

Kapitel 1

Einleitung

Seit gut zwei Jahrzehnten werden ternäre und komplexere Mischkristalle aus der Familie der Chalkopyrite [25, 66, 85, 95] nach ihren Einsatzmöglichkeiten für Solarzellen untersucht. Dies sind Kristalle, die aus Elementen der I., III. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems aufgebaut sind. Aufgrund der optoelektrischen Eigenschaften ihrer Verbindungen – wie ihre hohe Absorption, eine direkte Bandlücke im geeigneten Energiebereich – kamen dabei Verbindungen aus Schwefel und Selen, Kupfer und Gallium bzw. Indium in die engere Auswahl. So sind Solarzellen basierend auf Kupferindiumdiselenid (CuInSe_2) mittlerweile kommerziell erhältlich und erzielen einen Modulwirkungsgrad von im Mittel 11 % [43]. Mit einer Bandlücke von 1.06 eV [15] ist CuInSe_2 jedoch nicht optimal an das Sonnenspektrum angepaßt. Eine Möglichkeit, die Anpassung zu verbessern ist die Stapelung eines zweiten, weitbandigeren Absorbers auf CuInSe_2 : Dafür eignet sich ein Verwandter, das Kupfergalliumdiselenid (CuGaSe_2). Mit einer Bandlücke von 1.68 eV [15] ergänzt es beinahe ideal den Absorptionsbereich von CuInSe_2 [9]. Der mit einer solchen Stapelung einhergehende Mehraufwand ist jedoch erst ab einem Wirkungsgrad der CuGaSe_2 -basierten Zelle von etwa 15 % gerechtfertigt. Von diesem Ziel ist das Material CuGaSe_2 freilich noch weit entfernt, da darauf basierende Zellen nach wie vor an

viel grundlegenderen Unzulänglichkeiten kranken [66]. Die Grundlagenforschung kann einen wichtigen Beitrag zu deren Aufklärung und Ansatzmöglichkeiten zu deren Behebung liefern, in dem sie das Verständnis der grundlegenden physikalischen Prozesse vertieft und erweitert, die sowohl bei der Herstellung als auch in der Funktion der Solarzelle von Bedeutung sind.

Bislang sind die Eigenschaften des Materials CuGaSe_2 fast ausschließlich aus Einkristallen und aufgedampften polykristallinen Schichten bekannt [38, 59]. Über seine Dotierbarkeit, Eigendefekte und Oberflächeneigenschaften war bis vor wenigen Jahren so gut wie nichts bekannt. Vor allem der Mangel an *wohldefinierten* Kristallen begrenzte die Aussagekraft vieler Messungen: Die Morphologie polykristalliner Schichten ist hochkompliziert und beeinflusst vor allem elektrische Messungen erheblich. So sind Magnetotransportmessungen prinzipbedingt nur an homogenen isotropen Materialproben eindeutig interpretierbar [50]. Verbindungshalbleiter neigen zur Ausbildung von Eigendefekten und einer daraus resultierenden Eigendotierung. Beides ist stark von den Prozeßbedingungen zum Zeitpunkt des Kristallwachstums abhängig, die bei herkömmlichen Kristallzuchtverfahren nur ungenau kontrollierbar sind. Oft spielen auch die nachfolgenden Prozeßschritte, wie das Aussetzen an eine sauerstoffhaltige, feuchte Atmosphäre, ein nochma-

liges Aufheizen oder das Aufbringen weiterer Schichten eine entscheidende Rolle [52].

