA2)$ [meV]
$CuGaSe_2$ -Einkristall	71	107
$CuGaSe_2$ /Mo/Cr/Glas	70	104
$CuGaSe_2$ /GaAs(001), 900 nm	72	107
$CuGaSe_2$ /GaAs(001), 600 nm	75	108
$CuGaSe_2$ /GaAs(001), 300 nm	72	105

unterschiedlich sein; sie sollten jedoch nach den bisherigen Ergebnissen und Folgerungen von der ternären Komposition abhängen und daher gezielt z. B. über das Materialangebot beim MOVPE-Wachstum der Schichten einstellbar sein.

Dieser Zusammenhang wurde systematisch in einer Serie von MOVPE-Experimenten untersucht. Dabei wurde aus der Tatsache Nutzen gezogen, daß sich aufgrund der lokal variierenden Wachstumsbedingungen im MOVPE-Reaktor – insbesondere durch die Verarmung des Cu-Ausgangsmaterials – ein Gradient der Zusammensetzung entlang der Gasflußrichtung ausbildet. So mußte nicht jede Kompositionsänderung in jeweils einem einzelnen Epitaxieprozeß eingestellt werden. Vielmehr konnten in ein und demselben MOVPE-Experiment auf einem 2“-Substrat (2“ = 5.2 cm) eine kontinuierliche Abfolge verschiedener Zusammensetzungen hergestellt werden.

Die Ergebnisse eines solchen Experiments sind in Abb. 6.15 dargestellt. Das Substrat wurde während des Wachstums nicht wie sonst üblich auf dem Suszeptorteller in Rotation versetzt, sondern blieb in fester Stellung. Zwischen der einlaßseitigen Position A und dem flußabwärts gelegenen Ende B wurden lateral aufgelöst mittels EDX die Zusammensetzungen bestimmt sowie PL-Spektren aufgenommen. Das obere Teilbild enthält die Meßdaten des etwa 5 cm langen ungeätzten Probenstreifens zwischen A und B nach dem Wachstum („as grown“), während unten die Meßergebnisse derselben Probe nach einminütigem Ätzen in zehnprozentiger Kaliumcyanid-Lösung (KCN) dargestellt sind. Die naßchemische Nachbe-

handlung der Probe diente der Entfernung etwaiger Cu_xSe -Sekundärphasen [148].

Unter Berücksichtigung des Phasendiagramms (Kapitel 2.2.1) können die EDX-Ergebnisse wie folgt interpretiert werden: Nach dem Wachstum hat sich ein deutlicher Gradient des Cu/Ga-Verhältnisses zwischen 1.13 (Position A) und 1.01 (B) ausgebildet. Diese Werte beziehen sich auf die in Kapitel 4.4.2 definierte integrale Komposition. Der Vergleich mit der geätzten Probe zeigt, daß es sich hierbei nicht um die Komposition der ternären Schicht allein handelt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit der EDX-Analyse von etwa ± 1 at.% wird nach der naßchemischen Entfernung von Cu_xSe -Verbindungen durch den KCN-Ätzschritt eine quasi-stöchiometrische Zusammensetzung der ternären Chalkopyritphase festgestellt. Im Einklang mit dem erwarteten Phasenverhalten führt die Variation der Zusammensetzung auf der Cu-reichen Seite zu einem quasi-stöchiometrischen Wachstum des CuGaSe_2 , wobei gleichzeitig je nach Höhe des Cu-Überschusses eine unterschiedlich starke Segregation von Kupferseleniden zu beobachten ist.

Unabhängig davon, ob die Probe nach dem Wachstum in KCN-Lösung nachbehandelt wurde oder nicht, zeigt sich zwischen den Positionen A und B in den lateral aufgelösten PL-Spektren ein Intensitätswechsel der Emissionen DA1 und DA2. Die beobachteten PL-Eigenschaften werden also nur durch die ternäre Schicht bestimmt. Die Cu_xSe -Phase trägt zur Lumineszenz nicht bei.

Wie hoch jedoch der Cu-Überschuß während des Wachstums der ternären Schicht war, hat offensichtlich einen wesentlichen Einfluß auf die ternäre Zusammensetzung und damit auch auf die PL-Merkmale: Auf der Cu-

reichen Seite mit deutlichem Cu_xSe -Anteil (A, $Cu/Ga > 1$, „as grown“) überwiegt die Emission bei 1.62 eV. Am anderen Ende der Probe (B), an dem die ternäre Schicht quasi-stöchiometrisch ohne nennenswerte Bildung

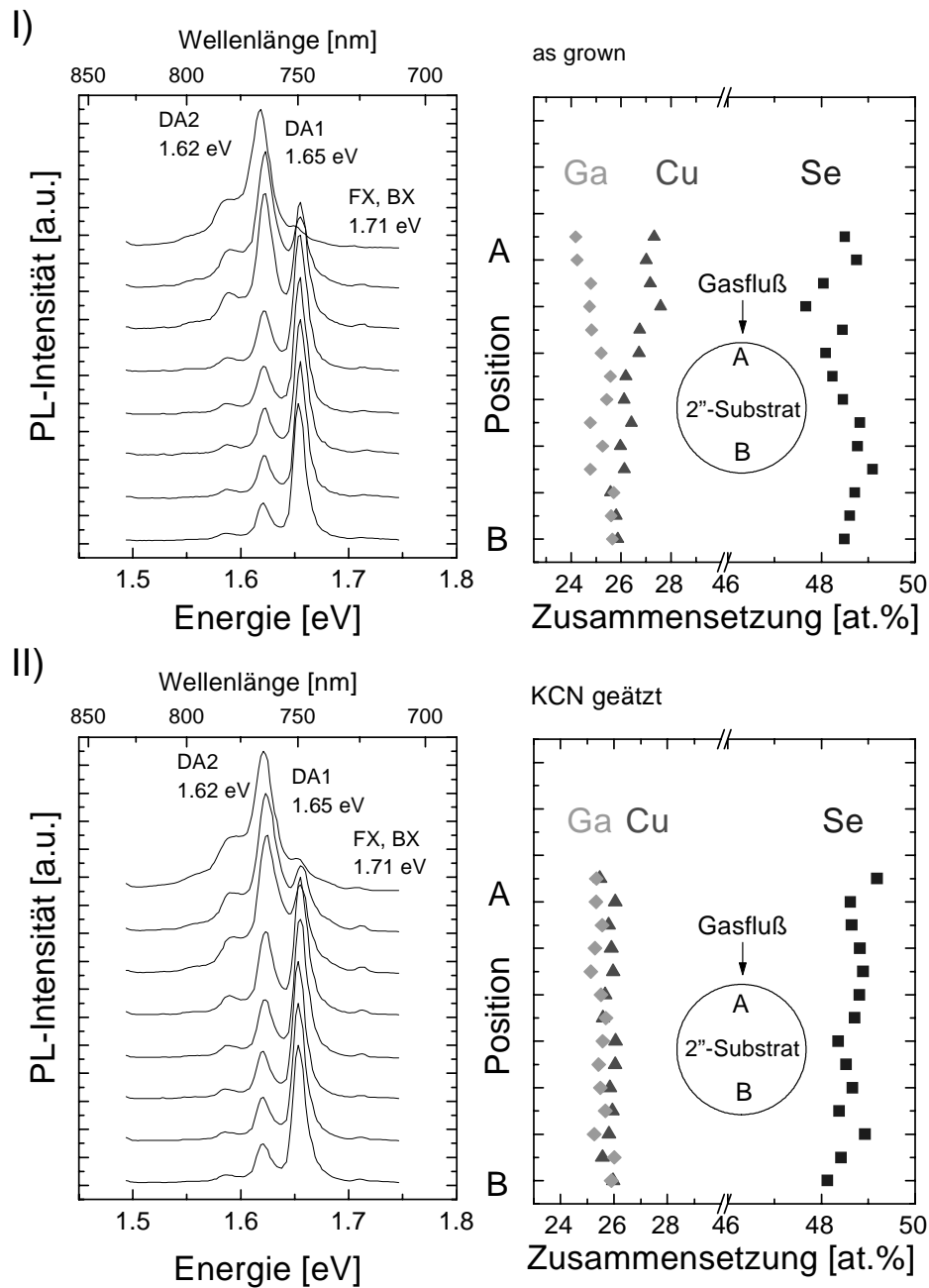


Abb. 6.15: Lateral aufgelöste EDX- und PL-Messungen einer $CuGaSe_2/GaAs(001)$ -Epitaxieschicht mit Kompositionsgradient zwischen den Positionen A und B. I): Eigenschaften der Schicht nach dem Wachstum („as grown“) sowie II): nach naßchemischer Behandlung in wässriger KCN-Lösung.

von Cu_xSe entstand, ist der 1.65 eV-Übergang am intensivsten. Somit wird wie erwartet eine systematische Abhängigkeit der Intensitäten der dominierenden optischen Übergänge von der Komposition beobachtet. Gleichzeitig wird an dieser Stelle eines der Schlüsselprobleme für das Verständnis der grundlegenden physikalischen Eigenschaften von Chalkopyrit-Verbindungshalbleitern deutlich: Konzentrationsänderungen von Eigendefekten, die für die elektrischen und optischen Eigenschaften relevant sind, liegen im allgemeinen weit unterhalb der Genauigkeit üblicher Verfahren der Elementanalyse zur Bestimmung von Kompositionen [156]. Damit fehlt ein wesentlicher Baustein für eine zuverlässige defektchemische Interpretation von intrinsischen Defekten in diesen Materialien.

Die hier gezeigten EDX-Messungen können daher keinen direkten Aufschluß über die Abweichungen von der idealen ternären Komposition und deren Korrelation zu den beobachteten DA-Übergängen geben. Trotzdem soll später in Abschnitt 6.4.3 versucht werden, auf der Grundlage der verfügbaren Informationen aus eigenen Experimenten und der Literatur die beobachteten Donator- und Akzeptorniveaus bezüglich ihrer Defektchemie zu diskutieren. Dies setzt zunächst die Kenntnis der Ionisierungsenergien der Störstellenzustände voraus.

6.4.1.2 Band-Störstellen-Übergänge

Die bisher bei tiefen Temperaturen ($T = 10$ K) untersuchten störstellenkorrelierten optischen Übergänge zeigten DA-Charakter. Hieraus konnten erste Anhaltspunkte über die energetischen Lagen der beteiligten Defektniveaus erhalten werden (Tab. 6.2) – jedoch nur bezüglich der Summe aus Donator- und Akzeptor-Ionisierungsenergie ($E_D + E_A$) mit der Unsicherheit des noch abzuschätzenden Coulombterms E_C (Abschnitt 6.4.2). Einen direkten Zugang zur Energie-

lage eines einzelnen Defektniveaus bietet die Beobachtung von Band-Störstellen-Übergängen (FB).

Abb. 6.16 zeigt am Beispiel einer quasi-stöchiometrischen $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschicht das Verhalten des DA1-Übergangs in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Spektren wurden auf das jeweilige Maximum normiert, um trotz der insgesamt abnehmenden PL-Intensität die Änderung der Linienform hervorzuheben. Auf der Flanke höherer Energie bildet sich mit steigender Temperatur eine Schulter aus. Bei $T = 40$ K sind deutlich zwei Intensitätsmaxima zu erkennen. Während die Emission an der Stelle des ursprünglichen DA1-Übergangs bei 1.66 eV mit fortschreitender Temperaturerhöhung immer schwächer wird, entwickelt sich aus dem Maximum bei höherer Energie schließlich immer deutlicher eine zweite Emission bei etwa 1.67 eV.

