

**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

Promotionsausschuß:

Vorsitzender : Professor Dr. H. Bucka

Berichter : Professor Dr. H.-E. Gumlich
Priv. Doz. Dr. H. J. Lewerenz

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dez. 1991

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 φ_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 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 ϵ_1 und ϵ_2 durch die Messung von φ_B bzw. $R_p|\varphi_B$ weitgehend unabhängig voneinander - aber simultan - bestimmt, werden die durch die Dotierung von GaAs und InP induzierten Änderungen von ϵ_1 und ϵ_2 in den niederenergetischen Bandausläufern detailliert untersucht.

Zur Materialentwicklung von CuInS_2 sind die Phasenbeziehungen entlang den pseudobinären Phasenschnitten CuS_2 -In und Cu-CuInS_2 angegeben. Bei der Züchtung von CuInS_2 -Proben konnten reproduzierbare, lamellare Strukturen synthetisiert werden. Durch die Charakterisierung der hergestellten 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.	Einleitung	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>Versuchsanordnung 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 Oberflächen- rauhigkeit	86
7.	<u>Einbeziehung des optischen Verfahrens in die Entwicklung neuartiger Halbleiter für die Photovoltaik: Präparation und Charakterisierung des Chalkopyrits CuInS₂</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 CuInS ₂	115
7.2	Chemische und strukturelle Charakterisierung von 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 ₂	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 φ_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