Um eine insgesamt kontrolliertere Prozeßführung zu gewährleisten, wurden in der Vergangenheit verschiedene Prozeßtypen untersucht. Am häufigsten kamen dabei zwei verschiedene Hochvakuumbeschichtungsverfahren [64] zum Einsatz:

- Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD); dabei werden die Bestandteile der herzustellenden Schicht einzeln als chemisch reine Elemente oder aber schon als binäre Verbindung unter Berücksichtigung ihrer individuellen Dampfdrücke thermisch verdampft und auf ein meist geheiztes Substrat abgeschieden.
- Sequentielles Sputtern, was ebenfalls oft mit PVD bezeichnet wird, wobei der Materialtransport durch ein inertes Transportgas (meist Argon) oder ein reaktives Transportmittel (Iod, Chlorwasserstoff, Sauerstoff) getragen wird. Die einzelnen Bestandteile werden dabei nacheinander in einzelnen Schichten abgeschieden und nachfolgend meist unter Überdruck des Chalkogens – um dessen hohen Dampfdruck auszugleichen – durch Temperung in die kristalline Form überführt.

Ihre Vorteile liegen in der relativ einfachen Handhabung, hohen Abscheideraten und der Skalierbarkeit für industrielle Zwecke. Mit derartigen Verfahren wurden schon früh komplette Solarzellenstrukturen mit CuGaSe_2 als Absorber hergestellt, die Wirkungsgrade von über 9 % [65] erreichten. Da sich so jedoch ausschließlich polykristalline Schichten auf amorphen bzw. mikrokristallinen Substraten wie Glas oder aufgedampften Metallschichten erzeugen lassen, waren bislang kaum verlässliche elektrische Transportdaten der betreffenden Materialsysteme erhältlich.

Daneben wurde mit verschiedenen Varianten der chemischen Gasphasenabscheidung experimentiert. Eine besonders wirkungsvolle Kontrolle der Prozeßbedingungen ermöglicht die metallorganisch-chemische Gasphasen Depositionstechnik MOCVD¹, die als weiteren Vorteil auch die epitaktische Abscheidung (MOVPE²) von Dünnschichten auf entsprechenden Substraten ermöglicht [5, 30]. Diese Filme eignen sich in hervorragender Weise dazu, sämtliche elektrische Eigenschaften gezielt zu messen, da zum einen die sonst störenden Einflüsse der Korngrenzen in polykristallinen Schichten wegfallen und zum anderen der Herstellungsprozeß weit besser zu kontrollieren ist als bei der Einkristallzucht.

Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die strukturellen und elektrischen Materialeigenschaften sowohl der polykristallinen als auch der epitaktischen Dünnschichten gemessen und miteinander verglichen. Dazu wurden

- unter Ausnutzung des Hall-Effekts absolute Ladungsträgerkonzentrationen und – Beweglichkeiten, sowie die Majoritätsladungsträgeranregungsenergien in epitaktischen Filmen bestimmt.

Durch temperaturabhängige Messungen war es dabei möglich, die Einflüsse von zwei diskreten Akzeptorniveaus zu trennen und Aussagen über den Grad der Kompensation durch Donatoren zu gewinnen.

- mittels kapazitätsspektroskopischer Methoden die Ladungsträger- und Defektzustandsverteilungen sowohl in epitaktischen

¹eng.: Metall Organic Chemical Vapour Deposition

²eng.: Metall Organic Vapour Phase Epitaxy

als auch in polykristallinen Solarzellenstrukturen in Abhängigkeit einiger Prozeßparameter untersucht. Dadurch gelang die Verknüpfung der grundsätzlichen Materialeigenschaften mit denen der kompletten Solarzelle.

Es wurden jedoch auch Grenzen des Verfahrens deutlich: So sind einige der zur korrekten Auswertung nötigen Voraussetzungen oft nicht bekannt oder können nur unzureichend festgestellt werden.

Die Erkenntnisse legen nahe, daß manche in der Literatur gerade aus kapazitätsspektroskopischen Messungen gezogenen Schlüsse unzulässig sind oder zumindest auf sehr unsicheren Annahmen beruhen.

