

**CHARAKTERISIERUNG VON HALBLEITERN FÜR  
PHOTOVOLTAISCHE ANWENDUNGEN MIT HILFE DER  
BREWSTER-WINKEL-SPEKTROSKOPIE**

von  
Diplom-Physiker  
Nikolaus Dietz  
aus Friedenfels

Vom Fachbereich 04 Physik der  
Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

Berlin 1991

D83

## ABSTRACT

Dietz, Nikolaus

### **Charakterisierung von Halbleitern für photovoltaische Anwendungen mit Hilfe der Brewster-Winkel-Spektroskopie**

Für die optische Charakterisierung von Festkörpern wird ein neues Verfahren, die Brewster-Winkel-Spektroskopie, vorgestellt. Die mathematischen Zusammenhänge für die analytische Berechnung der dielektrischen Funktion aus den Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel  $R_p|\varphi_B$  werden angegeben. Die Einflüsse von Bedeckungen oder von Oberflächenrauigkeit auf die Meßgrößen werden durch ein 3-Schichten-Modell beschrieben.

Mit dem neuen Verfahren werden die optischen Konstanten der Halbleiter GaAs, InP, CdTe und  $\text{CuInS}_2$  im Energiebereich von 0.75 eV bis 2.7 eV bestimmt. Innerhalb der Energielücken der Halbleiter werden kontaktlos bei Raumtemperatur Defektstrukturen ermittelt. Da das Verfahren die physikalischen Größen  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  durch die Messung von  $\varphi_B$  bzw.  $R_p|\varphi_B$  weitgehend unabhängig voneinander - aber simultan - bestimmt, werden die durch die Dotierung von GaAs und InP induzierten Änderungen von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  in den niederenergetischen Bandausläufern detailliert untersucht.

Zur Materialentwicklung von  $\text{CuInS}_2$  sind die Phasenbeziehungen entlang den pseudobinären Phasenschnitten  $\text{CuS}_2$ -In und  $\text{Cu-CuInS}_2$  angegeben. Bei der Züchtung von  $\text{CuInS}_2$ -Proben konnten reproduzierbare, lamellare Strukturen synthetisiert werden. Durch die Charakterisierung der hergestellten  $\text{CuInS}_2$ -Proben mittels Brewster-Winkel-Spektroskopie und Photolumineszenz werden drei neue Defektzustände 170-180 meV, 330 meV und 590meV oberhalb der Valenzbandkante identifiziert.

1.	<u>Einleitung</u>	5
2.	<u>Optische Anregungsprozesse</u>	8
2.1	Elektrodynamische Formulierung der Festkörperoptik	8
2.1.1	Dispersionsrelationen	8
2.1.2	Die Fresnelschen Gleichungen	10
2.1.3	Winkelaufgelöste Reflexionsspektroskopie	14
2.2	Quantenphysikalische Betrachtungen zu den optischen Eigenschaften von Halbleitern	19
2.2.1	Strahlungsübergänge in Halbleitern	22
3.	<u>Brewster-Winkel-Spektroskopie (BWS) als Verfahren zur Bestimmung von optischen Konstanten</u>	26
3.1	Mathematische Formulierung optischer Eigenschaften bei Reflexionsprozessen in der Nähe des Brewsterwinkels	28
3.2	Diskussion der bereits bekannten Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten mittels des Brewsterwinkels	30
3.3	Hochauflösende Bestimmung der optischen Konstanten durch Messung des Brewsterwinkels und des Reflexionsvermögens im Brewsterwinkel	38
4.	<u>Defektidentifizierung von Störstellen in Halbleitern mit Hilfe der Brewster-Winkel-Spektroskopie</u>	46
4.1	Modellhafte Beschreibung der Auswirkung von Störstellen auf die optischen Konstanten	46
4.2	Betrachtungen zur erforderlichen Nachweisempfindlichkeit bei der Defektanalyse	52
5.	<u>Versuchsordnung und Meßverfahren</u>	56
5.1	Optische Anordnung zur Brewster-Winkel-Spektroskopie	56
5.2	Meßverfahren und Versuchsdurchführung	58
5.3	Meßempfindlichkeit und Auflösungsgrenzen	63

6.	<u>Ergebnisse der Defektanalyse und Bestimmung der optischen Konstanten an ausgewählten III-V- und II-VI-Halbleitern</u>	65
6.1	Bestimmung der optischen Konstanten und Identifizierung von Defekten	65
6.1.1	Galiumarsenid (GaAs)	65
6.1.2	Indiumphosphid (InP)	70
6.1.3	Cadmiumtellurid (CdTe)	73
6.2	Zum Einfluß der Dotierung auf die optischen Eigenschaften im Bereich der Bandkante	78
6.2.1	GaAs	78
6.2.2	InP	82
6.3	Phänomenologische Betrachtungen zum Einfluß der Oberflächenrauigkeit	86
7.	<u>Einbeziehung des optischen Verfahrens in die Entwicklung neuartiger Halbleiter für die Photovoltaik: Präparation und Charakterisierung des Chalkopyrits <math>\text{CuInS}_2</math></u>	89
7.1	Festkörperchemie des Cu-In-S-Systems und Kristallzüchtung	91
7.1.1	Phasenbeziehungen im Cu-In-S-System	93
7.1.2	Kristallzucht bei erhöhtem Druck	101
7.1.3	Präparation lamellarer metastabiler Phasen von $\text{CuInS}_2$	115
7.2	Chemische und strukturelle Charakterisierung von $\text{CuInS}_2$	118
7.2.1	Naßchemische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	118
7.2.2	Strukturanalyse	123
7.2.3	Infrarotspektroskopie	130
7.3	Photolumineszenz-Untersuchungen	134

7.4	Analyse der optischen Eigenschaften mittels der Brewster-Winkel-Spektroskopie	148
7.4.1	Winkelabhängige Reflexionsmessungen in der Nähe des Brewsterwinkels	148
7.4.2	Bestimmung der optischen Konstanten	155
7.4.3	Nachweis von Defektzuständen	160
7.4.4	Einfluß von Stöchiometrieabweichungen auf das optische Verhalten	163
8.	<u>Diskussion</u>	165
8.1	Vergleich der Brewster-Winkel-Spektroskopie mit der Ellipsometrie	165
8.2	Bestimmung der optischen Konstanten und Möglichkeiten zur Defektidentifizierung mit der Brewster-Winkel-Spektroskopie	172
8.3	CuInS <sub>2</sub>	184
9.	<u>Zusammenfassung</u>	187

Anhang:

A 1:	Mathematische Grundlagen zur Berechnung der dielektrischen Funktion aus den Meßgrößen Brewsterwinkel und Reflexionsvermögen $R_p$ im Brewsterwinkel	A1
A 2:	Modellbetrachtung zur Brewster-Winkel-Spektroskopie für eine 3-Schichten-Anordnung ( Umgebung / Film / Substrat )	A11
A 3:	Zum Einfluß von Filmen auf die Meßgrößen $\varphi_B$ und $R_p$ am Beispiel der Silizium / Siliziumoxid-Grenzfläche	A13
A 4:	Parameter der Lorentzoszillatoren zum Aufbau des Modellspektrums	A20

<u>Literaturverzeichnis</u>	I - XIV
-----------------------------	---------

Danksagung

Lebenslauf

**Konstanten:**

Elementarladung	$e$	$= 1,6002 \times 10^{-19}$	[ A s ]
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0$	$= 8,8542 \times 10^{-12}$	[ A s V <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]
Magnetische Feldkonstante	$\mu_0$	$= 4 \pi \times 10^{-7}$	[ V s A <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]
Planksche Konstante	$h$	$= 6,6262 \times 10^{-34}$	[ J s ]
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$= 1,0546 \times 10^{-34}$	[ J s ]
Lichtgeschwindigkeit	$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$	$= 2,9979 \times 10^8$	[ m s <sup>-1</sup> ]

**Verwendete Bezeichnungen:**

Elektrische Feldstärke	$\vec{E}$	[ V m <sup>-1</sup> ]
Magnetisches Feld	$\vec{H}$	[ A m <sup>-1</sup> ]
Elektrische Verschiebung	$\vec{D} = \epsilon(\omega) \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$	[ A s m <sup>-2</sup> ]
Magnetische Induktion	$\vec{B} = \mu(\omega) \mu_0 \vec{H}$	[ V s m <sup>-2</sup> ]
Elektrische Polarisierung	$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon(\omega) - 1) \epsilon_0 \vec{E}$	[ A s m <sup>-2</sup> ]
Elektrische Suszeptibilität	$\chi = (\epsilon(\omega) - 1)$	
Komplexe Dielektrische Funktion	$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i \epsilon_2(\omega)$	
Komplexer Brechungsindex	$\hat{n}(\omega) = n(\omega) - i k(\omega)$	
Reeller Brechungsindex	$n(\omega)$	
Extinktionskoeffizient	$k(\omega)$	
Absorptionskoeffizient	$\alpha(\omega)$	
Reflexionskoeffizient	$r_p, r_s$	(für parallel- bzw. senkrecht polarisiertes Licht)
Reflexionsvermögen	$R_p, R_s$	(für parallel- bzw. senkrecht polarisiertes Licht)
Brewsterwinkel	$\varphi_B$	
Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel	$R_p \varphi_B, R_s \varphi_B$ bzw. $R_w \varphi_B$	

**Energie - Wellenlängenbeziehung für Licht:**

$$E[\text{eV}] = \frac{h c}{e \lambda} = 1239,838 \cdot \frac{1}{\lambda [\text{nm}]} \quad (\lambda : \text{Wellenlänge})$$

$$= 1,239838 \cdot 10^{-4} \cdot \hat{\nu} [\text{cm}^{-1}] \quad (\hat{\nu} = \frac{1}{\lambda} : \text{Wellenzahl})$$

## 1. Einleitung

Die Entwicklung neuer Materialien für optoelektronische Anwendungen, wie beispielsweise Transistoren, Dioden und Solarzellen, wird häufig durch mangelnde Möglichkeiten der Verknüpfung von Herstellungsbedingungen und elektronischen Eigenschaften erschwert. Während die Situation bei den technologisch avancierten Halbleitern Silizium, Galiumarsenid und Indiumphosphid aufgrund der geringen Eigendefektdichte kontrollierbar erscheint, treten bei der Entwicklung anderer Verbindungshalbleiter große Charakterisierungsprobleme auf. Insbesondere besteht im Bereich der photovoltaischen Sonnenenergieumwandlung durch den Bedarf an alternativen und kostengünstigen Materialien, die möglichst noch aus ungiftigen Komponenten bestehen sollten, die Notwendigkeit zur Entwicklung neuer Halbleitersysteme. Da diese Materialien ein hohes Absorptionsvermögen im Bereich des terrestrisch verfügbaren Sonnenspektrums aufweisen sollen, wird die Auswahl der in Betracht kommenden Halbleiter deutlich eingeschränkt. Halbleiter wie das Pyrit und der Chalkopyrit Kupferindiumdisulfid ( $\text{CuInS}_2$ ) besitzen viele der geforderten Eigenschaften, weisen jedoch eine große, herstellungsbedingte Eigendefektdichte auf, die eine Materialoptimierung erschwert. Daher ist es eine der wesentlichen Bemühungen, Korrelationen zwischen Herstellungsparametern und resultierenden Eigendefekten zu finden.

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit der Weiterentwicklung und Verbesserung der optoelektronischen Eigenschaften von  $\text{CuInS}_2$ . Mit einer direkten Energielücke von 1.55 eV liegt der Halbleiter für eine sogenannte Single-Junction-Anordnung im Bereich des theoretischen Maximums des Wirkungsgrades [Lof56, Lof63, Hen80]. Darüber hinaus sind die Komponenten relativ ungiftig. So wird gegenüber der bereits etablierten  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzelle [Mit88a] das Selen durch den wesentlich weniger giftigeren Schwefel ersetzt. Hinzu kommt die bessere Lage der Energielücke von  $\text{CuInS}_2$ .

Das bisher beste Ergebnis hinsichtlich des Wirkungsgrades von  $\text{CuInS}_2$  wurde in einer elektrochemischen Solarzelle mit  $\eta=9.7\%$  erreicht [Lew86a]. Interessanterweise handelte es sich hierbei nicht um ein einphasiges Material [Gos86b], und es zeigte sich, daß die Ergebnisse schwer zu reproduzieren waren [Hus91]. In anderen Labors wurden bisher maximal etwa 7% erreicht [Mit88b]. Diese Tatsachen sind überraschend, weil mit dem Selenid-Analog- $\text{CuInSe}_2$  bereits sehr früh ein Wirkungsgrad von 12% in einer Heterostruktur-

anordnung publiziert wurde [Sha75,Kaz76,Men83]. Generell beobachtet man, daß vergleichsweise gute Photospannungen mit  $\text{CuInS}_2$  erreicht werden können [Lew86b], wobei jedoch die Quantenausbeute stark reduziert ist. Dieses Verhalten deutet eher auf Rekombinationsverluste im Volumen hin, da von Oberflächenzuständen eine Beeinträchtigung der erreichbaren Photospannung erwartet wird. Da die Einstellung des Ladungsträgertyps und des Serienwiderstandes bei der Herstellung häufig problematisch ist, bestand die Notwendigkeit, ein möglichst einfaches und empfindliches Charakterisierungsverfahren - vornehmlich für Volumendefekte - zu entwickeln.

Dem in dieser Arbeit vorgestellten neuen Verfahren, der Brewster-Winkel-Spektroskopie (BWS), lag die Idee zugrunde, daß sich Halbleiter im Energiebereich unterhalb der Energielücke ähnlich einem Dielektrikum verhalten. Die bereits lange bekannte Tatsache [Bre35], daß das Reflexionsvermögen für eine parallel zur Einfallsebene polarisierte Lichtwelle bei einem charakteristischen Winkel (Brewsterwinkel) für ein Dielektrikum verschwindet, bildet die Grundlage für ein hochempfindliches Meßverfahren zum Nachweis kleiner Änderungen in den optischen Konstanten. Solche Änderungen können beispielsweise durch Eigendefektzustände innerhalb eines Dielektrikums verursacht werden. Der Einfluß von Defekten auf die dielektrische Funktion, der sich sowohl in der Polarisierbarkeit als auch im Absorptionsverhalten eines Mediums erkennen läßt, kann somit im energetischen Verlauf des Brewsterwinkels und des Reflexionsvermögens im Brewsterwinkel nachgewiesen werden [Lew91a, Lew91b]. Bereits die Messung des energetischen Verlaufs einer dieser Größen gestattet es, Aussagen über Eigendefekte des Materials zu treffen. Die in dieser Arbeit bei Raumtemperatur durchgeführten Untersuchungen schöpfen allerdings bei weitem nicht die Vielfalt der Anwendungsgebiete dieser Methode aus. Neben der Defektcharakterisierung von Halbleitern bietet sich die Methode zur Untersuchung verschiedenartiger schwach absorbierender Medien, wie etwa Absorptionszentren in Flüssigkeiten, an [Ahm89]. Ein weiteres Anwendungsgebiet, das wegen seines Umfangs in dieser Arbeit nur sehr kurz behandelt werden kann, liegt in der Untersuchung des Einflusses von Adsorbaten und Filmen auf die betrachteten optischen Größen. Untersuchungen an biologischen Systemen auf Siliziumoberflächen und deren Einfluß auf das Reflexionsvermögen nahe des Brewsterwinkels [Arw85, Arw88] weisen auf ein interessantes Anwendungsgebiet hin.

Im folgenden wird zunächst ein Überblick über die grundlegenden reflexions-spektroskopischen Beziehungen in der Festkörperoptik gegeben, woran sich

eine kurze quantenmechanische Betrachtung von Strahlungsübergängen in Halbleitern anschließt. In Kapitel 3 werden die möglichen reflexionsspektroskopischen Meßverfahren unter Verwendung des Brewsterwinkels vorgestellt. In diesem Zusammenhang ist eine analytische Lösung zur Bestimmung der optischen Konstanten aus den Meßgrößen Brewsterwinkel und Reflexionsvermögen für eine parallel zur Einfallsebene polarisierte Lichtwelle im Brewsterwinkel angegeben. Eine Diskussion des Einflusses von Defektzuständen auf die optischen Parameter eines Halbleiters erfolgt an Hand eines *Modellkristalls*<sup>1</sup> in Kapitel 4.

Nach der Darstellung der experimentellen Anordnung sowie des Meßverfahrens zur Versuchsdurchführung (Kapitel 5) werden in Kapitel 6 die Ergebnisse an Halbleitern mit vergleichsweise geringer Eigendefektdichte wie GaAs, InP und CdTe vorgestellt. Am Beispiel winkelaufgelöster Reflexionsspektren, von Änderungen im energetischen Verlauf des Brewsterwinkels sowie im energetischen Verlauf des Reflexionsvermögens im Brewsterwinkel wird der Einfluß von Dotierung und Eigendefekten auf die optischen Konstanten untersucht. Eine Anwendung des Verfahrens auf die Materialentwicklung von  $\text{CuInS}_2$  findet man in Kapitel 7, wo zunächst die Ergebnisse zum Phasendiagramm und zur Materialzüchtung dargestellt werden. Die sich daran anschließenden chemischen und strukturellen Untersuchungen werden durch infrarotspektroskopische Ergebnisse ergänzt. Darauf folgen Untersuchungen zu den Eigendefekten der hergestellten  $\text{CuInS}_2$ -Proben mittels Photolumineszenz und winkelaufgelösten Reflexionsmessungen in der Umgebung des Brewsterwinkels. Die Bestimmung der optischen Konstanten erfolgt durch die Messung des energetischen Verlaufs des Brewsterwinkels und des Reflexionsvermögens. Im letzten Kapitel werden die reflexionsspektroskopischen Meßverfahren BWS und Ellipsometrie einander gegenübergestellt und die Möglichkeiten der Defektanalyse mittels BWS diskutiert. Abschließend werden die aus der BWS und aus den Photolumineszenzuntersuchungen vorliegenden Ergebnisse an  $\text{CuInS}_2$  zusammengefaßt.

---

<sup>1</sup> *Modellkristall* bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die optischen Eigenschaften eines typischen Halbleiters mit einer direkten Energielücke durch eine vereinfachte mathematische Beschreibung approximiert werden.

## 2. Optische Anregungsprozesse

Die optischen Eigenschaften eines Festkörpers lassen sich allgemein durch die komplexe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\omega)$  beschreiben. Die Verknüpfung von  $\epsilon(\omega)$  mit den optisch zugänglichen Meßgrößen der Reflexionsspektroskopie wird im ersten Abschnitt behandelt. Dem schließt sich eine quantenphysikalische Betrachtung an, die einen Zusammenhang zwischen dem Imaginärteil der dielektrischen Konstanten  $\epsilon_2(\omega)$  und den elektronischen Anregungsprozessen in einem Halbleiter herstellt.

### 2.1 Elektrodynamische Formulierung der Festkörperoptik

#### 2.1.1 Dispersionsrelationen

Die Kenntnis der optischen Eigenschaften eines Festkörpers ist sowohl für das Verständnis der mikroskopischen (elementaren) Anregungsprozesse als auch für eventuelle Anwendungen von großer Bedeutung. Ein wesentlicher Fortschritt in der Festkörperspektroskopie wurde durch die Formulierung der Maxwell'schen<sup>1</sup> Materialgleichungen [Ma73] bewirkt, die eine Verknüpfung zwischen elektromagnetischer Welle im Außenraum und innerhalb des Festkörpers erlauben. Die Aufstellung der Maxwell'schen Materialgleichungen resultiert beispielsweise aus Betrachtungen von Induktionsvorgängen und ähnlichen Anregungsprozessen im Bereich niedriger Frequenzen.

Die in den Beziehungen

$$\vec{D}(\omega, t) = \epsilon \vec{E}(\omega, t) \text{ und } \vec{B}(\omega, t) = \mu \vec{H}(\omega, t) \quad (2.1)$$

$\omega$ : Frequenz  
 $t$ : Zeit  
 $\epsilon$ : dielektrische Funktion  
 $\mu$ : Permeabilität

implizierte Linearität gilt auch bei hochfrequenten Anregungen, wie z.B. durch sichtbares Licht, für genügend kleine Amplituden.

Eine detaillierte Beschreibung der optischen Eigenschaften eines Materials wurde erst möglich, als man dessen Leitfähigkeit in die Betrachtung mit einbezog. Diese zuerst von Drude und Sommerfeld [Som67] vorgestellte Theorie, basierend auf Gl. (2.1), erlaubt eine recht weitgehende Beschreibung, obwohl sie zunächst nur für Intrabandübergänge [Keß63] formuliert wurde. Das Verhalten elektromagnetischer Wellen in Leitern wird durch die aus den Maxwell-Gleichungen entwickelte sog. Telegraphengleichung im

<sup>1</sup> James Clerk Maxwell (1831-1879)

Rahmen der Drude-Sommerfeld-Näherung beschrieben:

$$\Delta \vec{E}(\omega, t) - \mu \sigma \dot{\vec{E}}(\omega, t) - \epsilon \mu \ddot{\vec{E}}(\omega, t) = 0 \quad (2.2)$$

$\sigma$  : elektrische Leitfähigkeit

Die Lösung der Gleichung für eine sich in z-Richtung ausbreitende ebene Welle

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 \exp \left[ i \omega t - i z \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{c^2}{v^2} - i \frac{\mu \sigma c^2}{\omega}} \right] \quad (2.3)$$

$c$  : Lichtgeschwindigkeit

$v$  : Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium

enthält einen Ausbreitungs- und einen Dämpfungsterm, wobei die Dämpfung durch die phänomenologisch eingeführte Leitfähigkeit  $\sigma$  bewirkt wird. Der Vergleich der Lösung (2.3) mit einer sich ungedämpft ausbreitenden Welle führt über die Gleichsetzung zu einer verallgemeinerten Darstellung.

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) - i k(\omega) = \sqrt{\frac{c^2}{v^2} - i \frac{\mu \sigma c^2}{\omega}} \quad (2.4)$$

$n(\omega)$  : reeller Brechungsindex

$k(\omega)$  : Extinktionskoeffizient

$\hat{n}(\omega)$  beschreibt hierbei den komplexen Brechungsindex, dessen Imaginärteil aus der Leitfähigkeit im Exponenten von Gl. (2.3) herrührt. Wie Gl. (2.2) zeigt, wird in diesem Fall auch die dielektrische Konstante

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i \epsilon_2(\omega) \quad (2.5)$$

komplex, wobei der Imaginärteil das Absorptionsverhalten beschreibt [Bor85]. Der Vergleich von Gl. (2.4) mit Gl. (2.5) erlaubt die Verknüpfung

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.6a)$$

und

$$\epsilon_2 = 2 n k. \quad (2.6b)$$

In Gleichung (2.6) sowie im folgenden wird der Einfachheit halber die Frequenzabhängigkeit nicht mehr explizit ausgedrückt.

Vielfach erweist es sich als sinnvoll, den Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex als Funktion der reellen Größen  $|\epsilon|$  und  $\epsilon_1$  darzustellen. Darüber hinaus werden im folgenden die entsprechenden Beziehungen

$$n = \sqrt{(|\epsilon| + \epsilon_1) / 2} ; \quad (2.7a)$$

$$k = \sqrt{(|\epsilon| - \epsilon_1) / 2} ; \quad (2.7b)$$

$$|\epsilon|^2 = \epsilon \epsilon^* = \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 = (n^2 + k^2)^2 \quad (2.8)$$

$\epsilon^*$ : konjugiert komplexe dielektrische Funktion  $\epsilon$

häufig verwendet.

Das Absorptionsverhalten eines Festkörpers läßt sich über die Definition des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  aus dem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex

$$\alpha = \frac{2 \omega k}{c} = \frac{4 \pi k}{\lambda}$$

bzw. über die reellen Größen  $|\epsilon|$  und  $\epsilon_1$

$$\alpha = \frac{2 \pi}{\lambda} \sqrt{(|\epsilon| - \epsilon_1) / 2} \quad (2.9)$$

beschreiben. Sein Kehrwert definiert die Eindringtiefe  $W$  der elektromagnetischen Strahlung.

Diese Beziehungen sind, wie bereits oben erwähnt, zunächst für Intra-bandübergänge aufgestellt worden. Sie lassen sich jedoch unter bestimmten Annahmen auch für den Fall von Interbandübergängen aufrecht erhalten. Die dann notwendige Verknüpfung von  $\epsilon_2$  mit den aus der Störungsrechnung hergeleiteten Übergangswahrscheinlichkeiten wird im Abschnitt 2.2.1 behandelt. Auf die optischen Eigenschaften des Elektronengases im Frequenzbereich der Volumen- und Oberflächenplasmonen wird hier wegen des fehlenden Bezuges zu den Ergebnissen der Arbeit nicht eingegangen.

### 2.1.2 Die Fresnelschen Gleichungen

Aus der Tatsache, daß zwei senkrecht zueinander polarisierte Lichtwellen nicht miteinander interferieren, konnten Fresnel<sup>1</sup> und Arago<sup>2</sup> 1816 die Annahme longitudinaler Wellen, die bis dahin als selbstverständlich galt, widerlegen. Young<sup>3</sup> schloß 1817 daraus auf die transversale Natur der Schwingungen.

Die Fresnelschen Gleichungen lassen sich bei der Betrachtung der Stetigkeitsbedingungen für elektromagnetische Wellen an einer Grenzfläche aus den Maxwell'schen Gleichungen entwickeln (siehe z.B. [Bor85]). Hierbei ist es vorteilhaft, von einer ebenen, einfallenden Welle, die sich in der (x-z)-

1 Augustin Jean Fresnel (1788 - 1827) : Ann. Chim. et Phys. (2) Bd. 1 (1816) S. 239; Œuvres Bd. I S. 89, 129.

2 Dominique Francois Arago (1786 - 1853)

3 Thomas Young (1773 - 1829)

Ebene in  $\vec{k}_i$ -Richtung mit der Geschwindigkeit  $v_1$  ausbreitet (siehe Abb. 2.1), auszugehen, wobei die elektrischen Feldvektoren in ihre beiden Komponenten parallel ( mit der Amplitude  $E_{i\parallel}$  ) und senkrecht ( mit der Amplitude  $E_{i\perp}$  ) zur Einfallsebene (x-z) zerlegt werden. Die so beschriebene einfallende Welle

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} E_{i\parallel} \cos\varphi_i \\ E_{i\perp} \\ E_{i\parallel} \sin\varphi_i \end{pmatrix} e^{i\omega \left( t - \frac{\vec{k}_i \cdot \vec{r}}{v_1} \right)} = \begin{pmatrix} E_{i\parallel} \cos\varphi_i \\ E_{i\perp} \\ E_{i\parallel} \sin\varphi_i \end{pmatrix} e^{i\omega \left( t - \frac{x \sin\varphi_i - z \cos\varphi_i}{v_1} \right)} \quad (2.10)$$

wird an einer glatten Oberfläche eines isotropen Mediums teilweise reflektiert, wobei sich die elektrischen Feldvektoren der reflektierte Teilwelle

$$\vec{E}_r(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} -E_{r\parallel} \cos\varphi_r \\ E_{r\perp} \\ E_{r\parallel} \sin\varphi_r \end{pmatrix} e^{i\omega \left( t - \frac{\vec{k}_r \cdot \vec{r}}{v_1} \right)} = \begin{pmatrix} -E_{r\parallel} \cos\varphi_r \\ E_{r\perp} \\ E_{r\parallel} \sin\varphi_r \end{pmatrix} e^{i\omega \left( t - \frac{x \sin\varphi_r + z \cos\varphi_r}{v_1} \right)} \quad (2.11)$$

ebenfalls durch die beiden Komponenten parallel ( mit der Amplitude  $E_{r\parallel}$  ) und senkrecht ( mit der Amplitude  $E_{r\perp}$  ) zur Einfallsebene darstellen lassen.  $\vec{k}_r$  beschreibt hierbei die Ausbreitungsrichtung der reflektierten Teilwelle.

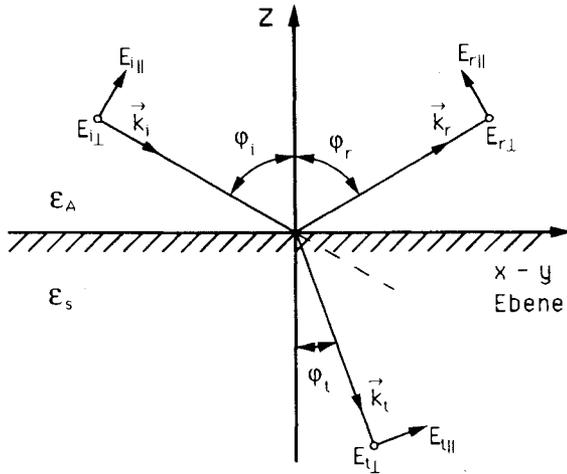


Abb. 2.1: Strahlgeometrie zur Definition der senkrechten und parallelen Reflexionsamplituden  $E_{r\perp}$  und  $E_{r\parallel}$  der unter dem Winkel  $\varphi_r$  reflektierten Welle ( $\varphi_i = \varphi_r$ ). Die dargestellten Transmissionsamplituden  $E_{t\perp}$  und  $E_{t\parallel}$  des transmittierten Teilstrahls  $E_t(\vec{r}, t)$  werden in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

Aus den Stetigkeitsbetrachtungen der parallelen und senkrechten elektrischen Feldvektoren für die einfallenden, reflektierten und transmittierten Strahlkomponenten resultieren die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten [Azz86]

$$r_p = \frac{E_{r\parallel}}{E_{i\parallel}} = \frac{\epsilon \cos\varphi - \sqrt{\epsilon - \sin^2\varphi}}{\epsilon \cos\varphi + \sqrt{\epsilon - \sin^2\varphi}} \quad (2.12)$$

und

$$r_s = \frac{E_{r\perp}}{E_{i\perp}} = \frac{\cos\varphi - \sqrt{\epsilon - \sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{\epsilon - \sin^2\varphi}} \quad (2.13)$$

für einen beliebigen Einfallswinkel  $\varphi$ , wobei der einfachste Fall, Umgebung ( $\epsilon_A = 1$ ) und Substrat ( $\epsilon = \epsilon_S$ ), angenommen wurde. Die Stetigkeitsbetrachtungen der elektrischen Feldvektoren zeigen weiterhin, daß der einfallende, der reflektierte und der transmittierte Lichtstrahl in einer Ebene liegen und die Einfallfläche aufspannen.

Für eine übersichtlichere Darstellung der mathematischen Gleichungen, die die winkelabhängigen Reflexionskoeffizienten beschreiben, werden im weiteren folgende Abkürzungen verwendet:

$$x = \cos\varphi; \quad y = \sin\varphi; \quad (2.15)$$

$$\kappa = \epsilon_1 - y^2; \quad (2.16)$$

$$\mu^2 = (\epsilon - y^2) (\epsilon^* - y^2) = |\epsilon|^2 - 2\epsilon_1 y^2 + y^4 \quad (2.17)$$

und

$$\mu = a^2 + b^2; \quad a = \sqrt{(\mu + \kappa) / 2}; \quad b = \sqrt{(\mu - \kappa) / 2}. \quad (2.18)$$

Die Abkürzungen  $\kappa$ ,  $a$ ,  $b$ , und  $\mu^2$  werden eingeführt, um die komplexen Gleichungssysteme für die im folgenden zu bestimmenden reellen Reflexionsgrößen auflösen zu können. Die Abkürzungen selbst sind mathematische Hilfsgrößen und besitzen zunächst keine physikalische Bedeutung.

Durch die gewählten Abkürzungen lassen sich die Fresnelschen Gleichungen (2.12) und (2.13) in der verkürzten Schreibweise

$$r_p = \frac{\epsilon x - \sqrt{\epsilon - y^2}}{\epsilon x + \sqrt{\epsilon - y^2}} \quad \text{und} \quad r_s = \frac{x - \sqrt{\epsilon - y^2}}{x + \sqrt{\epsilon - y^2}} \quad (2.19)$$

darstellen.

Bei der Betrachtung der Fresnelschen Gleichungen (2.19) erkennt man, daß sich für einen Einfallswinkel  $\varphi=0$  die unterschiedlichen Reflexionskoeffizienten  $r_s$  und  $r_p$  ineinander überführen lassen. Das Reflexionsvermögen bei senkrechtem Einfall

$$R_0 = r_p r_p^* \Big|_{\varphi=0} = r_s r_s^* \Big|_{\varphi=0} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2 \quad (2.20)$$

gibt somit eine einfache Beziehung zwischen den optischen Eigenschaften des Festkörpers und den optisch zugänglichen Meßgrößen an. Für ein transparentes Medium ( $\epsilon_2=0$  bzw.  $k=0$ ) läßt sich die Gleichung nach der optischen Konstante  $n$  auflösen:

$$n = \frac{(1 + \sqrt{R_0})}{(1 - \sqrt{R_0})} \quad (2.21)$$

Für ein transparentes Medium lassen sich somit die optischen Eigenschaften mit einer Reflexionsmessung bestimmen. Für den Fall, daß  $k>0$  ist, kann die Gleichung (2.20) dagegen nicht mehr explizit nach den optischen Konstanten (beispielsweise  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ ) aufgelöst werden. Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion wird neben dem Reflexionsvermögen  $R_0$  die Phase  $\delta$  (Änderung des Polarisationszustandes der reflektierten zur einfallenden Lichtwelle) als weitere Bestimmungsgröße benötigt. Diese kann bei der Kenntnis des Reflexionsverhaltens über einen großen Energiebereich mittels einer Kramers-Kronig-Analyse gewonnen werden. Die von Kramers [Kra29] und Kronig [Kro26] unabhängig voneinander aufgestellten allgemeingültigen Relationen (Kramers-Kronig-Relationen: KKR) geben einen Zusammenhang zwischen dem Real- und Imaginärteil einer komplexen Größe. Der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon$  sind danach über die Relationen [Gob80]

$$\text{Re} [\epsilon(\omega)] = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Im} [\epsilon(\omega')] \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.22)$$

und

$$\text{Im} [\epsilon(\omega)] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Re}[\epsilon(\omega')] \frac{\omega}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.23)$$

miteinander verknüpft.

Aus Gl. (2.23) läßt sich der Phasensprung der reflektierten Welle

$$\delta(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \ln |R_0(\omega')| \frac{\omega}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.24)$$

über das Reflexionsvermögen  $R_0$  der Probe im gesamten Energiebereich ausdrücken. Die reellen optischen Größen Brechungsindex und Absorptionsverhalten lassen sich so über die Meßgröße  $R_0$  und der berechneten Phasenbeziehung  $\delta$  durch

$$n(R_0, \delta) = \frac{1 - R_0}{1 - 2\sqrt{R_0} \cos \delta + R_0}$$

$$k(R_0, \delta) = \frac{2\sqrt{R_0} \cos \delta}{1 - 2\sqrt{R_0} \cos \delta + R_0} \quad (2.25)$$

ausdrücken.

Die Voraussetzung der oben beschriebenen Kramers-Kronig-Analyse ist die Kenntnis des Reflexionsvermögens im gesamten Energiebereich bzw. sind geeignete Annahmen für die notwendigen Extrapolationen in den fehlenden Energiebereichen. Die Verwendung unterschiedlicher Extrapolationen führte in der Vergangenheit zu recht unterschiedlichen Ergebnissen bei der Bestimmung der optischen Konstanten [Jun91].

Um die optischen Parameter eines absorbierenden Festkörpers unmittelbar bestimmen zu können, ist es notwendig, zwei voneinander unabhängige Meßgrößen zu ermitteln. Dies kann durch unterschiedliche optische Meßgrößen, wie z.B. winkelabhängiges Reflexionsvermögen oder Polarisationszustand des reflektierten bzw. transmittierten Lichtstrahls, erfolgen. Hierzu werden im folgenden die mathematischen Zusammenhänge der winkelabhängigen Reflexionsgrößen formuliert.

### 2.1.3 Winkel aufgelöste Reflexionsspektroskopie

Das reflektierte Licht läßt sich in eine s- und eine p-polarisierte Welle (z.B. durch Verwendung eines Analysators, senkrecht- bzw. parallel zur Einfallsebene) zerlegen. Das Reflexionsvermögen  $R_p$  ist durch das Betragsquadrat der Reflexionskoeffizienten  $r_p$

$$R_p = r_p r_p^* = \frac{\mu + |\epsilon|^2 x^2 - x(\mu + y^2) \sqrt{2(\mu + \kappa)}}{\mu + |\epsilon|^2 x^2 + x(\mu + y^2) \sqrt{2(\mu + \kappa)}} \quad (2.26)$$

definiert. Ebenso läßt sich das Reflexionsvermögen für senkrecht-polarisiertes Licht zu

$$R_s = r_s r_s^* = \frac{\mu + x^2 - x \sqrt{2(\mu + \kappa)}}{\mu + x^2 + x \sqrt{2(\mu + \kappa)}} \quad (2.27)$$

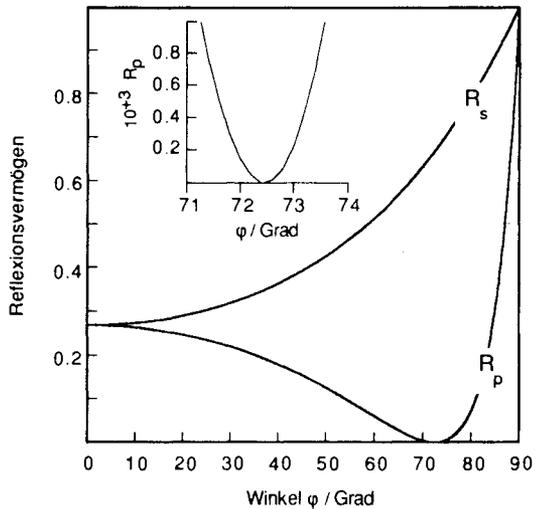
bestimmen.

Das winkelabhängige Verhalten der beiden Größen  $R_s$  und  $R_p$  ist in der Abbildung 2.2 für ein schwach absorbierendes Medium mit  $\epsilon_2 = 0.1$  dargestellt. Das Minimum von  $R_p$  ist hier deutlich ausgeprägt (siehe eingefügtes Bild in Abb. 2.2). Dieses phänomenologisch bestimmte Verhalten wurde bereits 1954 von Miller et al. [Mil54] dazu verwandt, das Reflexionsvermögen für schwach absorbierende Medien in der Umgebung des Minimums durch eine quadratische Funktion

$$R = R_0 \left[ 1 + \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right)^2 \right] \quad (2.28)$$

anzunähern [Mil54].  $R_0$  ist dabei das Minimum des Reflexionsvermögens und  $\eta$  die Änderung im Einfallswinkel gegenüber dem Winkel  $\eta_0$ .

Abb. 2.2:  
Winkelabhängiger Verlauf des Reflexionsvermögens  $R_p$  und  $R_s$ . Für das reflektierende Medium wurde  $\epsilon_1 = 10$  und  $\epsilon_2 = 0.1$  gewählt. Der parabolische Verlauf von  $R_p$  im Winkelbereich von  $71^\circ$  bis  $74^\circ$  ist deutlich zu erkennen.



Eine wichtige spektroskopische Meßgröße stellt das winkelabhängige relative Reflexionsvermögen  $R_w$  dar, welches das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten  $r_p$  zu  $r_s$  wiedergibt. Der Quotient aus Gl. (2.26) und (2.27) ergibt den Ausdruck für  $R_w$ :

$$R_w = \left( \frac{|r_p|}{|r_s|} \right)^2 = \frac{\mu + \left( \frac{y^2}{x} \right)^2 - \left( \frac{y^2}{x} \right) \sqrt{2(\mu + \kappa)}}{\mu + \left( \frac{y^2}{x} \right)^2 + \left( \frac{y^2}{x} \right) \sqrt{2(\mu + \kappa)}} \quad (2.29)$$

Es beschreibt eine Meßgröße, die häufig in der Ellipsometrie verwendet wird [Azz87a]:

$$\tan \Psi_r = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (2.30)$$

Der Polarisationszustand P der reflektierten Welle, ausgedrückt über das Reflexionsvermögen  $R_p$  und  $R_s$  [Hol67],

$$P = \frac{(R_s - R_p)}{(R_s + R_p)} \quad (2.31)$$

ist eng verknüpft mit dem relativen Reflexionsvermögen  $R_w$ . Der Polarisationszustand erreicht seinen maximalen Wert, wenn  $R_w$  minimal wird. An dieser Stelle wird auch die Differenz zwischen  $R_p$  und  $R_s$  maximal.

Die Phasenverschiebung zwischen einfallender und reflektierter Welle wird für einen beliebigen Einfallswinkel  $\varphi \in (0, \pi/4)$  durch die Gleichung [Hol67]

$$\delta = \arctan \left[ \frac{2xy^2 \sqrt{\frac{1}{2} \left( -\epsilon_1 + y^2 + \sqrt{\epsilon_2^2 + (\epsilon_1 - y^2)^2} \right)}}{y^4 - x^2 \sqrt{\epsilon_2^2 + (\epsilon_1 - y^2)^2}} \right] \quad (2.32)$$

mit  $y = \sin\varphi$ ,  $x = \cos\varphi$ ,  $\varphi \in \left( 0, \frac{\pi}{4} \right)$

beschrieben.

Die Messung der Phasenverschiebung  $\delta$  ist neben dem relativen Reflexionsvermögen  $R_w$  die zweite ellipsometrische Meßgröße zur Bestimmung der optischen Konstanten, wobei jedoch nicht direkt  $\delta$  sondern je nach Meßanordnung  $\sin\delta$  oder  $\cos\delta$  experimentell bestimmt werden. Durch die beiden ellipsometrischen Bestimmungsgrößen läßt sich die dielektrische Funktion

eines Festkörpers

$$\epsilon_1 = \sin^2 \varphi + \frac{\sin^2 \varphi \tan^2 \varphi \left[ \cos^2(2 \Psi_r) - \sin^2(2 \Psi_r) \sin^2 \delta \right]}{\left( 1 + \sin(2 \Psi_r) \cos \delta \right)^2}$$

und

$$\epsilon_2 = \frac{\sin^2 \varphi \tan^2 \varphi \sin(4 \Psi_r) \sin \delta}{\left( 1 + \sin(2 \Psi_r) \cos \delta \right)^2} \quad (2.33)$$

berechnen [Keß63].  $\varphi$  ist hierbei der Einfallswinkel des Lichtes.

Für senkrechten Lichteinfall ( $\varphi = 0$ ) vereinfacht sich die Beschreibung der Phasenverschiebung [Poh67] zu

$$\delta = \arctan \left[ \frac{\epsilon_2}{\left( 1 - \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right) \sqrt{\frac{1}{2} \left( \epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right)}} \right] \quad (2.34)$$

Bei der Bestimmung des Reflexionsvermögens bei senkrechtem Einfall  $R_0$  kann die Phasenverschiebung  $\delta$  nicht direkt ermittelt werden, so daß sie über eine Krauners-Kronig-Analyse nachträglich aus Gl. (2.24) berechnet werden muß.

Die Winkelabhängigkeit der vorgestellten reflexionsspektroskopischen Größen  $R_p$ ,  $R_s$ ,  $R_p/R_s$  sowie des Polarisationsgrades  $P$  und der Phasenverschiebung  $\delta$  sind in Abb. 2.3 dargestellt. Die optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  wurden bewußt so gewählt, daß das Minimum von  $R_p$  deutlich von dem Minimum von  $R_w$  unterschieden werden kann.

Ebenfalls ist der Winkel, bei dem der Phasenwinkel  $\delta$  gleich  $90^\circ$  ist, verschieden von dem Winkel, bei dem  $R_w$  ein Minimum besitzt. Für ein absorptionsfreies Medium ( $\epsilon_2=0$ ) sind dagegen die Bedingungen  $R_w$ =Minimum,  $R_p$ =Minimum,  $P$ =Maximum und Phasenwinkel  $\delta=90^\circ$  bei einem Winkel gleichzeitig erfüllt [Hum61].

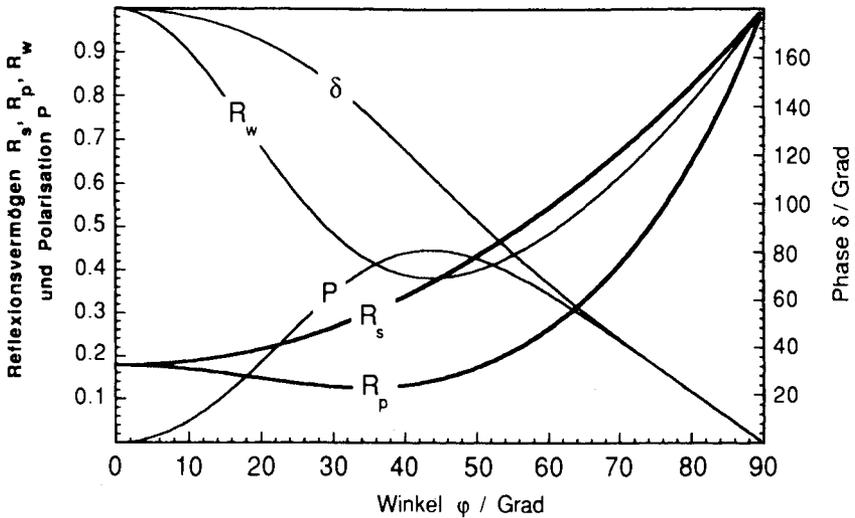


Abb. 2.3: Die Winkelabhängigkeit der charakteristischen Reflexionsgrößen  $R_p$ ,  $R_s$ ,  $R_w$ ,  $P$  und  $d$  für  $\epsilon = 0.0 - i 0.72$ .

Die oben angeführten verschiedenen Bedingungen führen zur Definition von 3 ausgezeichneten Winkeln [Hol67]:

Der Winkel, bei dem  $R_p$  ein Minimum besitzt, wird allgemein als Brewsterwinkel, pseudo-Brewsterwinkel [Azz83] oder als 1. Brewsterwinkel [Hol67, Hun85] bezeichnet.

Der Winkel, bei dem die Polarisation maximal und das relative Reflexionsvermögen  $R_w$  minimal sind, wird als 2. Brewsterwinkel definiert [Hol67, Azz83].

Der 3. Brewsterwinkel bezeichnet den Winkel, bei dem die Phasenverschiebung gleich  $90^\circ$  ist [Hol67].

Die Gleichungen (2.26), (2.27) und (2.29) für die verschiedenen Reflexionsvermögen lassen sich nach den optischen Konstanten nicht explizit auflösen. Da jede der reflexionsspektroskopischen Größen eine Funktion zweier optischer Konstanten ist, sind zwei unabhängige Messungen zur Lösung erforderlich.

Die sich aus den unterschiedlichen Reflexionsvermögen  $R_s$ ,  $R_p$  und  $R_w$  ergebenden Bestimmungsmöglichkeiten für die optischen Parameter können in zwei Klassen und 10 verschiedene Meßverfahren eingeteilt werden [Hum61, Dar84, Hun85, Pot85]. Die erste Klasse beinhaltet fünf Verfahren, die sich zu drei Methoden zusammenfassen lassen:

- (I) Durchführung je einer Reflexionsmessung für zwei unterschiedliche Einfallswinkel (für polarisiertes oder unpolarisiertes Licht);
- (II) Bestimmung des Verhältnisses  $R_p/R_s$  bei zwei verschiedenen Einfallswinkeln und
- (III) Messung des Reflexionsvermögens  $R_s$  und  $R_p$  bei einem festen Einfallswinkel.

Die zweite Klasse beinhaltet fünf Meßverfahren, deren gemeinsame Bestimmungsgröße der 1. Brewsterwinkel (auch pseudo-Brewsterwinkel) des zu untersuchenden Mediums ist. Diese Methoden werden in Kapitel 3 ausführlich behandelt.

## 2.2 Quantenphysikalische Betrachtungen zu den optischen Eigenschaften von Halbleitern

Der Aufbau des Absorptionsspektrums eines Halbleiters unterscheidet sich in vielen Punkten von dem eines Metalls. Abb. 2.4a zeigt das experimentell bestimmte Absorptionsverhalten von Gold und Abb. 2.4b das Verhalten von GaAs ( $E_g=1.44\text{eV}$ ). Eine Beschreibung des unterschiedlichen Verhaltens läßt sich über die Analyse der Bandstruktur  $E(k)$  erhalten.

Metalle sind dadurch gekennzeichnet, daß das Fermi-niveau durch ein oder mehrere Bänder hindurchgeht. Bei Gold ist dieses Verhalten an den Symmetrielinien  $\Delta$  ( $\Gamma \leftrightarrow X$ ),  $\Sigma$  ( $\Gamma \leftrightarrow K$ ) und  $\Lambda$  ( $\Gamma \leftrightarrow L$ ) zu beobachten [Mer80]. Daher ist das Absorptionsverhalten im niederenergetischen und infraroten Bereich durch Intrabandübergänge gekennzeichnet.

Eine Beschreibung Intrabandabsorption wird durch die Drudesche Theorie gut wiedergegeben [Sch54]. Dabei werden die Leitungselektronen als klassische Ladungen aufgefaßt, die in ihrer Umgebung unter dem Einfluß einer Reibungskraft beweglich sind. Die Bindungskräfte führen zu einer Resonanzfrequenz  $\omega_0$ . Die Dämpfung  $\gamma$  erfolgt durch eine der Geschwindigkeit

proportionale Reibungskraft. Die Energieabgabe erfolgt in diesem Modell dissipativ an das reibende Medium. Die Lösung der Bewegungsgleichung (harmonischer Oszillator) führt über die Maxwell'schen Gleichungen (Kap. 2.1) zur Beschreibung des komplexen Brechungsindex [Sch54,Keß63].

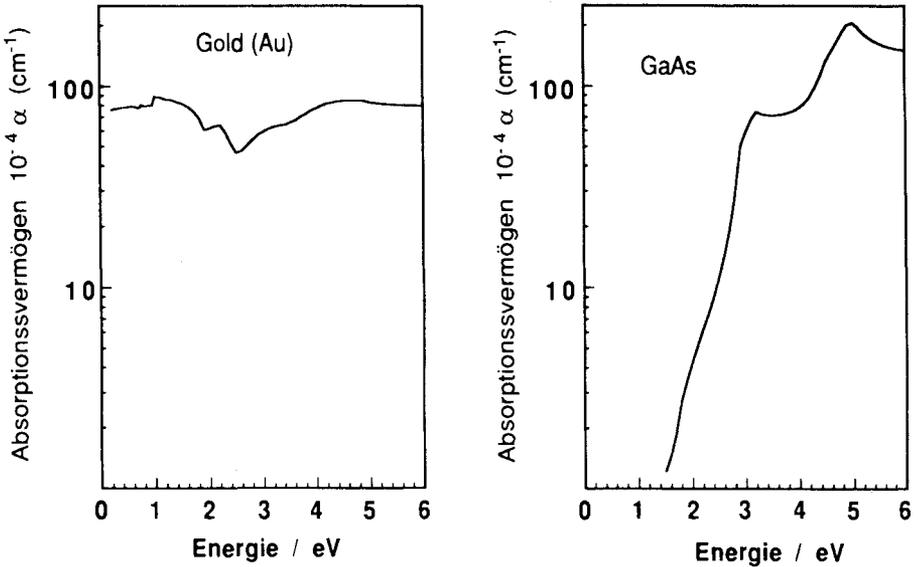


Abb. 2.4 a) Absorptionsspektrum von Gold [Lyn85].

b) typisches Absorptionsspektrum eines Halbleiter (GaAs) [Asp83].

Für einen Halbleiter tritt oberhalb einer Schwellenenergie (Bandkante) ein Gebiet hoher Absorption und starker Struktur auf (Abb. 2.4). Anders als bei Metallen liegt das Fermi-niveau bei einem Halbleiter in einer Energielücke zwischen einem vollbesetzten Valenzband (bei  $T=0$ ) und dem darüberliegenden unbesetzten Leitungsband. Am Fermi-niveau selbst existieren hier keine Zustände, so daß keine Intrabandabsorption stattfinden kann.

Für Raumtemperatur hingegen befinden sich eine bestimmte Anzahl von thermisch aktivierten Elektronen ( $N_e$ ) im Leitungsband sowie eine Anzahl von zurückbleibenden Löchern ( $N_p$ ) im Valenzband (im thermischen Gleich-

gewicht ist  $N_e = N_p = N_0$ )<sup>1</sup>. Im Vergleich zu einem Metall ist jedoch die Anzahl der freien Ladungsträger um ungefähr  $10^{+5}$  bis  $10^{+10}$  (Ladungsträger pro  $\text{cm}^3$ ) geringer, so daß für Photonenenergien kleiner als die Bandlückenenergie nur eine geringfügige Absorption auftritt.

Der starke Anstieg der Absorption für Photonenenergien größer  $E_g$  wird durch Anregung von Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband (Interbandübergänge) verursacht, was durch die klassische Dispersionstheorie eines gedämpften harmonischen Oszillators nicht beschrieben wird. In der quantenphysikalischen Beschreibung von Interbandübergängen (siehe Kap. 2.2.1) führt die Absorption eines Lichtquants zu der Anregung eines Elektrons von einem besetzten Zustand  $E_j$  im  $j$ -ten Band zu einem unbesetzten Zustand  $E_{j'}$  im  $j'$ -ten Band ( $\Delta E = |E_j - E_{j'}|$ ). Die Übergangswahrscheinlichkeit für ein Elektron ist nur dann groß, wenn  $h\nu = \Delta E$  ist. Bei energetisch lokalisierten Energieniveaus tritt eine scharfe Absorptionsstelle im Spektrum auf, deren spektraler Verlauf wieder durch einen klassischen Oszillator beschrieben werden kann, wenn die Resonanzstärke durch die sogenannte Oszillatorenstärke ersetzt wird [Køß63].

Betrachtet man die optischen Konstanten im Bereich der Fundamentalabsorption eines Halbleiters (Abb. 2.4), so erscheint zunächst eine Analogie zu dem klassischen Oszillatormodell nicht möglich. Es zeigt sich jedoch, daß zwischen dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Konstanten (DK)  $\epsilon$  über die Kramers-Kronig-Relationen (KKR) {Gl. (2.22) und (2.23)} ein physikalisch eindeutiger Zusammenhang besteht. Die KKR machen von der Tatsache Gebrauch, daß sich der spektrale Verlauf von  $\epsilon$  durch eine Überlagerung dichter Folgen von Resonanzstellen, deren Amplitudenfaktoren passend zu wählen sind (dann aber für  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  gleich sind), darstellen läßt. Den wahren Real- und Imaginärteil der DK erhält man durch Integration über alle Resonanzfrequenzen des gesamten Spektrums.

Wenn das Integral in Gl. (2.22, 2.23) durch eine endliche Summe von dicht benachbarten Lorentzoszillatoren ersetzt wird, so ergibt sich ein verallge-

---

<sup>1</sup> Die Zahl der aktivierten Elektronen bei einer Temperatur  $T$  ist dabei abhängig von der Fermieenergie  $E_F$ , der Energielücke  $E_g$  und den Bandedigenschaften ( $m_v^*$ ,  $m_c^*$ ) eines Halbleiters.  $m_v^*$  und  $m_c^*$  beschreiben hierbei die effektiven Massen bei einer parabolischen Entwicklung der Bänder (Valenz- bzw. Leitungsband) um  $k=0$ . Die Fermieenergie liegt für  $T=0$  in der Mitte der Energielücke und verschiebt bei höheren Temperaturen in Richtung derjenigen Bankante, die die kleinere effektive Masse  $m^*$  hat (siehe hierzu z.B.: W. Ludwig, "Festkörperphysik II", Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, (1970), S. 263, S. 370ff).

meineres Oszillatormodell. Mit dieser Näherung ist es möglich, quantenmechanische Absorptionvorgänge wie beispielsweise Interbandübergänge, mit Hilfe von klassischen Ersatzoszillatoren zu beschreiben, wobei die Oszillatorstärken entsprechend angepaßt werden müssen [Keß63]. Damit läßt sich die dielektrische Funktion eines Festkörpers als eine Summe von gedämpften Lorentzoszillatoren

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 - i \epsilon_2 = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{S_i}{\omega_i^2 - \omega^2 + i \omega \Gamma_i} \quad (2.35)$$

darstellen.

$S_i$ ,  $\Gamma_i$ ,  $\omega_i$  bezeichnen dabei die Oszillatorenstärke, die Dämpfungskonstante und die Resonanzfrequenz. Die Konstante  $\epsilon_\infty$  beschreibt das Dispersionsverhalten im infraroten Bereich. Mit Hilfe dieser Darstellung lassen sich durch geeignete Wahl der Parameter die optischen Spektren approximieren, wobei den einzelnen angenommenen Parametern zunächst keine direkte physikalischer Bedeutung zugeordnet werden kann.

### 2.2.1 Strahlungsübergänge in Halbleitern

Ausgangspunkt für die mikroskopische Beschreibung der Strahlungsübergängen in Halbleitern ist die Bewegung eines Elektrons in dem periodischen Potential eines Kristalls. Der Potentialterm  $V(\vec{r})$  des Hamiltonoperators

$$H_0 = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(\vec{r}) \quad (2.36)$$

$\mathbf{p}$  : Impulsoperator

ist in der Hartree-Fock-Näherung [Mad72a] das gemittelte Potential, wobei bereits Anteile der Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt sind. Die Wechselwirkung der Elektronen des Festkörpers mit einem elektromagnetischen Feld, beschrieben durch das Vektorpotential  $\vec{A}$ ,

$$\vec{A}(\vec{r}) = A_0 \vec{e} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} + \text{c.c.} \quad (2.37)$$

$\vec{e}$  : Einheitsvektor

c.c. : konjugiert komplexe Konstante

kann auf diese Weise als ein Ein-Teilchen-Problem behandelt werden. Der Hamiltonoperator, der diese Wechselwirkung beschreibt,

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{q}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 \quad (2.38a)$$

vereinfacht sich in der linearen Näherung (kleine Störung:  $\vec{A}^2 \approx 0$ ) zu:

$$H' = \frac{q}{m c} \vec{A}(\vec{r}) \cdot \mathbf{p} \quad (2.38b)$$

Die zeitabhängige Störungsrechnung 1. Ordnung (siehe hierzu z.B. [Mad72b]) ergibt die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Elektron im Zustand  $\mathbf{k}$  ( $\mathbf{k} = \vec{k}$ ) des  $j$ -ten Bandes (bei  $t=0$ ) zum Zeitpunkt  $t$  in dem anderen Zustand  $\mathbf{k}'$  ( $\mathbf{k}' = \vec{k}'$ ) im  $j'$ -ten Band befindet. Werden nur direkte Übergänge ( $\mathbf{k}=\mathbf{k}'$ ) betrachtet, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zu

$$W_{(j,j',\mathbf{k},\omega,t)} = \frac{e^2 A_0^2}{m^2 c^2} |M_{j'j}(\mathbf{k})|^2 2\pi \hbar t \delta(E_{j'}(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (2.39a)$$

mit dem Übergangselement

$$M_{j'j}(\mathbf{k}) = \langle j', \mathbf{k} | H' | j, \mathbf{k} \rangle \quad (2.39b)$$

Die Energieerhaltung während der Wechselwirkung wird durch die  $\delta$ -Funktion ausgedrückt. Die Gesamtzahl der Übergänge pro Volumen- und Zeiteinheit läßt sich durch Integration über die Brillouin-Zone<sup>1</sup>, die Division durch die Zeit  $t$  sowie die Summation über alle  $j$  (besetzten Bänder: Valenzbänder) und  $j'$  (unbesetzten Bänder: Leitungsbänder) finden.

$$W(\omega) = \sum_{jj'} \frac{1}{t} \frac{2}{(2\pi)^3} \int W_{(j,j',\mathbf{k},\omega,t)} d\tau_{\mathbf{k}} \quad (2.40)$$

$d\tau_{\mathbf{k}}$ : reziprokes Volumenelement.

Die Angabe der Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon mit der Energie  $\hbar\omega$  in einer bestimmten Zeiteinheit absorbiert wird (Gl. 2.40), ist der fundamentale Schritt, der es erlaubt, eine Beziehung zwischen der mikroskopischen Struktur der Materie und den makroskopischen optischen Parametern herzustellen. Makroskopisch ist der Energieverlust  $W_a(\omega)$  einer einfallenden, ebenen Welle pro Zeit und Volumeneinheit mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  Gl. (2.5) durch

<sup>1</sup> Die kleinste periodische Elementarzelle eines realen Gitters wird als Wigner-Seitz-Zelle bezeichnet, dessen Analogon im reziproken Gitter die Brillouin-Zone darstellt.

$$\epsilon_2 = \frac{4 \pi c^2 \hbar}{\omega^2 A_0^2} W_a(\omega) \quad (2.41)$$

gegeben [Mad72b].

Durch die beiden Gleichungen (2.40) und (2.41) läßt sich der Imaginärteil der makroskopischen dielektrischen Funktion mit den quantenphysikalischen Größen

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi^2 c^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_{jj'} \frac{2}{(2\pi)^3} \int |M_{jj'}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_j(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) - \hbar \omega) d\tau_{\mathbf{k}} \quad (2.42)$$

in Beziehung setzen.

Die Integration über die Zustandsdichte (pro Band:  $z(\mathbf{k}) d\tau_{\mathbf{k}}$ ) läßt sich in ein Integral über eine Fläche konstanter Energie (eines Bandes) umwandeln (Jacobi-Transformation)

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi^2 c^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_{jj'} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E_j - E_j = \hbar \omega} |M_{jj'}(\mathbf{k})|^2 \frac{d f}{|\text{grad}_{\mathbf{k}}(E_j(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}))|} \quad (2.43)$$

Unter der Annahme, daß sich das Matrixelement  $M_{jj'}(\mathbf{k})$  in der Umgebung der Interbandübergänge nur wenig mit  $\mathbf{k}$  ändert (und somit in erster Näherung als konstant angenommen werden kann), kann das Matrixelement vor das Integral gezogen werden. Das verbleibende Integral über die Differenz zweier Zustandsdichten wird als *kombinierte optische Zustandsdichte*  $z_{jj'}(\omega)$  bezeichnet [Bas75]. Mit dieser Näherung vereinfacht sich der Imaginärteil der dielektrischen Konstanten  $\epsilon_2(\omega)$  zu

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi^2 c^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_{jj'} |M_{jj'}(\mathbf{k})|^2 z_{jj'}(\omega) \quad (2.44)$$

Eine Betrachtung der kombinierten Zustandsdichte

$$z_{jj'}(\omega) = \int_{E_j - E_j = \hbar \omega} \frac{d f}{|\text{grad}_{\mathbf{k}}(E_j(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}))|} \quad (2.45)$$

zeigt, daß nur dann nennenswerte Strukturen in den Absorptionsspektren auftreten, falls der im Nenner auftretende Ausdruck  $\text{grad}_{\mathbf{k}}(E_j(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}))$  verschwindet.

$$\text{grad}_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) = \text{grad}_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) = 0 \quad \text{oder} \quad \text{grad}_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) = \text{grad}_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) \neq 0 \quad (2.46)$$

Die entstehenden Singularitäten (2.46) heißen "van-Hove-Singularitäten" und entsprechen den *kritischen Punkten* in der elektronischen Bandstruktur. Kritische Punkte, bei denen die Steigung der Bänder verschwindet, treten im allgemeinen nur an Punkten hoher Symmetrie in der Brillouinzone auf (z.B.  $\Gamma$ , L, X, K in Zinkblende), wohingegen kritische Punkte, bei denen die Steigung der Bänder zueinander gleich, jedoch ungleich Null ist, an beliebigen Stellen der Brillouinzone auftreten können. Aufgrund der Kristallsymmetrie treten sie jedoch häufig entlang von Symmetrielinien (beispielsweise  $\Delta$ ,  $\Sigma$ ,  $\Lambda$  in Zinkblende) auf.

Besonders wichtig sind die Übergänge zwischen dem Maximum des Valenzbandes eines Halbleiters und dem Minimum seines Leitungsbandes. Sie sind die ersten direkten Übergänge des Absorptionsspektrums und bestimmen, falls keine indirekten Übergänge auftreten, die Form der Absorptionskante.

Unter der Annahme, daß sich die Valenzband- und Leitungsbandkante um den Punkt  $\mathbf{k}$  parabolisch mit einer effektiven Masse (Effektive-Masse-Näherung) beschreiben lassen

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_{j'}(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2 m_{j'}} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2 m_j} = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2 m_{\text{komb}}} \\ &= E_g + \frac{\hbar^2 k_x^2}{m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{m_y^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{m_z^*}; \quad \text{mit } \frac{1}{m^*(x,y,z)} = \frac{1}{m_x^*(x,y,z)} + \frac{1}{m_y^*(x,y,z)} + \frac{1}{m_z^*(x,y,z)} \end{aligned} \quad (2.46)$$

erhält man die kombinierte Zustandsdichte zu [Mad72b, S. 75]

$$z_{jj'}(\omega) = \frac{4\pi}{3} (2m_{\text{komb}})^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (2.47)$$

Eine parabolischen Entwicklung der Energiebänder in der Umgebung der kritischen Punkte führt zu einer Klassifizierung nach dem Verhalten der effektiven Massen. Wegen des fehlenden Bezuges zu dieser Arbeit sei jedoch für weitergehende Betrachtungen über die Form der kritischen Punkte, deren Klassifizierung sowie eine daraus resultierende schematische Darstellung der Energiebänder auf die Arbeiten von F. Bassani et al. [Bas75] und D. W. Lynch [Lyn85] verwiesen.

### 3. Die Brewster-Winkel-Spektroskopie (BWS) als ein Verfahren zur Bestimmung von optischen Konstanten

Der "Brewsterwinkel" ist nach David Brewster [Bre35] benannt, der 1835 erstmals die Beobachtung machte, daß ein parallel zur Einfallsebene polarisierter Lichtstrahl für ein transparentes und isotropes Medium bei einem bestimmten Winkel  $\varphi_B$  kein Reflexionsvermögen aufweist. Der Winkel  $\varphi_B$  zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß der reflektierte und der transmittierte Strahl senkrecht zueinander stehen.

Der Zusammenhang des Reflexionsvermögens  $R_p$  mit den optischen Konstanten läßt sich durch Auflösen der Glg (2.12) nach dem Winkel  $\varphi$  unter den Bedingungen  $R_p = 0$  und  $\varepsilon_2=0$  (keine Absorption) angeben [Azz86]:

$$\varphi_B = \arctan(n) = \arctan \sqrt{\varepsilon_1} . \quad (3.1)$$

Für ein absorbierendes Medium ( $\varepsilon_2 \neq 0$ ) wird das Verschwinden des Reflexionsvermögens  $R_p$  nicht beobachtet. Um den Begriff "Brewsterwinkel" weiterhin aufrechtzuerhalten, wird im folgenden derjenige Winkel  $\varphi$  als Brewsterwinkel  $\varphi_B$  bezeichnet, bei dem die winkelabhängige, parallel polarisierte Reflexionskomponente  $R_p$  ein Minimum aufweist.

Aus der Tatsache, daß es mehrere ausgezeichnete Winkel - die im allgemeinen verschieden sind - gibt (siehe Kap. 2.1.3), wird in der Literatur der Brewsterwinkel für den absorptionsfreien Fall meist als "Brewsterwinkel" und im Absorptionfall als *pseudo-Brewsterwinkel* bzw. *1. Brewsterwinkel* [Hum61, Hol67, Pot85] bezeichnet. Da in dieser Arbeit nur das Minimum des Reflexionsvermögens  $R_p$  betrachtet wird, wird der Begriff Brewsterwinkel immer in dem oben angegebenen Sinne angewandt.

Von der in Kap. 2.1.3 vorgestellten Einteilung reflexionsspektroskopischer Meßmethoden in zwei Klassen soll hier die zweite Klasse, bei der der Brewsterwinkel als gemeinsame Meßgröße verwendet wird, genauer untersucht werden.

Die zweite Klasse beinhaltet fünf Meßverfahren, die in der Tabelle 3.1 zusammengefaßt sind. Vier der Methoden wurden von Humphreys-Owen 1961 [Hum61] näher untersucht, wobei für die Methoden A und C eine analytische Lösung zur Bestimmung der optischen Konstanten formuliert wurde. Die Methode D wurde von Darcie 1984 [Dar84] als ein Spezialfall der Methode E hinzugefügt. Die allgemeine analytische Formulierung zur Bestimmung der optischen Konstanten erfolgte 1989 durch Azzam und Ugbo

[Aza89a]. Für die Methode B wurde von M. Elshazly-Zaghloul et al. 1982 [Els82] ein Näherungsverfahren vorgestellt. In dieser Arbeit wird hierfür erstmals eine analytische Beschreibung der optischen Konstanten durch die Meßgrößen gegeben.

Methode	1. Meßgröße	2. Meßgröße
A	Brewsterwinkel $\varphi_B$	Reflexionsvermögen $R_s$ in $\varphi_B$
B	Brewsterwinkel $\varphi_B$	Reflexionsvermögen $R_p$ in $\varphi_B$
C	Brewsterwinkel $\varphi_B$	Reflexionsvermögen $R_p/R_s$ in $\varphi_B$
D	Brewsterwinkel $\varphi_B$	Reflexionsvermögen $R_o$ bei senkrechtem Lichteinfall
E	Brewsterwinkel $\varphi_B$	Reflexionsvermögen $R_s, R_p$ oder $R_p/R_s$ bei einem beliebigen Winkel

Tab. 3.1: Verschiedene Meßverfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten mit Hilfe des Brewsterwinkels.

Im ersten Abschnitt wird die Bedingung für den Brewsterwinkel auf ein beliebiges - auch absorbierendes - Dielektrikum verallgemeinert. Dadurch lassen sich die Meßgrößen  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_s, R_y, R_w$  allgemein als eine Funktion der optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  darstellen.

Für die physikalische Anwendung einer Methode ist es jedoch wichtig, daß sich die optischen Größen als eine Funktion der Meßgrößen darstellen lassen. Die Lösungswege sowie das entsprechende Verhalten der optischen Konstanten werden im zweiten Abschnitt zusammengefaßt.

Im dritten Abschnitt wird die Lösung  $(\epsilon_1, \epsilon_2) = f(\varphi_B, R_p)$  vorgestellt und diskutiert. Es zeigt sich, daß damit ein neues Meßverfahren zur Verfügung steht, welches eine hohe Empfindlichkeit bezüglich kleiner Änderungen in den optischen Parametern aufweist. Die Empfindlichkeit der verschiedenen Methoden wird an Hand eines Modellkristalls (siehe Kap. 2.2) untersucht.

### 3.1 Mathematische Formulierung optischer Eigenschaften bei Reflexionsprozessen in der Nähe des Brewsterwinkels

Da für ein beliebiges absorbierendes Medium die einfache Beziehung des Brewsterwinkels zu den optischen Konstanten {Gl. (3.1)} nicht mehr gilt, wird eine verallgemeinerte Formulierung des Brewsterwinkels aus dem Minimum des Reflexionsvermögens  $R_p$  gesucht. Die Herleitung dieser Beziehung wurde von Humphreys-Owen [Hum61] durchgeführt und soll im folgenden nur kurz skizziert werden.

Bei der Suche nach dem Minimum des Reflexionsvermögens  $R_p$  wird die Gleichung (2.26) in die allgemeine Form [Hum61]

$$R_p = r_p r_p^* = \frac{1 + A^2 - 2 A \cos\Phi}{1 + A^2 + 2 A \cos\Phi} \quad (3.2)$$

mit  $A = \frac{\sqrt{\mu}}{x \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}$  und  $\cos\Phi = \frac{(\mu + \gamma^2) \sqrt{\mu + \kappa}}{2 \mu \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}$

überführt (A und  $\cos\Phi$  sind hierbei mathematische Hilfsgrößen).

Wird x ( $x=\cos\Phi$ ) als unabhängige Variable angenommen, so läßt sich das Minimum von  $R_p$  über die Extremalbedingungen

$$\frac{d}{dx} R_p = 0 = \frac{d}{dx} \left( \frac{1 + A^2 - 2 A \cos\Phi}{1 + A^2 + 2 A \cos\Phi} \right) \quad (3.3)$$

oder

$$\frac{\frac{d}{dx} (1 + A^2)}{(1 + A^2)} = \frac{\frac{d}{dx} (A \cos\Phi)}{A \cos\Phi} \quad (3.4)$$

ermitteln.

Nach Ausführung der Differentiation erhält man als Extremalbedingung für den Brewsterwinkel die Größe  $\mu_B$  in der Form:

$$\mu_B = \frac{|\epsilon|^2 x_B^2 - y_B^4}{y_B^2} \quad (3.5)$$

$$x_B : \cos\varphi_B$$
$$y_B : \sin\varphi_B$$

Durch Quadrieren der Gleichung läßt sich der Ausdruck mit Gl. (2.17)

gleichsetzen und nach  $|\epsilon|$  bzw. nach  $y_B$  auslösen.

$$|\epsilon|^4 \frac{x_B^2}{y_B^2} - |\epsilon|^2 (1 + 2 x_B^2) + 2 \epsilon_1 y_B^2 = 0 \quad (3.6a)$$

bzw.

$$y_B^6 (2 |\epsilon|^2 + 2 \epsilon_1) + y_B^4 (|\epsilon|^4 - 3 |\epsilon|^2) - 2 y_B^2 |\epsilon|^4 + |\epsilon|^4 = 0 \quad (3.6b)$$

welche kubisch bezüglich  $y_B^2$  ist [Hum61].

Die Gleichung hat für  $y_B^2$  drei reelle Lösungen. Bei der Auflösung der Gleichung [Bro81, Seite 184/185] nach der gesuchten Größe  $\varphi_B$  ergibt sich genau eine reelle physikalisch sinnvolle Lösung, die den Brewsterwinkel  $\varphi_B$  als Funktion der komplexen dielektrischen Funktion  $\epsilon$  beschreibt:

$$\varphi_B = \arcsin \left[ \sqrt{\frac{-|\epsilon|^2}{3 (|\epsilon|^2 + \epsilon_1)} \left[ |\epsilon|^2 - 3 + \cos \left( \frac{\chi}{3} + \frac{4\pi}{3} \right) \sqrt{b} \right]} \right] \quad (3.7)$$

mit  $\cos \chi = \frac{|\epsilon|^4 c}{\sqrt{b^3}}$ ;  $b = |\epsilon|^4 + 6 |\epsilon|^2 + 12 \epsilon_1 + 9$

und  $c = |\epsilon|^8 + 9 |\epsilon|^6 + 27 |\epsilon|^4 + 18 |\epsilon|^4 \epsilon_1 - 27 |\epsilon|^2 + 54 |\epsilon|^2 \epsilon_1 + 54 \epsilon_1^2$

Der Brewsterwinkel und das Reflexionsvermögen  $R_p$  in  $\varphi_B$  in Abhängigkeit von der dielektrischen Funktion  $\epsilon$  sind in der Abbildung 3.1 in Form eines Nomogramms dargestellt. Mit dem gewählten Abschnitt können die optischen Konstanten der meisten Halbleiter im schwach absorbierenden Bereich beschrieben werden. Für ein gegebenes Wertepaar  $(\epsilon_1, \epsilon_2)$  lassen sich daraus die entsprechenden experimentellen Größen  $\varphi_B$  und  $R_p$  graphisch ermitteln. Im absorptionsfreien Fall ( $\epsilon_2 = 0$ ) reduziert sich das Diagramm auf die x-Achse, und die Gleichung (3.7) zur Bestimmung des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  geht in die ursprüngliche Beziehung  $\varphi_B = \arctan \sqrt{\epsilon_1}$  über. Diese Art von Nomogrammen lassen sich nun für die verschiedenen Reflexionsgrößen  $R_s$ ,  $R_w$ ,  $R_o$  erstellen und geben erste Anhaltspunkte für die Empfindlichkeit einer Methode [Hum61, Hol67]. Dies ist insbesondere für die Methode E von Interesse, da es hierfür keine allgemeine Lösung zur Darstellung der optischen Konstanten als Funktion der gemessenen Größen gibt.