Zur Bestimmung der Übergangstyps waren in diesem Falle leistungsabhängige Untersuchungen nicht geeignet. Für die zuverlässige Beurteilung des leistungsabhängigen Verhaltens der Emission bei 1.67 eV wäre eine Temperatur zu wählen, bei der der ursprüngliche DA-Übergang vollständig thermisch gelöscht ist. Für Temperaturen oberhalb $T = 60$ K ist jedoch aufgrund der geringen PL-Intensitäten eine Leistungsvariation über mehrere Größenordnungen nicht mehr möglich. Alternativ ist eine leistungsabhängige PL-Untersuchung bei niedrigeren Temperaturen denkbar, deren Auswertung jedoch eine Entfaltung der beiden überlagerten Emissionen erfordert. Dabei sinkt die Genauigkeit der Bestimmung von Linienlagen, -breiten und Intensitäten. Die erforderliche hohe Genauigkeit, um Blauverschiebungen in der Größenordnung von 1 meV/Dekade nachweisen bzw. ausschließen zu können, wird dabei nicht mehr erreicht.

Daher wurde ein anderer Ansatz zur Identifizierung des Übergangstyps gewählt: Die Linienform auf der Hochenergieflanke der Emission wurde im Hinblick auf eine mögliche Beteiligung freier Ladungsträger an dem Rekombinationsmechanismus analysiert. Dabei wird nach den Modellrechnungen von Eagles [110] (Gl. (3.12)) eine charakteristische Verbreiterung der Flanke erwartet, die die thermische Verteilung der freien Ladungsträger im Band widerspiegelt. Abb. 6.16 zeigt im rechten Teilbild für drei verschiedene Temperaturen die gemessenen Linienprofile (offene Symbole) und die jeweils angepaßten Kurven nach Eagles. Einer der Parameter in Gl. (3.12), die Bandlücke, wurde aus der Energielage der

exzitonischen Lumineszenz und der in Abschnitt 6.2.1 bestimmten Exzitonenbindungsenergie bestimmt. In dem hier betrachteten Temperaturbereich betrug die Bandlücke (1.73 ± 0.01) eV und wurde bei der Berechnung der Anpassungskurven konstant gehalten. Die wesentlichen Größen, die dann die Linienlage und -form bestimmen, sind die Ionisierungsenergien der beteiligten Defekte mit $E_{A,D}$ und die Temperatur.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Meßdaten und den Anpassungskurven sowohl im hochenergetischen Teil der Emission als auch für die Lage der Emissionsmaxima. Das Temperaturverhalten des DA1-Übergangs wird daher als Wechsel

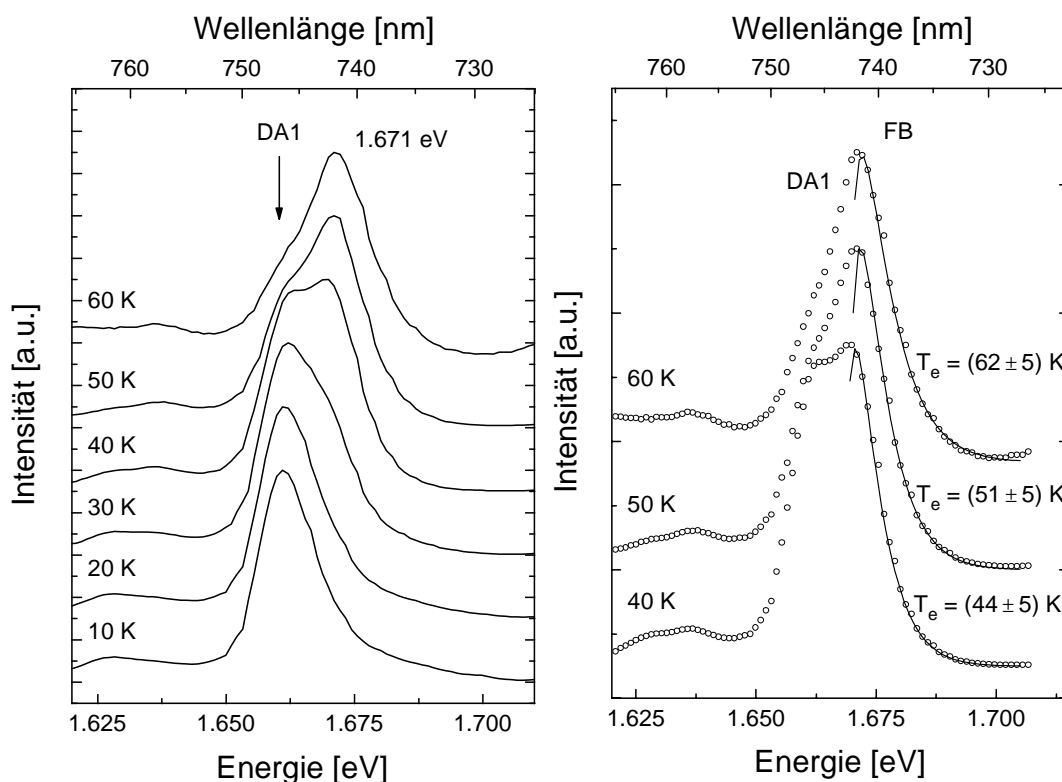


Abb. 6.16: Temperaturabhängige Änderung der Linienform des DA1-Übergangs einer quasi-stöchiometrischen $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschicht. Die Spektren sind auf das jeweilige Intensitätsmaximum normiert. Bei höheren Temperaturen wird mit Hilfe der Anpassung nach Eagles (Gl. (3.12)) ein FB-Übergang nachgewiesen (rechtes Teilbild: Meßdaten (offene Symbole) und Anpassung (Linie), T_e bezeichnet die in die Anpassung eingehende charakteristische Temperatur der am Übergang beteiligten freien Ladungsträger).

des Übergangsmechanismus von einer bei tiefen Temperaturen dominierenden DA-Emission zu einem Band-Störstellen-Übergang interpretiert. Dabei scheint der flachere am DA-Übergang beteiligte Zustand mit steigender Temperatur thermisch ionisiert zu werden, wodurch die Rekombinationswahrscheinlichkeit für freie Ladungsträger und energetisch etwas tiefer liegende Störstellenzustände zunimmt. Über vergleichbare Beispiele für dieses typische Temperaturverhalten wird in der Literatur berichtet, so etwa für PL-Untersuchungen an GaAs [157], ZnSe [158,159] oder CuInSe_2 [160].

Die Temperaturen, die sich aus den berechneten Linienformen ergeben, liegen mit 44 K, 51 K und 62 K sehr nahe an der

jeweiligen Meßtemperatur. Unter der Annahme, daß die beim PL-Experiment gemessene Temperatur und die Probentemperatur nicht zu stark voneinander abweichen, zeigt sich hierin eine Übereinstimmung zwischen der Elektronentemperatur (T_e aus der Anpassung) und der Gittertemperatur (Proben-, bzw. Meßtemperatur). Die freien Ladungsträger scheinen daher vor der Rekombination weitgehend thermalisiert zu sein und befinden sich im Gleichgewicht mit dem Gitter. Die aus den berechneten Anpassungskurven bestimmte Lage des beteiligten Defektniveaus beträgt

$$E_{A,D} = (60 \pm 10) \text{ meV}.$$

Aus dem Vergleich mit den Untersuchungen

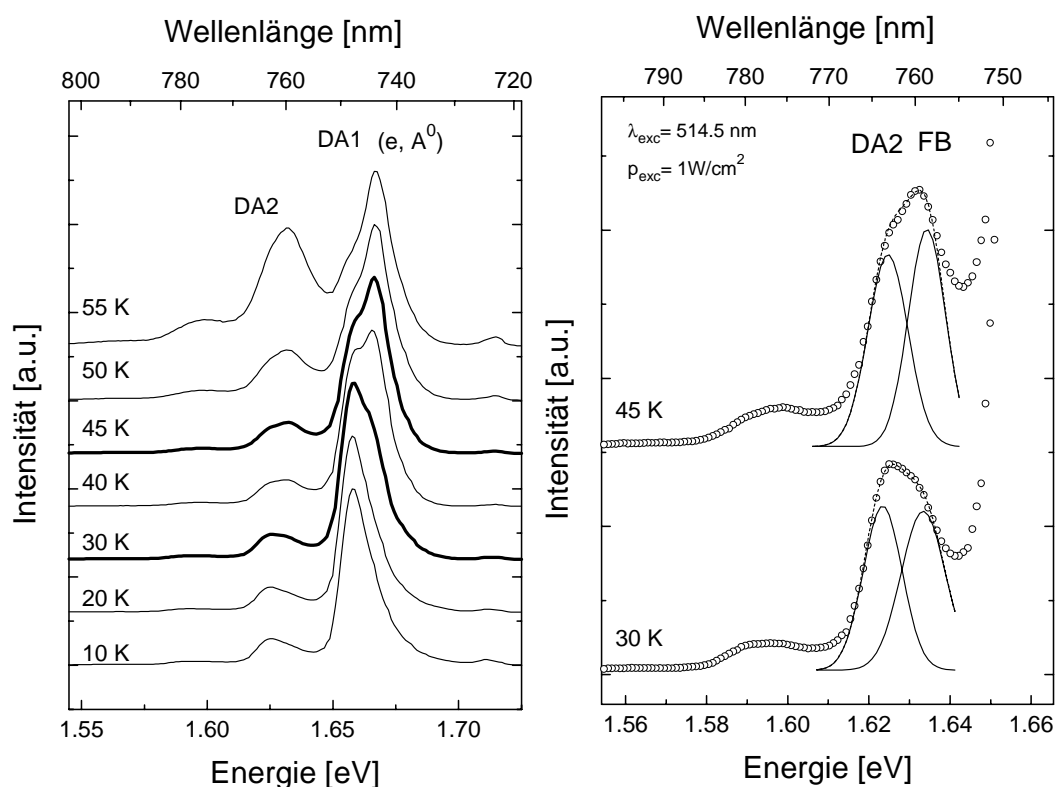


Abb. 6.17: Temperaturabhängige Photolumineszenz (normierte Spektren): Mit steigender Temperatur zeigt sich bei beiden DA-Übergängen jeweils auf der Seite höherer Energie eine zweite Emission. Die links hervorgehobenen Spektren sind im rechten Teilbild vergrößert dargestellt, um die Anpassung mit Hilfe von zwei Gaußkurven zu demonstrieren.

zu gebundenen Exzitonen (Abschnitt 6.2.1) ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der dort abgeschätzten Aktivierungsenergie eines Akzeptors von 63 meV. Die Interpretation des hier beobachteten FB-Übergangs als (e, A^0) -Rekombination freier Elektronen mit akzeptorgebundenen Löchern ist daher naheliegend.

