
Zusammenfassung & Ausblick

Die in der Einleitung gestellte Frage nach einem einheitlichen kompositionsabhängigen Defektmodell für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ konnte im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden: Im ganzen Kompositionsbereich von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ werden im Wesentlichen die gleichen Defekte beobachtet.

Das PL-Spektrum des CuInSe_2 zeigt dasselbe kompositionsabhängige Verhalten, wie es beim CuGaSe_2 beobachtet wird. Aus den Messungen wird auf die Existenz zweier Akzeptoren ($A1 = 42(\pm 5)\text{meV}$ und $A2 = 56(\pm 22)\text{meV}$) und eines Donators ($D = 12(\pm 5)$) in CuInSe_2 geschlossen, die den Defekten in CuGaSe_2 entsprechen. Die Dichte der jeweiligen Defekte hängt vom Cu-Überschuss während der Präparation ab. Bei hohem Cu-Überschuss dominiert der tiefere A2 Akzeptor, bei stöchiometrischen Schichten der flachere A1 Akzeptor. Cu-arm präparierte Schichten sind stark kompensiert, so dass sich fluktuierende Potenziale ausbilden.

Mit zunehmenden Ga-Gehalt verschiebt sich das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -PL-Spektrum entsprechend der Bandlücke zu höheren Energien. Anhand detaillierter struktureller Untersuchungen konnte der relevante Ga-Gradient in den $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten bestimmt werden.

Die zu den beobachteten Emissionen gehörenden Defekte in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ entsprechen denen des CuInSe_2 bzw. CuGaSe_2 , wobei nur der flachere der beiden Akzeptoren beobachtet wird. Die Defektenergie steigt im Rahmen des Effektive-Masse-Modells mit zunehmenden Ga-Gehalt an. Es gibt also keinen wesentlichen Unterschied im Defektmodell von CuInSe_2 und CuGaSe_2 , alle

beobachteten optisch-aktiven Defekte können mit demselben Defektmodell beschrieben werden.

Somit scheiden die dotierenden Defekte in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ als Erklärung für die im Vergleich zu $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen schlechteren CuGaSe_2 -Solarzellen aus. Eine Verbesserung der Effizienz der CuGaSe_2 -Solarzelle sollte möglich sein, es bedarf einer weiteren Optimierung des gesamten Bauteils.

Darstellung der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der dotierenden optisch-aktiven elektronischen Defekte in CuInSe_2 und $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Die Untersuchungen sind durch die hohen Wirkungsgrade von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen ($\eta > 19\%$ [Ram03]) motiviert, bei denen die elektronischen Eigenschaften der p-leitenden $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschicht noch unzureichend bekannt sind. Im Gegensatz zu den CuInSe_2 - und $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen erzielen CuGaSe_2 -Solarzellen bisher nur Wirkungsgrade von $\eta < 10\%$. Damit ergibt sich die Fragestellung dieser Arbeit: Ist der Unterschied in den Wirkungsgraden durch die elektronischen Eigenschaften bedingt und damit im Defektspektrum der Materialien sichtbar?

PL-Messungen im gesamten Mischungssystem CuInSe_2 - CuGaSe_2 können Aufschluss über mögliche Unterschiede in den optisch-aktiven Defekten liefern. Auch für eine weitere Optimierung und zur Modellierung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle ist eine genaue Kenntnis der Materialien notwendig, u.a. Dichte und Energie der dotierenden Defekte. Zwar gibt es viele Untersuchungen der Defek-

te in CuInSe_2 , diese sind jedoch zum Teil widersprüchlich. Diese Widersprüche können durch teilweise fehlerhafte Auswertungen und die verschiedenen genutzten Herstellungsmethoden erklärt werden. Da die dotierenden Defekte in Chalkopyriten intrinsischer Natur sind, hängt die Anzahl und Art der Defekt von den Wachstumsbedingungen ab. Die dotierenden Defekte in Cu(In,Ga)Se_2 sind bisher kaum untersucht worden. Deshalb ist eine gut kontrollierbare und reproduzierbare Präparation notwendig, um systematische Untersuchung vornehmen zu können. Um weitere externe Effekte, wie z.B. Korngrenzen oder extrinsische Defekte auszuschließen, dienen epitaktische Schichten als Referenzsystem. Diese Kriterien führen dazu, dass die MOVPE als Herstellungsverfahren gewählt worden ist. Die Untersuchungen knüpfen an die Arbeit von Bauknecht [Bau99] über epitaktische CuGaSe_2 -Schichten an. Bauknecht konnte ein einfaches Defektmodell für die optisch-aktiven bandkantennahen Defekte in CuGaSe_2 aufstellen. Es stellt sich die Frage, welche Defekte in CuInSe_2 auftreten und wie diese sich unter Variation des Ga-Gehalts in Cu(In,Ga)Se_2 verhalten.