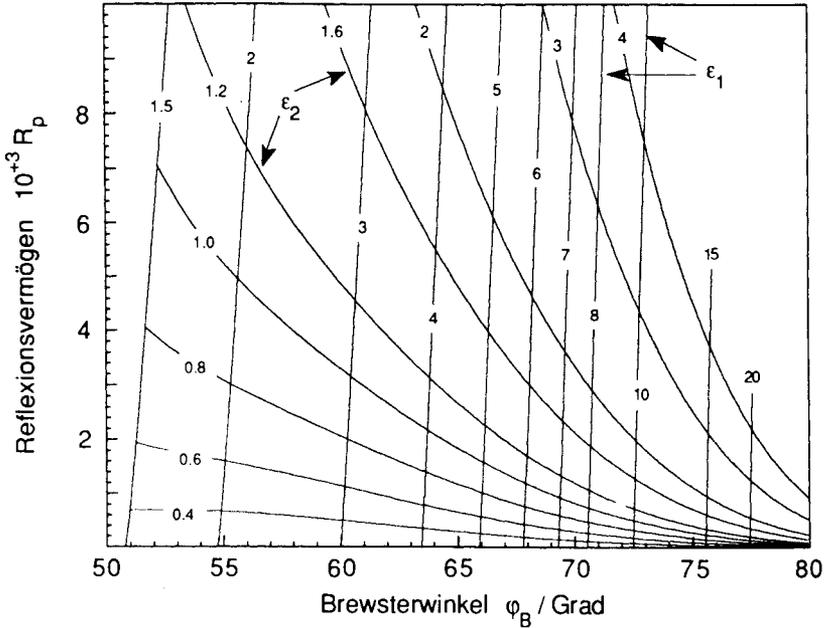


Abb. 3.1: Iso- $\epsilon_1$ - und Iso- $\epsilon_2$ -Scharen in Abhängigkeit des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  und der parallel polarisierten Reflexionskomponente  $R_p$ .

### 3.2 Diskussion der bereits bekannten Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten mittels des Brewsterwinkels

Zur Bestimmung von  $\epsilon$  mittels des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  sind drei unterschiedliche Meßverfahren bekannt. Die Unterschiede liegen in der Erfassung der zweiten Meßgröße, des Reflexionsvermögens. Die analytischen Lösungen für die Methoden A, C und D [Hum61, Dar84, Azz89] werden im folgenden kurz erläutert und ihre Lösungsgraphen dargestellt.

Die Methode A beschreibt die optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Reflexionskomponente  $R_s$  und vom Minimum des Brewsterwinkel  $\varphi_B$ . Die Gleichung (2.27) läßt sich in der symmetrischen Form  $R_s = (r \cdot s) / (r + s)$  darstellen. Die in der Gleichung auftretenden Terme  $\mu$  und  $\mu^2$  (Gl. 2.17) lassen sich durch die Brewsterbedingung (3.5) ersetzen. Das Reflexionsvermögen wird durch die Hilfsgröße  $P_p = s / r$  bezüglich  $P_p^2$  mit

$$R_p^2 = \frac{(1 - R_s)^2}{(1 + R_s)^2} \quad (3.7)$$

in die Gleichung (3.6a) integriert, wodurch man eine quadratische Gleichung für  $|\epsilon|^2$  erhält. Die Lösung  $|\epsilon|^2$  ergibt sich zu [Hum61]:

$$|\epsilon|^2 = \frac{\sin^2 \varphi_B \tan^2 \varphi_B}{2 \cdot \frac{8R_s}{(1+R_s)^2} \sin^2 \varphi_B} \cdot \left[ 3 + \frac{8 R_s \cos 2\varphi_B}{(1+R_s)^2} + \sqrt{9 \cdot \frac{4}{\sin^2 \varphi_B} + \frac{16 R_s}{\sin^2 \varphi_B (1+R_s)^2} - 32 \sin^2 \varphi_B \frac{R_s}{(1+R_s)^2}} \right] \quad (3.9)$$

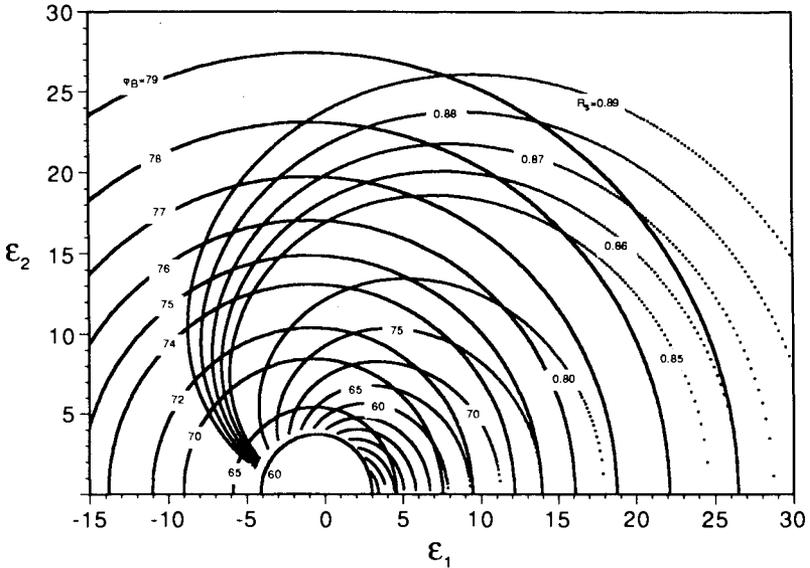
Die Lösung für den Realteil der dielektrischen Konstanten erhält man durch Umformung von (3.6a) nach  $\epsilon_1$ :

$$\epsilon_1 = |\epsilon|^2 \frac{\left( 1 + 2 \cos^2 \varphi_B - |\epsilon|^2 \cot^4 \varphi_B \right)}{2 \sin^2 \varphi_B} \quad (3.10a)$$

Der Imaginärteil  $\epsilon_2$  ist in  $|\epsilon|$  enthalten und läßt sich durch Umformung über  $\epsilon_1$  und  $|\epsilon|$  ausdrücken.

$$\epsilon_2 = \sqrt{|\epsilon|^2 - \epsilon_1^2} \quad (3.10b)$$

Die dielektrische Funktion  $\epsilon$  ist in Abhängigkeit vom Reflexionsvermögen  $R_s$  im Brewsterwinkel  $\varphi_B$  in der Abb. 3.2 dargestellt. Die halbkreisähnlichen Kurven stellen Linien konstanter Brewsterwinkel  $\varphi_B$  bei Variation von  $R_s$  dar. Die diese Kurven schneidenden Linien konstanten Reflexionsvermögens ( $R_s=0.3$  bis  $0.89$ ) zeigen, daß diese Methode eine hohe Empfindlichkeit für Materialien mit hoher Absorption und großem Brechungsindex aufweist. Das Verfahren sollte sich daher besonders gut für die Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen eignen, die im niederenergetischen Frequenzbereich (0 bis ca. 4 eV) eine hohe Absorption ( $\alpha \sim 10^{+5} \text{ cm}^{-1}$ ) besitzen.



**Abb.3.2:** Scharen von Iso- $\varphi_B$ - und Iso- $R_S$ -Linien in der  $\epsilon_1 - \epsilon_2$ -Ebene. Die senkrecht polarisierte Reflexionskomponente  $R_S$  ist von 0.3 bis 0.85 in Schritten von 0.05 und anschließend in Schritten von 0.01 dargestellt. Der Brewsterwinkel  $\varphi_B$  läuft von  $60^\circ$  bis  $79^\circ$ .

Mit der **Methode C** werden die optischen Konstanten in Abhängigkeit vom Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und vom Reflexionsverhältnis  $R_w = R_p / R_s$  im Minimum von  $R_p$  beschrieben. Der Lösungsweg erfolgt analog zur Methode A:  $R_w$  wird in der allgemeinen symmetrischen Form  $R_w = (r - s) / (r + s)$  dargestellt und die auftretenden Terme  $\mu$  und  $\mu^2$  durch die Brewsterbedingung (3.5) ersetzt. Das Reflexionsvermögen wird wieder durch die Hilfsgröße  $P_p = s / r$  bezüglich  $P_p^2$  mit

$$P_p^2 = \frac{(1 - R_w)^2}{(1 + R_w)^2} \tag{3.11}$$

in die Gleichung (3.6a) integriert, wodurch man eine Gleichung für  $|\epsilon|$  erhält, die sich quadratisch bzgl.  $|\epsilon|^2$  lösen läßt [Hum61].

$$|\epsilon|^2 = \frac{\sin^2 \varphi_B \tan^2 \varphi_B}{2 \cdot \frac{8R_w}{(1+R_w)^2} \cos^2 \varphi_B} * \left[ 2 + \tan^2 \varphi_B - \frac{8 R_w}{(1+R_w)^2} \cos 2\varphi_B + \tan^2 \varphi_B \sqrt{1 + 32 \cos^2 \varphi_B \frac{R_w}{(1+R_w)^2}} \right] \quad (3.12)$$

Die optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  lassen sich mit den Gleichungen (3.10a), (3.10b) und dem Betragsquadrat von  $\epsilon$  (3.12) berechnen.

Unabhängig von (3.11b) kann der Imaginärteil  $\epsilon_2$  mit Hilfe des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  und dem Realteil von  $\epsilon$  durch Umformung der Gleichung (3.6) durch

$$\epsilon_2 = \tan^2 \varphi_B \sqrt{\left(3 - 2 \sin^2 \varphi_B\right) + \sin^2 \varphi_B \sqrt{\sin^2 \varphi_B \left(3 - 2 \sin^2 \varphi_B\right)^2 - 2 \epsilon_1 \left(1 - \sin^2 \varphi_B\right)^2 - \epsilon_1 \left(1 - \sin^2 \varphi_B\right)^2}} \quad (3.13)$$

dargestellt werden. Die Gleichung wurde von Azzam et al. [Azz89a] hergeleitet und wird hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt. Zur Bestimmung der optischen Konstanten ist sie jedoch nicht unbedingt erforderlich, da über (3.10a) und (3.10b)  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  vollständig beschrieben werden.

Die dielektrische Funktion  $\epsilon$  als Funktion des Reflexionsvermögens  $R_w$  im Brewsterwinkel  $\varphi_B$  ist in der Abbildung 3.3 dargestellt. Der Ausschnitt wurde so gewählt, daß die optischen Konstanten der meisten Halbleiter erfaßt sind. Die halbkreisförmigen Kurven stellen Linien konstanter Brewsterwinkel  $\varphi_B$  bei Variation des Reflexionsvermögens  $R_w$  dar. Die die Halbkreise schneidenden Linien sind Konturen konstanten Reflexionsvermögens bei Variation des Brewsterwinkels  $\varphi_B$ . Bei einem kleinen Reflexionsvermögen des Materials führt eine geringfügige Änderung in  $R_w$  zu einer großen Variation des Imaginärteils der dielektrischen Funktion  $\epsilon$ . Folglich weist diese Methode für schwach absorbierende Medien eine hohe Empfindlichkeit auf.

Diese Beziehungen wurden von R. Potter [Pot64, Pot65] experimentell umgesetzt und 1966 erfolgreich zur Bestimmung der optischen Konstanten von Germanium im Energiebereich von 0.5 eV bis 3 eV angewandt [Pot66]. 1968 stellte er ein Reflektometer zur Bestimmung schwach absorbierender Medien vor [Pot68].

Die hohe Empfindlichkeit des Reflexionsverhältnisses  $R_w$  in der Nähe des Brewsterwinkels ist auch die Grundlage der Ellipsometrie, bei der  $R_w$  in der Form von  $\tan \psi_r$  (2.30) als eine der Meßgrößen verwandt wird.

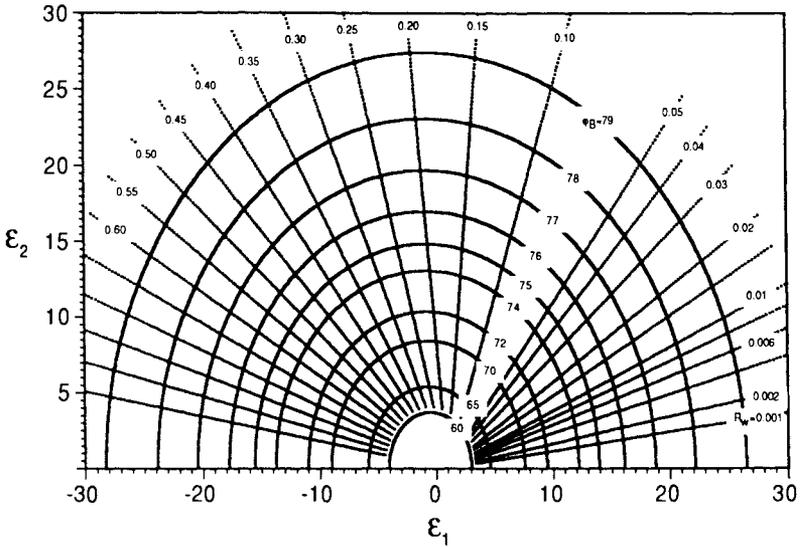


Abb. 3.3: Optische Parameter  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  in Abhängigkeit vom Brewsterwinkel  $\phi_B$  und vom Reflexionsvermögen  $R_w$  in diesem Winkel.

Daric und Whalen (D&W) [Dar84] ergänzten die Bestimmung der optischen Parameter um eine weitere Methode, die auf der Messung des Reflexionsvermögens  $R_0$  bei senkrechtem Lichteinfall und mit dem 1. Brewsterwinkel  $\phi_B$  basiert. Die Empfindlichkeit bezüglich der optischen Parameter ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Herleitung wurde von Azzam und Ugbo [Azz89a] bestätigt und in einem allgemeineren analytischen Rahmen formuliert.

Durch Umformung von Gleichung (3.6) nach  $|\epsilon|$  sowie der Einführung der Polarkoordinatendarstellung für  $\epsilon$

$$\epsilon = |\epsilon| e^{i\theta} = |\epsilon| \cos\theta - i |\epsilon| \sin\theta \quad (3.14)$$

erhält man ein kubisches Gleichungssystem bezüglich  $|\epsilon|$

$$|\epsilon|^3 (y^2 - 1)^2 + |\epsilon| (2y^6 - 3y^4) + 2y^6 \cos\theta = 0 \quad (3.15)$$

mit der Lösung

$$\epsilon_1 = 2 \tan^2 \varphi_B \cos\left(\frac{\chi}{3}\right) \cos\theta \sqrt{1 - \frac{2}{3} \sin^2 \varphi_B}$$

$$\epsilon_2 = 2 \tan^2 \varphi_B \cos\left(\frac{\chi}{3}\right) \sin\theta \sqrt{1 - \frac{2}{3} \sin^2 \varphi_B}$$

$$\text{mit } \chi = \arccos \left[ -\cos\theta \cos^2 \varphi_B \left( 1 - \frac{2}{3} \sin^2 \varphi_B \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (0 \leq \theta \leq 2\pi) \quad (3.16)$$

$\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  lassen sich somit analytisch als Funktion des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  und des Phasenwinkels  $\theta$  darstellen. Der Phasenwinkel  $\theta$  beschreibt hierbei das Verhältnis von  $\epsilon_2$  zu  $\epsilon_1$  in der komplexen  $\epsilon_2$ - $\epsilon_1$ -Ebene. Physikalisch sinnvolle Lösungen ergeben sich für einen Phasenwinkel  $\theta \in [0^\circ, 180^\circ]$ . Speziell für  $\theta = 0^\circ$  ist  $\epsilon_2=0$  und es liegt keine Absorption vor. Ist  $\theta \in [90^\circ, 180^\circ]$ , so ist  $\epsilon_1 < 0$ . Dieses hochabsorbierende Verhalten tritt beispielsweise bei Metallen im niederenergetischen Bereich (0 bis ca. 3 eV) auf. Bei Halbleitern tritt eine ähnlich hohe Absorption erst bei höheren Energien (3 bis ca. 6eV) auf.

Bei einer senkrecht einfallenden Lichtwelle ist die reflektierte Lichtintensität durch das Reflexionsvermögen  $R_0$  (2.20) definiert. Unter Verwendung der Hilfsgröße

$$F = \frac{(1 - R_0)^2}{(1 + R_0)^2} \quad (3.17)$$

ist der Phasenwinkel  $\theta$

$$\theta = 2 \arccos \left[ F/2 \left( \sqrt{|\epsilon|} + 1/\sqrt{|\epsilon|} \right) \right] \quad (3.18)$$

von dem Reflexionsvermögen  $R_0$  und der dielektrischen Funktion  $\epsilon$  abhängig. Gleichung (3.15) kann somit in ein Gleichungssystem 4. Grades bezüglich des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  und des Reflexionsvermögens  $R_0$  umformuliert werden. Hierzu wird (3.18) in (3.15) eingesetzt und der Ausdruck nach  $|\epsilon|$  aufgelöst:

$$|\epsilon|^4 (y^2 - 1)^2 + |\epsilon|^2 y^4 (F^2 y^2 + 2 y^2 - 3) + |\epsilon| 2 y^6 (F^2 - 1) + y^6 F^2 = 0 \quad (3.19)$$

Das Gleichungssystem (3.19) besitzt für ein gegebenes Wertepaar  $(\varphi_B, R_0)$  eine geschlossene Lösung. Nur die positiven reellen Wurzeln der kubischen Resolvente (siehe [Bro81, S. 185]) liefern eine physikalisch sinnvolle Lösung. Somit ist eine analytische Darstellung der optischen Parameter  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  möglich. Ist ein Wert für  $|\epsilon| = f(\varphi_B, R_0)$  gegeben, so lassen sich daraus  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  mittels der Gleichungen

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \frac{1}{2} (|\epsilon| + 1)^2 F^2 - |\epsilon| \\ \epsilon_2 &= \sqrt{|\epsilon|^2 - \epsilon_1^2}\end{aligned}\tag{3.20}$$

bestimmen.

Die dielektrische Funktion  $\epsilon$  ist in Abhängigkeit von dem Reflexionsvermögen  $R_0$  und dem Brewsterwinkel  $\varphi_B$  in der Abbildung 3.4 dargestellt. Die halb-kreisförmigen Kurven stellen Linien konstanter Brewsterwinkel  $\varphi_B$  bei Variation des Reflexionsvermögens  $R_0$  dar. Die die Halbkreise schneidenden Linien sind Konturen konstanten Reflexionsvermögens bei Variation des Brewsterwinkels  $\varphi_B$ .

Das Reflexionsvermögen  $R_0$  der meisten Halbleiter liegt im Bereich von 30 % bis 60 % und kann somit gut aufgelöst werden. Für ein kleineres Reflexionsvermögen ändert sich hingegen  $R_0$  nur sehr gering bei einer Variation in den optischen Konstanten. Bei Metallen mit einem sehr hohen Reflexionsvermögen (typischerweise zwischen 90 % und 99%) nimmt die Empfindlichkeit in  $R_0$  bei einer Variation in den optischen Konstanten ebenfalls ab. Eine mögliche Anwendung mit hoher Empfindlichkeit ist deshalb nur für Materialien mit einem Reflexionsvermögen zwischen 30 % und etwa 70% gegeben. Darcie et al. [Dar84] konnten zeigen, daß das Verfahren für viele III-V-Halbleiter eine gute Empfindlichkeit für Änderungen des Brechungsindex und des Absorptionsverhaltens besitzt.

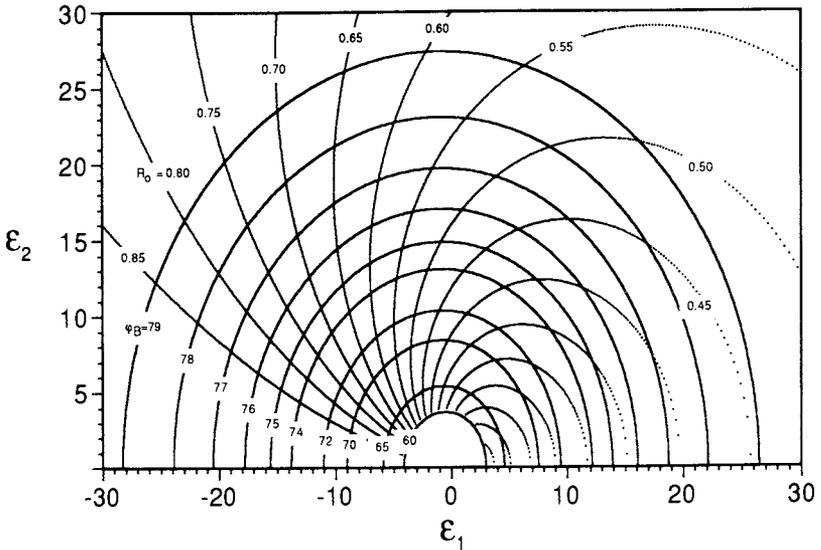


Abb. 34: Iso- $\varphi_B$  und Iso- $R_0$  -Diagramm in der  $\epsilon_1$  -  $\epsilon_2$  Ebene. Das Reflexionsvermögen  $R_0$  ist von 0.1 bis 0.85 in Schritten von 0.05 dargestellt. Der Brewsterwinkel  $\varphi_B$  variiert zwischen  $60^\circ$  und  $79^\circ$ .

Keines der drei vorgestellten Verfahren hat sich bis heute als Meßverfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten etabliert. Ein Grund hierfür liegt möglicherweise in dem hohen experimentellen Aufwand zur Ermittlung der Meßgrößen. Es sind jeweils zwei voneinander unabhängige Messungen zur Bestimmung der Meßgrößen erforderlich, die jede für sich mit einer Meßunsicherheit behaftet ist. Bei dem bereits bewährten Verfahren *Ellipsometrie* lassen sich beide Meßgrößen in einem "Meßzyklus" (z.B. rotierender Analysator) ermitteln, so daß für jede untersuchte Wellenlänge die optischen Konstanten sofort bestimmen werden können. Da in der Ellipsometrie das Reflexionsvermögen  $R_w$  als eine Meßgröße verwandt wird, besitzt sie eine ähnlich hohe Empfindlichkeit im Absorptionsverhalten wie die Methode C. Die unterschiedlichen Empfindlichkeiten<sup>1</sup> der Meßgrößen Phase (Ellipsometrie) oder Brewsterwinkel (Methode C) kommen dabei nicht zum tragen.

1) Der Brewsterwinkel ist im schwachabsorbierenden Bereich durch die Volumeneigenschaften eines Festkörpers bestimmt. Der Einfluß einer geringen Bedeckung ist dabei sehr klein (siehe Anhang). Die Phase hingegen wird sehr stark durch Adsorbatbedeckungen auf der Oberfläche beeinflusst. Diese Tatsache wird z.B. zur Untersuchung von Filmbedeckungen kleiner als eine Monolage ausgenutzt.

Für die Methode B, bei der - wie in der Ellipsometrie - beide Meßgrößen in einem "Meßzyklus" bestimmt werden können, lag keine analytische Gleichung zur Bestimmung der optischen Konstanten aus den Meßgrößen vor. Die Lösung hierfür wird im nächsten Abschnitt vorgestellt. Die hohe Empfindlichkeit der Methode B gegenüber Änderungen der optischen Konstanten im schwach absorbierenden Bereich wurde bereits von Humphreys-Owen [Hum61] erwähnt.

### 3.3 Hochauflösende Bestimmung der optischen Konstanten durch Messung des Brewsterwinkels und des Reflexionsvermögens im Brewsterwinkel

Zur Beschreibung der optischen Konstanten in Abhängigkeit von den Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_p$  wird  $R_p$  (2.26) in der allgemeinen symmetrischen Form  $R_p = (r - s) / (r + s)$  dargestellt. Die auftretenden Terme  $\mu$  und  $\mu^2$  werden durch die Brewsterbedingung (3.5) ersetzt. Das Reflexionsvermögen  $R_p$  wird mittels der Hilfsgröße  $L_p$

$$L_p^2 = \left( \frac{1 - R_p}{1 + R_p} \right)^2 \quad (3.21)$$

ausgedrückt und in die Gleichung (3.6a) eingesetzt. Die Auflösung der Gleichung liefert ein Gleichungssystem achten Grades bezüglich  $|\epsilon|$  :

$$\begin{aligned} |\epsilon|^8 - |\epsilon|^6 \frac{y^4}{x^4} (4x^2 + 1) + |\epsilon|^4 \frac{y^6}{x^6} \left( 4y^2 x^2 + L_p^2 (1 + y^2)^2 \right) \\ - |\epsilon|^2 \frac{2y^{10}}{x^8} (1 + y^2) L_p^2 + \frac{y^{14}}{x^{10}} L_p^2 = 0 \end{aligned} \quad (3.22)$$

$y = \sin\varphi_B; x = \cos\varphi_B$

Durch die Substitution

$$b = |\epsilon|^2 - \frac{y^4}{4x^4} (4x^2 + 1) \quad (3.23)$$

kann (3.22) in die reduzierte Form

$$b^4 + u b^2 + v b + w = 0 \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } u &= \frac{y^6}{x} \left( 4y^2x^2 + L_P^2(1+y^2)^2 \right) - \frac{3y^8}{8x^8} (4x^2+1)^2; \\ v &= \frac{-2y^{10}}{x^8} (1+y^2) L_P^2 - \frac{y^{12}}{8x^{12}} (4x^2+1)^3 \\ &\quad + \frac{y^{10}}{2x^{10}} (4x^2+1) \cdot \left( 4y^2x^2 + L_P^2(1+y^2)^2 \right); \\ w &= \frac{y^{14}}{x^{10}} L_P^2 + \frac{3y^{16}}{256x^{16}} (4x^2+1)^4 + \frac{y^{14}}{16x^{14}} (4x^2+1)^2 \left( 4y^2x^2 + L_P^2(1+y^2)^2 \right) \\ &\quad - \frac{L_P^2 y^{14}}{2x^{12}} (4x^2+1) \cdot (1+y^2); \end{aligned}$$

$y = \sin\varphi_B; x = \cos\varphi_B$

überführt werden.

Die Lösung der kubischen Resolvente

$$z^3 + 2u z^2 + (u^2 - 4w) z - v^2 = 0 \tag{3.25}$$

bestimmt in Abhängigkeit von den Hilfsgrößen q, p, D und R

$$\begin{aligned} q &= \frac{16u^3}{27} - \frac{2u}{3} (u^2 - 4w) - v^2; & p &= (u^2 - 4w) - \frac{4}{3} u^2; \\ \text{Determinante } D &= \left( \frac{p}{3} \right)^3 + \left( \frac{q}{2} \right)^2 & \text{und } R &= \text{sgn}(q) * \sqrt{\frac{|p|}{3}} \end{aligned} \tag{3.26}$$

das Lösungsverhalten von (3.22) { sgn(q) bestimmt das Vorzeichen von q }.

Eine Analyse der verschiedenen Lösungsgraphen zeigt, daß nur die positiven Wurzeln der kubischen Resolventen ein physikalisch sinnvolles Ergebnis liefern. Da die Lösungen der kubischen Resolventen für  $\epsilon_1 < \epsilon_2$  komplex werden, muß folgende Fallunterscheidung getroffen werden.

Bei schwach absorbierenden Medien ( $\epsilon_1 > \epsilon_2$ ) sind alle drei Lösungen  $z_1, z_2$  und  $z_3$  der kubischen Resolvente reell und positiv. Die Determinante D und p sind negativ. Die Lösung von  $|\epsilon|$  für  $\epsilon_1 > \epsilon_2$  lautet dann:

$$|\epsilon| = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{z_1} + \sqrt{z_2} + \sqrt{z_3} \right) + \frac{y^4}{4x^4} (4x^2+1)} \tag{3.27}$$

mit

$$z_1 = -2 R \cos\left(\frac{\chi}{3}\right) - \frac{2 u}{3}; \quad z_2 = -2 R \cos\left(\frac{\chi + 2 \pi}{3}\right) - \frac{2 u}{3};$$

$$z_3 = -2 R \cos\left(\frac{\chi + 4 \pi}{3}\right) - \frac{2 u}{3}; \quad \text{mit } \chi = \arccos\left(\frac{q}{2 R^3}\right) \quad (3.28)$$

D < 0 und p < 0 oder für  $\epsilon_1 > \epsilon_2$ .

Für  $\epsilon_1 < \epsilon_2$  werden  $z_2$  und  $z_3$  komplex, und es ergeben sich zwei verschiedene Lösungen. Die dritte Lösung  $z_3$  der kubischen Resolvente ist dann die zu  $z_2$  konjugiert komplexe Größe ( $z_2 = z_3^*$ ). Somit ist die allgemeine Lösung von  $|\epsilon|$  für  $\epsilon_1 < \epsilon_2$

$$|\epsilon| = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{z_1} + \sqrt{2 \operatorname{Re}(z_2)} + 2 \sqrt{z_2 z_2^*} \right) + \frac{y^4}{4 x^4} (4 x^2 + 1)} \quad (3.29)$$

Abhängig von dem Vorzeichen der Determinate D und p wird zwischen den beiden Lösungswegen

$$z_1 = -2 R \cosh\left(\frac{\chi}{3}\right) - \frac{2 u}{3}; \quad \text{mit } \chi = \operatorname{arccosh}\left(\frac{q}{2 R^3}\right)$$

$$z_2 = R \cosh\left(\frac{\chi}{3}\right) - \frac{2 u}{3} - i \left( \sqrt{3} \cdot R \cdot \sinh\left(\frac{\chi}{3}\right) \right); \quad \text{und } z_3 = z_2^*$$

für D > 0 und p < 0 (3.30)

und

$$z_1 = -2 R \sinh\left(\frac{\chi}{3}\right) - \frac{2 u}{3}; \quad \text{mit } \chi = \operatorname{arsinh}\left(\frac{q}{2 R^3}\right)$$

$$z_2 = R \sinh\left(\frac{\chi}{3}\right) - \frac{2 u}{3} + i \left( \sqrt{3} R \cosh\left(\frac{\chi}{3}\right) \right); \quad \text{und } z_3 = z_2^*$$

für p > 0 (3.31)

unterschieden.

Aus der Kenntnis von  $|\epsilon|$  lassen sich nun der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Konstanten über die Gleichungen (3.10a) und (3.10b) ermitteln. Die gesamte Lösung ist in der Abbildung 3.5 in einem Nomogramm für einen Teilbereich dargestellt, womit sich das optische Verhalten der meisten Halb-

leiter und Metalle beschreiben läßt. Die halbkreisförmigen Kurven stellen Linien konstanter Brewsterwinkel  $\varphi_B$  bei Variation von  $R_p$  dar. Die die Halbkreise schneidenden Linien sind Konturen konstanten Reflexionsvermögens  $R_p$  bei Veränderung des Brewsterwinkels  $\varphi_B$ . An Hand eines gegebenen Wertepaares  $(\varphi_B, R_p)$  können hieraus die optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  ermittelt werden.

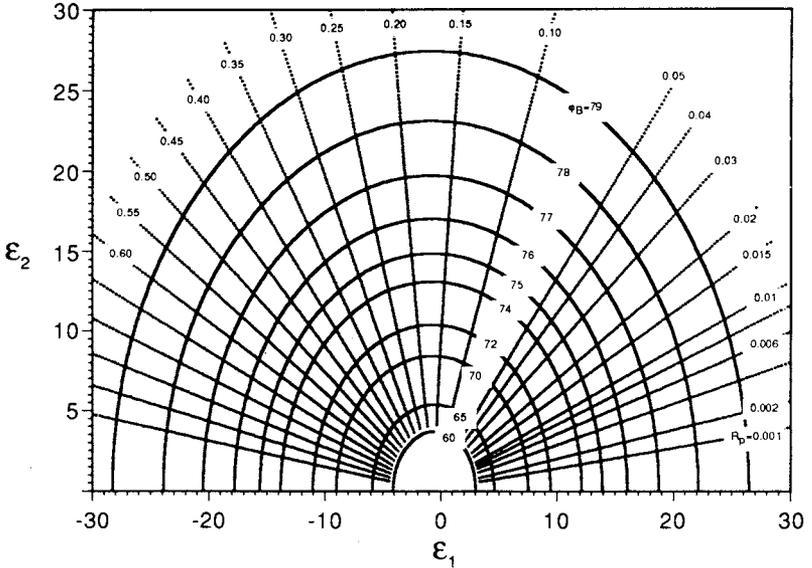


Abb. 3.5: Familien von Iso- $\varphi_B$  und Iso- $R_p$ -Linien in der  $\epsilon_1$ - $\epsilon_2$ -Ebene. Die parallel polarisierte Reflexionskomponente  $R_p$  ist von 0.05 bis 0.85 in Schritten von 0.05 dargestellt. Für  $R_p$  kleiner 0.1 wurden Schrittweiten von 0.001 und 0.002 gewählt. Der Brewsterwinkel  $\varphi_B$  variiert im Bereich von  $60^\circ$  bis  $79^\circ$ .

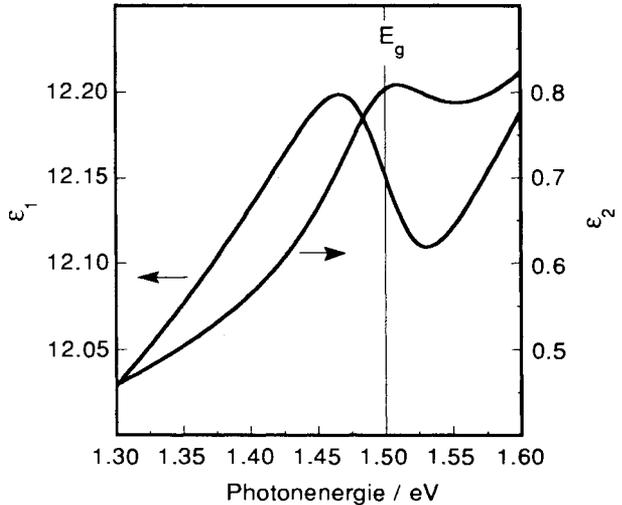
Ein Vergleich zu den im Abschnitt 3.2 vorgestellten Verfahren zeigt, daß dieses Nomogramm sehr große Ähnlichkeit mit dem der Methode C (Abb. 3.3) aufweist. Dies ist durchaus verständlich, da  $R_w$  ( $R_w = R_p / R_s$ ) bei schwach absorbierenden Medien in der Nähe des Brewsterwinkels durch den Verlauf von  $R_p$  bestimmt wird ( $R_s$  kann in der Umgebung des Brewsterwinkels in erster Näherung als konstant angesehen werden).

Die Empfindlichkeit der einzelnen Methoden auf eine Änderung in den optischen Parametern kann an Hand eines simulierten optischen Spektrums,

aufgebaut aus Lorentzoszillatoren (siehe Kap. 2.2), gezeigt werden. Die Oszillatoren sind so gewählt, daß die optischen Konstanten eines typischen Halbleiters mit einer Energielücke von 1.5 eV wiedergegeben werden. Zur Darstellung des energetischen Verlaufs der Bandkante (Abb. 3.6) wurde nur ein starker Oszillator verwendet, wodurch der tatsächliche Verlauf bei einem direkten Halbleiters jedoch nur schlecht wiedergegeben wird (siehe Kap. 4).

Abb. 3.6

Energetischer Verlauf der optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  aufgebaut aus einer Summe von Lorentzoszillatoren.



Für den gegebenen dispersiven Verlauf der optischen Konstanten wurde mit (3.7) der Verlauf des Brewsterwinkels bestimmt. Der energetische Verlauf des Reflexionsvermögens  $R_s|\phi_B$ ,  $R_p|\phi_B$ ,  $R_w|\phi_B$  und  $R_0$  läßt sich über die winkelabhängigen Gleichungen (2.27), (2.26), (2.29) und (2.20) für die optischen Konstanten ermitteln. Die unterschiedlichen Größen sind in der Abbildung 3.7 dargestellt. Die eingezeichnete Linie bei 1.50 eV stellt die angenommene Bandkante dar.

Das Reflexionsvermögen  $R_s$  (senkrecht polarisiertes Licht) im Brewsterwinkel  $\phi_B$  variiert unter dem Einfluß der Bandkante um ca. 0.15%. Ein ähnliches Verhalten ist für das Reflexionsvermögen  $R_0$  (senkrechter Lichteinfall) zu beobachten, das in der Umgebung der Bandkante zwischen 30.7 % und 30.85 % variiert. Der dispersive Verlauf dieser beiden Größen  $R_s$  und  $R_0$  stimmt gut mit dem Verlauf des Brewsterwinkels überein.

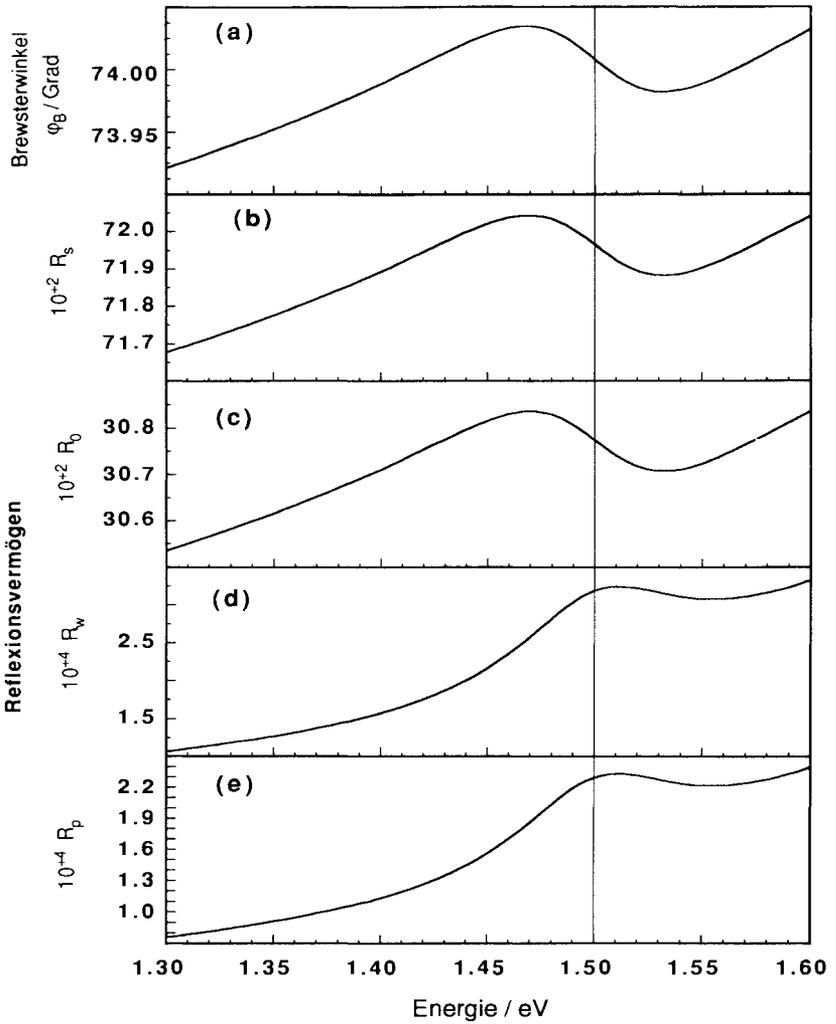


Abb. 3.7: Dispersiver Verlauf der berechneten reflexionsspektroskopischen Meßgrößen: (a): Variation des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  um die angenommene Bandkante  $E_g=1,5$  eV. (b),(c),(d),(e): Variation der verschiedenen spektroskopischen Meßgrößen des Reflexionsvermögens. (Erklärung siehe Text)

In allen drei Fällen tritt das Maximum im energetischen Verlauf auf der niederenergetischen Seite der Bandkante auf. Die Lage der Bandkante fällt mit dem höherenergetischen Wendepunkt des Maximums zusammen (siehe auch Kap. 4.2). Weitaus größere Änderungen ergeben sich für  $R_p$  und  $R_w$  im Brewsterwinkel. Die relativen Änderungen - durch den Einfluß der Bandkante - um den Faktor 2 ist für die beiden Meßgrößen etwa gleich. Die absoluten Reflexionswerte sind für  $R_p$  jedoch bedingt durch die Division durch  $R_s$  ( $R_s < 1$ ) etwas geringer als für  $R_w$ . Das auftretende Maximum im energetischen Verlauf der beiden Größen  $R_p$  und  $R_w$  stimmt mit dem angenommenen Bandoszillator bei 1.5 eV überein.

Wie aus Abb. 3.7 am Beispiel des Bandkantenverlaufs erkennbar wird, stimmen die Maxima der experimentell bestimmten Strukturen für  $R_0$ ,  $R_s$  und  $\varphi_B$  nicht mit der energetischen Lage eines vorgegebenen Absorptionszentrums überein. Diese Tatsache ist insbesondere wichtig für die Zuordnung von Interbandübergängen zu den Strukturen gemessener Reflexionsspektren. Entsprechend der Oszillatorstärke ist das gemessene Maximum im Reflexionsspektrum zu kleineren Energien hin verschoben. An dem in der Abb. 3.7 dargestellten Beispiel ist die Differenz von ungefähr 30 meV zwischen dem Maximum in  $R_0$  (Abb. 3.7c) und der tatsächlichen Lage des Bandkantenoszillators zu entnehmen. Bei Absorptionszentren mit höherer Oszillatorstärke, wie beispielsweise den Interbandübergängen  $E_1$  und  $E_2$  in GaAs, InP oder CdTe, können solche Unterschiede wesentlich deutlicher sein. Diese Beobachtung kann durch den unterschiedlich starken Einfluß des Real- und des Imaginärteils der dielektrischen Funktion auf die Meßgrößen erklärt werden.

Die Resonanzstelle eines Interbandüberganges wird durch das Maximum in  $\epsilon_2$  beschrieben, während im energetischen Verlauf von  $\epsilon_1$  diese Lage an dem höherliegenden Wendepunkt der auftretenden Struktur zu erkennen ist. Die Meßgrößen geben das Verhalten von  $\epsilon_1$  ( $\varphi_B$ ),  $\epsilon_2$  ( $R_w|\varphi_B$ ,  $R_p|\varphi_B$ ) oder eine Überlagerung von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  ( $R_0$ ) wieder. Zur eindeutigen Identifizierung der energetischen Lagen von Übergängen können deshalb nur die Maxima in den  $\epsilon_2$ -Spektren verwendet werden.

Durch die großen relativen Änderungen in den Meßgrößen  $R_p$  und  $R_w$  scheinen beide Verfahren (Methode B und C) gut geeignet zu sein, Änderungen der optischen Konstanten in schwach absorbierenden Medien nachzuweisen. Wie bereits im Kap. 3.1 erwähnt, wurde die Einsatzmöglichkeit der Methode C zur Untersuchung von schwach absorbierenden Medien von R. Potter aufgezeigt [Pot64, Pot65, Pot68] und am Beispiel von Germanium demonstriert [Pot66].

Die Anwendungsmöglichkeiten, die sich aus der Methode B ergeben, sind Ziel dieser Arbeit. Insbesondere liegt es nahe, die hohe Nachweisempfindlichkeit im und in der Umgebung des Brewsterwinkels zu nutzen, um kleine Änderungen in den optischen Parametern nachzuweisen. Solche Änderungen werden zum Beispiel durch Gitterversetzungen oder geringfügige Verunreinigungen des Halbleiters durch Fremdatome bzw. Dotierung verursacht. Die Grenzen und Möglichkeiten des Verfahrens werden im nächsten Kapitel beschrieben. Nicht zuletzt sei nochmals darauf hingewiesen, daß sich dieses Verfahren gegenüber den anderen Meßmethoden dadurch auszeichnet, daß die Bestimmung des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  und die Messung von  $R_p$  in  $\varphi_B$  in einem *Meßzyklus* erfolgen kann. Weiterhin kann durch die Berücksichtigung des Reflexionsvermögens in der Umgebung des Brewsterwinkels die Empfindlichkeit des Verfahrens weiter erhöht werden (siehe hierzu Kap.5.2-3).

Werden nur qualitative Aussagen über den energetischen Verlauf der optischen Konstanten benötigt, so reichen bereits winkelaufgelöste Reflexionsmessungen in der Umgebung des Brewsterwinkels aus. Reflexionsmessungen im Bereich des Brewsterwinkels an beschichteten Si-Oberflächen - beispielsweise zur Beobachtung biologischer Reaktionen - wurden in der Literatur bereits beschrieben [Arw85, Arw88].

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der oben vorgestellten Methode liegt in der Identifizierung von Absorptionszentren in schwach absorbierenden Flüssigkeiten. Hierzu wurden bereits experimentelle Untersuchungen an Rhodamine B in einer Ethanollösung vorgestellt [Ahm89].

## 4. Defektidentifizierung von Störstellen in Halbleitern durch Brewster-Winkel-Spektroskopie

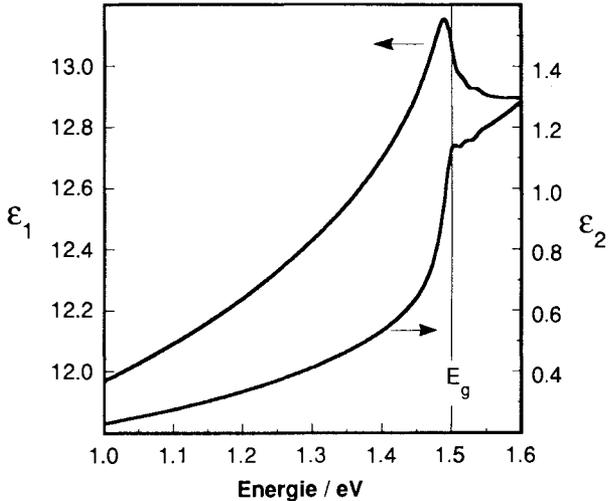
### 4.1 Modellhafte Beschreibung der Auswirkungen von Störstellen auf die optischen Konstanten

Optische Übergänge von einem Defektzentrum sind bestimmt durch die Grundzustands- und Austauschenergie des Defektes, seiner Oszillatorstärke  $s_i$  sowie durch den Einfluß des umgebenden Gitters [Böe90]. Hieraus resultiert für das jeweilige Defektzentrum ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Arten von Defekten ist über die Bestimmung der energetischen Position einer spezifischen Absorptionslinie möglich.

Allgemein wird in der Literatur zwischen flachen und tiefen Störstellen unterschieden. Zu den flachen Störstellen gehören beispielsweise die Punktdefekte (Verunreinigungen), die meist ein wasserstoffähnliches Absorptionsverhalten aufweisen. Tiefe Störstellen, deren Energie meist näher in der Mitte der Energielücke liegt, erfordern für die Beschreibung der Bindungsenergie eine detaillierte quantenphysikalische Analyse, deren Ergebnisse sich kaum verallgemeinern oder vereinfachen lassen [Böe90]. Eine Übersicht der unterschiedlichen Modelle zur Beschreibung von Defektzuständen in Halbleitern ist in [Böe90] zu finden.

Für eine vereinfachte Beschreibung von Defektzuständen in Halbleitern werden hier zwei Näherungen gemacht. Die erste Näherung beruht auf der Annahme, daß sich der Verlauf der optischen Konstanten durch eine Summe von verallgemeinerten Lorentzoszillatoren, wie sie in Kap. 2.2 (Gl. 2.35) formuliert wurden, darstellen läßt. Das optische Verhalten im Bereich der Bandkante eines direkten Halbleiters wird durch energetisch dicht aneinander liegende Hilfsoszillatoren mit kleinen Halbwertsbreiten und geeigneten Oszillatorstärken  $s_i$  beschrieben (siehe Anhang; Tab. A2). Die auf diese Weise dargestellte dielektrischen Funktion eines hypothetischen Halbleiters wird im weiteren als Modellspektrum bezeichnet. Die für den Aufbau des Modellspektrums verwendeten Parameter Oszillatorstärke  $s_i$ , Dämpfungskonstante  $\Gamma_i$ , Resonanzfrequenz  $\omega_i$  und der optischen Dielektrizitätskonstanten im Infraroten  $\epsilon_\infty$  (Gl. 2.35) wurden so gewählt, daß das Modellspektrum die Eigenschaften eines realen Halbleiters mit einer direkten Bandkante von  $E_g=1.50\text{eV}$  gut wiedergibt. Abbildung 4.1 zeigt den dispersiven Verlauf des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion des so aufgebauten Modellspektrums.

Abb. 4.1:  
Modellspektrum, ange-  
nähert an das optische  
Verhalten eines Halb-  
leiters mit einer direk-  
ten Energielücke von  
1.50 eV.



Zur Beschreibung von Defekten und deren Auswirkungen auf das optische Verhalten werden, zu den Oszillatoren die das Modellspektrum aufbauen, an verschiedenen energetischen Positionen Oszillatoren hinzugefügt. Da die Oszillatorstärke  $s_D$  eines Defektzustandes durch dieses einfache Modell nicht quantitativ zu beschreiben ist, wird die Oszillatorstärke des Defekts in Relation zu dem ersten Bandkantenoszillator mit der Oszillatorstärke  $s_{Eg}$  gesetzt.

Böer [Böe90] erwähnt in diesem Zusammenhang, daß die optische Absorption von Defektzuständen, die durch resonante Absorption (energetisch stark lokalisierte Zustände) verursacht wird, gut durch Lorentzprofile angenähert werden kann. Bei einer großen Zahl von statistisch verteilten Defekten oder bei einer starken Ankopplung von Gitterschwingungen, was bei tiefen Störstellen beobachtet wird [Böe90], verbreitern die Strukturen. Das Linienprofil der Absorptionsstruktur wird dann besser durch eine Gaußfunktion der Form [Böe90]:

$$g(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Gamma} \exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_0}{2\Gamma}\right)^2\right] \quad (4.1)$$

wiedergegeben, wobei  $\nu_0$  die Resonanzfrequenz und  $\Gamma$  die Dämpfungskonstante der Gaußfunktion sind.

### Bandkanten nahe Zustände

Zur Beschreibung von bandkanten nahen Zuständen, die z.B. durch Dotierung erzeugt werden, wird ein Defektzentrum angenommen, das 20 meV oberhalb

des Valenzbandes (p-Halbleiter) liegt. Die Resonanzenergie<sup>1</sup> liegt dann bei 1.48 eV. Als Oszillatorstärke  $s_{D1}$  wurde die Hälfte des Bandkantenoszillators  $s_{Eg}$  und als Dämpfungsfaktor  $\Gamma_{D1}=80$  meV gewählt. Die Auswirkungen des Defektes auf den Imagärteil von  $\epsilon_{(\omega)}$  sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die hohen Oszillatorstärken an und oberhalb der Bandkante bewirken eine Überdeckung des energetisch nahe benachbarten Defektzustandes, so daß der Defekt selbst nicht mehr im Spektrum zu erkennen ist. Die energetische Lage der Bandkante bleibt durch die geringe Oszillatorstärke des Defektes nahezu unbeeinflußt. Deutlich sichtbar ist jedoch eine etwas erhöhte Absorption an der Bandkante. Dies wird dadurch verursacht, daß die Zustandsdichte des Defekts zur Gesamtzustandsdichte in der Umgebung der Bandkante hinzuaddiert und dadurch erhöht wird (Akzeptorverhalten). Die weiterhin beobachtete Veränderung im Verlauf des Bandkantenausläufers ist ein typisches Verhalten, das z. B. auch in Absorptionsmessungen an GaAs nachgewiesen wurde [Cas75, Cas76]. Der unbeeinflußte niederenergetische Bandausläufer läßt sich im Absorptionsverhalten durch eine exponentielle Funktion beschreiben (Urbach tail [Urb53]).

$$\alpha_o = \alpha_{o0} \exp\left(\frac{\hbar\omega - E_g}{E_0}\right) \quad (4.2)$$

$E_g$  : Energielücke des Halbleiters;  
 $\hbar\omega$  : eingestrahle Photonenenergie;

Die Größen  $\alpha_{o0}$  und  $E_0$  sind materialabhängige Parameter, die zudem von der Art der Defektstrukturen beeinflusst werden.

Trotz weiterer Erhöhung der Defektdichte ist im Absorptionsverhalten keine eindeutige Struktur zu erkennen, die dem Defekt zuzuweisen wäre. In Abbildung 4.3 ist das Absorptionsverhalten bei einer fünffach höheren Oszillatorstärke des Defektes gegenüber dem Bandkantenoszillator dargestellt. Die in Abb. 4.2 angedeuteten Veränderungen sind nun extrem verstärkt. Die energetische Lage der Bandkante bleibt jedoch offensichtlich unbeeinflußt. Die Beschreibung steht in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Absorptionsspektren bei verschiedenen Dotierkonzentrationen an GaAs [Cas75]. Die experimentell nicht beobachtete Zunahme der Absorptionsstärke an der Bandkante selbst kann durch die Annahme einer Verbreiterung der Valenzbandzustände unter dem Einfluß der Dotierzustände erklärt werden.

Weitaus deutlicher sind die Auswirkungen auf den Realteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_1$  aufgrund der Dotierung. Abb. 4.4 zeigt die Änderungen im dielektrischen Verhalten infolge von Dotierung. Das vorher gut ausgeprägte

---

1) bei einer optischen Absorption vom Defektzustand zur Leitungsbandunterkante

Maximum verbreitert zunehmend zur niederenergetischen Seite. Der Realteil von  $\epsilon_{(\omega)}$  wird bis weit in die Bandlücke hinein stark angehoben und gleichzeitig oberhalb der Bandkante abgesenkt.

Abb. 4.2:

Auswirkung eines bandkantennahen Defektzustandes auf das Absorptionsverhalten. Die gestrichelte Kurve zeigt das ungestörte Spektrum (Abb. 4.1).

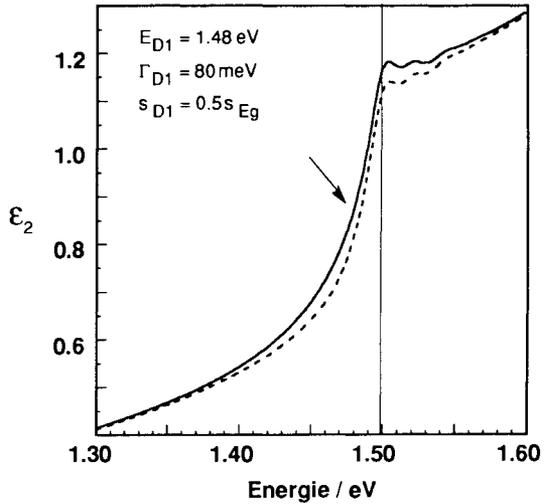


Abb. 4.3:

Auswirkung eines starken bandkantennahen Defektzustandes auf das Absorptionsverhalten. Die gestrichelte Kurve zeigt das ungestörte Spektrum (Abb. 4.1).

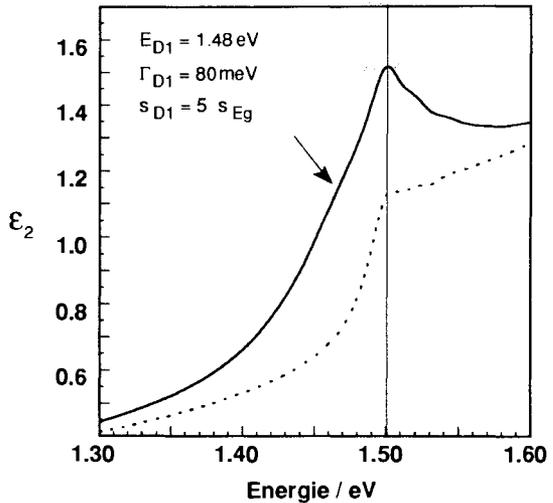
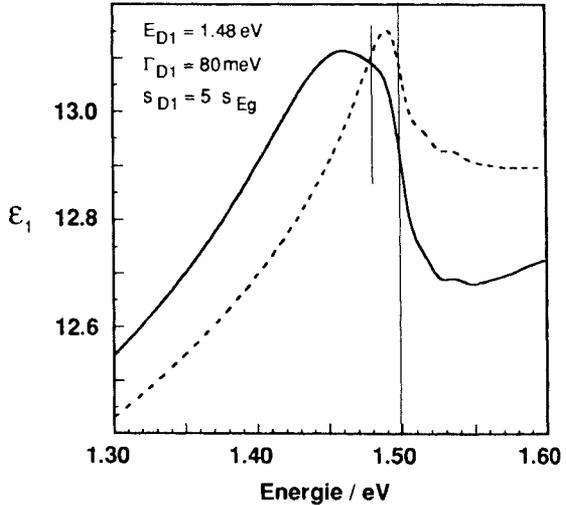


Abb. 4.4:  
Auswirkung eines starken bandkantennahen Defektzustandes auf den Realteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_{1(\omega)}$ . Die gestrichelte Kurve zeigt das ungestörte defektfreie Verhalten.



#### Defektzustände weit unterhalb der Bandkante

Werden Zustände weit innerhalb der Energielücke eines Halbleiters betrachtet, ist nur ein äußerst geringer Einfluß der Defektzustände auf die Interbandübergänge des Halbleiters zu erwarten. Die komplexe dielektrische Funktion des für den Defektzustand angenommenen Oszillators addiert sich dann zu der nahezu linearen dielektrischen Funktion<sup>1</sup> des Halbleiters. Die Linienform des Oszillators bleibt dabei weitgehend erhalten. In Abb. 4.5 ist ein entsprechend angenommener Defektzustand 250 meV unterhalb der Bandkante mit unterschiedlichen Defektkonzentration dargestellt. Die Lage und Form der durch den Defekt verursachten Veränderungen heben sich deutlich vom unbeeinflussten Halbleiter ab. Eine Identifizierung dieses Defektes sollte daher ohne Schwierigkeit möglich sein.

Selbst eine Überlagerung mehrerer benachbarter Energiezustände - wie in Abb. 4.6 gezeigt ist - erlaubt eine eindeutige Identifizierung der einzelnen Defekte. Da die meisten tiefen Störstellen energetisch lokalisiert sind (kleine Dämpfungsfaktoren  $\Gamma$ ) und der Einfluß der Umgebung als konstant angenommen werden kann, ist die Näherung durch Lorentzoszillatoren für die

<sup>1)</sup> Weit innerhalb der Bandkante läßt sich der exponentielle Abfall im Absorptionsverhalten durch eine lineare Funktion annähern. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die Halbwertsbreiten der Absorptionsstrukturen klein sind. Die Näherung ist bei der hier durchgeführten Berechnung nicht von Belang. Sie wird jedoch entscheidend, wenn Strukturen in einem experimentell bestimmten Absorptionsspektrum durch eine Lorentzfunktion angenähert werden sollen.

Beschreibung des optischen Verhaltens gut geeignet.

Abb. 4.5:

Auswirkungen verschieden starker Oszillatoren mit einer energetischen Lage weit unterhalb der Bandkante auf das Absorptionsverhalten des Halbleiters. Die gestrichelte Kurve zeigt das ungestörte, defektfreie Verhalten.

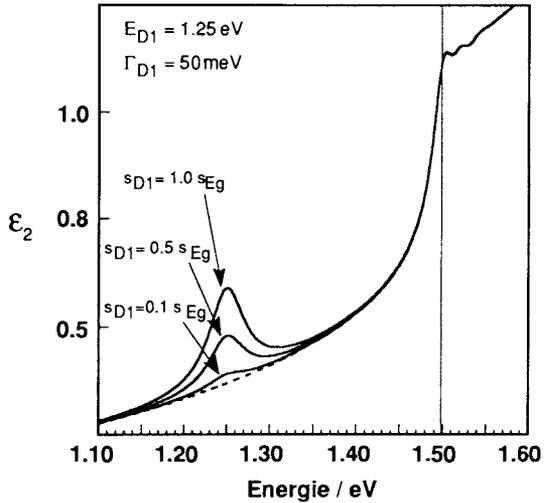
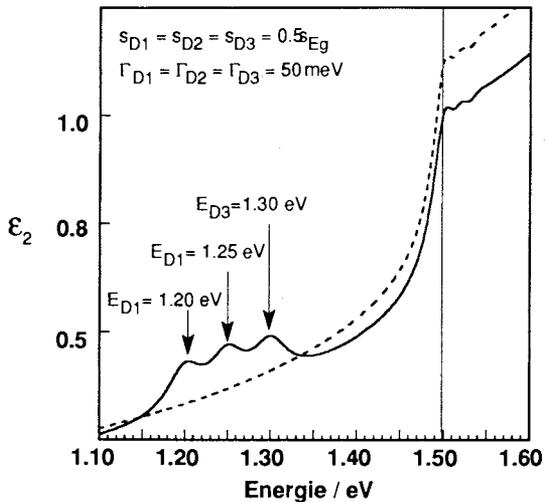


Abb. 4.6:

Überlagerung mehrerer tiefer Defektzustände mit gleichen Oszillatorstärken und Dämpfungskonstanten. Die gestrichelte Kurve beschreibt das optische Verhalten ohne Defektzustände.



Wie bereits anfangs erwähnt, können durch starke Ankopplung von Gitterschwingungen oder durch eine große Anzahl von Defekten, die energetisch geringfügig zueinander versetzt sind, die Absorptionsstrukturen stark verbreitert sein. In diesem Fall ist eine Beschreibung durch Gaußprofile

besser geeignet. Der Nachteil ist jedoch, daß die verwendeten Gaußprofile nicht zur modellhaften Beschreibung der dielektrischen Funktion benutzt werden können.

#### **4.2 Betrachtungen zur erforderlichen Nachweisempfindlichkeit bei der Defektanalyse**

Um den experimentellen Nachweis der Defekte erbringen zu können, müssen die beschriebenen Auswirkungen von den optischen Parametern auf die experimentell zugänglichen Meßgrößen "Brewsterwinkel  $\varphi_B$ " und "Reflexionsvermögen  $R_p$  in  $\varphi_B$ " übertragen werden. Für die bandkantennahen Defektzustände kann wegen der starken Wechselwirkung mit den Bandzuständen nur eine allgemeine Verbreiterung schon vorhandener Strukturen beobachtet werden. Auf die experimentellen Größen sind daher bei kleiner Defektdichte keine große Auswirkungen zu erwarten. Eine mögliche Veränderung im "Bandtailing" ließe sich in diesem Fall gut durch Gl. (4.2) beschreiben.

Erst bei größerer Defektdichte, d.h. bei entsprechend hoher Dotierung bzw. einer hohen Zahl von Eigendefekten, ergeben sich genügend große Änderungen im Bandkantenausläufer, die durch das gemessene Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel nachgewiesen werden können. Besonders deutlich sind die zu erwartenden Änderungen im dispersiven Verlauf des Realteils der dielektrischen Funktion  $\epsilon_{(w)}$  und somit im Verhalten des Brewsterwinkels zu erkennen. Für einen Halbleiter mit einer direkten Energielücke sollte es daher möglich sein, aus dem gemessenen energieabhängigen Verlauf des Brewsterwinkels Rückschlüsse auf die Stärke von bandkantennahen Zuständen zu ziehen. Die Modelluntersuchungen weisen darauf hin, daß sich die defektinduzierten Änderungen im energetischen Verlauf des Brewsterwinkels deutlicher nachweisen lassen als in einem Absorptionsspektrum.

Defektzustände weit unterhalb der Bandkante, wo der Bandausläufer einen nahezu linearen Verlauf aufweist, lassen sich dagegen schon bei kleinen Defektdichten experimentell nachweisen. Die minimale nachweisbare Defektdichte folgt aus den relativen Änderungen der Meßgrößen sowie der energetischen Lage des Defektes.

Für das Modellspektrum ist der allgemeine Zusammenhang der optischen Parameter  $(\epsilon_1, \epsilon_2)$  mit den Meßgrößen  $\varphi_B$  und  $R_p|\varphi_B$  in der Abb. 4.7 mit einem kleinen Defektoszillator dargestellt. Als zusätzliche Möglichkeit für die Bestimmung der energetischen Lage eines Übergangs zeigt Abb. 4.7e und 4.7f die erste und zweite Ableitung des Brewsterwinkels nach der Energie. Da es sich hier um einen kleinen Oszillator auf einem nahezu konstanten Untergrund handelt, kann zur Lokalisierung der energetischen Lage des angenom-

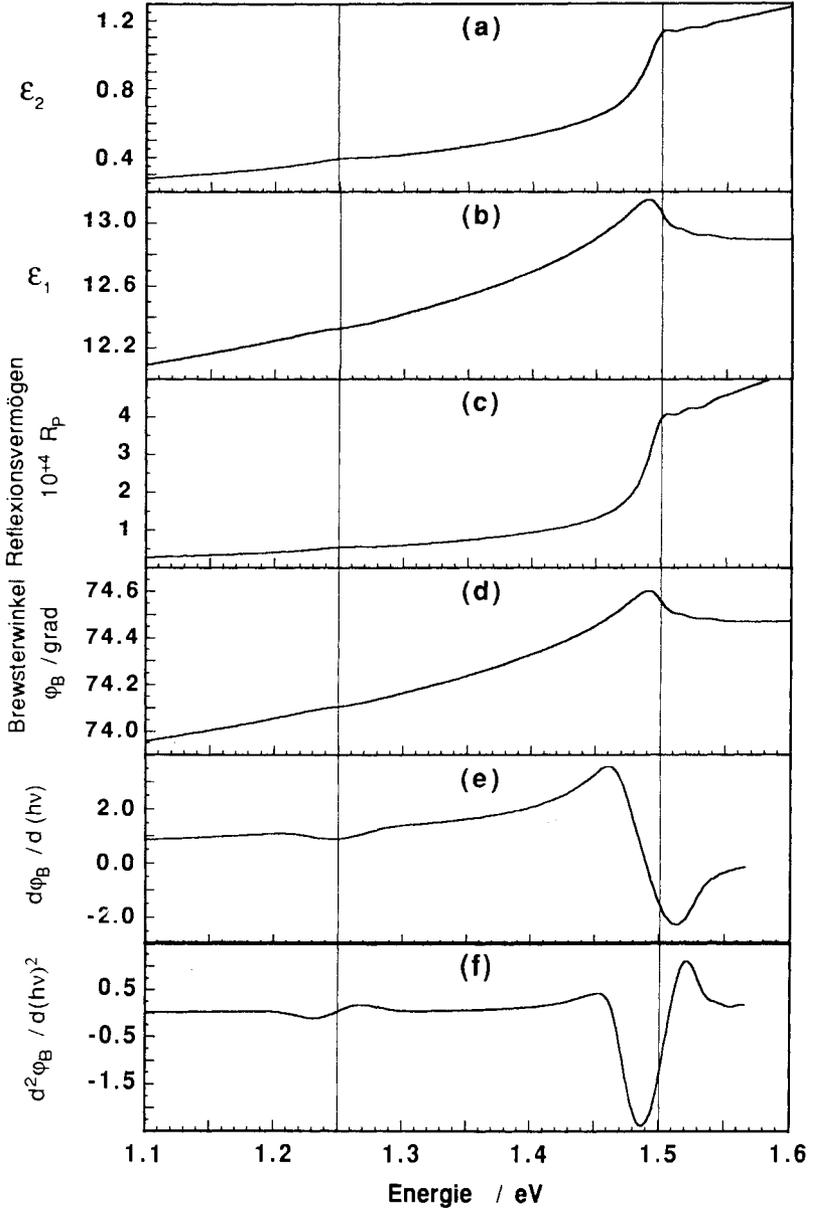


Abb. 4.7: Das optische Verhalten eines Halbleiters (wie in Abb. 4.1 gezeigt) mit einem zusätzlichen Defektzustand bei 1.25 eV, mit einer Oszillatorstärke  $S_D=1/10 S_{E_B}$  und einer Dämpfungskonstanten  $\Gamma_D$  von 50 meV im Oszillatormodell.  
 (a),(b): optische Parameter; (c),(d): experimentelle Meßgrößen;  
 (e),(f): 1. und 2. Ableitung des Brewsterwinkels nach der Energie als eine Möglichkeit zur energetischen Lokalisierung des Defekts.

menen Defektes das energetische Minimum der 1. Ableitung bzw. der Wendepunkt in der 2. Ableitung verwendet werden. Überlagern sich mehrere Strukturen oder kann der Untergrund des Oszillators nicht als linear angenommen werden, so gilt die oben ausgeführte Positionsbestimmung zur Identifizierung des Defektes nur noch eingeschränkt.

Die in Abb. 4.7e und 4.7d dargestellten defektinduzierten Änderungen in den Meßgrößen sind in der Tab. 4.1 für  $\Gamma_i=50\text{meV}$  angegeben. Zur Bestimmung der Winkeldifferenz (Tab. 4.1) wurde zweimal die Differenz zwischen maximaler Auslenkung und Wendepunkt der Strukturen (siehe Abb. 4.9) herangezogen.

Dämpfungsfaktor $\Gamma_i$	Änderung des Reflexionsvermögens $R_p \varphi_B$	Änderung des Brewsterwinkels $\varphi_B$
50 meV	$6 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-3}$ Grad
40 meV	$7.5 \times 10^{-6}$	$14 \times 10^{-3}$ Grad
30 meV	$1 \times 10^{-5}$	$20 \times 10^{-3}$ Grad
20 meV	$1.5 \times 10^{-6}$	$30 \times 10^{-3}$ Grad

Tabelle 4.1: Defektinduzierte Änderung in den Meßgrößen  $\varphi_B$  und  $R_p$  bei einem angenommenen Defekt von 1.25 eV mit einer festen Oszillatorstärke  $s_D=1/10 s_{Eg}$  bezüglich des Verhaltens ohne Defekts.

Wie aus der Tab. 4.1 zu ersehen ist, sind die Änderungen der Meßgrößen stark von den angenommenen Dämpfungsfaktoren abhängig. Dieser Einfluß ist in den Abb. 4.8 und 4.9 dargestellt.

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, daß Energiezustände weit in der Energielücke mit Oszillatorenstärken von etwa  $1/100$  bezüglich des ersten Bandkantenoszillators Änderungen im Reflexionsvermögen in der Größenordnung von etwa  $10^{-5} < \Delta R < 10^{-6}$  verursachen. Die relativen Änderungen im Reflexionsvermögen betragen dabei zwischen 10% und 20%. Die Änderungen des Brewsterwinkels liegen in der Größenordnung von  $0.01^\circ$  und damit im Auflösungsvermögen des experimentellen Aufbaus.

Abb. 4.8:

Einfluß der Dämpfungskonstante eines angenommenen Defektes von  $E_g=1.25\text{eV}$  mit einer Oszillatorstärke von  $s_D=1/10 s_{Eg}$  auf das Reflexionsvermögen  $R_p|\phi_B$ . Die gestrichelte Kurve beschreibt das optische Verhalten ohne Defektzustand.

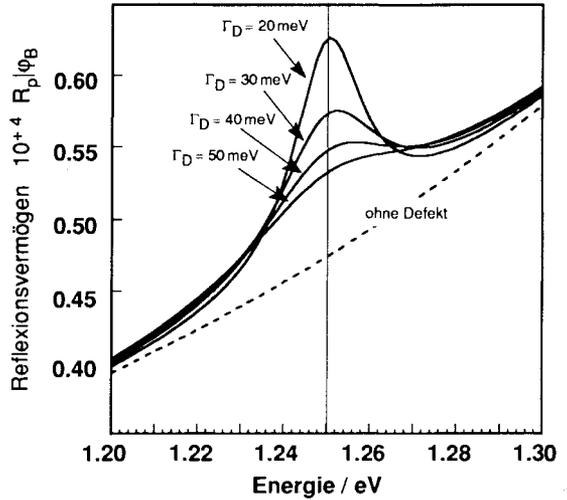
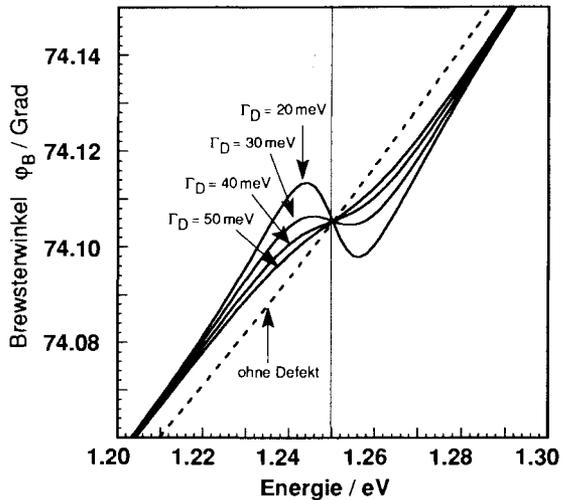


Abb. 4.9:

Einfluß der Dämpfungskonstante eines angenommenen Defektes von  $E_g=1.25\text{eV}$  mit einer Oszillatorstärke von  $s_D=1/10 s_{Eg}$  auf den Brewsterwinkel  $\phi_B$ . Die gestrichelte Kurve beschreibt das optische Verhalten ohne Defektzustand.



## 5. Versuchsordnung und Meßverfahren

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Anforderungen an den Nachweis von Defektstrukturen in Halbleitern bilden die Grundlage für die nachfolgend beschriebene Versuchsordnung und -durchführung.

Die Meßanordnung wurde so ausgelegt, daß über einen möglichst großen Winkelbereich eine hohe Winkelauflösung bzw. -einstellung erreicht werden kann. Um das zu erwartende sehr geringe Reflexionsvermögen von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  im Bereich des Brewsterwinkels detektieren zu können, bedurfte es schließlich spezieller Anforderungen an die Detektoren und an die folgende Weiterverarbeitung der sehr kleinen Meßsignale.

### 5.1 Optische Anordnung zur Brewster-Winkel-Spektroskopie

Die im folgenden beschriebene optische Anordnung für winkelabhängige Reflexionsmessungen wurde im wesentlichen aus optischen Standardkomponenten aufgebaut. Dieser Aufbau erlaubt winkelaufgelöste Reflexionsmessungen im Wellenlängenbereich von 400 bis 1700 nm und in einem Winkelbereich von  $30^\circ$  bis nahezu  $90^\circ$ . Eine schematische Darstellung des optischen Strahlenganges zeigt Abbildung 5.1.