Auch im Falle des zweiten in quasi-stöchiometrischem CuGaSe_2 beobachteten DA-Übergangs (DA2) bei etwa 1.62 eV zeigt sich ein vergleichbares Temperaturverhalten der Linienform (Abb. 6.17). Die Linie zeigt eine doppelte Struktur, die mit Hilfe einer Überlagerung zweier Gaußkurven näherungsweise angepaßt werden kann. Die Anpassung nach Eagles ist in diesem Fall nicht möglich, da die Hochenergieflanke der DA2-Emission von Beiträgen des benachbarten DA1-Übergangs überlagert wird.

Wiederum führt die Erhöhung der Temperatur zu einer Verstärkung der höherenergetischen Emission bei etwa 1.63 eV gegenüber der bei 10 K dominierenden benachbarten DA-Rekombination bei 1.62 eV. Aufgrund der etwas breiteren Linienform ist dieses Verhalten weniger stark ausgeprägt als bei dem bereits beschriebenen DA1-FB-Übergangswechsel, der auch in den hier gezeigten Spektren deutlich zu sehen ist. Um die Linienformänderung im Falle des DA2-Übergangs richtig zu deuten, wurde zunächst geprüft, ob es sich hier lediglich um ein Abbild des DA1-FB-Verhaltens unter Phononenbeteiligung handelt. Dies konnte jedoch aufgrund der temperaturabhängigen Entwicklung des Intensitätsverhältnisses zwischen der DA1-FB-Emission und der DA2-Doppelstruktur ausgeschlossen werden. Für $T > 60$ K dominiert die Emission bei 1.63 eV, was gegen ihre Deutung als Phononenreplik spricht. Das beobachtete Verhalten wurde daher auch als temperaturabhängiger Wechsel des Rekombinationsmechanismus (DA2-FB) interpretiert.

Dies konnte in einem weiteren Experiment überprüft und bestätigt werden: Hierzu wurden Epitaxieschichten untersucht, die in hohem Cu-Überschuß präpariert und deren PL-Spektren bei 10 K daher von der DA2-Emission dominiert wurden (vgl. Abb. 6.15). In Abwesenheit der benachbarten DA1-Emission kann in diesem Fall das Temperaturverhalten des DA2-Übergangs ohne etwaige Phononenbeiträge untersucht werden. Abb. 6.18 zeigt oben PL-Spektren bei verschiedenen Temperaturen sowie unten den temperaturabhängigen Verlauf der Linienlage der Hauptemission. Diese wurde für jede Temperatur aus einer Gaußanpassung bestimmt, da im Gegensatz zu den Beispielen in Abb. 6.16 und Abb. 6.17 keine signifikante Änderung der Linienform zu erkennen war. Die Änderung der Linienlage zeigt jedoch genau den Verlauf, der den

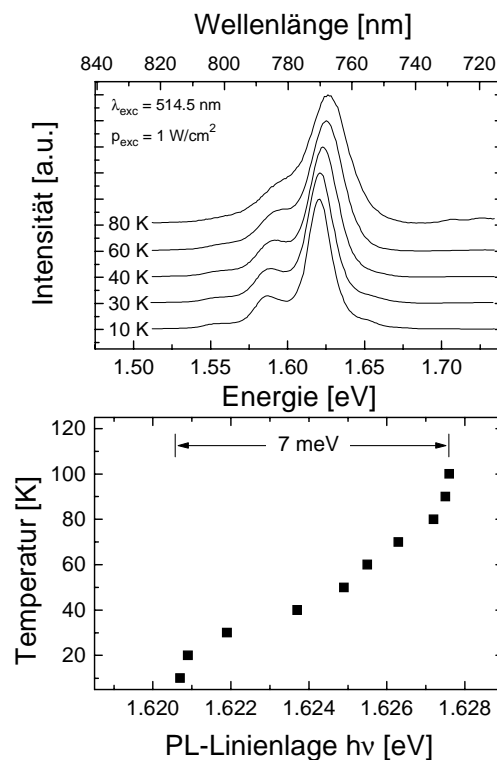


Abb 6.18: Temperaturabhängige PL (normierte Spektren) an einer Cu-reich präparierten Epitaxieschicht mit bei 10 K dominierender DA2-Emission. Das untere Teilbild zeigt den Verlauf der Linienlage als Funktion der Temperatur.

bisherigen Beobachtungen zufolge bei einem Wechsel des Rekombinationsmechanismus (DA-FB) erwartet wird: Die Übergangsenergie verschiebt sich zunächst bei Temperaturerhöhung auf 20 K nur wenig, dann deutlicher zu höheren Energien. Schließlich bleibt sie nach einer Blauverschiebung von etwa 7 meV wieder nahezu konstant. Durch die fortschreitende Abnahme der Intensität ist oberhalb 100 K keine zuverlässige Bestimmung der PL-Energielage mehr möglich. Anders als bei den bisher in diesem Abschnitt gezeigten PL-Spektren kann hier aufgrund der größeren Linienbreite der DA2-Emission (20 meV FWHM bei 10 K gegenüber 15 meV in Abb. 6.17) der temperaturabhängige Wechsel des Rekombinationsmechanismus nicht direkt im Spektrum als zweite Emission beobachtet werden. Die aufgetragenen Energien entsprechen daher dem Schwerpunkt der überlagerten (DA2+FB)-Emission; bei 10 K überwiegt der DA-, bei höheren Temperaturen der FB-Anteil.

Auch der zweite charakteristische DAP-Übergang in quasi-stöchiometrischem CuGaSe_2 geht somit bei Temperaturerhöhung in eine Emission mit FB-Charakter über. Eine Abschätzung der Energielage dieses zweiten beobachteten FB-Übergangs wurde aus der in Abb. 6.17 dargestellten Anpassung mittels zweier Gaußkurven ermittelt. Als Übergangsenergie der FB-Emission ergibt sich

$$h\nu_{\text{FB}} = (1.63 \pm 0.01) \text{ eV},$$

woraus mit der Bandlücke dieser Epitaxieschicht und Gl. (3.13) eine Ionisationsenergie des beteiligten Defektzustands von

$$E_{\text{A,D}} = (100 \pm 10) \text{ meV}$$

bestimmt werden kann.

Im folgenden Abschnitt werden nun die im Rahmen dieser Untersuchungen gefundenen optischen Übergänge und Defektniveaus in einem Rekombinationsmodell diskutiert.

6.4.2 Rekombinationsmodell für quasi-stöchiometrische CuGaSe_2 -Epitaxieschichten

Neben den beiden in Abschnitt 6.4.1 explizit bestimmten Störstellenniveaus mit Ionisationsenergien von 60 meV und 100 meV, muß noch mindestens ein dritter Defekt am Auftreten der charakteristischen DA-Übergänge beteiligt sein. Die Ergebnisse aus den temperaturabhängigen PL-Untersuchungen der Übergänge DA1 und DA2 liefern für dessen Identifikation einen wesentlichen Hinweis: Der in Abb. 6.17 dargestellte Wechsel des Rekombinationsmechanismus von DA- zu FB-Charakter verläuft für die beiden DA-Übergänge parallel, was die bei gegebener Temperatur dominierende Emission betrifft. In beiden Fällen wird ab $T \geq 40 \text{ K}$ eine höhere Intensität des FB-Übergangs gegenüber dem jeweiligen DA-Übergang gemessen.

Auch bei den anderen Epitaxieschichten, deren PL-Spektren jeweils von einer der beiden DAP-Emissionen dominiert wird, ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit, die bezüglich Richtung, Betrag und Verlauf der beobachteten Energieverschiebungen dieselben Merkmale aufweist: Mit steigender Temperatur wird eine Blauverschiebung in der Größenordnung von etwa 10 meV beobachtet. Zwischen 30 K und 40 K findet die Umkehr des DA/FB-Intensitätsverhältnisses zugunsten des bei höherer Energie gelegenen FB-Übergangs statt. Dies konnte entweder direkt beobachtet werden, indem die beiden Anteile spektral aufgelöst wurden (Abb. 6.16), oder indirekt aus der stärkeren Blauverschiebung der überlagerten Emissionen in diesem Temperaturbereich geschlossen werden (Abb. 6.18).

Es liegt daher nahe anzunehmen, daß derselbe flache Störstellenzustand an beiden DAP-Rekombinationspfaden beteiligt ist. Bei steigender Temperatur sinkt aufgrund der

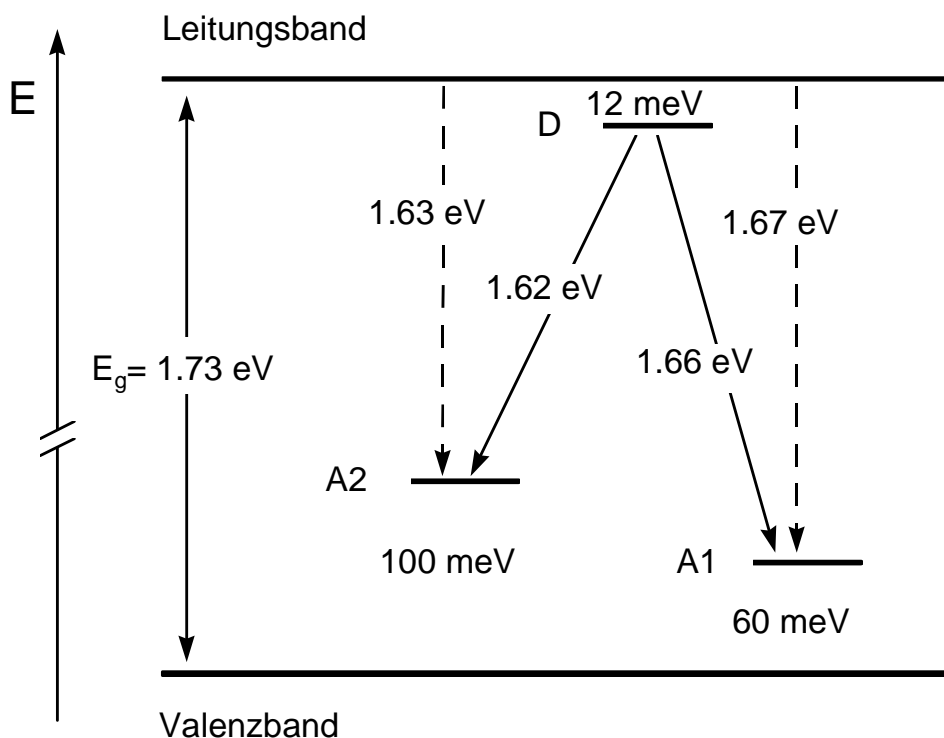


Abb. 6.19: Rekombinationsmodell für quasi-stöchiometrisches CuGaSe_2 mit den in dieser Arbeit bestimmten Defektniveaus zur Beschreibung der beobachteten DAP- und FB-Übergänge.

thermischen Ionisation die Rekombinationswahrscheinlichkeit für Übergänge unter Beteiligung dieses flachen Zustandes und es treten die Übergänge zwischen freien Ladungsträgern und den tieferen Defektzuständen hervor.