Die Arbeit gliedert sich folgendermaßen:

- Herstellung epitaktischer CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit unterschiedlicher Komposition (Kapitel 3)
- Strukturelle Charakterisierung zur Verifikation des epitaktischen Wachstums und der Komposition (Kapitel 4)
- Bestimmung der bandkantennahen optisch-aktiven Defekte in CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten anhand temperatur- und leistungsabhängigen Photolumineszenz-Messungen (Kapitel 5)

Präparation epitaktischer CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mittels MOVPE

Die Entwicklung von geeigneten Wachstumsparametern erfolgt auf der Basis der Präparationsbedingungen epitaktischer CuGaSe_2 -Schichten. Es zeigt sich, dass eine Wachstumstemperatur von $T_G = 500^\circ\text{C}$ zu hochwertigen epitaktischen CuInSe_2 -Schichten führt. Bei höheren Temperaturen ($T_G = 570^\circ\text{C}$) entsteht ein Zweischichtsystem mit einer CuGaSe_2 -Schicht an der Grenzfläche zum

GaAs -Substrat, während bei niedrigeren Temperaturen ($T_G = 450^\circ\text{C}$) kein epitaktisches Wachstum erzielt wird. Bei den Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Die optimale Wachstumstemperatur T_G ist abhängig vom Ga-Gehalt der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht. Bis zu einem Ga-Gehalt von $GGI < 0.3$ sind epitaktische Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit einer Wachstumstemperatur von $T_G = 500^\circ\text{C}$ abgeschieden worden, für höhere Ga-Gehalte $GGI \geq 0.3$ erzielt man mit $T_G = 570^\circ\text{C}$ qualitativ hochwertige Schichten.

Die Komposition der Schichten ist mit RFA bzw. EDX bestimmt worden. Das $[\text{Cu}]/[\text{III}]$ und das $[\text{Ga}]/([\text{Ga}] + [\text{In}])$ -Verhältnis (GGI) weisen eine lineare Abhängigkeit zu den entsprechenden Precursor-Flüssen auf, wodurch eine gute Kontrolle der Stöchiometrie der Schichten ermöglicht wird. Cu-arme Schichten ($[\text{Cu}]/[\text{III}] < 0.94$) haben eine höhere Wachstumsrate ($r_G > 100\text{nm/h}$) als Cu-reiche ($[\text{Cu}]/[\text{III}] > 1.1$, $r_G = 50 - 100\text{nm/h}$).

Strukturelle Eigenschaften

Die Qualität und das epitaktische Wachstum der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten sind durch strukturelle Charakterisierungsmethoden überprüft worden. Die Analyse der Morphologie und Bestimmung der Schichtdicke erfolgt anhand von REM-Aufnahmen. ECP-, EDP- und XRD-Messungen bestätigten das epitaktische Wachstum und die (001)-Orientierung der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten. Die Schichten zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur und Komposition ein unterschiedliches Wachstumsverhalten:

- Bei niedriger Wachstumstemperatur ($T_G = 500^\circ\text{C}$) und niedrigem Ga-Gehalt ($GGI < 0.3$) werden hochwertige epitaktische Schichten abgeschieden. XRD-Messungen ergeben, dass die Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten relaxiert sind. REM-Querschnittsaufnahmen zeigen eine glatte geschlossene Schicht. Es wird kein Ga-Gradient an der Grenzfläche zum GaAs -Substrat beobachtet. Auf der Oberfläche bildet sich bei Cu-Überschuss neben der Chalkopyrite-Phase eine Kupferselenid-Phase. Bei Cu-Armut entstehen Gruben in der Cu(In,Ga)Se_2 -Oberfläche mit $\langle 112 \rangle$ -Seitenflächen.
- Bei niedriger Wachstumstemperatur ($T_G = 500^\circ\text{C}$) und hohem Ga-Gehalt ($GGI > 0.3$)

werden polykristalline Einschlüsse in den epitaktischen Schichten beobachtet. Diese führen in XRD-Messungen zu Reflexen außerhalb der [001]-Richtung.