Als Lichtquelle wird eine Halogenlampe (HLX 100 W, Osram) mit einem Kratos-Gittermonochromator (GM252) verwendet. Mit den zwei verschiedenen Strichgittern (Tab. 5.1) steht eine monochromatische Lichtquelle im Energiebereich von 0.75 bis 3 eV (400 - 1700 nm) für die Untersuchungen zur Verfügung.

Für den Aufbau eines parallelen Strahlenbündels wird die Strahldivergenz am Austrittsspalt des Monochromators durch einen Achromaten mit  $f=3.6$  kompensiert. Das restliche divergente Licht wird durch zwei einstellbare Lochblenden ( $L_1, L_2$ ) mit einem Abstand von ungefähr 300 mm zueinander ausgeblendet. Zwischen den beiden Lochblenden wird mit Hilfe einer Strahlteilerplatte, die in  $45^\circ$  zur optischen Achse steht, ca. 10% der Lichtintensität für einen Referenzstrahl ausgeblendet.

Tabelle 5.1: Gittermonochromator (GM252) :

Gitter	Bereich	Blaze	Striche / mm
1	400 - 870 nm (3 - 1.55 eV)	500 nm	1180
2	700 - 1700 nm (1.7 - 0.75 eV)	1000 nm	590

Der transmittierte Meßstrahl wird über eine planparallele Platte, die den

Strahlversatz kompensiert, durch die zweite Lochblende geführt. Der anschließend durch ein Glan-Thompson-Prisma linear polarisierte Meßstrahl gelangt dann unter dem Einfallswinkel  $\varphi$  zur Probe. Die reflektierte Intensität wird schließlich mit einer - für den jeweiligen Energiebereich empfindlichen - Photodiode (Tab. 5.2) detektiert.

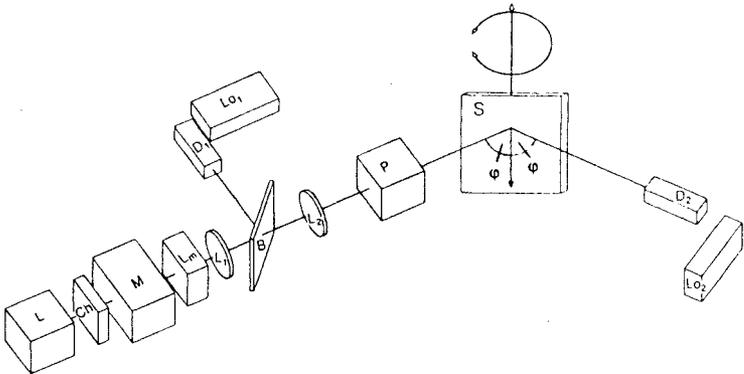


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des optischen Versuchsaufbaus für winkelaufgelöste Reflexionsmessungen im Winkelbereich von  $30^\circ$  bis  $90^\circ$  mit den Komponenten L: Lampe; Ch: Chopper; M: Monochromator; Lm: Achromat; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>: variable Lochblenden; B: Strahlteiler; P: Glan-Thompson-Polarisator; D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>: Detektoren; Lo<sub>1</sub>, Lo<sub>2</sub>: Lock-in-Verstärker und S: Probe.

Die gekühlten Detektoren (Tab. 5.2) und die Nachweiselektronik wurden für die beiden Strahlengänge - Referenzstrahl und Meßstrahl (von der Probe reflektierter Stahl) - identisch aufgebaut, so daß sich für die Nachweiselektronik ein gleiches dynamisches Verhalten ergibt. Die Detektorausgangssignale werden unmittelbar an die Detektoren durch zwei schnelle Stromverstärker (Keithley 428) verstärkt und in ein Spannungssignal zwischen 0 und 10 V umgesetzt. Die verwendeten Vorverstärkungsbereiche sind in der Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Die Ausgangssignale nach der Vorverstärkung liegen im Bereich von 10 mV bis 1 V und werden anschließend durch einen Lock-in-Verstärker (EG&G 5210) weiter verarbeitet.

Tabelle 5.2:  
Verwendete  
Detektoren

2-stufige gekühlte Diode	Temperatur	Empfindlichkeitsbereich
Si	-15° C	400 - 1100 nm
Ge	-28° C	900 - 1700 nm
PbS	-28° C	1000 - 2500 nm

Die Lock-in-Technik wird zur Eliminierung von optischen und elektronischen Störeinflüssen eingesetzt. Hierzu wird der Lichtstrahl vor oder hinter dem Monochromator durch einen Lichtchopper (EG&G 9479) mit einer Frequenz von 600 Hz moduliert. Der modulierte Referenzstrahl sowie die phasenmodulierte reflektierte Intensität werden nach der Vorverstärkung und der Strom/Spannungsumwandlung durch zwei phasenempfindliche Verstärker ausgewertet.

Tabelle 5.3

Verwendete  
Vorverstärkungsfaktoren  
für Si- und Ge-  
Detektoren

Messart	Verstärkungsfaktoren	
	Referenzkanal in V/A	Meßsignal in V/A
Transmission	$10^{+7}$	$10^{+7} - 10^{+8}$
Reflexion unter senkrechtem Lichteinfall	$10^{+7}$	$10^{+7} - 10^{+8}$
Reflexion nahe des Brewsterwinkels	$10^{+7}$	$10^{+9} - 10^{+10}$
Messungen im Brewsterwinkel	$10^{+7}$	$10^{+10} - 10^{+11}$

Die Ausgangssignale der beiden Lock-in-Verstärker, die im Bereich von 0 bis 10 Volt liegen, werden mit einem 16-Bit-A/D-Wandler (G/P-Elektronik) in den Meßwertrechner (Atari ST4) eingelesen.

Das Reflektometer besitzt zwei übereinanderliegende Drehtische. Diese ermöglichen es, die zu untersuchende Probe sowie den Detektor hochgenau zu positionieren und nachzuführen. Die mechanische Positionierungsgenauigkeit der Drehtische ist besser als  $0.002^\circ$  spezifiziert. Jeder dieser Drehtische ist mit einer Übersetzung von 1:360 an einen 5-Phasen-Schrittmotor gekoppelt. Die verwendeten Schrittmotorsteuerungen gestatten eine Genauigkeit der Winkeleinstellung von  $0.004^\circ$ .

## 5.2 Meßverfahren und Versuchsdurchführung

Zur Verdeutlichung des Meßverfahrens ist in Abb. 5.2 der Meßaufbau mit seinen Stellelementen schematisch dargestellt. Die dargestellten optischen Komponenten (10: Lichtquelle; 11: Chopper; 12: Monochromator; 13: Abbil-

dungssystem; 14: Lochblende) bilden den Strahlengang.

Die Steuerung der einzelnen Komponenten sowie die Verarbeitung der Meßgrößen wird durch einen Meßwertrechner (50) übernommen. Durch die computergesteuerten Schrittmotoreinheiten lassen sich die Größen

- Wellenlänge durch den Monochromator (Nr. 12 in Abb. 5.2),
- Stellung des Polarisators (Nr. 16),
- Einfallswinkel des Lichtes zur Probe (Nr. 40) und
- Stellung des Detektors (Nr. 30)

regulieren.

Als Meßgrößen werden die folgenden Signale verarbeitet:

- 1: Der Meßstrahl, der ein Maß für die von der Probe (40) reflektierte und auf den Detektor (30) fallende Lichtintensität  $I_r$  ist. Der daraus resultierende Photostrom wird durch den Vorverstärker (32) in ein Spannungssignal umgewandelt und durch einen phasenempfindlichen Verstärker (33) (Lock-in) so weit verstärkt, daß das Meßsignal im Bereich von 0.1 bis max. 10 Volt liegt.
- 2: Der Referenzstrahl, der ein Maß für die auf die Probe fallende Lichtintensität ist. Dieser Referenzstrahl ergibt sich aus der Meßkette (Strahlteiler 15 -> Detektor 20 -> Vorverstärker 22 -> Lock-in Verstärker 23 -> Meßwertrechner 50 ). Der Referenzstrahl ist für die Bestimmung der absoluten, einfallenden Lichtintensität notwendig.

Über mehrere Regelschleifen werden die einzelnen Versuchsabläufe gesteuert und Meßparameter bestimmt. Die einzelnen Möglichkeiten sollen im folgenden nur kurz skizziert werden.

### **Messung der reflektierten Intensität unter einem fest eingestellten Winkel $\varphi$ und Ermittlung der optischen Gerätefunktion $f_0$ zur Bestimmung des absoluten Reflexionsvermögens**

Das Reflexionsvermögen  $R$  der zu untersuchenden Probe ist bestimmt durch den Quotienten aus der von der Probe reflektierten Intensität  $I_{Rp}$  und der auf die Probe einfallende Lichtintensität  $I_0$ .

$$R = I_{Rp} / I_0 \quad (5.1)$$

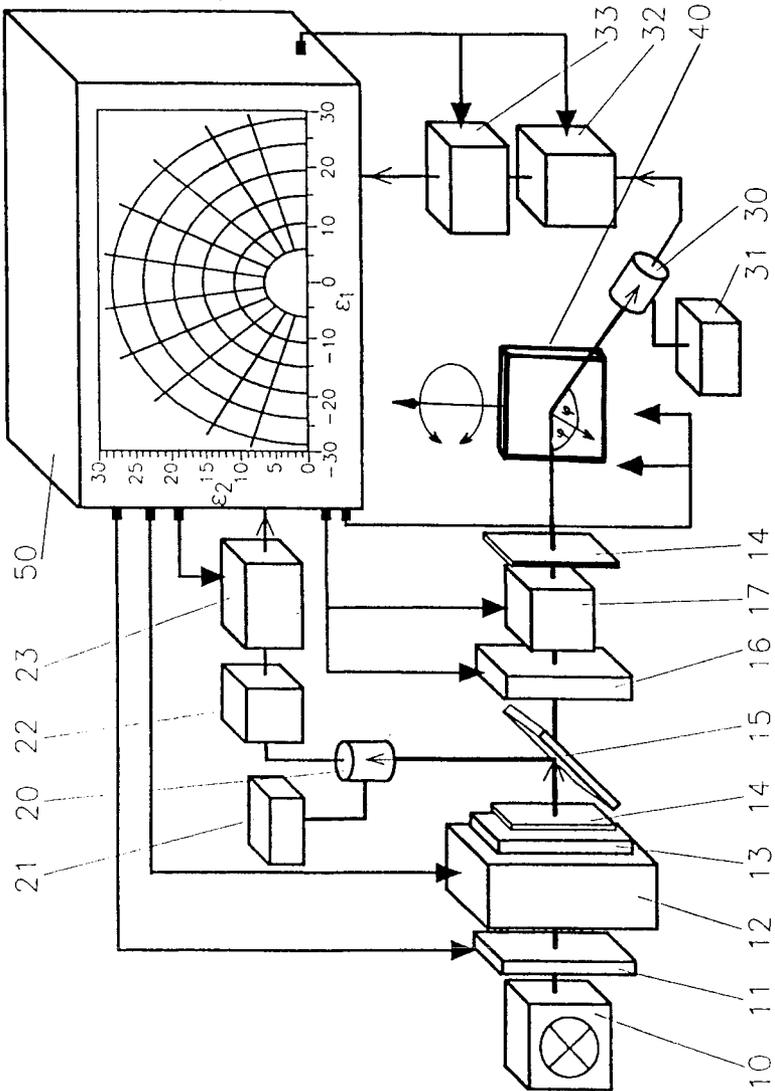


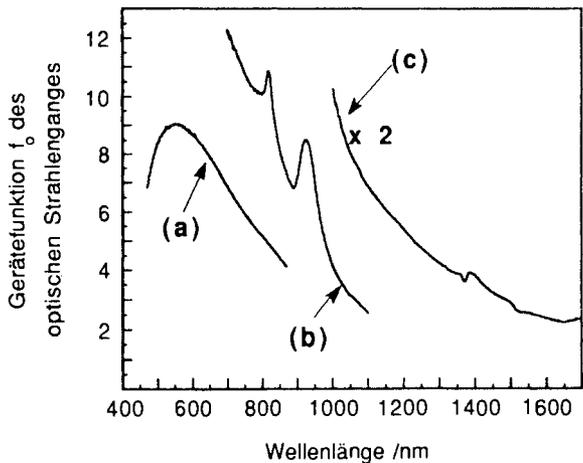
Abb. 5.2: Schematische Darstellung des Meßaufbaus für winkelabhängige Reflexionsmessungen und zur Bestimmung des Brewsterwinkels  $\varphi_B$ .

Die Lichtintensität  $I_o$  ist durch die Gerätefunktion  $f_o$  mit der über den Referenzstrahl detektierten Intensität  $I_{ref}$  in folgender Weise verknüpft

$$I_o = I_{ref} / f_o \quad (5.2)$$

Abbildung 5.3 zeigt die aus den gemessenen Intensitäten  $I_o$  und  $I_{ref}$  ermittelte Gerätefunktion  $f_o$  in dem Wellenlängenbereich von 500 bis 1700 nm. Hierzu wird der Detektor (30) in den Strahlengang gedreht und die Probe entfernt. Um eine spätere fehlerfreie Bestimmung des Reflexionsvermögens zu gewährleisten, muß der Weg im optischen Strahlengang bei der Bestimmung von  $f_o$  und bei allen folgenden Messungen gleich lang sein.

Abb. 5.3:  
Verhalten der optischen Komponenten im Strahlengang.  
(a), (b) und (c) sind die ermittelten Gerätefunktionen  $f_o$  für die verwendeten Meßbereiche.



Aus der Kenntnis der Gerätefunktion  $f_o$  in Abhängigkeit von der eingestellten Wellenlänge läßt sich so das absolute Reflexionsvermögen  $R$  einer Probe durch

$$R = I_{Rp} \cdot f_o / I_{ref} \quad (5.3)$$

bestimmen.

Für eine Reflexionsmessung unter einem festen Einfallswinkel  $\varphi$  zur Probe wird in dem betreffenden Wellenlängenbereich die reflektierte Intensität  $I_{Rp}$

sowie die Intensität des Referenzstrahls ermittelt. Die Berechnung des Reflexionsvermögens erfolgt dann über Gleichung (5.3).

### **Bestimmung des Brewsterwinkels $\varphi_B$ in Abhängigkeit der einfallenden Photonenenergie**

Für diese Meßart sind zwei goniometrische Verstellungen notwendig. Bei einer Drehung des Probeneinfallswinkels um den Winkel  $\varphi$  muß der Detektor um den doppelten Winkel  $2\varphi$  nachgeführt werden. Da die beiden Drehtische übereinander positioniert sind, wird der Detektordrehtisch bei einer Drehung des Probendrehtisches um den selben Winkel mitgedreht. Es genügt daher, den Detektordrehtisch und den Probendrehtisch um den gleichen Winkel zu verstellen.

Die Bestimmung der beiden Meßparameter erfolgt durch eine Approximation der Meßwerte im betrachteten Winkelintervall durch eine Ausgleichsparabel. Über die Minimierung der quadratischen Abweichung aller Meßpunkte zu einer Ausgleichsparabel ([Bro81] Seite826) liefert der Algorithmus die Lage des Minimums ( $=\varphi_B$ ), das Minimum selbst ( $=I_{Rp}$ ) und über die zweite Ableitung die Krümmung der Parabel. Die Bestimmung des absoluten Reflexionsvermögens erfolgt wiederum - wie oben beschrieben - mittels der Gleichungen (5.1), (5.2) und (5.3).

Durch dieses Approximationsverfahren werden zur Bestimmung des Reflexionsvermögens  $R_p$  im Brewsterwinkel  $\varphi_B$  nicht allein die sehr kleine reflektierte Intensität in  $\varphi_B$ , sondern auch die teilweise um das 100fache größeren Intensitätswerte in der Umgebung des Brewsterwinkel  $\varphi_B$  mitberücksichtigt. Dadurch kann die Empfindlichkeit zur Bestimmung von  $R_p|_{\varphi_B}$  um ein Vielfaches gesteigert werden.

Die aus den unterschiedlichen Absorptionsbereichen resultierenden Winkelbereiche sind in der Tabelle 5.4 zusammengestellt.

Absorptionsbereich in $\text{cm}^{-1}$	Größe des Intervalls um den Brewsterwinkel
100 - 1000	ca 1 - 2°
1000 - 10000	2 - 3°
10+4 - 10+5	3 - 6°

Tabelle 5.4: Typische Winkelintervalle zur Bestimmung des Brewsterwinkels in Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens eines Halbleiters.

### 5.3 Meßempfindlichkeit und Auflösungsgrenzen

Die Meßempfindlichkeit und die Auflösung sind durch die verwendeten Meßgeräte bestimmt. Die Verwendung einer Halogenlampe und eines Kratos-Gittermonochromators begrenzen den verfügbaren Wellenlängenbereich auf 450 bis 1700 nm. Dieser Wellenlängenbereich muß zudem durch die unterschiedlichen Gitter und Nachweisdetektoren in 3 bis 4 Meßintervalle (Tab. 5.5) unterteilt werden.

Meßbereich	Wellenlängenbereich	Gitter	Detektor	Filter
A	470 - 870 nm	1	Si	RG455
B	700-1100 nm	2	Si	RG695
C	1000-1700 nm	2	Ge	RG1000
D	850-1300 nm	2	Ge	RG850

Tabelle 5.5: Einteilung der Meßbereiche

Wie aus der Abbildung 5.4 ersichtlich wird, ist die zur Verfügung stehende Lichtintensität in den einzelnen Bereichen sehr unterschiedlich. Messungen im höherenergetischen Energiebereich unterhalb 470 nm (2.6 eV) und Messungen im niederenergetischen Bereich oberhalb 1650 nm (0.75 eV) führen wegen der äußerst geringen Lichtintensität zu Reflexionswerten mit einem großen absoluten Fehler.

Von großer Bedeutung bei der Abschätzung des Fehlers in der Angabe des absoluten Reflexionsvermögens ist die Güte der Verstärkungsstufen des Referenz- und des Meßstrahls. Durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß die Unsicherheit  $\Delta R/R < 5\%$  beträgt.

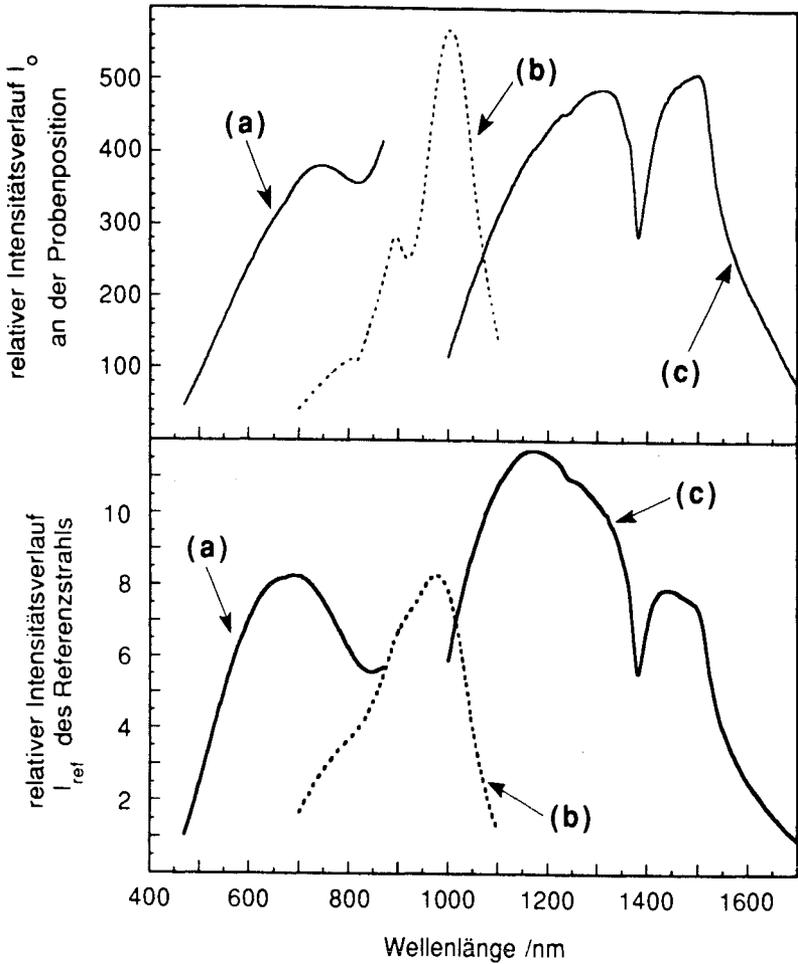


Abb. 5.4: Gemessene Lichtintensitäten am Ort der Probe (oben) und für den Referenzstrahl (unten). (a), (b) und (c) sind die in der Tab. 5.5 definierten verschiedenen Meßbereiche.

## **6. Ergebnisse zur Defektanalyse und Bestimmung der optischen Konstanten an ausgewählten III-V- und II-VI-Halbleitern**

Für die Anwendung der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Brewsterwinkelspektroskopie ist es wichtig, die Leistungsfähigkeit sowie die Grenzen der Meßmethode genau zu kennen. Hierzu wurde das Verfahren auf bereits untersuchte Halbleiter angewendet. Zur Bestimmung der optischen Konstanten eignen sich insbesondere die mittels Ellipsometrie und Reflexionsspektroskopie gut charakterisierten III-V- und II-VI-Halbleiterverbindungen wie GaAs, InP und CdTe. Da gleichzeitig für diese Verbindungen auch ein großes Interesse für mikroelektronische und photovoltaische Anwendungen besteht, ist die Charakterisierung von Störstellen das Thema vieler Untersuchungen. Die Ergebnisse aus anderen Untersuchungen erlauben es, einen Vergleich mit den aus der Brewsterspektroskopie erhaltenen Daten durchzuführen. Dadurch können die Empfindlichkeit des Verfahrens sowie mögliche Einflüsse, die die Meßmethode begrenzen, analysiert werden.

Im nachfolgenden werden die mittels der Brewster-Winkel-Spektroskopie ermittelten Meßergebnisse für verschiedene Halbleiter bei Raumtemperatur vorgestellt. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt im Kapitel 8 zusammen mit den in Kapitel 7 vorgestellten Meßergebnissen an  $\text{CuInS}_2$ .

### **6.1 Bestimmung der optischen Konstanten und Identifizierung von Defekten**

#### **6.1.1 Galliumarsenid (GaAs)**

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von GaAs wurden zwei intrinsische Proben von unterschiedlichen Herstellern untersucht (Probe G1: HB-GaAs, (100)-Orientierung,  $cc \sim 3.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 5640 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  von MCP, England, und Probe G2: HB-GaAs, (100)-Orientierung,  $cc \leq 1.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  von Sumitomo, Japan). Beide Proben sind beidseitig geätzt und auf der Vorderseite poliert. Probe G1 wurde auf der Frontseite zusätzlich elektrochemisch geätzt. Die Dicke der einkristallinen Scheiben liegt bei  $450 \mu\text{m}$  (G1) und  $510 \mu\text{m}$  für G2.

Energieabhängige Messungen des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  sowie des Reflexionsvermögens in  $\varphi_B$  an undotiertem GaAs (Nr. G1) sind in der Abb. 6.1 und 6.2 dargestellt. Die Lage der Bandkante  $E_g$  ergibt sich durch die erste bzw. zweite Ableitung (siehe Kap. 4) des Brewsterwinkels nach der Energie zu  $1.44 \text{ eV}$ . Die Lage der Bandkante zeichnet sich durch eine deutlich

ausgeprägte Variation des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  sowie einen starken Anstieg des Reflexionsvermögens im Brewsterwinkel  $R_p|\varphi_B$  aus. Oberhalb der Bandkante lassen sich kleinere Strukturen in  $\varphi_B$  und  $R_p|\varphi_B$  bei 1.61 eV und 1.78 eV zu erkennen. Die beiden Meßwerte  $\varphi_B$  und  $R_p|\varphi_B$  zeigen hier einen nahezu kontinuierlichen Anstieg. Der nächste starke Übergang  $E_1$  liegt bei 2.9 eV [Sad89] und somit außerhalb des zugänglichen Meßbereiches.

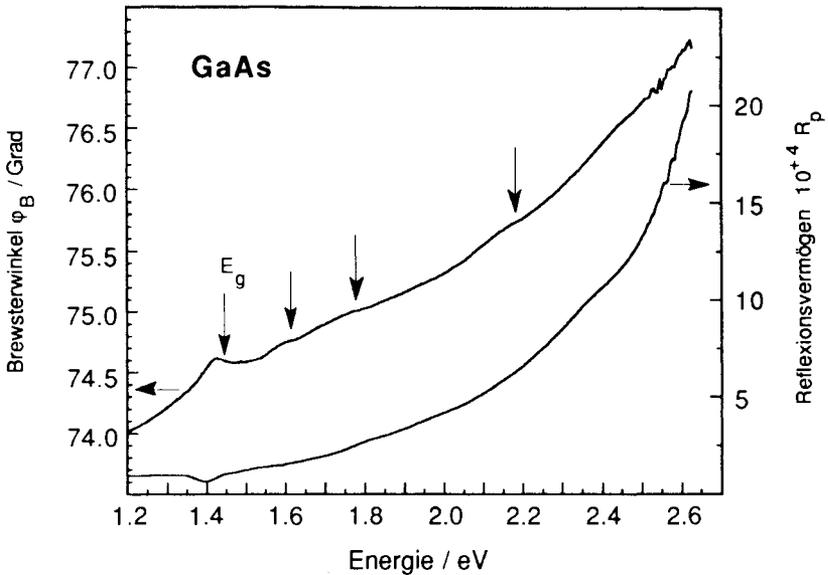


Abb. 6.1: Änderung des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  und des Reflexionsvermögens  $R_p$  in  $\varphi_B$  im Energiebereich um und oberhalb der Bandkante  $E_g$ .

Unterhalb der Bandkante  $E_g=1.44\text{eV}$  (Abb. 6.2) fällt der Brewsterwinkel mit abnehmender Energie kontinuierlich ab. Da GaAs unterhalb der Energielücke transparent ist, ist zunächst eine weitere Verringerung des Reflexionsvermögens  $R_p|\varphi_B$  im niederenergetischen Bereich zu erwarten. Für Energien kleiner als 1.4 eV zeigt sich jedoch wieder ein Anstieg des Reflexionsvermögens. Im Energiebereich unterhalb 1.35 eV sind mehrere Reflexionsstrukturen bei 0.83 eV, 0.90 eV, 1.10 eV, 1.15 eV und bei 1.34 eV zu erkennen. Im energetischen Verlauf des Brewsterwinkels lassen sich zunächst nur Änderungen um 0.83 eV, 0.90 eV und 1.15 eV nachweisen, so

daß sich aus einem Vergleich der beiden Meßgrößen noch keine sichere Zuweisung möglicher Eigendefekte ergibt.

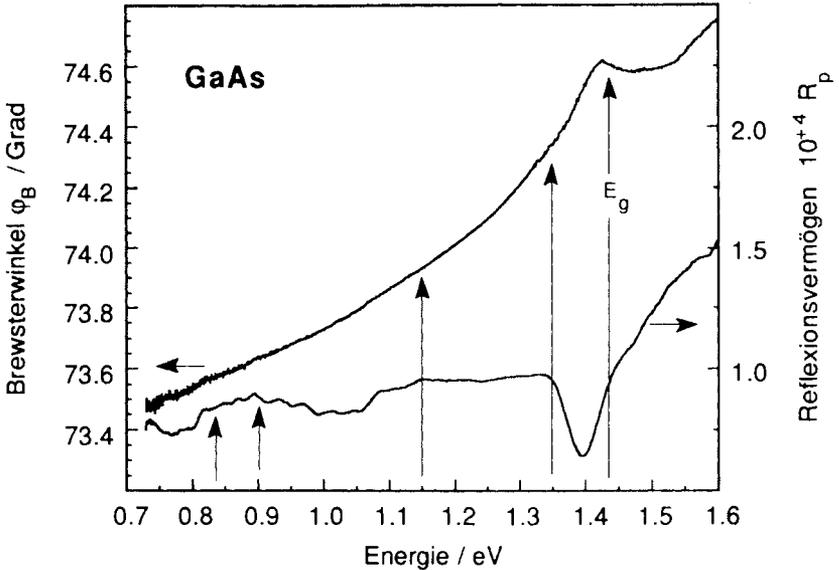


Abb. 6.2: Verhalten des Brewsterwinkels  $\phi_B$  und des Reflexionsvermögens  $R_p$  in  $\phi_B$  im schwachabsorbierenden Energiebereich um und unterhalb der Bandkante  $E_g$  (Probe G1).

Die zweite untersuchte Probe G2 zeigt für den energetischen Verlauf des Brewsterwinkels  $\phi_B$  in der Umgebung der Bandkante ein ähnliches Verhalten wie die Probe G1. Oberhalb der Bandkante werden jedoch zunehmend kleinere Werte für  $\phi_B$  ermittelt (siehe Kap. 6.3). Unterhalb der Bandkante unterscheiden sich die bestimmten Brewsterwinkel der beiden Proben G1 und G2 um weniger als 1%. Die Probe G2 weist jedoch eine ausgeprägte Variation des Brewsterwinkels bei 1.25 eV auf. Wie bei der Probe G1 können geringe Variationen bei 0.83 eV, 0.90 eV und bei 1.15 eV nachgewiesen werden. Das Reflexionsvermögen der beiden Proben weist ein deutlich unterschiedliches Verhalten auf. Die Probe G2 zeigt niederenergetisch ein um etwa den Faktor 2 höheres Reflexionsvermögen (Abb. 6.3), und es tritt ein zusätzliches Reflexionsmaximum bei 1.27 eV auf. Die energetisch tieferliegenden Reflexionsstrukturen sind hingegen nicht so deutlich ausgeprägt.

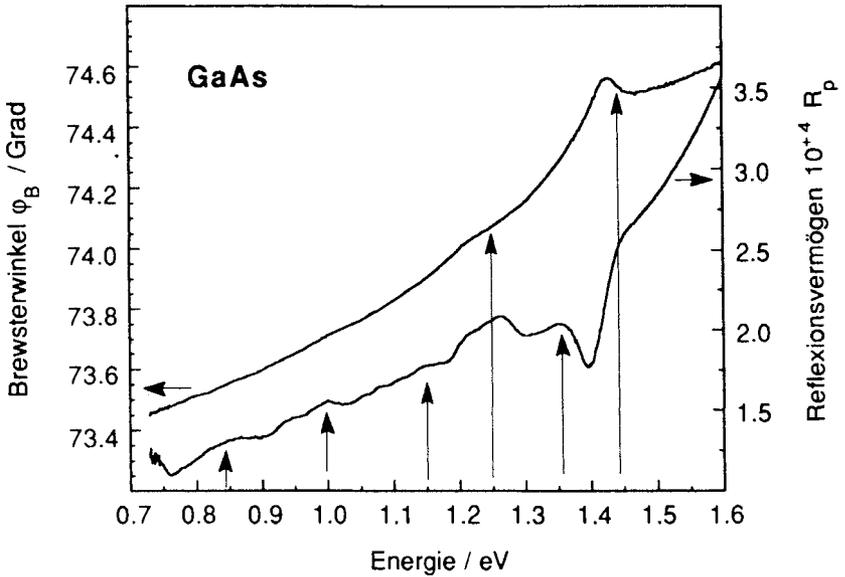


Abb. 6.3: Energetischer Verlauf des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  und des Reflexionsvermögens  $R_p|\varphi_B$  unterhalb der Bandkante für undotiertes GaAs (Probe G2).

Die aus den Meßdaten der Probe G1 berechneten  $\epsilon_1$ - und  $\epsilon_2$ -Werte für die dielektrische Funktion nahe und oberhalb der Bandkante sind in der Abb. 6.4 dargestellt. Zum Vergleich sind ellipsometrisch ermittelte Daten ( $\diamond = \epsilon_1$ ,  $\times = \epsilon_2$ ) von Aspnes und Studna [Asp83] mit eingezeichnet. Aspnes et al. geben für die Genauigkeit der optischen Konstanten einen Wert von  $\pm 0.3\%$  und für den Meßbereich oberhalb von 2 eV einen relativen Fehler von  $\pm 0.02\%$  an. Unterhalb von 2 eV können jedoch größere Abweichungen in den ellipsometrischen Werten auftreten [Asp83]. Ein Vergleich mit den hier ermittelten Daten zeigt eine Übereinstimmung innerhalb von  $\pm 5\%$  für die  $\epsilon_1$ -Werte.

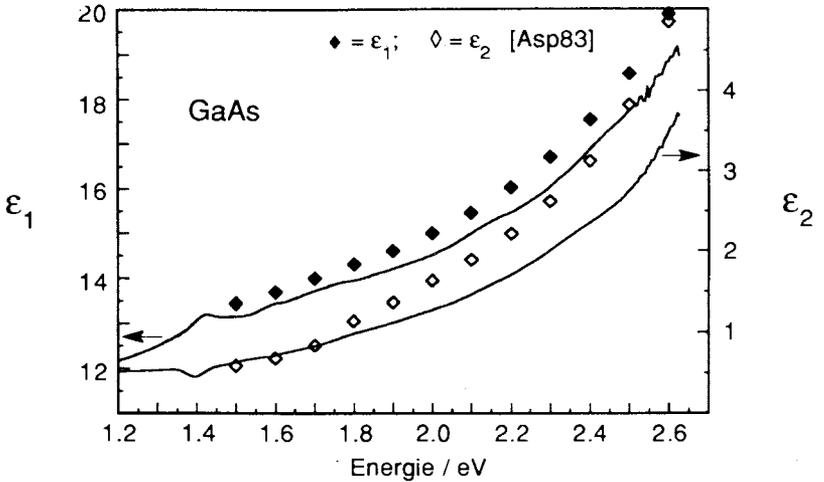


Abb. 6.4: Energieabhängiges Verhalten der dielektrischen Funktion  $\epsilon$ , errechnet aus den Meßdaten Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögens  $R_p|\varphi_B$  im Vergleich mit ellipsometrisch ermittelten Daten [Asp83].

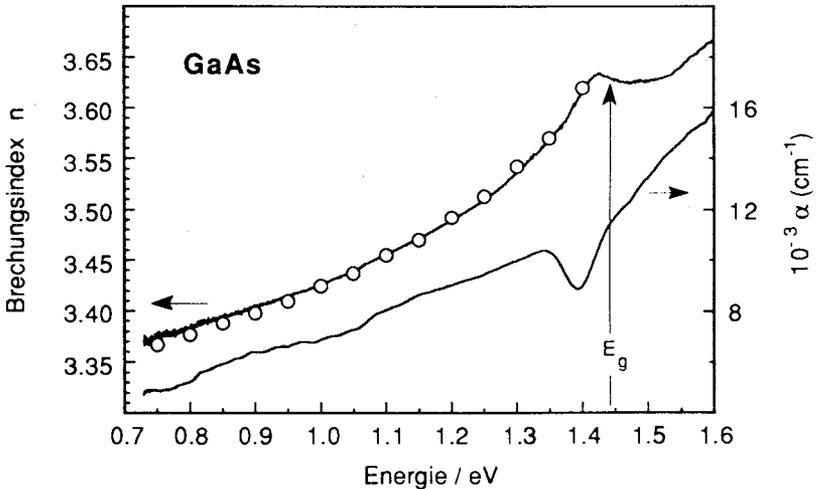


Abb. 6.5: Energieabhängiges Verhalten des Brechungsindex  $n$  und des Absorptionsverhaltens  $\alpha$ , errechnet aus den Meßdaten ( $\varphi_B$ ,  $R_p|\varphi_B$ ). Zum Vergleich sind Brechungsindizes, ermittelt durch die Prismen-Diffraktometrie-Methode [Mar64], angegeben (offene Kreise).

Bedingt durch die geringen Lichtintensitäten und das damit verbundene schlechte Signal-Rausch-Verhältnis sind eventuell vorhandene Reflexionsstrukturen im niederenergetischen Bereich nur schwer zu erkennen. Ein Vergleich der 1. und 2. Ableitung des Brewsterwinkels zeigt mögliche Eigendefekte bei 1.12 eV und 0.92 eV, wobei der bandkantennahe Zustand bei 1.278 eV (Abb.6.6) möglicherweise auch einen Eigendefekt von InP darstellt.

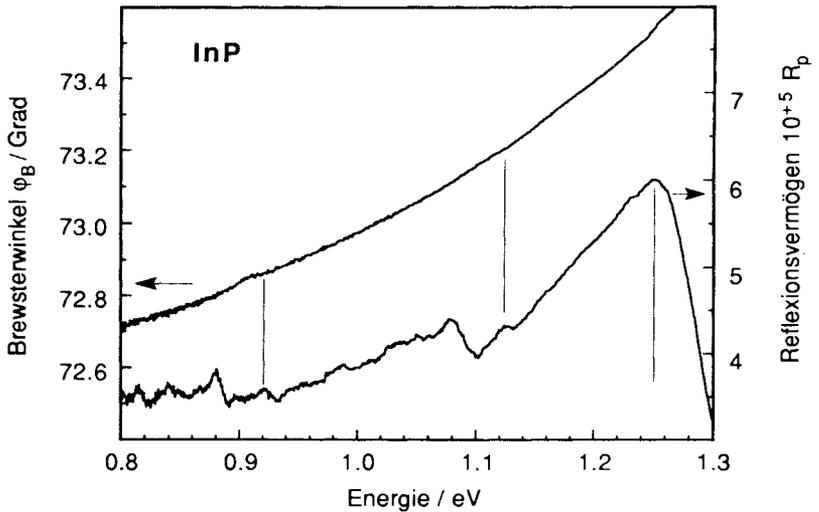


Abb. 6.7: Verhalten des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  und des Reflexionsvermögens  $R_p|\varphi_B$  unterhalb der Bandkante  $E_g$ .

Die aus den Meßgrößen  $\varphi_B$  und  $R_p|\varphi_B$  errechneten optischen Größen - Brechungsindex  $n$  und Absorptionsverhalten  $\alpha$  - sind in der Abb. 6.8 gezeigt. Oberhalb der Bandkante sind die aus den Meßdaten berechneten  $\epsilon_1$ - und  $\epsilon_2$ -Werten den ellipsometrisch ermittelten Werten von Aspnes et al. [Asp83] gegenübergestellt (Abb. 6.9). Im Vergleich zu den Ergebnissen von Aspnes et al. [Asp83] weisen die hier ermittelten  $\epsilon_2$ -Werte nur halb so große Werte auf.

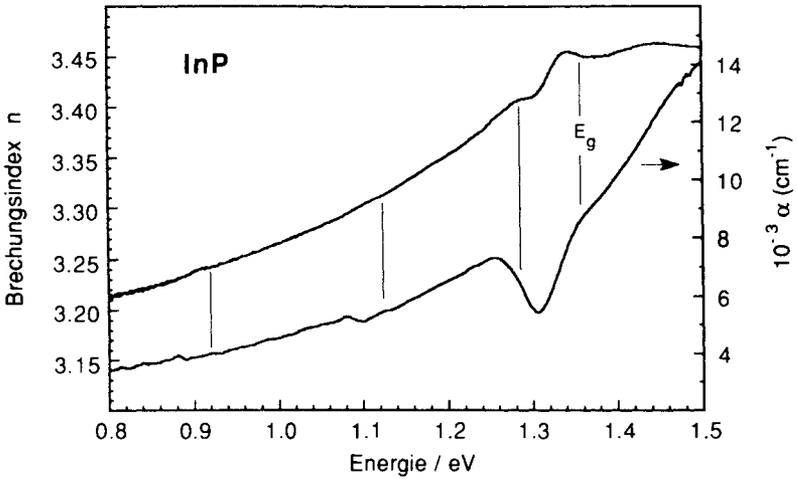


Abb. 6.8: Brechungsindex  $n$  und Absorptionsverhalten  $\alpha$  für eigendotiertes n-InP, berechnet aus den Meßgrößen  $\varphi_B$  und  $R_p|\varphi_B$ .

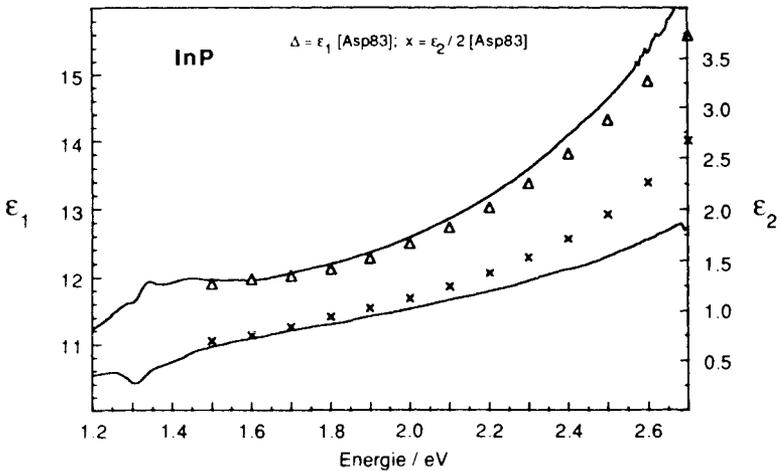


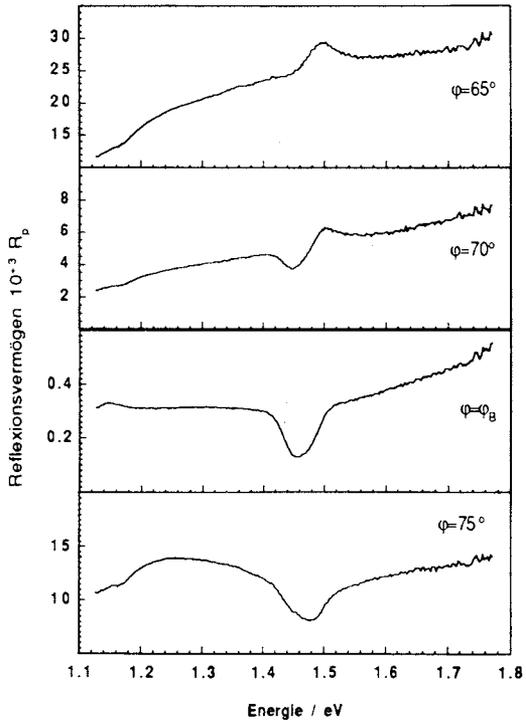
Abb. 6.9: Real- und Imaginärteil der optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  für eigendotiertes n-InP. Zum Vergleich wurden ellipsometrisch ermittelte Werte [Asp83] eingetragen. Die ellipsometrisch bestimmten Werte von  $\epsilon_2$  sind um 50 % verkleinert dargestellt.

### 6.1.3 Cadmiumtellurid (CdTe)

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von intrinsischem CdTe wurde eine 450  $\mu\text{m}$  dicke einkristalline Probe mit (111)-Orientierung untersucht. Winkelaufgelöste Reflexionsmessungen in der Nähe des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  (Abb.6.10) zeigen deutliche Änderungen im energetischen Verlauf des Reflexionsvermögens  $R_p$ , wobei sich die Linienformen für Winkel  $\varphi$  kleiner als  $\varphi_B$  deutlich von der Linienform oberhalb von  $\varphi_B$  unterscheiden. Das Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel  $R_p|\varphi_B$  zeigt unterhalb der Bandkante wieder einen deutlichen Anstieg, wie er auch bei GaAs und InP beobachtet wurde.

Abb. 6.10:

Reflexionsvermögen von CdTe (111) bei unterschiedlichen Einfallswinkeln des Lichtes zur Probe.



Da CdTe unterhalb der Bandkante ein Dielektrikum ist, wurde zunächst ein weiteres Absinken des Reflexionsvermögens im Brewsterwinkel erwartet. Winkelaufgelöste Reflexionsmessungen (Abb. 6.11a) zeigen, daß sich die Parabelöffnung anfangs - wie erwartet - zunehmend verkleinert (800 nm->900 nm), sich jedoch zu kleineren Energien (1000 nm) hin wieder

vergrößert. Da das Öffnungsverhalten der Parabel selbst als Maß für die Transparenz eines Materials angesehen werden kann, läßt sich ein Fehler in der Bestimmung des Reflexionsvermögen weitgehend ausschließen. Aus Transmissionsmessungen (Abb. 6.11b) ergeben sich hierbei keine weiteren Rückschlüsse auf dieses Verhalten, da die Probe bereits ab 1.46 eV ein hohes Absorptionsvermögen aufweist. Im niederenergetischen Bereich zeigen sich im Transmissionsverhalten keine weiteren Strukturen, die Rückschlüsse auf mögliche Eigendefekte im Halbleiter gestatten.

Abb. 6.11a:

Winkelaufgelöste Messungen der reflektierten Intensität bei unterschiedlichen Wellenlängen für undotiertes CdTe. Die Bandkante von CdTe liegt bei ca. 810 nm.

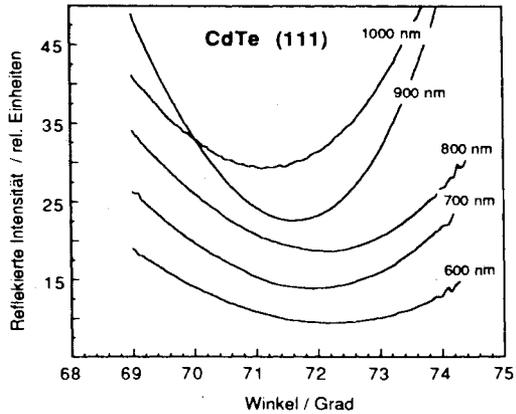
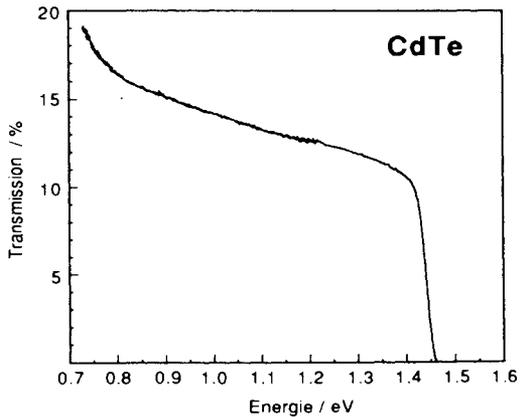


Abb. 6.11b:

Transmissionsmessung an der CdTe-Probe bei Raumtemperatur.



Der energetische Verlauf des Brewsterwinkels und des Reflexionsvermögens  $R_p|_{\phi_B}$  sind zusammen mit den berechneten  $\epsilon_1$ - und  $\epsilon_2$ -Daten nahe und oberhalb der Bandkante von CdTe in Abb. 6.12 dargestellt. Die bandkantennahen

Übergänge in CdTe verursachen eine deutliche Änderung im energetischen Verlauf des Brewsterwinkels. Im Reflexionsverhalten sind diese Übergänge durch einen deutlichen Anstieg des Reflexionsvermögens (Abb. 6.13) mit einem anschließenden flacheren Verlauf gekennzeichnet.

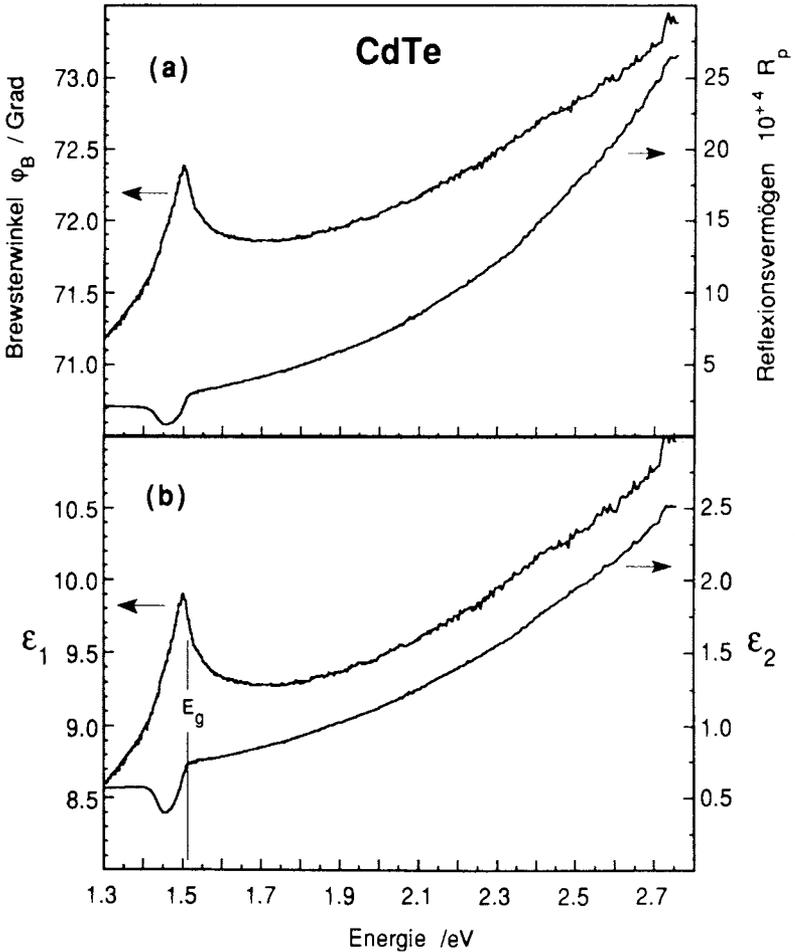


Abb. 6.12: (a): Die Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel  $R_p|\varphi_B$  nahe und oberhalb der Bandkante von CdTe.  
(b): Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  für undotiertes CdTe.

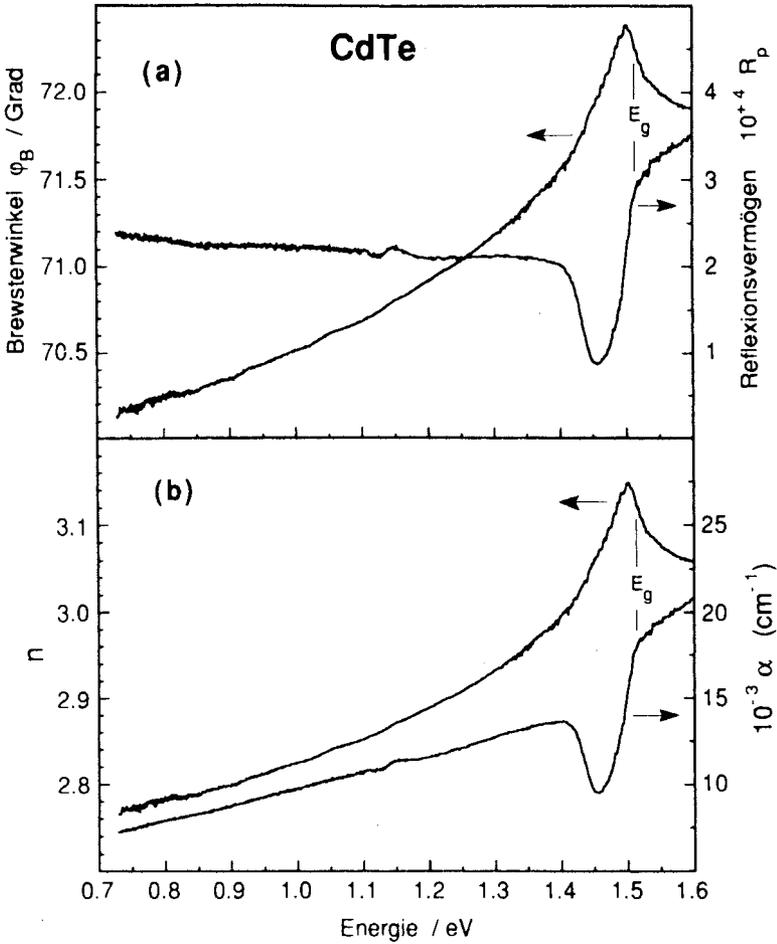


Abb. 6.13: (a): Die Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_p|\varphi_B$  im schwach absorbierenden Energiebereich.  
(b): Brechungsindex  $n$  und Absorptionsverhalten  $\alpha$  für undotiertes CdTe.

Das aus den Meßgrößen  $\varphi_B$  und  $R_p|\varphi_B$  berechnete Reflexionsvermögen bei senkrechtem Lichteinfall ist in Abb. 6.14 für den gesamten Meßbereich dargestellt. Auch hier ist die Bandkante durch eine starke Änderung des Reflexionsvermögens zu erkennen. Der qualitative Verlauf des Reflexionsvermögens wird hierbei überwiegend durch den energetischen Verlauf des

Brewsterwinkels beschrieben (siehe Abb. 6.12 und 6.13). Deutlich erkennbar ist, daß das Maximum im Reflexionsvermögen nicht mit der energetischen Lage des Bandüberganges zusammenfällt. Ein Vergleich mit dem Absorptionsverlauf in Abb. 6.13 zeigt, daß die energetische Lage des Bandüberganges bei etwas höheren Energien liegt. Wie bereits in Kap. 4 (Abb. 4.7) gezeigt, kann die energetische Position einer Absorptionsstelle im Brewsterwinkel durch das Minimum der 1. Ableitung sowie dem Wendepunkt in der 2. Ableitung nach der Energie zugeordnet werden. Da das Maximum des Brewsterwinkels mit dem Maximum im Reflexionsvermögen  $R_0$  übereinstimmt, lassen sich durch die gleichen Bedingungen (1. und 2. Ableitung) die energetische Lage des Bandüberganges aus  $R_0$  zuordnen.

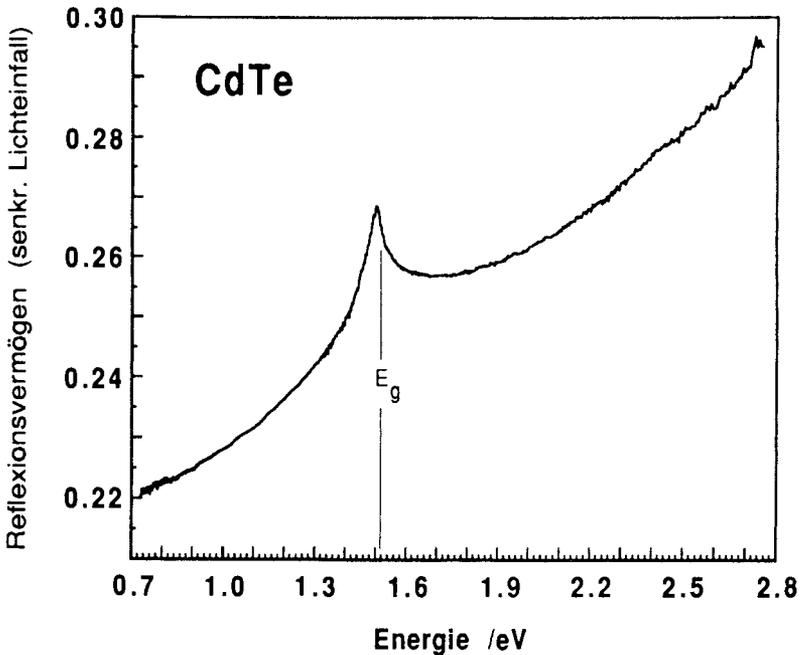


Abb. 6.14: Reflexionsvermögen von undotiertem CdTe (111) bei senkrechtem Lichteinfall.

## 6.2 Zum Einfluß der Dotierung auf die optischen Eigenschaften im Bereich der Bandkante

### 6.2.1 GaAs

Der energetische Verlauf des Brewsterwinkels von n- und p-leitendem GaAs sind in der Abb. 6.15 dem Verhalten von undotiertem GaAs gegenübergestellt. Wird in erster Näherung davon ausgegangen, daß weit innerhalb der Energielücke des Halbleiters kein Einfluß der Dotierung auf die optischen Konstanten vorliegt, so können Änderungen im Verlauf des Brewsterwinkels - im Vergleich zu dem Verlauf bei einem intrinsischen Halbleiter - dem Einfluß einer Dotierung zugeschrieben werden.

Der energetische Verlauf des Brewsterwinkels einer n- und einer p-leitenden GaAs Probe sind in Abb. 6.15 dem Verhalten eines undotierten GaAs-Kristalls gegenübergestellt. Ein deutlich sichtbarer Effekt der Dotierung ist die Verbreiterung des bandkantennahen Maximums im Brewsterwinkel (Abb. 6.15a) für den undotierten GaAs-Kristall. Ebenfalls ist zu erkennen, daß die absoluten Werte des Brewsterwinkels mit der Dotierungsart verändert werden. Bei einer n-Leitung (n-GaAs:  $n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ; Abb. 6.15b) sind die gemessenen Brewsterwinkel in der Umgebung der Bandkante kleiner als bei undotiertem GaAs. Bei einer p-Leitung wird der Brewsterwinkel im Bereich der Bandkante größer (Abb. 6.15c).

Für die Zinn-(Sn)-dotierte Probe ist unterhalb der Bandkante keine zusätzliche Struktur zu erkennen. Die auftretende Schulter bei 1.3 eV (Abb. 6.15b) kann nicht direkt der Dotierung zugeordnet werden, da diese Struktur bereits bei undotiertem GaAs (Abb. 6.3) auftritt. Hierbei handelt es sich möglicherweise um eine Eigendefektstruktur von GaAs. Energetisch tieferliegend sind weitere Defektstrukturen (Abb. 6.16), die eine Änderung des Brewsterwinkels verursachen, bei 1.2 eV, 1.0 eV, 0.93 eV, 0.84 eV und 0.79 eV zu erkennen. Diese Strukturen sind bereits in den Messungen an undotiertem GaAs (Abb. 6.3) angedeutet, konnten jedoch wegen der geringen Änderung im Brewsterwinkel nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

Die aus den Meßgrößen berechneten optischen Größen, Brechungsindex  $n$  und Realteil der dielektrische Funktion  $\epsilon_1$ , zeigen den gleichen energetischen Verlauf wie der Brewsterwinkel, so daß hier nur der energetische Verlauf des Brewsterwinkels dargestellt wurde.

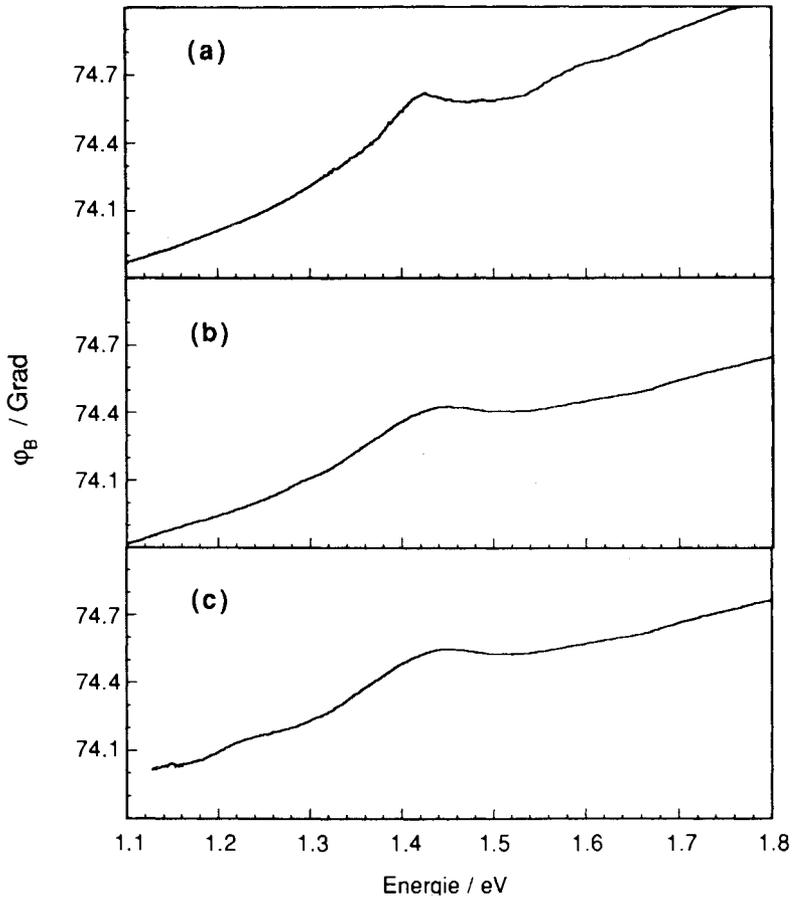


Abb. 6.15: Der Brewsterwinkel  $\varphi_B$  im Bereich der Bandkante für undotiertes und n- bzw. p-leitendes GaAs.

- (a) undotiertes GaAs.
- (b) Zinn-dotiertes n-GaAs ( $n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )
- (c) Zink-dotiertes p-GaAs ( $p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )

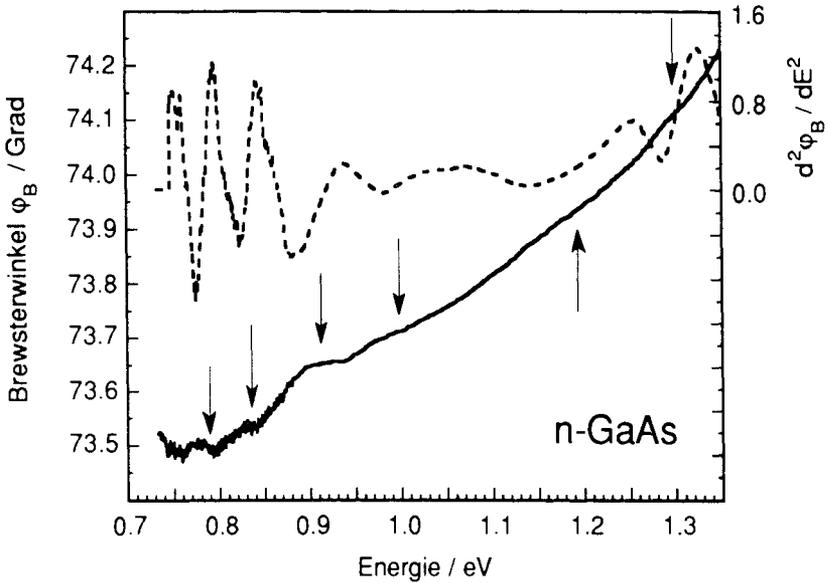


Abb. 6.16: Der Brewsterwinkel  $\phi_B$  unterhalb der Bandkante für n-GaAs. Die Identifizierung möglicher Defekte erfolgt durch das Minimum der ersten Ableitung (hier nicht eingezeichnet) und dem Wendepunkt in der zweiten Ableitung.

Die untersuchte p-leitende GaAs-Probe (Abb. 6.17) zeigt unterhalb der Bandkante eine ausgeprägte Struktur bei 1.25 eV, die sowohl im Brewsterwinkel wie auch im Reflexionsvermögen nachgewiesen werden kann. Durch die Dotierung ist zusätzlich eine Erhöhung des Brewsterwinkels in diesem Energiebereich zu beobachten, wobei das Maximum des Brewsterwinkels an der Bandkante zu niedrigeren Energien hin verschoben ist.

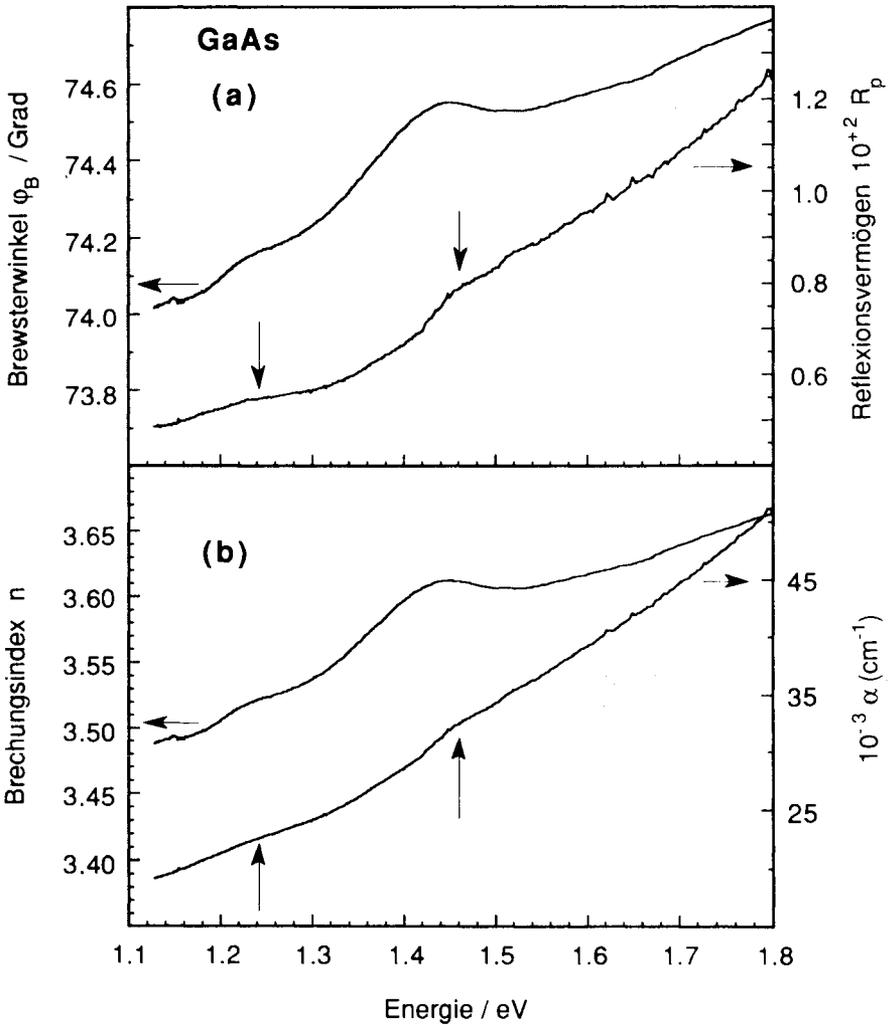


Abb. 6.17: (a): Der Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und des Reflexionsvermögens  $R_p|\varphi_B$  für Zink-dotiertes GaAs.  
(b): Aus den Meßgrößen  $\varphi_B$  und  $R_p|\varphi_B$  berechnete optische Parameter: Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $\alpha$  für p-GaAs.

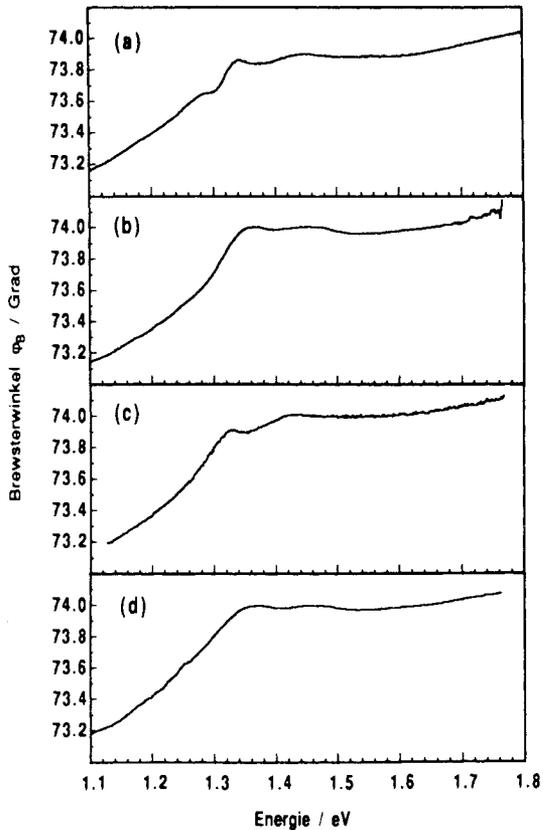
### 6.2.2 InP

Der energetische Verlauf des Brewsterwinkels von p- und n-leitendem InP sind in der Abb. 6.18 dargestellt. Die bei den undotierten n-InP-Kristall beobachtete Schulter unterhalb der Bandkante (Abb. 6.18a, bzw. Abb. 6.8) konnte bei den dotierten Proben (Abb. 6.18b-d) nicht mehr beobachtet werden, so daß die Struktur bei 1.78 eV einem InP-Eigendefekt oder einer züchtungsbedingten Fremddotierung zuzuordnen ist. Der Einfluß der Dotierung läßt sich analog zu den vorherigen Aussagen an GaAs formulieren. Für die n-leitende Probe wird eine Verringerung des Brewsterwinkels unterhalb der Bandkante und eine Erhöhung der Werte oberhalb der Bandkante beobachtet. Das Maximum des Brewsterwinkels ist verbreitert und erscheint geringfügig ( $\approx 0.02\text{eV}$ ) zu höheren Energien verschoben. Ein Dotier-niveau unterhalb der Bandkante ist nicht zu erkennen.

Abb. 6.18:

Einfluß der Dotierung von InP auf den energetischen Verlauf des Brewsterwinkels.

- (a) undotiertes n-InP
- (b) Sn-dotiertes n-InP  
( $cc \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )
- (c) Cd-dotiertes p-InP  
( $cc \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )
- (d) Zn-dotiertes p-InP  
( $cc \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )



Für die p-leitenden Proben wird wie bei GaAs eine Erhöhung des Brewsterwinkels unterhalb der Bandkante beobachtet. Der Einfluß der Cadmium- (Cd)-Dotierung ist nur im Vergleich mit undotiertem InP an der energetischen Lage der Bandkante zu erkennen. Durch die Cd-Dotierung wird die Bandkante von 1.355 eV (intrinsischem InP) auf 1.34 eV abgesenkt (Abb. 6.19). Für kleinere Photonenenergien sind keine weiteren Dotiereinflüsse erkennbar. Die beobachteten Auswirkungen lassen ein dem Cadmium zuzuordnendes Niveau bei 15 bis 20 meV oberhalb des Valenzbandes vermuten. Die Linienform des Brechungsindex  $n$  an der Bandkante (Abb. 6.19) ist gegenüber undotiertem InP kaum verändert. Dies deutet auf einen nur geringen Einfluß des Dotierstoffes auf das Kristallgitter hin.

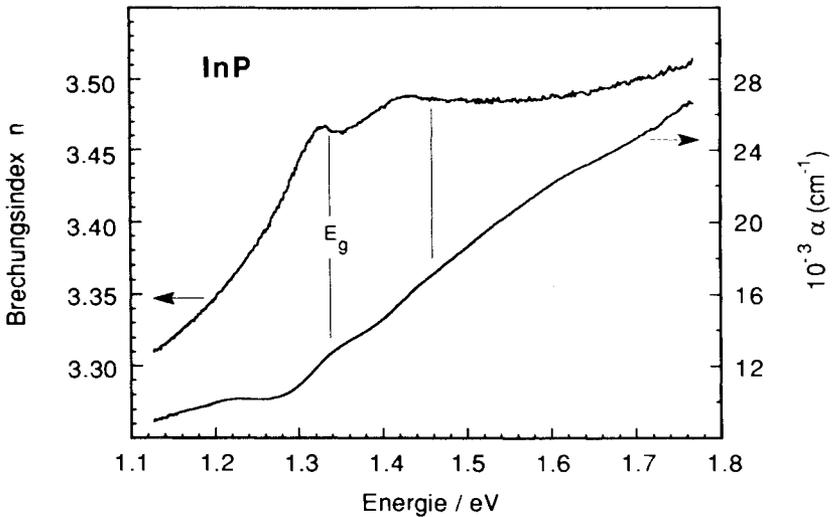


Abb. 6.19: Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $\alpha$  für Cadmium-dotiertes InP (p-InP(100) [Cd:  $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ]).

Die Zink-dotierte InP-Probe zeigt unterhalb der Bandkante bei 1.28 eV ein Energieniveau, das dem Dotierstoff zugeordnet werden kann (Abb. 6.18d). Im Gegensatz zur Cd-Dotierung werden die Linienformen an der Bandkante durch die Dotierung verbreitert. Die Lage der Bandkante verschiebt sich dadurch scheinbar geringfügig zu höheren Energien.

Innerhalb der Bandlücke können weitere Eigendefektstrukturen (Abb. 6.20) bei 1.12 eV, 1.01 eV, 0.92 eV, 0.85 eV und 0.79 eV mittels der 1. und 2. Ableitung des Brewsterwinkels identifiziert werden. Die Defektzustände bei 1.12 eV und 0.92 eV sind bereits im undotierten InP (Abb. 6.8) als Änderungen im Brewsterwinkel zu erkennen, konnten jedoch bei dem Vergleich mit den Reflexionstrukturen nicht zweifelhaft zugeordnet werden.

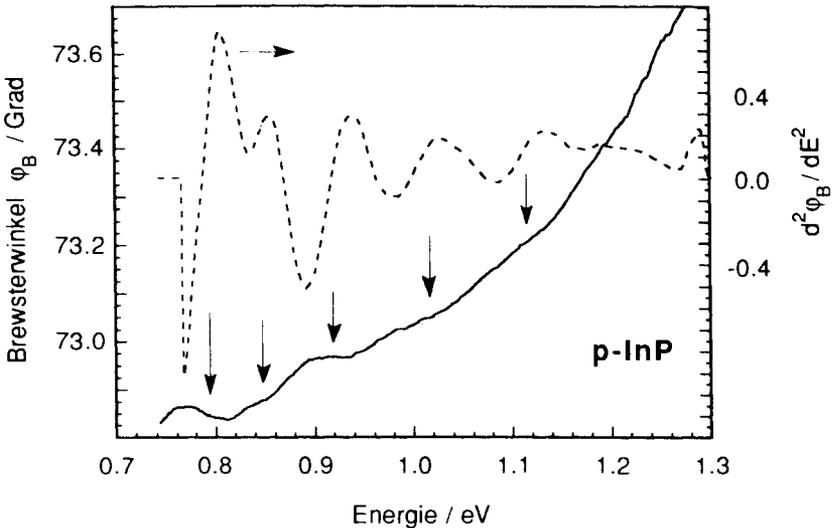


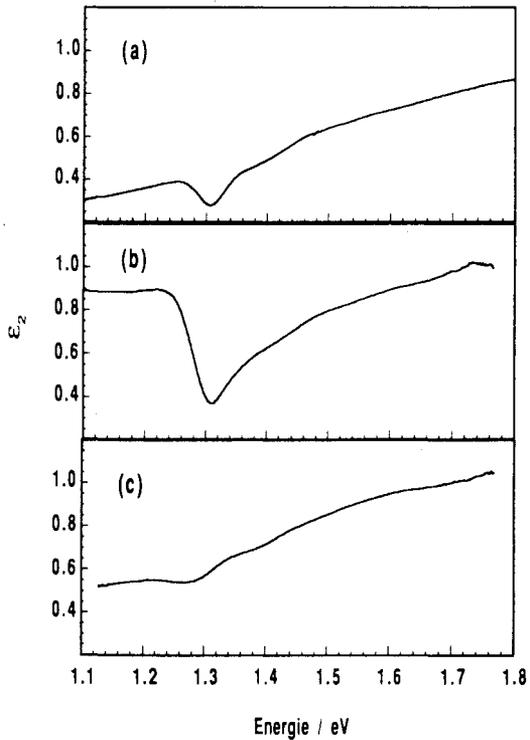
Abb. 6.20: Der Brewsterwinkel  $\varphi_B$  für Zink-dotiertes InP ( p-InP(111) [ $Zn: \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ] ). Die Zuordnung der Defekte erfolgt über das Minimum der 1. Ableitung (nicht eingezeichnet) und dem Wendepunkt in der 2. Ableitung.