Die enge Korrelation beider DAP-Übergänge in CuGaSe_2 mit der gleichen flachen Störstelle gibt zusätzlich einen Hinweis über ihren elektrischen Charakter: Wie in 6.4.1 bereits gezeigt wurde, handelt es sich bei der Störstelle mit 60 meV Ionisationsenergie um einen Akzeptor. Diese Zuordnung stützt sich zum einen auf die Analyse der exzitonischen Emissionen (Kapitel 6.2.1), zum anderen auf die beobachtete p-Leitung der Proben. Der flache Rekombinationspartner sollte daher ein Donator sein (dessen Ionisierungsenergie E_D im folgenden noch abzuschätzen ist) und die zweite tiefere Störstelle (100 meV) wiederum ein Akzeptor. Hall-Messungen

stützen diese Zuordnung für den zweiten Akzeptor, da im gesamten Kompositionsbereich p-Leitung gefunden wurde. Akzeptoren sollten daher stets die Majoritätsstörstellensorte sein. Die beobachteten Band-Störstellen-Übergänge sind (e, A^0) -Übergänge; die außerdem mögliche (D^0, h) -Emission wird nicht beobachtet, da die Donorkonzentration geringer ist als die der Akzeptoren. Die flache Störstelle tritt somit in den PL-Spektren nur als kompensierender Zustand in Erscheinung, der den DA-Charakter der Emissionen bei tiefen Temperaturen verursacht.

Abb. 6.19 faßt diese Ergebnisse in einem Energieniveauschema zusammen. Es ergibt sich ein Rekombinationsmodell mit zwei Sorten von Akzeptoren als Majoritätsstörstellensorte ($N_{A1,2} \gg N_D$) und einem flachen kompensierenden Donator. Diese Zuordnung – flacher Donator und tiefere

Akzeptoren – stimmt mit den Erwartungen aus der Beschreibung flacher Störstellen im Modell wasserstoffähnlicher elektronischer Zustände überein [161]. Danach sollten wegen der geringeren effektiven Masse der Elektronen gegenüber den Löchern die Donatorzustände geringere Rydbergenergien zeigen als Akzeptoren. Dies ist z. B. auch für viele flache Störstellen im binären Analogon des CuGaSe_2 , ZnSe , gut erfüllt: typische Ionisierungsenergien von Donatoren und Akzeptoren in ZnSe liegen im Bereich zwischen 25-32 meV bzw. 80-130 meV [162].

Aus den in 6.4.1 bestimmten Linienlagen der DA-Übergänge $\Delta(\text{DA1}) = (72 \pm 5)$ meV und $\Delta(\text{DA2}) = (106 \pm 5)$ meV läßt sich die Ionisierungsenergie des Donators abschätzen. Hierzu muß zunächst eine Annahme zur Größe des Coulombterms in Gl. (3.16) gemacht werden. Typische Defektkonzentrationen in den quasi-stöchiometrischen Epitaxieschichten liegen, wie in temperaturabhängigen Hallmessungen ermittelt wurde [163], in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-3} . Als mittlerer Abstand der DA-Paare im Halbleiterkristall ergibt sich mit [114]

$$r_{\text{DA}} = \left(\frac{1}{2} \pi N\right)^{-1/3}$$

ein Wert von etwa 40 nm und somit eine Coulombenergie von

$$E_{\text{C}} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon(0)} \frac{e^2}{r_{\text{DA}}} \cong 3 \text{ meV}.$$

Unter der Annahme, daß derselbe kompensierende Donator an beiden DA-Übergängen beteiligt ist, läßt sich dessen Ionisationsenergie zu

$$E_{\text{D}} = (12 \pm 5) \text{ meV}$$

abschätzen. Mit diesen Defektniveaus lassen sich alle störstellenkorrelierten optischen Übergänge, die im Rahmen dieser Arbeit in quasi-stöchiometrischem CuGaSe_2 beob-

achtet wurden, beschreiben. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Bandlückenenergie gilt dies den bisherigen PL-Untersuchungen zufolge für Einkristalle, polykristalline Dünnschichten und Epitaxieschichten (Abb. 6.14).

6.4.3 Defektchemie in quasi-stöchiometrischem CuGaSe_2

Als wesentliche noch offene Frage bleibt die nach dem defektchemischen Ursprung der beobachteten donator- und akzeptorartigen Zustände. Wie bereits gezeigt werden konnte, sind die optischen Übergänge nicht auf extrinsische Verunreinigungen in CuGaSe_2 , sondern auf intrinsische Defekte zurückzuführen. Wesentliche Hinweise hierauf lieferte zum einen die Unabhängigkeit der PL-Emissionen von äußeren Parametern wie Kristallinität, Herstellungsmethode, Ausgangsmaterialien oder Substrat (Abb. 6.14), zum anderen die systematische Abhängigkeit der charakteristischen DA-Übergänge von der ternären Schichtzusammensetzung (Abb. 6.15).

Wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert wurde, sind in CuGaSe_2 zwölf intrinsische Punktdefekte denkbar. Aus der Vielzahl möglicher Zuordnungen wird klar, daß für eine vollständige chemische Identifikation der Akzeptoren und Donatoren ein breites Spektrum an unterschiedlichen Meßmethoden notwendig wäre. Eine solche umfassende Charakterisierung geht weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Einige Folgerungen ergeben sich jedoch schon aus den hier vorgestellten Meßergebnissen und dem Vergleich mit den Literaturangaben (vgl. Kapitel 2.2). Dabei werden im Fall der quasi-stöchiometrischen Schichten nur Punktdefekte, jedoch keine Defektkomplexe berücksichtigt. Dieses Vorgehen ist nach einer Untersuchung von Neumann und Tomlinson [164] im CuInSe_2 -System für geringe Abweichungen von der idealen Stöchiometrie gerechtfertigt. Dort

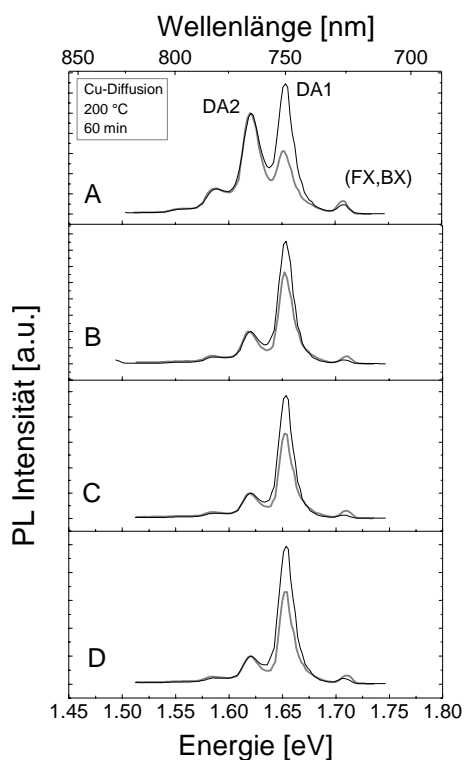


Abb. 6.20: PL-Spektren vor (schwarz) und nach (grau) dem Ausheizen in Argon bei 200 °C. Position A war mit einem 6 nm dicken Cu-Film bedeckt (siehe Einsatz im oberen Teilbild), um die Auswirkungen der Eindiffusion von Cu auf die PL zu untersuchen.

wurde die Korrelation zwischen elektrischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung von CuInSe_2 -Einkristallen untersucht und mit den Vorhersagen eines Punktdefektmodells (z. B. [165], [166]) verglichen. Für geringe Stöchiometrieabweichungen wurde eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Punktdefektmodell gefunden. Daher werden im folgenden ebenfalls Punktdefekte zur Erklärung der in dieser Arbeit beobachteten donator- und akzeptorartigen Zustände in Betracht gezogen.

Der in der Literatur am häufigsten erwähnte Akzeptor mit Ionisationsenergien zwischen 40 - 50 meV wird meist Cu-Leerstellen zugeschrieben. Diese Interpretation bietet sich auch für den in dieser Arbeit gefundenen Akzeptor mit $E_{A1} = (60 \pm 10)$ meV an:

Bei der Untersuchung von Epitaxieschichten mit Kompositionsgradienten konnte eine Umkehr des Intensitätsverhältnisses der beiden DA-Übergänge DA1 und DA2 beobachtet werden (Abb. 6.15). Dabei wurde ein Rückgang der Intensität der DA1-Rekombination mit steigendem Cu-Überschuß bei der Herstellung im MOVPE-Prozeß festgestellt. Unter der Annahme, daß die ternäre Chalkopyritphase unter erhöhtem Cu-Angebot mit einer geringeren Konzentration an V_{Cu} -Defekten wächst, steht diese Beobachtung also in Einklang mit der Identifikation des Akzeptors A1 mit V_{Cu} .

Als Kontrollexperiment wurde der Einfluß der Eindiffusion von Cu in eine Epitaxieschicht auf die PL-Emissionen untersucht. Hierzu wurde durch eine $2 \times 5 \text{ mm}^2$ große Maskenöffnung ein dünner Cu-Film von nominell 6 nm Dicke auf eine quasi-stöchiometrische Epitaxieschicht aufgedampft. Diese war zuvor in einem KCN-Ätzschritt von etwaigen Cu_xSe -Fremdphasen befreit worden, um zu gewährleisten, daß nur im Bereich des aufgedampften Cu-Films überschüssiges Cu zur Eindiffusion zur Verfügung steht. Der Diffusionsschritt wurde für 1 h in Inertgas-Atmosphäre (Argon) bei einer Temperatur von 200 °C durchgeführt.

Abb. 6.20 zeigt PL-Spektren, die jeweils auf das Maximum der DA2-Emission normiert wurden, an vier verschiedenen Stellen der Probe im Vergleich. Position A kennzeichnet den Bereich der Probe, der nach der Vorcharakterisierung mit Cu bedampft worden war. Die Positionen B bis D waren dabei abgedeckt und dienen als Referenz zur Beurteilung des Einflusses des Ausheizenschritts auf die PL-Eigenschaften der Probe in Abwesenheit zusätzlichen Kupfers. Mit schwarzer Linie sind die Spektren dargestellt, die nach dem KCN-Ätzschritt vor dem Cu-Bedampfen und Ausheizen der Probe gemessen wurden; grau die Meßdaten nach dem Ausheizen. Die Unterschiede in

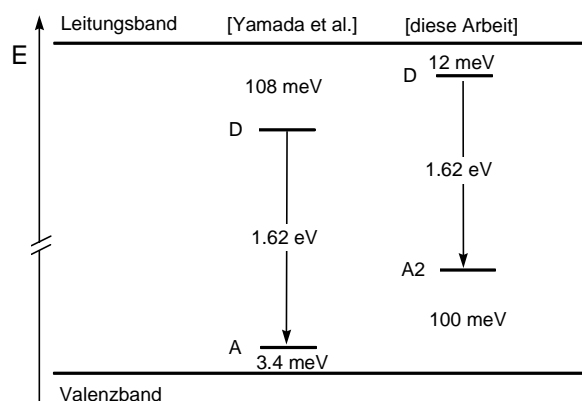


Abb. 6.21: DAP-Rekombination in CuGaSe_2 bei etwa 1.62 eV ($T = 10\text{ K}$): Vergleich des in der Literatur vorgeschlagenen Übergangs von Yamada et al. [167] und den Ergebnissen dieser Arbeit.

den schwarz dargestellten Spektren rühren – in Entsprechung zu den ortsaufgelösten PL-Spektren in Abb. 6.15 – von dem Kompositionsgradienten der hier untersuchten Probenstreifen her.