- Bei hoher Wachstumstemperatur ($T_G = 570^\circ\text{C}$) und niedrigem Ga-Gehalt ($GGI < 0.3$) bildet sich an der Grenzfläche eine pseudomorphe CuGaSe_2 -Schicht. Die Grenzfläche zwischen $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}$ bzw. $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CuGaSe}_2$ ist von pyramidalen Löchern durchsetzt, die durch den *Kirkendall* Prozess erklärt werden können. Die pseudomorphe CuGaSe_2 -Schicht wird durch Punkt-EDX-Messungen am Querschnitt und HR-XRD-Messungen bestätigt. Die Punkt-EDX-Messungen zeigen nach der CuGaSe_2 -Schicht zur Oberfläche hin einen abnehmenden Ga-Gehalt. Im oberflächennahen Teil der Schicht (bis zu einer Tiefe von 150nm) ist der Ga-Gehalt konstant (GGI_{sur}). Die unterschiedlichen Ga-Gehalte in den Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten führen zu einer Differenz zwischen dem integral bestimmten Ga-Gehalt GGI und dem oberflächennahen Ga-Gehalt GGI_{sur} von $\Delta GGI \approx 0.10$. Die oberflächennahe Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht ist relaxiert.
- Bei hoher Wachstumstemperatur ($T_G = 570^\circ\text{C}$) und hohem Ga-Gehalt ($GGI > 0.3$) wird eine geschlossene Grenzschicht ohne Löcher zwischen Cu(In,Ga)Se_2 und GaAs beobachtet. In HR-XRD- und Punkt-EDX-Messungen wird dennoch eine pseudomorphe CuGaSe_2 -Schicht an der Grenzfläche zum GaAs -Substrat detektiert, gefolgt von einem Bereich mit fallendem Ga-Gehalt. Der oberflächennahe konstante Ga-Gehalt GGI_{sur} ist um $\Delta GGI \approx 0.10$ kleiner als der integrale Ga-Gehalt GGI . Die dominierende Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht ist entspannt.
- Die *a*- und *c*-Gitterkonstanten der verschiedenen Cu(In,Ga)Se_2 -Phasen werden auch in HR-XRD und RSM-Messungen detektiert. Die Gitterkonstanten der dominierenden Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten lassen sich mit der Vegardschen-Regel beschreiben und stimmen mit den Literaturdaten aus Messungen an Einkristallen überein.

Die Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten sind folglich relaxiert. Die CuGaSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Zwischenschichten mit $GGI > 0.8$ wachsen pseudomorph auf dem GaAs -Substrat auf, d.h. nehmen die Gitterkonstante des GaAs an. Die *c*-Gitterkonstante der pseudomorphen CuGaSe_2 -Schicht beträgt $c_{\text{str}}^{\text{CGS}} = 10.956\text{\AA}$ und ist, wie man für den vorhandenen tensilen Stress erwartet, kleiner als beim CuGaSe_2 -Einkristall $c^{\text{CGS}} = 11.022\text{\AA}$. Aus diesen Messungen ist erstmals das Poisson-Verhältnis ν_p für CuGaSe_2 bestimmt worden: $\nu_p^{\text{CGS}} = 0.296$.

Photolumineszenz von CuInSe_2

Die Untersuchung der PL-Spektren von CuInSe_2 -Schichten mit variierendem $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis führt zu folgendem Ergebnis:

Die bandkantennahen Defekte in CuInSe_2 entsprechen denen in CuGaSe_2 . Es treten zwei Akzeptoren ($A1$, $A2$) und ein Donator (D) auf. Die Defektenergien sind $E_{A2} = 56(\pm 22)\text{meV}$, $E_{A1} = 40(\pm 5)\text{meV}$ und $E_D = 12(\pm 5)\text{meV}$. Die Bildung der Akzeptoren $A1$ und $A2$ ist kompositionsabhängig. Der $A2$ Akzeptor dominiert bei Cu-Überschuss und ist bei Cu-Armut nicht zu beobachten, während der $A1$ Defekt die nah-stöchiometrischen und Cu-armen CuInSe_2 -Schichten dominiert.