Der Einfluß der Dotierung auf das Absorptionsverhalten ist in der Abb. 6.21 dargestellt. Der energetische Verlauf des Imaginärteils der dielektrischen Funktion  $\epsilon_2$  oberhalb von 1.32 eV zeigt für dotiertes wie für undotiertes InP einen ähnlichen Verlauf. Die durch die Interbandübergänge verursachten Strukturen werden dabei durch die Dotierung verbreitert. Dies weist auf eine stärkere Delokalisierung der energetischen Bänder hin. Der für die Zinn-dotierte Probe beobachtbare niederenergetische Anstieg (Abb. 6.21b) muß in

Detail noch geklärt werden (siehe hierzu Anhang). Winkelaufgelöste Reflexionsmessungen in diesem Energiebereich bestätigen die Zunahme des Reflexionsvermögens durch eine größer werdende Parabelöffnung der reflektierten Intensität (siehe z.B. Abb. 6.11a). Inwieweit dies durch eine Oberflächenrauigkeit oder durch eine Filmbedeckung verursacht sein könnte, ist noch nicht geklärt.

Abb. 6.21:  
Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_2$  von n- und p-leitendem InP im Vergleich zu eigenleitendem n-InP.

- (a) undotiertes n-InP
- (b) Sn-dotiertes n-InP  
( $cc \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )
- (c) Cd-dotiertes p-InP  
( $cc \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )



### 6.3 Phänomenologische Betrachtungen zum Einfluß der Oberflächenrauigkeit

Untersuchungen an mehreren unterschiedlich behandelten Oberflächen zeigten, daß die Oberflächenmorphologie die beiden Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_p|\varphi_B$  deutlich beeinflusst. In der Abb. 6.22 sind die Meßdaten zweier undotierter GaAs-Proben mit unterschiedlich behandelten Oberflächen dargestellt. Die Oberflächen beider Proben wurden mechanisch auf  $0.25 \mu\text{m}$  poliert. Probe G1 wurde anschließend elektrochemisch poliert.

Mit zunehmender Energie ist deutlich ein Auseinanderlaufen der beiden Brewsterwinkelspektren zu erkennen. Für das Reflexionsvermögen  $R_p|\varphi_B$  ist - abgesehen von der absoluten Größe - ebenfalls ein unterschiedliches Anstiegsverhalten hin zu höheren Energien beobachtbar.

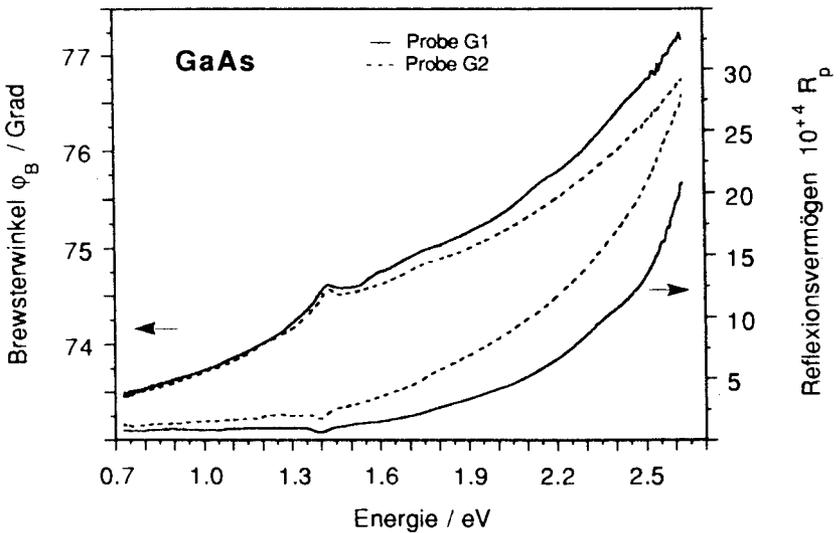


Abb. 6.22: Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_p|\varphi_B$  am Beispiel von zwei undotierten GaAs-Proben.

Um den Einfluß der Oberflächenmorphologie abschätzen zu können, wurde die mathematische Beschreibung der optischen Parameter durch den

Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und das Reflexionsvermögen  $R_p|_{\varphi_B}$  auf ein 3-Schichten-Modell (Umgebung-Film-Substrat) erweitert. Mit Hilfe des Modells ist es möglich, das winkelabhängige Reflexionsverhalten für verschiedene Filmdicken zu berechnen. Eine detaillierte Beschreibung hierzu ist im Anhang zu finden.

Die Beschreibung des winkelabhängigen Reflexionsvermögens  $R_{pp}^1$  erfolgt durch die Summierung aller an den Grenzflächen reflektierten Teilkomponenten [Azz87; Kap. 4.3]. Die Änderung des Reflexionsvermögens aufgrund der Filmbedeckung, insbesondere der Verschiebung der Reflexionsminima der reflektierten p-Komponente (=Brewsterwinkel), lassen sich so mit den analytisch berechneten Substratdaten (ohne Film) vergleichen.

Bei der Analyse des Einflusses der Oberflächenmorphologie auf die Meßgrößen, wird die Rauigkeit durch einen Film angenähert, der die gemittelten optischen Eigenschaften des Substrates und der Umgebung besitzt.

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\text{film}) &= [\varepsilon_1(\text{Substrat}) + \varepsilon_1(\text{Umgebung})] / 2 \\ \varepsilon_2(\text{film}) &= [\varepsilon_2(\text{Substrat}) + \varepsilon_2(\text{Umgebung})] / 2\end{aligned}\quad (6.1)$$

Für die dielektrische Funktion des Substrates wurden die Werte des Modellspektrums (Kap.4, Abb. 4.1) gewählt. Die Ergebnisse sind für unterschiedliche mittlere Filmdicken in der Abb. 6.23 dargestellt.

Bei einer geringen Rauigkeit (mittlere Filmdicke  $<50 \text{ \AA}$ ) ist der Einfluß auf den energetischen Verlauf des Brewsterwinkels sehr gering und kann bei kleiner Absorption vernachlässigt werden. Im Reflexionsvermögen hingegen wirkt sich schon eine geringe Rauigkeit durch eine Absenkung des Reflexionsvermögens aus. Mit zunehmender Rauigkeit (mittlere Filmdicke  $50 \text{ \AA}$ ,  $100 \text{ \AA}$  und  $500 \text{ \AA}$ ) ändert sich der energetische Verlauf des Brewsterwinkels vollständig.

Die Ergebnisse der Modellbetrachtungen deuten darauf hin, daß der unterschiedliche energetische Verlauf des Brewsterwinkels der Probe G2 (Abb. 6.22) durch eine Oberflächenrauigkeit verursacht sein könnte. Der Verlauf des Reflexionsvermögens der beiden Proben steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen der Modellbetrachtung, da durch die größere Oberflächenrauigkeit das Reflexionsvermögen der Probe G2 kleiner sein sollte als das der Probe G1. Zur Klärung des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit auf die Meßgrößen wäre es notwendig, systematische Untersuchungen an unterschiedlich behandelten Oberflächen durchzuführen.

---

1  $R_{pp}$  ist das durch Interferenzeffekte (durch den Film) veränderte Reflexionsvermögen der Probe.

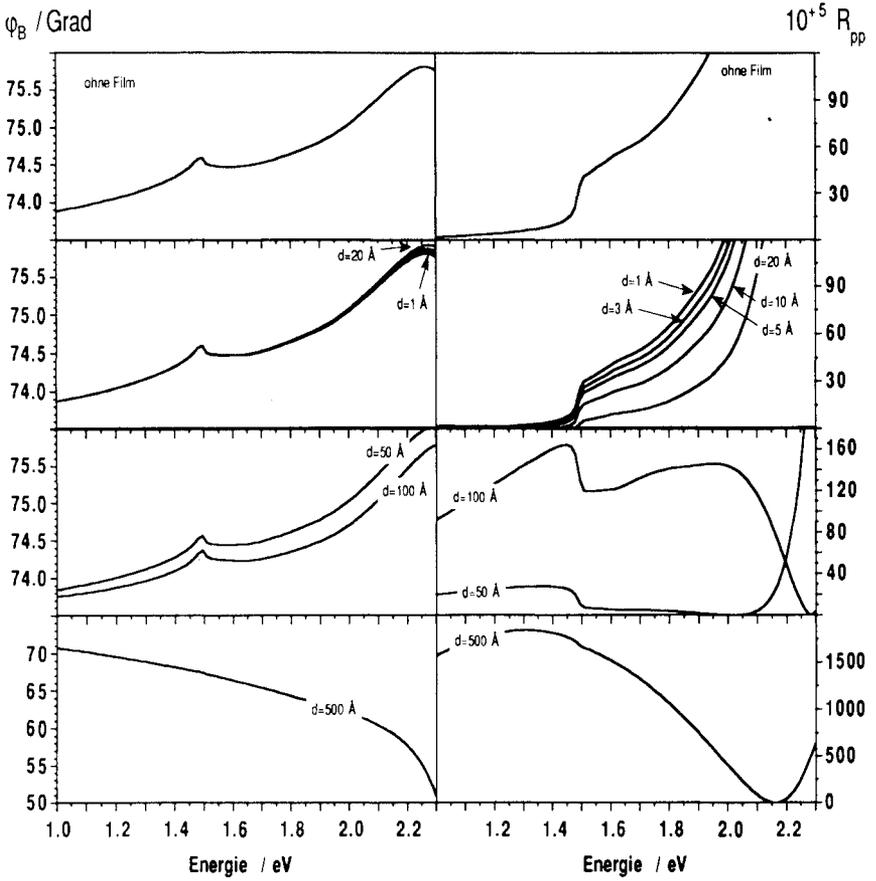


Abb. 6.23: Einfluß der Oberflächenrauigkeit, dargestellt als mittlere Filmbedeckung  $d$ , auf die Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_{pp}$ .

## 7. Einbeziehung des optischen Verfahrens in die Entwicklung neuartiger Halbleiter für die Photovoltaik: Präparation und Charakterisierung des Chalkopyrits $\text{CuInS}_2$

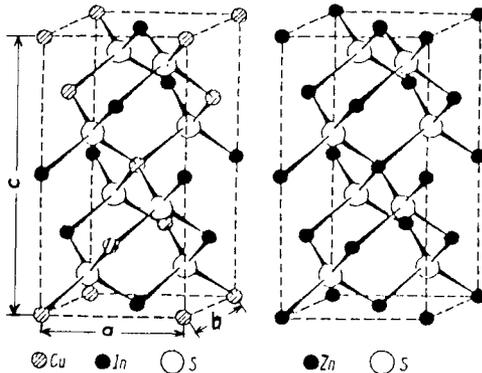
Die I-III-VI<sub>2</sub> Chalkopyrit-Verbindung  $\text{CuInS}_2$  wurde erstmals von Hahn et al. [Han53] synthetisiert. Die Chalkopyrit-Struktur vom Typ I-III-VI<sub>2</sub> ist den II-VI- und III-IV-Verbindungen, die in Zinkblendestruktur kristallisieren, sehr ähnlich. Abb. 7.1 zeigt eine Gegenüberstellung dieser beiden Strukturen. Die Chalkopyrit-Einheitszelle setzt sich aus zwei übereinanderliegenden Zinkblendeeinheiten zusammen, wobei die beiden Kationen - Cu und In - alternierend auf den Kationenplätzen (Zinkblende) entlang der c-Achse angeordnet sind. Durch die unterschiedlich großen Atome Cu und In im Gitter wird diese kubische Symmetrie der Zinkblendestruktur auf die tetragonale Symmetrie der Chalkopyrit-Struktur reduziert. Die auftretende tetragonale Verzerrung  $\delta$  ist definiert durch

$$\delta = 2 - (c / a), \quad (7.1)$$

wobei a und c die Gitterkonstanten der Chalkopyrit-Struktur sind.

Abb. 7.1:

Vergleich der Chalkopyrit-Struktur (a) mit zwei übereinandergesetzten Einheitszellen der Zinkblendestruktur (b) (nach [Bin81a]).



Für  $\text{CuInS}_2$  wurde eine Verzerrung  $\delta=2.0158$  [Bin81b, Hwa78] ermittelt, was eine sehr kleine Abweichung zur Zinkblendestruktur darstellt. Die Gitterkonstanten

$$a = 5.52 \text{ \AA} \text{ und } c = 11.13 \text{ \AA}$$

wurden von mehreren Autoren [Sha75, Bal78, Bin80, Bec83] aus Röntgendiffraktogrammen ermittelt. Bei höheren Temperaturen wird der geordnete Zustand des Kationenuntergitters instabil und es kommt zu einer statistischen Verteilung der Kationen (Zinkblendestruktur). Bei der Züchtung von  $\text{CuInS}_2$

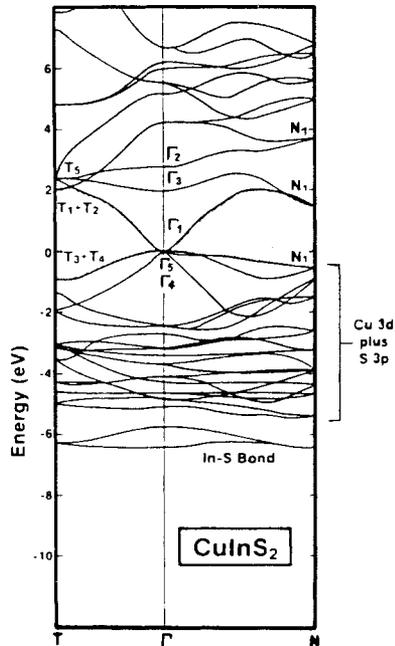
aus der Schmelze werden insgesamt drei Phasenübergänge zwischen Schmelz- und Raumtemperatur durchlaufen [Bin80]. Wie in den folgenden Abschnitten deutlich wird, erschweren diese Phasenübergänge während der Züchtung die Optimierung der Materialeigenschaften von einkristallinem  $\text{CuInS}_2$ .

Als ein Halbleiter mit direkter Bandlücke von 1.55eV kann  $\text{CuInS}_2$  sowohl p- als auch n-leitend hergestellt werden [Ver79], was dem Material gute Ausichten auf photovoltaische Anwendungen verleiht. Über den elektronischen Aufbau von  $\text{CuInS}_2$  wurden Bandstrukturberechnungen von Jaffe und Zunger [Jaf83] durchgeführt. Die kalkulierte Energielücke von  $E_g=1.55$  für  $\text{CuInS}_2$  (Abb. 7.2) zeigt jedoch, daß die theoretischen Berechnungen nur qualitative Aussagen zulassen.

Abb. 7.2:

Elektronische Bandstruktur für  $\text{CuInS}_2$  [Jaf83]. Der Verlauf der Bänder ist entlang der T- $\Gamma$ -N Linien im k-Raum.

$\Gamma$ -Punkt  $[k=(2\pi/a)(0,0,0)]$



Bisherige Untersuchungen zur Synthese [Bin81,Gos85,Gos86a,Gos86b, Fle89] sowie die Charakterisierung der elektrooptischen Eigenschaften zeigen, daß es zur Verbesserung des photovoltaischen Wirkungsgrades eines besseren Verständnisses der auftretenden Phasen sowie der Defektochemie bedarf. Im ersten Abschnitt werden ergänzende Untersuchungen zum Phasendiagramm Cu-In-S vorgestellt. Die im zweiten Abschnitt dargestellten

Züchtungsergebnisse werden mit unterschiedlichen Methoden auf ihre Morphologie hin untersucht und in den weiteren Abschnitten bezüglich ihrer elektrooptischen Defekte charakterisiert.

### 7.1 Festkörperchemie des Cu-In-S Systems und Kristallzüchtung

Zur Herstellung von  $\text{CuInS}_2$  werden in der Literatur verschiedene Syntheseverfahren beschrieben [Tel79,Hwa80a,Fea83,Tak84,Flie89]. Kristallzüchtungen aus der Gasphase (Chemical Vapor Transport: CVT) unter Verwendung unterschiedlicher Halogenide wurden von Binsma [Bin81] und Goslowsky [Gos85, Gos86a,Gos86b] vorgestellt. Hierbei zeigt sich, daß die verwendeten Transporthalogene als Verunreinigung in den Kristall mit eingebaut werden. Untersuchungen zum Homogenitätsbereich von  $\text{CuInS}_2$  [Ver79] ergaben eine Phasenbreite von  $\pm 1\text{-}2\%$  um die ideale Zusammensetzung. Neuere Untersuchungen zur Ausdehnung des Homogenitätsbereiches entlang der  $\text{CuS}_x\text{-InS}_{1-x}$ -Linie mit Hilfe von PAC<sup>1)</sup> und XRD<sup>2)</sup> - Messungen [Brü89, Hus91] ergaben eine Phasenbreite von  $-0.1 \leq x \leq 0.03$  um die ideale Stöchiometrie. Aufgrund dieser großen Phasenbreite ist trotz idealer stöchiometrischer Zusammensetzung eine hohe Anzahl von Eigendefekten zu erwarten, die einerseits als flache Haftstellen (Akzeptor oder Donator) wirken können (siehe Kap. 7.3) oder andererseits möglicherweise als tiefe Störstellen (siehe Kap. 7.4) und damit das optoelektronische Verhalten nachteilig beeinflussen würden. Die Abweichungen von der idealen Stöchiometrie werden durch die Größen Nicht-Molarität  $\Delta X$

$$\Delta X = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1 \quad (7.2)$$

und Nicht-Stöchiometrie  $\Delta Y$

$$\Delta Y = \frac{2 [\text{S}]}{[\text{Cu}] + 3 [\text{In}]} - 1 \quad (7.3)$$

beschrieben.

In Abbildung 7.3 ist ein Ausschnitt aus dem ternären Phasendreieck in der Umgebung der stöchiometrischen Zusammensetzung von  $\text{CuInS}_2$  dargestellt.

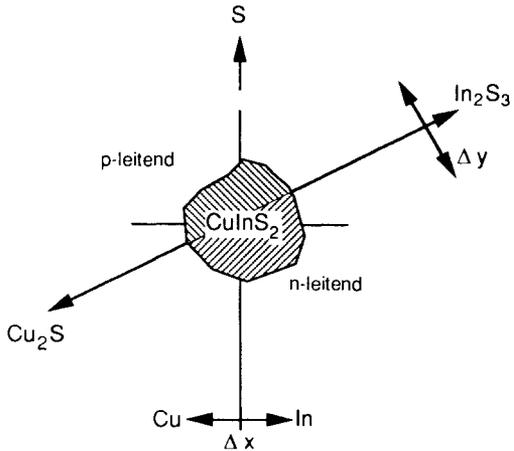
1) PAC: gestörte  $\gamma\text{-}\gamma$  Winkelkorrelation

2) XRD: Röntgenpulverdiffraktometrie

Auftretende Stöchiometrieabweichungen (intrinsische Defekte) bewirken eine Eigendotierung des Materials. Getrennt durch den binären Phasenschnitt  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  ( $\Delta Y=0$ ) verursachen Abweichungen in Stöchiometrie und Molarität einen n-leitenden ( $\Delta Y<0$ ) und einen p-leitenden ( $\Delta Y>0$ ) Bereich (siehe Abb. 7.3). Durch Photolumineszenzmessungen [Bin80, Hwa82, Lan85, Lew86b, Gos86a, Uen89, Uen90a] konnten verschiedene Defekte, die zur Eigendotierung des Materials führen, zugeordnet werden (siehe hierzu auch Kap. 7.3 und 7.4).

Abb. 7.3:

Schematische Darstellung des Homogenitätsbereiches im Phasendreieck Cu-In-S mit den Größen Nicht-Molarität  $\Delta X$  und Nicht-Stöchiometrie  $\Delta Y$



Die möglichen Eigendefekte sowie die in der Literatur diskutierten Zuordnungen sind in der Tabelle 7.1. zusammengefasst. Einige der möglichen Eigendefekte verursachen dabei Energieniveaus innerhalb der Energielücke von  $\text{CuInS}_2$ , die zur p- (Akzeptoren) oder zu einer n-Leitung (Donatoren) führen. Indium- und Kupfer-Fehlstellen bewirken dabei ein Elektronen-Defizit, was sich in einem entsprechenden Akzeptorverhalten auswirkt. Die gleiche Auswirkung zeigt zusätzlicher Schwefel (Schwefel auf Zwischengitterplätze  $\text{S}_i$ ) oder Kupfer auf Indiumplätzen ( $\text{Cu}_{\text{In}}$ ). Donatoren (zusätzliche freie Elektronen als Ladungsträger) werden durch Schwefel-Fehlstellen ( $\text{V}_{\text{S}}$ : zwei zusätzliche Elektronen durch In und Cu), Indium auf Kupferplätzen ( $\text{In}_{\text{Cu}}$ : zwei zusätzliche Elektronen durch In), Indium auf Zwischengitterplätzen ( $\text{In}_i$ : zwei zusätzliche Elektronen durch In) oder durch Kupfer auf Zwischengitterplätzen ( $\text{Cu}_i$ : ein zusätzliches Elektron durch Cu) verursacht.

Im folgenden nicht weiter betrachtet sind mögliche auftretende Komplex-

Defekte, wie sie bereits in den binären Halbleiterverbindungen beobachtet werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür sind die in der Literatur beschriebenen Defekt-Komplexe  $As_{Ga}-V_{As}$  und  $As_{Ga}-V_{Ga}-V_{As}$  im binären Halbleiter GaAs [Sti88, Man89].

Defekt	Defektzuordnung	Nicht-Stöchiometrie $\Delta Y$ Nicht-Molarität $\Delta X$	energetische Lage	Literatur
Akzeptor	Cu-Fehlstelle $V_{Cu}$	$\Delta Y > 0$ ; $\Delta X < 0$	$E_A =$ 45 meV 85 meV 100 meV	[Mas81] [Lan85b] [Bin83, Uen89, Lew86b]
Akzeptor	Indium-Fehlstelle $V_{In}$	$\Delta Y > 0$ ; $\Delta X > 0$	$E_A =$ 150 meV	[Bin82a, Bin83, Lew86b]
Akzeptor	S auf Zwischen-gitterplätzen $S_i$	$\Delta Y > 0$ ; $\Delta X > 0$	experimentell noch nicht bestätigt	[Uen87]
Akzeptor	Cu auf In Platz $Cu_{In}$	$\Delta Y > 0$ ; $\Delta X > 0$	$E_A =$ 150 meV	[Bin82a]
Donator	Schwefel-Fehlstelle $V_S$	$\Delta Y > 0$ ; $\Delta X > 0$	$E_D =$ 19 meV 35 meV 45 meV	[Bin83] [Bin82a, Uen89] [Lan85b]
Donator	In auf Cu Platz $In_{Cu}$	$\Delta Y = 0$ ; $\Delta X < 0$	$E_D =$ 72 meV 145 meV 160 meV	[Hwa82, Kro74] [Uen89] [Lan85b]
Donator	In auf Zwischen-gitterplätzen $In_i$	$\Delta Y < 0$ ; $\Delta X < 0$	$E_D =$ 70 meV 72 meV	[Uen89] [Hwa82, Kro74]
Donator	Cu auf Zwischen-gitterplätzen $Cu_i$	$\Delta Y > 0$ ; $\Delta X > 0$	experimentell noch nicht bestätigt	[Uen87] <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Möglicherweise Defektkomplex mit Schwefel.

Tab.7.1: Charakterisierung von möglichen Eigendefekten in  $CuInS_2$

### 7.1.1 Phasenbeziehungen im Cu-In-S-System

Zur Herstellung von Verbindungshalbleitern bieten sich mehrere Verfahren an (siehe Kap.7.1.2), wozu jedoch detaillierte Kenntnisse über die Kristallzuchtbedingungen erforderlich sind. Solche Erkenntnisse lassen sich aus dem Studium der Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen binären Halbleiterverbindungen gewinnen. Die im folgenden vorgestellten Untersuchungen an den binären Phasenschnitten  $CuInS_2$ -In und  $Cu$ - $CuInS_2$  geben beispielsweise Hinweise auf auftretende Phasenübergänge bei Züchtungen aus In-Schmelzen.

Bisher vorliegende Untersuchungen zum Phasensystem Cu-In-S beziehen sich auf die binären Phasenschnitte Cu-In [Sub89], Cu-S [Cha83] und In-S [Göd85] sowie den ternären Phasenschnitten  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  [Bin80] und  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}-\text{S}$  [Thi82].

Die beiden Phasenschnitte Cu-S und In-S enthalten große nicht mischbare Flüssigkeitsregionen, die einen Einfluß auf das ternäre Phasensystem erwarten lassen (siehe Abb. 7.4). Die Verbindungen  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{In}_2\text{S}_3$  schmelzen kongruent<sup>1</sup> und formen ein quasibinäres<sup>2</sup> System im ternären Phasendiagramm.

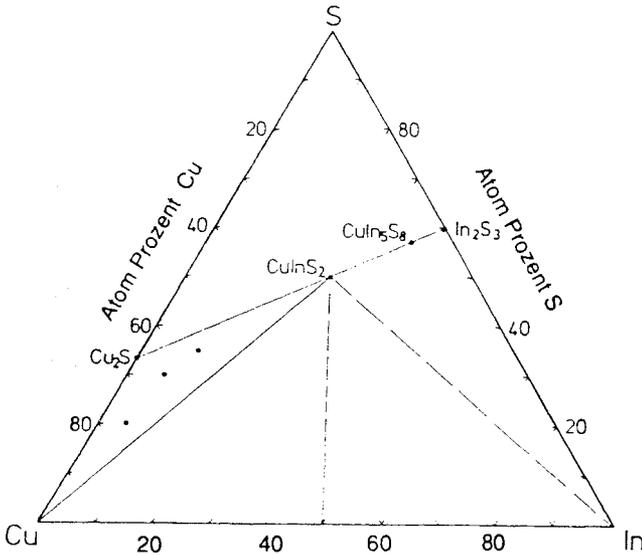


Abb. 7.4: Das ternäre Cu-In-S-System mit den quasibinären Schnitt  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  [Bin80] und dem ternären Schnitt  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}-\text{S}$  [Thi82]. Die Phasenschnitte In- $\text{CuInS}_2$  und Cu- $\text{CuInS}_2$  werden in dieser Arbeit vorgestellt [Fea90, Fea91a, Fea91b, Fea91c]

- 1 Eine "kongruent" schmelzende Phase liegt dann vor, wenn die Verbindung am Schmelzpunkt in eine Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung übergeht.
- 2 Quasi-binär bedeutet in diesem Zusammenhang einen 2-dimensionalen Schnitt im 3-dimensionalen Phasendiagramm, wobei an den Endpunkten eine Verbindung liegt. Gleichzeitig darf die Schnittlinie keine "tie-lines" (Konoden) schneiden. Kreuzt ein binärer Schnitt eine Konode, spricht man von einem pseudobinären Schnitt im Phasendiagramm. Konoden sind Geraden konstanter Aktivität bzw. Geraden mit einem konstanten chemischen Potential für die jeweilige Verbindung.

Dieses quasibinäre System ( $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ ) beinhaltet neben der Spinellverbindung  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  auch die  $\text{CuInS}_2$ -Verbindung, welche bei  $1090^\circ\text{C}$  schmilzt und beim Abkühlen zwei Phasenumwandlungen durchläuft [Bin80]. Der Cu-In-Phasenschnitt enthält mehrere intermetallische Verbindungen die bei Raumtemperatur noch stabil sind. Bei dem  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}$  - S Phasenschnitt tritt ein nicht mischbarer Flüssigkeitsbereich auf [Thi82]. Untersuchungen zu den Phasenbeziehungen bei Raumtemperatur wurden mit Hilfe von PAC- und XRD-Messungen durchgeführt [Bin80,Brü88, Met91,Hus91], die durch theoretische Berechnungen bestätigt wurden [Mig91].

Die hier vorgestellten Untersuchungen zum Phasendiagramm wurden mit Hilfe von DTA<sup>1</sup>-Messungen [Sch69] durchgeführt. Hierbei wird das zeitabhängige thermische Verhalten der Probe während eines Aufheiz- bzw. Abkühlvorganges - relativ zu einem neutralen Körper<sup>2</sup> (hier  $\text{SiO}_2$ ) - betrachtet. Als Ausgangssubstanz wurde stöchiometrisches  $\text{CuInS}_2$ , das in einem Zwei-Zonen-Ofen aus den Elementen erschmolzen wurde [Fea83], verwendet. Das überwiegend polykristalline Ausgangssubstrat wurde durch XRD<sup>3</sup>-, DTA- und EDX<sup>4</sup>-Messungen auf seine Stöchiometrie und Einphasigkeit hin überprüft. Die Analysen zeigten nur geringfügige Variationen in der Zusammensetzung. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen konnten keine Fremdphasen festgestellt werden, wobei die Nachweisgrenze bei etwa 1% lag. Für die DTA-Messungen wurde das gepulverte  $\text{CuInS}_2$  in Abhängigkeit der gewünschten Zusammensetzung mit 5N In oder 6N Cu vermischt und in eine Quarzampulle eingewogen. Anschließend wurde die Ampulle unter Vakuum verschlossen. Für die Temperaturvariation und die Datenerfassung wurde ein "Simultaneous Thermal Analyser 409" der Firma Netzsch verwendet. Die Aufheiz- und Abkühlraten wurden hier mit  $\pm 5^\circ\text{C} / \text{min}$  durchgeführt.

In Abbildung 7.5 ist die Ableitung des DTA-Signals (DDTA<sup>5</sup>) für reines  $\text{CuInS}_2$  bei einem Aufheizevorgang (oben) und bei einer Abkühlung der Probe (unten) dargestellt. Die Ergebnisse stimmen gut mit den von Binsma et al. [Bin80] ermittelten Daten überein. Der Schmelzpunkt wurde bei  $1090^\circ\text{C}$  (Abb. 7.5 unten) ermittelt. Zwei weitere Festkörperphasenübergänge können bei  $1047^\circ\text{C}$  ( $1045^\circ\text{C}$ ) und bei  $975^\circ\text{C}$  ( $980^\circ\text{C}$ ) beobachtet werden.

---

1 DTA : Differenzthermoanalyse

2 Als neutraler Körper wird ein Standard bezeichnet, dessen Phasenübergänge genau bekannt ist bzw. in dem untersuchten Temperaturbereich keine Phasenübergänge besitzt.

3 XRD: Röntgenpulverdiffraktometrie

4 EDX: Energy dispersive analysis of x-rays

5 DDTA: differenzielle Differenzthermoanalyse

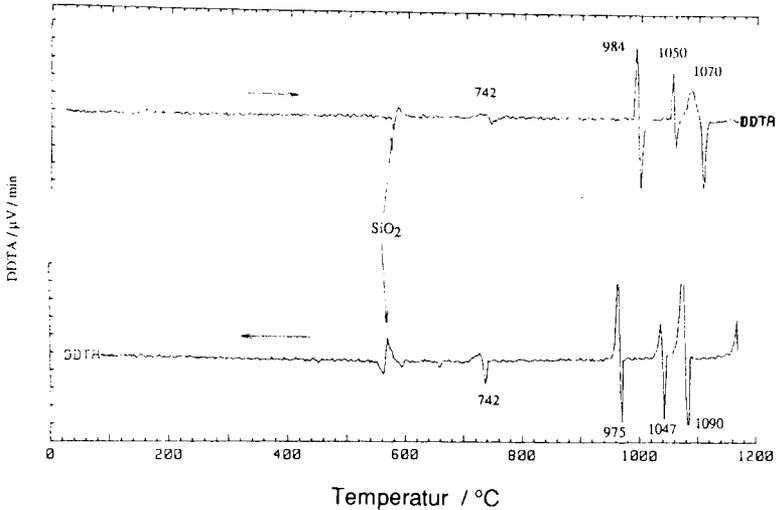


Abb. 7.5: Aufheiz- und Abkühlkurve für stöchiometrisches  $\text{CuInS}_2$ .

### Phasensystem $\text{CuInS}_2$ - In

Die Untersuchungen zum binären Phasenschnitt  $\text{CuS}_2$ -In [Fea91a] sind in Abb. 7.6 zusammengefaßt. Die Ergebnisse zeigen, daß bei vermehrter Zugabe von In die von Binsma et al. [Bin80] gefundenen Wurtzit- und Zinkblende-Hochtemperaturphasen,  $\zeta$  und  $\delta$  (Abb. 7.6 bei 0.25 mol-% In) relativ zu  $\text{CuInS}_2$  nicht stabil sind. Eine peritektische<sup>1</sup> Entmischung der  $\zeta$ -Phase tritt bei 1048° C auf. Der Zwei-Flüssigkeitsbereich dehnt sich hierbei von  $X_{\text{In}}=0.43$  bis circa  $X_{\text{In}}=0.93$  aus, wobei dessen kritische Temperatur bei ca. 845° C entlang der pseudo-binären Phasenlinie liegt. Während der Unterkühlung der Schmelze ( $X_{\text{In}}=0.525$ ) wird die Bildung von InS und der  $\gamma$ -Phase bei niedrigeren Temperaturen als beim Aufheizen festgestellt. Die metastabile Reaktion liegt bei etwa 580° C. Dieses Phänomen wurde ebenfalls bei Untersuchungen im  $\text{In}_x\text{S}_{1-x}$ -Phasensystem beobachtet [Göd85]. In den XRD-Messungen konnten bei hohem In-Überschuß deutlich sichtbare rote InS-Kristalle nachgewiesen werden. Dies deutet auf eine Unterbrechung der

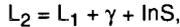
<sup>1</sup> Ein Peritektikum ist ein Gleichgewicht zwischen zwei festen mit einer flüssigen Phase, wobei die beiden festen Phasen auf der selben Seite wie die Flüssigkeit liegen.

eutektischen<sup>1</sup> Kurve durch ein Zwei-Flüssigkeitsgebiet bei circa  $X_{In}=0.90$  hin, wo das Eutektikum in zwei Drei-Phasen-Gebiete



übergeht.

Die monotektische<sup>2</sup> Reaktion erreicht ihr Minimum bei der invarianten Reaktion bei circa  $633^\circ\text{C}$  ( $0.55 < X_{In} < 0.9$ ). Die mögliche Reaktion an diesem Eutektikum ist daher



wobei das Eutektikum zwischen  $X_{In}=0.85$  und  $X_{In}=0.90$  die In-Phasenlinie kreuzt. Die Flüssigkeiten hinter dem Monotektikum enden in einem entarteten Eutektikum nahe der In-Seite bei ca.  $153^\circ\text{C}$ .

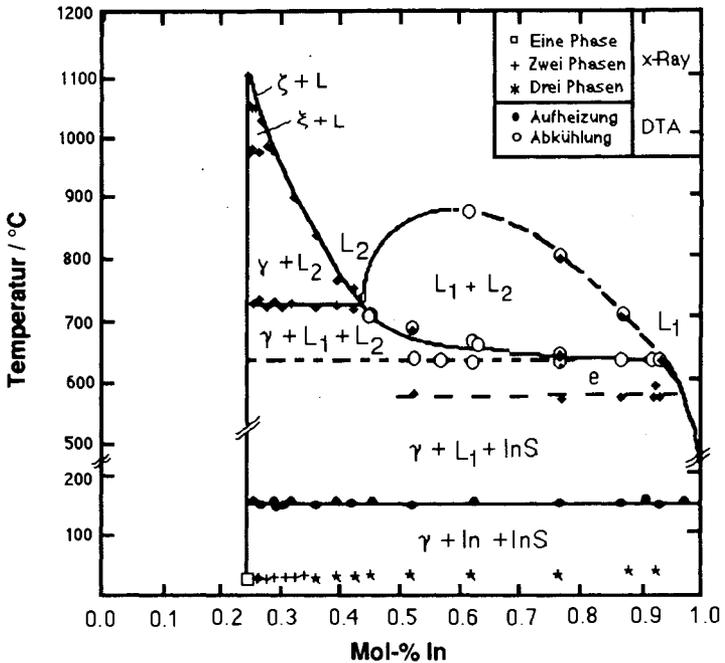
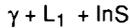


Abb. 7.6: Pseudobinäarer Phasenschnitt CuS<sub>2</sub>-In (siehe Text).

- 1 Ein Eutektikum ist durch das Gleichgewicht von zwei festen und einer flüssigen Phase gekennzeichnet. Die Lage der Phasen ist hier im Gegensatz zum Peritektikum nicht festgelegt.
- 2 Eine monotektische Reaktion findet im Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen (z.B. L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>) und einer festen Phase (z.B.  $\gamma$ ) statt.

Die Analyse der Phasenbeziehungen bei niedrigeren Temperaturen (200° bis 500° C) ist wegen der geringer werdenden Auflösung des Thermoanalysegerätes schwieriger durchzuführen. Die Bestimmung der Phasengrenzen wird weiter durch das Gibbsche Dreieck  $\gamma$ -L<sub>1</sub>-InS erschwert, das auf der Cu-Seite L<sub>1</sub> vertikal zu dem CuInS<sub>2</sub>-In-Phasenschnitt liegt [Fle89]. Dieses Gebiet zwischen der invarianten Reaktion und dem entarteten Eutektikum kann den Phasen

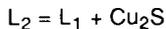


zugeordnet werden.

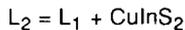
Aus den XRD-Messungen bei Raumtemperatur ergibt sich weiterhin, daß sich das Zwei-Phasengebiet von CuInS<sub>2</sub> nach In zwischen 32 und 36 mol-% ausdehnt. Bei höherer In-Molkonzentration liegen bis etwa  $X_{\text{In}}=0.93$  drei Phasen in Koexistenz vor.

### **Phasensystem Cu - CuInS<sub>2</sub>**

Die Ergebnisse aus den DTA-Messungen für den Phasenschnitt Cu - CuInS<sub>2</sub> sind in der Abbildung 7.7 dargestellt. Das Hauptmerkmal ist das Zwei-Flüssigkeitsgebiet L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>. Seine Grenzen sind durch zwei DTA-Strukturen gekennzeichnet, die charakteristisch für Flüssigkeitsausscheidungen sind. Die Grenzen der 2-Flüssigkeitszone liegen für  $X_{\text{Cu}}=0.97$  bei 1130° C und für  $X_{\text{Cu}}=0.45$  bei 795° C. Unterhalb dieses Gebietes zerfällt L<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Cu-Konzentration in eine von zwei festen Phasen. An der Cu-Seite wird die Reaktion



und an der CuInS<sub>2</sub>-Seite die Reaktion



beobachtet.

Diese beiden Gebiete treffen sich am Eutektikum ( $X_{\text{Cu}}=0.55$ , 1130° C), von wo aus sie in eine Vier-Phasen-Reaktion übergehen. L<sub>1</sub> wird bis zur Phasengrenze von 675° C vollständig umgewandelt. Unterhalb von 675° C sind die Phasenbeziehungen viel schwieriger zu deuten. XRD-Messungen am Probenende ergaben als Hauptbestandteile Cu und CuInS<sub>2</sub>. Cu<sub>2</sub>S tritt nur in sehr geringen Mengen auf, wobei dies möglicherweise von der Abkühlrate abhängt. Da Spuren von Cu<sub>2</sub>S nachgewiesen werden konnten, ist zu vermuten, daß die einzelnen Verbindungen im Festkörper nicht vollständig miteinander reagiert haben. Aus diesem Grund wird hier vermutet, daß die Reaktion bei 400° C (Abb. 7.7) ein Phasenübergang zu  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>S ist.

Zu dem Phasenübergang bei 600° C sowie der Zusammensetzung in der Nähe der Cu-reichen Verbindung liegen noch keine weiteren Untersuchungen vor.

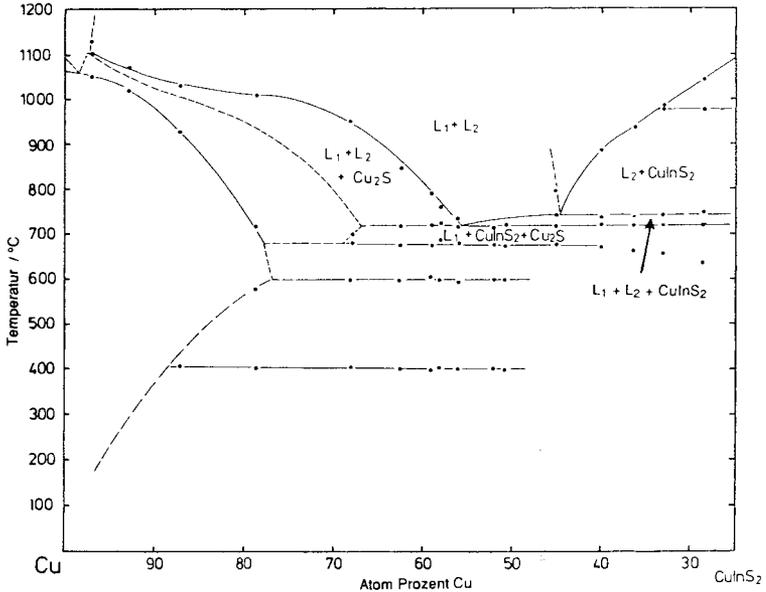


Abb. 7.7: Pseudobinäarer Phasenschnitt entlang Cu - CuInS<sub>2</sub> (siehe Text).

### Isotherme Flüssigphasen-Projektionen im Phasendreieck Cu - In - S

Mit Hilfe der in der Literatur bekannten und den hier vorgestellten Daten über die Phasenbeziehungen im Cu-In-S-System wurden die Flüssigkeitsgrenzen für verschiedene Temperaturen als isotherme Projektionslinien im Phasendreieck konstruiert (siehe Abb. 7.8).

Die Flüssigkeitslinien um das CuInS<sub>2</sub> ziehen sich entlang der Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Achse. Ausgehend von dem quasibinäären Schnitt sinken die beiden ternären Eutektika<sup>1</sup>, e<sub>1</sub> und e<sub>2</sub>, bei abnehmender Temperatur und durchqueren das Zwei-Flüssigkeitsgebiet, L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>. Es wird vermutet, daß das Eutektikum bei Cu<sub>98,5</sub>S<sub>1,5</sub> an der Cu-In-Linie nahe des Peritektikums zerfällt. Im Hinblick auf frühere Arbeiten an dem pseudobinäären Cu<sub>9x</sub>In<sub>9(1-x)</sub>S<sub>1</sub> - Schnitt (nicht

<sup>1</sup> Ein ternäres Eutektikum besteht aus 2 festen Phasen im Gleichgewicht mit einer flüssigen Phase.

ingezeichnet) ist anzunehmen, daß - durch die Nähe der thermischen Wachstumsgrenzen unterhalb des Monotektikums zu dem binären Schnitt Cu-In - eine geringfügige Schwefellöslichkeit in dem Flüssigphasengebiet  $L_1$  besteht. Deshalb wurde die Zwei-Flüssigkeitsgrenze nahe zu dem binären Cu-In-Schnitt gezeichnet.

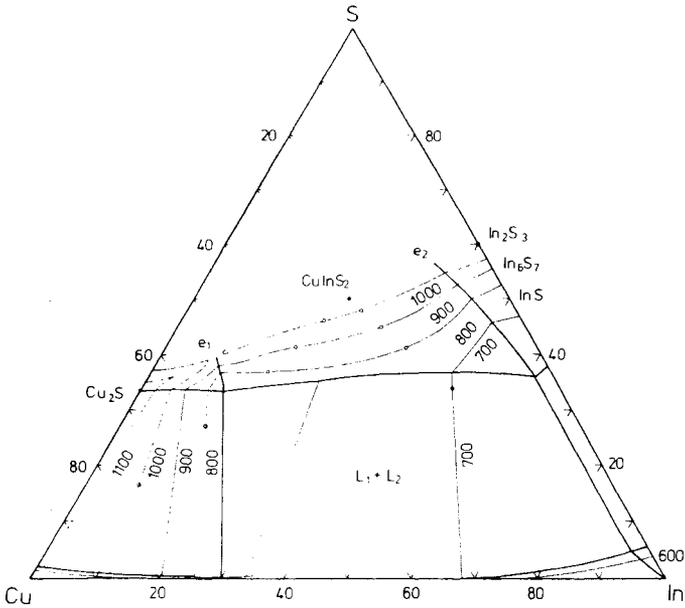


Abb. 7.8: Isotherme Flüssigphasen-Projektionen im Phasendreieck Cu - In - S (siehe Text).

### 7.1.2 Kristallzucht bei erhöhtem Druck

Nach der vorliegenden Literatur zur Synthese von  $\text{CuInS}_2$  kann man die Züchtung von Kristallen vereinfacht in zwei Klassen von Herstellungsverfahren unterteilen: die Züchtung aus der Gasphase und die Züchtung aus der Schmelze (Bridgman).

Die Züchtung von Kristallen aus der Gasphase (CVT - chemical vapour transport) wird in einer Reihe von Arbeiten beschrieben [Hwa78, Hwa80a, Sun80, Bin81a, Gos85, Gos86a, Lew86b], wobei überwiegend Jod ( $\text{I}_2$ ) als Transportmittel verwendet wird. Thermodynamische Berechnungen sowie Züchtungen mit unterschiedlichen Halogeniden bzw.  $\text{CuCl}$  und  $\text{InCl}_3$  wurden in der Arbeit von H. Goslowsky [Gos85] durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß sich einphasiges  $\text{CuInS}_2$  bei Verwendung von  $\text{I}_2$  und  $\text{Br}_2$  als Transportmittel synthetisieren läßt. Alle verwendeten Transporthalogenide konnten darüberhinaus als Verunreinigung in Röntgenfluoreszenzanalysen nachgewiesen werden. Die Größe der gezüchteten  $\text{CuInS}_2$ -Einkristalle lag normalerweise bei 1-5 mm Kantenlänge.

Züchtungen aus der Schmelze [Loo75, Fea83, Gos85] fanden überwiegend in einem Zwei-Zonen-Ofen statt. Die elementaren Ausgangssubstanzen befinden sich in einer Quarzampulle, wobei die Metalle (Cu und In) vom Schwefel räumlich getrennt sind. Durch die Wahl der Temperaturgradienten über die einzelnen Komponenten Cu-In und Schwefel kann die Reaktion zu  $\text{CuInS}_2$  gesteuert werden. Dabei wird die hohe Löslichkeit von  $\text{CuInS}_2$  in der Cu-In-Schmelze ausgenutzt [Fea83]. Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse [Gos85] zeigen, daß sich überwiegend polykristallines  $\text{CuInS}_2$  bildet. Schon geringfügige Abweichungen von der Stöchiometrie haben eine große Auswirkung auf die Bildung von Fremdphasen und die Größe der kristallinen Bereiche. Die von Binsma [Bin81a] vermutete Phasenbreite von 2 at-% konnte hierbei nicht bestätigt werden [Gos85, Brü89]. In Abhängigkeit des verwendeten Temperaturgradienten konnte verstärkte Blasenbildung im Kristall sowie an der Kristallunterseite beobachtet werden. Dies könnte auf mögliche gasförmige Ausscheidungsprodukte während der Erstarrungsphase von  $\text{CuInS}_2$  hindeuten.

Zusammen mit den in Abschnitt 7.1.1 vorgestellten Kenntnissen zum Phasendiagramm von Cu - In - S lassen sich bei der Züchtung von  $\text{CuInS}_2$  zwei Problemschwerpunkte formulieren. Nach der Erstarrung bei  $1090^\circ\text{C}$  durchläuft die feste Verbindung  $\text{CuInS}_2$  zwei Phasenumwandlungen, wobei die anfängliche Wurtzitstruktur in die Zinkblende- ( $1047^\circ\text{C}$ ) und anschließend

in die stabile Chalkopyritstruktur (975° C) übergeht. Es ist zu vermuten, daß durch diese Phasenumwandlungen mikroskopisch große mechanische Spannungen im Kristallgitter induziert werden. Dies würde die vielfach beobachteten Mikrorisse sowie das polykristalline Verhalten der Proben erklären. Ein weiteres Problem besteht durch die gasförmigen Ausscheidungen während der Erstarrung des Materials. Hierbei ist nicht geklärt, ob die Blasenbildung während des Übergangs in die feste Phase erfolgt oder ob dies die Folge einer Löslichkeit einer Gasspezies in der flüssigen Phase ist. Da die Partialdrücke der einzelnen Gasspezies in der Quarzampulle allein von der Temperatur abhängen [Gos86a], kann an deren Zusammensetzung nichts verändert werden. Durch Zugabe eines Inertgases läßt sich jedoch die Reaktionskinetik an der  $\text{CuInS}_2$ -Oberfläche beeinflussen.

Ein Versuch, die Hochtemperaturphasenübergänge zu vermeiden, wurde von Hsu et al. [Hsu84] durch Verwendung der THM<sup>1</sup> - Methode beschrieben. Mit Hilfe eines Einzonenofens und einem Temperaturgradienten von 40° C/cm wurde polykristallines und einphasiges  $\text{CuInS}_2$  in einer In-Schmelze bei 800° C rekristallisiert. Die gezogenen  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle hatten einen Durchmesser von ca. 14 mm. XDS-Messungen und Laue-Aufnahmen zeigten die Einkristallinität der Proben.

Züchtungen von  $\text{CuInS}_2$  aus  $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}$ -Schmelzen von Fleming et al. [Fle89] wurden zwischen 580° C ( $x=1.0$ ) und 730° C ( $x=0.30$ ) durchgeführt, wobei für  $x=0.30$  zwei Ausscheidungsphasen festgestellt werden konnte. Ein Teil der Probe enthielt neben  $\text{CuInS}_2$  die Cu-reiche Phase  $\text{Cu}_{0.75}\text{In}_{0.25}$ , wo hingegen der zweite Teil aus einer statistischen Mischung von  $\text{CuInS}_2$  und Cu bestand. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigten, daß die aus der In-reichen Schmelze gezüchteten Kristalle einen Wirkungsgrad  $\eta$  von ca. 5.4% aufwiesen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Züchtungsversuche basieren auf den von Fearheiley et al. [Fea83] für  $\text{CuInSe}_2$  beschriebenen Verfahren zur Züchtung aus der Schmelze.

Als Ausgangssubstanzen für die Synthese von  $\text{CuInS}_2$  wurden die hochreinen Ausgangsstoffe - Kupfer (M6N), Indium (M7N) und Schwefel (M6N) - verwendet. Die Synthese wurde in einem abgeschlossenen System, bestehend aus einem abgeschmolzenen Quarzrohr ( Innendurchmesser ~ 20 mm, Länge ~ 400 mm, Wandstärke ~ 4 mm), durchgeführt. Das Quarzrohr sowie

---

<sup>1</sup> THM = travelling heater method

die verwendeten Boote zur Züchtung wurden unmittelbar vor der Züchtung im Vorvakuum bei  $1000^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt.

Die Metalle und der Schwefel befinden sich räumlich getrennt an den sich gegenüberliegenden Enden der Ampulle und können mit dem verwendeten Zweizonenofen auf unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden (Abb. 7.7). Um eine Reaktion der Metalle mit dem Quarzrohr zu vermeiden, werden Kupfer und Indium in ein Bornitrid-Boot (BN) eingefüllt. Eventuell vorhandene Kupferoxide auf der Kupferoberfläche wurden unmittelbar vor der Synthese mit  $\text{HNO}_3$  reduziert und abschließend mit destilliertem Wasser gesäubert. Der Schwefel wurde vorher teilweise in einem evakuierten Gefäß sublimiert. Das verwendete Indium wurde nicht weiter vorgereinigt.

Um die Reaktionskinetik über dem  $\text{CuInS}_2$  während der Züchtung zu beeinflussen, wurde von der herkömmlichen Züchtung in einer Vakuumatmosphäre abgewichen. Nach dem Einfüllen der einzelnen Elemente wurde das Quarzrohr evakuiert (Enddruck  $<10^{-5}$  mbar) und dann zwei bis dreimal mit Argon (6N) gespült und neu evakuiert. Anschließend wurde durch Abkühlung der Ampulle mit flüssigem Stickstoff soviel Argon kondensiert, daß nach dem Abschmelzen des Quarzrohres der berechnete Argondruck in der Quarzampulle ungefähr 4-5 bar betrug. Für die Züchtung von  $\text{CuInS}_2$  bei ca.  $1100^{\circ}\text{C}$  ergibt sich dadurch in der Ampulle ein Argondruck von zirka 20 bar.

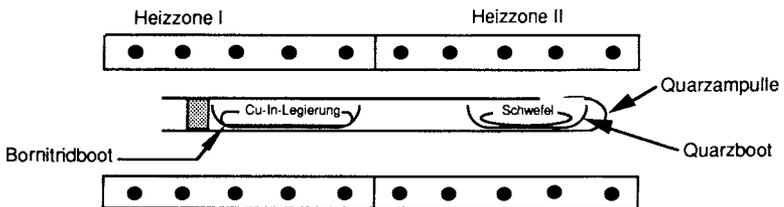


Abb. 7.9 Ampullenanordnung in einem Zweizonenofen zur Herstellung von  $\text{CuInS}_2$  aus der Schmelze.

Die Quarzampulle wurde zentrisch in den Zweizonenofen gebracht. Dabei wurde versucht, das BN-Boot mit den Cu-In-Barren möglichst in die Mitte der ersten Heizzone zu positionieren. Jede Heizzone kann mit Hilfe eines programmierbaren Temperaturreglers (Euroterm 818) gesteuert werden. Hierzu können bis zu acht verschiedene Temperaturrampen (von 200 bis 0

Kelvin pro Stunde) mit unterschiedlichen Zeitintervallen eingestellt werden. Durch die Alterungseffekte der Thermoelemente (Pt/Pt-Rh-Thermoelement) ergeben sich allerdings unterschiedliche Temperaturprofile für die einzelnen Öfen. In den Abbildungen 7.10 und 7.11 sind die Temperaturprofile der beiden Öfen 8 und 6 bei unterschiedlichen - fest eingestellten - Temperaturen dargestellt. Je nach verwendetem Zweizonenofen ergeben sich danach verschiedene Temperaturprofile über der Cu-In-Schmelze, was die Eigenschaften der erhaltenen Proben stark beeinflusst. Die zu hohen Temperaturen am Ofen 6 konnten durch eine Korrektur am Temperaturprogramm berücksichtigt werden.

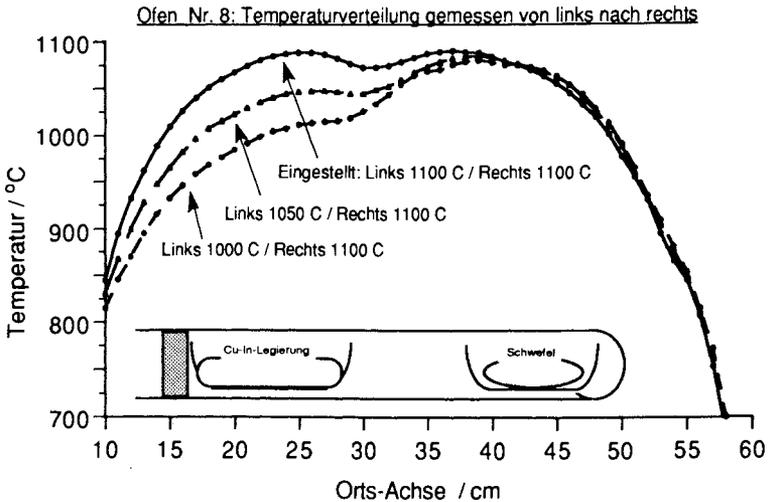


Abb. 7.10: Temperaturprofile des Zweizonenofens Nr. 8 zur Synthese von  $\text{CuInS}_2$  aus der Schmelze.

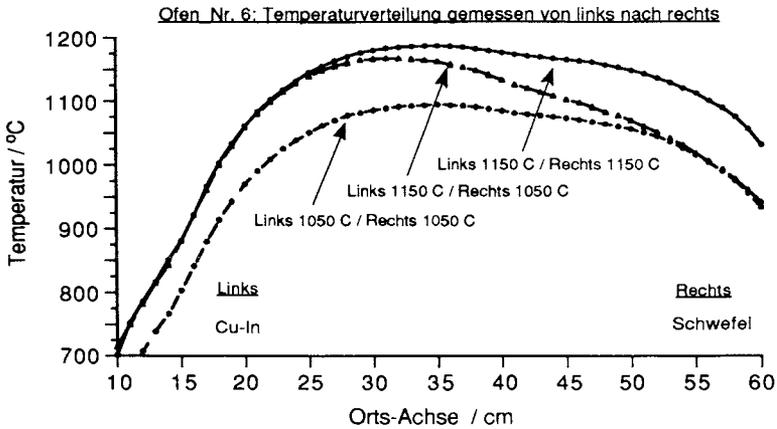


Abb. 7.11: Temperaturprofile des Zweizonenofens Nr. 6 zur Synthese von  $\text{CuInS}_2$  aus der Schmelze.

Der Zweizonenofen Nr. 6 besitzt nur einen kleinen homogenen Temperaturbereich über dem BN-Boot, so daß sich beim Abkühlen in der Heizzone sehr schnell ein Temperaturgradient über der  $\text{CuInS}_2$ -Schmelze aufbaut. Im Zweizonenofen Nr. 8 hingegen existiert ein großer Bereich konstanter Temperatur, wodurch die Züchtung mit einem flachen bzw. konstanten Temperaturprofil über der  $\text{CuInS}_2$  Schmelze möglich ist.

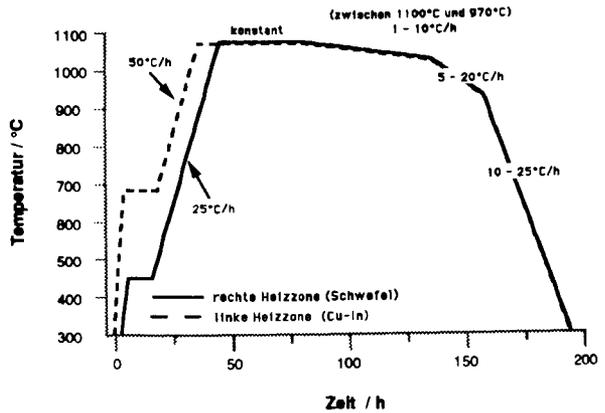
### Züchtung von stöchiometrischem $\text{CuInS}_2$

Für die Züchtung von homogenem, stöchiometrischem  $\text{CuInS}_2$  wurde im wesentlichen das Temperaturprofil während der Erstarrung sowie während der beiden Phasenübergängen bei  $1047^\circ\text{C}$  und  $975^\circ\text{C}$  variiert. Die Aufheiz- und Reaktionszeiten wurden für die verschiedenen Versuche beibehalten. Ein typischer Temperaturverlauf für die beiden Heizzonen ist in Abb. 7.12 dargestellt. Nach der Aufheizung der linken Heizzone (Cu-In) auf  $700^\circ\text{C}$  wurde die rechte Heizzone (Schwefel) langsam auf  $450^\circ\text{C}$  erwärmt, und die Temperatur dort 8 h konstant gehalten. Während dieser Zeit kann der sich aufbauende Schwefeldampfdruck mit der flüssigen Cu-In-Schmelze reagieren. Danach wird die Cu-In-S-Schmelze auf  $1100^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei die rechte Heizzone (Schwefel) langsam nachgeführt wird. Die Abkühlung erfolgt für die beiden Heizzonen mit demselben Temperaturgradienten, wobei

jedoch die rechte Heizzone um  $10^{\circ}\text{C}$  wärmer als die linke Heizzone ist. Dadurch soll ein Materialtransport zur rechten Seite hin vermieden werden.

Abb. 7.12:

Schematischer zeitlicher Temperaturverlauf für die beiden Heizzonen bei der Züchtung von  $\text{CuInS}_2$ .



Die verschiedenen Züchtungsversuche mit unterschiedlichen Abkühlraten sind in der Tabelle 7.2 zusammengefaßt. Es zeigte sich, daß eine schnelle Abkühlung der  $\text{CuInS}_2$ -Schmelze über ihren Erstarrungspunkt bei  $1080^{\circ}\text{C}$  sowie den beiden Phasenübergängen bei  $1047^{\circ}\text{C}$  und  $975^{\circ}\text{C}$  zur Bildung von polykristallinem Material führt.

Wurde die  $\text{CuInS}_2$ -Schmelze schnell ( $5-10\text{K/h}$ ) über ihren Erstarrungspunkt bei  $1080^{\circ}\text{C}$  und über die beiden Phasenübergänge bei  $1047^{\circ}\text{C}$  und  $975^{\circ}\text{C}$  abgekühlt ( $5-10\text{K/h}$ ), so wurde das Material polykristallin. Bereits die ersten Versuche mit einem erhöhten Argondruck zeigten eine Verminderung der Blasenbildung im Materialvolumen und an der Probenunterseite. Da trotz gleich eingestellter Züchtungsbedingungen ein unterschiedliches Verhalten in der Kristallinität festzustellen war, wurden in zeitlichen Abständen die örtliche Temperaturverteilung des Züchtungsovens gemessen (Abb. 7.10 und 7.11). Dabei zeigten sich teilweise große Abweichungen der tatsächlichen Temperatur zu der vorgegebenen Temperatur. Ein Vergleich der unterschiedlichen Ergebnisse zu der möglichen tatsächlichen Temperaturverteilung zeigte dabei, daß bei allen Versuchen, wo ein Temperaturgradient über dem Probenbarren angenommen werden mußte, in den Proben Kristallbereiche mit einer einfachen Spaltbarkeit vorhanden waren. Durch gezielte Variation des Temperaturgradienten über dem Züchtungsbarren konnte festgestellt werden, daß mit zunehmendem Temperaturgradienten ein stärker werdendes

schichtartiges Wachstum von  $\text{CuInS}_2$  auftritt. Die Ergebnisse hierzu sind in Kap. 7.1.3 beschrieben.

Probenbezeichnung	Abkühlrate	Ergebnis
<b>6</b> <sup>1)</sup> stöchiom. $\text{CuInS}_2$ + 1.5 at-% Schwefel	5° C/h von 1100°C - 965° C anschließend mit 100° C/h bis 200° C	Gleichmäßig erstarrter Probenkörper. In der Ampullenmitte große einkristalline Bereiche. Schwefel wurde nicht vollständig eingebaut.
<b>7</b> stöchiometrisches $\text{CuInS}_2$	5° C/h von 1100°C - 965°C anschließend mit 100°C/h bis 200°C	Gleichmäßig einkristallin erstarrter Probenkörper. Zur Ampullenmitte hin Übergang zu großen polykristallinen Bereichen.
<b>8</b> stöchiom. $\text{CuInS}_2$ + 1.0 at-% Schwefel	3° C/h von 1100°C - 900°C anschließend mit 10°C/h bis 200°C	Barrenkörper leicht zur Ampullenmitte hin verdickt. Im mittleren Barrenstück große einkristalline Bereiche, sonst polykristallin. An der verjüngten Barrenseite glasartig.
<b>13-2</b> <sup>1)</sup> stöchiom. $\text{CuInS}_2$	5° C/h von 1090° C - 965° C anschließend mit 100° C/h bis 200° C	Barrenkörper zu 2/3 lamellare Schichtstruktur. (siehe Kap.7.1.3). Zum Ende hin große polykristalline Bereiche und InS-Ausscheidungen.
<b>14-1</b> stöchiom. $\text{CuInS}_2$ + 0.2 at-% Schwefel	5° C/h von 1090° C - 965° C anschließend mit 100° C/h bis 200° C	Barrenkörper zur Ampullenmitte hin stark verdickt. Innerhalb des verdickten Barren (ca. 5x10 mm <sup>2</sup> ) einkristalline Bereiche mit starken Verzwilligungen. Sonst überwiegend polykristalline Bereiche.
<b>14-3</b> stöchiom. $\text{CuInS}_2$	5° C/h von 1090° C - 965° C anschließend mit 100° C/h bis 200° C	In der Barrenmitte große einkristalline Bereiche, sonst polykristallin.
<b>15-2</b> <sup>1)</sup> $\text{CuInS}_2$ + 1 at-% In + 0.5 at-% S	10° C/h von 1100° C - 960° C anschließend mit 50° C/h bis 200° C	In der Barrenmitte große einkristalline Bereiche. Am Barrenanfang (Cu-In-Seite) ca. 1 cm breit schichtgitterartig. Zum Ende hin große polykristalline Bereiche.

<sup>1)</sup> Züchtung im Temperaturgradienten über der Cu-In-Schmelze (siehe Kap.7.1.3)

Tab. 7.2.: Synthese im Homogenitätsbereich zur Herstellung von einkristallinen  $\text{CuInS}_2$ -Kristallen unter Argon-Überdruck während der Züchtung

Die  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle, die mit einen konstanten Temperaturgradienten über der Probe gezüchtet wurden, zeigten im allgemeinen keine bevorzugte Spalt- richtung. Bei allen Proben konnten jedoch Flächen (Abb. 7.13) von ca. 5-10 x 5 mm<sup>2</sup> abgespalten und weiter untersucht werden. Die verbleibenden Bruchstücke wurden parallel zu den "Spaltflächen" (Bruchflächen) in Scheiben von ca. 400 µm Dicke geschnitten und mit Diamantpaste bis auf

1/4  $\mu\text{m}$  poliert (Abb. 7.14). Im Übergangsbereich vom einkristallinen zum polykristallinen Bereich konnten mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen deutliche Mikrorisse nachgewiesen werden (Abb. 7.15 und 7.16). Die Blasenbildung im Material selbst wurde jedoch unter Verwendung von Argon bei der Züchtung nicht mehr beobachtet.

Abb. 7.13:

Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer  $\text{CuInS}_2$ -Spaltfläche (Probenr. 7). Eine ausgeprägte Vorzugsrichtung ist nicht zu erkennen.

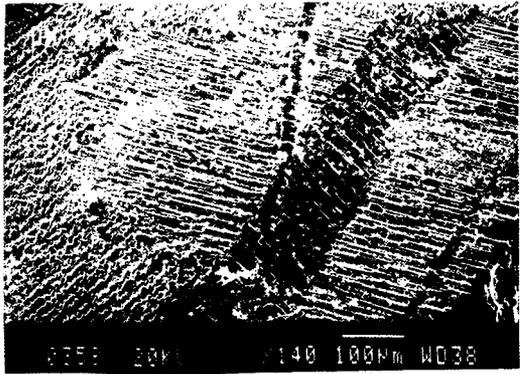


Abb. 7.14:

Lichtmikroskopische Aufnahme einer gesägten und polierten  $\text{CuInS}_2$ -Scheibe. Die Probe weist noch mehrere Schleifspuren auf, besteht jedoch aus einem einkristallinen Bereich ohne Mikrorisse und Blasenbildung.

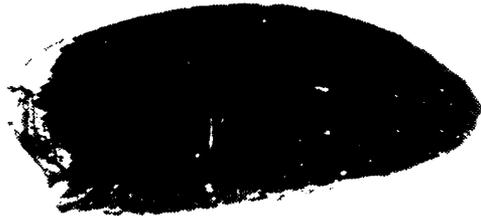


Abb. 7.15:

Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer  $\text{CuInS}_2$ -Spaltfläche im Übergangsbereich vom einkristallinen in den polykristallinen Bereich. (Probenr. 8). In der sonst noch einkristallinen Probe treten verstärkt Ribbildungen auf.

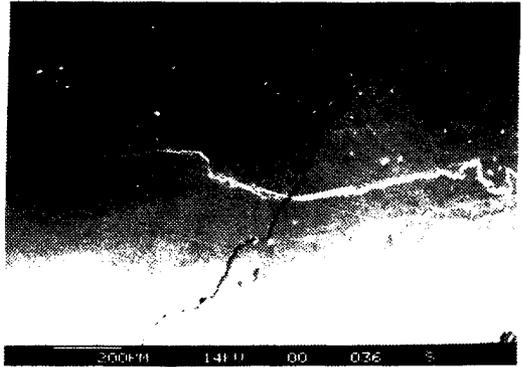
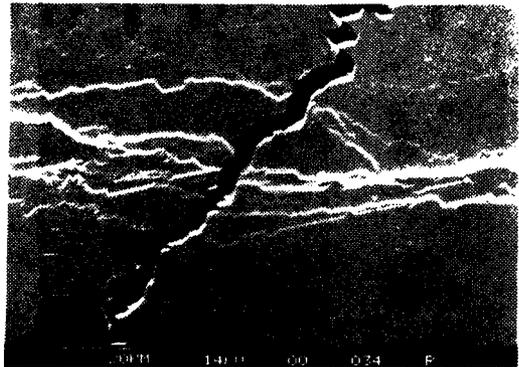


Abb. 7.16:

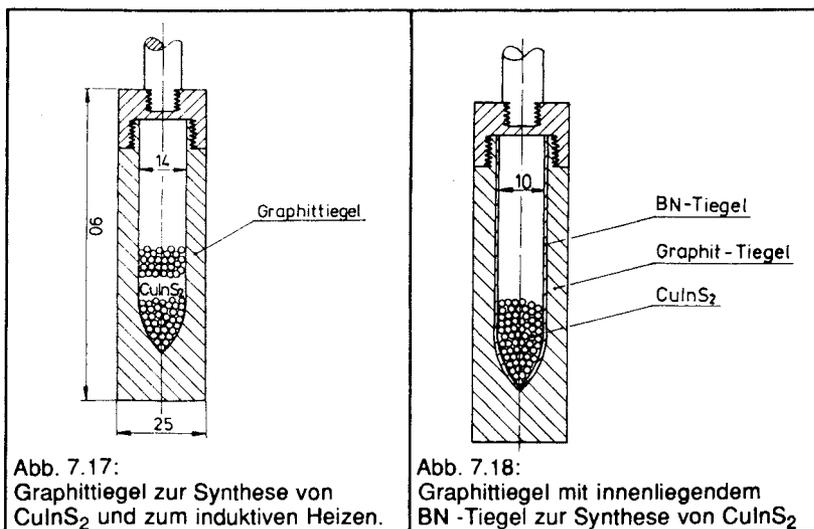
Ausschnittsvergrößerung des in Abb. 7.15 erkennbaren Bruches der sonst einkristallinen  $\text{CuInS}_2$ -Probe. Deutlich sichtbar sind die unterschiedlichen Bruchkanten, die beim Spalten der Probe entstehen.



## Züchtung von $\text{CuInS}_2$ in einer Hochdruck-Bridgman-Anlage

Die im letzten Abschnitt beschriebene Züchtungsanordnung bei festem Argondruck in der Züchtungsampulle weist mehrere Nachteile auf. Zum einen variiert der Argondruck mit sich ändernder Temperatur während der Synthese, zum anderen sind wegen der hohen Züchtungstemperaturen trotz der Verwendung dickwandiger Quarzrohre (4 mm Wandstärke) nur maximal 20 bis 25 bar Argonüberdruck in der Quarzampulle zulässig.

Um den Einfluß des Argonüberdruckes auf die Züchtungsbedingungen näher zu untersuchen, wurden an einer Hochdruck-Bridgman-Anlage der Technischen Universität Berlin Testversuche (Tab. 7.3) durchgeführt<sup>1</sup>. Die vertikale Bridgman-Anordnung wurde mit 100 bar Argonüberdruck betrieben. Die Heizung der Probe erfolgte induktiv mit Hilfe einer Hochfrequenzspule (5 Windungen), die den Graphittiegel mit dem Substrat aufheizte. Bei den Versuchen wurden zwei unterschiedliche Tiegelmaterialien verwendet. Anfangs wurde ein Graphittiegel, der gleichzeitig zur Aufheizung des Substrates benötigt wurde, als Züchtungstiegel verwendet (Abb. 7.17). Bei den späteren Versuchen wurde die Synthese in einem BN-Tiegel durchgeführt, der in den Graphittiegel eingepaßt wurde (Abb. 7.18).



<sup>1</sup> Für die experimentelle Durchführung der Züchtungsversuche möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn H.-J. Broschat und Herrn Dr. U. Pohl bedanken.

Bei allen Züchtungsversuchen rotierte die Probe mit 25 Umdrehungen / min. Die Temperatur wurde indirekt über die Heizleistung des Hochfrequenzgenerators eingestellt und bestimmt, so daß bei der Temperaturangabe nur relative Vergleiche untereinander möglich waren. Der Aufschmelzvorgang blieb bei allen Versuchen unverändert. Über die Ziehwellen wurde der Graphittiegel in die Mitte der Hochfrequenzspule positioniert (Abb. 7.19) und innerhalb einer halben Stunde vollständig aufgeschmolzen. Nach einer weiteren Stunde wurde die Probe weiter abgesenkt, so daß die Tiegelspitze in dem unteren Temperaturgradienten der Heizspule lag.

Für den Abkühlvorgang wurden zwei verschiedene Methoden verwendet. Im ersten Fall blieb die Probe im Temperaturgradienten der Heizspule stehen und die Heizleistung wurde langsam abgesenkt. Im zweiten Fall wurde die Heizleistung dagegen konstant beibehalten und der Tiegel mit Hilfe der Ziehwellen langsam abgesenkt. Die Abkühlraten und Ziehgeschwindigkeiten wurden nach vorliegenden Erfahrungswerten bei der Züchtung von II-VI-Halbleitern eingestellt. Für alle Versuche wurde als Ausgangssubstanz polykristallines, stöchiometrisches  $\text{CuInS}_2$ , das in einem Zweizonenofen aus der Schmelze synthetisiert wurde, verwendet. Die Homogenität und Einphasigkeit wurde mit Hilfe von XRD-Messungen überprüft.

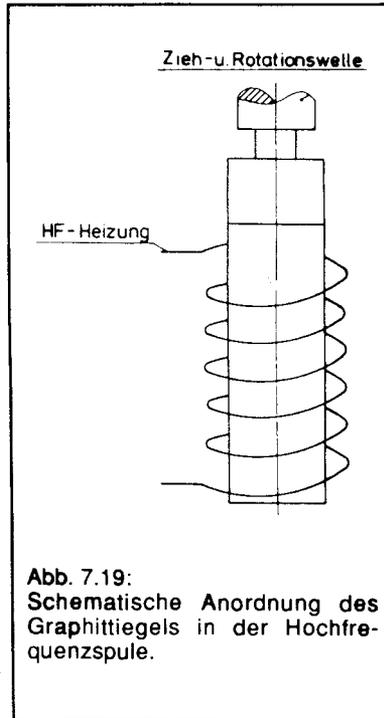


Abb. 7.19:  
Schematische Anordnung des Graphittiegels in der Hochfrequenzspule.

### Ergebnisse der Hochdrucksynthesen

Bei Verwendung des Graphittiegels in Verbindung mit dem Abkühlen der Probe traten an der Kegelspitze mechanische Spannungen auf, die zu Materialrissen führten. Das Material selbst war polykristallin (Nr.16-1). Eine Ribildung konnte auch durch Erniedrigung der Abkühlrate nicht vermieden werden.