Es wird ein Anstieg der bandkantennahen Lumineszenz gegenüber den störstellenkorrelierten Emissionen beobachtet. Bei allen Proben zeigt sich außerdem ein Rückgang des DA1-Übergangs gegenüber DA2, im Fall der Position A jedoch deutlich stärker ausgeprägt. Bei einer Abnahme der Konzentration von V_{Cu} durch Diffusion von Cu über Cu-Leerstellen wird dieses Verhalten erwartet. Dieses Experiment liefert somit einen weiteren Hinweis für die Identifikation des an DA1 beteiligten Akzeptors mit $E_{A1} = (60 \pm 10)\text{ meV}$ mit Cu-Leerstellen.

In der Literatur wird die Ionisationsenergie der Cu-Leerstelle mit 40-50 meV angegeben. Die in dieser Arbeit ermittelte etwas höhere Ionisationsenergie könnte ihre Ursache in der Annahme kleinerer Bandlückenenergien durch die anderen Autoren haben. So wurde in der Regel von Bandlückenenergien zwischen 1.71 eV und 1.73 eV ausgegangen (z. B. [52,53,167]).

Die bisherigen Untersuchungen geben keine klaren Hinweise bezüglich der defektchemischen Zuordnung der anderen beiden Störstellen mit $E_{A2} = (100 \pm 10)\text{ meV}$ und $E_D = (12 \pm 5)\text{ meV}$. In Anbetracht der Tatsache, daß der DA2-Übergang (an dem diese beiden Zustände beteiligt sind) im Kompositionsbereich mit hohem Cu-Überschuß dominiert, kommen als mögliche akzeptorartige Defekte etwa V_{Ga} oder Cu_{Ga} in Frage. Als kompensierende Donatoren stehen V_{Se} und Ga_{Cu} zur Diskussion. Diese Defekte sollten aufgrund der relativ niedrigen Bildungsenthalpien mit höherer Wahrscheinlichkeit auftreten als z. B. interstitielle Defekte oder Fehlbesetzungen mit Kation-Anion-Austausch (siehe Tab. 2.4, Abschnitt 2.2.2).

Die Selen-Leerstelle wird in der Literatur häufig mit einem 80-100 meV tiefen Zustand in Verbindung gebracht. Diese Zuordnung geht auf eine Arbeit von Susaki et al. [50] zurück; dabei wurden Änderungen der PL-Emissionen nach Ausheiz-Experimenten bei 600 °C in Vakuum und Se-Atmosphäre untersucht. Die Ausheizdauer betrug 15 h. Die Autoren beobachteten, daß die Emission bei 1.63 eV (in dieser Arbeit mit DA2 bezeichnet) durch Ausheizen in Se an Intensität verliert, durch Ausheizen in Vakuum jedoch wieder stärker hervortritt. Aufgrund dieses Verhaltens wurde auf die Beteiligung von V_{Se} an der 1.63 eV-Emission geschlossen. Nachfolgende Autoren schlossen sich dieser Interpretation an [52,168].

Diese Zuordnung der Se-Leerstelle zu einem 80-100 meV tiefen Donator anderer Autoren [50,52,167,168] kann aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Zur Erklärung des DA-Charakters der Emission bei 1.62 eV (DA2), wäre dann von der Existenz eines flachen Akzeptors auszugehen, wie z. B. in der Arbeit von Yamada et al. [167] vorgeschlagen wurde (vgl. Abb. 6.21). Aufgrund der PL-Unter-

suchungen dieser Arbeit muß jedoch von einem etwa 100 meV tiefen Akzeptorzustand ausgegangen werden.

In der Literatur gibt es Ergebnisse aus kürzlich veröffentlichten Untersuchungen, welche ebenfalls die bisherige Zuordnung des Ladungszustands für das Defektniveau zwischen 80 und 100 meV in Frage stellen. So wurde bei Messungen der selektiven Paar-Lumineszenz an CuGaSe_2 -Proben mit DA2-Emission die Beteiligung eines 100 meV tiefen Akzeptors nachgewiesen [169], was mit den Ergebnissen dieser Arbeit in übereinstimmt.

6.5 Ga-reiche $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ -Schichten: Quasi-DAP-Rekombination und Kompensation

6.5.1 PL-Merkmale Ga-reicher Schichten

Für Ga-reiche Kompositionen ($\text{Cu}/\text{Ga} < 1$) zeigt sich eine deutliche Veränderung der Lumineszenzeigenschaften gegenüber den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen optischen Übergängen quasi-stöchiometrischer Schichten. Es werden breite, asymmetrische Emissionsbanden beobachtet, deren Energielagen eine starke Abhängigkeit vom Cu/Ga -Verhältnis aufweisen. Ein typisches Beispiel für das PL-Spektrum einer $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschicht mit einem Cu/Ga -Verhältnis von 0.85 ist in Abb. 6.22 in linearer und logarithmischer Darstellung abgebildet. Das Emissionsmaximum liegt unter den gewählten Meßbedingungen (vgl. Einfügung in der Abbildung) bei 1.606 eV und ist deutlich stärker von der Anregungsleistung abhängig als die bisher diskutierte DA-Übergänge: Die Blauverschiebung β ist mit etwa 12 meV pro Dekade veränderter Anregungsintensität Δp_{exc} um einen Faktor 6 größer (vgl. Abb. 6.13). Die

PL-Intensität als Funktion der Anregungsleistung zeigt das für Störstellen-Lumineszenz typische sublineare Verhalten ($k = 0.86$, Gl. (3.23)).

Die Linienform der Emissionsbande zeigt eine ausgeprägte Asymmetrie. Auf der Seite niedriger Energien ist eine näherungsweise exponentielle Abhängigkeit der PL-Intensität von der Energie zu beobachten, die empirisch gemäß $I(h\nu) \propto \exp(h\nu/\varepsilon)$ beschrieben werden kann. Zur Analyse des spektralen Verlaufs wurden daher folgende Größen bestimmt: Linienlage, Linienbreite (FWHM) sowie zwei Energiewerte zur Beschreibung der Asymmetrie - die charakteristische Energie des exponentiellen Anstiegs der Emission auf der Niederenergieflanke ε und die

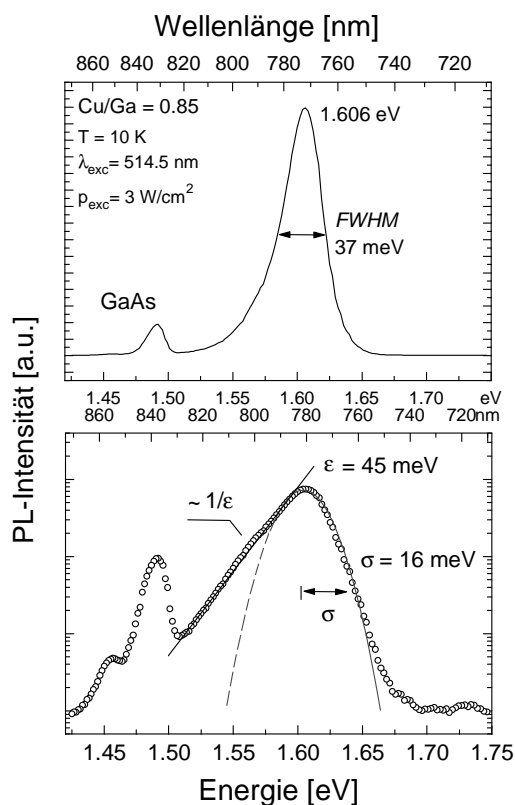


Abb. 6.22: PL-Spektrum einer Ga-reichen $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschicht mit $\text{Cu}/\text{Ga} = 0.85$. Linienlage und -breite (FWHM) sowie die zwei charakteristischen Energien ε und σ beschreiben den spektralen Verlauf der Emissionsbande.

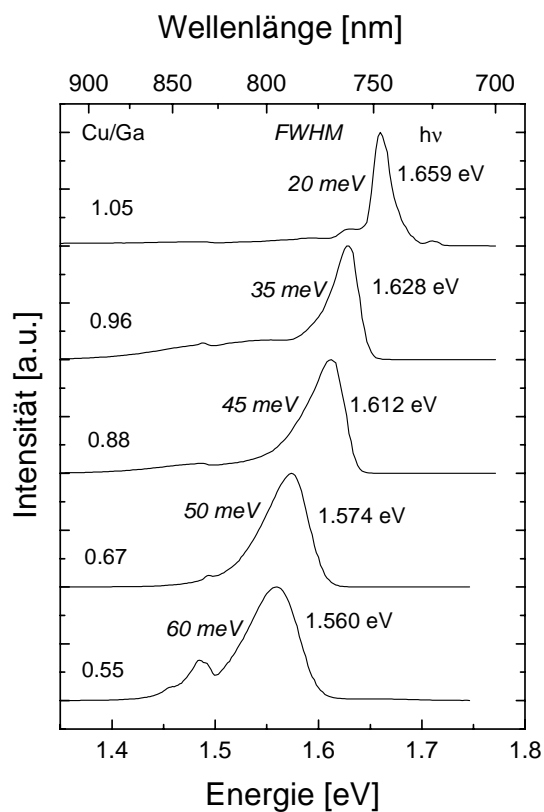


Abb. 6.23: Lumineszenz von Epitaxieschichten mit unterschiedlichem Cu/Ga-Verhältnis. Alle Spektren wurden unter den gleichen Meßbedingungen aufgenommen: $T = 10 \text{ K}$, $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$, $p_{\text{exc}} = 1 \text{ W/cm}^2$.

Steilheit der Flanke auf der Seite höherer Energien σ . Für letztere wurde als Kenngröße die Breite der Gaußanpassung dieser Flanke ermittelt. Die Linienform in Abb. 6.22 ist somit durch die Größen $h\nu = 1.606 \text{ eV}$, $\text{FWHM} = 37 \text{ meV}$, $\epsilon = 45 \text{ meV}$ und $\sigma = 16 \text{ meV}$ gekennzeichnet. Abb. 6.23 zeigt die Veränderung des Emissionsverhaltens von Epitaxieschichten bei Variation der Zusammensetzung im Ga-Überschuß ($\text{Cu/Ga} < 1$). Die Proben dieser Serie wurden in einzelnen MOVPE-Experimenten bei jeweils unterschiedlichen $p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$ -Partialdruckverhältnissen unter Verwendung der Substratrotation hergestellt und ihre Zusammensetzung mittels EDX bestimmt. Die Spektren sind von oben nach unten in der Reihenfolge sinkender Cu/Ga-Verhältnisse dargestellt. Als Vergleichs-

