

# Teil I

## Einleitung



Der 'Öl-Multi' Sharp produzierte im Jahr 2002 Solarzellen mit einer Spitzenleistung von 110 MWp (Megawattpeak). Dessen größte Konkurrenten, Kyocera und BP Solar, folgten mit etwa 70 MWp, Shell Solar produzierte Solarzellen mit knapp 50 MWp. Die weltweite Jahresproduktion wird in diesem Jahr an die 500 MWp heranreichen, genug, um in Mitteleuropa die Haushalte einer 500 000 Einwohner zählenden Stadt mit Strom zu versorgen. Diese großen Zahlen relativieren sich jedoch etwas, wenn man sich den Anteil der Photovoltaik an der Stromerzeugung in Deutschland ansieht, der zur Zeit bei ca 0,05 % liegt [1]. Die stabilen Wachstumsraten des Photovoltaikmarktes in den letzten zwei Jahrzehnten von 20-30 %, insbesondere jedoch die Namen der in den letzten Jahren in den Markt eingestiegenen großen Energieunternehmen machen deutlich, dass die Photovoltaik eine der Säulen der Energiegewinnung der Zukunft sein wird.

Solarzellen aus kristallinem Silizium besitzen heute etwa 90 % Marktanteil. Die Gründe dafür liegen zunächst nicht, wie oft vermutet, in der großen Verfügbarkeit oder einer besonderen Materialeigenschaft des Rohstoffes Silizium. Einzig der große technologische Fortschritt auf dem Gebiet der Silizium-basierten Mikroelektronik und die dadurch gegebene weit entwickelte Produktionstechnik sind für diesen großen Marktanteil verantwortlich. Die Solarzellenproduzenten verwenden dabei den 'Wafer-Abfall' der 'Chip-Industrie', da die eigene Herstellung von Silizium-Wafern entsprechender Qualität 'noch' zu teuer ist.

Die kostengünstige Alternative zur teuren und Energie-intensiven Silizium-Technologie stellen Dünnschicht-Solarzellen dar, die sogenannte zweite Generation von Solarzellen. Sie basieren auf hochabsorbierenden Halbleitern mit einer direkten Bandlücke und lassen sich in amorpher oder polykristalliner Struktur auf vergleichsweise preiswerten Substraten wie Glas, Metall, Keramik- oder auch Plastikfolien aufbringen. Bedingt durch den geringeren Materialverbrauch sowie durch eine kostengünstige Fertigung wird ihnen eine deutlich kürzere Energierücklaufzeit [2] sowie das größte Kostenreduktionspotential [3] prognostiziert. Prinzipiell geeignete Basismaterialien sind neben amorphem Silizium und Kadmiumtellurid die Chalkopyrit-Verbindungshalbleiter aus den Elementen Kupfer, Indium, Gallium, Schwefel und Selen. Solarzellen auf Basis dieser I-III-VI<sub>2</sub>-Verbindungshalbleiter werden bereits in ersten Pilot- und Kleinproduktionen großflächig hergestellt [4]. Anzumerken ist, dass sich auch in diesem 'Zukunftsmarkt' Firmen wie Shell Solar bereits positioniert haben [5].

Der p-n Übergang dieser Solarzellen basiert auf einem Heterokontakt zwischen einer hochabsorbierenden, p-leitenden Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Absorberschicht und einer für das Sonnenlicht weitestgehend transparenten, hoch n-dotierten Fensterschicht. Die photoaktive Schicht, in der das Sonnenlicht absorbiert und die photogenerierten Ladungsträger getrennt werden, ist in einer solchen Struktur der Absorber. Folglich sind insbesondere an diese Schicht maximale optoelektronische Qualitätsanforderungen zu stellen. Die seit etwa 20 Jahren andauernde Entwicklung von Heterosolarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Dünnschichten als Absorbermaterial erfolgt noch immer ungebrems, die zur Zeit besten Solarzellen dieses Typs erreichen Wirkungsgrade von über 19 % im Labormaßstab [6]. Charakteristisch für diese hocheffizienten Solarzellen sind Absorbermaterialien mit vergleichsweise kleiner optischer Bandlücke  $E_G < 1,3$  eV. Ein aktuelles Forschungsgebiet ist die Untersuchung von Verbindungshalbleitern mit