Die Bandlücke $E_{\text{Gap}}^{\text{CIS}}$ der CuInSe_2 -Schichten ist anhand der Temperaturabhängigkeit freier Exzitonen bestimmt worden. Die Bandlücke bei 10K beträgt $E_{\text{Gap}}^{\text{CIS}} = 1.045(\pm 0.003)\text{eV}$.

Die Defektenergien sind aus temperatur- und leistungsabhängigen PL-Messungen ermittelt worden. Es werden zwei DAP-Übergänge (DA1 bei $0.991\text{e}(\pm 0.002)\text{eV}$ und DA2 bei $0.972(\pm 0.002)\text{eV}$) mit den dazugehörigen Phononenrepliken im Abstand ΔE und $2\Delta E$ mit $\Delta E = 26 \pm (2)\text{meV}$ beobachtet. Die Intensität der DAP-Übergänge verändert sich mit dem $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis. Der DA2 -Übergang ist bei Cu-reichen CuInSe_2 -Schichten ($[\text{Cu}]/[\text{In}] > 1.1$) dominant. Die Intensität des DA1 nimmt mit abnehmenden $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis zu, um das Spektrum der nah-stöchiometrischen CuInSe_2 -Schichten zu dominieren. Cu-arme CuInSe_2 -Schichten ($[\text{Cu}]/[\text{In}] < 0.94$) zeigen eine breite asymmetrische Emission, deren Maximum sich mit zunehmendem In-Gehalt zu

niedrigeren Energien verschiebt. Leistungabhängige PL-Messung ergeben eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums um $\beta = 10 - 20 \text{ meV/Dek.}$. Diese starke Verschiebung ist ein Kennzeichen für DAP-Übergänge unter dem Einfluss fluktuierender Potenziale.

Damit sind die beobachteten defektkorrelierten Übergänge äquivalent zu denen in CuGaSe_2 . Es treten keine neuen Defekte auf. Auch das Verhalten unter sich änderndem Cu-Angebot ist dem kompositionsabhängigen Verhalten in CuGaSe_2 ähnlich.

Photolumineszenz von Cu(In,Ga)Se_2

Die unter Cu-Überschuss präparierten Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten zeigen ein Lumineszenzspektrum, das mit zunehmendem Ga-Gehalt zu höheren Energien verschiebt. Zusammengefasst zeigen die PL-Messungen an den Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten, dass die vorhandenen optisch-aktiven Defekte wasserstoffartig sind und dementsprechend durch das Effektive-Masse-Modell beschrieben werden können. Unter Annahme einer linearen Änderung der Konstanten m_e , m_h und ϵ_r mit dem Ga-Gehalt lassen sich die Exzitonbindungsenergie und die Defektenergien aus den Werten für die reinen ternären Verbindungen (CuInSe_2 und CuGaSe_2) berechnen. Die theoretisch berechneten Energien stimmen innerhalb des experimentellen Fehlers mit den experimentell bestimmten Werten überein.

Es wird erstmalig exzitonische Lumineszenz in Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit geringer Abweichung von den reinen ternären Phasen CuInSe_2 bzw. CuGaSe_2 beobachtet ($GGI \leq 0.3$ bzw. $GGI \geq 0.7$). Aus der exzitonischen Lumineszenz ist unabhängig von Kompositionsmessungen die Bandlücke E_{Gap}^{CIGS} bestimmt worden. Die Übereinstimmung beträgt zwischen der experimentell bestimmten Bandlücke und der mit einem 'bowing parameter' $b=0.67$ [Alo01] aus der Komposition berechneten Bandlücke ist sehr gut, der Fehler ist kleiner als 6 meV .