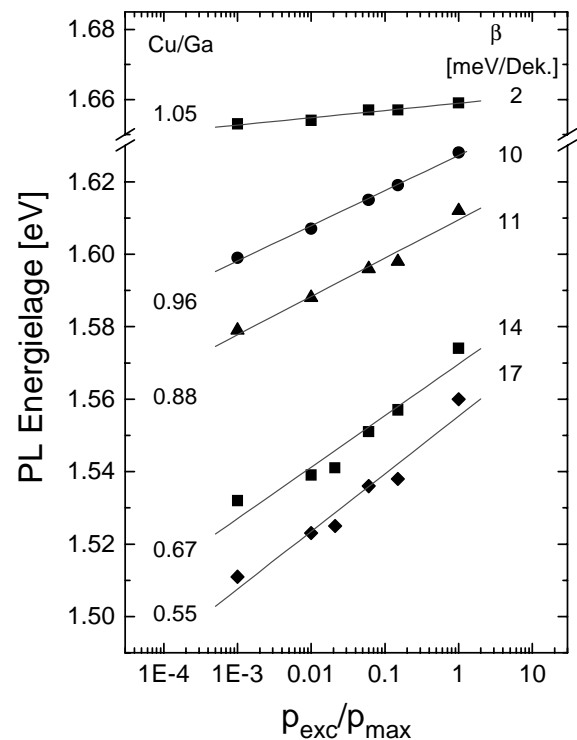


Abb. 6.24: PL als Funktion der Anregungsleistung ($p_{\text{max}} = 1 \text{ W/cm}^2$): Energielagen der Emissionsbanden aus der Probenserie Ga-reicher Schichten (Abb. 6.23); β gibt die Blauverschiebung der Übergangsenergie pro Dekade Δp_{exc} (Gl. (3.22)) an.

spektrum ist oben die Photolumineszenz einer quasi-stöchiometrischen Epitaxieschicht abgebildet. Es wird eine systematische Rotverschiebung des Emissionsmaximums mit steigendem Ga-Gehalt beobachtet. Gleichzeitig steigt die Linienbreite von 35 meV ($\text{Cu/Ga} = 0.96$) auf 60 meV ($\text{Cu/Ga} = 0.55$) an, wobei die Flanke auf der Seite höherer Energien flacher wird (σ steigt von 10 meV auf 20 meV). Die charakteristische Energie ϵ zeigt dagegen keine systematische Änderung in Abhängigkeit vom Cu/Ga-Verhältnis. Die Kenngrößen aus der oben beschriebenen Linienformanalyse sind in Tab. 6.3 zusammengestellt.

Leistungs- und temperaturabhängige PL-Untersuchungen wurden eingesetzt, um Auf-

Tab. 6.3: Kenngrößen der Emissionsbanden für verschiedene Cu/Ga-Verhältnisse aus der Linienformanalyse (vgl. Abb. 6.22). Zur Bedeutung der charakteristischen Energien ε und σ siehe Text.

Cu/Ga	h ν [eV]	FWHM [meV]	ε [meV]	σ [meV]
0.96	1.628	35	65	10
0.88	1.612	45	76	12
0.67	1.574	50	62	16
0.55	1.560	60	68	20

schluß über den Übergangstyp zu erhalten. Dabei wurden Merkmale beobachtet, die auf DA-Charakter hinweisen, jedoch im Rahmen der Standard-DAP-Theorie (vgl. Kapitel 3.5 und Literaturhinweise dort) nicht erklärt werden konnten:

Die Energielage des Emissionsmaximums zeigt, wie bereits erwähnt, eine sehr empfindliche Abhängigkeit von der Höhe der Anregungsleistung (Abb. 6.24). Im Fall der Probe mit dem höchsten Ga-Gehalt (Cu/Ga = 0.55) konnte die Emissionsbande durch Variation der Anregungsleistung über drei Größenordnungen in einem Energiebereich von mehr als 50 meV verschoben werden; β beträgt 17 meV/Dekade. Übliche Werte für die Blauverschiebung von DA-Übergängen als Funktion der Anregungsleistung liegen für verschiedene Halbleitermaterialien im Bereich von wenigen meV/Dekade (vgl. Abschnitt 3.7.1). In dieser Arbeit wurde dies nur im Falle der DAP-Lumineszenz quasi-stöchiometrischer Schichten beobachtet. Bereits bei Epitaxieschichten mit geringem Ga-Überschuß wird im Gegensatz dazu eine fünffach erhöhte Blauverschiebung gemessen, die sich mit steigendem Ga-Gehalt systematisch weiter vergrößert.

Ebenso auffällig ist der Unterschied im Temperaturverhalten der Energielage der

Lumineszenz von quasi-stöchiometrischen gegenüber Ga-reichen Schichten (Abb. 6.25). Während erstere eine weitgehend temperaturunabhängige Linienlage mit schwacher Tendenz zu einer höherenergetischen Verschiebung zeigten, wird für Ga-reiche Schichten eine deutliche Rotverschiebung der Emission mit steigender Temperatur gemessen. Nach der Standardtheorie sollten jedoch, wie bereits in Abschnitt 3.7.2 beschrieben, bei Temperaturerhöhung durch die thermisch induzierte Umverteilung der Ladungsträger näher benachbarte Paare bei der Rekombination begünstigt werden, was zu einer Blauverschiebung der Übergangsenergie Anlaß geben sollte. Dies wird im Falle Ga-reicher Proben nicht beobachtet.

Die wichtigsten PL-Merkmale von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten als Funktion des Cu/Ga-Verhältnisses können wie folgt zusammengefaßt werden (Abb. 6.26):

- Die Spektren werden von einzelnen asym-

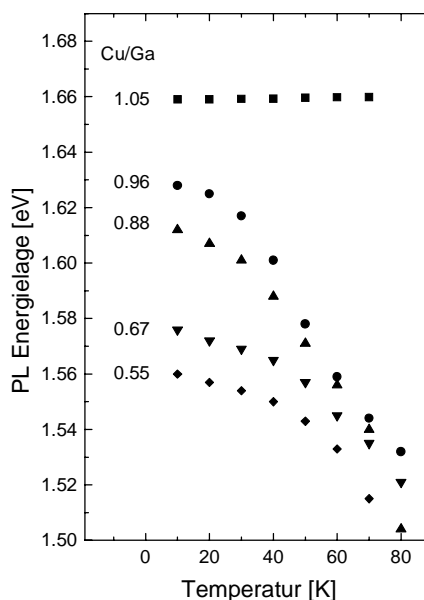


Abb. 6.25: PL als Funktion der Temperatur: Energielagen der Emissionsbanden von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ -Epitaxieschichten mit verschiedenen Cu/Ga-Verhältnissen.

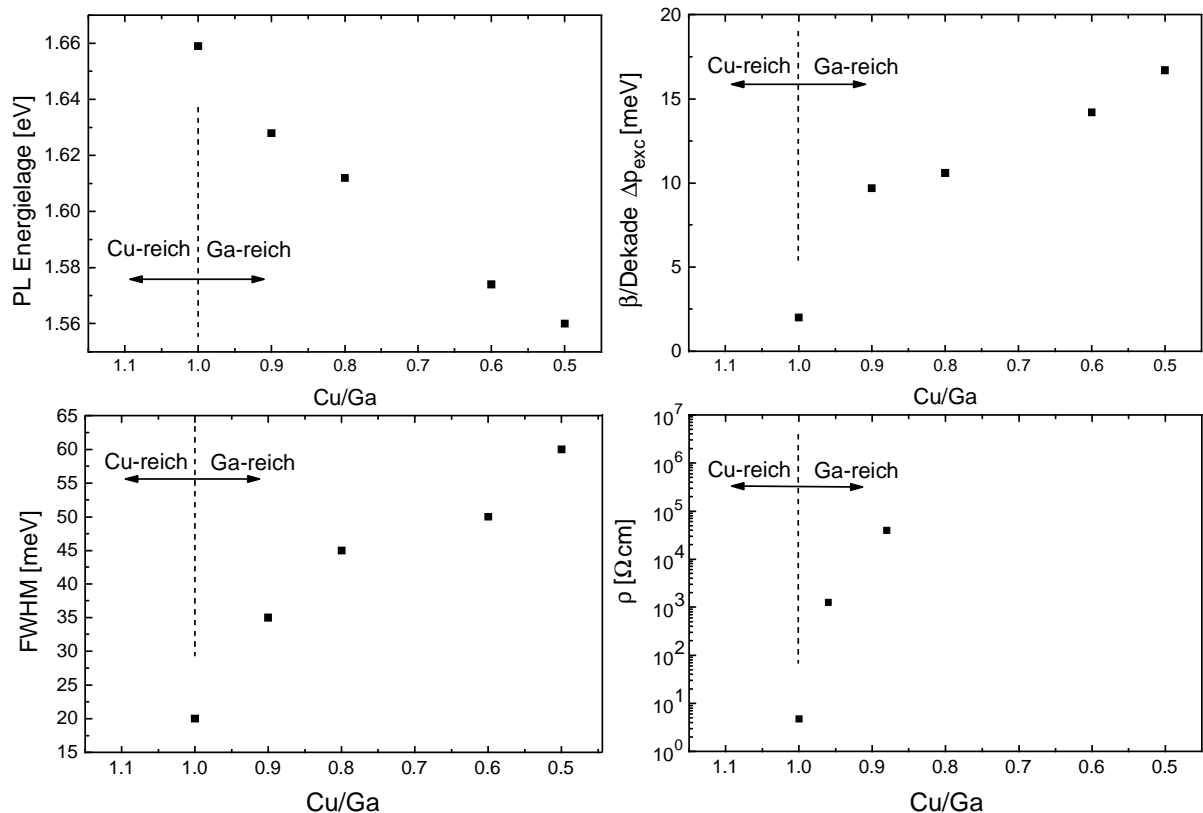


Abb. 6.26: Zusammenfassung der wichtigsten PL-Merkmale der Quasi-DAP-Emissionsbanden von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten als Funktion des Cu/Ga-Verhältnisses. Zusätzlich sind die spezifischen Widerstände bei Raumtemperatur aufgetragen. Unterhalb $\text{Cu/Ga} = 0.8$ lassen die hochohmigen Epitaxieschichten keine zuverlässige Bestimmung von ρ mehr zu.

metrischen Emissionsbanden dominiert, deren Energielage mit sinkendem Cu/Ga-Verhältnis der Schichtzusammensetzung eine systematische Rotverschiebung zeigt.

- Die Linienbreite (FWHM) der Emissionen erhöht sich mit sinkendem Cu/Ga-Verhältnis. Im gesamten Ga-reichen Kompositionsbereich können keine Phononenrepliken beobachtet werden.
- Die Energielage des PL-Intensitätsmaximums ist sehr empfindlich von der Anregungsleistung abhängig. Es werden Blauverschiebungen bis 17 meV pro Dekade Δp_{exc} gemessen.

- Mit steigender Temperatur wird eine Rotverschiebung der Energielage der Emissionsbanden beobachtet.

Aufgrund der Unstimmigkeiten – insbesondere der beiden letztgenannten Gesichtspunkte – zu den Vorhersagen der Standardtheorie für DA-Übergänge, werden Emissionen mit diesen Merkmalen im folgenden als Quasi-DAP-Rekombinationen (QDAP) bezeichnet.

Bei der Suche nach den Ursachen für dieses abweichende Verhalten war zunächst zu prüfen, ob wesentliche Annahmen, auf denen die Standardtheorie aufbaut, verletzt sind. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß die

beiden Aspekte der Defektkonzentrationen und der Kompensation eine wesentliche Rolle spielen.