Nummer	Einwaage	Heizleistung	Abkühlrate	Versuchsanordnung	Ziehgeschwindigkeit	Bemerkungen
16-1	CuInS <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	4.0 ~1150°C <sup>2)</sup>	4 °C / min	Abb. 7.17	keine	Polykristallin und starke Rißbildung.
16-2	CuInS <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	4.0	1 °C / min	Abb. 7.17	keine	Polykristallin und starke Rißbildung.
16-3	CuInS <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	4.0	keine	Abb. 7.17	1.5 mm / h	Inhomogen (Abb. 7.20 & 7.21)
16-4	CuInS <sub>2</sub> <sup>1)</sup> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Abdeckung	4.0	keine	Abb. 7.17	1.5 mm / h	Reaktion von B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und CuInS <sub>2</sub> mit dem Graphittiegel.
16-5	CuInS <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	4.0	1° C / min	Abb. 7.18	keine	Nicht vollständig aufgeschmolzen.
16-6	CuInS <sub>2</sub> <sup>1)</sup> + 2.4 at-% Schwefel	4.10	1° C / min	Abb. 7.18	keine	Im oberen Bereich einkristallin (Abb. 7.22). Nach unten Übergang zu großen polykrist. Körnern mit Rißbildung.
16-7	CuInS <sub>2</sub> <sup>1)</sup> + 4.3 at-% Schwefel	4.15	1° C / min	Abb. 7.18	keine	Im oberen Bereich einkristallin wie in Abb. 7.22. Besser als Nr. 16-6, jedoch nach unten hin wieder polykristallin..
16-8	CuInS <sub>2</sub> <sup>1)</sup> + 4.6 at-% Schwefel	4.20	1° C / min	Abb. 7.18	keine	Trichterausbildung durch starke Materialkonvektion (siehe Abb. 7.23).
16-9	CuInS <sub>2</sub> <sup>1)</sup> + 5 at-% Schwefel	4.35	1° C / min	Abb. 7.18	keine	Material abgedampft, Trichterausbildung wie in Abb. 7.23
16-10	CuInS <sub>2</sub> <sup>1)</sup> + 1 at-% Schwefel	4.30 ~ 1200°C <sup>2)</sup>	1° C / min	Abb. 7.18	keine	Extreme Blasenbildung sowie Trichterausbildung wie in Abb. 7.23

<sup>1)</sup> gepulvertes, polykristallines CuInS<sub>2</sub> Material (stöchiometrisch und einphasig).

<sup>2)</sup> Temperaturangabe ±20-30° C. Eine direkte Temperaturmessung war wegen der HF-Heizung nicht möglich.

Tab. 7.3: Hochdruckzüchtungsversuche mit einer Bridgman-Anordnung (Hochfrequenzspule 5 Windungen und 100 bar Argonüberdruck) zur Synthese von CuInS<sub>2</sub>.

Wurde die Temperatur konstant gehalten und die Probe durch den Temperaturgradienten gefahren, traten starke Ausscheidungen im Material auf (Abb. 7.20 und 7.21). Der Versuch, das Abdampfen von Material während der Züchtung mit Hilfe einer Boroxidabdeckung zu verhindern, mißlang, da es zwischen dem Graphit und dem  $B_2O_3$  zu einer heftigen Reaktion kam.

Abb. 7.20:  
 $CuInS_2$  hergestellt in einem Graphittiegel mit Hilfe einer vertikalen Hochdruck Bridgman-Anordnung unter 100 bar Argondruck. Die äußere Form ist bei den Versuchen 16-1 bis 16-3 gleich.

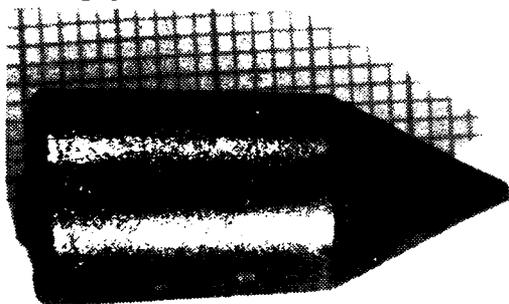


Abb. 7.21:  
Polierter Längsschnitt durch die  $CuInS_2$ -Probe 16-3. An der unteren Kegelspitze sind die durch mechanische Spannungen induzierten Risse während der Züchtung sichtbar. Von der Mitte nach oben hin treten verstärkt Gebiete bereits optisch sichtbarer Ausscheidungen von Fremdphasen auf.



Eine entscheidende Verbesserung wurde bei der Verwendung eines BN-Tiegels erreicht. Das Material war homogen kristallisiert und ließ sich leicht aus dem Tiegel herauslösen. Im oberen Bereich (Abb. 7.22) konnten große einkristalline Flächen präpariert werden (Versuch 16-6 und 16-7). Zur Mitte hin - bis hinab zur Tiegelspitze - war das Material jedoch polykristallin. Bei den folgenden Versuchen wurde der Einfluß der Temperatur - durch eine Veränderung der Heizleistung - auf die Herstellungsbedingungen von  $CuInS_2$

untersucht. Um ein mögliches Schwefeldefizit während der Züchtung auszugleichen, wurde zu dem stöchiometrischen gepulverten  $\text{CuInS}_2$  zusätzlich elementarer Schwefel hinzugefügt. Bei allen Versuchen mit Schwefelüberschuß war am Versuchsende Schwefel in die Kammer diffundiert bzw. noch als elementarer Schwefel an der Tiegeloberseite vorhanden.

Bei weiterer Erhöhung der Heizleistung (Temperatur), koppelte das Hochfrequenzfeld an die Materialschmelze an und verursachte starker Turbulenzen (Abb. 7.23). Eine homogene Kristallisation war dann nicht mehr möglich.

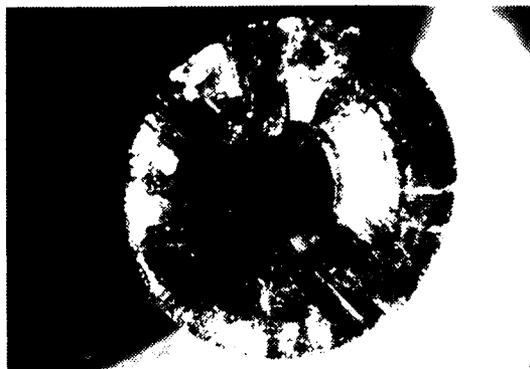
Abb. 7.22:

Oberer einkristalliner Bereich (Versuch 16-6) einer  $\text{CuInS}_2$ -Probe. Es bildete sich keine Vorzugsrichtung bei den Spaltversuchen aus.



Abb. 7.23:

Typische Trichterbildung verursacht durch starke Materialturbulenzen (Versuch 16-8 /9 und 10) bei Erhöhung der Heizleistung.



Insgesamt zeigten diese Versuche, daß durch das Hochdruck-Bridgmann-Verfahren einkristallines  $\text{CuInS}_2$  hergestellt werden kann. Zur Vermeidung von Materialturbulenzen in der Cu-In-S-Schmelze sollte jedoch für weitere Versuche eine thermische Substrat-Heizung verwendet werden. Die Klärung des Einflusses der Tiegelgeometrie auf das Wachstumsverhalten von  $\text{CuInS}_2$  setzen ebenfalls noch weitere Untersuchungen voraus.

### 7.1.3 Präparation lamellarer metastabiler Phasen von $\text{CuInS}_2$

Aus schwer zu reproduzierenden Züchtungsergebnissen [Lew86a, Lew86b, Gos86b] ist das Auftreten einer schichtartigen Phase von  $\text{CuInS}_2$  bekannt. Ähnliche Strukturen wurden auch dann beobachtet, wenn während der Züchtung im Barren ein Temperaturgradient auftrat. Die schichtartigen  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle zeigten dabei ein deutlich unterschiedliches Verhalten zu den "normalen" kristallinen  $\text{CuInS}_2$ -Proben. Untersuchungen von Goslowsky et al. [Gos86b] bestätigten, daß es sich hierbei um eine Nichtgleichgewichtsphase von  $\text{CuInS}_2$  handelt, wobei geringe Konzentrationen mehrerer Fremdphasen nachgewiesen wurden.

Für die gezielte Herstellung dieser Phase wurde - unter Beibehaltung der Züchtungsbedingungen, wie sie in Kap. 7.1.2 beschrieben sind - die Position der Ampulle in der Heizzone variiert. Bei den vorangegangenen Synthesen war es wichtig, die Ampulle in der Heizzone so zu positionieren, daß eine möglichst konstante Temperaturverteilung über dem gesamten BN-Boot herrschte. Für die hier vorgestellten Versuche wurde die Ampulle nun so in der Heizzone (Abb. 7.24) positioniert, daß das BN-Boot im Temperaturgradienten der linken Heizzone lag.

Mit einem Temperaturgradienten von etwa  $10\text{-}15^\circ \text{C/cm}$  (Nr. 13) über dem BN-Boot konnte diese schichtartige  $\text{CuInS}_2$ -Phase über einen großen Bereich hinweg hergestellt und reproduziert werden (Abb. 7.25). In den ersten Versuchen (Nr. 6) mit einem flacheren Gradienten zeigten sich große einkristalline Bereiche, die ansatzweise schichtartiges Wachstumsverhalten jedoch keine eindeutige Lamellarstruktur aufwiesen.

Abb. 7.24:

Schematische Darstellung der unterschiedlichen Temperaturgradienten über dem BN-Boot zur Synthese der metastabilen lamellaren Phase von  $\text{CuInS}_2$  (Nr. 14-3, 15-2, 13, und 6: siehe Tab. 7.2).

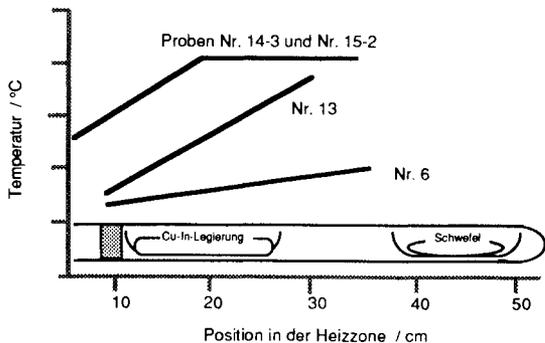
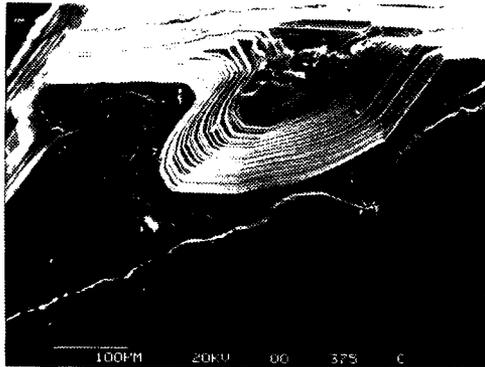


Abb. 7.25a:  
Bruchstück aus einem  
ca. 6 cm langen Bar-  
renstück, das völlig in  
der metastabilen  
lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -  
Phase kristallisierte  
(Nr. 13-2).



Abb. 7.25b:  
Elektronenrastermi-  
kroskopie-Aufnahme  
(in Rückstreuanord-  
nung) an einer  
äußeren Bruchkante.



Bei späteren - mit Indium- bzw. Schwefelüberschuß - gezüchteten Proben (Nr. 14 und 15) konnte sowohl die lamellare Phase wie auch die bekannte feste, einkristalline Struktur von  $\text{CuInS}_2$  festgestellt werden. Bei anderen Untersuchungen ohne Argonüberdruck konnte das Auftreten der lamellaren Struktur - trotz Temperaturgradienten - nicht beobachtet werden. Inwieweit beide Bedingungen - Argonüberdruck und Temperaturgradient - zur Herstellung der lamellaren Phase notwendig sind, muß noch weiter untersucht werden.

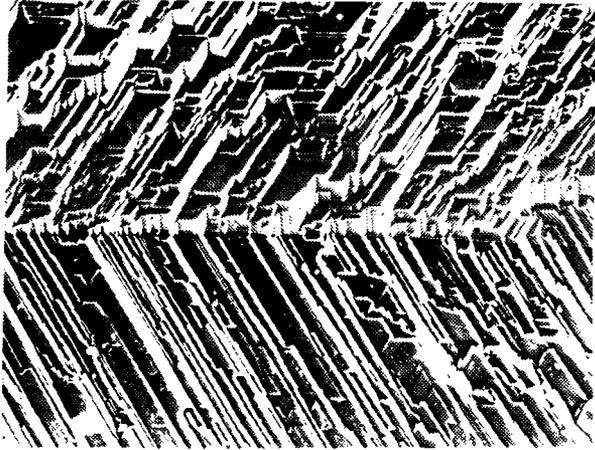
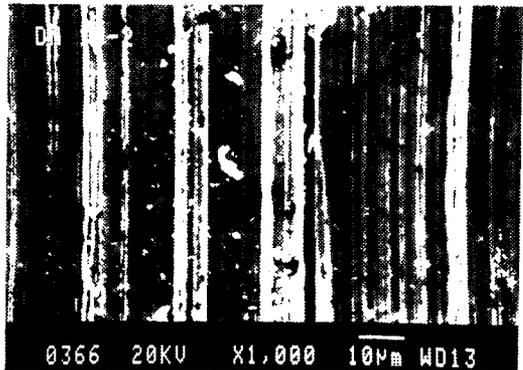


Abb. 7.26a: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme an einer Verzweigungskante (Ausschnitt aus einer Bruchkante der metastabilen Phase  $\text{CuInS}_2$  (Nr. 13-2)).

Abb. 7.26b:  
Senkrecht-Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme senkrecht zu den Spaltflächen der metastabilen Phase  $\text{CuInS}_2$  (Nr. 13-2).



## 7.2 Chemische und strukturelle Charakterisierung von $\text{CuInS}_2$

### 7.2.1 Naßchemische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die stöchiometrische Volumenzusammensetzung der Proben wurde mit Hilfe naßchemischer Analysen durchgeführt. Die lokale Stöchiometrie sowie Stöchiometrieabweichungen wurden durch EDX<sup>1</sup>-Messungen ermittelt. Stöchiometrisch gezüchtete Proben (siehe Tab. 7.2) wurden naßchemisch in  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  aufgelöst<sup>2</sup> und die Konzentration von Kupfer, Indium und Schwefel separat für mehrere Bruchstücke durch chemische Titration [Zitat] ermittelt. Die Proben 7 und 8 zeigten innerhalb des Fehlers von  $\pm 0.2$  at-% keine signifikanten Abweichungen, so daß die gegenüberliegenden Bruchflächen der untersuchten Proben 7 und 8 als Eichstandard für die EDX-Untersuchungen verwendet werden. In der ebenfalls naßchemisch charakterisierten lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Probe 13-2 konnten keine größeren Abweichungen von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung gefunden werden.

Probenbezeichnung	Konzentration in at - % auf 100% normiert			Bemerkung
	Cu	In	S	
7 <sup>1)</sup>	24.8±0.3	25.1±0.2	50.0±0.6	gemittelt über 3 Meßreihen. Abweichungen von $\pm 0.2$ at-% gemittelt über 3 Meßreihen.
8 <sup>1)</sup>	25.3±0.3	25.2±0.2	49.5±0.6	
6 <sup>2)</sup>	24.7±0.3	25.2±0.2	49.9±0.6	gemittelt über 5 Meßreihen. Fehler $\pm 0.5$ at-% gemittelt über 5 Meßreihen. Fehler $\pm 0.5$ at-%
13-2 <sup>2)</sup>	24.4±0.4	25.3±0.3	50.3±0.6	

- 1) gegenüberliegendes Spaltstück wurde später als Standard für die Eichung der Mikrosondenanalysen verwendet.  
 2) aus dem einkristallinen Bereich (keine Lamellarstruktur)  
 3) Bruchstücke aus dem lamellaren Bereich

Tab. 7.4: Naßchemische Untersuchungsergebnisse für die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Durchgeführte EDX - Messungen an verschiedenen Stellen der Proben 7 und

1 EDX: Energy dispersive analysis of x-rays

2 Das naßchemische Auflösungsverfahren ist in der Arbeit von Husemann [Hus91] detailliert beschrieben.

8 wiesen ebenfalls keine wesentlichen stöchiometrischen Abweichungen (Abb.7.27a) auf. Als Eichstandard wurde dabei die Probe 7 verwendet. Für die Probe 6 wurden an unterschiedlichen Stellen der Oberfläche geringe Schwankungen - die innerhalb eines at-% lagen - festgestellt, so daß sie nicht als Standard für die EDX-Untersuchungen verwendet werden konnte.

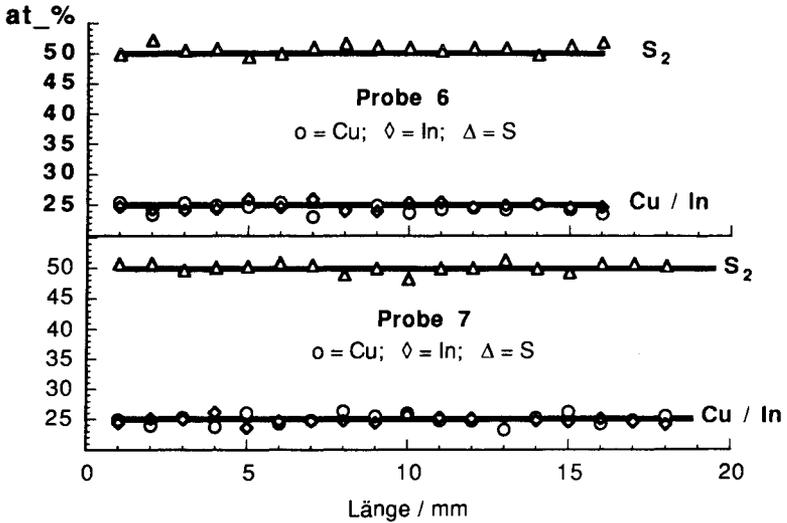


Abb.7.27a: Quantitative EDX - Analysen an Spaltflächen der Proben 6 und 7

Die in der naßchemischen Charakterisierung als stöchiometrisch bestimmte lamellar gewachsene  $\text{CuInS}_2$ -Probe 13-2 zeigt in den EDX-Untersuchungen an unterschiedlichen Stellen der Oberfläche teilweise erhebliche Schwankungen in der stöchiometrischen Zusammensetzung. Quantitative EDX-Untersuchungen (Abb.7.27c) an einer frisch gespaltenen Oberfläche (Abb.7.27b) bestätigten die Stöchiometrieabweichungen. Die Spaltfläche in Abb.7.27b zeigt jedoch mehrere Bruchflächen, über die bei den EDX-Messungen gemittelt wird, so daß nicht auszuschließen ist, daß es durch Abschattung - bzw. durch Reabsorption der rückgestreuten Elektronen an den Bruchkanten zu einer Verfälschung der beobachteten Intensitäten kommt.

Werden in erster Näherung diese Störeinflüsse vernachlässigt, so kann - unter Berücksichtigung der naßchemischen Analysen - vermutet werden, daß es sich hier um eine dünne Ausscheidungsphase in einem sonst stöchiometrischen  $\text{CuInS}_2$ -Kristall handelt. Dies würde auch die gute Spaltbarkeit des

Materials erklären, da an diesen Stellen die kristalline feste Struktur von  $\text{CuInS}_2$  unterbrochen wird. Für eine Deutung der Ergebnisse wurde die stöchiometrische Zusammensetzung von den möglichen Cu-In-S-Verbindungen ( $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  oder  $\text{CuIn}_3\text{S}_5$ ) in Abb. 7.27 mitdargestellt. Die Annahme einer statistischen Mittelung über unterschiedlich dicke Ausscheidungsphasen ( $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  oder  $\text{CuIn}_3\text{S}_5$ ) und dem Basismaterial  $\text{CuInS}_2$  in den EDX-Messungen können diese Ergebnisse erklären.

Abb.7.27b:

Elektronenrastermikroskopie-Aufnahme einer lamellaren Spaltfläche

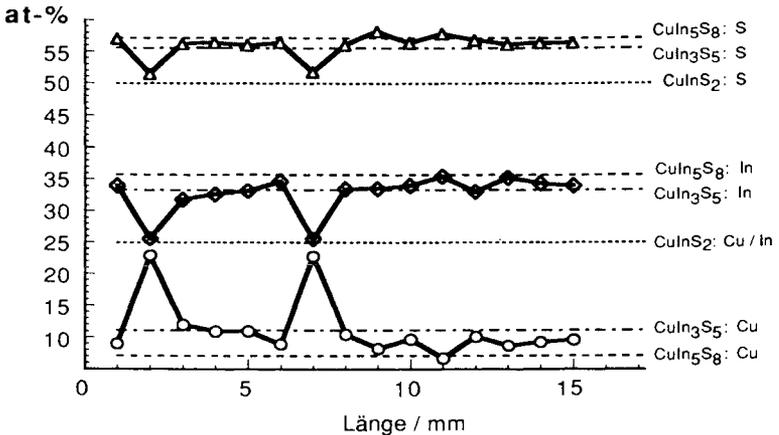
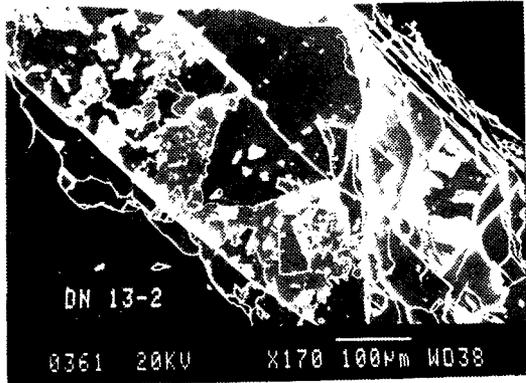


Abb.7.27c: EDX - Analyse an einer frischen Spaltfläche der lamellaren Verbindung  $\text{CuInS}_2$ . Die eingezeichneten Linien geben dabei die stöchiometrische Zusammensetzung (in at-%) für die Verbindungen  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_3\text{S}_5$  und  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  wieder.

Die EDX-Untersuchungen an den in der Hochdruck-Bridgman-Anlage gezüchteten Kristallen sind in der Tab. 7.5 dargestellt. Die ersten Züchtungsversuche in einem Graphittiegel zeigen ein deutliches Schwefeldefizit. Dieses Defizit wird durch die veränderte Züchtungsbedingung des Versuches 16-3 derart verstärkt, daß es zu einer intermetallischen Cu-In-Ausscheidung kommt. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 7.28) lassen sich diese Ausscheidungen als Materialkontrast im Sekundärelektronenbild erkennen.

Probenbezeichnung	Konzentration in at - % (auf 100% normiert)			Bemerkungen
	Cu	In	S	
16-1	26.4±0.4	24.7±0.3	48.9±0.7	Der Fehler setzt sich aus dem Fehler der naßchemischen Analyse $\Delta_1$ , der Statistik beim Eichen auf den Standard $\Delta_2$ und der Statistik der Einzelmessung $\Delta_3$ gemäß $\bar{\Delta} = \sqrt{[(\Delta_1)^2 + (\Delta_2)^2 + (\Delta_3)^2]}$ zusammen.
16-2	25.6±0.4	28.8±0.2	49.6±0.7	
16-3	28.5±0.4	28.5±0.2	43.0±0.6	
16-6	24.8±0.5	25.0±0.2	50.2±0.7	
16-7	25.1±0.4	25.1±0.2	49.8±0.7	

Tab. 7.5: Ergebnisse bei Mikrosondenuntersuchungen an  $\text{CuInS}_2$  zur Bestimmung der absoluten stöchiometrischen Zusammensetzung.

EDX-Messungen an einem Probenlängsschnitt (Abb. 7.29) zeigen die deutlichen Schwankungen in der Materialkomposition. Das Grundmaterial (Matrix) stimmt in der Zusammensetzung ungefähr mit der Komposition von  $\text{CuInS}_2$  überein (eingezeichnete at-%-Linien in Abb. 7.29). An unterschiedlichen Stellen (x=1, 15, 17 und 19 mm) kommt es zu einem deutlichen Schwefeldefizit, was in Cu-Ausscheidungen (x=1 mm) oder in der Bildung von Cu/In-Legierungen erkennbar wird.

Die Stöchiometrieabweichungen in den Proben 16-6 und 16-7 liegen innerhalb des Meßfehlers, so daß sie trotz Schwefelüberschuß (siehe Tab. 7.3) als stöchiometrisch gelten können.

Für die Proben 16-8 bis 16-10 wurden - verursacht durch die starken Turbulenzen in der Schmelze - extreme Schwankungen in der Komposition festgestellt. Da die Qualität der Proben extrem war, wurden sie nicht weiter charakterisiert.

Abb.7.28:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme an einem Längsschnitt der Probe 16-3. Die hellen Flecken sind intermetallische Cu-In-Ausscheidungen in einer  $\text{CuInS}_2$ -Matrix.

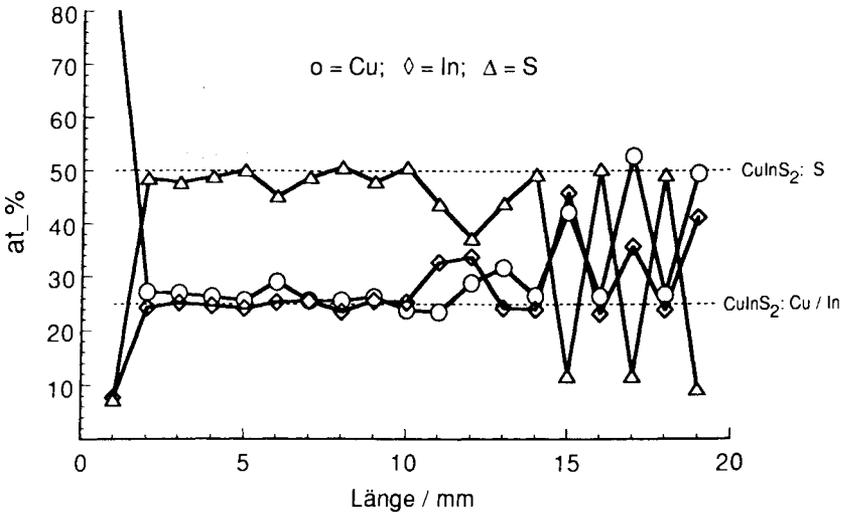
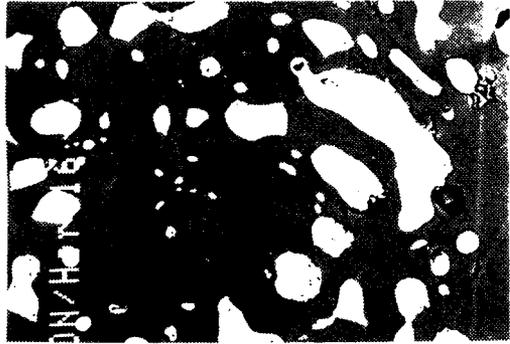


Abb. 7.29: EDX - Linienprofilanalyse an einem Längsschnitt der Probe 16-3.

Die naßchemischen Ergebnisse sowie die EDX-Untersuchungen zeigen, daß bei den in einem homogenen Temperaturgradienten gezüchteten Proben (Proben 6, 7 und 8) keine signifikanten Stöchiometrieabweichungen auftre-

ten. Weitere Untersuchungen auf mögliche Verunreinigungen wurden mit der Methode der Atomemissionsspektroskopie mit einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-AES) [Luc89] durchgeführt. Bei allen Untersuchungen (Probennr. 6, 7, 8, 13-2) lagen die Verunreinigungskonzentrationen für verschiedene Metalle sowie für Elemente wie z.B. Phosphor und Natrium unterhalb der Nachweisgrenze von  $\sim 4$  ppm.

Für die lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle (13-2) hingegen lassen sich an den Spaltflächen Anteile von Fremdphasen finden, die möglicherweise durch ihre schwachen Bindungen zum  $\text{CuInS}_2$ -Kristall die gute Spaltbarkeit des Materials hervorrufen. Die genaue Zusammensetzung der Fremdphasen sowie ihr stöchiometrischer Anteil am Gesamtkristall kann durch die EDX-Messungen jedoch nicht geklärt werden. Hierzu wären weitere Untersuchungen wie beispielsweise mit Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) erforderlich. Eine strukturelle Unterscheidung der lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle von dem Verhalten der "normalen"  $\text{CuInS}_2$ -Proben kann mit Röntgenstrukturmethoden, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden, erfolgen.

### 7.2.2 Strukturanalyse

#### Röntgenstrukturanalyse in Laue-Anordnung

Zur Charakterisierung der Spaltflächen (Nr. 6, 7, 8, 13-2, 15) wurden Röntgenstrukturanalysen in der Laue-Anordnung durchgeführt. Hierzu wurde der feststehende Kristall mit weißem Röntgenlicht einer Molybdänröhre (30 keV) bestrahlt und die Streureflexe auf einer planen Photoplatte festgehalten. Die Anordnung der Reflexe entspricht der Symmetrie des Kristalls in der Durchstrahlungsrichtung.

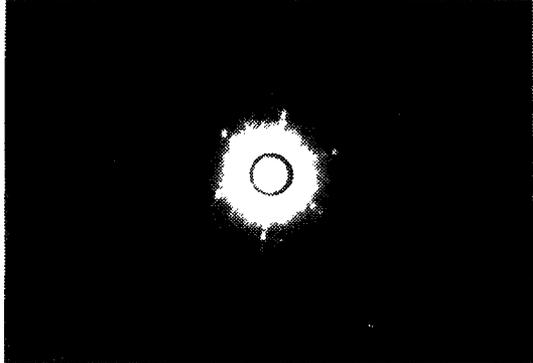
Eine typische repräsentative Laue-Aufnahme ist in Abb. 7.32 dargestellt. Die untersuchten Spaltflächen zeigen dabei alle eine [112]-Orientierung. Dies deutet darauf hin, daß die Spaltung überwiegend an den (112)-Flächen zu erfolgen scheint. Untersuchungen an den lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Kristallen zeigen ebenfalls dieses Verhalten, wobei die Fremdphasen bzw. Ausscheidungen, die in den EDX-Untersuchungen an der Oberfläche gefunden wurden, an den untersuchten Spaltflächen nicht als Überstruktur erkennbar sind.

Für die II-VI und III-V-Verbindungen, die in Zinkblendestruktur kristallisieren, ist die [110]-Orientierung als nichtpolare Spalttrichtung nachgewiesen [Zitat]. Ebenso sollten Verbindungen in der Chalkopyritstruktur, die nur eine kleine Verzerrung zur Zinkblendestruktur aufweisen, eine nichtpolare Spaltfläche in [110] bzw. [011]-Orientierung besitzen. Dies wurde jedoch für  $\text{CuInSe}_2$  und

CuInS<sub>2</sub> bislang nicht publiziert. Bekannt ist jedoch, daß die natürliche Wachstumsfläche vieler Chalkopyrite die (112)-Flächen [San87, San91] sind.

Abb.7.30:

Laue-Aufnahme an einer CuInS<sub>2</sub> Spaltfläche (Nr. 6).

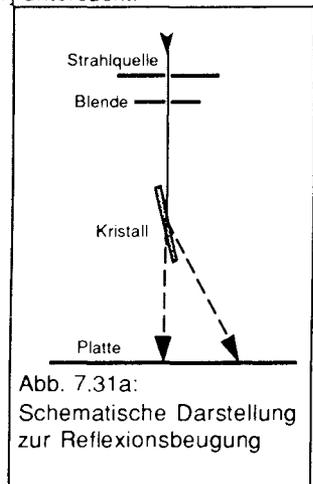


### RHEED<sup>1</sup>-Untersuchungen

Die durch Laueaufnahmen charakterisierten (112)-Spaltflächen wurden auf ihre Kristallgüte mittels RHEED-Messungen [Leh61] untersucht.

Dabei trifft ein Elektronenstrahl zwischen 50 und 80 keV unter einem großen Einfallswinkel ( $\alpha \sim 2^\circ$ ) auf die Kristalloberfläche und wird reflektiert. Da die entsprechende De-Broglie-Wellenlänge mit etwa  $5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$  (57 keV) im Vergleich zu Röntgenwellenlängen sehr klein ist, tragen bei einer glatten Kristalloberfläche nur wenige Netzebenen parallel zur Oberfläche zum Beugungsbild bei. Im Interferenzbild treten neben den punktförmigen Streureflexen helle und dunkle Linien auf. Diese sind eine Folge der inelastischen Streuung von Elektronen mit geringem Energieverlust. Man bezeichnet sie als Kikuchi-Linien.

Durch den Energieverlust ändert sich die Wellenlänge der unelastisch gestreuten Elektronen, so daß sie mit den elastisch gestreuten nicht mehr

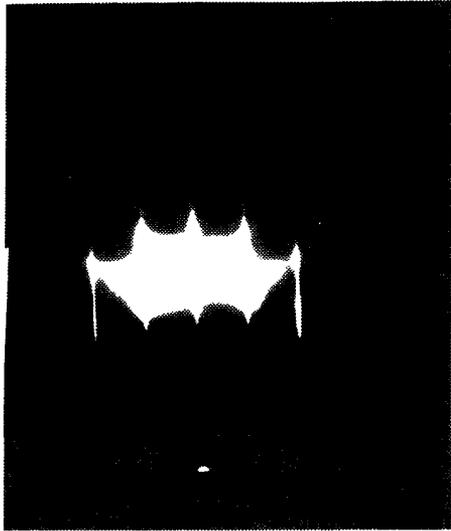


<sup>1</sup> RHEED: reflection high energy electron diffraction (Reflexionsbeugung hochenergetischer Elektronen)

interferieren können. Scharfe Kikuchi-Linien treten nur bei einer Überlagerung vieler an parallel zueinander liegenden Netzebenen unelastisch gestreuten Elektronen auf, was bei einem ungestörten Kristall zutrifft. In Abb. 7.31b ist eine RHEED-Aufnahme der Probe Nr. 6 gezeigt. Die auftretenden Kikuchi-Linien sind deutlich ausgeprägt, wobei jedoch die Strukturen teilweise stark verbreitert sind.

Abb.7.31b:

RHEED-Aufnahme  
an einer  $\text{CuInS}_2$ -  
(112)-Spaltfläche  
(Nr. 6).



### Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktogramme sowie Pulverröntgendiffraktogramme wurden mit einem Gerät des Typs SIEMENS D500 in der sog. Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen [Sieme]. Dabei bewegt sich der Detektor um den Winkel  $2\theta$  auf einem Meßkreis, während sich die Probe in dessen Mittelpunkt um den Winkel  $\theta$  dreht. Als Strahlungsquelle wurde die  $\text{Cu-K}_{\alpha}$  Linie ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ) einer Kupfer-Röntgenröhre verwendet. Röntgenreflexe werden beobachtet, wenn die Bragg-Bedingung  $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$  erfüllt ist, wobei  $d_{hkl}$  der Abstand der Netzebenen und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist.

Für Pulverdiffraktogramme wurden die Proben im Mörser pulverisiert (Korngröße  $\phi = 20\text{-}50\mu\text{m}$ ) und in eine kreisförmige Vertiefung ( $\phi 2\text{ cm}$ ,  $d = 1.5\text{mm}$ ) des Probenhalters gepreßt. Der monochromatische Röntgenstrahl wird an den statistisch verteilten Mikrokristalliten gestreut, wobei während der Messung die Probe rotierte, um Textureffekte zu vermeiden. Die Identifi-

zierung der gemessenen Streureflexe erfolgte durch den Vergleich mit den in der JCPDS<sup>1</sup>-Datei [JCP89] gespeicherten Daten.

Die Pulverdiffraktogramme der Proben 6, 7, 8 und 15 zeigen das Verhalten von einphasigem  $\text{CuInS}_2$ . Ein Vergleich der Linienstrukturen mit den in der JCPDS-Datei abgelegten  $\text{CuInS}_2$ -Daten ergibt eine völlige Übereinstimmung in den Linienlagen. In Abb. 7.32 sind die gemessenen Streureflexe für die Probe 7 dargestellt. Die Messungen von Proben an drei verschiedenen Orten des Züchtungsbarrens zeigen dabei keine erkennbaren Abweichungen in der Lage der Reflexe. Alle auftretenden Reflexe können möglichen Netzebenen von einphasigem  $\text{CuInS}_2$  zugeordnet werden. Die Intensitätsverteilung der einzelnen Streureflexe stimmt für die drei Proben (an unterschiedlichen Stellen des Barrens) überein, es zeigen sich jedoch Abweichungen zu den in der JCPDS-Datei gespeicherten Daten. Die beobachteten Abweichungen können beispielsweise durch eine heterogene Größenverteilung der Mikrokristallite verursacht werden.

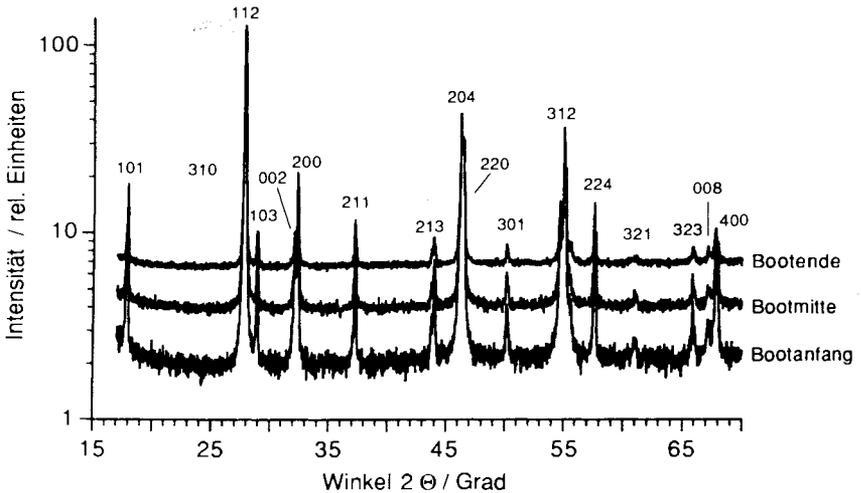


Abb. 7.32: Pulverröntgendiffraktogramm von einphasigem  $\text{CuInS}_2$  (Nr. 7) an unterschiedlichen Stellen des Barrens. Die eingezeichneten Linien sind dabei die in der JCPDS-Datei abgelegten  $\text{CuInS}_2$ -Daten.

<sup>1</sup> JCPDS: International Centre for Diffraction Data (Datenbank, in der alle veröffentlichten Strukturdaten von bekannten Verbindungen gespeichert sind).

Erste Untersuchungen an den pulverisierten lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Proben (Nr. 13-2) zeigten ebenfalls nur die Streureflexe für einphasiges  $\text{CuInS}_2$ , wobei hier deutlich größere Abweichungen in den Intensitätsverteilungen der Streureflexe zu erkennen waren als beispielsweise bei der Probe 7. Das gleiche Verhalten der lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Probe in Vergleich zu "normalem"  $\text{CuInS}_2$  ist dadurch zu erklären, daß die Fremdphasen anteilmäßig unter 1 % und somit unterhalb der angegebenen Nachweisgrenze des Röntgendiffraktometers liegen. Aus diesem Grund wurde weitere Untersuchungen an frischen Spaltflächen der lamellaren Probe (Nr. 13-2) durchgeführt, da der Anteil der vermuteten Fremdphasen an der Oberfläche des gespaltenen Kristalls wesentlich höher sein sollte, als im statistischen Mittel einer pulverisierten Probe.

Die gemessenen Streureflexe an der frisch gespaltenen Oberfläche sind in Abb. 7.33a für den Winkelbereich  $2\theta$  von  $10^\circ$  bis  $80^\circ$  dargestellt. Zur Darstellung der kleinen Streureflexe, die sich kaum vom Untergrund abheben, wurde eine logarithmische Darstellung gewählt. Neben den Streureflexen von einphasigem  $\text{CuInS}_2$  (Indizierung durch "gerade" Zahlen) lassen sich durch Vergleich mit den in der JCPDS-Datei gespeicherten Daten noch Streureflexe der bekannten Verbindung  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  (Indizierung durch fett und kursiv gedruckte Zahlen) zuweisen. Weitere kleine Streureflexe können keiner der bekannten Verbindungen zugeordnet werden. Zu den Intensitätsverteilungen der durch die Fremdphasen verursachten Streureflexe können keine weiteren Rückschlüsse gezogen werden, da die Intensitäten der Reflexe weit unterhalb von 1% des Gesamtsignals liegen. Der Anteil der Fremdphasen liegt auch hier weit unter 1%. Zum Vergleich wurde die gemessenen Streureflexe an einer gesägten und polierten einphasigen  $\text{CuInS}_2$ -Probe in Abb. 7.33b mit dargestellt. Hier kann nur der [112] Reflex nachgewiesen werden. Im Untergrund sind keine weiteren Streureflexe zu erkennen.

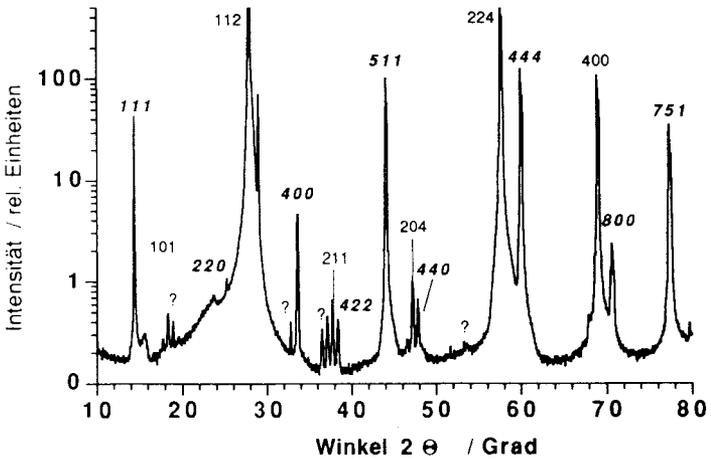


Abb. 7.33a: Röntgendiffraktogramm an einer Spaltfläche von lamellaren  $\text{CuInS}_2$  (Nr. 13-2). Die Intensitäten der Reflexe sind logarithmisch dargestellt, um die intensitätsschwachen Reflexe der Fremdphasen im Untergrund nachzuweisen. Die dem einphasigen  $\text{CuInS}_2$  zuzuordnenen Streureflexe sind "gerade" indiziert (112). Mögliche Streureflexe der Verbindung  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  sind mit kursiv und fett gedruckten Indizes bezeichnet (**440**).

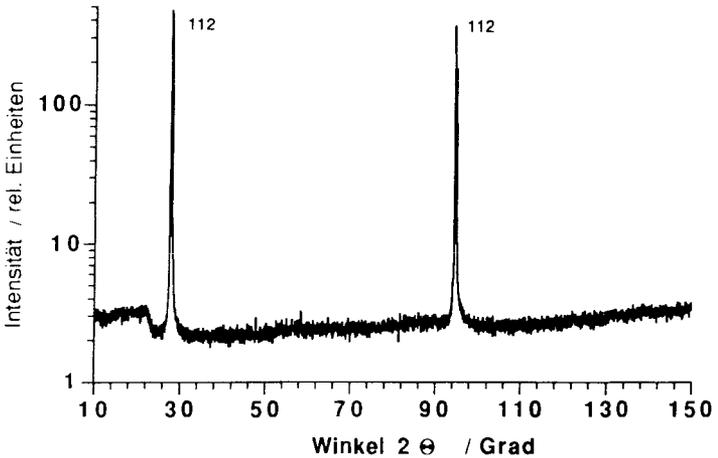


Abb. 7.33b: Röntgendiffraktogramm an einer parallel zur (112)-Fläche gesägten und einer polierten "normalen" einphasigen  $\text{CuInS}_2$ -Probe (Nr. 7).

## Messungen zur Kristallinität mit Hilfe von Rocking-Kurven

Eine Aussage über die Güte eines Einkristalls kann durch die Auswertung der Röntgenlinienprofile eines Streureflexes (Rocking Kurven) gewonnen werden [Sch74a, Sch74b]. Die hier durchgeführten Untersuchungen wurden mit Röntgenlicht der Wellenlänge  $\lambda=0.0392\text{\AA}$  in Verbindung mit einem Si-Kristall-monochromator (Auflösung von  $0.05^\circ$ ) durchgeführt. Für die untersuchten (112)-Streureflexe (Abb 7.34) wurden dabei Halbwertsbreiten zwischen  $1140''$  ( $0.32\text{ Grad}$ ) und  $1400''$  gemessen. Für einen Vergleich sind den Messungen an unbehandeltem ("as grown") GaAs [Bob66] (eingefügtes Bild in Abb. 7.34) ein (111)-Streureflex gegenübergestellt.

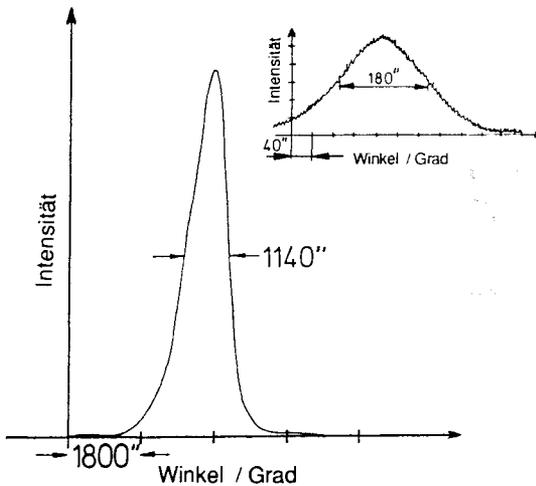


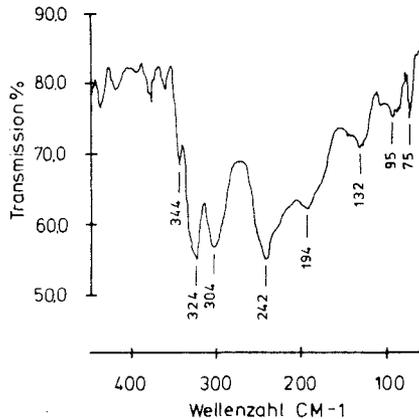
Abb.7.34: Linienprofil des (112)-Streureflexes an einer  $\text{CuInS}_2$ -Spaltfläche (Nr. 6). Zum Vergleich ist im eingefügten Bild eine Rocking-Kurve für unbehandeltes GaAs [Bob66] gezeigt.

Aus den Untersuchungen wird erkennbar, daß die gezüchteten Kristalle auch im mikroskopischen Bereich keineswegs einen perfekten Kristallgitteraufbau besitzen (Für einen nahezu perfekten GaAs-Kristall werden von Bobb et al. [Bob66] beispielsweise Linienhalbwidths von  $20''$  angegeben). Größere Abweichungen im Gitteraufbau sollten sich jedoch im optischen Verhalten der Gitterschwingungen erkennen lassen. Hierzu wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die im nächsten Abschnitt dargestellt werden.

### 7.2.3 Infrarotspektroskopie

Die Struktureigenschaften von  $\text{CuInS}_2$  können bei der Charakterisierung der langwelligigen optischen Phononen des Kristalls im mittleren (MIR) und fernem Infrarot (FIR) ermittelt werden. Von den 21 möglichen optischen Schwingungsmoden für  $\text{CuInS}_2$  sind 9 Zustände infrarotaktiv [Kos75a, Kos75b, Bod78, Neu84]. Da das Chalkopyrit-Gitter für optische Reflexionsmessungen anisotrop ist<sup>1</sup>, ist es wichtig, die Orientierung der Probe zum Einfallswinkel und der Polarisationsebene genau zu kennen. Für einen elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  senkrecht zur  $\mathbf{c}$ -Achse ( $\vec{E} \perp \mathbf{c}$ ) sind 2 der 3 zu erwarteten Phononenlinien bekannt [Kos75b, Bod78, Neu84]. Für die untersuchten (112)-Spaltflächen (Probe 7 und 13-2; siehe Tab. 7.2) kann eine parallele Anordnung des elektrischen Feldvektors  $\vec{E}$  zur  $\mathbf{c}$ -Achse ( $\vec{E} \parallel \mathbf{c}$ ) nicht exakt erreicht werden. In der Arbeit von Koschel et al. [Kos75b] wurden für diese Orientierung 3 von insgesamt 6 erwarteten IR-Moden extrapoliert. Das in Abb. 7.35 dargestellte Transmissionsspektrum (Probe 7) zeigt das gleiche spektrale Verhalten, wie es von Bodnar et al. [Bod78] publiziert wurde.

Abb.7.35:  
IR-Transmissionsspektrum einer  $\text{CuInS}_2$  (112)-Spaltfläche (Probe Nr. 7).



Bei der Untersuchung des lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Kristalls trat als zusätzliche Komplikation eine Überlagerung durch Mehrfachreflexionen an den Schichten auf. Mit Hilfe eines transparenten Klebestreifens wurden dünne Schichten von cirka 10 bis 200  $\mu\text{m}$  Dicke vom Kristall abgelöst und untersucht.

<sup>1</sup> Die Anisotropie wird durch die Abweichung vom kubischen Kristallgitteraufbau verursacht, die durch die Verzerrung  $\delta$  (siehe Gl. 7.1) beschrieben wird.

Messungen im mittleren Infrarotbereich zeigen deutliche Interferenzerscheinungen (Abb. 7.36). Aus den energetischen Abständen der Interferenzen ergibt sich mit einem angenommenen Brechungsindex  $n$  von 2.51 (siehe Messungen Kap. 7.4.3) eine Schichtdicke von  $137\mu\text{m}$ . Im fernen Infrarot absorbieren Schichten von 100 bis  $200\mu\text{m}$  Dicke die gesamte Strahlung, während dünnere Proben mit Dicken von 10 bis  $50\mu\text{m}$  noch eine gewisse Transparenz aufweisen (Abb. 7.37a). Aus den Untersuchungsergebnissen wird die Eindringtiefe für IR-Licht auf  $15\mu\text{m}$  für nahes Infrarot und auf  $55\mu\text{m}$  für fernes Infrarot abgeschätzt.

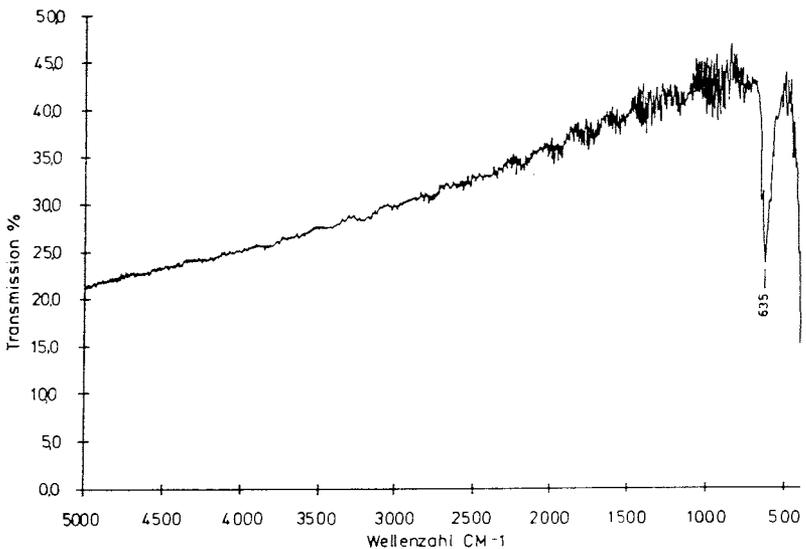


Abb.7.36: Transmissionsspektrum für lamellares  $\text{CuInS}_2$  (Probe 13) im MIR-Bereich. Aus dem Interferenzmuster ergibt sich eine Schichtdicke von  $137\mu\text{m}$ .

Die Transmissions- und Reflexionsmessungen für die lamellare  $\text{CuInS}_2$ -Phase zeigen im fernen Infrarot die typischen Schwingungsmoden, wie sie für kristallines  $\text{CuInS}_2$  (z.B. Probe 7) gemessen wurden. Zusätzlich konnte eine Bande bei  $217\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden, die jedoch nicht bei allen Messungen an den lamellaren Schichten zu beobachten war. Diese Struktur läßt sich nicht durch bekannte Infrarotspektren von  $\text{InS}$  [Tak83],  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  [Lut71],  $\text{In}_6\text{S}_7$  [Gas81],  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  [Gas90] oder  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  [Vin87] erklären.

Abb. 7.37a:  
Transmissionsspektrum für lamellares  $\text{CuInS}_2$  (Probe 13-2) im FIR-Bereich mit einer Schichtdicke von etwa  $10 \mu\text{m}$ .

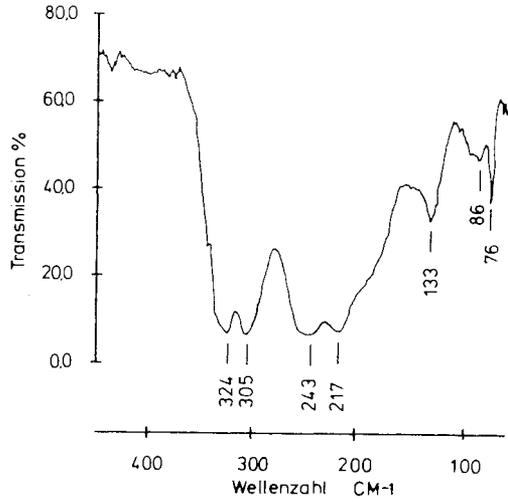
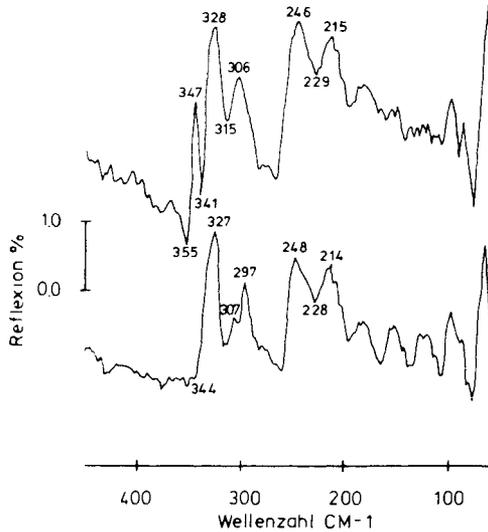


Abb. 7.37b:  
Reflexionsspektrum (FIR-Bereich) an einer lamellaren (112)-Schicht (Probe 13-2).

Obere Kurve:  
 $\vec{E}$  etwa senkrecht zur  $c$ -Achse.

Untere Kurve:  
 $\vec{E}$  etwa parallel zur  $c$ -Achse.



## Diskussion der Ergebnisse zur Strukturanalyse von $\text{CuInS}_2$

Ein Vergleich der infrarotspektroskopischen Untersuchungen an "normalen" und lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Kristallen zeigt keine signifikante Abweichung zu den in der Literatur berichteten Gitterschwingungsmoden. Die bei einigen Messungen zusätzlich beobachtete Bande bei  $217 \text{ cm}^{-1}$  kann nicht als Indiz für eine veränderte Gitterstruktur des lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Kristalls angesehen werden, da alle weiteren Strukturen in ihrer energetischen Lage unbeeinflusst bleiben. Die Ergebnisse deuten vielmehr darauf hin, daß sich die lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Proben in ihren mikroskopischen Gittereigenschaften wie die "normalen" einkristallinen  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle behandeln lassen. Dies wird durch die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie bestärkt, wo es sich zeigen läßt, daß die gepulverten lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Kristallite die gleichen Streureflexe aufweisen, wie sie für kristallines einphasiges  $\text{CuInS}_2$  erwartet wird.

Die in den infrarotspektroskopischen Messungen auftretenden Interferenzerscheinungen zeigen, daß die lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Proben durch periodische auftretende Grenzschichten unterbrochen werden. Da sich die mikroskopischen Kristalleigenschaften von den lamellaren und den kristallinen "normalen"  $\text{CuInS}_2$ -Kristallen kaum unterscheiden lassen, liegt die Vermutung nahe, daß die veränderten Eigenschaften der lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Proben durch die Grenzschicht der beobachteten Spaltflächen verursacht werden.

Die Röntgendiffraktogramme an den lamellaren Spaltflächen (Abb. 7.33a) zeigen dabei weitaus mehr Streureflexe, als für den einkristallinen  $\text{CuInS}_2$ -Kristall (Probe 7, Abb. 7.33b) erkennbar sind. Einige der auftretenden Reflexe lassen sich  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ -Streureflexen zuordnen, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den EDX-Linienanalysen steht.

Die zusätzlich beobachteten Reflexe deuten auf das Vorhandensein weiterer - bis jetzt unbekannter - Phasen hin, für deren Aufklärung noch weitere Untersuchungen notwendig sind.

### 7.3 Photolumineszenz-Untersuchungen

Photolumineszenzuntersuchungen sind eine weit verbreitete Methode zur Identifizierung von Eigendefekten und Fremdatomen in einem Halbleiter. Die Identifizierung der einzelnen Zustände erfolgt durch die Messung der energetischen Lage der Emissionslinien. Während bei der Lichtabsorption Lichtquanten durch die Anregung der Elektronen vernichtet werden, kommt die Lumineszenz durch die Relaxation angeregter Elektronen und die damit verbundene Freisetzung von Lichtquanten zustande. Solche Relaxationen werden als strahlende Übergänge bezeichnet. In Konkurrenz dazu treten nichtstrahlende Übergänge auf, bei denen angeregte Elektronen zwar relaxieren, aber keine Photonenemission hervorrufen [Kun89]. In dieser Arbeit sind vor allem die strahlenden Rekombinationsprozesse von Elektronen und Löchern, die an den Eigenstörstellen im  $\text{CuInS}_2$  gebunden sind, von Interesse, da sie erste Informationen über die optoelektronischen Eigenschaften des Materials geben.

Werden Defekte betrachtet, die nur eine schwache Störung der Gitterperiodizität verursachen, so kann die beobachtete Lumineszenz wie folgt erklärt werden. Bei hinreichend kleinen Temperaturen werden die Ladungsträger<sup>1</sup> beispielsweise durch optische Anregung an die ionisierten Donatoren  $D^+$  bzw. Akzeptoren  $A^-$  gebunden, so daß diese als elektrisch neutrale Donatoren  $D^0$  und Akzeptoren  $A^0$  vorliegen. Im Falle einer flachen Störstelle ist die Überlappung der neutralen Donator- und Akzeptorwellenfunktion und damit die Wahrscheinlichkeit einer Donator-Akzeptor-Rekombination sehr groß [Wil68].

Die Energie des emittierten Photons ergibt sich hierbei unter Berücksichtigung des Coulombterms in guter Näherung zu [Wil68]

$$\hbar\omega = E_{\text{gap}} - E_D - E_A + \frac{e^2}{\epsilon R_{DA}} \quad (7.4)$$

mit  $E_D, E_A$ : Ionisationsenergie des Donators bzw. Akzeptors  
 $\epsilon$ : effektive Dielektrizitätskonstante  
 $R_{DA}$ : Abstand Donator-Akzeptor

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $W$

---

<sup>1</sup> Elektronen (e) aus dem Leitungsband, Löcher (h) aus dem Valenzband

$$W = W_0 e^{-\frac{R_{DA}}{a_0}} \quad (7.5)$$

$a_0$ : Bohrscher Radius der flachen Störstelle

hängt dabei von der Überlappung der Wellenfunktionen ab.

Für die Donator-Akzeptorübergänge in  $\text{CuInS}_2$  wurde von Binsma et al. [Bin82a, Bin82b] die Größe des Coulombterms aus Messungen der Aktivierungsenergie auf ungefähr 30 meV abgeschätzt, wobei die effektive Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  mit 9.76 angenommen wurde.

Aus dem temperaturabhängigen energetischen Verlauf der exzitonischen<sup>1</sup> Linien konnte die Energielücke  $E_g$  zu 1.555 eV bei 4.2 K berechnet werden [Bin82b], wobei die Energielücke bei ungefähr 80 K ihr Maximum von 1.557 eV besitzt und zu höheren Temperaturen wieder abfällt. Die Temperaturabhängigkeit der Energielücke wird mit ungefähr  $-3.5 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$  zwischen 80 und 160 K und  $-1.2 \cdot 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$  [Dir75] ( $-2.0 \cdot 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$  [Miy73]) für Temperaturen größer 160 K berichtet.

## Stand der Defektcharakterisierung

Umfangreiche Studien zur Identifizierung der Eigendefektzustände (Tab. 7.1) in  $\text{CuInS}_2$  wurden in mehreren Arbeiten vorgestellt [Lah81, Bin82a, Bin82b, Bin83, Lan85, Lew86b, Uen87, Uen89, Uen90a, Uen90b].

Zusammenfassende Betrachtungen in der Literatur sowie theoretische Berechnungen zu den Eigendefekten in undotiertem  $\text{CuInS}_2$  wurden von Ueng et al. [Uen89, Uen90a] durchgeführt. Die beiden Donatorzustände 35 meV und 70-72 meV unterhalb der Leitungsbandkante werden von mehreren Autoren berichtet [Bin83, Lew86b, Uen90b], wobei der Zustand bei 35 meV einer Schwefel-Fehlstelle und der Zustand bei 70-72 meV Indium auf Zwischengitterplätzen  $\text{In}_i$  zugeschrieben wird (Niveaus  $D_1$  und  $D_2$  [Bin82a, Lew86b]).

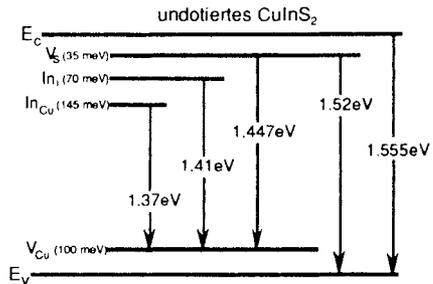
---

<sup>1</sup> Unter einem Exziton versteht man die gequantelten Anregungszustände eines angeregtes Elektrons ( $e^-$ ) im Leitungsband, daß mit einem Loch ( $h^+$ ) im Valenzband in Wechselwirkung steht. Durch die Wechselwirkung (WW) kommt es zu einer Absenkung der Energie des  $e^- \cdot h^+$  Paares. Die energetischen Zustände lassen sich dabei in guter Näherung durch ein Wasserstoff ähnliches Spektrum beschreiben. Daher ist es leicht, aus den gemessenen exzitonischen Zuständen auf die Bandlückenenergie eines Halbleiters zu schließen. Diese schwach gebundenen, d.h. örtlich weit getrennten  $e^- \cdot h^+$  Paare, besitzen eine große Beweglichkeit im Halbleiter und werden als Wannier-Mott-Exzitonen bezeichnet. Davon zu unterscheiden sind die Frenkel-Exzitonen, die vor allem bei tiefen Störstellen auftreten. Frenkel-Exzitonen sind stark lokalisierte elektronische Anregungszustände, die sich ähnlich den Wannier-Mott-Exzitonen frei im Kristall bewegen können. Ihre energetischen Lagen liegen in der Regel in der Mitte der Energielücke und treten überwiegend bei ionischen Kristallen auf.

Das von Binsma [Bin82a] vorgeschlagene Energiemodell für die energetischen Eigendefekte wird um einen dritten Donatorzustand bei 145 meV ergänzt [Uen89], für dessen Ursache eine Indium-Fehlstelle  $V_{In}$  bzw. eine  $In_{Cu}$ -Vertauschung vermutet wird. Dieser Zustand wurde erstmals von Lange et al. [Lan85a, Lan85b] aus Photolumineszenzmessungen am System  $CuInSe_2$ - $CuInS_2$  mit einer Lage bei 160 meV bestimmt, wobei hier zusätzlich zu einer Indium-Fehlstelle  $V_{In}$  eine  $Cu_{In}$ -Vertauschung diskutiert wurde. Die unterschiedlichen Werte gehen ineinander über, wenn die als verschieden angenommene Energielücke berücksichtigt wird. Der von Ueng et al. [Uen89] angegebene Wert für die Energielücke mit  $E_g=1.555$  eV kann durch Untersuchungen in dieser Arbeit bestätigt werden (siehe Kap. 7.4).

Der Akzeptorzustand 100 meV über dem Valenzband, verursacht durch eine Kupfer-Fehlstelle  $V_{Cu}$ , wird mit einer Abweichung von  $\pm 10$ meV von mehreren Autoren gefunden [Lah81, Bin82a, Lan85b, Uen90a]. Der Akzeptorzustand bei 150 meV [Bin82a] als Folge einer Indium-Fehlstelle  $V_{In}$  bzw. einer  $Cu_{In}$ -Vertauschung für kupferreiches  $CuInS_2$  wird von Ueng et al. angezweifelt [Uen87, Uen89]. Ein Modellvorschlag von Ueng et al. [Uen89] für die Energiezustände der Eigendefekte im undotierten  $CuInS_2$  ist in Abb. 7.38 dargestellt.

Abb. 7.38:  
Mögliche Energieniveaus für Eigendefekte im undotierten  $CuInS_2$  [nach Uen89].



Zur gezielten Dotierung von  $CuInS_2$  durch Fremdatome sind in der Literatur mehrere Elemente bekannt. P-Leitung erhält man bei einer Phosphor-Dotierung [Lin86, Uen90b], wobei davon ausgegangen wird, daß die Phosphoratome auf Schwefelgitterplätzen eingebaut werden. Das Phosphor-Akzeptorniveau liegt 20 meV über der Valenzbandkante.

Für eine n-Dotierung wird allgemein Zink oder Cadmium [Mit81, Uen90b] mit einem Donatorniveau 180 meV unterhalb der Leitungsbandkante verwendet. Für eine n-Dotierung müssen dabei die Zink- oder Cadmiumatome ein Kupfergitteratom ersetzen (Cu: einwertig; Cd, Zn: zweiwertig).

Darüberhinaus wirkt Eisen, das oftmals als Verunreinigung in den Proben enthalten ist, möglicherweise als Donator mit einer Bindungsenergie von 35 meV oder 73 meV [Bin82a,Lew86b].

### **Photolumineszenzmessungen an $\text{CuInS}_2$ -Kristallen**

Die hier vorgestellten temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen wurden mit zwei unterschiedlichen Meßanordnungen durchgeführt. In der ersten Anordnung wurde als Anregungsquelle ein gepulster Excimer-Laser (EMG 53 MSC-Lambda Physics) in Verbindung mit einem Farbstoff-Laser (FL 2001-Lambda Physics) verwendet. Die Anregungsenergie betrug 2.3 eV bei einer Frequenz von 98 Hz. Die Anregungsdichte wurde mit einem Absorber (Neutralfilter) auf  $18 \text{ mW/cm}^2$  begrenzt. Die Kühlung der Proben erfolgte mit einem flüssigen Helium-Durchflußkryostaten. Für die Aufnahme der Emissionsspektren wurde ein Spex 1401 Monochromator mit einer Auflösung von 2 meV und ein Photomultiplier (RCA 7071; S1-Charakteristik, Betriebstemperatur  $-80^\circ \text{ C}$ ) benutzt. Für den Infrarotbereich wurde der Photomultiplier durch eine gekühlte Ge-Photodiode (Hamamatsu Ltd, Corp.) ersetzt.

In der zweiten Meßanordnung wurde ein Argon-Laser mit einer Ausgangsenergie von 2.3 eV und einer Anregungsdichte von  $2.5 \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2$  verwendet. Die Proben konnten in einem Flüssig-Stickstoff-Kryostaten bis 80 K abgekühlt werden. Die Emissionsspektren wurden mit einem Prismenmonochromator SPM2 und einem Photomultiplier bzw. einem InAs-Photodetektor aufgenommen.

### **Ergebnisse der Photolumineszenzuntersuchungen**

Die temperaturabhängigen Emissionsspektren zweier gezüchteter Proben, 7(5)<sup>1</sup> und 8(2)<sup>1</sup>, sind in den Abbildungen 7.39 und 7.40 dargestellt. Bei Raumtemperatur sind die Intensitäten im allgemeinen äußerst klein, so daß sie hier nicht weiter gezeigt werden.

Die stöchiometrisch in einem konstanten Temperaturgradienten gezüchtete Probe 7 zeigt für den aus der Barrenmitte entnommenen Kristall 7(5) bei 5 K ein breites Emissionsspektrum bei 1.395 eV mit einer Halbwertsbreite von 71 meV. Die Emissionslinie zeigt für diesen Kristall eine ungewöhnlich hohe energetische Verschiebung von 1.45 eV bei 150 K zu 1.395 eV bei einer Temperatur von 5 Kelvin. Die energetische Verschiebung  $dE/dT$  ergibt sich

<sup>1</sup> Die in Klammern gesetzten Zahlen bezeichnen die Barrenposition, von der der Kristall entnommen wurde.

zu  $3.8 \cdot 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$ .

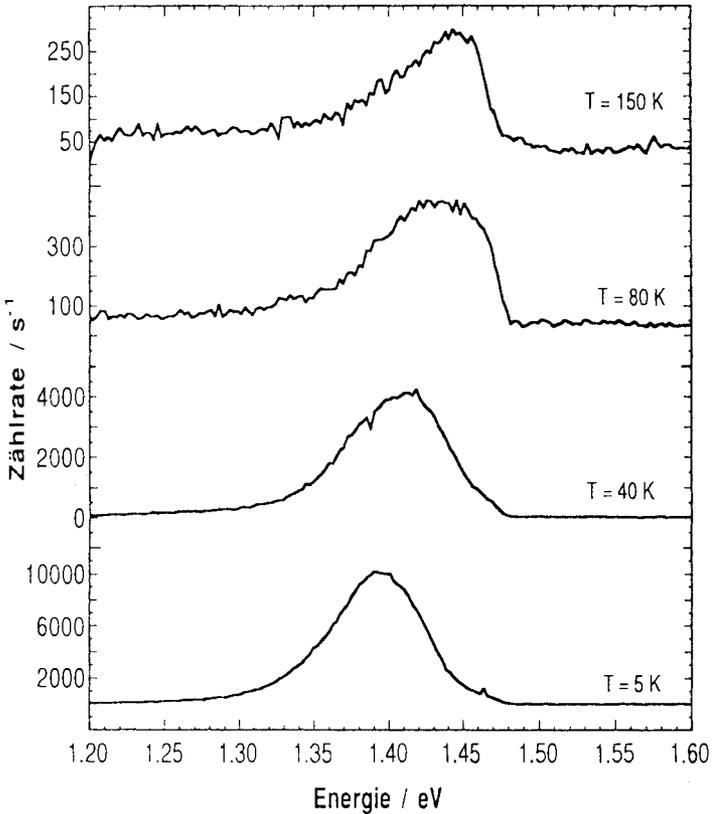


Abb. 7.39: Photolumineszenzspektren von CuInS<sub>2</sub> (Probe 7) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Probe 8 wurde ebenfalls in einem konstanten Temperaturgradienten - jedoch mit 1 at-% Schwefelüberschuß - gezüchtet. Die breite Emissionsstruktur um 1.40 eV (150 K) spaltet bei sinkender Temperatur in drei Strukturen auf. Die beiden hochenergetischen Strukturen bei 1.43 eV und 1.40 eV (5 K) zeigen eine geringfügige Temperaturabhängigkeit, wohingegen die zusätzliche breite Emissionstruktur bei 1.292 eV mit einer Halbwertsbreite von 93 meV eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist. Zwischen 80 K und 40 K wird ein Temperaturkoeffizient von  $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ eVK}^{-1}$  ermittelt. Unterhalb von 40 K verschiebt sich das Emissionsmaximum mit einem Temperaturkoeffizienten von  $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$  zu höheren Energien. Um

Abweichungen innerhalb einer Züchtungscharge festzustellen, wurde ein weiterer Kristall der Probe 7 am Barrenanfang auf der Cu-In-Seite untersucht (Nr. 7(2)). Das Photolumineszenzspektrum für diesen Kristall (Abb. 7.41) zeigt deutliche Abweichungen zu dem in Abb. 7.39 gemessenen Spektrum bei 5 K. Zusätzlich zu der Emissionsstruktur bei 1.40 eV, die hier nur als Schulter zu sehen ist, tritt eine starke Emissionslinie bei 1.43 eV auf. Die beiden Ergebnisse weisen deutlich auf größere Stöchiometrieschwankungen über den Züchtungsbarren hin. Zusätzliche Messungen im bandkantennahen Bereich zum Nachweis von exzitonischen Linienstrukturen, wie sie aus der Literatur bekannt sind, blieben ohne Erfolg (Abb. 7.41).

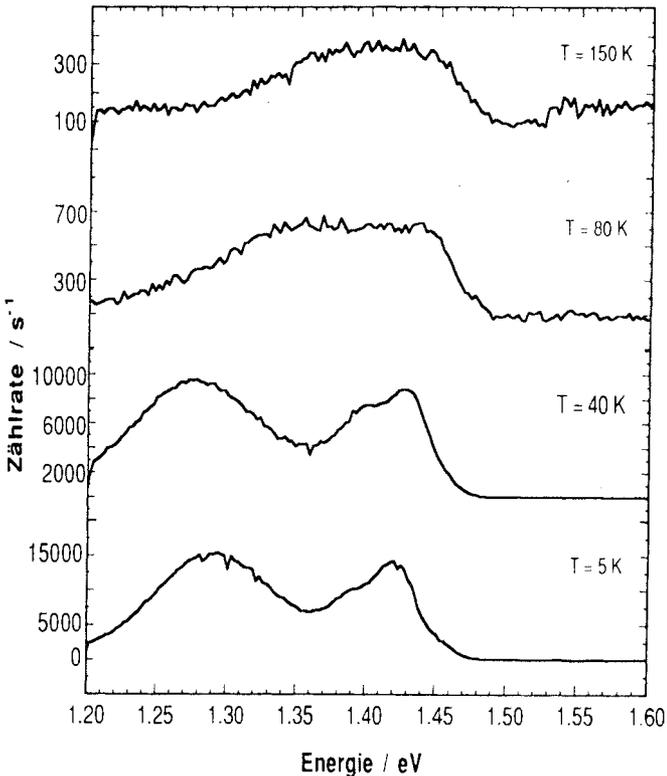


Abb. 7.40: Temperaturabhängiger Verlauf der Emissionsspektren für CuInS<sub>2</sub> (Probe 8(2)).

