

5 Zusammenfassung

Die Abscheidung von CuGaSe_2 -Schichten mit chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) unter Verwendung von Halogenen und die Untersuchung der Schichteigenschaften in Vorbereitung der Entwicklung von CuGaSe_2 -Solarzellen war das Ziel dieser Arbeit. Erstmals wurde das CVD-Verfahren in einem offenen System zur Herstellung dieser Schichten verwendet und eine systematische Charakterisierung durchgeführt.

Zunächst wurde eine Untersuchung der Zusammensetzung, Morphologie und Struktur der abgeschiedenen CuGaSe_2 -Schichten vorgenommen. Daran schloß sich eine Untersuchung der optischen Eigenschaften und eine abschließende Präparation erster Heterostrukturen an. Im folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefaßt und eine vorläufige Bewertung des CVD-Verfahrens für die Abscheidung von CuGaSe_2 -Schichten gegeben.

Bei Verwendung von zwei pulverförmigen binären Cu_2Se - und Ga_2Se_3 -Quellen und einem I_2/H_2 und HCl/H_2 Transport-/Trägergasgemisch können CuGaSe_2 -Schichten mit reproduzierbaren Abscheideraten und Zusammensetzungen hergestellt werden. Hierbei werden bei Substrattemperaturen von $T_{\text{sub}} = 500$ °C Abscheideraten im Bereich von 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ erreicht. Damit konnte die Eignung von chemischer Gasphasenabscheidung unter Verwendung von Halogenen und zwei binären Quellen demonstriert werden.

Die Abscheiderate der CuGaSe_2 -Schichten ist durch den Transport der gasförmigen Cu-, Ga- und Se-Verbindungen zum Substratbereich begrenzt. Eine kinetische Limitierung der CuGaSe_2 -Abscheidereaktion besteht nicht. Zudem ermöglichen ausreichende Kontaktzeiten zwischen der Gasphase und dem Substratbereich, daß für die CuGaSe_2 -Abscheidungsreaktion die Gleichgewichtsverteilungen der Fest- und Gasphase erreicht werden. Daher sind die Untersuchungen zur Phasenbildung von CuGaSe_2 gut mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen und dem Phasendiagramm entlang des Pseudobinärschnitts $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ vergleichbar. Dies ermöglicht eine einfache Simulation der Phasenbildung bei CVD-Abscheidung und macht den CVD-Prozeß auch theoretisch gut handhabbar.

Zusammensetzung der Schichten

Durch Variation des $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]$ -Verhältnisses der Gasphase konnte die $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Zusammensetzung der Schichten eingestellt werden. Dabei war die Präparation von Cu- und Ga-reichen CuGaSe_2 -Schichten möglich.

Ga-reiche Schichten waren für $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] < 1/5$ herstellbar. Ihre maximal einstellbare Komposition lag bei $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,35$. Dies entspricht dem im Phasendiagramm vorhergesagten maximalen Ga-Gehalt von Ga-reichem CuGaSe_2 . Bei zunehmendem Cu-Gehalt der Schichten waren Zusammensetzungen bis zur Stöchiometrie $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,05$ erreichbar. Damit steht ein breites Parameterfenster für die Herstellung Ga-reicher CuGaSe_2 -Schichten zur Verfügung.

Cu-reiche Schichten waren in einem schmalen Bereich der Gasphasenkomposition $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/5 - 1/4$ herstellbar. Die hier erreichbare Cu-reiche Zusammensetzung lag bei $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/0,95$.

Die Cu- und Ga-reichen Schichten zeigten keine Volumenverunreinigung durch Cu_2Se und Ga_2Se_3 -Fremdphasen, obwohl eine Abscheidung dieser Phasen in der CuGaSe_2 -Abscheidung vergleichbarer Größenordnung durch thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen vorausgesagt worden war. Dies konnte durch die kinetische Hemmung der Cu_2Se - und Ga_2Se_3 -Abscheidereaktion erklärt werden.

Für $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] > 1/4$ wurde die Abscheidung von Cu_2Se -Schichten beobachtet, die auch theoretisch vorhergesagt werden konnte. Die Schichten bestanden aus einer Mischung der kubischen Cu_{2-x}Se -Phase und der orthorhombischen Cu_2Se_x -Phase.