höherer Bandlücke, da man sich von ihnen größere Leerlaufspannungen und damit geringere Serienwiderstandsverluste bei einer Verschaltung der Zellen zu Modulen verspricht. Theoretisch zu erwartende Wirkungsgrade deutlich über 25 % auf der Basis breitbandiger Chalkopyrit-Verbindungen wie  $\text{CuGaSe}_2$  ( $E_G = 1,68$  eV) sind dabei nahezu identisch mit denen der schmalbandigen Chalkopyrit-Verbindungen wie  $\text{CuInSe}_2$  ( $E_G = 1,05$  eV). Im Labor erreichte maximale Wirkungsgrade derartiger Heterosolarzellen liegen jedoch lediglich bei etwa 9 % [7, 8]. Bis heute ist offen, wie die zwischen Theorie und Wirklichkeit klaffenden Diskrepanzen zu erklären, geschweige denn, wie sie zu lösen sind. Schwerpunkte der aktuellen Forschung, so auch dieser Arbeit, sind die Weiterentwicklung und Verbesserung der Abscheidemethoden von  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnschichten, die Analyse und Optimierung ihrer strukturellen und optoelektronischen Eigenschaften sowie die Charakterisierung der Grenzfläche am Heterokontakt.

Für Chalkopyrit-basierende Solarzellen stellt die Verbindung  $\text{CuGaSe}_2$  eine Besonderheit dar, da der maximal erreichte Wirkungsgrad nicht mit einer Dünnschicht, sondern mit dem einkristallinen Material als Absorber erzielt wurde [9]. Die Einkristallzucht erfolgte dabei mit der Methode der halogenunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung, engl.: chemical vapour deposition (CVD). Der Einsatz von Halogenen, in der Regel Jod, führt insbesondere zu größeren und strukturell verbesserten  $\text{CuGaSe}_2$ -Kristallen [10, 11, 12]. Im Rahmen einer Industriekooperation zwischen dem HMI und der Firma AIXTRON gelang es, einen halogenunterstützten Prozess im offenen System zur Abscheidung von  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnschichten zu entwickeln [13]. Technologisches Ziel dieser Entwicklung war es insbesondere, durch den Einsatz von Halogenen die Prozesstemperaturen (ein wesentlicher Kostenpunkt in der Produktion) während der Abscheidung einer Absorberschicht deutlich unter die Prozesstemperaturen physikalischer Verdampfungsprozesse zu drücken.

Erste Dünnschichten konnten im Rahmen zweier vorangegangener Doktorarbeiten in einem Ein-Stufen CVD-Prozess mit dieser neuen Methode abgeschieden [14, 15] werden. Solarzellen auf der Basis dieser Dünnschichten zeigen jedoch mit Effizienzen unter 4,5 % deutliche Nachteile gegenüber  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen aus physikalischen Verdampfungsprozessen.

Neben den strukturellen Eigenschaften bestimmen insbesondere die optoelektronischen Eigenschaften eines Halbleiters seine qualitative Eignung für die Anwendung als photoaktive Schicht in Solarzellen. Wesentlich zum Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften eines Halbleiters ist dabei die Kenntnis seiner Dotiereigenschaften, Art und Ursprung der dominierenden Defekte, die Kenntnis der Defektzustandsdichteverteilung in der Bandlücke sowie die räumliche Verteilung der Defekte im Material (optoelektronische Homogenität). Für  $\text{CuGaSe}_2$  allgemein und für  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnschichten aus dem CVD-Abscheidungsverfahren im speziellen ist jeder der genannten Punkte noch weitestgehend unbekannt. Dies gilt insbesondere für Defekte, welche tief in der Bandlücke von  $\text{CuGaSe}_2$  Zustände ausbilden und effektive Rekombinationszentren darstellen.

Die Ziele dieser Arbeit waren daher zum einen spezifisch für  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnschichten aus dem CVD-Verfahren:

Die Bestimmung der dominanten Rekombinationspfade und Defektniveaus in der Bandlücke von  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnschichten aus dem CVD-Verfahren sowie der wesent-

lichen Mechanismen der Defektbildung während einer Abscheidung; Im weiteren, auf der Basis der gewonnenen Kenntnisse, die Entwicklung eines verbesserten CVD-Abscheideprozesses für CuGaSe<sub>2</sub>-Absorberschichten.

