

# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der Koverdampfung für epitaktische und polykristalline Absorberschichten auf Basis von  $\text{CuGaSe}_2$  am HMI etabliert. Die entwickelte 2-stufige Absorberpräparation in Verbindung mit der Optimierung des CdS-Puffermaterials führte zu Wirkungsgraden der Heterosolarzellen von 7.9%, die bereits recht nahe an dem bisher zertifizierten Rekord von 8.9% für  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen liegen.

Auch mit diesem erneuten Versuch, die Effizienz der  $\text{CuGaSe}_2$ -Heterosolarzellen zu steigern, bleibt somit die  $\text{CuInSe}_2/\text{CuGaSe}_2$  Tandemsolarzelle vorerst eine Vision. Allerdings wurde mit dieser Arbeit die Grundlage für eine weitergehende Optimierung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen geschaffen, da die Güte des präparierten Materials sehr nahe an dem liegt, was auf Basis bisherigen Wissens mit  $\text{CuGaSe}_2$  erreichbar ist. Problematisch an einer weitergehenden Entwicklung der Heterosolarzellen ist bei dem momentanen Stand der Kenntnisse sicherlich, dass nach der Methode „it first worked and was explained later“ [47] verfahren wird. Diese Vorgehensweise hat bei  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  als Absorber recht schnell zu beachtlichen Erfolgen geführt, wobei aber auch hier im Moment ein Limit bei Wirkungsgraden von knapp 19% erreicht scheint. Wie an vielen Stellen in dieser Arbeit klar wurde, fehlt Grundlagenwissen zum Verständnis der Defektstruktur in den Chalkopyriten, das die Möglichkeit bietet, damit verbundene optische und elektrische Phänomene zu verstehen. Konsequenterweise wurde daher versucht, offene Fragen hinsichtlich des  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers zu klären.

Die beiden entscheidenden Schritte, die wesentlich zur Optimierung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Heterosolarzellen beitragen, liegen in einer verbesserten strukturel-

len Qualität der Absorberschichten und in einer geringeren Dichte der Grenzflächenladungen am Absorber/Puffer-Übergang.

Eine hohe strukturelle Perfektion des  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers konnte nur erzielt werden, wenn im ersten Teilschritt des 2-stufigen Depositionsprozess unter sehr moderatem Cu-Überschuss präpariert wurde. Als Grund für diese Beobachtung wurde durch TEM-Untersuchungen festgestellt, dass im Gegensatz zu  $\text{CuInSe}_2$  bei  $\text{CuGaSe}_2$  hoher Cu-Überschuss zur Unterdrückung des lateralen Kristallitwachstums führt.

Durch spannungsabhängige Quanteneffizienzuntersuchungen an den entwickelten Heterostrukturen in Verbindung mit der Absorptionsbestimmung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorberschichten wurden mit Hilfe eines bestehenden Modells wichtige Größen für die Funktion der Solarzelle bestimmt: Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger, Nettodotierung des Absorbers, Raumladungszonenweite und Bandverbiegung im Absorber. Die Untersuchungen zeigten, dass der Effizienzgewinn bei Erhöhung der CdS-Depositionstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  auf  $80^\circ\text{C}$  hauptsächlich auf eine geringere Dichte der besetzten Grenzflächenakzeptoren am  $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ -Heteroübergang und damit auf eine stärkere Bandverbiegung im Absorber zurückgeführt werden kann.

Durch die Präparation der Epitaxieschichten unter identischer PVD-Prozessführung stand korngrenzenfreies und nicht durch das Substratglas Na-dotiertes Referenzmaterial zur elektrischen und optischen Charakterisierung zur Verfügung.

Die präparierten heteroepitaktischen  $(001)\text{GaAs}/\text{CuGaSe}_2$ -Schichten zeigen eine vergleichbare hohe Qualität wie ebenfalls am HMI

mittels MOCVD hergestellte Epitaxieschichten, was durch strukturelle Charakterisierung mittels SEM, XRD und ECP nachgewiesen werden konnte.

Durch eine neue Auswertung bereits vorhandener Hall- und Leitfähigkeitsmessungen an MOCVD-präparierten epitaktischen Schichten konnte schließlich über einen beträchtlichen Satz von Proben verfügt werden, die in ihrer intrinsischen Dotierkonzentration um drei Größenordnungen von etwa  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  variieren.

Die elektrischen Transporteigenschaften in polykristallinem und epitaktischem  $\text{CuGaSe}_2$ , die ursprünglich mit dem Ziel untersucht wurden, etwaige Unterschiede zum etablierten Absorbermaterial  $\text{CuInSe}_2$  zu finden, führten zu neuen Erkenntnissen, die nun für  $\text{CuGaSe}_2$  weit über die für  $\text{CuInSe}_2$  bekannten hinausreichen.