Begleitet werden diese Untersuchungen von Messungen mit Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und des Schichtaufbaus. Standardmäßig kommt hier energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) zum Einsatz. Da ihr Nachweisvolumen jedoch um einen Kubikmikrometer beträgt, eignet sie sich nur schlecht für die Untersuchung von Grenzflächen, deren „Dicke“ im Bereich weniger nm liegt. Eine bei weitem höhere Orts- und Tiefenaufklärung im Bereich einiger 10 nm verspricht dagegen die Augerelektronenspektroskopie (AES) zusammen mit gezieltem Sputtern. Es wurden deshalb AES-Tiefenprofile von Metall-Halbleiterkontakten, Heterostrukturen und Dünnsolarzellen vermessen.

Insbesondere bei Heterostrukturen fällt den Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten eine besondere Rolle zu: An ihnen richten sich die Bänder der angrenzenden Halbleiter — durch Ausbildung von Verarmungszonen — neu aus, was entscheidenden Einfluß auf den Stromtransport hat. Die Kapazitätsspektroskopie ermöglicht unter gewissen Umständen einen Einblick in die elektronischen Vorgänge an inneren Grenzflächen.

Zusammengenommen ermöglichen die Verfahren eine umfassende elektrische Charakterisierung des Materials CuGaSe_2 , sowohl als Einzelschicht als auch im Zusammenspiel mit anderen Halbleitermaterialien in Heterostrukturen, wie sie für die Herstellung von Solarzellen Anwendung finden.

Zum Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile: Im ersten Teil werden die schon bekannten Eigenschaften des Materials, soweit sie im Rahmen dieser Arbeit relevant sind, und die Grundlagen der angewendeten Methoden und Meßverfahren zusammengestellt. Teil II gibt die in dieser Arbeit durchgeführten strukturellen Untersuchungen an Schichtsystemen mit AES wieder und Teil III stellt die am HMI durchgeführten Messungen elektrischer Eigenschaften vor.

Teil I stellt zunächst die kristallographischen Eigenschaften des CuGaSe_2 und die für die vorliegende Arbeit relevanten Besonderheiten seiner Bandstruktur vor.

Abschnitt 2.2 gibt einen Überblick der Herstellungsverfahren, mit denen die in dieser Arbeit untersuchten Proben gewonnen wurden.

Abweichungen von der idealen Stöchiometrie des CuGaSe_2 , die das Phasendiagramm noch erlaubt, spielen eine wichtige Rolle bei der Ausbildung optisch und elektronisch aktiver Defekte und werden in Abschnitt 2.3 diskutiert. Die optische Spektroskopie der Lumineszenz bildete in [8] den Ausgangspunkt einer systematischen Untersuchung von Defekten in CuGaSe_2 , die zum einen dessen Dotierung bestimmen, zum anderen Rekombinationszentren darstellen können. In Abschnitt 2.3.2 werden diese Ergebnisse kurz zusammengefaßt, auf die in Kapitel 6 wieder zurückgegriffen wird.

Abschnitt 2.4 erläutert die Notwendigkeit, Teil- oder Modellsysteme zur Bestimmung verschiedener Material- oder auch Bauteileigenschaften herzustellen.

Eine wichtige Ergänzung elektrischer und optischer Charakterisierung bilden die materialwissenschaftlichen Verfahren, von denen in Abschnitt 4.1 die energiedispersive Röntgenstrahlungsanalyse der Augerelektronenspektroskopie gegenübergestellt wird.

In Kapitel 3 werden Möglichkeiten vorgestellt, aus den Stromtransporteigenschaften auf die grundlegenden elektronischen Materialparameter zu schließen.

Im Mittelpunkt stehen dabei die Ladungsträgereigenschaften, die mittels Hall-Effekt (Abschnitt 3.2) und Kapazitätsmessung (Abschnitt 3.3) erfaßbar sind. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte wird in Abschnitt 3.2.2 begründet. Sie stellt einen wichtigen Zugang zu quantitativen Aussagen über die Dotanden dar. Ihre Auswertung bei der gleichzeitigen Anwesenheit mehrerer konkurrierender Dotanden wird in Abschnitt 3.2.3 anhand eigener Simulationen diskutiert.