Experimentell lässt sich eine Grenze zwischen niedrig- und hochdotierten Halbleitern aus der Messung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit ziehen: Bei geringem Kompensationsgrad wird für genügend hohe Konzentrationen der Majoritätsstörstellen eine nicht verschwindende Leitfähigkeit im Grenzfall $T \rightarrow 0 \text{ K}$, also ein metallisches Verhalten der Leitfähigkeit beobachtet. Dagegen wird für niedrigdotierte Halbleiter eine notwendige thermische Aktivierung der Leitfähigkeit und daher ein exponentielles Verschwinden der Leitfähigkeit für $T \rightarrow 0 \text{ K}$ gemessen. Die Grenzkonzentration N_M , die den Übergang von niedrig- zu hochdotierten Halbleitern kennzeichnet, wird Mott-Konzentration genannt. Zur theoretischen Abschätzung von N_M dient das von Mott angegebene und an einer Vielzahl von Halbleitern überprüfte Kriterium [170]

$$N_M^{1/3} a_B \approx 0.27 \quad (6.1)$$

mit dem effektiven Bohr-Radius der Störstelle a_B .

Aus der Beschreibung flacher Störstellen als wasserstoffähnliche elektronische Zustände lässt sich für den effektiven Bohr-Radius für Donatoren in CuGaSe_2 ein Wert von 42 \AA abschätzen. Mit dem Zusammenhang (6.1) folgt daraus für die Mott-Konzentration

$$N_M^{\text{CuGaSe}_2} = 2.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}.$$

In dieser Größenordnung liegen typische Werte der Mott-Konzentrationen von Störstellen in verschiedenen Halbleitern. In dem hier untersuchten ternären Chalkopyrit CuGaSe_2 ist daher davon auszugehen, daß bereits bei geringen Stöchiometrieabweichungen Defektkonzentrationen ent-

stehen können, die N_M bei weitem übersteigen (vgl. Abschnitt 2.2.2).

Tatsächlich zeigen sich deutliche Parallelen zwischen den bisher beschriebenen PL-Merkmalen Ga-reicher $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ -Schichten und dem optischen Verhalten von nachweislich hochdotierten und stark kompensierten Halbleitern, wie GaAs [171-173], ZnSe [174,175] oder GaN [176]. Diese Arbeiten auf dem Gebiet der binären III-V- und II-VI-Verbindungen sind deshalb von besonderem Interesse, da bei diesen Halbleitern bereits detailliertere Untersuchungen zu Dotiermechanismen und deren Kontrolle durchgeführt wurden als im Falle ternärer Chalkopyrite. Die in den zitierten Arbeiten untersuchten Proben wurden mittels unterschiedlicher Methoden dotiert, wie z. B. durch Dotierstoffeinfbau während des Wachstums [174-176], Diffusion [173] oder Implantation [172]. Bei allen Untersuchungen konnten die beobachteten PL-Eigenschaften mit hohen Störstellenkonzentrationen und Kompensation in Verbindung gebracht werden. Aus dem Bereich der ternären Chalkopyritverbindungen wurden an Cd-implantierten und im Vakuum ausgeheizten CuInSe_2 -Einkristallen [160] sowie an In-reichen polykristallinen CuInSe_2 -Dünnschichten [177,178] ebenfalls Emissionsbanden mit Merkmalen beobachtet, die mit einer Zunahme des Kompensationsgrades korreliert werden konnten.

Die Analogien zum optischen Verhalten anderer Halbleitermaterialien sowie die gemessenen hohen spezifischen Widerstände der Epitaxieschichten (Abb. 6.26) legen eine Beschreibung der PL-Eigenschaften im Rahmen eines Modells nahe, welches die Auswirkungen hoher Dotierung und Kompensation auf die Bandstruktur von Halbleitern berücksichtigt. Dies wird im folgenden Abschnitt erläutert.

6.5.2 Beschreibung der PL-Merkmale im Modell der Potentialfluktuationen

Die beobachteten PL-Merkmale Ga-reicher Schichten lassen sich in dem in Kapitel 3.6 eingeführten Modell der Potentialfluktuationen beschreiben. Unter optischer Anregung lassen sich im Rahmen dieses Modells folgende Prozesse beobachten (Abb. 6.27): Durch die Erhöhung der Konzentration freier Ladungsträger in den Bändern (als Folge der optischen Anregung) werden die geladenen Defekte im Kristall teilweise abgeschirmt bzw. aufgehoben (neutralisiert). Daher nimmt die Amplitude der Potentialfluktuationen ab. Lichterzeugte Elektronen und Löcher werden in den verbleibenden Minima und Maxima der Bandstruktur separiert. Dabei sind verschiedene Mechanismen

denkbar, wie die Relaxation der freien Ladungsträger oder der primäre Einfang an Störstellen mit nachfolgender Relaxation durch Hopping-Prozesse. Dadurch stellt sich ein neues stationäres Gleichgewicht mit den Quasi-Fermi-Energien φ_n und φ_p für Elektronen bzw. Löcher ein. Die schattierten Bereiche in Abb. 6.27 sind dann Orte im Kristall, an denen eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die lichtinduzierten Ladungsträger herrscht und somit auch die Wahrscheinlichkeit für eine Störstelle, durch Ladungsträgereinfang neutralisiert zu werden, am größten ist.

Für die Lumineszenz aus Kristallen mit gestörtem Bandverlauf lassen sich hieraus verschiedene Folgerungen ziehen. Während es für alle räumlich direkten Prozesse, wie z. B. die Erzeugung von Exzitonen oder

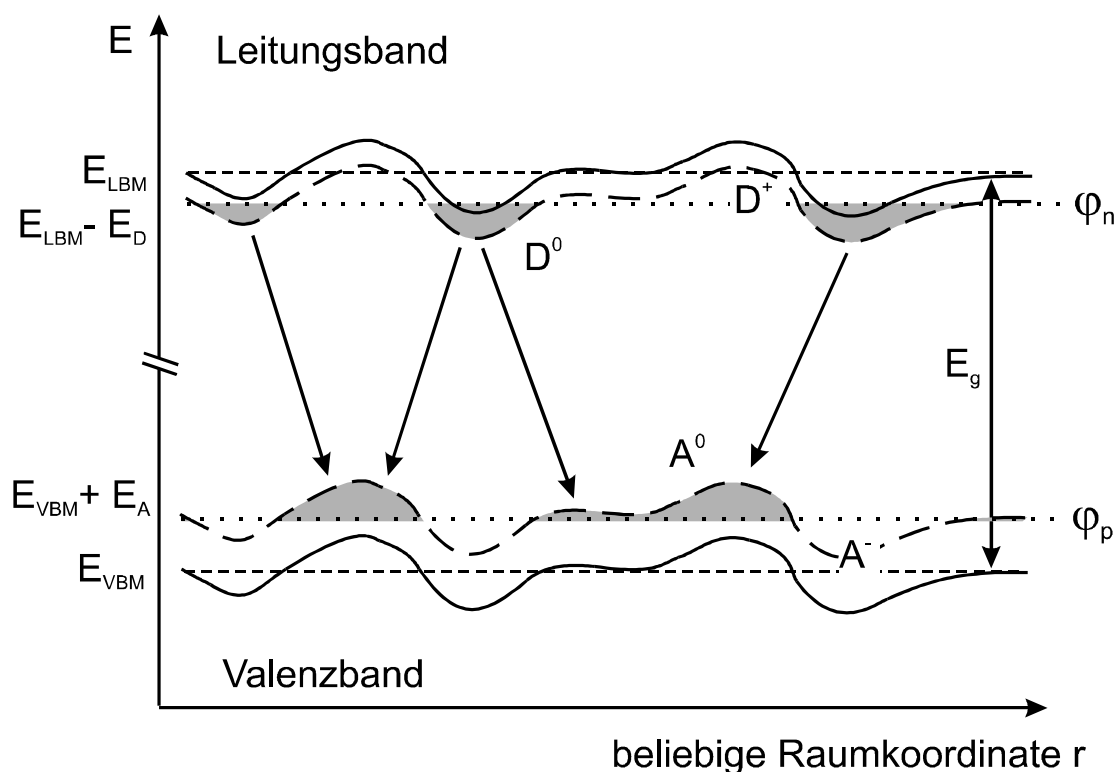


Abb. 6.27: Potentialfluktuationen in teilkompensiertem $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ unter Lichteinfluss. Die gestrichelten Linien deuten die Lage von Leitungs- und Valenzbandkante E_{LBM} und E_{VBM} im Fall ungestörter Bänder an. φ_n und φ_p sind die Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher. Die Pfeile kennzeichnen Quasi-DAP-Übergänge zwischen Donatoren und Akzeptoren; die schattierten Bereiche entsprechen Orten größerer Dichten lichtinduzierter Ladungsträger.

deren Rekombination (soweit die hohen Defektdichten dies noch zulassen), zu keiner Energieverschiebung aufgrund der beschriebenen Potentialfluktuationen kommen kann, ist der Einfluß auf alle räumlich indirekten Übergänge immens. So kann im Rahmen des oben beschriebenen Prozesses der Ladungsträgerrelaxation in der Anwesenheit von Potentialfluktuationen folgendes Modell der QDAP-Lumineszenz angenommen werden: Rekombinationen finden bevorzugt zwischen Donatoren in den Minima und Akzeptoren in den Maxima der Bandstruktur statt, da hier die Wahrscheinlichkeit des Ladungsträgereinfangs am größten ist. Die effektive Bandlücke für die QDAP-Rekombination wird damit kleiner als im Fall flacher Bänder unkompenzierter Kristalle. Die Folge ist ein ausgeprägtes Verschieben der QDAP-Lumineszenz in Richtung niedriger Energien.

Die Größenordnung dieser Energieverschiebung läßt sich wie folgt abschätzen: Räumlich indirekte optische Übergänge sind tunnel-unterstützt, da räumlich getrennte Ladungsträger miteinander rekombinieren. Die Längenskalen der zur QDAP-Lumineszenz beitragenden Potentialfluktuationen liegen daher in der Größenordnung typischer Tunnellängen R_T . Mit Gleichung (3.18) aus Kapitel 3.6 ergibt sich unter der Annahme von $R_T = 10$ nm, der Konzentration geladener Störstellen $N_c = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sowie mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon(0) = 11$ für $CuGaSe_2$ (vgl. Abschnitt 3.3.1) ein Wert von $\gamma(R_T) = 12$ meV und somit als Abschätzung für die Energieverschiebung etwa $2\gamma = 24$ meV.

Die Größe der Potentialfluktuationen und damit die Störung des Verlaufs der Bandkanten sowie die Verbreiterung der Störstellenzustände (vgl. Zustandsdichten in Abb. 3.4 b) sind eine Funktion der Konzentration geladener Störstellen N_c . Die stärkste Verbreiterung und Rotverschiebung der QDAP-Lumineszenz sollte sich also in höher

dotierten und stark kompensierten Proben finden lassen – eine Erwartung, die durch die PL-Meßdaten dieser Arbeit experimentell bestätigt wird.