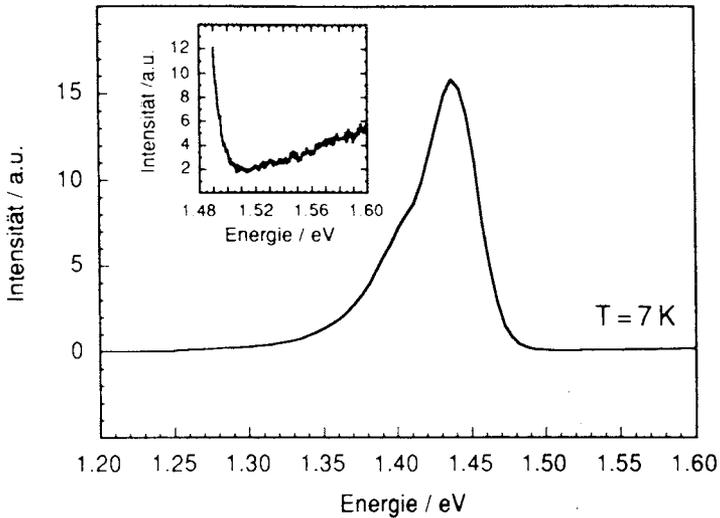


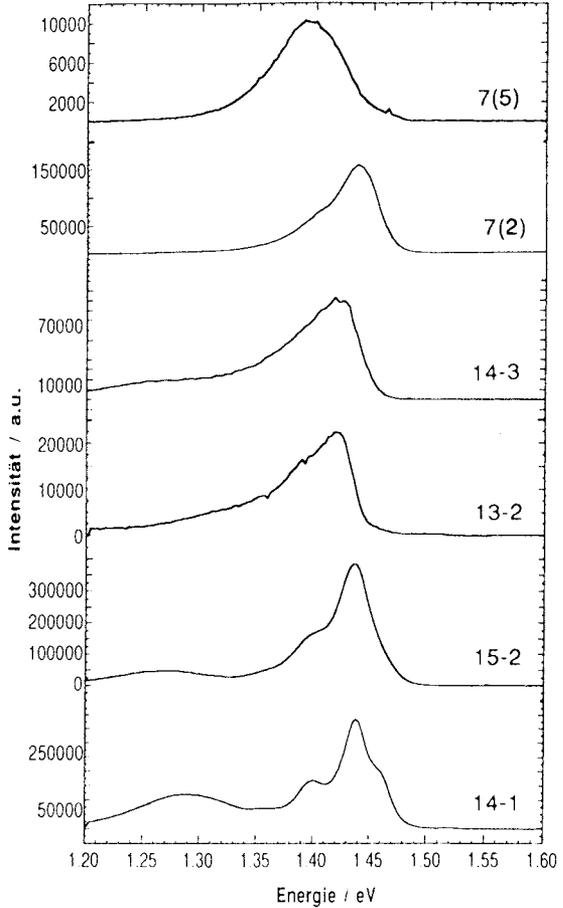
Abb. 7.41: Emissionsspektrum von CuInS<sub>2</sub> (Probe 7(2)) bei einer Temperatur von 5 K..

Die untersuchten CuInS<sub>2</sub>-Kristalle können in zwei Gruppen zusammengefaßt werden. Bei der erste Gruppe von Kristallen handelt es sich um Züchtungen innerhalb des Homogenitätsbereichs mit einem sehr geringen bzw. keinem Schwefelüberschuß (Abb. 7.42). Als dominierende Emissionslinien gelten die Strukturen bei 1.40 eV und 1.43 eV, die in unterschiedlicher Intensitätsgewichtung und mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten vertreten sind. Bei allen Proben die mit - wenn auch geringfügigem - Schwefelüberschuß gezüchtet wurden (Nr. 14-3, 15-2 und 14-1), ist ansatzweise eine niederenergetische breite Emissionsstruktur bei 1.29 eV zu erkennen. Hierbei stellt die Probe 14-1, die alle Emissionslinien deutlich aufweist, einen Übergang zur zweiten Gruppe dar.

Der untersuchte lamellare CuInS<sub>2</sub>-Kristall (Nr. 13-2) zeigt in seinem Photolumineszenzverhalten kein signifikant verschiedenes Verhalten zu den anderen Kristallen, so daß auf eine gesonderte Darstellung verzichtet wird.

Abb. 7.42:

Photolumineszenzspektren bei 5 K für verschieden hergestellte  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle (Nr. 7(5), 7(2), 14-3, 13-2, 15-2 und 14-1).



Die in der zweiten Gruppe zusammengefaßten Kristalle (Abb. 7.43) sind alle mit einem deutlichen Schwefelüberschuß gezüchtet worden (14-1: 0.5 at-%; 8(3): 1.0 at-%; 6: 1.5 at-%). Entsprechend wächst die Emissionsstruktur bei 1.29 eV an, wobei zugleich die höherenergetischen Strukturen bei 1.45 eV und 1.43 eV zunehmend kleiner werden und schließlich verschwinden.

Bei der Probe 14-1 konnten erstmals gut erkennbare exzitonische Linien im Bereich um 1.52 eV (Abb. 7.44) nachgewiesen werden. Die Lage dieser Emissionsstruktur sowie die der exzitonischen Linien weisen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren [Bin82b, Uen89] auf.

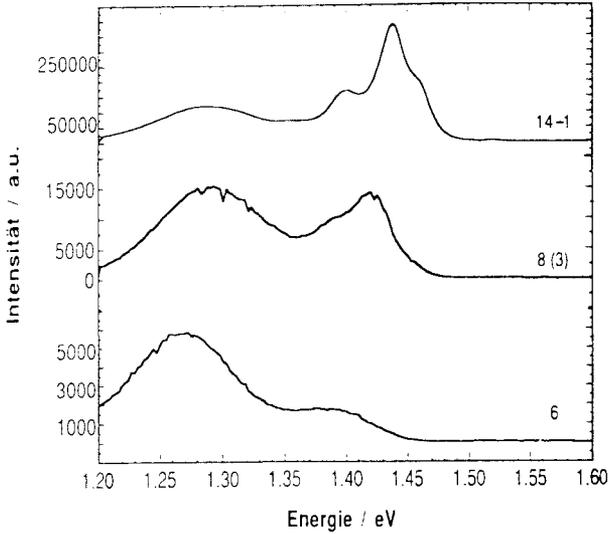


Abb. 7.43: Photolumineszenzspektren bei 5 K für mehrere schwefelreiche CuInS<sub>2</sub>-Kristalle (Nr. 14-1, 8(3) und 6).

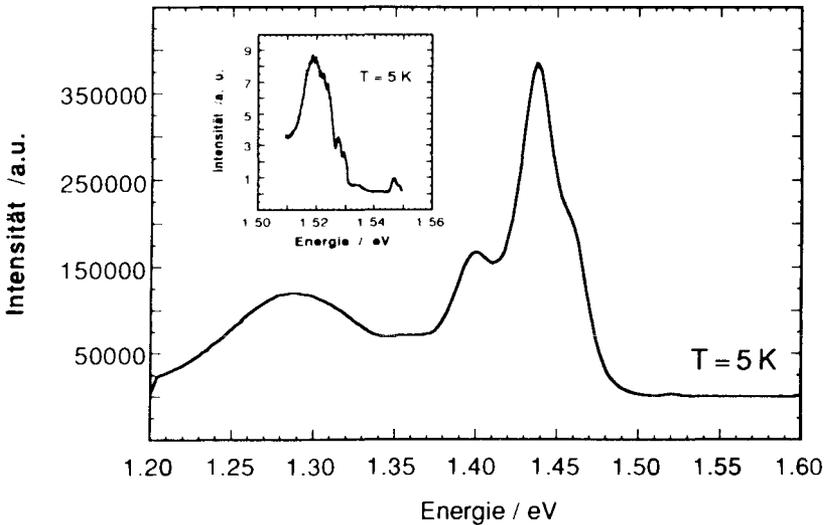


Abb. 7.44: Photolumineszenzspektren bei 5 K für einen CuInS<sub>2</sub>-Kristall (Nr. 14-1). Zu den normalen Emissionsstrukturen treten bei 1.52 eV eine zusätzliche Emissionslinie auf sowie die erwarteten exzitonischen Linien auf. Der Bildeinsatz zeigt den Energiebereich von 1.5 - 1.56 eV hochaufgelöst zum Nachweis von Exzitonen.

### Photolumineszenzmessungen bei hohen Anregungsdichten

Mit Hilfe der zweiten Meßanordnung konnten Photolumineszenzmessungen mit unterschiedlichen Anregungsdichten an drei verschiedenen Kristallen bei 80 K durchgeführt werden. Für den stöchiometrisch gezüchteten Kristall 7(5) (Abb. 7.45) ergeben sich für kleine Anregungsdichten die bekannten Emissionsstrukturen, wobei jedoch für die Zuordnung der energetischen Lage eine durch den Temperaturunterschied bedingte Verschiebung von ca. 50 meV zwischen 80 K und 5 K zu berücksichtigen ist (siehe Abb. 7.39). Bei höherer Anregungsdichten tritt zunehmend eine bandkantennahe Emissionsstruktur zwischen 1.52 eV und 1.55 eV auf. Die Maxima der Strukturen bleiben in ihrer Lage von der Anregungsdichte nahezu unbeeinflusst.

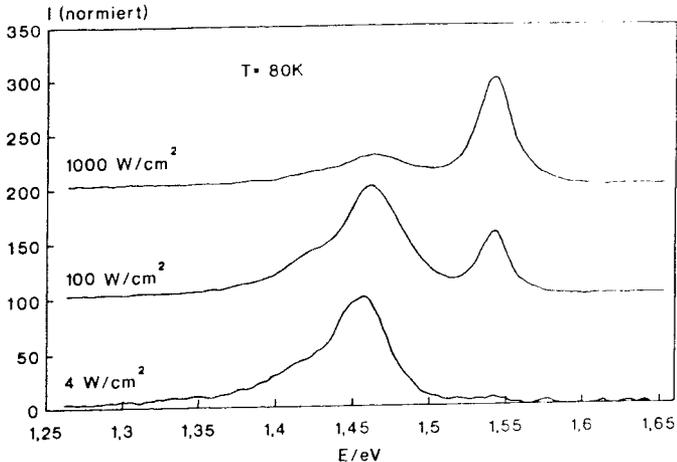


Abb. 7.45: Photolumineszenzspektren bei 80 K für einen  $\text{CuInS}_2$ -Kristall (Nr. 7(5)) bei verschiedenen Anregungsdichten.

Für den Kristall Nr. 6 zeigen sich mit zunehmender Anregungsdichte deutliche Unterschiede in den Emissionsspektren (Abb. 7.46). Auch hier tritt, wie bei dem Kristall 7(5), zusätzlich die bandkantennahe Emission auf, die jedoch eine deutlich größere Halbwertsbreite aufweist. Die niederenergetische Emissionsstruktur bei 1.33 eV (1.27 eV bei 5 K) zeigt bei Erhöhung der Anregungsdichte eine zunehmende Verschiebung zu höheren Energien. Bei einer Anregungsdichte von  $1000\text{ W/cm}^2$  ist nur noch ein stark verbreitetes Maximum bei 1.40 eV zu erkennen.

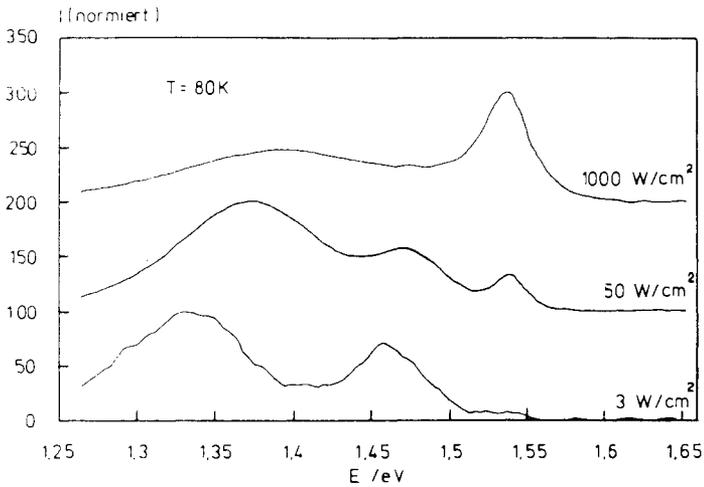


Abb. 7.46: Photolumineszenzspektren bei 80 K für einen CuInS<sub>2</sub>-Kristall (Nr. 6) bei verschiedenen Anregungsdichten.

Ein Vergleich des Emissionsspektrums der CuInS<sub>2</sub>-Probe (13-2) in Abb. 7.47 mit den Photolumineszenzspektren der Probe 7(5) in Abb. 7.45 zeigt bei den verschiedenen Anregungsdichten ein sehr ähnliches Verhalten. Das Verhalten kann somit analog zu dem der Probe 7(5) beschrieben werden. Die Emissionsstrukturen bleiben in ihrer energetischen Lage bei einer weiteren Erhöhung der Anregungsdichte nahezu unbeeinflusst.

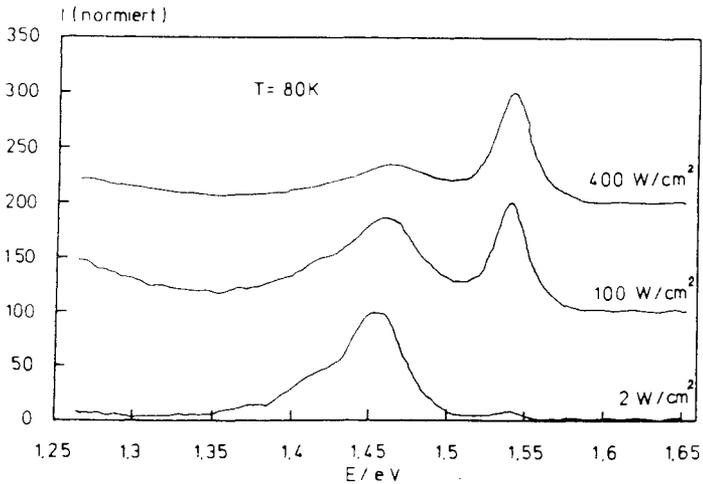


Abb. 7.47: Photolumineszenzspektren bei 80 K für einen CuInS<sub>2</sub>-Kristall (Nr. 13) bei verschiedenen Anregungsdichten.

## Diskussion der Photolumineszenzergebnisse

Die Ergebnisse der Photolumineszenzuntersuchung sind in der Tab. 7.6 den unterschiedlichen Züchtungsbedingungen gegenübergestellt. Ein Vergleich der Emissionsstrukturen mit den Züchtungsbedingungen zeigt, daß bei einem Schwefelüberschuß eine breite Emissionsstruktur bei 1.27-1.29 eV auftritt.

Kristall- benennung	Schwefel- überschuß	Indium- überschuß	Tempera- turgradient	Emissionslinie			
				1.45eV	1.43eV	1.39eV	1.29eV
7(5)	----	----	----	----	1.42 <sup>1)</sup>	1.395 <sup>2)</sup>	----
7(2)	----	----	----	----	1.435 <sup>1)</sup>	1.39 <sup>1)</sup>	----
14-3	----	----	x	----	1.435	1.395 <sup>1)</sup>	----
13-2	----	----	x	----	1.42	1.395 <sup>1)</sup>	----
15-2	0.5 at-%	1.0 at-%	x	----	1.435	1.395	1.29 <sup>2)</sup>
14-1	0.2 at-%	----	----	1.455	1.435	1.395	1.29 <sup>2)</sup>
8(3)	1.0 at-%	----	----	----	1.42	1.39 <sup>1)</sup>	1.29
6	1.5 at-%	----	gering	----	----	1.39	1.275

<sup>1)</sup> nur als Schulter zu erkennen. <sup>2)</sup> breites Maximum

Tab. 7.6: Auftretende Emissionsstrukturen in den Photolumineszenzspektren für verschiedene CuInS<sub>2</sub>-Kristalle in Abhängigkeit von den Züchtungsbedingungen.

Die in der Literatur diskutierten Energieniveaus von Störstellen seien hier nochmals kurz zusammengefaßt:

- (I) Die gemessene Emissionsstruktur bei 1.45 eV [Bin82a, Bin82b, Lew86b, Fea91c] wird allgemein einem Donator-Akzeptor-Übergang einer Schwefelfehlstelle  $V_S$  und einer Kupferfehlstelle  $V_{Cu}$  zugeordnet. Das Donatorniveau  $V_S$  wird 35 meV unter dem Leitungsband angenommen. Der Übergang Donator - Valenzband ( $V_S \rightarrow E_{VB}$ ) wird dabei als Emissionsstruktur bei 1.52 eV beobachtet [Bin82b].
- (II) Weitere Untersuchungen zeigen, daß das Akzeptorniveau einer Kupferfehlstelle  $V_{Cu}$  bei 45 meV [Mas81], 85 meV [Lan85] bzw. bei 100 meV [Bin83, Uen89] liegen sollte.
- (III) Auftretende Emissionsstrukturen zwischen 1.39 eV und 1.41 eV werden von mehreren Autoren [Bin82b, Lew86b, Uen90a] durch einen Donator-Akzeptor-Übergang mit einem Donatorniveau bei 70-72 meV erklärt. Als Akzeptorzustand wird eine Cu-Fehlstelle  $V_{Cu}$  angenommen. Der Donatorzustand wird möglicherweise durch Indium auf Zwischengitterplätzen  $In_i$  verursacht.

- (IV) Die in mehreren Photolumineszenzuntersuchungen auftretende niederenergetische Emissionsstruktur bei 1.37 eV wird einem Donatorniveau bei 160 meV [Lan85] ( $E_g 1.57 \pm 0.01 \text{ eV}$ ) bzw. bei 145 meV [Uen89] ( $E_g = 1.555 \text{ eV}$ ) zugeschrieben. Als Ursache wird eine  $\text{Cu}_{\text{In}}$ -Vertauschung bzw. eine Indium-Fehlstelle  $V_{\text{In}}$  berichtet. Als Akzeptorzustand wird wiederum eine Cu-Fehlstelle  $V_{\text{Cu}}$  vermutet.
- (V) Aus Untersuchungen an  $\text{CuInS}_2$ -Kristallen, die in einer Schwefelatmosphäre getempert wurden, konnte gezeigt werden, daß ein Schwefelüberschuß einen Akzeptorzustand mit einer Ionisationsenergie von 110 meV verursacht [Uen90a]. Ähnliche Untersuchungen von Binsma [Bin82a, Bin83] zeigten jedoch bei einer Temperung in einer Schwefelatmosphäre einen Akzeptorzustand bei 150 meV. Die Ursache dieses Defektzustandes wird in einer Indium Fehlstelle  $V_{\text{In}}$  oder einer Cu-In Vertauschung  $\text{Cu}_{\text{In}}$  vermutet.

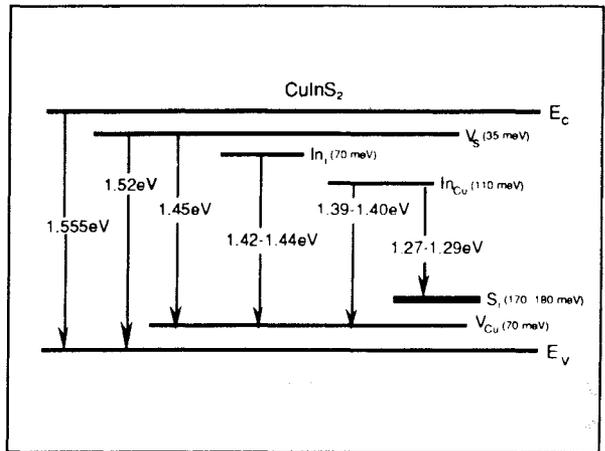
Um die in dieser Arbeit gemessenen Emissionsstrukturen erklären zu können, wird das in Abb. 7.48 dargestellte Energiebandschema vorgeschlagen. Hierbei wurde der berichtete Coulombterm von 30 meV bereits berücksichtigt. Zu den in der Literatur bekannten Energieniveaus wird ein zusätzliches Akzeptorniveau zwischen 170 eV und 180 meV angenommen, das durch Schwefel auf Zwischengitterplätzen  $S_i$  verursacht wird. Als dominierendes Donatorniveau<sup>1</sup> wird eine  $\text{In}_{\text{Cu}}$ -Vertauschung ungefähr 110 meV unterhalb der Leitungsbandkante angesetzt.

Ein Vergleich der Emissionsstrukturen mit den Züchtungsbedingungen (Tab. 7.6) zeigt, daß bei einem Schwefelüberschuß eine breite Emissionsstruktur zwischen 1.27 eV und 1.29 eV auftritt. Durch das angenommene Schwefelakzeptorniveau bei 170 eV bis 180 meV erklärt sich bei einem Donator-Akzeptorübergang ( $\text{In}_{\text{Cu}} \rightarrow S_i$ ) die Emissionsstruktur zwischen 1.27 eV und 1.29 eV. Mit zunehmendem Schwefelüberschuß sollte die Emissionsstruktur bei 1.45 eV, die allgemein dem Donator-Akzeptor-Übergang  $V_S \rightarrow V_{\text{Cu}}$  zugeschrieben wird [Lan85, Uen87, Uen89], verschwinden. Dies ist auch bei den untersuchten Proben 6 und 8 festzustellen. Bei einer hohen Anregungsdichte kann die Intensitätsverschiebung bei der Probe 6 zu 1.40 eV als ein Sättigungseffekt des Übergangs  $\text{In}_{\text{Cu}} \rightarrow S_i$

<sup>1</sup> Durch den Übergang von der statistischen Verteilung der Kationen Cu und In in der Zinkblendestruktur oberhalb 980° C in die geordnete Chalkopyrit-Phase bei Raumtemperatur ist die statistische Fehlordnung  $\text{In}_{\text{Cu}}$  und  $\text{Cu}_{\text{In}}$  am wahrscheinlichsten.

gedeutet werden, so daß der Übergang  $In_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$  bei hohen Anregungsdichten dominiert. Daß trotzdem noch beide Übergänge ( $In_{Cu} \rightarrow S_i$  und  $In_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$ ) vorhanden sind, zeigen die sehr stark verbreiterten Emissionsstrukturen.

Abb. 7.48:  
Lage der möglichen Eigendefekte in  $CuInS_2$  (Zuordnung nach Tab. 7.6).



Aus Photolumineszenzmessungen schwer erklärbar sind die elektronischen Eigenschaften der gezüchteten lamellaren  $CuInS_2$ -Kristalle (13-2). Die aus EBIC-Untersuchungen [Fea90] ermittelten Diffusionslängen für die Minoritätsladungsträger sind dabei vergleichbar mit den Längen, die für photovoltaisch optimierte  $CuInS_2$ -Kristalle [Lew86a, Lew86b] publiziert wurden. Die lamellaren Kristalle weisen bei Photolumineszenzuntersuchungen jedoch ein Verhalten auf, das dem der einkristallinen "normalen" Proben 7(2) oder 14-3 sehr ähnlich ist. Worin die besonderen Eigenschaften der lamellaren Struktur liegen, läßt sich durch photolumineszenzspektroskopische Messungen nicht zweifelsfrei beantworten.

Daß weitaus mehr Defekte - als hier diskutiert - auftreten können, zeigen die von Ueng et al. [Uen87, Uen89] durchgeführten Berechnungen zu möglichen Defektpaaren und Defektkomplexen. Für die Photolumineszenzuntersuchungen zugänglich sind jedoch nur die strahlenden Rekombinationsprozesse, die zudem noch eine hinreichend große Übergangswahrscheinlichkeit besitzen

müssen, damit sie meßtechnisch erfaßt werden können.

Für die Charakterisierung möglicher Defekte, die durch die Photolumineszenzmessungen nicht erfaßt werden können, wird deshalb als weiteres Verfahren die hier vorgestellte Brewster-Winkel-Spektroskopie angewandt. Die Ergebnisse hierzu werden im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt.

#### **7.4 Analyse der optischen Eigenschaften mittels der Brewster-Winkel-Spektroskopie**

Die optische Charakterisierung der in den letzten Abschnitten vorgestellten  $\text{CuInS}_2$ -Proben erfolgte mit winkelaufgelöster Reflexionsspektroskopie und insbesondere mit der in Kapitel 3 vorgestellte Brewster-Winkel-Spektroskopie (BWS). Neben der Bestimmung der optischen Konstanten werden die Defektzustände innerhalb der Energielücke charakterisiert, die die optoelektronischen Eigenschaften von  $\text{CuInS}_2$  nachteilig beeinflussen können. Hierbei zeigt es sich, daß winkelaufgelöste Reflexionsmessungen (Kap. 7.4.1) nahe des Brewsterwinkels oftmals ausreichen, um die energetische Lage von Störstellen zu bestimmen. Besonders wichtig sind diese Messungen an den untersuchten lamellaren Schichtstrukturen, um mögliche Oberflächeneffekte oder Interferenzerscheinungen von den eigentlichen Volumendefekten unterscheiden zu können.

##### **7.4.1 Winkelaufgelöste Reflexionsmessungen in der Nähe des Brewsterwinkels**

Winkelaufgelöste Reflexionsmessungen von  $30^\circ$  bis  $70^\circ$  an der Probe 15-2 sind in der Abb. 7.49 dargestellt. Bei einem Einfallswinkel von  $30^\circ$  sind im Reflexionsvermögen Maxima bei 1.57 eV, 1.52 eV sowie ein breites ausgeprägtes Maximum bei 1.26 eV zu erkennen. Bei schrittweiser Vergrößerung des Winkels von  $30^\circ$  auf  $70^\circ$  sinkt das Reflexionsvermögen von anfänglich ca. 18% auf unter 1% ab. Gleichzeitig werden zunehmend größer werdende Reflexionsstrukturen innerhalb der Bandlücke beobachtet.

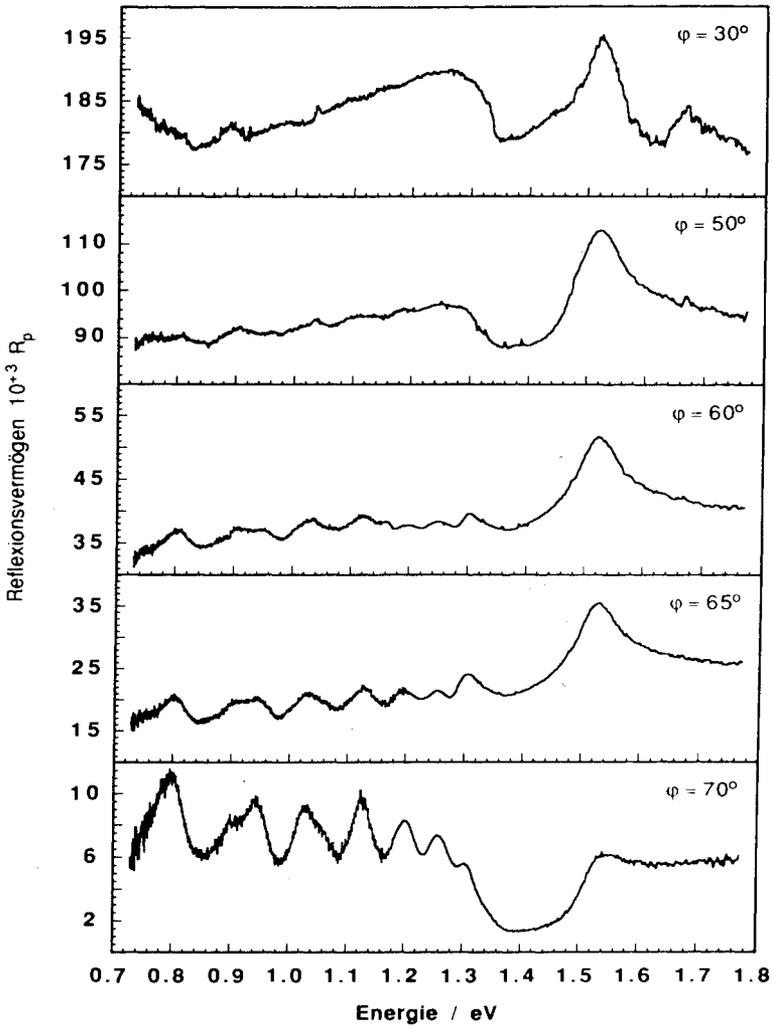


Abb. 7.49: Reflexionsvermögen des CuInS<sub>2</sub>-Kristalls 15-2 bei verschiedenen Einfallswinkeln  $\varphi$  des Lichtes zur Probe.

Die energetische Position der Reflexionsmaxima bleibt von einer Änderung des Winkels unberührt, so daß ein Interferenzeffekt, der bei transparenten Schichten auftreten kann, auszuschließen ist.

Die Dicke  $d$  von planparallelen Schichten ist bestimmt durch die konstruktive Interferenz zweier Teilstrahlen mit einem geometrischen Gangunterschied  $\Delta = (2 \cdot z - 1) / 2$ ;  $z$  bezeichnet dabei die ganzzahlige Laufzahl.

Reflexionsmaxima können so bei Wellenlängen

$$\lambda = 4 \cdot d \cdot \{(n^2 - \sin^2 \varphi)^{1/2}\} / (2 \cdot z - 1); \quad (7.4)$$

$n$ : Brechungsindex;

$\varphi$ : Einfallswinkel;

beobachtet werden.

Nahe des Brewsterwinkels  $\varphi_B = 70^\circ$  können in Abb. 7.49 Reflexionsmaxima bei 0.79 eV, 0.94 eV, 1.029 eV, 1.125 eV, 1.20 eV, 1.258 eV und 1.303 eV innerhalb der Energielücke von  $\text{CuInS}_2$  identifiziert werden. Das Reflexionsmaximum an der Bandkante ergibt sich zu 1.557 eV.

Durchgeführte Transmissionsmessungen<sup>1</sup> (Abb. 7.50) an verschiedenen  $\text{CuInS}_2$ -Proben zeigen alle ein sehr ähnliches energetisches Verhalten, ebenso wie Reflexionsmessungen bei  $\varphi=30^\circ$ . Die Proben sind unterhalb 1.60 eV transparent und sind in einem Bereich bei 1.3 eV stark absorbierend. Die weiteren Strukturen in den Transmissionspektren sind von einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis verursacht. Die unterschiedliche Transmission innerhalb der Bandlücke läßt sich durch die verschiedenen Probendicken erklären.

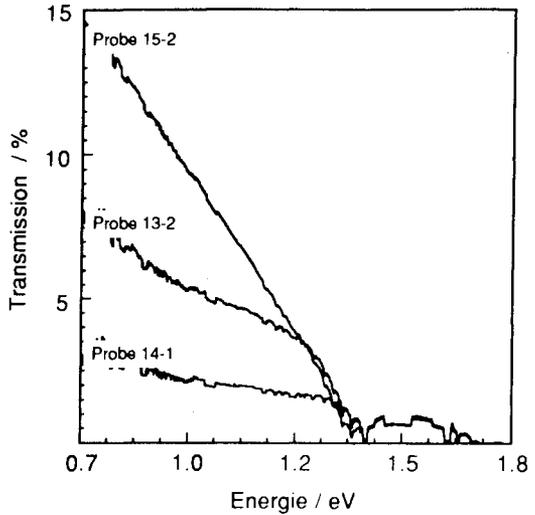
Die aus den Transmissionsmessungen berechneten Absorptionsdaten (nicht dargestellt) deuten für alle Proben auf ein etwa gleich großes Absorptionszentrum bei 1.3 eV hin.

---

<sup>1</sup> Die Transmissionsmessungen wurden an einem Omega Spektralphotometer (Bruin Instruments) durchgeführt, wobei eine Zwei-Strahl-Referenztechnik verwendet wurde.

Abb. 7.50:

Transmissions-  
vermögen der  
 $\text{CuInS}_2$ -Kristalle  
15-2, 13-2 und 14-1.

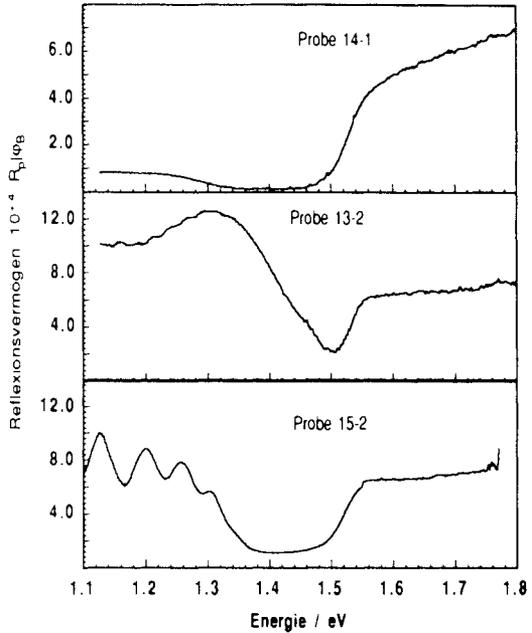


Das Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel  $R_p|\varphi_B$  (Abb. 7.51) zeigt jedoch für jede dieser drei Proben ein unterschiedliches Verhalten. Die Probe 14-1 weist unterhalb von 1.30 eV einen schwachen Anstieg im Reflexionsvermögen auf, wobei jedoch keine einzelnen Strukturen auftreten. Für die frisch gespaltene lamellare  $\text{CuInS}_2$ -Probe (13-2) tritt hingegen ein stark ausgeprägtes, breites Reflexionsmaximum bei 1.30 eV auf. An der hochenergetischen Flanke bei 1.46 eV kann eine weitere Schulter beobachtet werden. Die auf der niederenergetischen Seite in einem Abstand von 20 bis 25 nm auftretenden schwach ausgeprägten Reflexionsmaxima können möglicherweise Interferenzmaxima zugeordnet werden.

Bei der Probe 15-2 treten 200 meV unterhalb der Bandkante gut voneinander unterscheidbare Reflexionsmaxima auf, die weit in die Energielücke des Halbleiters hineinreichen und keine Winkelabhängigkeit zeigen (siehe auch Abb. 7.49). Der niederenergetische Abfall des Reflexionsvermögens unterhalb der Bandkante ist für die Proben 15-2 und 13-2 nahezu identisch. Die Probe 14-1 zeigt hingegen einen flacheren Verlauf des Reflexionsvermögens an der Bandkante.

Abb. 7.51:

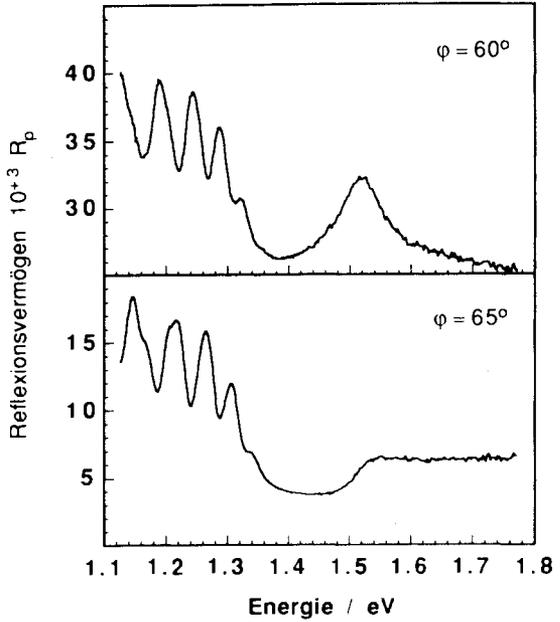
Reflexionsvermögen  $R_p|_{\phi_B}$  der  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle 15-2, 13-2 und 14-1.



Die mit einem größeren Schwefelüberschuß gezüchteten  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle 8 und 6 zeigen im Reflexionsvermögen deutlich ausgeprägte Reflexionsmaxima, deren energetische Position winkelabhängig ist. Diese Maxima treten bei der Probe 8 unterhalb 1.35 eV in unterschiedlichen energetischen Abständen (Tab. 7.7) auf. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an den Spaltflächen der Probe 8 (Abb. 7.15 und 7.16) deuten eine mögliche Schichtstruktur an, wobei sich die Proben jedoch deutlich von der auftretenden lamellaren  $\text{CuInS}_2$ -Phase (13-2) unterscheiden. Deutlich ausgeprägter sind diese Reflexionsmaxima bei der Probe 6 ungefähr 30 nm unterhalb der Bandkante zu erkennen (Abb. 7.53). Unterhalb von 1.30 eV variiert der Abstand zwischen zwei Reflexionsmaxima in einem Bereich von 40 nm bis 140 nm (Tab. 7.7).

Abb. 7.52:

Reflexionsvermögen bei unterschiedlichen Lichteinfallswinkeln  $\varphi$  der  $\text{CuInS}_2$ -Probe 8. Innerhalb der Energielücke treten mehrere Interferenzmaxima (Tab. 7.7) auf.



Winkel	Lagen der Reflexionsmaxima in nm für die Probe 8													
$\varphi = 60^\circ$	937	963	997	-	1041	-								
$\varphi = 65^\circ$	925	949	980	1018	1028	1063	1087							
Winkel	Lagen der Reflexionsmaxima in nm für die Probe 6													
$\varphi = 60^\circ$	816	852	875	906	940	981	1025	1073	1138	1202	1285	1378	1491	1620
$\varphi = 65^\circ$	814	852	870	901	935	976	1017	1066	1125	1194	1277	1366	1477	1611
$\varphi = 70^\circ$	806	850	868	896	934	972	1008	1056	1101	1167	1241	1347	1427	1573

Tab. 7.7: Energetische Lagen der Reflexionsmaxima bei verschiedenen Lichteinfallswinkeln für die  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle 8 und 6.

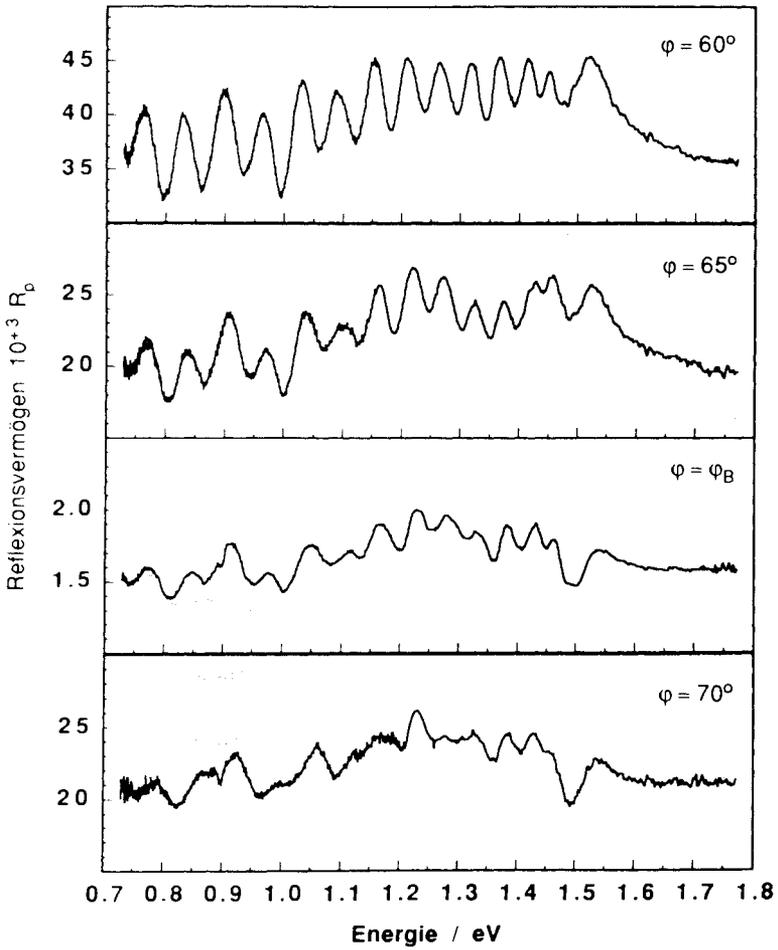


Abb. 7.53: Reflexionsvermögen bei unterschiedlichen Lichteinfallswinkeln  $\varphi$  der  $\text{CuInS}_2$ -Probe 6. Die energetischen Lagen der Interferenzmaxima sind in Tab. 7.7 zusammengefaßt.

#### 7.4.2 Bestimmung der optischen Konstanten

Die Bestimmung der optischen Konstanten erfolgte über die Messung des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  und des Reflexionsvermögens  $R_p|\varphi_B$  [Lew91a, Lew91b]. Der energetische Verlauf der Meßgrößen sowie der berechneten optischen Parameter, Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $\alpha$ , sind in der Abb. 7.54 dargestellt. Die elektronischen Übergänge an der Bandkante verursachen eine ausgeprägte Änderung des Brechungsindex von  $\text{CuInS}_2$ . Der deutliche Anstieg des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  zur Bandkante hin ist jedoch nicht so steil wie es für einen direkten Halbleiter zu erwarten wäre. Die Proben 15-2 und 13-2 (Abb. 7.55 und Abb. 7.56) zeigen dagegen ein Verhalten, das beispielsweise auch bei den direkten Halbleitern CdTe oder GaAs beobachtet wird. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  beschreibt hier an der Bandkante nahezu eine Stufenfunktion und fällt dann zu kleineren Energien exponentiell ab.

Im Bereich zwischen 1.6 eV und 1.8 eV können keine weitere ausgezeichneten Interbandübergänge beobachtet werden. Wie bei CdTe (Abb. 6.12) zeigen der Brechungsindex  $n$  und der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  einen monotonen Anstieg zu höheren Energien. Da die optischen Konstanten der hier untersuchten  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle durch Eigendefektzustände beeinflusst sind, werden zunächst die Ergebnisse im Energiebereich um die Bandkante dargestellt. Der Brechungsindex der Proben 14-1 und 13-2 zeigt oberhalb der Bandkante einen ähnlichen energetischen Verlauf, dagegen ähnelt das Absorptionsverhalten der Probe 13-2 in der Umgebung der Bandkante dem von technologisch avancierten Halbleitern wie GaAs.

Unterhalb der Bandkante treten für die Proben 13-2 und 14-1 mehrere Defektzustände auf, die die optischen Eigenschaften beeinflussen. Ein Vergleich des Brechungsindex der Probe 13-2 mit demjenigen der Probe 15-2 zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung im energetischen Verlauf. Der energetische Verlauf der Absorption der Probe 14-1 stimmt hier in Hinblick auf das Absorptionsverhalten eines  $\text{CuInS}_2$ -Kristalls besser mit den Erwartungen überein.

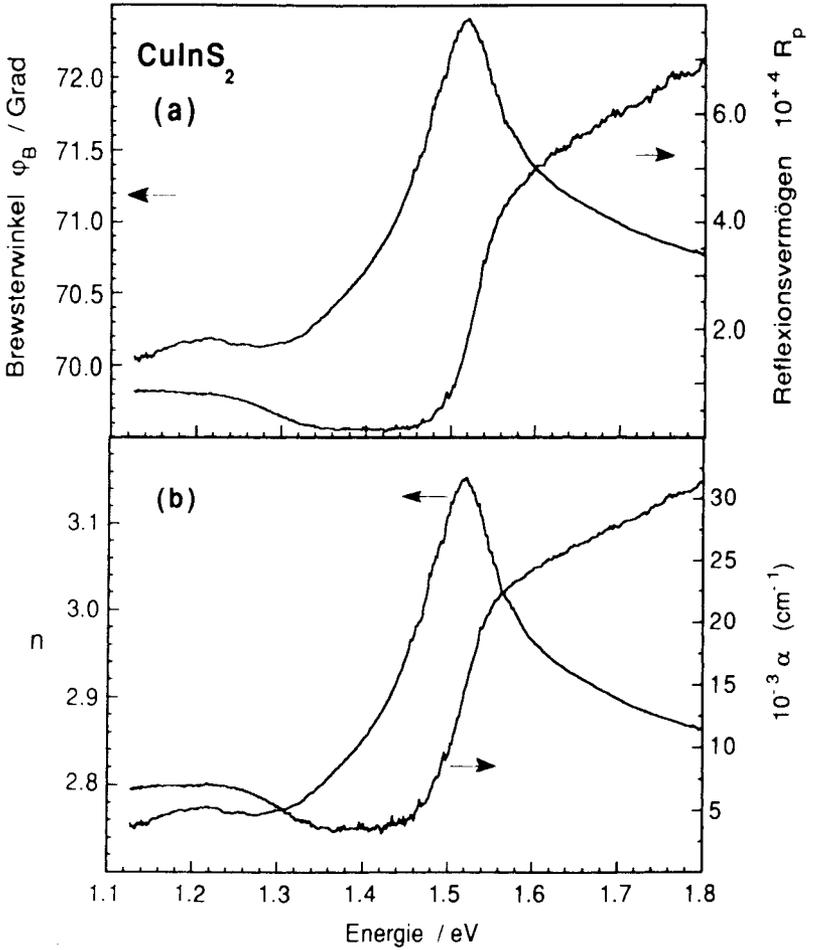


Abb. 7.54: (a) Energetischer Verlauf des Brewsterwinkels und des Reflexionsvermögens einer  $\text{CuInS}_2$ -Spaltfläche (14-1).  
(b) Die aus den Meßgrößen berechneten optischen Parameter Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $\alpha$ .

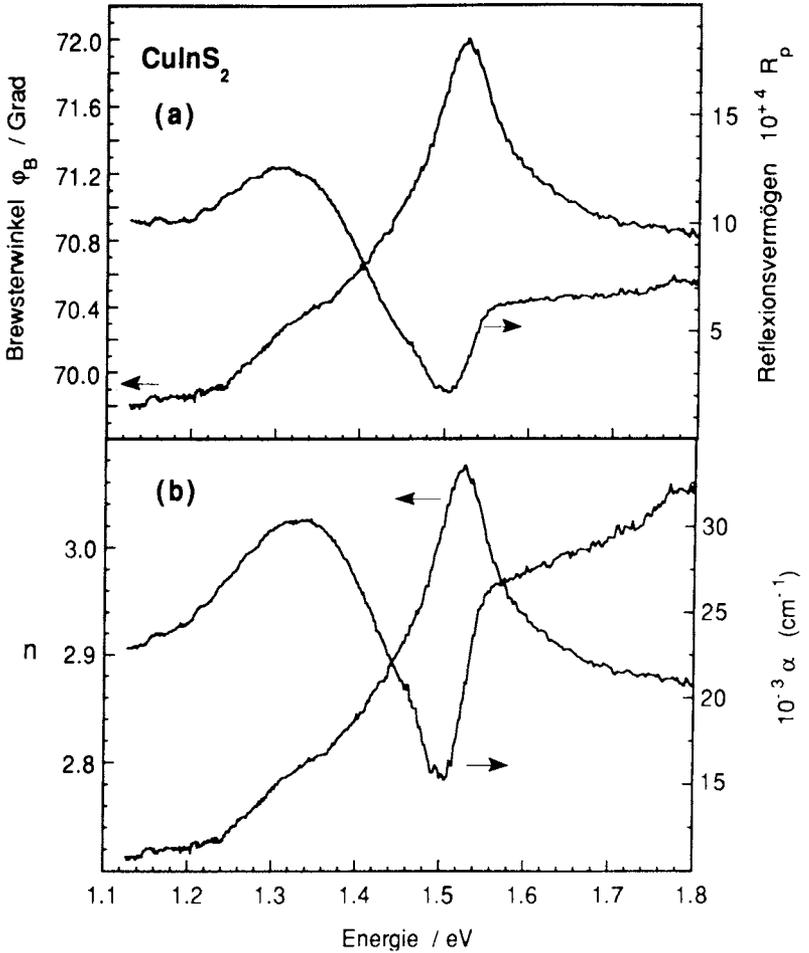


Abb. 7.55: (a) Energetischer Verlauf des Brewsterwinkels und des Reflexionsvermögens einer  $\text{CuInS}_2$ -Spaltfläche (13-2).  
(b) Die aus den Meßgrößen berechneten optischen Parameter Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $\alpha$ .

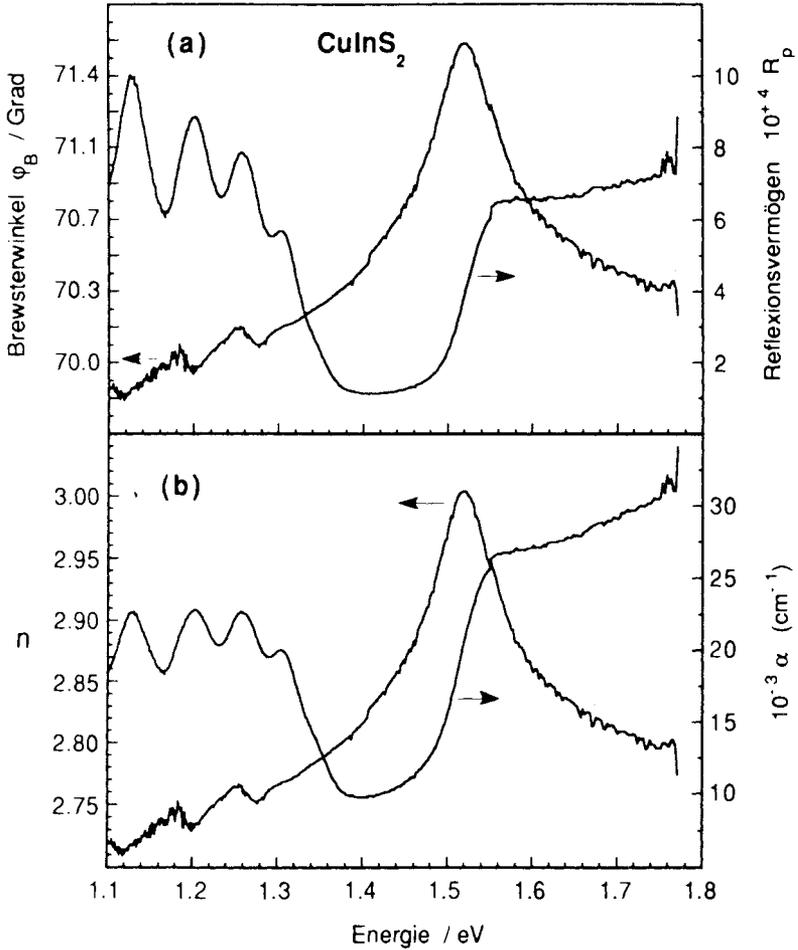


Abb. 7.56: (a) Energetischer Verlauf des Brewsterwinkels und des Reflexionsvermögens einer  $\text{CuInS}_2$ -Spaltfläche (15-2).  
 (b) Die aus den Meßgrößen berechneten optischen Parameter Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $\alpha$ .

Ein merklich anderes Verhalten zeigt die Probe 7 (Abb. 7.57). Deutlich sichtbar ist die Verbreiterung im energetischen Verlauf des Brewsterwinkels zu niedrigeren Energien. Die einzelnen bandkantennahen Defektzustände können durch die starke Wechselwirkung mit den bandkantennahen Zuständen nicht mehr aufgelöst werden. Dies entspricht der im Kapitel 4 (Abb. 4.3 und 4.4) vorgestellten Situation einer fünffach höheren Oszillatorstärke des Defektes gegenüber dem Bandkantenoszillator.

Durch eine hohe Anzahl von Defektzuständen unterhalb der Bandkante ist eine deutliche niederenergetische Verbreiterung im Brechungsindex und im Absorptionsverhalten zu erkennen. Das Maximum der Absorption an der Bandkante wird dadurch von 1.554 eV (für intrinsisches  $\text{CuInS}_2$ ) zu kleineren Energien von 1.51 eV verschoben.

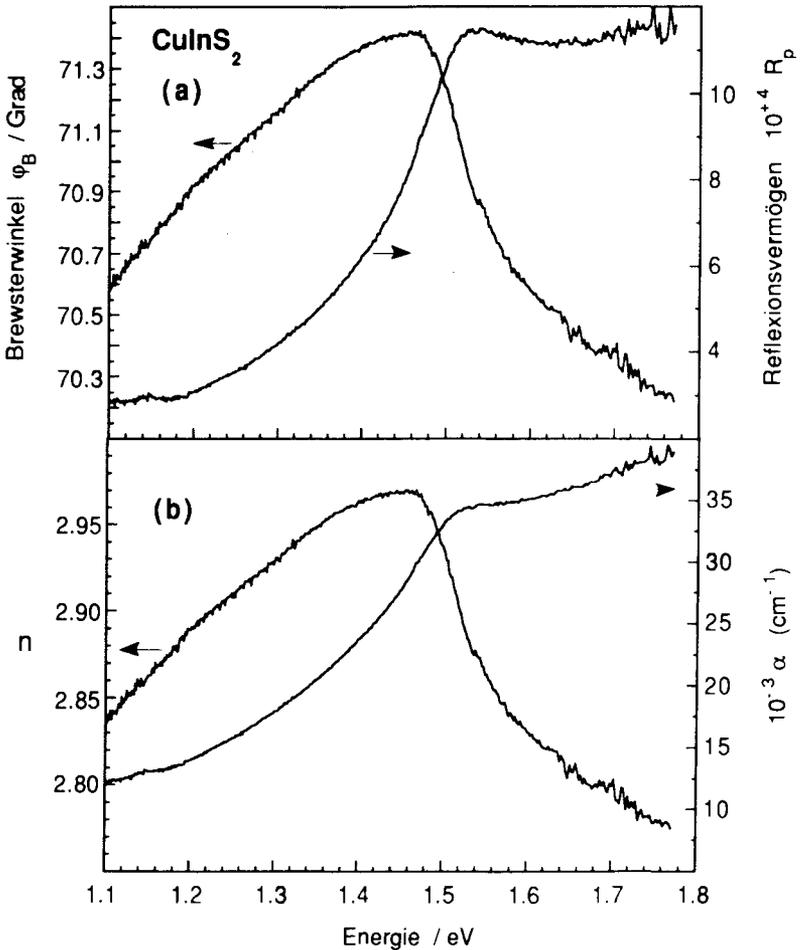


Abb. 7.57: (a) Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_p|\varphi_B$  eines  $\text{CuInS}_2$ -Kristalls (Probe 7).  
(b) Die aus den Meßgrößen berechneten optischen Parameter Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $\alpha$ .

Die optischen Größen an der Bandkante sind für die unterschiedlichen  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle in der Tab. 7.8 dargestellt. Die Proben 13-2 und 15-2 können durch ihr Absorptionsverhalten an der Bandkante als intrinsisch bezeichnet werden. Im Vergleich zu Messungen an GaAs [Cas75] ist die Probe 14-1 in ihrem Verhalten einem n-leitendem  $\text{CuInS}_2$ -Kristall zuzuordnen. Das Verhalten der Probe 7 hingegen deutet auf einen hochdotierten p-Halbleiter (siehe auch Kapitel 8.2).

Probenbezeichnung	Lage der Bandkante <sup>1)</sup>	Brewsterwinkel $\phi_B$	$10^4 R_n/\phi_B$	Brechungsindex n	$10^{-3} \alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
14-1	1.554	71.88°	3.92	3.053	21.337	9.305	0.828
13-2	1.556	71.607°	6.06	3.004	26.22	8.995	0.998
15-2	1.554	71.247°	6.382	2.942	26.46	8.626	0.989
7	1.51	71.125°	11.15	2.918	33.8	8.469	1.289

<sup>1)</sup> Bestimmung der Bandkante über das Maximum im  $\epsilon_2$ -Spektrum.

Tab. 7.8: Optische Größen an der Bandkante für unterschiedliche  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle

### 7.4.3 Nachweis von Defektzuständen

Zu den bereits in den Abb. 7.54 bis 7.57 dargestellten bandkantennahen Eigendefekten in  $\text{CuInS}_2$  treten zusätzliche Defekte weit innerhalb der Energielücke auf. Die Probe 15-2 zeigt im niederenergetischen Verlauf der Absorption und des Brechungsindex (Abb. 7.58) ausgeprägte Defektstrukturen. Die energetisch tiefliegenden Defektzustände des stark eigen-dotierten  $\text{CuInS}_2$ -Kristalls (Probe 7) sind in dem Absorptionsspektrum, Abb. 7.59 deutlich zu erkennen. Oberhalb von 1.20 eV sind dagegen nur noch schwach ausgeprägte Änderungen sichtbar. Zur Identifizierung der energetischen Lage der Defekte (Tab. 7.9) wurde daher die 1. und 2. Ableitung des Brewsterwinkels nach der Energie ausgewertet (siehe hierzu die Beschreibung in Kap. 4.2).

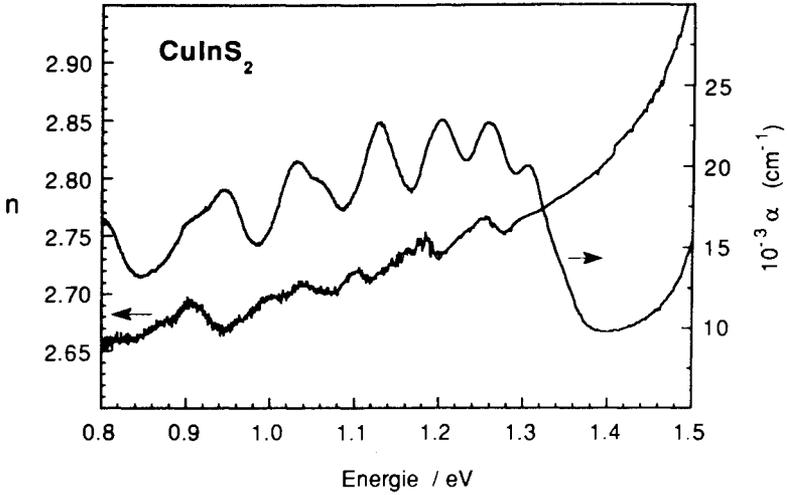


Abb. 7.58: Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $\alpha$  innerhalb der Energielücke von  $\text{CuInS}_2$  (Probe 15-2) mit einer Vielzahl von Eigendefekten.

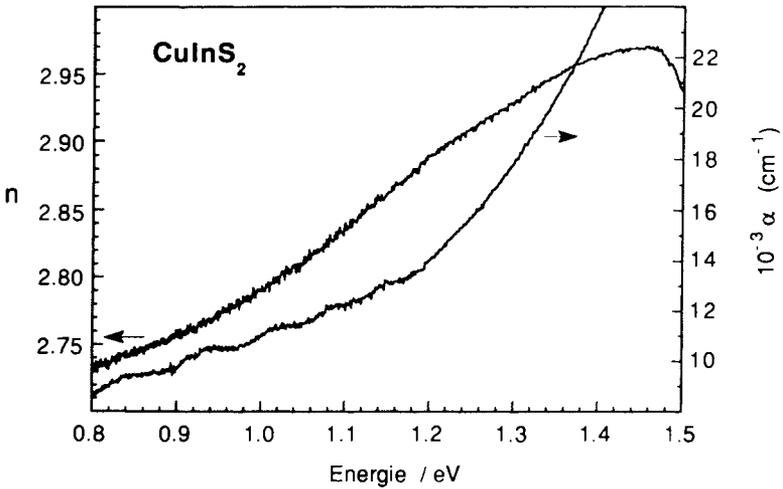


Abb. 7.59: Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $\alpha$  innerhalb der Energielücke von  $\text{CuInS}_2$  (Probe 7).

Da für die hier untersuchten Proben die Änderungen des Brewsterwinkels im spektralen Verlauf teilweise sehr klein sind, wurden zusätzlich die Maxima bzw. die möglichen Schultern im Reflexionsvermögen ausgewertet (Tab. 7.9). Die Bestimmung der Reflexionsstrukturen erfolgte dabei über die Minima der 2. Ableitung des Reflexionsvermögens nach der Energie. Da ein Defektzustand Änderungen in den beiden optischen Meßgrößen verursacht (siehe Kap. 4.2), läßt sich die energetische Lage des Defekts durch einen Vergleich der Strukturen in den Meßgrößen mit größerer Sicherheit nachweisen.

Probe 14-1		Probe 13-2		Probe 15-2		Probe 7	
$\varphi_B^{(1)}$ [eV]	$R_p \varphi_B^{(2)}$ [eV]						
-	-	-	-	-	1.54	-	-
1.445	1.44	1.453	-	1.439	1.43	1.442	1.46
1.405	1.395	1.403	1.40	1.374	≈1.36	1.374	1.39
1.305	1.34	1.343	≈1.33	1.318	1.303	-	-
1.269	1.26	1.27	1.269	1.263	1.26	1.285	1.29
1.227	1.224	1.22	1.214	1.191	1.20	-	1.225
1.182	1.17	1.16	1.159	1.152	-	1.173	≈1.17
-	-	-	-	1.11	1.126	1.14	1.144
-	-	-	-	1.055	1.05	1.038	1.08
-	-	-	-	1.006	1.025	-	1.012
-	-	-	-	0.967	0.944	0.97	0.93
-	-	-	-	0.921	0.90	0.90	0.91
-	-	-	-	0.876	--	0.846	0.838
-	-	-	-	0.827	0.796	0.814	-

1) Defektzuordnung über die 1. und 2. Ableitung des Brewsterwinkels nach der Energie.

2) Maxima oder Schulter im Reflexionsvermögen.

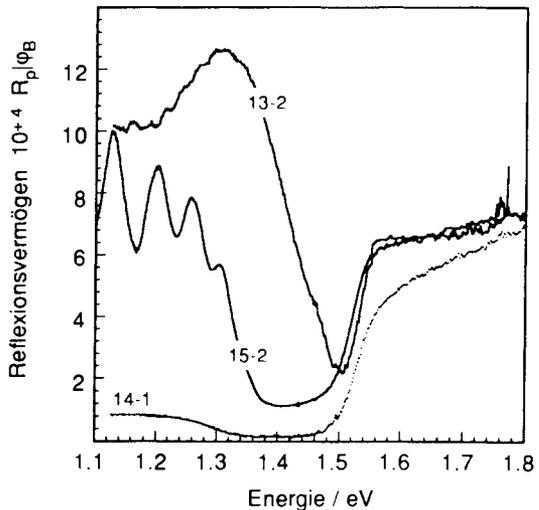
Tab. 7.9: Lage von Defektzuständen innerhalb der Energielücke für unterschiedliche  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle.

### 7.4.4 Einfluß von Stöchiometrieabweichungen auf das optische Verhalten

Der Einfluß von Stöchiometrieabweichungen auf das optische Verhalten ist in Abb. 7.60 am Beispiel des Reflexionsvermögens dreier  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle dargestellt. An der Bandkante selbst gibt die Probe 13-2 das Verhalten eines intrinsischen Halbleiters wieder. Die innerhalb der Energielücke auftretenden Defektzustände zeigen dabei an und oberhalb der Bandkante keine nennenswerte Beeinflussung der optischen Eigenschaften eines ungestörten  $\text{CuInS}_2$ -Kristalls. Der Bandausläufer der Probe 15-2 scheint hingegen aufgrund eines sehr nahe am Valenzband liegenden Defektzustandes geringfügig zu niedrigeren Energien verbreitert. Die energetisch tieferliegenden Defektzustände zeigen dabei gut ausgeprägte Absorptionsstrukturen. Das bandkantennahe Absorptionsverhalten der Probe 14-1 wird durch die Defektzustände an der Bandkante selbst verringert, wobei die Defektzentren nicht erkennbar sind. Die energetische Position der Bandkante wird dadurch jedoch nicht beeinflusst. Für die Probe 7 (siehe Abb. 7.57 und 7.59) bewirkt die Stöchiometrieabweichung eine starke Erhöhung der Absorption im bandkantennahen Bereich.

Abb. 7.60:

Einfluß von Stöchiometrieabweichungen auf das Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel für die Proben 13-2, 15-2 und 14-1 (Tab. 7.2).



Zusätzliche Kenntnisse über den Einfluß der Stöchiometrieabweichungen auf

das optische Verhalten lassen sich aus dem energetischen Verlauf des Brewsterwinkels gewinnen. Der Einfluß von Stöchiometrieabweichungen auf den energetischen Verlauf des Brewsterwinkels ist in Abb. 7.61 dargestellt. Gegenüber dem fast identischen Verhalten im Reflexionsvermögen der Proben 15-2 und 13-2 oberhalb der Bandkante zeigt der energetische Verlauf des Brewsterwinkels deutliche Unterschiede. Die Halbwertsbreiten der Brewsterwinkelstrukturen, welche durch die bandkantennahen Zustände aufgebaut werden, sind jedoch ähnlich. Die bereits im Bandkantausläufer des Absorptionsverhaltens der Probe 7 erkennbare Verbreiterung findet sich in einer Erhöhung der Werte für den Brewsterwinkel wieder.

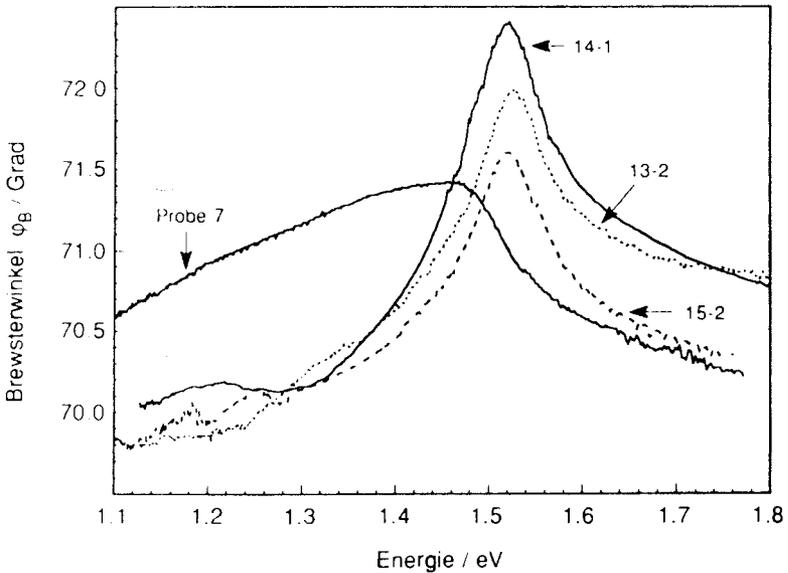


Abb. 7.61: Einfluß von Stöchiometrieabweichungen auf den energetischen Verlauf des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  für die  $\text{CuInS}_2$ -Proben 7, 13-2, 14-1 und 15-2 (Tab. 7.2).

## 8. Diskussion

Mit der in dieser Arbeit entwickelten Brewster-Winkel-Spektroskopie (BWS) wurden die optischen Konstanten verschiedener Halbleiter bestimmt und die Ergebnisse in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellt. Da die untersuchten Materialien bereits mit anderen spektroskopischen Verfahren auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht wurden, können die in dieser Arbeit gefundenen Spektren mit den Ergebnissen der anderen Verfahren verglichen werden.

Vor einem Vergleich soll jedoch zunächst die Empfindlichkeit der verschiedenen reflexionsspektroskopischen Untersuchungsmethoden abgeschätzt werden. Nach einer Diskussion der Ergebnisse folgen Betrachtungen zum Einfluß der Dotierung auf das dielektrische Verhalten der Halbleiter. Daran schließen sich eine Diskussion der Ergebnisse zur Defektidentifizierung mittels der BWS sowie ein Vergleich mit den Ergebnissen aus Photolumineszenzmessungen an.

### 8.1 Vergleich der Brewster-Winkel-Spektroskopie mit der Ellipsometrie

Ein Vergleich der Ergebnisse von verschiedenen reflexionsspektroskopischen und ellipsometrischen Untersuchungen an Halbleitern zeigt, daß sich für ein Material die optischen Konstanten teilweise deutlich voneinander unterscheiden können. Am Beispiel von InP im Energiebereich von 15 eV bis 25 eV ist dies in Abb. 8.1 gezeigt [Fuc89]. Das Reflexionsvermögen, berechnet aus ellipsometrisch gewonnenen Meßdaten, ist ca. 1.6 mal höher als das aus Reflexionsmessungen ermittelte bzw. aus Absorptionsmessungen abgeleitete. Für InAs, das ebenfalls in Abb. 8.1 dargestellt ist, sind die beobachteten Differenzen wesentlich kleiner.

Die optischen Konstanten verschiedener Halbleiter, die in dieser Arbeit mittels der BWS bestimmt wurden (siehe Kap. 6), zeigen im Vergleich zu den ellipsometrisch bestimmten Werten ebenfalls erhebliche Unterschiede. Zur Klärung der unterschiedlichen Ergebnisse muß zum einen der Einfluß der Meßfehler auf die Bestimmung der optischen Konstanten untersucht werden, zum anderen muß geklärt werden, in welcher Weise die Oberflächenbeschaffenheit und mögliche Adsorbate die Meßgrößen beeinflussen. Die im folgenden durchgeführten Betrachtungen sind auf den absorbierenden Bereich von  $0 \leq \epsilon_2 < 3$  beschränkt, da für die anderen Bereiche kein Bezug zu dieser Arbeit besteht.

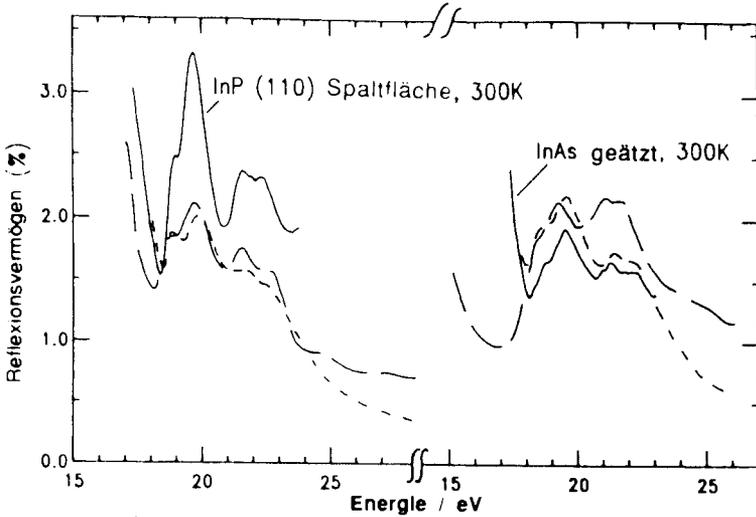


Abb. 8.1: Aus ellipsometrischen Daten berechnetes Reflexionsvermögen von InP und InAs (—) im Vergleich mit Resultaten aus Reflexionsmessungen (— —) und Kramers-Kronig-Berechnungen aus Absorptionsmessungen (-----), nach [Fuc89].

### Auswirkungen von Meßfehlern auf die optischen Konstanten

Bei einer Betrachtung der Unsicherheit in der Angabe der optischen Konstanten bei ellipsometrischen Untersuchungen müssen zunächst die Meßfehler der experimentellen Größen untersucht werden. Dies sind

- (I) Abweichungen des Einfallswinkels  $\varphi$ ,
- (II) Fehler bei der Bestimmung des Reflexionsverhältnisses  $\tan\psi = (|r_p|/|r_s|)$  (siehe Gl. (2.30)) und
- (III) Fehler bei der Messung der Phasendifferenz  $\delta$  (siehe Gl. (2.34)).

Für den Einfallswinkel werden Fehler von etwa  $\pm 0.1^\circ$  bis  $\pm 0.01^\circ$  und für die Phasendifferenz eine Genauigkeit von  $\pm 0.01^\circ$  bis  $\pm 0.05^\circ$  angegeben [Col90]. Für die Meßgröße  $\tan\psi$  werden absolute Fehler zwischen  $\pm 0.01$  und  $\pm 0.001$  berichtet.

Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen ist das in Kapitel 4.1 vorgestellte Modellspektrum eines Halbleiters. Zur Abschätzung der Auswirkungen der Meßfehler auf die optischen Parameter werden zunächst aus den

optischen Konstanten des Modellspektrums mit den Gleichungen (2.30) und (2.32) die Meßgrößen  $\tan\psi$  und  $\delta$  für einen Einfallswinkel von  $70^\circ$  berechnet. Anschließend werden angenommene systematische Fehler zu den Meßgrößen  $\tan\psi$  und  $\delta$  addiert und die optischen Konstanten mit den fehlerbehafteten Meßgrößen<sup>1</sup> aus den Gleichungen (2.33) und (2.34) neu berechnet. Die Auswirkungen von verschiedenen Fehlern auf die Dielektrizitätskonstanten sind in Abb. 8.2 dargestellt<sup>2</sup>. Da die Berechnungen ergeben, daß die Auswirkungen auf beide optische Konstanten ungefähr gleich groß sind, sind im folgenden nur die Auswirkungen auf den Imaginärteil  $\epsilon_2$  dargestellt.

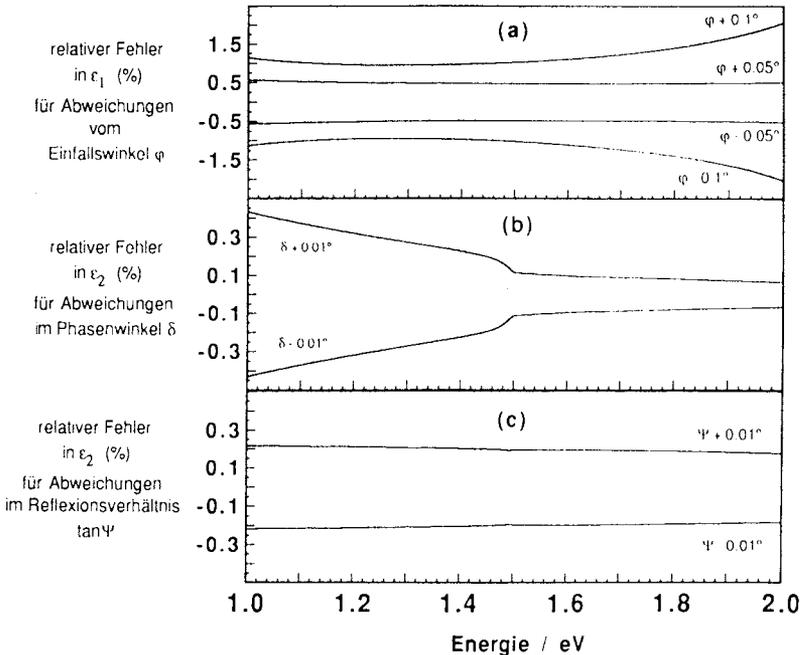


Abb. 8.2: Auswirkungen möglicher Meßfehler bei ellipsometrischen Untersuchungen auf die optischen Konstanten. Abweichungen im energetischen Verlauf von  $\epsilon_2$  ergeben sich durch einen angenommenen Meßfehler im Einfallswinkel  $\varphi$  (a), in der Phasendifferenz  $\delta$  (b) oder im Reflexionsverhältnis  $\tan\psi$  (c).

Wie in Abb. 8.2 zu erkennen ist, bewirkt ein Fehler von  $\pm 0.1^\circ$  im Einfallswinkel

<sup>1</sup> Zu den Meßgrößen wird jeweils nur eine Fehlergröße (I), (II) oder (III) addiert und deren Auswirkung auf die optischen Konstanten bestimmt.  
<sup>2</sup> Der energetische Verlauf der optischen Konstanten ist in den Abb. 8.3a und 8.4a dargestellt.

eine Änderung der optischen Konstanten von bis zu 2%, wobei die Änderungen bei stärkerer Absorption (oberhalb von 1.5 eV) zunehmend größer werden. Die Größe des Fehlers im Phasenwinkel  $\delta$  ist stark vom Absorptionsvermögen des Materials abhängig, wobei sich der Fehler im transparenten Bereich stärker auswirkt als im schwach absorbierenden Bereich. Die Abweichungen in den optischen Konstanten durch einen systematischen Meßfehler im Reflexionsverhältnis  $\tan\psi$  sind für den angenommenen Fehler von  $\pm 0.01^\circ$  dagegen nahezu konstant bei 0.22%.