Zum anderen sollte am Beispiel von CuGaSe<sub>2</sub> aus dem CVD-Verfahren und durch vergleichende Untersuchungen am einkristallinen Material die bisherige Kenntnis der Defektphysik in CuGaSe<sub>2</sub> allgemein, speziell die der nahezu unbekanntem Zustandsdichteverteilung innerhalb der Bandlücke, erweitert werden.

Die Arbeit gliedert sich im einzelnen wie folgt:

- In Kapitel 2 werden die bekannten und für diese Arbeit relevanten strukturellen und elektronischen Materialeigenschaften von CuGaSe<sub>2</sub> kurz vorgestellt. Einen Schwerpunkt bilden hier die Dotiereigenschaften und der Effekt der Selbstkompensation.
- Kapitel 3 führt zunächst in das Prinzip der chemischen Gasphasendeposition im offenen System ein. Im weiteren werden die Präparationsanlage sowie die einzelnen chemischen Reaktionsprozesse während der Abscheidung einer CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschicht vorgestellt. Abschließend werden die zwei Prozessvarianten, der Ein-Stufen Prozess und der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Zwei-Stufen Prozess vorgestellt. Begleitend werden die wesentlichen strukturellen Eigenschaften der mit diesen Prozessen abgeschiedenen CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten diskutiert.
- In Kapitel 4 werden zunächst die Grundlagen der Defektspektroskopie mittels Photolumineszenz, die unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen und ihre Abhängigkeiten von der Messtemperatur und anregenden Laserleistung vorgestellt. Es folgen Übersichtsspektren der bandkantennahen Lumineszenz von im Ein-Stufen Prozess gewachsenen CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten mit variierendem  $[Ga]/[Cu]$ -Verhältnis, welche mit Ergebnissen zur Photolumineszenzspektroskopie an epitaktisch auf GaAs(001) abgeschiedenen CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten verglichen und im Rahmen eines bekannten Rekombinationsmodells für diese Schichten diskutiert werden. Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bilden die temperatur- und leistungsabhängigen Messungen exzitoner und defektkorrelierter Lumineszenz in nahezu stöchiometrischen CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten aus der CVD. Aus den PL-Spektren dieser Schichten werden die Ionisierungsenergien der beteiligten Störstellen extrahiert und in einem Rekombinationsmodell zusammengefasst. Im weiteren werden vergleichende Messungen zu diesem Rekombinationsmodell am idealen Referenzsystem CVT-gewachsener CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristalle vorgestellt und diskutiert. Aus der Modellierung der temperaturabhängigen Messung exzitoner Lumineszenz im Einkristall werden in der Literatur nicht genau bzw. gar nicht bekannte Materialgrößen wie die Einstein Temperatur, die effektive Phononenenergie und die maximale (engl. cut-off) Phononenenergie für CuGaSe<sub>2</sub> bestimmt. Das Kapitel schließt mit einer chemischen Analyse zur Bildung tiefer Defekte in CVT-CuGaSe<sub>2</sub> Einkristallen und CVD-CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten im Rahmen gezielter Temperexperimente. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse haben wesentlich zur Entwicklung des Zwei-Stufen Prozesses optimierter CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten beigetragen.

- In Kapitel 5 werden zunächst die theoretischen und experimentellen Grundlagen direkter Messung von Defektabsorption mit der Methode der photothermischen Deflektionsspektroskopie (PDS) und der Methode des konstanten Photostroms (engl. constant photocurrent method, CPM) vorgestellt. Im weiteren werden vergleichende Messungen zur Defektabsorption an im Ein- und im Zwei-Stufen Prozess abgeschiedenen CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten diskutiert. Dabei werden Korrelationen zwischen Absorption und Rekombination über tiefe Defekte sowie das Verhältnis von strahlender Rekombination zu nicht-strahlender Rekombination aufgezeigt. Abschließend wird ein aus der Kombination von PDS und CPM-Daten entwickeltes Modell zur räumlichen Defektverteilung in CVD-CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten vorgestellt.
- Kapitel 6 diskutiert das in Kapitel 5 entwickelte Modell zur räumlichen Defektverteilung anhand von Messungen zur chemischen und elektronischen Struktur der oberflächennahen Region von CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten mittels (inverser) Photoelektronenspektroskopie. Die Theorie der verwendeten Methode steht dem Kapitel wieder voran. Schwerpunkt der Untersuchungen bildet die im zweiten Prozessschritt erfolgende Modifikation der Eigenschaften der oberflächennahen Region der Schichten.
- Kapitel 7 fasst die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.