

1 Einleitung

In der Solarstromerzeugung spielt der Halbleiter Silizium bisher eine marktbeherrschende Rolle. Die Gründe hierfür liegen in der ausgereiften Prozesstechnologie und dem Stand der Forschung und Entwicklung, der für diesen Elementhalbleiter als Ausgangsmaterial für Bauelemente der Mikroelektronik – sowohl hinsichtlich der Material- als auch Bauteilphysik – erreicht wurde. Durch die entgegengesetzte Zielrichtung bei der Anwendung von Silizium in der Photovoltaik im Vergleich zur Mikroelektronik – Großflächigkeit statt Miniaturisierung – sind jedoch die Materialkosten bei der Herstellung von Solarzellen und -modulen ein wesentlicher Faktor, der die Photovoltaik auf Silizium-Basis verteuert. Die Entwicklung kostengünstiger Technologien ist daher im Hinblick auf eine wirtschaftliche Nutzung der Solarstromerzeugung entscheidend.

Dünnschichtsolarzellen auf der Grundlage direkter Halbleiter mit hohen Absorptionskoeffizienten zählen zu den aussichtsreichsten Zelltypen, die eine Senkung der Herstellungskosten bei gleichzeitig hohen Wirkungsgraden erwarten lassen. Die bisher höchsten Laborwirkungsgrade von 18.8 % wurden für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Chalkopyrit-Verbindungshalbleitern des pentanären Materialsystems $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ erreicht [1]. Bei diesen Bauelementen handelt es sich um Heterodioden, die aus einer wenige μm dicken polykristallinen Absorberschicht aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, einer CdS-Pufferschicht und einer transparenten, hochleitfähigen

Fensterschicht aus ZnO bestehen. Als kostengünstiges Substrat kommt z. B. Glas zum Einsatz. Der Entwicklungsstand dieses Zelltyps erlaubt inzwischen eine Fertigung von Modulen im Rahmen von Industriepilotproduktionen mit stabilen Wirkungsgraden von mehr als 10 % auf $30 \times 120 \text{ cm}^2$ [2-4].

Ansatzpunkte bei der Weiterentwicklung von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen sind zum einen die Klärung der Rolle der CdS-Pufferschicht, um aus dem Verständnis ihrer Funktion gezielt Cd-freie Alternativen zu finden; zum anderen die Erhöhung der Bandlückenenergie der Absorberschicht, die bei den Solarzellen mit den bisher höchsten Wirkungsgraden unterhalb etwa 1.3 eV liegen [1,5]. Höhere Bandlückenenergien ermöglichen höhere Ausgangsspannungen des Bauteils, was für die Verschaltung zu Solarmodulen vorteilhaft ist. Im pentanären Materialsystem $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ mit $0 \leq x, y \leq 1$ kann über den Gallium- und Schwefel-Gehalt die Bandlücke im Bereich zwischen 1.0 eV ($x = 0, y = 0$) und 2.4 eV ($x = 1, y = 1$) eingestellt werden. Außerdem bietet sich als Anwendung die Kombination zweier Solarzellen mit Absorbern unterschiedlicher, dem Sonnenspektrum angepaßter Bandlücken in einer sogenannten Tandemsolarzelle an. Für Halbleiterpaare, deren Bandabstände 1.7 eV und 1.0 eV betragen, werden für terrestrische Solarstrahlung die höchsten theoretischen Wirkungsgrade von 36.6 % berechnet [6,7]. Ein solches Paar bilden z. B. die ternären Verbindungen CuGaSe_2 und CuInSe_2 .

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Halbleiter CuGaSe_2 . Die bisher erreichten Wirkungsgrade von ZnO/CdS/CuGaSe_2 -Heterosolarzellen liegen unter 10 % [8,9] und bleiben damit deutlich hinter den mit verwandten Materialien erzielten Ausbeuten zurück. Die bei der Bauteilentwicklung eingesetzte empirische Vorgehensweise stößt hier an ihre Grenzen. Eine Voraussetzung für die Erschließung neuer Anwendungsmöglichkeiten eines Halbleiters ist im allgemeinen die Kenntnis seiner Dotiereigenschaften, also die Klärung der Frage nach Art und Ursprung der dominierenden Defekte und ihrer Abhängigkeit von der Komposition. Für CuGaSe_2 war zu Beginn dieser Arbeit noch keine systematische Untersuchung kompositionsabhängiger elektrischer und optischer Eigenschaften zur Analyse intrinsischer Defekte durchgeführt worden.

Für die Funktionsweise von Halbleiterbauelementen mit Heteroübergängen sind neben den Volumeneigenschaften der einzelnen Schichten insbesondere die Grenzflächen zwischen den beteiligten Materialien von Bedeutung. So können etwa Diskontinuitäten im Bandverlauf den Ladungsträgertransport entscheidend beeinflussen. Aufgrund der technologischen Bedeutung des CdS als Pufferschicht in Chalkopyrit-Dünnschicht-solarzellen waren experimentelle Daten zur Bandanpassung an der CdS/CuGaSe_2 -Heterogrenzfläche bekannt. Für andere mögliche Pufferschichtmaterialien waren jedoch keine Vergleichsdaten vorhanden.