Bei einer Fehlerabschätzung für die BWS müssen nur zwei Meßgrößen untersucht werden:

- (I) der Brewsterwinkel<sup>1</sup>  $\varphi_B$ , in dem der Einfallswinkel  $\varphi$  mitberücksichtigt ist, und
- (II) das Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel  $R_p|\varphi_B$ .

Der Einfallswinkel kann absolut mit einer Genauigkeit von ca.  $0.05^\circ$  bis  $0.1^\circ$  bestimmt werden. Die relative Genauigkeit während der Messung ist besser als  $\pm 0.002^\circ$ . Für das Reflexionsvermögen  $R_p$  liegt der Fehler etwa zwischen 1 % und 5 %, wobei der Fehler durch die Unsicherheit in der Messung der von der Probe reflektierten Intensität bestimmt wird.

Die Auswirkungen der angenommenen Fehler auf die optischen Konstanten werden wie folgt berechnet:

- (a) Aus den optischen Daten des Modellspektrums kann der Brewsterwinkel aus Gl. (3.7) und das Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel aus Gl. (2.26) berechnet werden.
- (b) Der angenommene systematische Fehler wird wieder zu den Meßgrößen addiert und
- (c) die optischen Konstanten aus den fehlerbehafteten Meßgrößen mit den Gln. (3.29) und (3.10) neu berechnet.

Die berechneten optischen Konstanten für die angegebenen Fehlerbereiche sind den Abbildungen 8.3 und 8.4 zu entnehmen. In Abb. 8.3a und Abb. 8.4a sind die optischen Konstanten des zugrunde liegenden Modellspektrums dargestellt. Aus ihnen wurden die Meßgrößen Brewsterwinkel (Abb. 8.3b) und Reflexionsvermögen (Abb. 8.4b) berechnet.

---

<sup>1</sup> Die Genauigkeit bei der Bestimmung des Brewsterwinkels wird maßgeblich von dem Fehler in der Messung des absoluten Lichteinfallswinkels bestimmt, da eine relative Winkelstellung mit besser als  $\pm 0.002^\circ$  reproduziert werden kann.

Der angenommene Fehler in der Bestimmung des Einfallswinkels führt zu einer Unsicherheit in der Angabe von  $\epsilon_1$  (Abb. 8.3c) und  $\epsilon_2$  (Abb. 8.4c) von ca. 1%. Die Auswirkungen auf die optischen Konstanten sind dabei vom Absorptionsvermögen weitgehend unabhängig (siehe Abb. 8.4a).

Bei den angenommenen Meßfehlern bei der Bestimmung des Reflexionsvermögens  $R_p$  ergeben sich für  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  verschiedene Auswirkungen. Für  $\epsilon_1$  (Abb. 8.4d) sind die Abweichungen abhängig von der Größe der Absorption. Im fast transparenten Bereich unterhalb 1.5 eV liegen die Abweichungen unterhalb 0.5% und im schwachabsorbierenden Bereich oberhalb 1.5 eV bei etwa 1%. Im Absorptionsverhalten  $\epsilon_2$  (Abb. 8.4d) wirken sich die Fehler in  $R_p$  dagegen annähernd linear aus, wobei sich beispielsweise ein Fehler von 5% in der Bestimmung von  $R_p$  durch einen prozentualen Fehler von 2.2% in  $\epsilon_2$  bemerkbar macht.

Ein Vergleich mit den in der Ellipsometrie auftretenden Fehlermöglichkeiten zeigt, daß  $\epsilon_1$  durch die mit der BWS bestimmten optischen Größen mit einer kleineren Meßunsicherheit bestimmt werden kann. Bei beiden Verfahren ist jedoch die größte Meßunsicherheit durch einen Fehler bei der Bestimmung des Einfallswinkels gegeben.

In der Ellipsometrie führt ein Fehler von  $0.1^\circ$  im Einfallswinkel  $\varphi$  je nach Stärke der Absorption des Mediums zu einer Unsicherheit im Absorptionsverhalten  $\epsilon_2$  zwischen 1% und 2%. In der BWS ist für diesen Fall eine konstante Abweichung von ungefähr 1.2% zu beobachten.

Eine ähnliche Abschätzung für die in der klassischen Reflexionsspektroskopie auftretenden Meßfehler wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da es für die Rückrechnung eines fehlerbehafteten Reflexionswertes einer Kramers-Kronig-Analyse bedarf.

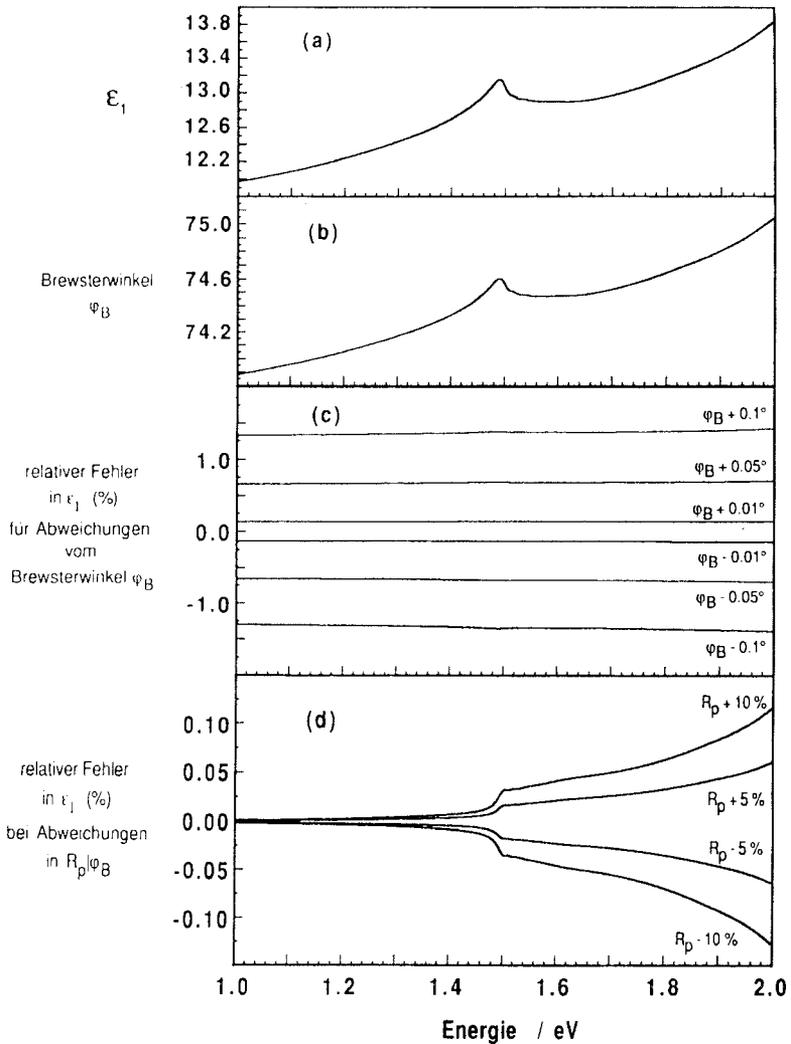


Abb. 8.3: Abschätzung des Einflusses von Meßunsicherheiten auf die Bestimmung der optischen Konstanten: (a) Realteil der dielektrischen Funktion. (b) Berechneter Verlauf des Brewsterwinkels aus Gl. (3.7). (c) Prozentuale Abweichungen in  $\epsilon_1$  bei verschiedenen Fehlern in der Bestimmung des Einfallswinkels ( $\varphi_B \pm x$ ). (d) Prozentualer Fehler in  $\epsilon_1$  bei Abweichungen in der Ermittlung des Reflexionsvermögens  $R_p$  im Brewsterwinkel ( $R_p \pm x$ ).

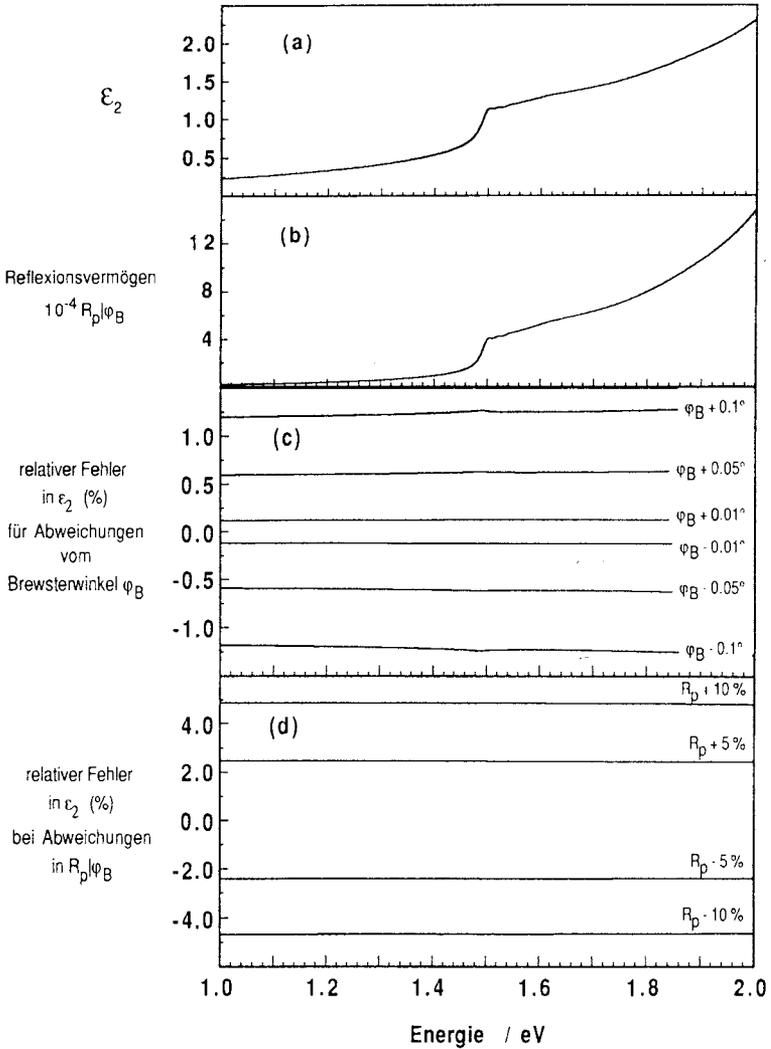


Abb. 8.4: Abschätzung des Einflusses von Meßunsicherheiten auf die Bestimmung der optischen Konstanten: (a) Imaginärteil der dielektrischen Funktion. (b) Berechneter Verlauf des Reflexionsvermögens  $R_p$  aus Gl. (2.26). (c) Prozentuale Abweichungen in  $\epsilon_2$  bei verschiedenen Fehlern in der Bestimmung des Brewsterwinkels ( $\varphi_B \pm x$ ). (d) Prozentualer Fehler in  $\epsilon_2$  bei Abweichungen in der Ermittlung des Reflexionsvermögens  $R_p$  im Brewsterwinkel ( $R_p \pm x$ ).

Wie die oben durchgeführten Betrachtungen zeigen, können die experimentell beobachteten Unterschiede (siehe auch Kap. 6) nicht alleine durch mögliche systematische Meßfehler erklärt werden. Bei bereits vorliegenden ellipsometrischen Untersuchungen [Asp83, Aps85, Cha91] werden die Meßgrößen und damit die resultierenden optischen Konstanten erheblich durch Adsorbate oder dünne Filme auf der Probenoberfläche beeinflusst.

Um den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit und von Adsorbaten auf die Meßgrößen in der BWS abzuschätzen, wurden Modellrechnungen an einem Drei-Schichten-System (Umgebung-Film-Substrat) durchgeführt. Erste Berechnungen hierzu wurden von Azzam [Aza89b] am Modellsystem Silizium-Siliziumdioxid durchgeführt, wobei die Änderungen des Brewsterwinkels und des Reflexionsvermögens bei Variationen der Schichtdicke ( $\text{SiO}_2$ ) bei einer festen Wellenlänge untersucht wurden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Kap. 6.3 und im Anhang A.2 dargestellt.

Die Auswirkungen einer Oberflächenrauigkeit auf die experimentellen Meßgrößen der BWS wurden in Kap. 6.3 (Abb. 6.23) gezeigt. Dabei wurde davon ausgegangen, daß sich die Oberflächenrauigkeit durch einen Film mit den mittleren optischen Konstanten des Substrates und der Umgebung beschreiben läßt. Die Dicke des Films beschreibt dabei eine empirische, mittlere Rauigkeit. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Oberflächenrauigkeit einen weitaus stärkeren Einfluß auf die Meßgrößen ausüben kann als der Meßfehler, der bei der Bestimmung des Einfallswinkels oder des Reflexionsvermögens auftritt.

## **8.2 Bestimmung der optischen Konstanten und Möglichkeiten zur Defektidentifizierung mit der Brewster-Winkel-Spektroskopie**

### **Bestimmung der optischen Konstanten**

Die optischen Konstanten der sowohl für die mikroelektronischen Anwendungen als auch für die Photovoltaik interessanten Halbleiter GaAs, InP und CdTe wurden bereits sehr früh über die Reflexionseigenschaften der Halbleiter [Phi63, Car65, Car67] ermittelt. Ellipsometrische Untersuchungen zur Bestimmung der optischen Konstanten von GaAs und InP im Energiebereich von 1.5 bis 6 eV wurden von Aspnes et al. [Asp83, Sad89] durchgeführt. Die Ergebnisse beider Verfahren zeigen eine gute qualitative Übereinstimmung, doch unterscheiden sich die absoluten Werte der optischen Konstanten.

**GaAs**

Die ersten Interbandübergänge in GaAs treten bei 1.42 eV ( $E_0: \Gamma_{8V} \rightarrow \Gamma_{6C}$ ) und 1.859 eV ( $E_0 + \Delta_0: \Gamma_{7V} \rightarrow \Gamma_{6C}$ ) auf. Bei 2.9 eV und 4.7 eV sind weitere Übergänge ( $E_1: L_{4,5V} \rightarrow L_{6C}$  und  $E_2: X_{7V} \rightarrow X_{6C}$ ) möglich [Sad89]. Die Bezeichnungen der kritischen Punkte sowie die Lage der Übergänge in der Brillouinzone erfolgt in Anlehnung an die Bandstrukturberechnungen von Chelikowski und Cohen [Che76, Har84, Cho88] und sind in der Ein-Elektronen-Bandstruktur (Abb. 8.5) dargestellt.

In Tab. 8.1 sind die energetischen Lagen von Maxima in den  $\epsilon_2$ -Spektren, die aus den mit der BWS ermittelten Meßgrößen bestimmt wurden, zusammengefaßt. Die für den ersten direkten Interbandübergang gefundenen Werte stimmen gut mit dem oben vorgestellten Wert überein. Die energetische Position für den Übergang  $E_0 + \Delta_0$  wird hier jedoch bei 1.78 eV ermittelt. Bei zwei der untersuchten Proben sind zusätzliche Strukturen bei 2.14 eV bis 2.20 eV und 2.35 eV bis 2.36 eV zu erkennen.

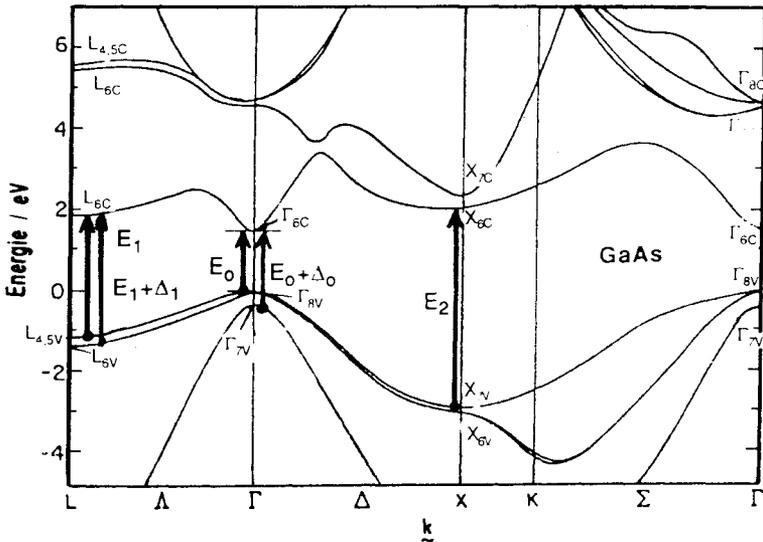


Abb. 8.5 Bandstruktur nach Chelikowski und Cohen [Che76]. Die niederenergetischen Übergänge an den kritischen Punkten sind - soweit sie nicht im Volumen der Brillouinzone liegen - eingezeichnet.

Probe G1	1.435 eV	1.536 eV	1.786 eV	1.996 eV	2.141 eV	2.357 eV
Probe G2	1.437 eV	1.58 eV	1.781 eV	1.94 eV	2.22 eV	2.36 eV
n-GaAs	1.445 eV	1.521eV	1.781eV	-	-	-

Tab. 8.1: Energetische Positionen von Maxima in den hier berechneten  $\epsilon_2$ -Spektren von undotierten GaAs (Probenbeschreibung siehe Abschnitt 6.1.1).

Ein Vergleich der hier gefundenen Werte der optischen Konstanten mit den ellipsometrisch bestimmten Werten [Asp83] zeigt im Absorptionsverlauf oberhalb der Bandkante zu höheren Energien eine zunehmende Diskrepanz (Abb. 6.4).

Typische aus Transmissionsmessungen berechnete Absorptionswerte bei 1.5 eV von  $1.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [Stu62] und  $1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [Sell74, Cas75] zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem hier ermittelten Wert  $\alpha=1.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Auch im höherenergetischen Bereich bei 2.6 eV liegen die Daten  $\alpha=10.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [Stu62] und  $\alpha=10.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [diese Arbeit] innerhalb der Meßtoleranz. Der von Aspnes et al. [Asp83] ermittelte Absorptionswert  $\alpha=14.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  bei 2.6 eV liegt dagegen deutlich höher, wobei sich die monoton wachsenden Abweichungen im energetischen Verlauf nicht mehr mit einem möglichen, systematischen Meßfehler in der Bestimmung des Reflexionsvermögens oder mit einer geringen Filmbedeckung (Abb. 6.23) erklären lassen. Beide Möglichkeiten würden eine lineare Verschiebung des Absorptionsverhaltens zu kleineren Werten verursachen. Erst eine größere Filmbedeckung bzw. Oberflächenrauigkeit bewirkt eine drastische Änderung des Reflexionsvermögens (siehe Abb. 6.23).

## InP

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigen bei InP erste Interbandübergänge bei 1.35 eV ( $E_0: \Gamma_{8V} \rightarrow \Gamma_{6C}$ ) und 1.45 eV ( $E_0 + \Delta_0: \Gamma_{7V} \rightarrow \Gamma_{6C}$ ). Die nächsten energetisch höherliegenden Übergänge bei 3.15 eV ( $E_1: L_{4,5V} \rightarrow L_{6C}$ ) und 3.28 eV ( $E_1 + \Delta_1: \Lambda_{6V} \rightarrow \Lambda_{6C}$ ) liegen bereits außerhalb des zur Zeit verfügbaren Meßbereiches. Die Übergänge an den kritischen Punkten sind in der Ein-Elektronen-Bandstruktur (Abb. 8.6) nach Cheilikowski und Cohen [Che76] eingezeichnet.

Die ersten beiden direkten Bandübergänge konnten in der hier untersuchten n-InP-Probe bei 1.352 eV ( $E_0$ ) und bei 1.459 eV ( $E_0 + \Delta_0$ ) als deutliche

Änderungen im energetischen Verlauf der beiden Meßgrößen, Brewsterwinkel und Reflexionsvermögen beobachtet werden (Abb. 6.6). Im höher-energetischen Verlauf des Absorptionsverhaltens sind schwach ausgeprägte Maxima bei 1.89 eV, 2.084 eV und bei 2.35 eV zu erkennen (Abb. 6.9).

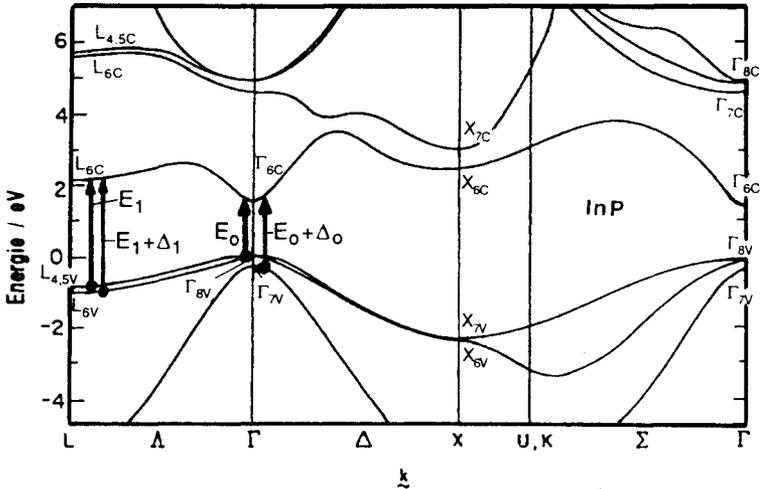


Abb. 8.6 Bandstruktur von InP (nach Chelikowski und Cohen [Che76]) mit eingetragenen Interbandübergängen im Energiebereich von 1 bis 4 eV.

Eine Gegenüberstellung der hier bestimmten optischen Parameter zu den ellipsometrisch ermittelten Werten [Bur82, Asp83, Lau87] zeigt im energetischen Verlauf des Realteils der dielektrischen Funktion eine gute Übereinstimmung (Abb. 6.9). Der von Burhard et al. [Bur82] angegebene Brechungsindex  $n = 3.665 \pm 0.01$  für eine Wellenlänge von 546.1 nm stimmt mit dem hier ermittelten Wert  $n = 3.674$  innerhalb der Fehlergrenzen von  $\pm 0.01$  überein.

Für das Absorptionsverhalten, das durch das gemessene Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel gegeben ist, werden hier im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Autoren [Asp83, Bur82, Lau87] nur halb so große Werte bestimmt. Modellrechnungen zum Einfluß von Filmen auf die Meßgrößen (Anhang A.1 und A.2) zeigen, daß das Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel durch eine raue Oberfläche stark reduziert wird, während der Einfluß auf den energetischen Verlauf des Brewsterwinkels selbst gering bleibt. Der gleiche Effekt würde auch durch eine mögliche Oxidschicht auf der Proben-

oberfläche verursacht.<sup>1</sup> Zur Klärung der Frage, welche dieser Einflüsse bestimmend sind, bedarf es jedoch noch weiterer Untersuchungen.

**CdTe:**

Aus den Bandstrukturberechnungen von Chelikowski und Cohen [Che76, Cho88] (Abb. 8.7) sowie aus experimentellen Untersuchungen sind die ersten optischen Interbandübergänge in CdTe bei 1.52 eV ( $E_0: \Gamma_{8V} \rightarrow \Gamma_{6C}$ ) und 2.88 eV ( $E_0 + \Delta_0: \Gamma_{7V} \rightarrow \Gamma_{6C}$ ) bekannt. Durch die Spin-Bahn-Aufspaltung an der Bandkante sollten Übergänge bei 1.88 eV ( $E_0'$ ) und bei 2.10 eV ( $E_0''$ ) auftreten [Che76].

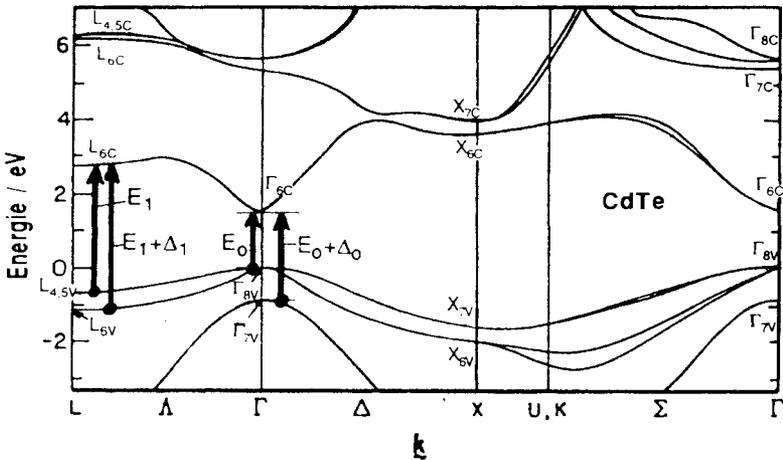


Abb. 8.7 Bandstruktur von CdTe (nach [Che76]) mit eingezeichneten Interbandübergängen im Energiebereich bis 4 eV.

Energetisch höherliegende Interbandübergänge bei 3.32 eV ( $E_1: L_{4.5V} \rightarrow L_{6C}$ ) und 3.88 eV ( $E_1 + \Delta_1: L_{6V} \rightarrow L_{6C}$ ) konnten hier nicht mehr untersucht werden.

<sup>1</sup> Die Oberflächenmorphologie beeinflusst ebenfalls die optischen Meßgrößen in der Ellipsometrie. Auf eine Analyse der Zusammenhänge wird jedoch verzichtet, da in dieser Arbeit keine ellipsometrischen Untersuchungen durchgeführt wurden.

Im berechneten  $\epsilon_2$ -Spektrum (Abb. 6.12) kann das auftretende Maximum bei 1.512 eV dem ersten Interbandübergang zugeordnet werden. Im weiteren höherenergetischen Verlauf lassen sich kleinere Strukturen bei 2.08 eV, 2.30 eV und bei 2.5 eV im  $\epsilon_2$ -Spektrum nachweisen. Die auftretende Schulter bei 2.08 eV liegt energetisch nahe an dem berichteten Interbandübergang  $E_0''$ . Die in beiden optischen Größen  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  zu erkennende Schulter bei 2.5 eV steht in Übereinstimmung mit den ellipsometrisch ermittelten Daten, wobei Lautenschlager et al. [Lau85] diese Struktur dem Interbandübergang  $E_0 + \Delta_0$  zuweisen.

Reflexionsspektren aus Messungen mit senkrechtem Lichteinfall [Jun91] bestätigen das aus den Meßgrößen  $\phi_B$  und  $R_p|\phi_B$  berechnete Reflexionsvermögen (Abb. 6.14). Die über eine Kramers-Kronig-Analyse ermittelten optischen Konstanten [Jun91] weisen dabei ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit berechneten optischen Größen auf.

### **Einfluß der Dotierung auf die optischen Konstanten an der Bandkante**

Die Auswirkungen von Dotierung und Eigendefekten auf das Absorptionsverhalten von Halbleitern wurden bereits intensiv untersucht [Keß63, Cas76, Cas75, Böe90]. Dagegen ist der Einfluß auf den Realteil  $\epsilon_1$  der dielektrischen Funktion bisher kaum behandelt worden. Beide Größen, der Absorptionskoeffizient und der Brechungsindex, sind es aber, die zum einen die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Medium bestimmen und zum anderen zur Analyse des mikroskopischen Verhaltens in einem Halbleiterkristall herangezogen werden können. Während bei Isolatoren die gebundenen Elektronen und bei Metallen die freien Ladungsträger weitgehend allein das Dispersions- und Absorptionsverhalten bestimmen, lassen sich bei einem Halbleiter beide Einflüsse getrennt voneinander untersuchen [Keß63].

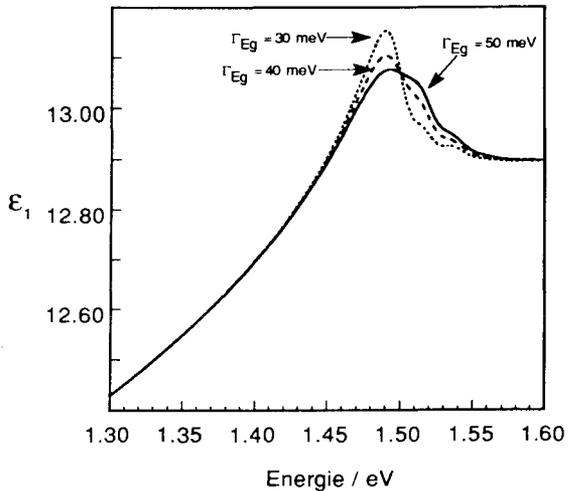
Der Einfluß der Dotierung auf das bandkantenennahe Absorptionsverhalten von GaAs wurde von Casey et al. [Cas75, Cas76] beschrieben. Hierbei zeigt sich, daß der Absorptionskoeffizient an der Bandkante durch den Einfluß einer geringen Dotierung, die zu einer p-Leitung führt ( $cc \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), nur wenig geändert wird. Unterhalb der Bandkante vergrößert sich jedoch mit

zunehmender Dotierung das Absorptionsvermögen. Bei einer weiteren Erhöhung der Dotierung ( $c > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) wird die Absorption an der Bandkante deutlich kleiner. Dieses Verhalten kann durch eine Betrachtung der Anregungsprozesse im Bereich der Bandkante erklärt werden [Keß63].

Eine zur n-Leitung führende Dotierung der GaAs-Kristalle verringert dagegen deutlich den Absorptionskoeffizienten an und oberhalb der Bandkante, wobei sich der Absorptionskoeffizient unterhalb der Bandkante nur geringfügig ändert [Cas76]. Dieses Verhalten kann ebenfalls durch das in Kapitel 4 vorgestellte Oszillatormodell veranschaulicht werden. Unter der Annahme, daß die dicht unterhalb des Leitungsbandes liegenden Defektzustände mit den Energiezuständen wechselwirken, ist eine energetische Verbreiterung der gesamten Leitungsbandübergänge denkbar. Die Folge wäre eine Vergrößerung der Halbwertsbreiten und damit der Dämpfungskonstanten. Der Einfluß auf die optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  ist in der Abb. 8.8 für verschiedene Dämpfungsfaktoren<sup>1</sup>  $\Gamma$  (40 meV, 50 meV) des ersten Bandoszillators dargestellt. Bei größer werdenden Dämpfungsfaktoren ist in  $\epsilon_1$  eine deutlich Verbreiterung des Maximums zu erkennen, wohingegen in  $\epsilon_2$  nur eine geringfügige Abflachung im energetischen Verlauf erkennbar wird.

Abb. 8.8a:

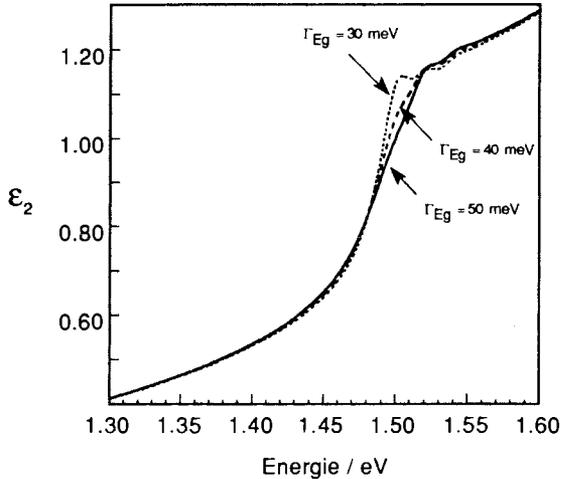
Der Einfluß einer n-Leitung auf den energetischen Verlauf von  $\epsilon_1$  an Hand des im Text beschriebenen Modells.



<sup>1</sup> Die Dämpfungskonstante des ersten Bandoszillators des Modellspektrums beträgt  $\Gamma = 30 \text{ meV}$ . Die Oszillatorstärken  $s_i$  bleiben bei der Variation der Dämpfungskonstanten unverändert.

Abb. 8.8b:

Der Einfluß einer n-Leitung auf den energetischen Verlauf von  $\epsilon_2$  an Hand des im Text beschriebenen Modells.



Eine neuere Arbeit, die die Änderung des Brechungsindex in Abhängigkeit von den vorhandenen freien Ladungsträgern bei drei verschiedenen Wellenlängen untersucht, zeigt den unterschiedlichen Einfluß der Konzentration der freien Ladungsträger ( $N$ ) auf den energetischen Verlauf unterhalb der Bandkante [Hua90]. Bei einer kleinen Konzentration führt ein Anwachsen der freien Ladungsträger zu einem Ansteigen des Brechungsindex, der sich für  $N > 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  jedoch wieder rasch verringert. Die Änderungen im Brechungsindex  $\Delta n$  liegen dabei in einer Größenordnung von  $\pm 10^{-4}$  bis  $\pm 10^{-2}$ .

Die Ergebnisse für den in dieser Arbeit untersuchten n-leitenden GaAs-Kristall ( $n = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) decken sich mit den von Huang et al. [Hua90] durchgeführten Modellrechnungen. Die beobachteten Änderungen des Brewsterwinkels (Tab. 8.2) sind abhängig von der Photonenergie (siehe Abb. 6.15), was durch einen unterschiedlich großen Einfluß der Dotierung auf die verschiedenen Energiebereiche erklärt werden kann.

Die beobachteten Änderungen lassen sich durch die Annahme, daß die Halbwertsbreiten der bandkantennahen Oszillatoren durch die dicht benachbarten Dotierzustände vergrößert werden und in der Folge die kombinierte Zustandsdichte an der Bandkante scheinbar reduziert wird, erklären. Dies führt zu einer Reduzierung des Absorptionskoeffizienten an der Bandkante und zu einer Verbreiterung der Struktur in  $\epsilon_1$  (siehe Abb. 8.8a).

Tab. 8.2:

Änderungen des Brewsterwinkels für undotiertes und n-leitendes GaAs

Energie / eV	undot. GaAs $\varphi_B$ / Grad	n-GaAs $\varphi_B$ / Grad	$\Delta \varphi_B$ / mGrad
1.15	73.933	73.907	-26
1.20	74.012	73.967	-45
1.25	74.097	74.036	-61
1.30	74.209	74.123	-86
1.35	74.341	74.229	-112
1.40	74.536	74.336	-200
1.45	74.594	74.429	-165
1.50	74.585	74.393	-192
1.55	74.644	74.408	-236
1.60	74.752	74.449	-303

Bei dem untersuchten p-leitenden GaAs-Kristall tritt ebenfalls eine Verbreiterung der Strukturen in der Umgebung der Bandkante auf (Tab. 8.3). Im Gegensatz zu der n-leitenden GaAs-Probe sind diese Änderungen durch die dicht am Valenzband liegenden Akzeptorzustände verursacht. Da die kombinierte Zustandsdichte vom Anfangs- und Endzustand eines Übergangs bestimmt wird, sollten sich die optischen Größen für eine n- oder p-Leitung zunächst in gleicher Weise ändern. Ist der Akzeptorzustand energetisch noch weit genug vom Valenzband entfernt, so kann der Akzeptor-Leitungsbandübergang in den optischen Konstanten als eine eigenständige Struktur beobachtet werden. Wird keine Beeinflussung des Valenzbandes durch die zusätzlichen Energieniveaus der Dotierstoffe angenommen, so führen die Akzeptorzustände zu einer Erhöhung der Absorption im Bereich der Bandkante (siehe Kap. 4.1).

Bei dem untersuchten p-GaAs-Kristall tritt dieses Niveau bei einer Photonenenergie von 1.25 eV auf (Abb. 6.17), was einem Akzeptorniveau 180 meV oberhalb des Valenzbandes entspricht. Dieser Einfluß läßt sich an dem Modellkristall (Kap. 4) durch einen zusätzlichen "Defektoszillator" mit einer Resonanzenergie von 1.25 eV darstellen (siehe beispielsweise Abb. 4.5). Die experimentell ermittelten Änderungen im energetischen Verlauf des Brewsterwinkels und des Brechungsindex sind in der Tab. 8.3 zusammengefaßt. Unterhalb von 1.4 eV vergrößert sich der Brechungsindex für die p-leitende Probe deutlich, wohingegen der Brechungsindex oberhalb 1.40 eV kleiner wird.

Energie / eV	undot. GaAs $\varphi_B$ / Grad	p-GaAs $\varphi_B$ / Grad	$\Delta \varphi_B$ / mGrad	undot. GaAs n	p-GaAs n	$\Delta n$ /10 <sup>-3</sup>
1.15	73.933	74.041	108	3.471	3.493	22
1.20	74.012	74.095	83	3.490	3.506	16
1.25	74.097	74.172	75	3.509	3.524	15
1.30	74.209	74.231	22	3.535	3.537	2
1.35	74.341	74.350	9	3.567	3.565	-2
1.40	74.536	74.484	-52	3.614	3.597	-17
1.45	74.594	74.549	-45	3.628	3.612	-16
1.50	74.585	74.528	-57	3.626	3.607	-19
1.55	74.644	74.538	-106	3.640	3.609	-31
1.60	74.752	74.573	-179	3.667	3.617	-50

Tab. 8.3: Änderungen im energetischen Verlauf des Brewsterwinkels und des Brechungsindex für undotiertes und p-leitendes GaAs.

### Defektanalyse mittels der Brewster-Winkel-Spektroskopie

Die Analyse von elektronischen Defekten ist ein grundsätzliches Problem in der Materialentwicklung. Elektrische Verfahren, wie *Deep Level Transient Spectroscopy* (DLTS) [Lan74, Sch90], Photokapazitätsspektroskopie (PCS) [Kam88, All88], *Electrochemical Photocapacitance Spectroscopy* (EPS) [Haa82, Haa84] und Elektroreflexionsspektroskopie (ER) [Gar88, Gal90], benötigen meist aufwendige Kontaktierungsverfahren sowie eine Kühlung der Proben.

Kontaktlose Verfahren, wie beispielsweise Reflexionsspektroskopie, Absorptionsspektroskopie [Mar79, Man89a], *Photoreflectance* [Br90], *Photothermal Deflection Spectroscopy* (PDS) [Fou90], Photolumineszenz (PL) [Kam88, Byl90] oder Elektronenspinresonanz (ESR) [Sch83, Mey84, Dis88, Mey88], sind oftmals in ihrer Empfindlichkeit bzw. Anwendbarkeit begrenzt oder erfordern ebenfalls eine Kühlung der Probe.

Um die Anwendungsmöglichkeit des in dieser Arbeit vorgestellten Verfahrens - der Brewster-Winkel-Spektroskopie - zur Defektcharakterisierung zu verdeutlichen, wurden Messungen an bereits gut charakterisierten Materialien wie GaAs, InP und CdTe durchgeführt (siehe Kap. 6).

In Tab. 8.4 sind die Ergebnisse zur Defektanalyse an GaAs den Resultaten anderer Analysemethoden gegenübergestellt. Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse zeigen dabei eine weitgehende Übereinstimmung mit den von Haak et al. [Haa82, Haa84] und Allongue et al. [All88] berichteten Werten. Bei

einem Vergleich mit den von Martin et al. [Mar79] und Manasreh et al. [Man89] vorgestellten Maxima in den Absorptionsspektren ist zu beachten, daß diese Strukturen an gekühlten Proben bestimmt wurden.

n-GaAs [Lan74] DLTS E/eV	n-GaAs [Mar79] Absorption E/eV	n-GaAs [Hac84] EPS E/eV	n-GaAs [All88] PCS E/eV	GaAs [Man89] Absorption E/eV	n-GaAs [diese Arbeit] BWS <sup>1</sup> E/eV
-	1.35	1.34	1.30	1.32	1.30
-	1.20	-	-	-	1.20
-	-	1.09	1.10	1.07	1.10 <sup>2</sup>
-	1.0	-	0.98	-	1.0
-	-	0.92	-	0.94	0.93
-	0.85	0.83	0.85	0.85	0.84
0.76	-	0.73	-	-	0.79
0.44	-	-	-	-	-

<sup>1</sup> Absorptionsmaxima bei 300 K; <sup>2</sup> nur schwach ausgeprägt

Tab. 8.4: Vergleich von Defekten in GaAs, die mit verschiedenen Meßverfahren ermittelt wurden (siehe Text).

Die von Lang [Lan74] und Haak et al. [Haa84] gemessenen tiefen Störstellen bei 0.76 eV bzw. 0.73 eV können in dieser Arbeit nicht zuverlässig bestätigt werden, da in diesem Energiebereich, durch die geringe Detektorempfindlichkeit sowie der geringen Intensität des monochromatisierten Lichtes am Ort der Probe, eine große Meßunsicherheit besteht.

Für InP sind mehrere Eigendefektzustände bzw. nicht identifizierte Störstellenniveaus bekannt<sup>1</sup>, die aus den in DLTS-Messungen bestimmten Aktivierungsenergien abgeleitet wurden. Die meisten dieser Zustände liegen jedoch außerhalb des in dieser Arbeit betrachteten Energieintervalls, so daß hier nur ein Vergleich mit den Photolumineszenzmessungen erfolgen kann. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Defektcharakterisierung (Kap. 6) sind in Tab. 8.5 bekannten Photolumineszenzstrukturen gegenübergestellt.

Die von Rao et al. [Rao83] durchgeführten Photolumineszenzmessungen (77 K) für undotierte n-leitende InP-Schichten auf unterschiedlichen Substraten weisen zwischen 1.13 eV und 1.15 eV bzw. 0.98 und 0.99 eV Lumineszenzstrukturen auf, die unter Berücksichtigung des Coulombterms<sup>2</sup> und der

<sup>1</sup> Eine Zusammenstellung der bekannten Defektzustände in InP ist in Landolt-Börnstein, Vol. 22, Semiconductor, Subvol. a., Ergänzung zu Vol. III/17, auf den Seiten 667 bis 705 zu finden.

<sup>2</sup> Siehe Kap. 7.3: Photolumineszenz-Untersuchungen.

unterschiedlichen Temperaturen gut mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten übereinstimmen.

InP BWS <sup>1</sup> [diese Arbeit]	InP Emissionsstrukturen in der Photolumineszenz	
1.28 eV	-	
-	1.21 eV	PL (77 K) [Tem81]
1.12 eV	1.13-1.15 eV	PL (77 K) [Rao83]
1.01 eV	1.08 eV	PL (77 K) [Tem81]
0.92 eV	0.98-0.99 eV	PL (77 K) [Tem81, Rao83]
0.85 eV	0.9 eV eV	PL ( 4 K) [Geo83]
0.79 eV	0.77 eV	PL ( 4 K) [Eav82]; PL (77 K) [Rao83]

<sup>1</sup> Absorptionsmaxima bei 300 K

Tab. 8.5: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Defekte in InP mit bekannten Photolumineszenzdaten (siehe Text).

In Photolumineszenzmessungen (77 K) an undotierten InP-Kristallen [Tem81] wurden Emissionsstrukturen zwischen 1.25 eV und 1.21 eV bzw. 1.08 eV und 0.99 eV gefunden. Die Emissionsstruktur zwischen 0.98 eV und 0.99 eV [Tem81, Rao83] wird der Absorptionsstruktur bei 0.92 eV zugeordnet. Die Energiedifferenz von 60 meV kann durch die Annahme einer großen Coulombwechselwirkung (Gl. 7.4; Abschnitt 7.3) sowie durch thermische Effekte erklärt werden. Eine Zuordnung des in dieser Arbeit gefundenen Absorptionsmaximums bei 0.85 eV zu der Emissionsstruktur bei 0.90 eV [Geo83] ist jedoch unsicher, da deren Auftreten bei einer Magnesium-Implantation beobachtet wurde.

Das hier ermittelte Absorptionsmaximum bei 0.79 eV wird durch mehrere Photolumineszenzuntersuchungen bestätigt [Eav82, Rao83]. Die Ursache dafür ist ein möglicher Eigendefekt in InP.

### 8.3 CuInS<sub>2</sub>

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von CuInS<sub>2</sub> sind bereits Untersuchungen mit verschiedenen Verfahren durchgeführt worden [Tel72, Sun78, Tel79, Bar84, Pad88, Gon89, Med89, Syr89, Hsu90, Yam90]. Aus Absorptionsuntersuchungen [Sun78, Med89] wurde die Lage der Bandkante in CuInS<sub>2</sub> zu 1.53 eV (300K) bestimmt. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ändert sich in der Umgebung der Bandkante durch den Einsatz von Interbandübergängen um ungefähr 2 Größenordnungen ( $\alpha \sim 10^2\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), wobei der niederenergetische Ausläufer der fundamentalen optischen Absorptionskante zufriedenstellend durch einen exponentiellen Abfall<sup>1</sup> beschrieben werden kann [Med89]. Für die Größe des Absorptionskoeffizienten an der Bandkante werden  $\alpha \approx 2\text{-}3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (Filmuntersuchungen [Sun78]),  $\alpha \approx 1\text{-}2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (Filmuntersuchungen [Pad88]) und  $\alpha \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$  (Absorptionsmessungen [Med89]) berichtet.

Reflexionsspektroskopische Untersuchungen im Energiebereich von 1.4 bis 6 eV wurden von Syrbu et al. [Syr89] bei 77 K durchgeführt. Die fundamentale Absorptionskante wurde dabei mit 1.53 eV (Reflexionsmaximum<sup>2</sup> bei 77 K) angegeben. Zusätzlich wurde bei 1.55 eV eine weitere Reflexionsstruktur detektiert, die einer Kristallfeldaufspaltung des Valenzbandes ( $\Gamma_4\text{-}\Gamma_5$ )<sup>3</sup> zugeordnet wird. Höherenergetisch wurden weitere Reflexionsstrukturen bei 3.32 eV, 3.65 eV, 3.77 eV, 4.03 eV, 4.65 eV, 5.27 eV und 5.90 eV beobachtet.

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Temperaturen lassen sich die Ergebnisse von Reflexionsuntersuchungen [Syr89] im Energiebereich bis 2.7 eV mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten vergleichen (siehe Kap. 7.4). Die energetisch höherliegenden Übergänge wurden in dieser Arbeit nicht mehr erfaßt. Weitergehende Untersuchungen hierzu wären jedoch eine wünschenswerte Erweiterung, da zur Zeit noch keine Informationen zu den optischen Konstanten in diesem Bereich vorliegen. Wie die von P. Bendt und A. Zunger [Ben82] durchgeführten Bandstrukturberechnungen zeigen, bestehen zur Zeit noch große Unsicherheiten bei der Bestimmung des tatsächlichen Verlaufs der Energiebänder.

---

<sup>1</sup> Siehe Kap. 4.1; Gl. 4.2 (*Urbach-tail*)

<sup>2</sup> Die Betrachtungen im Kap. 6 (CdTe) zeigen, daß ein Reflexionsmaximum nicht mit der Lage des Bandübergangs übereinstimmt.

<sup>3</sup> Notation nach der Bandstrukturberechnung von P. Bendt und A. Zunger [Ben82].

### Defektanalyse von $\text{CuInS}_2$ mit Hilfe von BWS und PL

Die Ergebnisse zur Defektanalyse mittels der Brewster-Winkel-Spektroskopie (Kap. 7.4) sind in der Tab. 8.6 den Emissionsstrukturen aus den Photolumineszenzuntersuchungen (Kap. 7.3) gegenübergestellt. Dabei wurde berücksichtigt, daß durch die auftretende Coulombwechselwirkung die Emissionsstrukturen ungefähr um 30 meV relativ zu den Absorptionsstrukturen verschoben sein können. Da außerdem die Größe der Energielücke temperaturabhängig ist, können weitere Verschiebungen der Strukturen zwischen BWS und PL auftreten. Die temperaturabhängige Verschiebung kann durch den von Binsma et al. [Bins82b] bestimmten Temperaturverlauf der Bandkante auf etwa -20 meV abgeschätzt werden.

Probe 14-1		Probe 13-2		Probe 15-2		Probe 7	
BWS	PL	BWS	PL	BWS	PL	BWS	PL
1.445 eV	1.445 eV	1.45 eV	-	1.44 eV	1.445 eV	1.44 eV	-
1.405 eV	1.435 eV	1.40 eV	1.42 eV	1.37 eV	1.435 eV	1.37 eV	1.42 eV
1.305 eV	1.395 eV	1.34 eV	1.395 eV	1.32 eV	1.395 eV	-	1.395 eV
1.269 eV	1.29 eV	1.27 eV	-	1.26 eV	1.29 eV	1.29 eV	-
1.22 eV	-	1.22 eV	-	1.20 eV	-	1.22 eV	-
1.17 eV	-	1.16 eV	-	1.15 eV	-	1.17 eV	-
-	-	-	-	1.11 eV	-	1.14 eV	-
-	-	-	-	1.06 eV	-	1.04 eV	-
-	-	-	-	1.01 eV	-	-	-
-	-	-	-	0.97 eV	-	0.97 eV	-
-	-	-	-	0.92 eV	-	0.90 eV	-
-	-	-	-	0.88 eV	-	0.85 eV	-
-	-	-	-	0.83 eV	-	0.82 eV	-

<sup>1)</sup> Defektzuordnung aus Brewsterwinkel- und Reflexionsdaten (Werte gerundet).

Tab. 8.6: Lage von Defektzuständen innerhalb der Energielücke für unterschiedlich präparierte  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle im Vergleich mit den in der Photolumineszenz erhaltenen Daten.

Ein Vergleich zu den in dieser Arbeit bestimmten Werten für die Energielücke (Tab. 7.8) zeigt jedoch, daß die Werte mit den von Binsma et al. [Bins82b] angenommenen Wert von 1.555 eV bei 4 K gut übereinstimmen. Die Ursache hierfür liegt in dem von Binsma et al. [Bins82b] beobachteten anomalen Temperaturverlauf, wonach die Energielücke ihren maximalen Wert bei ca. 80 K besitzt und sowohl zu höheren als auch tieferen Temperaturen abfällt. Aus den beschriebenen Betrachtungen wird deutlich, daß bei einem Ver-

gleich der in BWS und PL gefundenen Strukturen in erster Näherung nur die durch die Coulombwechselwirkung verursachte Verschiebung berücksichtigt werden muß. Trotz der angeführten Unsicherheiten zeigt die Gegenüberstellung der Strukturen eine relativ gute Übereinstimmung. Neben den bereits durch verschiedene Photolumineszenzuntersuchungen bekannten Defektzuständen<sup>1</sup> sind bei allen Proben weitere energetisch tieferliegende Defektniveaus zu erkennen (Abb. 8.9), deren Ursache bis jetzt noch ungeklärt ist. Die niederenergetischen Defektstrukturen lassen sich auch durch keinen Übergang von bzw. in einen bereits bekannten Zustand (Abb. 7.48) erklären. Es werden daher zwei weitere Akzeptorzustände  $D_1$  und  $D_2$  ungefähr 330 meV und 590 meV oberhalb des Valenzbandes  $E_v$  vorgeschlagen (Abb. 8.9).

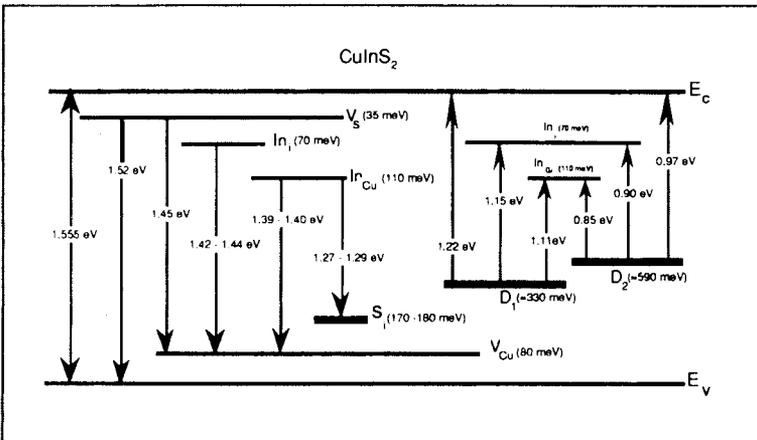


Abb. 8.9: Lage der möglichen Eigendefekte in CuInS<sub>2</sub>, ermittelt mit der Photolumineszenzspektroskopie und der Brewster-Winkel-Spektroskopie (siehe Tab. 8.6).

Mit Hilfe dieser beiden Energieniveaus können die beobachteten Übergänge bei 1.22 eV, 1.15 eV, 1.10 eV, 0.97 eV, 0.90 eV und 0.85 eV erklärt werden. Für die energetische Lage der angenommenen Akzeptorniveaus wird jedoch eine Unsicherheit von  $\pm 20$  meV angenommen, die durch die Coulombwechselwirkung (ca. +30 meV) sowie durch thermische Effekte (ca. -20 meV) verursacht wird. Für eine Bestätigung der angenommenen Defektniveaus sollten noch weitergehende Untersuchungen an verschiedenen gezüchteten CuInS<sub>2</sub>-Kristallen durchgeführt werden.

<sup>1</sup> Siehe Diskussion der Photolumineszenzergebnisse in Kap. 7.4 sowie das vorgeschlagene Modell zur Erklärung der Eigendefekte in Abb. 7.48.

## 9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Brewster-Winkel-Spektroskopie (BWS) als ein neues optisches Verfahren zur Charakterisierung von Halbleitern eingeführt. Zur Berechnung der optischen Konstanten aus den beiden Meßgrößen der Brewster-Winkel-Spektroskopie, dem Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und dem Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel  $R_p|\varphi_B$ , wurden mathematische Zusammenhänge entwickelt (Kapitel 3). Zur Beschreibung des Einflusses von eventuell vorhandenen Bedeckungen sowie von Oberflächenrauigkeit wurde das ursprüngliche Modell auf eine 3-Schichten-Anordnung erweitert. Diese erweiterte Beschreibung ist im Anhang dargestellt.

Um die Aussagefähigkeit der neuen Meßmethode beurteilen zu können, wurden zunächst Messungen an den technologisch avancierten Halbleitern GaAs, InP und CdTe durchgeführt, deren optische Eigenschaften bereits mit anderen Verfahren bestimmt wurden. Dabei zeigte sich, daß es mit der Brewster-Winkel-Spektroskopie möglich ist, die optischen Konstanten von Festkörpern mit ähnlich hoher Genauigkeit wie in der Ellipsometrie zu bestimmen (Abschnitt 8.1). Insbesondere weist die Brewster-Winkel-Spektroskopie eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber relativen Änderungen im spektralen Verlauf der optischen Eigenschaften auf. Sie eignet sich deshalb besonders zum Nachweis von flachen und tiefen Haftstellen im Bereich der Energielücke von Halbleitern. Damit gelang erstmals die Identifizierung bekannter Defektstrukturen in GaAs ("EL 2"), InP und CdTe bei Raumtemperatur und ohne Kontaktierung.

Die Analyse der experimentellen Bedingungen zeigte, daß das Verfahren die physikalischen Größen  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  durch die Messung von  $\varphi_B$  bzw.  $R_p|\varphi_B$  weitgehend unabhängig voneinander - jedoch simultan - bestimmt. Dieser Vorteil der Methode erlaubt es beispielsweise, die durch die Dotierung von GaAs induzierten Änderungen von  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  in den niederenergetischen Bandausläufern erstmals detailliert zu untersuchen (Abschnitt 6.2). Das Verfahren ermöglicht den Nachweis des Einflusses sehr flacher Haftstellen, die auf Grund thermischer Verbreiterung bei Raumtemperatur nicht energetisch aufgelöst gemessen werden können, im Realteil der dielektrischen Funktion. Das dabei beobachtete Verhalten konnte mit Hilfe eines vergleichsweise einfachen Oszillatormodells (siehe Abschnitt 4.1) simuliert werden.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet dieser neuen spektroskopischen Methode liegt im Bereich der Charakterisierung und Optimierung neuartiger Halbleiter für die photovoltaische Energieumwandlung. In dieser Arbeit wurde die Brewster-Winkel-Spektroskopie zur Materialentwicklung von verschiedenartig hergestelltem  $\text{CuInS}_2$  eingesetzt.

Bei der Kristallzüchtung gelang es erstmals, reproduzierbar lamellare  $\text{CuInS}_2$ -Proben herzustellen. Diese in vergleichsweise steilen Temperaturgradienten gezüchteten Strukturen ließen sich leicht mechanisch spalten. Dabei wurde festgestellt, daß die Spaltbarkeit durch eine Zwischenschicht mit einer Dicke im Bereich atomarer Dimensionen bedingt ist. Hochempfindliche Röntgen- und Mikrosondenanalysen zeigten unter anderem Ausscheidungen von  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  und anderer Phasen, deren Anteil für eine eindeutige Identifizierung zu gering war (Abschnitt 7.2).

Es wurden vergleichende Analysen zu tiefen Störstellen der verschiedenen präparierten  $\text{CuInS}_2$ -Proben vorgestellt (Abschnitt 8.2). Von besonderem Interesse ist dabei die Korrelation von Daten aus Photolumineszenzmessungen mit den Ergebnissen der Brewster-Winkel-Spektroskopie, da hier strahlende Rekombinationsprozesse bei tiefen Temperaturen (PL) mit lichtinduzierten Elektronenübergängen bei Raumtemperatur verglichen werden können. Die Tatsache, daß trotz der großen Temperaturdifferenz mit der Brewster-Winkel-Spektroskopie nahezu alle in der Photolumineszenz gefundenen Übergänge nachgewiesen werden konnten, weist auf die Aussagekraft des neuen Verfahrens und seine zukünftige Anwendbarkeit hin.

Anhand der gezüchteten  $\text{CuInS}_2$ -Kristalle konnte gezeigt werden, daß ein Schwefelüberschuß zu einem Akzeptorzustand von 170 meV bis 180 meV oberhalb des Valenzbandes führt. Als Ursache für den Defektzustand wird Schwefel auf Zwischengitterplätzen angenommen. Die energetischen Übergänge aus diesem Defektzentrum konnten sowohl mit Photolumineszenz als auch mit der Brewster-Winkel-Spektroskopie nachgewiesen werden. Bei der Defektanalyse der Brewster-Winkel-Spektroskopie konnten weitere, bisher nicht bekannte Übergänge beobachtet werden, die durch die beiden Akzeptorniveaus 330 meV und 590 meV oberhalb des Valenzbandes hervorgerufen wurden. Für die weitere Optimierung der Züchtungsbedingungen sowie der Probeneigenschaften stehen mit den neu gefundenen Defektzuständen (Abschnitt 8.3) hinsichtlich des Zusammenhangs von Herstellung und resultierenden Defekten zusätzliche Kenntnisse über das Cu-In-S-System zur Verfügung.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die Brewster-Winkel-Spektroskopie ein experimentell einfaches Verfahren mit hoher Empfindlichkeit darstellt, welches geeignet ist, Defekte in Halbleitern bei Raumtemperatur zu identifizieren. Im Bereich oberhalb der Energielücken von Halbleitern sind offenbar sehr genaue Messungen der optischen Konstanten möglich. Eine zukünftige Erweiterung des Verfahrens auf Messungen bei tiefen Temperaturen und die zusätzliche Modulation des Polarisationszustandes des Lichtes läßt ein verbessertes Verständnis für die Art und Entstehung von tiefen Störstellen in Halbleitern erwarten.

## A. Anhang

### A.1 Mathematische Grundlagen zur Berechnung der dielektrischen Funktion aus den Meßgrößen Brewsterwinkel und Reflexionsvermögen $R_p$ im Brewsterwinkel

**Formulierung des Brewsterwinkels für einen beliebigen, absorbierenden Festkörper:**

Die in Kap. 3.1. vorgestellte Bedingung für ein Extremum im Reflexionsvermögen  $R_p$  führt auf ein Gleichungssystem 3. Grades bezüglich  $y^2$  [Hum61]:

$$y_B^6 (2 |\epsilon|^2 + 2 \epsilon_1) + y_B^4 (|\epsilon|^4 - 3 |\epsilon|^2) - 2 y_B^2 |\epsilon|^4 + |\epsilon|^4 = 0 \quad (3.6b)$$

bzw.

$$y_B^6 + y_B^4 \left( \frac{|\epsilon|^4 - 3 |\epsilon|^2}{2 |\epsilon|^2 + 2 \epsilon_1} \right) + y_B^2 \left( \frac{-|\epsilon|^4}{|\epsilon|^2 + \epsilon_1} \right) + \frac{|\epsilon|^4}{2 |\epsilon|^2 + 2 \epsilon_1} = 0 \quad (A 1)$$

Mit Hilfe der Substitution

$$y' = y_B^2 + \left( \frac{|\epsilon|^4 - 3 |\epsilon|^2}{6 |\epsilon|^2 + 6 \epsilon_1} \right) \quad (A 2)$$

kann die Gl. (A 1) auf die reduzierte Form

$$y'^3 + r y' + s = 0 \quad (A 3)$$

mit den Hilfsgrößen

$$r = \frac{-|\epsilon|^4 [|\epsilon|^4 + 6 |\epsilon|^2 + 12 \epsilon_1 + 9]}{12 (|\epsilon|^2 + \epsilon_1)^2}$$

und

$$s = |\epsilon|^4 \cdot \left[ \frac{|\epsilon|^8 + 9|\epsilon|^6 + 27|\epsilon|^4 + 18|\epsilon|^4 \epsilon_1 - 27|\epsilon|^2 + 54|\epsilon|^2 \epsilon_1 + 54\epsilon_1^2}{108 (|\epsilon|^2 + \epsilon_1)^3} \right]$$

umgeschrieben werden.

Für  $r < 0$  hängt das Lösungsverhalten von (A 3) von der Determinante

$$\text{Det} = \left(\frac{r}{3}\right)^3 + \left(\frac{s}{2}\right)^2 \quad (\text{A 4})$$

ab. Eine Untersuchung für verschiedene Werte  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  zeigt, daß die Determinante stets kleiner null bleibt. Die Lösungen der Gl. (A 3) reduzieren sich somit zu [Bro 81; S. 184/185]:

$$\begin{aligned} y_1' &= -2 R \cos \chi \\ y_2' &= -2 R \cos \left( \frac{\chi}{3} + \frac{2\pi}{3} \right) \\ y_3' &= -2 R \cos \left( \frac{\chi}{3} + \frac{4\pi}{3} \right) \\ \text{mit } R &= \sqrt{\frac{|r|}{3}} \quad \text{und} \quad \cos \chi = \frac{s}{2 R^2} \end{aligned} \quad (\text{A 5})$$

Welche dieser drei Lösungen die physikalisch richtige Beschreibung des verallgemeinerten Brewsterwinkels darstellt, ist zunächst nicht ersichtlich. Hierzu werden für beliebige Wertepaare  $(\epsilon_1, \epsilon_2)$  die drei Lösungen  $y_1'$ ,  $y_2'$  und  $y_3'$  berechnet und jeweils der Brewsterwinkel bestimmt. Die Berechnungen zeigen, daß die Werte, die über die Lösungen  $y_1'$  und  $y_2'$  bestimmt werden, stets kleiner null sind, so daß sie als physikalische Lösungen nicht in Betracht kommen. Die vollständige Beschreibung des verallgemeinerten Brewsterwinkels reduziert sich damit auf

$$y_B^2 = \sin^2 \varphi_B = y_3' - \left( \frac{|\epsilon|^4 - 3\epsilon_1^2}{6|\epsilon|^2 + 6\epsilon_1} \right)$$

$$\text{bzw.} \quad \sin^2 \varphi_B = -2 R \cos \left( \frac{\chi}{3} + \frac{4\pi}{3} \right) - \left( \frac{|\epsilon|^4 - 3\epsilon_1^2}{6|\epsilon|^2 + 6\epsilon_1} \right) \quad (\text{A 6})$$

Die Umstellung von (A 6) nach dem gesuchten Winkel  $\varphi_B$  sowie eine geeignete Zusammenfassung der Faktoren ist in der Gleichung (3.7) zu finden.

**Lösungsweg zur Beschreibung der optischen Konstanten in Abhängigkeit von  $\varphi_B$  und  $R_p|\varphi_B$  (Kap. 3.3):**

Das Reflexionsvermögen  $R_p$

$$R_p = \frac{\mu + |\varepsilon|^2 x^2 - x (\mu + y^2) \cdot \sqrt{2\mu + k}}{\mu + |\varepsilon|^2 x^2 + x (\mu + y^2) \cdot \sqrt{2\mu + k}} \quad (2.26)$$

wird durch die allgemeine Form

$$R_p = \frac{r - s}{r + s} \quad (A 7)$$

mit den Hilfsgrößen

$$\begin{aligned} r &= \mu + |\varepsilon|^2 x^2; \\ s &= x (\mu + y^2) \cdot \sqrt{2\mu + k} \end{aligned}$$

ausgedrückt.

Durch diese Art der Darstellung kann  $R_p$  mittels

$$L_p = \frac{s}{r} = \frac{1 - R_p}{1 + R_p} \quad (A 8)$$

und die Größen  $x$ ,  $y$  und  $\mu$  durch

$$L_p^2 = \frac{s^2}{r^2} = \frac{x^2 (\mu + y^2)^2 (2\mu + y)}{(\mu + |\varepsilon|^2 x^2)^2} \quad (A 9)$$

dargestellt werden.

Der in (A 9) auftretende Faktor  $\mu$  wird nun durch die Extremalbedingung für den Brewsterwinkel

$$\mu = \mu_B = \frac{|\varepsilon| x_B^2 - y_B^2}{y_B^2} \quad (3.5)$$

ersetzt. Der Index "B" drückt aus, daß die Auflösung des Gleichungssystems nur für einen speziellen Winkel, der das Minimum von  $R_p$  beschreibt, gilt. Da im weiteren nur dieser Winkel betrachtet wird, wird der Index nicht weiter

angegeben.

Einsetzung von (3.5) in (A 9):

$$L_p^2 = \frac{x^2 \left[ -|\varepsilon|^8 x^8 + |\varepsilon|^6 (4x^6 y^4 + x^4 y^4) - |\varepsilon|^4 \cdot 4x^4 y^8 \right]}{|\varepsilon|^4 x^4 y^6 + 2|\varepsilon|^4 x^4 y^8 + |\varepsilon|^4 x^4 y^{10} - 2|\varepsilon|^2 x^2 y^{10} - 2|\varepsilon|^2 x^2 y^{12} + y^{14}}$$

und Auflösung nach Potenzen von  $|\varepsilon|$  ergibt:

$$\boxed{|\varepsilon|^8 - |\varepsilon|^6 \frac{y^4}{x^4} (4x^2 + 1) + |\varepsilon|^4 \frac{y^6}{x^6} \left[ 4x^2 y^2 + L_p^2 (y^2 + 1)^2 \right] - |\varepsilon|^2 \frac{y^{10} \cdot 2 \cdot L_p^2}{x^8} \cdot (y^2 + 1) + \frac{y^{14}}{x^{10}} L_p^2 = 0} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } y &= \sin \varphi_B \in (0, 90^\circ) \\ x &= \cos \varphi_B \in (0, 90^\circ) \\ L_p &\in [0, 1] \in \mathbb{R} \end{aligned}$$

Durch die Substitution

$$b = |\varepsilon|^2 - \frac{y^4}{4x^4} (4x^2 + 1) \quad (3.23)$$

kann (3.22) in die Form

$$\boxed{b^4 + u b^2 + v b + w = 0} \quad (3.24)$$

überführt werden.

Die Koeffizienten  $u$ ,  $v$  und  $w$

$$u = \frac{y^6}{x^6} \left( 4y^2 x^2 + L_p^2 (1 + y^2)^2 \right) - \frac{3y^8}{8x^8} (4x^2 + 1)^2;$$

$$v = \frac{-2y^{10}}{x^8} (1 + y^2) L_p^2 - \frac{y^{12}}{8x^{12}} (4x^2 + 1)^3 + \frac{y^{10}}{2x^{10}} (4x^2 + 1) \left( 4y^2 x^2 + L_p^2 (1 + y^2)^2 \right);$$

$$w = \frac{y^{14}}{x^{10}} L_P^2 + \frac{3y^{16}}{256x^{16}} (4x^2 + 1)^4 + \frac{y^{14}}{16x^{14}} (4x^2 + 1)^2 \left[ 4y^2 x^2 + L_P^2 (1 + y^2)^2 \right] - \frac{L_P^2 y^{14}}{2x^{12}} (4x^2 + 1) (1 + y^2);$$

sind dabei Funktionen der Meßgrößen  $\varphi_B$  und  $R_P | \varphi_B$ .

Die allgemeinen Lösungen von (3.24) sind durch das kubische Gleichungssystem

$$\boxed{z^3 + 2uz^2 + (u^2 - 4w)z + v^2 = 0} \quad (3.25)$$

mit den Lösungen  $z_1, z_2$  und  $z_3$  zu

$$b_1 = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{z_1} + \sqrt{z_2} + \sqrt{z_3} \right]$$

$$b_2 = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{z_1} - \sqrt{z_2} - \sqrt{z_3} \right]$$

$$b_3 = \frac{1}{2} \left[ -\sqrt{z_1} + \sqrt{z_2} - \sqrt{z_3} \right]$$

$$b_4 = \frac{1}{2} \left[ -\sqrt{z_1} - \sqrt{z_2} + \sqrt{z_3} \right] \quad (A 10)$$

gegeben.

Der Betrag der dielektrischen Funktion  $|\epsilon|$  ergibt sich somit zu

$$|\epsilon| = \sqrt{b_x - \frac{y^4}{4x^4} (4x^2 + 1)}; \quad \text{mit } b_x = b_1, b_2, b_3, b_4 \quad (A 11)$$

Für eine vollständige Beschreibung der Lösung muß im weiteren das Lösungsverhalten von (3.25) näher untersucht werden. Die Lösungen  $z_1, z_2$  und  $z_3$  werden bestimmt durch die Größen:

$$p = (u^2 - 4w) - \frac{4}{3} u^2;$$

$$q = \frac{16 u^3}{27} - \frac{2 u}{3}(u^2 - 4 w) - v^2;$$

$$R = \operatorname{sgn}(q) \sqrt{\frac{|p|}{3}};$$

$$D = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2;$$

(A 12)

In Abhängigkeit der Vorzeichen von p und D in (A 12) lassen sich drei Lösungswege unterscheiden, die in der Tabelle A 1 dargestellt sind.

	p < 0		p > 0
	D ≤ 0	D > 0	
		$\cos \chi = \frac{q}{2 R^3}$	$\cosh \chi = \frac{q}{2 R^3}$
z <sub>1</sub>	$-2 R \cos\left(\frac{\chi}{3}\right)$	$-2 R \cosh\left(\frac{\chi}{3}\right)$	$-2 R \sinh\left(\frac{\chi}{3}\right)$
z <sub>2</sub>	$-2 R \cos\left(\frac{\chi}{3} + \frac{2 \pi}{3}\right)$	$R \cosh \frac{\chi}{3} + i \sqrt{3} R \sinh \frac{\chi}{3}$	$R \sinh \frac{\chi}{3} + i \sqrt{3} R \cosh \frac{\chi}{3}$
z <sub>3</sub>	$-2 R \cos\left(\frac{\chi}{3} + \frac{4 \pi}{3}\right)$	$R \cosh \frac{\chi}{3} - i \sqrt{3} R \sinh \frac{\chi}{3}$	$R \sinh \frac{\chi}{3} - i \sqrt{3} R \cosh \frac{\chi}{3}$

Tab. A 1: Lösungswege zur Auflösung des kubischen Gleichungssystems (3.25)

Für  $\epsilon_1 > \epsilon_2$  läßt sich zeigen, daß D < 0 und p < 0 ist, so daß die Lösungen der 1. Spalte der Tab. A 1 gelten. Für  $\epsilon_1 \leq \epsilon_2$  bleibt zunächst p < 0, D wird jedoch größer null. Für  $\epsilon_2$ -Werte sehr viel größer  $\epsilon_1$  wird p > 0. Die Lösungen sind die Gleichungen in der 3. Spalte der Tabelle A 1.

Die Analyse der gesamten Lösung erfolgte nach einem Algorithmus, der in Abb. A 1 in der Form eines Flußdiagrammes dargestellt ist. Es zeigt sich dabei, daß für beliebige Werte ( $\epsilon_1, \epsilon_2$ )

$$b_1 = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{z_1} + \sqrt{z_2} + \sqrt{z_3} \right]$$

die gesuchte Lösung ist.

Zur Formulierung der vollständigen Lösung muß nur noch die oben angeführte Unterscheidung bezüglich des Lösungsverhaltens von (3.25) berücksichtigt werden. Die vollständige Lösung hierzu ist in Abb. A 2 dargestellt. Die Berechnung der dielektrischen Funktion  $\epsilon$  aus den Meßgrößen  $\varphi_B$  und  $R_p|\varphi_B$  erfolgt in folgenden Schritten:

- (i) Bestimmung der Größen  $p$ ,  $q$ ,  $D$  und  $R$  aus den Meßgrößen  $\varphi_B$  und  $R_p|\varphi_B$ ;
- (ii) je nach Vorzeichen von  $p$  und  $D$  werden die Größen  $z_1$ ,  $z_2$  und  $z_3$  ermittelt;
- (iii) Berechnung von  $|\epsilon|$  über  $b_1$  und
- (iv) Bestimmung von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ .

Ein Ausschnitt der Lösung ist in Abb. A 3 in Form eines Nomogrammes dargestellt. Der Teilbereich ist so gewählt, daß die dielektrische Funktion  $\epsilon$  für die in dieser Arbeit untersuchten Halbleiter in dem betrachteten Energiebereich graphisch ermittelt werden kann.

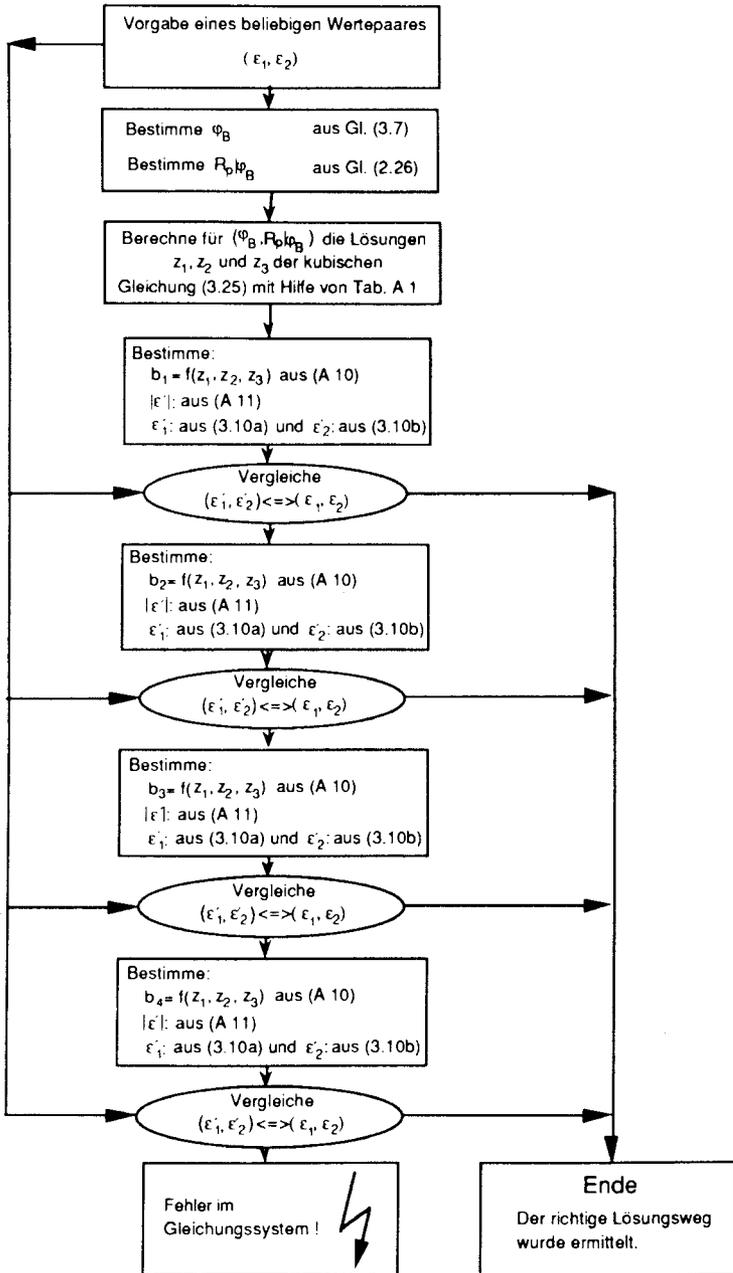


Abb. A 1: Schematische Darstellung zur Lösung der Gleichung (3.22).