Für einen Ga-Gehalt von $GGI \approx 0.85$ ist die Lumineszenz der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten von der Lumineszenz des GaAs-Substrats überlagert. Kathodolumineszenzmessungen (CL-Messungen) am Querschnitt der Probe ermöglichen eine Trennung der Schicht- von der Substrat-Lumineszenz. Es zeigt sich, dass das PL-Spektrum dem Integral der

CL-Spektren entspricht. Bei hoher Anregungsleistung wird exzitonische Lumineszenz beobachtet. Die Intensität der defektkorrelierten Emissionen verschwindet nahe der Grenzfläche zum GaAs, also in dem Bereich, der einen Ga-Gradienten und eine CuGaSe_2 -Zwischenschicht aufweist. Es kann kein vom CuGaSe_2 bekanntes PL-Spektrum beobachtet werden. Die PL-Messungen werden somit nicht durch den Ga-Gradienten und die CuGaSe_2 -Zwischenschicht beeinflusst.

Bei den Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit geringen Abweichungen von der reinen ternären Phase wird defektkorrelierte Lumineszenz $40 - 60 \text{ meV}$ unterhalb der Bandlücke beobachtet. Die Defektniveaus folgen also dem Valenz- bzw. Leitungsband. Leistungs- und temperaturabhängige PL-Messungen ergeben eine Zuordnung der Emissionen zu einem DAP-Übergang. Die Lage relative zur Bandkante und die aus temperaturabhängigen Messungen bestimmten Defektenergien lassen auf einen dem DA1-Übergang in CuInSe_2 bzw. CuGaSe_2 äquivalenten DAP-Übergang schließen.

Bei mittleren Ga-Gehalten ($GGI \approx 0.30 - 0.70$) tritt eine 50 meV breite Emission auf, deren Maximum sehr nah an der Bandlücke des oberflächennahen Bereichs der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht liegt. Bei diesen Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten ist die statistische Unordnung zwischen Gallium und Indium am größten, was zu einer Variation der Bandlücken führt. Diese lokalen Variationen verursachen eine Verbreiterung der Bandkante. Die Übergangsenergien sind folglich statistisch um eine mittlere Energie verteilt. Diese Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten zeigen in leistungsabhängigen Messungen eine starke Blauverschiebung des Emissionsmaximums ($\beta > 10 \text{ meV/Dek.}$), was durch eine Verschiebung des Fermi-Niveaus über die variierenden Bandlücken erklärt werden kann.

Ausblick

Um weitere Aussagen über die Defekte in Cu-Chalkopyriten treffen zu können, ergeben sich für zukünftige Arbeiten folgende Fragestellungen:

- Um die Diffusion von Gallium zu verhindern, sind Vergleichsmessungen an Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten auf Ge-Wafern von Interesse. Germanium ($a = 0.566 \text{ nm}$) weist eine ähnliche

Gitterfehlpassung zu Cu(In,Ga)Se_2 auf wie GaAs ($a = 0.5653\text{nm}$).

- Die Verwendung andersorientierter Substrate (110)- oder (111)-GaAs könnte die Defektbildung beeinflussen. Zudem sind (112)-orientierte Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten für die Messung polarisationsabhängiger Effekte notwendig.
- Vergleichsmessung an polykristallinen Schichten, wie sie in der Herstellung von Solarzellen Verwendung finden. In Transmissionsmessungen zeigen diese Schichten eine geringere Verbreiterung der Bandlücke. Die XRD-Messungen ergeben schärfere Reflexe, die auf eine bessere kristalline Qualität und geringere Variation im Ga-Gehalt schließen lassen.
- Durch PLE Messungen kann ein besseres Verständnis der Prozesse der strahlenden Rekombination gewonnen werden.
- Aus zeitaufgelösten $\text{PL}(\tau)$ - oder $\text{CL}(\tau)$ -Messungen lässt sich der Grad der Kompensation in Cu-armen Schichten bestimmen. Ebenso geben $\text{PL}(\tau)$ Messung Aufschluss über die Rekombinationsmechanismen.
- Von großem Interesse ist die gleichzeitige Kompositionsbestimmung und Aufnahme eines CL-Spektrums, sowohl an epitaktischen Schichten, als auch an polykristallinen Schichten, um eine Tiefen- und lateral-aufgelöste Defektverteilung zu bestimmen.