Morphologie und Struktur der Schichten

Es konnte gezeigt werden, daß Cu- und Ga-reiche Schichten einen unterschiedlichen Kristallhabitus zeigen. Dieser wurde durch die Anisotropie der $\langle 221 \rangle$ -Richtung des CuGaSe_2 -Gitters erklärt, die für das Wachstum Ga-reicher CuGaSe_2 -Schichten zu unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten entlang dieser Normalenrichtung führt. Ga-reiche Schichten zeigten deutlich ausgeprägte tetragonale (112)-Flächen, während bei Cu-reichen Schichten zusätzlich (001)-Flächen auftreten. Dies konnte durch den für CuGaSe_2 hergeleiteten stabilen Wachstumspolyeder erklärt werden.

Es wurde gezeigt, daß Cu-reiche CuGaSe_2 -Schichten an der Oberfläche der Kristallite eine kubische Cu_{2-x}Se -Fremdphase aufweisen, die aber naßchemisch entfernt werden konnte. Dies stimmt mit der im Phasendiagramm beobachteten Phasenmischung von Cu_2Se und CuGaSe_2 für Cu-reiche CuGaSe_2 -Schichten überein.

Ga-reiche CuGaSe_2 -Schichten zeigten eine Zunahme der Kristallitgröße von etwa $0,6 \mu\text{m}$ auf $1,0 \mu\text{m}$ bei Steigerung des Cu-Gehalts der Gasphase. Dies wurde durch die mit steigendem Cu-Gehalt der Gasphase steigende Abscheiderate erklärt. Gleichzeitig stieg mit zunehmendem Cu-Gehalt der Schichten auch die Orientierung in Richtung der (112)-Flächen der Kristallite, was ebenfalls auf die höhere Abscheiderate zurückgeführt wurde. Bei einer Senkung der Substrattemperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $440 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöhte sich durch eine verringerte Keimbildungsdichte auf dem Substrat die Größe der Kristallite, was ebenfalls zu einem Anstieg der Schichtorientierung in Richtung der (112)-Flächen führte.

Es konnte gezeigt werden, daß sich zusätzliche Defektphasen bei hohem Ga-Gehalt ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,35$) Ga-reicher CuGaSe_2 -Schichten nicht ausbilden. Es wurde lediglich eine Variation des $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Gehalts bei Beibehaltung der Chalkopyritstruktur beobachtet. Dies ist ein entscheidender Vorteil der CVD-Abscheidung gegenüber physikalischen Verdampfungsverfahren.

Für steigenden Ga-Gehalt Ga-reicher CuGaSe_2 -Schichten konnte eine Zunahme der Dichte unbesetzter Cu-Punktlagen (V_{Cu}) nachgewiesen werden. Dies führte für Schichten mit steigendem Ga-Gehalt zu einer Verkleinerung der Gitterkonstanten a und c des Chalkopyritgitters.

Die auf Glassubstraten und Mo-beschichteten Glassubstraten abgeschiedenen CuGaSe_2 -Schichten wiesen eine vertikal inhomogene Verteilung von über die gesamte Schichtdicke ausgedehnten Kristalliten und von auf kleineren Kristalliten aufgewachsenen CuGaSe_2 -Kristalliten auf. Dadurch variierte die Kristallitgröße entlang von Bruchkanten der Schichten zwischen $0,2 \mu\text{m}$ und $1,0 \mu\text{m}$. Als Ursache für das Wachstum von größeren auf kleineren Kristalliten wurde die geringe Texturierung der bei Wachstumsbeginn abgeschiedenen CuGaSe_2 -Schicht identifiziert. Aus den Experimenten wurde deutlich, daß die inhomogene Größenverteilung der Kristallite auf inhomogene Keimbildung bei Wachstumsbeginn oder eine zu hohe Übersättigung der Gasphase zurückführbar ist.

Optische Eigenschaften der Schichten

Bei Cu-reichen CuGaSe_2 -Schichten konnte exzitronische Lumineszenz nachgewiesen werden. Dies ermöglichte die Bestimmung der Bandlücke des Materials zu $E_g = (1,732 \pm 0,008) \text{ eV}$ bei $T = 10 \text{ K}$. Weitere strahlende Rekombination findet bei Cu-reichen Schichten unter Beteiligung von einem Donator- und zwei Akzeptorniveaus statt. Als ein Akzeptorniveau wurden Cu-Punktdefekte (V_{Cu}) identifiziert.