Bei gleicher Anregungsleistung ist die Lage der Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher φ_n und φ_p ebenfalls von der Konzentration N_c abhängig. Je höher N_c und die damit verbundenen Potentialfluktuationen, desto geringer wird der Energieunterschied $\varphi_n - \varphi_p$. Dies kann im Experiment an der niederenergetischen Verschiebung des Einsatzpunktes der Hochenergieflanke $h\nu_{\max}$ beobachtet werden, da $h\nu_{\max}$ genau durch $\varphi_n - \varphi_p$ definiert wird [171]. Gleichzeitig wird die Flanke flacher, was sich in der Vergrößerung von σ äußert (Tab. 6.3). Diese Beobachtung weist auf die Verteilung der Energiezustände hin, die die photogenerierten Ladungsträger nach der Thermalisierung einnehmen. Nur im Grenzfall ungestörter oder schwach gestörter Bänder (wie in Abb. 6.27 dargestellt) stellt sich ein räumlich konstantes Quasi-Fermi-niveau für Elektronen und Löcher ein, das jeweils durch eine scharf definierte Energie gegeben ist. Mit steigender Amplitude der Potentialfluktuationen wird die Verteilung der freien Ladungsträger im quasi-thermischen Gleichgewicht immer breiter; sie ist nicht mehr durch eine feste Energie $\varphi_{n,p}$ bestimmt, sondern durch räumlich variierende Energiezustände. Diese bestimmen die Linienform der QDAP-Emissionsbande auf der Seite höherer Energien und führen somit bei steigendem Kompensationsgrad der untersuchten Proben zu einer Vergrößerung von σ . Die Niederenergieflanke wiederum wird von den Ausläufern der verbreiterten Zustandsdichten von Donatoren und Akzeptoren in der Bandlücke des Halbleiters bestimmt (vgl. Abb. 3.4 b) und sollte daher stets einen flacheren Verlauf als die Hochenergieflanke zeigen. Tatsächlich sind

die experimentell bestimmten Werte für ϵ größer als σ , was diese Erwartung bestätigt. Weiterhin sollte mit steigendem Kompensationsgrad die Verbreiterung der Zustandsdichten zunehmen und daher ϵ größer werden. Diese Tendenz kann aus den bisherigen experimentellen Daten nicht eindeutig belegt werden.

Die empfindliche Abhängigkeit des QDAP-Emissionsmaximums von der Anregungsleistungsdichte p_{exc} im PL-Experiment läßt sich im Rahmen dieses Modells wie folgt erklären: Eine steigende Dichte lichterzeugter Ladungsträger sorgt zum einen für eine steigende Anzahl neutraler Störstellen durch Einfangprozesse. Diese Verminderung der Ladungen bedeutet eine Abschwächung der Potentialfluktuationen. Zum zweiten können die noch verbleibenden elektrostatischen Potentiale effektiver durch die höhere Überschußladungsträgerkonzentration abgeschirmt werden. Zu diesen Abschirmprozessen können auch die an die Störstellen gebundenen Ladungsträger durch ihre Hopping-Beweglichkeit beitragen. In der Folge ergibt sich eine Bandstruktur mit einer verminderten Bandverbiegung und damit eine Blauverschiebung der QDAP-Lumineszenz.

Schließlich ist noch als letzter Gesichtspunkt die Temperaturabhängigkeit der Linienlage von QDAP-Emissionsbanden (Abb. 6.25) zu betrachten. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Anzahl geladener Defekte im Kristall durch thermische Ionisation. Daher vergrößert sich die Amplitude der Potentialfluktuationen. Außerdem hat die Temperaturerhöhung eine Angleichung der lateral variierenden Quasi-Ferminiveaus zur Folge. Beide Mechanismen führen zu einer Rotverschiebung der Linienlage der QDAP-Lumineszenz.

Von einem qualitativen Standpunkt aus können alle im Experiment beobachteten Phänomene im Rahmen des Modells der Potentialfluktuationen erklärt werden.

6.5.3 Defektchemie Ga-reicher Epitaxieschichten

Die direkte Korrelation kompensationsabhängiger Merkmale mit dem Ga-Gehalt der Epitaxieschichten wirft die Frage nach den beteiligten intrinsischen Defekten, insbesondere nach der Natur des kompensierenden Donators auf.

Bei der defektchemischen Interpretation der beobachteten PL-Merkmale von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ /-GaAs(001)-Epitaxieschichten mit Ga-reichen Kompositionen scheinen zwei Punktdefekte, die Cu-Leerstelle und die Ga_{Cu} -Fehlbesetzung, eine Schlüsselrolle zu spielen. Dieser Schluß ist aus mehreren Gründen naheliegend:

- Beide Defekte können Stöchiometrieabweichungen in Richtung Ga-reicher Kompositionen erklären.
- Die Konzentration von V_{Cu} -Störstellen, die bereits in quasi-stöchiometrischem CuGaSe_2 eine entscheidende Rolle spielt (vgl. Kapitel 6.4), sollten nach Berechnungen von Zunger et al. [36] in Ga-reichem Material weiter zunehmen. Wie oben gezeigt werden konnte, steigt mit zunehmendem Ga-Gehalt der Kompensationsgrad der Proben, d. h. das Fermi-niveau verschiebt sich von der Valenzbandkante in Richtung Bandlückenmitte. Für diesen Fall sagen die Berechnungen der Bildungsenthalpien (ΔH_f) als Funktion des Fermi-niveaus eine Abnahme von ΔH_f für V_{Cu} voraus [36].
- Zur Erklärung der Kompensation sind den V_{Cu} -Akzeptoren donatorartige Störstellen gegenüberzustellen; als solche wirken Ga_{Cu} -Fehlbesetzungen.
- Mit zunehmender Abweichung von der idealen Zusammensetzung gewinnen neben einfachen Punktdefekten Defekt-komplexe an Bedeutung [164]. Für den Komplex $(2V_{\text{Cu}} + \text{Ga}_{\text{Cu}})$ werden nach Zunger et al. [36] besonders niedrige Bil-

dungsenthalpien von $\Delta H_f = 0.2 \text{ eV}$ erwartet. Diese Komplexbildung könnte außerdem einen Hinweis zur Erklärung der hohen strukturellen Toleranz der Chalkopyrite gegenüber Stöchiometrieabweichungen liefern.

Bei der Untersuchung der PL-Merkmale Ga-reicher Epitaxieschichten wurde ausgehend vom Spektrum einer quasi-stöchiometrischen Probe eine systematische Rotverschiebung der Linienlage der QDAP-Emissionsbande und deren Verbreiterung beobachtet (Abb. 6.23). Vom Standpunkt des Modells der Potentialfluktuationen aus betrachtet ist die energetische Situation im Fall der quasi-stöchiometrischen Schicht – mit niedrigem Dotierniveau (unterhalb der Mott-Konzentration von etwa 10^{17} cm^{-3}) und geringer Kompensation – als Referenz-Bandstruktur anzusehen (ungestörte „flache“ Bänder). Die

Veränderung des Lumineszenzverhaltens der Epitaxieschichten aufgrund der Störung der Bandstruktur durch sich kompensierende, geladene Störstellen, entwickelt sich kontinuierlich von Flachbandbedingungen ausgehend mit steigender Kompensation. Dies könnte darauf hinweisen, daß der beteiligte Donator im Fall des DA1-Übergangs der Ga_{Cu} -Defekt ist; DA1 wäre somit die Rekombination zwischen Ga_{Cu} -Donatoren und V_{Cu} -Akzeptoren.

Die Ergebnisse aus kompositionsabhängigen PL-Untersuchungen belegen erstmals die Beteiligung eines flachen kompensierenden Donators an den charakteristischen DAP-Übergängen in $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$. Seine Identifikation spielt eine Schlüsselrolle für die Möglichkeit, Einfluß auf den Kompensationsgrad in Ga-reichem $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ zu nehmen.

Zusammenfassung von Kapitel 6

- Die gezielte, reproduzierbare Einstellung der ternären Zusammensetzung von $\text{Cu}_x\text{-Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten ermöglichte zum ersten Mal die systematische Untersuchung kompositionsabhängiger PL-Merkmale.

Exzitonische Lumineszenz

- In PL-Spektren quasi-stöchiometrischer CuGaSe_2 -Einkristalle und -Epitaxieschichten konnten Beiträge gebundener (BX) und freier Exzitonen (FX) aufgelöst werden. Der BX-Komplex konnte akzeptorgebundenen Exzitonen (A^0, X) zugeordnet werden, wobei die Ionisierungsenergie des beteiligten Akzeptors zu etwa $E_A = 63 \text{ meV}$ abgeschätzt wurde. Für die Bindungsenergie des freien Exzitons in CuGaSe_2 wurde ein Wert von $E_{\text{FX}} = (13 \pm 2) \text{ meV}$ bestimmt.
- Die beobachtete Rotverschiebung der exzitonischen Lumineszenz von Epitaxieschichten gegenüber der des Einkristalls ist ein Maß für den Verspannungsgrad im System $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$.

- Für verschiedene I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter, darunter auch CuGaSe_2 , wurde über eine Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie berichtet. Die Bestimmung der energetischen Lage des freien Exzitons als Funktion der Temperatur ermöglichte eine Überprüfung dieses Phänomens für CuGaSe_2 . Es wurde keine $E_g(T)$ -Anomalie festgestellt. Vielmehr konnte die vermeintliche Anomalie dem temperaturabhängigen Verhalten der überlagerten Emissionslinien gebundener und freier Exzitonen zugeschrieben werden. Eine hohe Kristallqualität sowie eine ausreichende experimentelle Auflösung bildeten hierbei die Schlüsselvoraussetzungen für eine zuverlässige Interpretation.

Störstellenkorrelierte Lumineszenz

- Die PL-Spektren von quasi-stöchiometrischem CuGaSe_2 – unabhängig, ob Epitaxieschichten, Einkristalle oder polykristalline Dünnschichten – werden von zwei charakteristischen DAP-Übergängen dominiert, deren Intensitätsverhältnis kompositionsabhängig ist.
- In temperaturabhängigen PL-Untersuchungen wurde bei Temperaturerhöhung ein Wechsel des Rekombinationsmechanismus von DA- zu FB-Charakter beobachtet. Aus den Linienlagen der FB-Übergänge konnten Ionisierungsenergien der beteiligten Störstellen von (100 ± 10) meV und (60 ± 10) meV bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus elektrischen Transportmessungen wurden diese Störstellen Akzeptoren zugeordnet. Das Rekombinationsmodell zur Beschreibung der beobachteten PL-Merkmale von quasi-stöchiometrischem CuGaSe_2 wurde durch einen flachen kompensierenden Donator vervollständigt, der eine Aktivierungsenergie von (12 ± 5) meV besitzt.
- PL-Spektren von Ga-reichen Epitaxieschichten zeigten einzelne breite Emissionsbanden mit asymmetrischer Linienform, deren Energielage mit steigendem Ga-Gehalt der Proben eine Verschiebung zu niedrigeren Energien aufwies.
- Diese Rekombination wird als Quasi-DAP-Rekombination bezeichnet, da sie einige Merkmale zeigt, die im Rahmen der Standardtheorie für DAP-Übergänge nicht erklärt werden konnten: a) Die Energielage des Intensitätsmaximums war sehr empfindlich von der Anregungsleistungsdichte p_{exc} abhängig; bei Erhöhung von p_{exc} wurden Blauverschiebungen von bis zu 17 meV pro Dekade Δp_{exc} gemessen. b) Eine Temperaturerhöhung dagegen führte zu einer ausgeprägten Rotverschiebung der Energielage der Quasi-DAP-Emissionsbanden.
- Diese PL-Merkmale Ga-reicher Proben können im Modell der Potentialfluktuationen für hochdotierte und gleichzeitig hochkompensierte Halbleiter erklärt werden.