Es wurde hierbei eine systematische Variation der thermischen Akzeptoraktivierungsenergie mit der Defektkonzentration entdeckt, die bisher in der Literatur für Chalkopyrite weitgehend unbeachtet ist. Unter zusätzlicher Betrachtung der identischen Photolumineszenzspektren konnte die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der die Transporteigenschaften dominierende Akzeptor bei Na-haltigen polykristallinen und Na-freien epitaktischen Schichten gleichen Ursprungs ist, sich jedoch in seiner thermischen Ionisierungsenergie um bis zu 130 meV unterscheidet. Daher wurde eine dotierende Funktion des Na im Sinne eines zusätzlichen elektrisch aktiven Punktdefekts mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen.

Der dominierende Akzeptor, der letztendlich die p-Leitung in  $\text{CuGaSe}_2$  hervorruft, ist im Gegensatz zur in der Literatur vorherrschenden Meinung nicht flacher Natur, sondern liegt im unendlich verdünnten Grenzfall bei etwa 150 meV über dem Valenzband. Dies widerspricht theoretischen Berechnungen, nach denen die energetische Lage der Cu-Vakanzen, die als Ursache der p-Leitung in den Chalkopyriten erachtet wird, in  $\text{CuGaSe}_2$  zu 10 meV oberhalb des Valenzbandes bestimmt wurde. Aufgrund dieser vorliegenden Ergebnisse muss die Diskussion der Defektchemie in  $\text{CuGaSe}_2$  neu angestoßen werden.

Nicht nachvollzogen werden konnte die in der Literatur etablierte Vorstellung, dass die Anwesenheit von Na in Chalkopyriten per se zu geringerer Kompensation führt, sondern im Gegenteil wurde eine höhere

Kompensation der Na-haltigen Schichten beobachtet. Es wurde aber gezeigt, dass Na nicht der Ursprung der hohen Kompensation ist, sondern hierfür ein anderer Mechanismus, nämlich die ausgeprägte Tendenz der Selbstkompensation verantwortlich ist. Über den Mechanismus der Selbstkompensation war in experimenteller Hinsicht bisher nur soviel bekannt, dass sich  $\text{CuGaSe}_2$  nur in Grenzen p-leitend und nicht intrinsisch n-leitend herstellen lässt. Studien, die den ausgeprägten Zusammenhang zwischen Kompensation und Akzeptorkonzentration zeigen, waren bisher für Chalkopyrite nicht vorhanden. Bei einer Akzeptorkonzentration von über  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sind die untersuchten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten zu mehr als 98 % kompensiert. Es wurde beobachtet, dass bei derartigen hohen Akzeptorkonzentrationen in Verbindung mit der extremen Kompensation Störbandleitung bei Temperaturen unterhalb von etwa 200 K auftritt.

Nach nahezu 20 Jahren verstärkter Forschung an Chalkopyriten konnte der Einfluss der Korngrenzen auf den elektrischen Transport gezeigt und in den Rahmen eines etablierten Modells für polykristallines Si eingeordnet werden. Die sich an den Korngrenzen der  $\text{CuGaSe}_2$ -Kristallite ausbildende Bandverbiegung von etwa 100 meV, die zur Limitierung des Ladungsträgertransports führt, wird von besetzten donatorartigen Grenzflächenzuständen hervorgerufen, die eine Flächendichte von etwa  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  aufweisen.

Im Vergleich zu Solarzellen auf Basis von einkristallinem Silizium können für polykristalline Chalkopyritsolarzellen etwa zwei Drittel der Verluste den Korngrenzen zugeordnet werden, wie eine Abschätzung in [161] zeigt. Ein Verständnis der Funktion der Korngrenzen ist die Voraussetzung für die Entwicklung von Strategien zu ihrer Passivierung. Dies kann auch für hocheffiziente Solarzellen auf Basis des verwandten  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  einen entscheidenden Fortschritt bedeuten.

Versuchen zur Passivierung der Korngrenzen muss jedoch vorausgehen, weitergehendes Verständnis durch systematische Transportmessungen auch an  $\text{CuInSe}_2$  und den verwandten quaternären Chalkopyriten zu erlangen. Am Beginn dieser Studien steht allerdings die Herausforderung, auch bei nicht-stöchiometrischen Zusammensetzungen der Chalkopyrite eine Möglichkeit zu finden, Hall- und

Mobilitätsuntersuchungen durchzuführen. Wegen des zum Teil sehr ausgeprägten Verhaltens der persistenten Photoleitfähigkeit nicht-stöchiometrischer Chalkopyrite können derartige Untersuchungen nur unter Anwendung von Photo-Hall-Experimenten durchgeführt werden. Eine dahingehende Erweiterung des verwendeten Messplatzes wird zur Zeit umgesetzt. Gelingt die Realisierung entsprechender Experimente, dann entsteht die Möglichkeit, ein weites Feld offener Fragen hinsichtlich der Volumeneigenschaften des Absorbers zu bearbeiten. Ein besseres Verständnis des Absorbermaterials ist ein notwendiger Ausgangspunkt für eine gezielte Optimierung der Chalkopyrit-Heterosolarzellen.