Ga-reiche Schichten zeigten strahlende Rekombination zwischen Donatoren und Akzeptoren, die unter der Annahme eines hohen Kompensationsgrad des Materials interpretiert werden konnte. Als Akzeptoren wurden Cu-Punktdefekte zugeordnet, als kompensierende Donatoren sind Ga_{Cu} -

Punktlagen wahrscheinlich. Der zunehmende Kompensationsgrad der CuGaSe_2 Schichten wurde mit einer zunehmenden Dichte dieser Defekte interpretiert, die mit den Ergebnissen der strukturellen Untersuchung der Schichten korreliert werden konnte.

Cu- und Ga-reiche CuGaSe_2 -Schichten zeigen Lumineszenz tiefer Störstellen, die auf strahlende Rekombination zwischen räumlich benachbarten Donator- und Akzeptorniveaus zurückgeführt wurde. Es wurde gezeigt, daß die Beteiligung intrinsischer Defekte an der Rekombination wahrscheinlich ist, da eine Inkorporation von Transportgasatomen in die CuGaSe_2 -Schichten nicht festgestellt werden konnte.

Erste Heterostrukturen

Der spezifische Widerstand Cu-reicher CuGaSe_2 -Schichten liegt bei $\rho = 40 \Omega\text{cm}$. Der spezifische Widerstand der Schichten fällt mit steigendem Cu-Gehalt von $1,5 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$ auf $0,3 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$.

Es wurde demonstriert, daß sich Ga-reiche CuGaSe_2 -Schichten als Absorber in Mo/ CuGaSe_2 /CdS/ZnO-Heterostrukturen eignen. Eine Optimierung der Solarzellen steht hingegen noch aus. Die bisher besten Effizienzen wurden für eine CuGaSe_2 -Schichtdicke von $1,5 \mu\text{m}$ erzielt. Die erreichten Werte der offenen Klemmenspannung liegen mit $V_{oc} = 825 \text{ mV}$ bereits in der Größenordnung der bisher besten Solarzellen auf der Basis von polykristallinem CuGaSe_2 . Dies zeigt das Potential CVD-abgeschiedener CuGaSe_2 -Schichten für die Photovoltaik.

Als limitierender Faktor für optimale Effizienzen wurde der niedrige Füllfaktor ($ff = 45 \%$) der Heterostrukturen identifiziert. Dieser ist auf die spannungsabhängige Photostromsammlung zurückzuführen, die durch die geringe Diffusionslänge der photogenerierten Minoritätsladungsträger erklärt wurde. Die vertikal inhomogene Kristallitgrößenverteilung der CuGaSe_2 wurde als mögliche Ursache hierfür identifiziert. Somit ist die Verbesserung der CuGaSe_2 -Schichtmorphologie ein wesentlicher Ansatzpunkt zur Steigerung der Wirkungsgrade der Solarzellen.

In dieser Arbeit wurde also erstmals gezeigt, daß die chemische Gasphasenabscheidung unter Verwendung von Halogenen zur Präparation von CuGaSe_2 -Schichten geeignet ist und eine systematische Charakterisierung der Schichteigenschaften vorgenommen. Die Verwendung von binären Quellenmaterialien erlaubt eine zuverlässige Schichtpräparation.

Da Ga-reiche CuGaSe_2 -Schichten als Absorber von Dünnschichtsolarzellen geeignet sind, liegt das Interesse bei der Präparation solcher Schichten. Die chemische Gasphasenabscheidung bietet hier einen großen Parameterbereich, in dem durch Wahl der Gasphasenzusammensetzung und der Substrattemperatur die morphologischen, strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften Ga-reicher Schichten beeinflussbar sind.

Es konnte gezeigt werden, daß Ga-reiche CuGaSe_2 -Schichten als Absorber in Dünnschichtsolarzellen verwendet werden können. Der bislang begrenzende Faktor für optimale Effizienzen ist in der Morphologie der CuGaSe_2 -Schichten zu sehen.

Durch weitere Variationen im Ablauf des Abscheideprozesses muß deshalb eine Homogenisierung der Kristallitgröße erreicht werden. Hierbei muß die Verwendung vorstrukturierter Substrate ebenso in Erwägung gezogen werden wie eine systematische Variation der Übersättigung der Gasphase.

Die chemische Gasphasendeposition bietet sowohl für die grundlegende Untersuchung des Materialsystems CuGaSe_2 als auch für die technologische Entwicklung neuer Abscheideprozesse für die Photovoltaik ein großes Potential, das durch diese Arbeit verdeutlicht wurde und weiter ausgeschöpft werden sollte.