Diese grundlegenden Gesichtspunkte der Material- und Bauteilphysik des Halbleiters CuGaSe_2 sind Gegenstand dieser Arbeit. Als Herstellungsmethode für CuGaSe_2 wurde die metallorganische Gasphasenepitaxie (engl.: *metal organic vapour phase epitaxy*, MOVPE) gewählt, um durch das Wachstum auf einkristallinen Substraten (in dieser Arbeit: Galliumarsenid, GaAs) epitaktische

Modellsysteme frei von den Einflüssen von Korngrenzen bereitzustellen. Die MOVPE ermöglicht eine genaue, unabhängige Kontrolle der im Wachstumsprozeß angebotenen Mengen der beteiligten Ausgangsmaterialien zur Einstellung der Schichtzusammensetzung. Dadurch konnte die Grundlage für Untersuchungen der kompositionsabhängigen strukturellen, elektrischen und optischen Materialeigenschaften geschaffen werden. Die Spektroskopie der Defekte in CuGaSe_2 in Abhängigkeit von der ternären Komposition erfolgte mittels Photolumineszenz (PL). Dabei wurden die Ionisierungsenergien von Eigendefekten in CuGaSe_2 aus den Übergangsenergien der Photolumineszenz bestimmt. Ein wichtiger Vorteil dieser Charakterisierungsmethode zur Spektroskopie von Defekten besteht darin, daß die zu untersuchenden Proben nach dem Wachstum keine weitere Präparation, wie etwa das Aufbringen von Kontakten, erfordern.

In einem ersten Schritt in Richtung des Bauteils Heterosolarzelle wurde die Eignung von ZnSe als Pufferschicht für CuGaSe_2 -Heterosolarzellen untersucht. ZnSe ist aufgrund seiner hohen Bandlücke von 2.7 eV, der geringen Gitterfehlpassung und der im Vergleich zu CdS geringeren Toxizität ein aussichtsreicher Kandidat. Als weiteres Kriterium für seine Eignung wurde in dieser Arbeit die Bandanpassung an der ZnSe/CuGaSe_2 -Heterogrenzfläche bestimmt.

Die Arbeit gliedert sich im einzelnen wie folgt:

Das zweite Kapitel enthält einen Überblick bisher bekannter Material- und Solarzeleigenschaften von CuGaSe_2 . Neben den experimentellen Literaturdaten steht als wesentlicher theoretischer Aspekt für Epitaxieschichten die Verspannung und ihr Einfluß auf die Bandstruktur im Vordergrund. Außerdem werden die bisher erreichten photovoltaischen Kenngrößen von ZnO/CdS/CuGaSe_2 -Solarzellen vorgestellt sowie der

für Heterostrukturen wichtige Aspekt der Bandanpassung anhand von verschiedenen II-VI/I-III-VI₂-Heteroübergängen diskutiert.

Kapitel 3 beschreibt die Grundlagen der Defektspektroskopie mittels Photolumineszenz. Im Hinblick auf die Auswertung und Interpretation der experimentellen Meßdaten werden die unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen und ihre Abhängigkeit von Meßtemperatur und Leistung des anregenden Lasers dargestellt.

Das Prinzip der MOVPE, die Anlage und die verwendeten Ausgangsmaterialien werden in Kapitel 4 eingeführt sowie die Bestimmung eines geeigneten Parameterfensters für das Wachstum von CuGaSe₂ beschrieben.

In Kapitel 5 werden Ergebnisse aus Strukturuntersuchungen – zum Nachweis der Epitaxie und der Beurteilung der erreichten Kristallqualität der Epitaxieschichten – und elektrischen Transportmessungen beschrieben.

Kapitel 6 bildet mit den Ergebnissen zur Photolumineszenz einen Schwerpunkt dieser Arbeit. Zunächst wird ein Überblick über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Epitaxieschichten auf die beobachteten optischen Übergänge gegeben.

In einer vergleichenden Diskussion der exzitonischen Lumineszenz von Einkristallen und

Epitaxieschichten werden neben der Identifikation der beobachteten Linien die Gesichtspunkte der Verspannung und des Temperaturverhaltens der Bandlücke diskutiert.

Es folgen die Ergebnisse aus Untersuchungen der störstellenkorrelierten optischen Übergänge in Cu_xGa_ySe₂ (0.5 < x, y < 1.5) in Abhängigkeit von der Komposition. Aus PL-Spektren quasistöchiometrischer Epitaxieschichten werden die Ionisierungsenergien der beteiligten Störstellen bestimmt und in einem Rekombinationsmodell zusammengefaßt.

Die PL-Merkmale Ga-reicher Schichten werden mit elektrischer Kompensation in Zusammenhang gebracht und im Modell der Potentialfluktuationen diskutiert.

Im siebten Kapitel schließlich werden die für die Bestimmung von Valenzbanddiskontinuitäten wesentlichen Aspekte der Photoelektronenspektroskopie eingeführt und die Ergebnisse aus der Bestimmung der Bandanpassung an der ZnSe/CuGaSe₂-Heterogrenzfläche beschrieben.

Am Ende der Kapitel 4 bis 7 werden jeweils die wesentlichen Ergebnisse im Überblick dargestellt.

Kapitel 8 faßt schließlich die Ergebnisse der gesamten Arbeit zusammen.