

---

# Einleitung

---

## Brauchen wir wirklich eine weitere Photolumineszenzuntersuchung an $\text{CuInSe}_2$ ?

**Ja!** Seit mehr als 25 Jahren wird die Photolumineszenz (PL) von  $\text{CuInSe}_2$  untersucht. Neue Untersuchungen sind trotzdem notwendig, wie ich im weiteren erklären werde.

Die momentan besten polykristallinen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen mit geringen Ga-Gehalt erreichen einen Wirkungsgrad von 19.2% bei einer Bandlücke von  $E_{\text{Gap}} = 1.1\text{eV}$  [Ram03]. Im Vergleich dazu erreichen einkristalline Silizium Solarzellen einen Wirkungsgrad von knapp 25%, der nur durch sehr hohen Aufwand erreicht wird [Gre01]. Eine weitere Steigerung der Effizienz von Solarzellen ist u.a. durch den Einsatz von Multispektral-Solarzellen (*multi-junction solar cells*) möglich, bei denen mehrere  $p/n$ -Übergänge mit Absorbern unterschiedlicher Bandlücken miteinander verschaltet werden. Eine einfache Version einer Multispektral-Solarzelle ist die Tandem-Solarzelle aus  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ( $E_{\text{Gap}} = 1.1\text{eV}$ ) und  $\text{CuGaSe}_2$  ( $E_{\text{Gap}} = 1.67\text{eV}$ ). Um eine Effizienzsteigerung zu erreichen, muss die  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle aber einen Wirkungsgrad von mindestens 15% aufweisen. Weltweit hat es aber bisher niemand geschafft, eine  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle mit mehr als 10% Wirkungsgrad zu produzieren. Der Weltrekord von 9.7% stammt von 1996 [Saa96].

Hier drängt sich die Frage auf, ob die Unterschiede zwischen  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  in fundamentalen Materialeigenschaften begründet sind.

In einer früheren Arbeit am Hahn-Meitner-Institut [Bau99] wurde das PL-Spektrum von  $\text{CuGaSe}_2$  untersucht. Es zeigte sich, dass die dotierenden Defekte in  $\text{CuGaSe}_2$  zwei Akzeptoren und einem flachen Donator zugeordnet werden können. Die relativen Konzentrationen der Defekte sind dabei von der Komposition des Materials abhängig. Hohe Kompensation im Kupfer-armen  $\text{CuGaSe}_2$  führt zu einer Rotverschiebung des PL-Spektrums, die nicht durch neue Defekte entsteht, sondern durch fluktuierende Potenziale verursacht wird.

Der Vergleich mit den Literaturdaten über Photolumineszenz in  $\text{CuInSe}_2$  gibt keinen Aufschluss über fundamentale Unterschiede, da die publizierten Daten widersprüchlich sind. Dies kann durch die unterschiedlichen verwendeten Präparationsverfahren bedingt sein. Ein direkter Vergleich der Defektspektren von  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  Einkristallen wurde von zwei Autoren vorgenommen [Rin87, Mas90]. Die Ergebnisse der beiden Autoren widersprechen sich und lassen sich auch nicht mit dem Defektmodell für  $\text{CuGaSe}_2$  aus [Bau99] in Einklang bringen.

Bisher gibt es nur wenige PL-Studien über  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit variierendem Ga-Gehalt. Die bekannten Arbeiten beschreiben allerdings nur die Abhängigkeit der Bandlücke vom Ga-Gehalt.

An dieser Stelle setzt diese Arbeit an. Basierend auf den Ergebnissen der PL-Studie an  $\text{CuGaSe}_2$  von Bauknecht [Bau99] werden PL-Untersuchungen an epitaktischen  $\text{CuInSe}_2$ - und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten durchgeführt. Durch die Verwendung der metallorganischen Gasphasen Epitaxie (MOVPE)

zur Herstellung von  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$ , ist eine vergleichende Studie der PL-Spektren unter Variation des Ga-Gehalts möglich, ohne dass Einflüsse unterschiedlicher Präparationsmethoden beachtet werden müssen. Die epitaktischen Schichten dabei sind frei von äußeren Einflüssen, wie Korngrenzen oder Verunreinigungen. Die MOVPE erlaubt zudem eine genaue Kontrolle des  $[\text{Cu}]/([\text{In}] + [\text{Ga}])$ -Verhältnisses der Schichten. Dies ist wichtig, da  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  eine große Toleranz gegenüber Stöchiometrieabweichungen aufweist, die das System durch die Bildung von dotierenden Punktdefekten, wie z.B. Leerstellen, auffängt.

Die so hergestellten  $\text{CuInSe}_2$ - und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten werden in Abhängigkeit von der Komposition mit temperatur- und anregungsleistungsabhängigen PL-Messungen untersucht, um die dotierenden Defekte zu bestimmen. Die Komposition der Schichten wird mit Röntgen-Fluoreszenz und hochauflösenden Röntgenbeugungsmethoden analysiert.

## Gliederung

Im einzelnen gliedert sich die Arbeit wie folgt:

**Kapitel 2** gibt einen Überblick über die Materialeigenschaften von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Die Grundlagen der verschiedenen Messmethoden, insbesondere der optischen Übergänge in Halbleitern, welche die PL-Messungen zu beobachten werden, werden dargelegt.

**Kapitel 3** erläutert die Präparation der epitaktischen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mittels MOVPE. Die Auswahl der verwendeten Prozessparameter wird motiviert.

**Kapitel 4** beschreibt die strukturellen Eigenschaften der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten. Aus NanoEDX-Messungen an Probenquerschnitten im TEM und hochauflösenden XRD-Messungen kann die Ga-Verteilung in den  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten bestimmt werden.

**Kapitel 5** stellt den Schwerpunkt der Arbeit dar. Eine ausführliche Diskussion der Photolumineszenzspektren von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt wird vorgenommen. Es

wird ein kompositionsabhängiges Defektmodell für  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  aufgestellt.

**Kapitel 6** fasst die erzielten Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick für weitere Untersuchungen.