Abb. A.2: Bestimmung der optischen Konstanten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  mit Hilfe des Brewsterwinkels  $\varphi_B$  und des Reflexionsvermögens  $R_p|\varphi_B$ .

$\epsilon_1 = \frac{ q ^2}{2y^2} \left( 1 + 2x^2 \cdot \frac{ e ^2}{y^4} \right) \quad \text{und} \quad \epsilon_2 = \sqrt{ e ^2 \cdot \epsilon_1^2} \quad \text{mit} \quad  e  = \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{z_1} + \sqrt{z_2 + z_3} + 2\sqrt{z_2 z_3} + \frac{y^4}{x^4} (4x^2 + 1) \right\}}$			
	$p < 0$		$p > 0 \quad (\epsilon_2 > \epsilon_1)$
	$D \leq 0 \quad (\epsilon_2 \leq \epsilon_1)$	$D > 0 \quad (\epsilon_2 > \epsilon_1)$	
$z_1$	$-2R \cos \left[ \frac{1}{3} \arccos \left( \frac{q}{2R^3} \right) \right] \cdot \frac{2u}{3}$	$-2R \cosh \left[ \frac{1}{3} \operatorname{arccosh} \left( \frac{q}{2R^3} \right) \right] \cdot \frac{2u}{3}$	$-2R \sinh \left[ \frac{1}{3} \operatorname{arsinh} \left( \frac{q}{2R^3} \right) \right] \cdot \frac{2u}{3}$
$z_2$	$-2R \cos \left[ \frac{1}{3} \arccos \left( \frac{q}{2R^3} \right) + \frac{2\pi}{3} \right] \cdot \frac{2u}{3}$	$R \cosh \left[ \frac{1}{3} \operatorname{arccosh} \left( \frac{q}{2R^3} \right) \right] \frac{2u}{3} + i\sqrt{3} R \sinh \left[ \frac{1}{3} \operatorname{arccosh} \left( \frac{q}{2R^3} \right) \right]$	$R \sinh \left[ \frac{1}{3} \operatorname{arsinh} \left( \frac{q}{2R^3} \right) \right] \cdot \frac{2u}{3} + i\sqrt{3} R \cosh \left[ \frac{1}{3} \operatorname{arsinh} \left( \frac{q}{2R^3} \right) \right]$
$z_3$	$-2R \cos \left[ \frac{1}{3} \arccos \left( \frac{q}{2R^3} \right) + \frac{4\pi}{3} \right] \cdot \frac{2u}{3}$	$z_3 = z_2$	$z_3 = z_2$
<p>mit <math>p = (u^2 \cdot 4w) \cdot \frac{4}{3} u^2</math>, <math>q = \frac{16u^3}{27} \cdot \frac{2u}{3} \cdot u^2 \cdot 4w \cdot v^2</math>; <math>D = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2</math>; <math>R = \operatorname{sgn}(q) \sqrt{\frac{ p }{3}}</math></p> <p><math>u = \frac{y^6}{x^6} (4y^2x^2 + L_0^2(1+y^2)^2) - \frac{3y^3}{8x^3} (4x^2-1)^2</math>; <math>v = \frac{-2y^4}{x^3} (1+y^2) L_0^2 - \frac{y^2}{8x^2} (4x^2-1)^3 - \frac{y^0}{2x^2} (4x^2-1) (4y^2x^2 + L_0^2(1+y^2)^2)</math>;</p> <p><math>w = \frac{y^4}{x^0} L_0^2 - \frac{3y^6}{256x^6} (4x^2-1)^4 - \frac{y^4}{16x^4} (4x^2-1)^2 (4y^2x^2 + L_0^2(1+y^2)^2) - \frac{L_0^2 y^4}{2x^2} (4x^2+1) (1+y^2)</math>; <math>L_0^2 = \left( \frac{1-R_p}{1+R_p} \right)^2</math></p> <p><math>x = \cos \varphi_B</math>; <math>y = \sin \varphi_B</math>; <math>\varphi_B =</math> Brewsterwinkel <math>R_p =</math> Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel</p>			

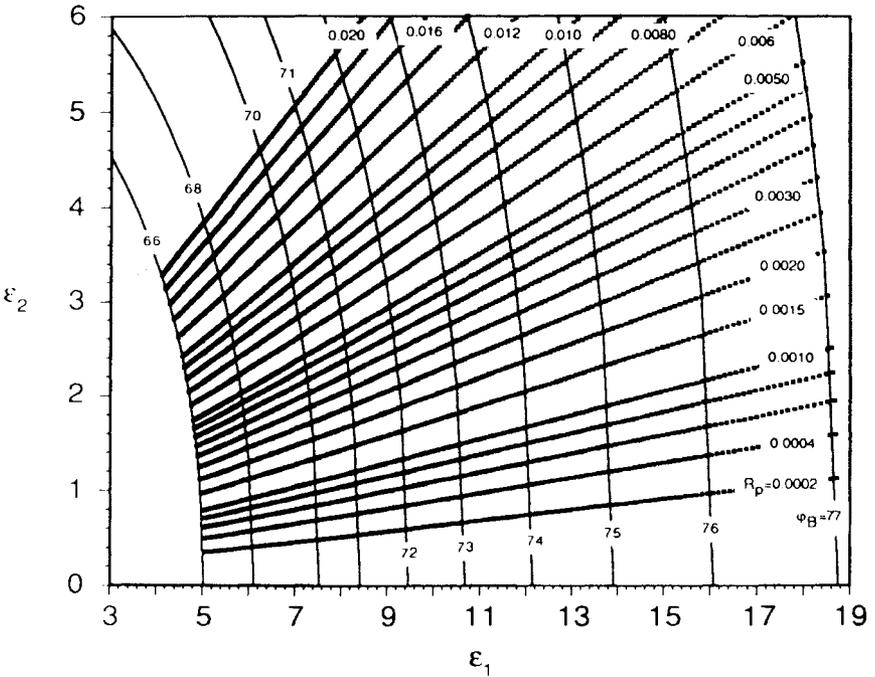


Abb. A 3: Familien von Iso- $\phi_B$  und Iso- $R_p$ -Linien in der  $\epsilon_1$ - $\epsilon_2$ -Ebene. Der dargestellte Ausschnitt der Lösung  $(\epsilon_1, \epsilon_2) = f(\phi_B, R_p | \phi_B)$  (siehe Abb. A 2) beschreibt die optischen Eigenschaften für Halbleiter im schwach absorbierenden Energiebereich.

## A.2 Modellbetrachtungen zur Brewster-Winkel-Spektroskopie für eine 3-Schichtenanordnung (Umgebung / Film / Substrat)

Die in dieser Arbeit vorgestellte Ableitung der Brewster-Winkel-Spektroskopie basiert auf der Annahme eines unbedeckten Substrates während der Reflexion des polarisierten Lichtes. Diese Annahme ist jedoch nicht immer gerechtfertigt. Im folgenden soll daher der Einfluß eines Filmes bzw. von Adsorbaten auf die optischen Meßgrößen näher untersucht werden.

Als einfachster Fall wird zunächst ein homogenes und optisch isotropes 3-Schichten-Modell angenommen, wobei das optische Verhalten durch die dielektrischen Funktionen der Umgebung  $\epsilon_A$  (Medium 0), des Filmes  $\epsilon_B$  (Medium 1) und des Substrates  $\epsilon_C$  (Medium 2) beschrieben werden. Der planparallele Film soll dabei die Dicke  $d_1$  besitzen. Eine unter dem Winkel  $\varphi_0$  einfallende Lichtwelle im Medium 0 wird an der Grenzfläche zum Medium 1 teilweise reflektiert. Der unter dem Winkel  $\varphi_1$  transmittierte Teilstrahl im Medium 1 wird wiederum an der Grenzfläche zum Medium 2 teilweise reflektiert und trägt mit seiner Transmissionskomponente bei der Reflexion an der Grenzfläche Medium 1 zu Medium 0 zu einer Erhöhung des ursprünglichen Reflexionsvermögens bei. Die reflektierte Amplitude erhält man durch Addition der einzelnen durch die Fresnelschen Gleichungen gegebenen komplexen Teilamplituden. Die Rechnung wurde erstmals von Airy [Air33] ausgeführt und wurde von Azzam [Azz87a] auf die ellipsometrisch zugänglichen Meßgrößen angewandt.

Unter Berücksichtigung des Snellschen Brechungsgesetzes

$$\sqrt{\epsilon_A} \sin^2 \varphi_0 = \sqrt{\epsilon_B} \sin^2 \varphi_1 = \sqrt{\epsilon_C} \sin^2 \varphi_2 \quad (\text{A } 13)$$

ist die durch den Film (Medium 1) verursachte komplexe Phasenänderung  $\Phi$

$$\Phi = 2 \pi \frac{d_1}{\lambda} \sqrt{\epsilon_B - \epsilon_A \cdot \sin^2 \varphi_0} \quad (\text{A } 14)$$

Die Addition aller Teilwellen führt schließlich zu der gesuchten reflektierten Amplitude  $r_p$  für eine einfallende Lichtwelle, die parallel zur Einfallsebene polarisiert ist [Azz87a].

$$rr_p = \frac{r_{01_p} + r_{12_p} e^{-i2\phi}}{1 + r_{01_p} * r_{12_p} e^{-i2\phi}} \quad (\text{A } 15)$$

Die einzelnen komplexen Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für die Grenzflächen 0-1 and 1-2 sind analog zur Glg. 2.3 gegeben,

$$r_{01_p} = \frac{\epsilon_B \cos\phi_0 - \sqrt{\epsilon_A} * \sqrt{\epsilon_B - \epsilon_A \sin^2\phi_0}}{\epsilon_B \cos\phi_0 + \sqrt{\epsilon_A} * \sqrt{\epsilon_B - \epsilon_A \sin^2\phi_0}} \quad (\text{A } 16)$$

$$r_{12_p} = \frac{\epsilon_C \sqrt{\epsilon_B - \epsilon_A \sin^2\phi_0} - \epsilon_B \sqrt{\epsilon_C - \epsilon_A \sin^2\phi_0}}{\epsilon_C \sqrt{\epsilon_B - \epsilon_A \sin^2\phi_0} + \epsilon_B \sqrt{\epsilon_C - \epsilon_A \sin^2\phi_0}} \quad (\text{A } 17)$$

wobei  $\phi_0$  der reelle Einfallswinkel an der Grenzfläche der Medien 0 und 1 ist. Die Reflektivität  $RR_p$  für das 3-Schichten-System ist dann das Betragsquadrat der Reflexionskoeffizienten.

$$RR_p = rr_p * rr_p^* \quad \text{mit } RR_p = RR_p(\epsilon_A, \epsilon_B, \epsilon_C, \phi_0, d_1, \lambda) . \quad (\text{A } 18)$$

Die dielektrische Funktion der Umgebung  $\epsilon_A$  wird zur Vereinfachung zu eins gesetzt, so daß als Bestimmungsgrößen die Schichtdicke  $d_1$  sowie die meist nicht bekannten Eigenschaften des Films und des Substrates verbleiben.

Mit Annahmen für die dielektrischen Eigenschaften des Films und des Substrates können nun die Auswirkungen einer Filmbedeckung auf den Brewsterwinkel  $\phi_B$  sowie der Reflektivität in  $\phi_B$  untersucht werden.

Für das Film-Substrat-Modell wird mit Gl. (A 15) die Reflektivität bestimmt und numerisch der Brewsterwinkel  $\phi_{B12}$  sowie das Minimum der reflektierten Intensität im Brewsterwinkel  $R_{p12}|\phi_{B12}$  ermittelt. Die auf diese Weise erhaltenen Daten können nun mit den Werten für den Brewsterwinkel  $\phi_B$  und der Reflektivität  $R_p$  in  $\phi_B$ , die mit dem Umgebung-Substrat-Modell (keine Filmbedeckung) bestimmt wurden, verglichen werden ( $\phi_B$  nach Gl. (3.7);  $R_p|\phi_B$  durch Gl. (2.26) }. Zur Überprüfung stehen folgende Grenzbetrachtungen zur Verfügung:

Für  $\epsilon_A = \epsilon_B$  ;  $\epsilon_B = \epsilon_C$  oder  $d_1 = 0$

gilt  $\phi_{B12} = \phi_B$  und  $R_{p12}|\phi_{B12} = R_p|\phi_B$

Erste Rechnungen zum Einfluß dünner transparenter Filme auf den Brewsterwinkel und das Reflexionsvermögen von absorbierenden Substraten wurden

von R. M. A. Azzam und T. F. Thonn [Azz83] vorgestellt. Diese Ergebnisse werden von den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen bestätigt. Es zeigte sich, daß die von Azzam et al. vorgenommene Beschränkung auf transparente Filme nicht nötig ist.

### **A.3 Einfluß von Filmen auf die Meßgrößen $\varphi_B$ und $R_p$ am Beispiel der Silizium/Siliziumdioxid-Grenzfläche**

Die folgenden Abbildungen zeigen den Einfluß eines

- transparenten  $\text{SiO}_2$ -Films ( $\epsilon_1=2.13$ ;  $\epsilon_2=0.0$ )
- auf einem Si-Substrat ( $\epsilon_1=15.25$ ;  $\epsilon_2=0.17$ )
- bei einer festen Wellenlänge  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ,
- wobei die Schichtdicke  $d$  des Films variiert wird.

Zu Abb. A4: Winkelabhängiger Verlauf des Reflexionsvermögens  $R_{pp}$  für verschiedene Schichtdicken  $d$ .

Mit zunehmender Schichtdicke verbreitert sich das Reflexionsminimum, wobei gleichzeitig das Reflexionsvermögen im Brewsterwinkel erhöht wird. Für Dicken  $3400 \text{ \AA} < d < 3600 \text{ \AA}$  tritt im winkelabhängigen Verlauf ein zweites - tieferliegendes - lokales Minimum bei ungefähr  $25^\circ$  auf. Das Reflexionsminimum mit dem größeren Lichteinfallswinkel wird für  $d > 3600 \text{ \AA}$  nicht mehr beobachtet. Es zeigt sich, daß bei einem Winkel  $\varphi=55.58^\circ$  das Reflexionsvermögen von der Filmdicke nicht beeinflußt wird. Mit Gl. 3.1 kann aus diesem Winkel der Brechungsindex der Schicht bestimmt werden.

Zu Abb. A5: Die Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_{pp}$  in  $\varphi_B$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  im Bereich von 0 bis  $5000 \text{ \AA}$ .

Für Schichtdicken zwischen  $830 \text{ \AA}$  und  $1100 \text{ \AA}$  tritt kein lokales Minimum im winkelabhängigen Reflexionsverlauf auf, so daß eine Materialcharakterisierung mit Hilfe des Brewsterwinkels nicht möglich ist. Oberhalb  $1100 \text{ \AA}$  tritt bei kleinen Winkelwerten ( $\varphi \sim 30^\circ$ ) wieder ein lokales Reflexionsminimum auf, das die zunehmender Schichtdicke zu größeren Winkelwerten verschiebt.

Das Reflexionsvermögen nimmt dabei stetig ab. Bei einer weiteren Erhöhung der Schichtdicke ( $d > 2900 \text{ \AA}$ ) ist wieder ein Anstieg im Reflexionsvermögen sowie ein Absinken des Brewsterwinkel zu kleineren Winkeln zu beobachten. Der dabei auftretende Sprung im Reflexionsvermögen und im Brewsterwinkel wird durch das Verschwinden des lokalen Reflexionsminimums und dem gleichzeitigem Auftreten eines weiteren Minimums im Reflexionsvermögen bei kleineren Winkeln verursacht. Das Auftreten des zweiten Reflexionsminimums führt zu einem Wechsel in der Zuordnung des Brewsterwinkels. In der Literatur wird dieses zweite Reflexionsminimum als "second pseudo-Brewster angle" bezeichnet [Azz83].

Zu Abb. A6: Die Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_{pp}$  in  $\varphi_B$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  im Bereich  $0 < d < 2.5 \mu\text{m}$ .

Mit zunehmender Schichtdicke werden die Änderungen der Meßgrößen durch den geringer werdenden Einfluß des Substrates kleiner. Die durchgeführte Berechnung gestattet es, den Einfluß des Kristallvolumens in der BWS abzuschätzen.

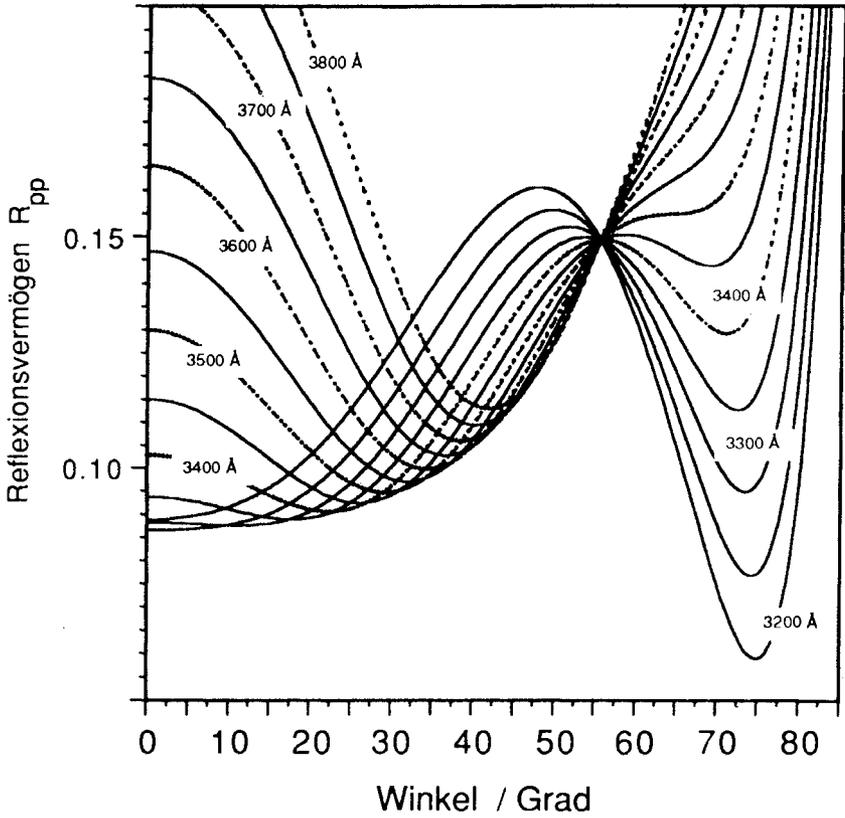


Abb. A4: Winkelabhängiger Verlauf des Reflexionsvermögens  $R_{pp}$  für verschiedene Schichtdicken  $d$ .

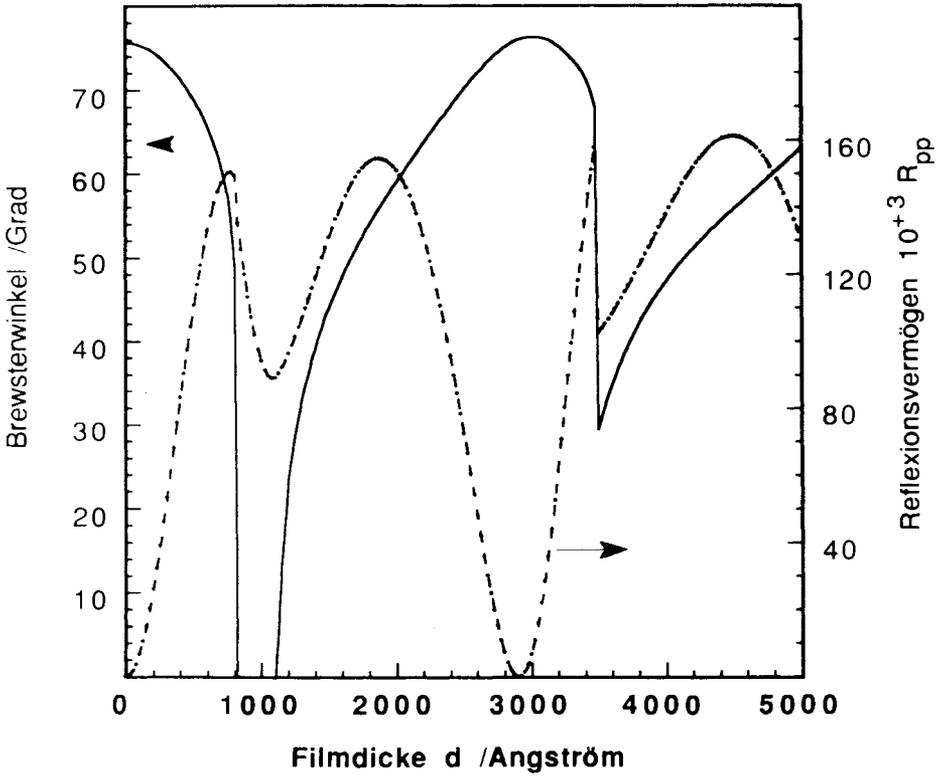


Abb. A5: Die Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_{pp}$  in  $\varphi_B$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  im Bereich von 0 bis 5000 Å.

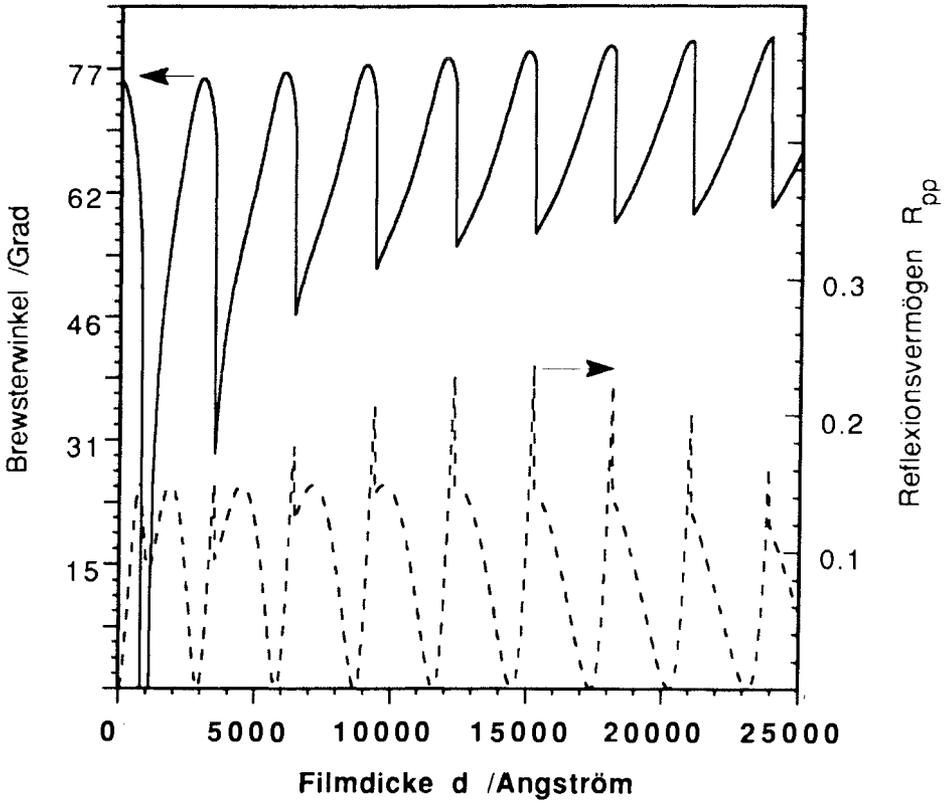


Abb. A6: Die Meßgrößen Brewsterwinkel  $\varphi_B$  und Reflexionsvermögen  $R_{pp}$  in  $\varphi_B$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  im Bereich  $0 < d < 2.5 \mu\text{m}$ .

## **Einfluß einer Filmbedeckung auf den energetischen Verlauf der Meßgrößen $\varphi_B$ und $R_{PP}$ am Beispiel des Modellspektrums**

Das zur Beschreibung von Defekten und deren Auswirkungen auf das optische Verhalten entwickelte Modellspektrum (Kap. 4) wird im folgenden zur Analyse der Auswirkungen einer Filmbedeckung verwandt.

### **Beispiel: Ein transparenter Diamant-Film auf einem Substrat**

#### Annahmen:

Dielektrizitätskonstanten des Substrates: Modellspektrum  
(siehe Abb. A7, oben)

Dielektrizitätskonstanten des Diamant-Films:  $\epsilon_1 = 5.8$ ;  $\epsilon_2 = 0.01$

Filmdicken:  $0.5 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$  und  $2 \mu\text{m}$

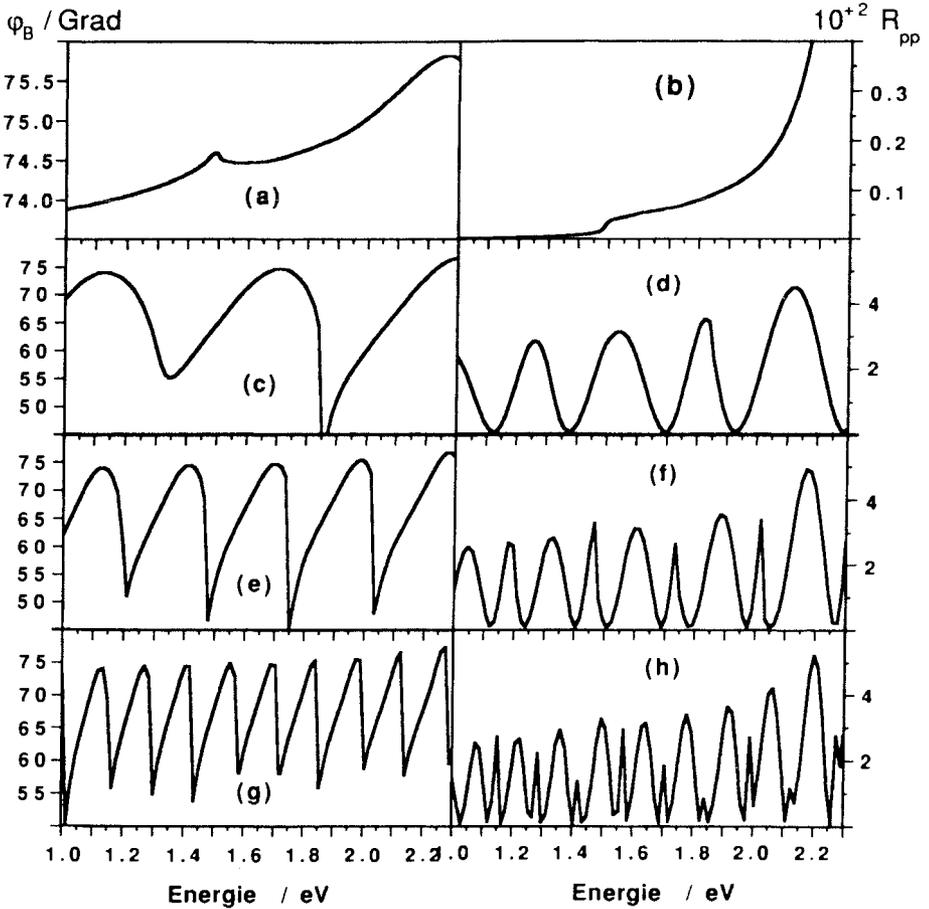


Abb. A7: Energetischer Verlauf des Brewsterwinkels und des Reflexionsvermögens für einen *transparenten* Film auf einem absorbierenden Substrat (Modellspektrum). (a) und (b): Keine Filmbedeckung; (c) und (d): Filmdicke = 0.5  $\mu\text{m}$ .; (e) und (f): Filmdicke = 1  $\mu\text{m}$ ; (g) und (h): Filmdicke = 2  $\mu\text{m}$ .

### A.4 Parameter der Lorentzoszillatoren zum Aufbau des Modellspektrums

$i$	$E_i$	$\Gamma_i$	$S_i$
1	1.50	0.03	0.10
2	1.52	0.03	0.05
3	1.54	0.04	0.06
4	1.56	0.06	0.08
5	1.58	0.09	0.10
6	1.60	0.10	0.11
7	1.62	0.12	0.12
8	1.64	0.14	0.12
9	1.66	0.16	0.13
10	1.68	0.18	0.13
11	1.70	0.20	0.13
12	1.72	0.22	0.14
13	1.74	0.23	0.14
14	1.76	0.24	0.15
15	1.78	0.25	0.15
16	1.80	0.26	0.15
17	1.82	0.27	0.15
18	1.84	0.28	0.16
19	1.86	0.29	0.16
20	1.88	0.20	0.16
21	1.90	0.31	0.17
22	1.92	0.32	0.17
23	1.94	0.33	0.18
24	1.96	0.34	0.18
25	1.98	0.35	0.20
26	2.00	0.36	0.25
27	2.10	0.37	0.30
28	2.20	0.38	0.35
29	2.30	0.39	0.40
30	2.40	0.40	50.45
31	2.50	0.40	1.00
32	2.60	0.40	2.00
33	2.70	0.40	3.00
34	2.80	0.50	4.00
35	2.90	0.50	5.00
36	3.00	0.50	5.00
37	3.10	0.50	5.00
38	3.20	0.50	5.00
39	3.40	0.80	20.00
40	3.60	0.80	20.00
41	3.80	0.80	20.00
42	4.00	0.80	20.00

Tab. A2: Parameter der verwendeten Lorentzoszillatoren zum Aufbau des Modellspektrums in Kap. 4

### Literaturverzeichnis

- [Abi87] B. Abid, J.R. Gong, H.G. Goslowsky und K.J. Bachmann, "*CuInS<sub>2y</sub>Se<sub>2-2y</sub> and CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>: Bulk Crystal Growth Conditions and Properties*", Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf. 19th (1987) 1305 - 1308.
- [Ahm89] S.A. Ahmed, M.A. Ali, K. Mitwally und M. El-Massry, "*Optical refractive and reflective properties of resonantly absorbing media*", J. Chem. Phys. **91** (1989) 3838 - 3845.
- [Air33] G.B. Airy, Phil. Mag. **2** (1833) 20.
- [All88] P. Allongue und H. Cachet, "*Steady State Photocapacitance Study of Semiconductor/Aqueous Electrolyte Junctions*", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **92** (1988) 566-572.
- [Arw85] H. Arwin und I. Lundström, "*A reflectance method for quantification of immunological reactions on surfaces*", Ana. Biochem. **145** (1985) 106.
- [Arw88] H. Arwin, S. Welin und I. Lundström, "*Reflectance method for immunoassay on solid surfaces*", Nonisotropic immunoassay, Edit by Ngo, That Tjien; Plenum: New York (1988) 313-330.
- [Asp83] D.E. Aspnes und A.A. Studna, "*Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 60 eV*", Phys. Rev. B **27** (1983) 985-1009.
- [Asp85] D.E. Aspnes, "*The accurate determination of optical properties by ellipsometry.*"; in: "Handbook of optical constants of solids", ed. E. D. Palik. 89-112. New York: Academic Press Inc., 1985.
- [Azz83] R.M.A. Azzam und T. F. Thonn, "*Pseudo-Brewster und second-Brewster angles of an absorbing substrate coated by transparent thin film*", Appl. Optics **22** (1983) 4155.
- [Azz86] R.M.A. Azzam, "*Relationship between the p und s Fresnel reflection coefficients of an interface independent of angle of incidence*", Opt. Soc. Am. A **8**(7) (1986) 928-929.
- [Azz87a] R.M.A. Azzam und N.M. Bashara "*Ellipsometry and polarized light*"; North-Holland Physics Publishing a division of Elsevier Science Publishers B.V. P.O. Box 103 1000 AC Amsterdam; paperback edition 1987.
- [Azz87b] R.M.A. Azzam, "*Angular sensitivity of Brewster-angle reflection polarizers: an analytical treatment*", Appl. Optics **26** (1987) 2847.
- [Aza89a] R.M.A. Azzam und E.E. Ugbo, "*Contours of constant pseudo-Brewster angle in the complex epsilon plane and analytical method for the determination of optical constants*", Applied Optics **28** (1989) 5222-5228.

- [Aza89b] R.M.A. Azzam, "Analytical determination of the complex dielectric function of an absorbing medium from two angles of incidence of minimum parallel reflectance", J. Opt. Soc. Am. A **6** (1989) 1213-1216.
- [Bal73] A. Balzarotti, P. Picozzi und S. Santucci, "New Method for determining the optical constants by the angular modulation of reflectance", Surface Science **37** (1973) 994 - 1001.
- [Bal78] M.M. Ballal und C. Mande, "X-ray spectroscopy study of some chalcopyrites", J.Phys. C: Solid State Phys.; **11** (1978) 837-849.
- [Bar85] R.T. Barradas, C. Rincon, J. Gonzalez und G.S. Perez, "Optical Properties and Defect Chemistry of p-CuInS<sub>2</sub>", J. Phys. Chem. Solids **45** (1984) 1185-1187.
- [Bas75] F. Bassani und G. Pastori Parravicini, "Elektronic States and Optical Transitions in Solids", in: "The Science of the Solid State" (Hrsg. R.A. Ballinger) **8**, Pergamon Press, Oxford, (1975).
- [Bel88] S. Belgacem, M. Dachraoui, J. Kessler und J. Vedel, "Preparation of CuInS<sub>2</sub> films by airless spaying", Thin solid films **167** (1988) 217.
- [Bec83] K.D. Becker, S. Wagher, Phys. Rev. B **27**, (1983) 5240.
- [Ben82] P. Bendt und A. Zunger, Phys. Rev. B **26**, (1982) 3114.
- [Bin80] J.J.M. Binsma, L.J. Giling und J. Bloem, "Phase Relations in the System Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>", J. Crys. Growth **50**, (1980) 429-436
- [Bin81a] J.J. M. Binsma, Dissertation, Katholieke Universiteit Nijmegen (1981)
- [Bin81b] J.J.M. Binsma, L.J. Giling und J. Bloem, Phys. Status Solidi A **63**, 595 (1981)
- [Bin82a] J.J.M. Binsma, L.J. Giling und J. Bloem, "Luminescence of CuInS<sub>2</sub>; I. The broad band emission and its dependence on the defect chemistry", Journal of Luminescence **27** (1982) 35 - 53.
- [Bin82b] J.J.M. Binsma, L.J. Giling und J. Bloem, "Luminescence of CuInS<sub>2</sub>; II. Exciton and near edge emission", Journal of Luminescence **27** (1982) 55 - 72.
- [Bin83] J.J.M. Binsma, "Defect chemistry of CuInS<sub>2</sub>, Investigated by electrical measurements and Mössbauer spectroscopy", J. Phys. Chem. Solids, **44**(3) (1983) 237-244.
- [Bob66] L.C. Bobb, H. Holloway, K.H. Maxwell und E. Zimmerman, "Oriented growth of semiconductors-II Homoepitaxy of GaAs", J. Phys. Chem. Solids, **27** (1966) 1679-1685.
- [Bod78] I.V. Bodnar, A.G. Karoza und G.F. Smirnova, "Infrared reflectivity spectra of CuGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> Solid Solutions", phys. stat. sol. (b). **86** (1978) K171-K174.

- [Böe90] K.W. Böer, "Optical Absorption at Lattice Defects" In "Survey of Semiconductor Physics: Electrons and other Particles in Bulk Semiconductors", New York: Van Nostrand Reinhold, (1990) 491.
- [Bor85] M. Born, "*Optik: Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*"; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg; New York, 1985; 3. Auflage.
- [Bre35] David Brewster, "*populäres Vollständiges Handbuch der Optik; [ a treatise on optics, dect]* "; ins Deutsche übersetzt von J. Hartmann Band 1, Quedlingburg und Leipzig: Basse (1835). Originalarbeit: D. Brewster, "*A treatise on new philosophical instruments*" 309, London (1813).
- [Bri75] P.M. Bridenbaugh und P. Migliorato, "*Junction electroluminescence in  $CuInS_2$* ", Appl. Phys. Lett. **26** (1975) 459 - 460.
- [Bri90] S.K. Brierley und D.S. Lehr, "*Correlation between the photo-reflectance impurity peak in semi-insulating GaAs and the bulk acceptor concentration*", J. Appl. Phys. **67** (1990) 3878 - 3880.
- [Bro81] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew, "*Taschenbuch der Mathematik*"; (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 1980), Ausgabe 19.
- [Brü88] M. Brüssler, H. Metzner, K.-D. Husemann und H.J. Lewerenz, Phys. Rev. B **38**(13) (1988) 9268.
- [Brü89] M. Brüssler, Dissertation Freie Universität Berlin (1989).
- [Bur82] H. Burkhard, H.W. Dinges und E. Kuphal, "*Optical properties of  $In_{1-x}Ga_xP_{1-y}As_y$ , InP, GaAs, and GaP determined by ellipsometry*", J. Appl. Phys. **53** (1982) 655-662.
- [Byl90] E.G. Bylander, C.W. Myles und Y.-T. Shen, "*Defect identification in semiconductor alloys using deep level composition dependence. II. Application to  $GaAs(1-x)P(x)$* ", J. Appl. Phys. **67** (1990) 7351 - 7358.
- [Cas75] H.C. Casey, D.D. Sell und K.W. Wecht, "*Concentration dependence of the absorption coefficient for n- and p-type GaAs between 1.3 and 1.6 eV*", J. Appl. Phys. **46** (1975) 250.
- [Cas76] H.C. Casey und F. Stern, "*Concentration-dependent absorption and spontaneous emission of heavily doped GaAs*", J. Appl. Phys. **47** (1976) 631-643.
- [Cha83] D.J. Chakrabarti und D.E. Laughlin, Bull. Alloy Phase Diagrams, **4**(3), (1983)254-271
- [Che76] J. R. Chelikowsky und M. L. Chohen, Phys. Rev. B **14** (1976) 566. CdTe Kap. 8
- [Cha91] T.S. Chao, C.L. Lee und T.F. Lei, "*Measurement of Ultrathin ( $<100\text{Å}$ ) Oxide Films by Multiple-Angle Incident Ellipsometry*", J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 1756-1761.

- [Col90] R.W. Collins, "Automatic rotating element ellipsometers: Calibrations, operation, and real-time applications", Rev. Sci. Instrum. **61** (1990) 2029-2062.
- [Dar84] T.E. Darcie und M.S. Wahlen, "Determination of optical constants using pseudo-Brewster angle and normal incidence reflectance measurements", Applied Optics **23** (1984) 1130-1131.
- [Die91] N. Dietz, M.L. Fearheiley und H.J. Lewerenz; "CuInS<sub>2</sub> grown under elevated pressures; Part 2: Optical defect characterization", International Conference on advanced Materials, May 27-31, 1991; Strasbourg, France.
- [Dis86] B. Dischler, F. Fuchs und U. Kaufmann, "Photoresponse of the EL2 absorption in undoped semi-insulating GaAs", Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 1282 - 1284.
- [Dis88] B. Dischler und U. Kaufmann, "Photo response of the EL2 absorption band and of the As(+)(Ga) ESR signal in GaAs", Revue Phys. Appl. **23** (1988) 779 - 791.
- [Dir75] A.I. Dirochka, G.S. Ivanova, L.N. Kurbatov, E.V. Sinitsyn, F.F. Kharakhorin und E.N. Kholina, Sov. Phys. Semicond. **9** (1975) 742.
- [Dow72] J.D. Dow und D. Redfield, "Toward a Unified theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges", Phys. Rev. B **5** (1972) 594 - 610.
- [Eav82] L. Eaves, A.W. Smith, M.S. Skonick und B. Cockayne, J. Appl. Phys. **53** (1982) 4955.
- [Els82] M. Elshazly-Zaghloul und R.M.A. Azzam, "Brewster and pseudo-Brewster angles of uniaxial crystal surfaces and their use for determination of optical properties", J. Opt. Soc. Am. **72** (1982) 657-661.
- [Fea83] M.L. Fearheiley und K.J. Bachmann, Proc. of the Symp. on Materials and New Processing Technologies for Photovoltaics, Vol. **11** (1983) 469.
- [Fea90] M.L. Fearheiley, N. Dietz, R. Scheer und H.J. Lewerenz; "Phase Relations in the Cu-In-S System and evidence for a new metastable lamellar phase"; in Proceedings of the Symposium of the State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors, (in Druck); Seattle 1990
- [Fea91a] M.L. Fearheiley, N. Dietz, M. Birkholz und C. Höpfner; "Phase Relations in the System In - CuInS<sub>2</sub>", Journal of Electronic Materials; **20**(2) (1991) 175.
- [Fea91b] M.L. Fearheiley, N. Dietz, R. Scheer, M. Kanis, S. Fiechter, M. Brüßler, C. Dzionk, H. Metzner, H. Migge und H.J. Lewerenz; "The development of CuInS<sub>2</sub> single crystals and thin films for photovoltaic applications"; 10th European Solar Energy Conference and Exhibition, 8-12 April 1991, Lisbon, Portugal, in press.

- [Fea91c] M.L. Fearheiley, N. Dietz und H.J. Lewerenz; " *Phase relation in the Cu-In-S System and the growth of CuInS<sub>2</sub> single crystals* "; Journal of Electrochemical Society, submitted (1991).
- [Fea91d] M.L. Fearheiley, N. Dietz, S. Schroetter und H.J. Lewerenz; " *CuInS<sub>2</sub> grown under elevated pressures; Part 1: Structural and defect characterization* ", International Conference on advanced Materials, May 27-31, 1991; Strasbourg, France.
- [Fle89] G.J. Fleming, M.L. Fearheiley und H.J. Lewerenz; " *Flux Growth of CuInS<sub>2</sub> from Cu<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub> Melts* ", J. Electrochem. Soc. 136, (1989) 1506.
- [Fou90] D. Fournier und A.C. Boccara, " *Thermal Wave Probing of the Optical Electronic and Thermal Properties* ", Materials Science and Engineering **B5** (1990) 83 - 88.
- [Fuc89] D. Fuchs, Dissertation, "Spektroskopische Ellipsometrie im Vakuum-Ultraviolett-Spektralbereich." Technische Universität Berlin, (1989).
- [Gal90] M. Gal und C. Shwe, " *Novel contactless electroreflectance spectroscopy of semiconductors* ", Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 545-547.
- [Gar88] J.W. Garland, H. Abad, M. Viccraro und P.M. Raccah, " *Line shape of the optical dielectric function* ", Appl. Phys. Letter **52** (1988) 1176 - 1178.
- [Gas81] N.M. Gasanly, B.M. Dzhavadov, A.S. Ragimov, T.I. Tagirov und R.E. Guseinov, " *Long Wave optical phonons in In<sub>6</sub>S<sub>7</sub> Layer Crystals* ", phys. stat. sol. (b) **106** (1981) K47-K51.
- [Gas90] N.M. Gasanly, S.A. El-Hakim, L.G. Gasanova und A.Z. Magomedov, " *Lattice Vibrations in CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> Crystals* ", phys. stat. sol. (b) **158** (1990) K1-K4.
- [Geo83] A.N. Georgobiani, A.V. Mikulenok, V.N. Ravich, I.G. Stoyanova und I.M. Tiginyanu, Sov. Phys. Semicond. **17** (1983) 1391.
- [Gob80] H. Gobrecht. "Lichtabsorption und Dispersion.", in: Bergmann Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 4 Teil 1, Berlin-New York: Walter de Gruyter, (1980) 476-542.
- [Göd85] T. Gödecke und K. Schubert, " *On the Phase Diagram InS* ", Z. Metallkde., 76(5), (1985) 358-364
- [Gos85] H. Goslowsky, Dissertation, " *Oberflächenmodifikation und Materialoptimierung von CuInS<sub>2</sub> für die Solarenergieumwandlung* ." Technische Universität Berlin, (1985).
- [Gos86a] H. Goslowsky, S. Fiechter, R. Könenkamp und H.J. Lewerenz, " *Chemical vapour transport of CuInS<sub>2</sub>: correlation of growth* ", Sol. Energy Mater. **13** (1986) 221.
- [Gos86b] H. Goslowsky, K.D. Husemann, J. Luck, W. Szacki und H.J. Lewerenz, Mat. Lett. **4** (1986) 198.

- [Gri79] S.P. Grindle, C.W. Smith und S.D. Mittleman, "Preparation and properties of  $\text{CuInS}_2$  thin films produced by exposing rf-sputtered Cu-In films to an  $\text{H}_2\text{S}$  atmosphere", Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 24-6.
- [Haa82] R. Haak, C. Ogden und D. Tench, "Electrochemical Photocapacitance Spectroscopy: A new Method for Characterization of Deep Levels in Semiconductors", J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 891-893.
- [Haa84] R. Haak und D. Tench, "Electrochemical Photocapacitance Spectroscopy Method for Characterization of Deep Levels and Interface States in Semiconductor Materials", J. Electrochem. Soc. **131** (1984) 275-283.
- [Han53] H.Hahn, G.Frank, A. D. Meyer, und G. Storger, Z. Anorg. Chem. **271** (1973) 153.
- [Har71] N.J. Harrick, Appl. Optics, **10** (1971) 2344.
- [Har84] Harbeke, Madelung und Rössler in: Landolt-Börnstein; Vol 17 Semiconductors; Subvol. a: "Physics of Group IV-Elements and III-V-Compounds", Berlin \* Heidelberg \* New York \* Tokyo: Springer-Verlag, (1984).
- [Hen80] C.H. Henry, "Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells", J. Appl. Phys. **51** (1980) 4494-4500.
- [Hol67] H.B. Holl, "Specular Reflexion and Characteristics of Reflected Light", J. Opt. Soc. Am. **57** (1967) 683.
- [Hsu84] H.J. Hsu, M.H. Yang, R.S. Tang, T.M. Hsu und H.L. Hwang, "A novel method to grow large  $\text{CuInS}_2$  single crystals", J. Crystal Growth **70** (1984) 427 - 432.
- [Hsu90] T.M. Hsu, J.S. Lee und H.L. Hwang, "Photorefectance of sulfur-annealed copper indium disulfide", J. Appl. Phys. **68** (1990) 283.
- [Hua90] H.C. Huang, S. Yee und M. Soma, "The carrier effects on the change of refractive index for n-type GaAs at  $\lambda = 1.06, 1.3, \text{ and } 1.55 \mu\text{m}$ ", J. Appl. Phys. **67**(3) (1990) 1497 - 1503.
- [Hum61] S.P.F.b.t.l. Humphreys-Owen, "Comparison of Reflection Methods of Measuring Optical Constants without Polimetric Analysis, and Proposal for New Methods based on the Brewster Angle", Proc. Phys. Soc. LXXXVII,5 **77** (1961) 949-957.
- [Hun85] W.R. Hunter. "Measurement of Optical Constants in the Vacuum Ultraviolet Spectral Region.", in: "Handbook of optical constants of solids", ed. E. D. Palik, New York: Academic Press Inc., (1985) 69-88.
- [Hus91] K.-D. Husemann, Dissertation, "Phasenbildung in Cu-In-S System: Identifizierung elektronische Defekte von  $\text{CuInS}_2$  und In-situ Charakterisierung am Elektrolyt Kontakt", Technische Universität Berlin (1991).

- [Hwa78] H.L. Hwang, C.Y. Sun, C.Y. Leu, C.L. Cheng und C.C. Tu, "Growth of  $CuInS_2$  and its characterization", Rev. Physique Appl. **13** (1978) 745.
- [Hwa80a] H.-I. Hwang, C.-Y. Leu, L.-M. Liu und B.-H. Tseng, "Vapor Growth of  $CuInS_2$  single Crystals and Its Thermodynamic Considerations", **19** (1980) 81-84.
- [Hwa80b] H.L. Hwang, C.L. Cheng, L.M. Liu, Y.C. Liu und C.Y. Sun, "Growth and Properties of Sputter-Deposited  $CuInS_2$  Thin Films", Thin Solid Films **67** (1980) 83-93.
- [Hwa80c] H.L. Hwang, C.C. Tu, J.S. Maa und C.Y. Sun, "On the Preparation of  $CuInS_2$  Thin Films by Flash Evaporation", Solar Energy Mat. **2** (1980) 433-446.
- [Hwa80d] H.L. Hwang, B.H. Tseng, C.Y. Sun und J.J. Loferski, "Growth and properties of  $CuInS_2$  epitaxial layers obtained by chemical vapour transport", Solar Energy Materials **4** (1980) 67 - 79.
- [Hwa81a] H.L. Hwang, W.L. Lim, H.J. Chung und C.Y. Sun, Electronics Letters **17(6)** (1981) 245.
- [Hwa81b] H.L. Hwang, C.Y. Sun, C.S. Fung, S.D. Chung, C.H. Cheng, M.H. Yang, H.H. Lin und H. Tuwan-Mu, J. Crystal Growth **55** (1981) 116.
- [Hwa82] H.L. Hwang, L.M. Liu, M.H. Yang, J.S. Cheng, J.R. Chen und C.Y. Sun, "Determination of trace elements in  $CuInS_2$ ", Solar Energy Materials **7** (1982) 434.
- [Jaf83] J.E. Jaffe und A. Zunger, "Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors  $CuAlS_2$ ,  $CuGaS_2$ ,  $CuInS_2$ ,  $CuAlSe_2$ ,  $CuGaSe_2$ , and  $CuInSe_2$ ", Solar Energy Research Institute **28** (1983) 5822 - 5847.
- [JCP89] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore (1989).
- [Jos81] N.V. Joshi, "Effects of Fe Impurity in Vibrational Modes of  $CuInS_2$ ", Jap. J. Appl. Phys. **20** (1981) 733 - 736.
- [Jun91] C. Jung, T. Bitzer, N. Dietz, H.E. Gumlich und H.U. Middelmann, "Reflectance spectroscopy studies of the dielectric function of  $CdTe$ ", eingereicht in Phys. Rev. B (1991).
- [Kam87] N. Kamoun, S. Belgacem, M. Dachraoui und R. Bennaceur, "Cellules solaires  $CdS/CuInS_2$ , préparées par pulvérisation chimique sans air", Revue Phys. Appl. **22** (1987) 991 - 998.
- [Kam88] M. Kaminska, "Optical properties of  $EL_2$ ", Revue Phys. Appl. **23** (1988) 793 - 802.
- [Kaz75] L.L. Kazmerski, M.S. Ayyagari und G.A. Sanborn, " $CuInS_2$  thin films: Preparation and properties", J. Appl. Phys. **46(11)** (1975) 4865-4869.

- [Kaz76] L.L. Kazmerski, F.R. White und G.K. Morgan, "Thin film  $CuInSe_2/CdS$  heterojunction solar cells", Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 268.
- [Kaz77] L.L. Kazmerski und G.A. Sanborn, "CuInS<sub>2</sub> thin-film homojunction solar cells", J. Appl. Phys. **48** (1977) 3178.
- [Keß63] F.R. Keßler. "Die optischen Konstanten von Halbleitern. " in: " Festkörperprobleme ", ed. F. Sauter. II. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn (1963).
- [Kit785] S. Kitamura, S. Endo und T. Irie, "Semiconducting properties of  $CuIn_5S_8$  single crystals 1. Electrical properties ", Phys. Chem. Solids **46** (1985) 881 - 885.
- [Kos75a] W.H. Koschel und M. Bettini, " Zone-Centered Phonons in  $A^I B^{III} S_2$  Chalcopyrites ", phys. stat. sol. (b) **72** (1975) 729-737.
- [Kos75b] W.H. Koschel, F. Sorger und J. Baars, " Optical Phonons in I-III-VI<sub>2</sub> Compounds ", J. Phys. **C3** (1975) 177-181.
- [Kra29] H. A. Kramers, Phys. Z. **30** (1929) 522.
- [Kro26] R. de Kronig, J. Opt. Soc. Amer. **12** (1926) 547.
- [Kro74] F.A. Kroger, " The Chemistry of Imperfect Crystals ", 2nd edn. Vol. 2, North-Holland, Amsterdam (1974).
- [Kun89] H. Kunzmann, "Festkörperspektroskopie, Eine Einführung", Berlin, Springer-Verlag, (1989).
- [Lah81] N. Lahlou und G. Masse, " Donor-acceptor pair transitions in  $CuInS_2$  ", J. Appl. Phys. **52**(2) (1981) 978-981.
- [Lan74] D.V. Lang, "Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors ", J. Appl. Phys. **45** (1974) 3023 - 3032.
- [Lan85a] P. Lange, H. Neff, M. Fearheiley und K.J. Bachmann, " Photoluminescence and photoconductivity of  $CuInSe_2$  ", Phys. Rev. B **31**(6) (1985) 4074-4076.
- [Lan85b] P. Lange, H. Neff, M. Fearheiley und K.J. Bachmann, " Photoluminescence Studies of  $CuInS_2$  -  $CuInSe_2$  Alloy Crystals ", J. Electron. Mater. **14** (6) (1985) 667-676.
- [Lau85] P. Lautenschlager, S. Logothetidis, L. Vinna und M. Cardona, "Ellipsometric studies of the dielectric function of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  alloys ", Phys. Rev. B **32** (1985) 3811-3818.
- [Lau87] P. Lautenschlager, M. Garriga und M. Cardona, "Temperature dependence of the interband critical-point parameters of  $InP$  ", Phys. Rev. B **36** (1987) 4813-4820.
- [Leh61] G. Lehmpfuhl. "Elektronenbeugung.", Ulmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 565-573. 3 ed., Vol. II / I. München-Berlin: Urban & Schwarzenberg, 1961.

- [Lew86a] H.J. Lewerenz, H. Goslowsky, K.-D. Husemann und S. Fiechter, "Efficient solar energy conversion with  $CuInS_2$ ", nature **321** (1986) 687.
- [Lew86b] H.J. Lewerenz, K.-D. Husemann, M. Kunst, H. Goslowsky, S. Fiechter und H. Neff, "Electronic defects in heterogeneous  $CuInS_2$ ", J. Mater. Science **21** (1986) 4419-4423.
- [Lew91a] H.J. Lewerenz und N. Dietz, "Brewster Angle Spectroscopy: A New Method for Characterization of Defect Levels in Semiconductors", Appl. Phys. Lett. **59**(12) (1991).
- [Lew91b] H.J. Lewerenz und N. Dietz; "Reflectometer für spektroskopische Untersuchungen"; Patentanmeldung; Akt.-z.: P 41 11 561.9, (1991).
- [Lin86] J.L. Lin, J.T. Lue, M.H. Yang und H.L. Hwang, J. Appl. Phys. **59** (1986) 378.
- [Lof56] J.J. Loferski, "Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion", **27** (1956) 777-784.
- [Lof63] J.J. Loferski, IEEE **51** (1963) 677.
- [Loo75] D.C. Look und J.C. Manthuruthil, "Electron and Hole Conductivity in  $CuInS_2$ ", J. Phys. Chem. Solids **37** (1976) 173-180.
- [Lut71] H.D. Lutz und H. Haeuseler, "Gitterschwingungsspektren. VII.", Z. Naturforsch. **26a** (1971) 323-325.
- [Luc89] J. Luck, A. Hartmann, S. Fiechter, Fresenius Z. Anal. Chem. **334** (1989) 441.
- [Lyn85] D.W. Lynch, "Interband Absorption - Mechanisms and Interpretation", in: "Handbook of optical Constants of Solids" (ed. E.D. Palik), p. 189, Academic Press Inc., (1985).
- [Mak88] T.L. Makarova, G.A. Medvedkin, Y.V. Rud' und M.A. Tairov, "Reflection and ellipsometry of the real surface of  $CuInS_2$  crystals", Sov. Phys. Tech. Phys. **33** (1988) 975-976.
- [Man89a] M.O. Manasreh, W.C. Mitchel und D.W. Fischer, "Observation of the second energy level of the EL2 defect in GaAs by the infrared absorption technique", Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 864-866.
- [Man89b] M.O. Manasreh, D.W. Fischer und W.C. Mitchel, "The EL2 Defect in GaAs: Some Recent Developments", Phys. Stat. Sol. **154** (1989)
- [Mar64] D.T.F. Marple, "Refractive Index of GaAs", J. Appl. Phys. **35** (1964) 1241-1242.
- [Mar79] G.M. Martin, M.L. Verheijke, J.A.J. Jansen und G. Poiblaud, "Measurement of the chromium concentration in semi-insulating GaAs using optical absorption", J. Appl. Phys. **50** (1979) 467.
- [Mas81] G. Masse, N. Lahlou und C. Butti, "Luminescence and lattice defects in  $CuInS_2$ ", J. Phys. Chem. Solids, **42** (1981) 449-454.

- [Max73] J. C. Maxwell, "*Electricity and Magnetism*", Oxford (1873).
- [Med89] G.A. Medvedkin, Y.V. Rud and M.A. Tairov, "*Edge optical absorption in  $CuInS_2$* ", Opt. Spectrosc. **66** (1988) 92-98.
- [Men83] S. Menezes, H.J. Lewerenz and K.J. Bachmann, "*Efficient and stable solar cell by interfacial film formation*", **305** (1983)
- [Mer80] I. Mering, E. Mrosan, U. Fleck and H. Wonn, "*Calculation of Fermi surface orbit integrals using a tetrahedron method: I. Orientation dependence of cyclotron masses in Cu and Au*", J. Phys. F: Metal Phys. **10** (1980) 407-415.
- [Met91] H. Metzner, M. Brüssler, K.-D. Husemann und H.J. Lewerenz, in Vorbereitung, (1991).
- [Mey84] B.K. Meyer, J.-M. Spaeth und M. Scheffler, "*Optical Properties of As-Antisite and EL2 Defects in GaAs*", Phys. Rev. Letters **52** (1984)
- [Mey88] B.K. Meyer, "*Electron nuclear double resonance (ENDOR) spectroscopy of the EL2 defect in GaAs*", Revue Phys. Appl. **23** (1988) 809 - 816.
- [Mig91] H. Migge, "*Thermochemistry in the system Cu-In-S at 298K*", J. Mater. Res. **6**(11) (1991).
- [Mil54] P.H. Miller und J.R. Johnson, "*Complex Index of Refraction of Semiconducting Surfaces*", Physica **XX**(11) (1954) 1026-1028.
- [Mit77a] S.D. Mittleman und R. Singh, "*Electrical properties of cadmium and zinc doped  $CuInS_2$* ", Solid State Commun. **22** (1977) 659.
- [Mit77b] S.D. Mittleman, J.J. Loferski und A. Wold, "*Some effects of heat treatment und electron irradiation on the cathodoluminescence spectra of  $CuInS_2$* ", J. Appl. Phys. **48** (1977) 3878.
- [Mit81] S.D. Mittleman und R. Singh, Solid State Commun. **22** (1981) 659
- [Mit85] S.S. Mitra, "*Optical Properties of Nonmetallic Solids for Photon Energies below the Fundamental Band Gap*", in: "Handbook of optical Constants of Solids" (ed. E.D. Palik), p. 213, Academic Press Inc., (1985).
- [Mit88a] K.W. Mitchell, G.A. Pollock und A.V. Mason, "*7.3% efficient  $CuInS_2$  solar cell*", Proceedings of the 20th IEEE Photovoltaics Specialist Conf., Las Vegas (1988) 1542.
- [Mit88b] K.W. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer und D. Pier, "*Single and Tandem junction  $CuInSe_2$  cells and module technology*", Proceedings of the 20th IEEE Photovoltaics Specialist Conf., Las Vegas (1988) 1384-1389.
- [Miy73] T. Miya chi, N. Yamamoto, Y. Hamakawa und T. Nishino, Japan J. Appl. Phys. **12** (1973) 606.
- [Mor79] S. Mora, N. Romeo und L. Tarricone, "*Minority Carriers Lifetime in  $CuInS_2$  by Photoelectromagnetic Effect*", Solid State Comm. **29** (1979) 155.

- [Neu84] H. Neumann, W. Kissinger, H. Sobotta, V. Riede, R.D. Tomlinson und N. Avegerinos, " *Infrared Study of the Lattice Vibrations in  $\text{CuInS}_2$*  ", Czech. J. Phys. **B34** (1984) 69.
- [Pad86] G.K. Padam und S.U.M. Rao, " *Preparation and characterisation of chemically deposited  $\text{CuInS}_2$  thin films* ", Solar Energy Materials **13** (1986) 297.
- [Pad88] G.K. Padam, G.L. Malhotra und S.U.M. Rao, " *Electron Microscopy and Optical Studies of Chemically Deposited  $\text{CuInS}_2$  Thin Films* ", phys. stat. sol. (a) **109** (1988) K45-K49.
- [Poh67] R. W. Pohl, " *Optik und Atomphysik* ", Springer-Verlag 1967, 12. Auflage.
- [Pot64] R.F. Potter, " *Analytical Determination of Optical Constants Based on the Polarized Reflectance at a Dielectric-Conductor Interface* ", J. Opt. Soc. Am **54**(7) (1964) 904-906.
- [Pot65] R.F. Potter, " *Reflectometer for Determining Optical Constants* ", Appl. Opt. **4** (1965) 53-57.
- [Pot66] R.F. Potter, " *Optical Constants of Germanium in Spectral Region from 0.5 eV to 3.0 eV* ", Physical Review **150** (1966) 562 - 566.
- [Pot68] R.F. Potter, " *Polarized Light Reflectometer (Patent: US-PS 3402 631)* ", (1968).
- [Pot82] R.F. Potter, " *Angle of incidence reflectance spectroscopy (AIRS)- a tool for studying optical properties of solids and liquids* ", Optical Engineering **21** (1982) 56-59.
- [Pot85] R.F. Potter, " *Basic Parameters for Measuring Optical Properties.* ", in: " *Handbook of Optical Constants of Solids* ", ed. E. D. Palik, Washington D. C.: Academic Press, Inc., (1985) 11-35.
- [Sad89] A. Sadao, " *Optical dispersion relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  and  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$*  ", J. Appl. Phys. **66**(12) (1989) 6030-6040.
- [Sam86] A.N.Y. Samaan, S.M. Wasim, A.E. Hill, D.G. Armour und R.D. Tomlinson, " *Preparation and Properties of  $\text{CuInS}_2$  Tin Films Deposited by RF Sputtering* ", Phys. stat. sol. (a) **96** (1986) 317-24.
- [San87] M. Sander, H.-J. Lewerenz, W. Jaegermann und D. SchmeiBer, " *Simulation of electrochemical interface properties: UHV-investigation on  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuInS}_2$*  ", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91** (1987) 416.
- [San91] M. Sander, W. Jaegermann und H.J. Lewerenz, Phys. Rev. B (1991) in press.
- [San91] K. Sato, M. Isawa, N. Takahashi und H. Tsunoda, " *Optical absorption spectra in  $\text{CuInS}_2$  doped with Fe, Mn and Cr* ", Jap. J. Appl. Phys. **27** (1988) 1359.

- [Sch90] A. Schary und C.A. Lee, "*Deep level transient spectroscopy analysis of spatially dependent doping profiles*", J. Appl. Phys. **67** (1990) 200 - 216.
- [Sch54] H. Schmitdt, "*Lichtabsorption in klassischer und quantentheoretischer Beschreibung*", Zeitschrift für Physik **139** (1954) 433-439.
- [Sch69] D. Schultze, "*Differentialthermoanalyse*", Verlag Chemie, Weinheim, (1969).
- [Sch74a] J.R. Schneider, "*A  $\gamma$ -ray Diffractometer: A Tool for Investigating Mosaic Structure*", J. Appl. Cryst., **7** (1974) 541.
- [Sch74b] J.R. Schneider, "*Interpretation of Rocking Curves Measured by  $\gamma$ -ray Diffractometry*", J. Appl. Cryst., **7** (1974) 547.
- [Sch83] J. Schneider, "*ESR of defects in III-V compounds*", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **14** (1983) 225 - 235.
- [Sha75a] J. H. Shay, S. Wagner und H. M. Kasper, Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 89.
- [Sha75b] J.L. Shay, J.H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications", Pergamon Press, New York (1975).
- [Sieme] SIEMENS. Bedienungsanleitung Röntgengenerator KRISTALLO-FLEX 710/710H.
- [Som67] A. Sommerfeld und H. Bethe, "*Elektronentheorie der Metalle*", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1967).
- [Sti88] D. Stievenard und H.J.v. Bardeleben, "*On the atomic configuration of EL2*", Revue Phys. Appl. **23** (1988) 803 - 807.
- [Sub89] P.R. Subramanian und D.E. Laughlin, "*The Cu-In System*", Bull. Alloy Phase Diagrams, **10**(5), (1989) 554-568.
- [Sun78] L.Y. Sun, L.L. Kazmerski, A.H. Clark, P.J. Ireland und D.W. Morton, "*Absorption coefficient measurements for vacuum-deposited Cu-ternary thin films*", J. Vac. Sci. Technol. **15** (1978) 265-8.
- [Sun80] C.Y. Sun, H.L. Hwang, C.Y. Leu, L.M. Liu und B.H. Tseng, "*Vapor Growth of  $CuInS_2$  single crystals and its thermodynamic considerations*", Japan J. Appl. Phys. **19** (1980) 81-84.
- [Syr89] N.N. Syrbu, S.B. Khachaturova, I.V. Bodnar und N.D. Rabotinskii, "*Optical Properties of  $CuInS_2$* ", Opt. Spectrosk.(USSR) **66** (1989) 1187-1189.
- [Ram85] P.R. Ram, R. Thanggaraj, A.K. Sharma und O.P. Agnihotri, Solar Cells **14** (1985) 123.
- [Rao83] E.V. Rao, A. Sibille und N. Duhamel, Physica **116B** (1983) 449.
- [Rös87] Rössler in: Landolt-Börnstein; New Series III Vol 22 Semiconductors; Subvol. a; Ergänzungsband zu Vol III / 17, Berlin \* Heidelberg \* New York \* Tokyo: Springer-Verlag, (1987).
- [Tak82] H. Takenoshita und T. Nakau, Jap. J. Appl. Phys **21** (1982) 18.

- [Tak83] K. Takarabe, K. Wakamura und T. Ogawa, " *Infrared reflectivity and crystal structure of InS* ", J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 686-693.
- [Tak84] H. Takenoshita und T. Nakau, " *LPE Growth of CuGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2</sub> on ZnSe Substrate Using a Mixture of CuGaS<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub> as a Solute* ", Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) 389 - 396.
- [Tel72] B. Tell, J.L. Shay und H.M. Kasper; " *Room Temperature Electrical Properties of Ten I-III-VI<sub>2</sub> Semiconductors* ", J.Appl.Phys. **43** (1972) 2469.
- [Tel79] B. Tell und F.A. Thiel; " *Photovoltaic properties of p-n junctions in CuInS<sub>2</sub>* ", J.Appl.Phys. **50** (1979) 5045.
- [Tem81] H. Temkin, B.V. Dutt und W.A. Bonner; Appl. Phys. Lett. **38** (1981) 431.
- [Thi82] F.A. Thiel, " *The Phase Reactions in Cu, In, S System and the Growth of CuInS<sub>2</sub> Crystals from the melt* ", J. Electrochem. Soc., **129**(7), (1982)1570-1571.
- [Uen87] H.Y. Ueng und H.L. Hwang, " *Defect identification in undoped and phosphorus-doped CuInS<sub>2</sub> based on derivation from ideal chemical formula* ", J. Appl. Phys., **62**(2) (1987) 434-439.
- [Uen89] H.Y. Ueng und H.L. Hwang, " *The defect structure of CuInS<sub>2</sub>. part I: Intrinsic defects* ", J. Phys. Chem. Solids, **50**(12) (1989) 1297-1305.
- [Uen90a] H.Y. Ueng und H.L. Hwang, " *The defect structure of CuInS<sub>2</sub>. part II: Thermal annealing defects* ", J. Phys. Chem. Solids, **51**(1) (1990) 1-10.
- [Uen90b] H.Y. Ueng und H.L. Hwang, " *The defect structure of CuInS<sub>2</sub>. part III: Extrinsic impurities* ", J. Phys. Chem. Solids, **51**(1) (1990) 11.
- [Urb53] F. Urbach, Phys. Rev. **72** (1953) 1324. (siehe auch [Dow72])
- [Ver68] H.V. Verleur, " *Determination of Optical Constants from Reflectance or Transmittance Measurements on Bulk Crystals or Thin Films* ", J. Opt. Soc. Am. A **58**, (1968) 1356.
- [Ver79] A.W. Verheijen, L.J. Giling und J. Bloem, Mater. Res. Bull. **14** (1979) 237.
- [Vin87] E.A. Vinogradov, N.M. Gasanly, L.G. Gasanova, A.Z. Magomedov und V.I. Tagirov, " *Infrared reflectivity spectra of Cu<sub>3</sub>In<sub>5</sub>S<sub>8</sub> layer single crystals* ", phys. stat. sol. (b) **144** (1987) K73-K76.
- [Wel84] S. Welin, H. Elwing, H. Arwin und I. Lunnström, " *Reflectometry in Kinetic studies of immunological and enzymatic reactions on solid surfaces* ", Analytica Chimica Acta **163** (1984) 263-267.
- [Wil68] F. Williams, " *Donor-Acceptor Pairs in Semiconductors* ", Phys. stat. sol. **25** (1968) 493-512.

- [Wu 89] Y.L. Wu, H.Y. Lin, C.Y. Sun, M.H. Yang und H.L.Hwang, "*On the growth of  $\text{CuInS}_2$  thin films by three-source evaporation*", Thin solid films **168** (1989) 113.
- [Yam90] N. Yamamoto, J. Ogihara und H. Horinaka, "*Elektrical and Optical Properties of  $\text{CuInS}_2$  Grown by the Sintering Method*", Jap. J. Appl. Phys. **29** (1990) 650-651.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Hahn-Meitner-Institut GmbH Berlin in der Arbeitsgruppe von Herrn Priv.-Doz. Dr. H.J. Lewerenz angefertigt. Sie hätte ohne die Hilfe einer Vielzahl von Menschen nicht durchgeführt werden können. Ich möchte allen für ihre Unterstützung herzlich danken. Namentlich können hier nur einige wenige erwähnt werden.

Ich danke Herrn Priv.-Doz. Dr. H.J. Lewerenz für die kontinuierliche Förderung dieser Arbeit und die zahlreichen Diskussionen. Insbesondere sind die zahlreichen Anregungen hervorzuheben, die zur Entwicklung der Brewster-Winkel-Spektroskopie führten.

Hervorheben möchte ich die gute Zusammenarbeit mit Herrn Dr. M. Fearheiley bei der Herstellung und Charakterisierung von  $\text{CuInS}_2$ . Ich danke ihm für seine zahlreichen Hinweise, die mir eine schnelle Einarbeitung in das Gebiet der Kristallzüchtung ermöglichten. Für die Bereitstellung der experimentellen Möglichkeiten sei hier besonders Herrn Dr. S. Fiechter gedankt.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Th. Bitzer für seine Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit sowie bei deren letzten Schliiff. Gemeinsames Kaffeetrinken führte manchenmal zur Lösung experimenteller Probleme.

Die Hochdruck-Bridgman-Züchtungen wurden im Materiallabor der Technischen Universität Berlin von Herrn H.-J. Broschat und Dr. U. Pohl durchgeführt, für deren Hilfsbereitschaft ich mich bedanken möchte. Auch explodierende Quarzampullen konnten die fruchtbare Zusammenarbeit nicht erschüttern.

Für die Unterstützung bei der Herstellung und Charakterisierung von  $\text{CuInS}_2$ -Kristallen danke ich allen Mitarbeitern des Materiallabors am HMI sehr herzlich. Namentlich möchte ich Herrn Dr. M. Birkholz, Herrn C. Höpfner und Herrn Distner hervorheben. Für die Durchführung zahlreicher EDX-Untersuchung bedanke ich mich bei Herrn Dr. H. Jungblut, Herrn R. Scheer und Herrn Dr. Hermoneit. Frau Dr. S. Schrötter führte die infrarotspektroskopischen Untersuchungen durch und gab mir wertvolle Anregungen zur Interpretation der Ergebnisse. Die RHEED-Untersuchungen wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. G. Lehmpfuhl am Fritz-Haber-Institut durchgeführt.

Für die Durchführung von Photolumineszenzuntersuchungen und für zahlreiche Diskussionen und Anregungen möchte ich mich herzlich bei Herrn H. Hoffmann von der Arbeitsgruppe von Prof. H.-E. Gumlich an der Technischen Universität Berlin bedanken. Weitere Photolumineszenzuntersuchungen wurden von Herrn Dr. S. Gramlich und R. Staske am Zentralinstitut für Elektronenmikroskopie durchgeführt.

Für die Entwicklung von Vorverstärkern und die Optimierung der Meßelektronik möchte ich Herrn M. Wilhelm und Herrn Th. Friese danken.

Bei den Mitarbeitern des Bereichs Konstruktion und Werkstatt, die stets alle meine Sonderwünsche präzise erledigten, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

## Lebenslauf

- Name:** Nikolaus Ludwig Alois Dietz,  
geb. am 17.08.1958 in Oed / Friedenfels
- Eltern:** Josef Dietz und Marianne Dietz, geb. Becher
- 1964 - 1973** Grund- und Hauptschule in Friedenfels und Wiesau
- 1973 - 1976** Ausbildung und Tätigkeit als Chemiefacharbeiter bei BASF AG in Ludwigshafen/Rhein
- 1976 - 1979** Berufsaufbauschule und Technische Oberstufe an der Carl-Benz-Schule in Mannheim
- WS 1979** Immatrikulation an der Technischen Universität Berlin
- SS 1981** Vordiplom Physik
- SS 1983** Vordiplom Informatik
- 1983 - 1988** Hauptstudium Physik und Informatik
- 1985 - 1988** Tätigkeit als Tutor am Institut für Festkörperphysik:  
"Einführung in die Physik für Ingenieure"
- Aug. 1988** Abschluß: Diplom-Physiker  
Diplomarbeit: " Temperaturabhängige reflexions-  
spektroskopische Untersuchungen  
an  $Cd_xZn_yMn_zTe$  im Energiebereich  
von 1 bis 25 eV "
- seit Okt. 1988** Doktorand am Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH  
im Bereich Photochemische Energieumwandlung