Eine besondere Bedeutung kommt darüber hinaus tiefen Störstellen zu, die vornehmlich als Rekombinationszentren fungieren und die Eigenschaften der Solarzellen empfindlich beeinträchtigen können. Dazu werden in Abschnitt 3.4 die Möglichkeiten der temperaturabhängigen Kapazitätsspektroskopie zur energieaufgelösten Detektion tiefer Defekte vorgestellt.

Teil II stellt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten strukturellen Untersuchungen an epitaktischen CuGaSe_2 -Dünnschichten vor. Es werden Ansätze zur Aufklärung der Durchmischung an Heterogrenzflächen aufgezeigt und die metallurgischen Eigenschaften von Kontakten untersucht, wie sie für die elektrische Charakterisierung benötigt werden.

Teil III beschäftigt sich in Kapitel 5 mit der Charakterisierung tiefer Defekte in CuGaSe_2 durch die Admittanzspektroskopie. In Abschnitt 5.1 wird zunächst der Gang einer Admittanzmessung und ihrer Auswertung anhand eines Beispiels erläutert. Eine kritische Diskussion der Auswertungsmethode führt in dessen Verlauf zur Aufdeckung von Inkonsistenzen. Unter Beachtung der sich daraus ergebenden Einschränkungen bezüglich der quantitativen Aussagekraft von Admittanzmessungen werden in Abschnitt 5.3 die Möglichkeiten erörtert, dennoch zumindest qualitative Anhaltspunkte zur Charakterisierung von Solarzellen zu erhalten. Der Einfluß unterschiedlicher Prozeßbedingungen und -typen auf die Defektverteilung wird sowohl an Strukturen, die auf CuGaSe_2 basieren untersucht (Abschnitt 5.3.1 und 5.3.2.1), als auch an Solarzellen auf der Basis kommerzieller Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -Schichten (Abschnitt 5.3.2.2); hier spielt der Absorber als Grundlage für die Prozessierung eine untergeordnete Rolle. Darüber hinaus wird an auf CuInS_2 -basierenden Solarzellen in Abschnitt 5.3.2.3 gezeigt, wie unterschiedliche Oberflächenbehandlungen während der Prozessierung mit den Defektspektren und den photovoltaischen Parametern der Zellen korreliert werden können. Der Einfluß intensiver Beleuchtung auf tiefe Defekte wird schließlich an einem Beispiel in Abschnitt 5.3.2.4 dargestellt.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Magnetotransportmessungen an epitaktischen Einzelschichten den aus Kapazitätsmessungen an Heterostrukturen bestimmten Ladungsträgerdichten gegenübergestellt.

Nach einer Diskussion der Beeinträchtigung durch Fremdphasen, die durch nicht-stöchiometrische Herstellungsbedingungen entstehen können (Abschnitt 6.1.1), gibt Abschnitt 6.1.2 einen Überblick der elektrischen Parameter von CuGaSe_2 die mit Hall- und Leitfähigkeitsmes-

sungen bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die Korrelation mit Photolumineszenzmessungen und den Herstellungsbedingungen liefert erste Anhaltspunkte über die Mechanismen, die im Material zur Dotierung führen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und Ladungsträgerdichte wird in Abschnitt 6.1.3.1 und 6.1.3.2 die Aktivierungsenergie der Majoritätsdotanden bestimmt. Eine genauere Modellierung gestattet in Abschnitt 6.1.3.3 darüber hinaus die Bestimmung der Kompensation durch Donatoren und legt damit die Einführung eines zweiten Akzeptorniveaus nahe. Aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit werden in Abschnitt 6.1.3.4 weitere Schlüsse über die dominierenden Stromtransportmechanismen in CuGaSe_2 ermöglicht. Diese Ergebnisse werden schließlich in Abschnitt 6.2 mit den aus Kapazitätsmessungen an polykristallinen Schichten gewonnenen Daten verglichen.