

Teil VII

Zusammenfassung

In der Entwicklung einer idealen Abscheidemethode für CuGaSe₂-Dünnschichten zur Anwendung als Absorberschichten in Dünnschichtsolarzellen bildet die Methode der chemischen Gasphasendeposition einen Forschungsschwerpunkt. Zu erwartende Vorteile dieser Methode gegenüber herkömmlichen physikalischen Verdampfungsmethoden sind u. a. niedrigere Prozesstemperaturen und Abscheidezeiten. Des weiteren ist die Einkristallzucht mit chemischer Gasphasendeposition eine bekannte und etablierte Methode: Solarzellen auf der Basis CVT-prozessierter CuGaSe₂-Einkristalle als Absorbermaterial weisen bis heute die höchsten Wirkungsgrade auf.

Die Methode der chemischen Gasphasendeposition im offenen System, vom HMI patentiert, befindet sich allerdings noch in der Entwicklungsphase. Mit Beginn dieser Arbeit lag der maximal erreichte Wirkungsgrad von Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von CuGaSe₂-Absorberschichten aus dem offenen CVD-Prozess unter 4,5 %. Die Prozessverbesserung zur Abscheidung von CuGaSe₂-Dünnschichten mit der am HMI entwickelten Methode der chemischen Gasphasendeposition im offenen System war daher ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit.

Zu diesem Zweck war es nötig, die die optoelektronischen Eigenschaften der CuGaSe₂-Dünnschichten bestimmenden Faktoren ausfindig zu machen.

Die kontaktlose und zerstörungsfreie Methode der Photolumineszenzspektroskopie wurde insbesondere zur Analyse der dominierenden Defekte herangezogen. Durch eine gezielte spektroskopische Analyse strahlender Rekombinationen in CuGaSe₂-Dünnschichten unterschiedlicher Komposition konnten mehrere Defektzustände und ihre Ionisierungsenergien bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Analyse erlaubten die Erstellung eines Modells, das alle beobachteten strahlenden Rekombinationen in CuGaSe₂ beschreibt. Dieses Modell beinhaltet insbesondere die Rekombination über freie exzitonische und gebundene exzitonische Zustände sowie mit diesen korrelierte Übergänge über Defektzustände tief in der Bandlücke. Als die optoelektronischen Eigenschaften der Dünnschichten entscheidend beeinflussender Defektzustand wurde ein breites Akzeptorniveau (A3) mit einer Ionisierungsenergie $E_{A3} = (243 \pm 20)$ meV identifiziert. Vier weitere Defektzustände, zwei Akzeptoren (A1 und A2) mit den Ionisierungsenergien $E_{A1} = (60 \pm 10)$ meV und $E_{A2} = (100 \pm 10)$ meV sowie ein tiefer Donator (D2) mit $E_{D2} = (237 \pm 30)$ meV und ein flacher Donator (D1) mit $E_{D1} = (12 \pm 5)$ meV, konnten identifiziert werden.

Die entwickelte Modellvorstellung zur strahlenden Rekombination in CVD-CuGaSe₂-Dünnschichten konnte anhand vergleichender Messungen der Photolumineszenz am idealen Referenzsystem des einkristallinen CuGaSe₂ aus dem CVT-Prozess verifiziert werden. Die folgende Modellierung der temperaturabhängigen Messungen zur bandkantennahen Photolumineszenz erlaubte im weiteren die Bestimmung bisher für CuGaSe₂ nicht genau bzw. gar nicht bekannter Parameter wie der Einstein Temperatur, $\Xi = (208 \pm 8)$ K, der effektiven Phononenenergie, $\langle E_{ph} \rangle = (19 \pm 1)$ meV und der sog. Phononen-Abrißenergie $\epsilon_c = (33 \pm 2)$ meV.

Eine abschließende Analyse der kompositionsabhängigen Photolumineszenz sowie gezielter Temperexperimente in verschiedenen für den CVD-Prozess typischen Gasatmosphären ergab, dass mit Gallium Mangel in der Schicht korrelierte intrinsische Punktdefekte (V_{Ga} oder Cu_{Ga}) das tiefe Defektniveau A3 ausbilden. Die bevorzugte Entstehung dieser Punktdefekte bei der Schichtabscheidung unter Halogenatmosphäre

konnte im Rahmen einer Modellentwicklung der komplexen chemischen Reaktionen in der Gas- und Festphase während einer Schichtabscheidung im offenen CVD-System erklärt werden.

Auf der Grundlage der Kenntnis der dominanten Defekte und ihrer Bildung während des Schichtwachstums wurde ein Zwei-Stufen CVD-Prozess zur Abscheidung von CuGaSe₂-Dünnschichten als Absorber in Dünnschichtsolarzellen entwickelt. Dieser besteht aus einem ersten Prozessschritt, in dem möglichst nahe an der Stöchiometrie eine etwa 1,5 bis 2 μm dicke Schicht kompakt wachsender Kristallite abgeschieden wird. In einem zweiten Prozessschritt erfolgt die gezielte Einstellung der optoelektronischen Schichteigenschaften, insbesondere die Reduzierung tiefer Bandlückenzustände, durch das Ausheizen der Schicht in GaCl- und H₂Se-reicher Atmosphäre. Solarzellen auf der Basis dieser Absorberschichten erreichen Wirkungsgrade von über 7 %. Die optoelektronische Qualität von CuGaSe₂-Dünnschichten aus dem offenen CVD-Prozess ist damit erstmals vergleichbar mit Standard PVD-prozessierten CuGaSe₂-Dünnschichten.

Damit ist man jedoch noch immer weit von theoretisch erreichbaren Wirkungsgraden, insbesondere aber auch von erreichten Wirkungsgraden flachbandiger Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen entfernt. Ein wesentlicher Beitrag zur Klärung dieser Diskrepanz konnte mit dem zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit, Analyse der Zustandsdichte in der Bandlücke von CuGaSe₂-Dünnschichten aus dem Zwei-Stufen Prozess sowie der räumlichen Verteilung der Defekte in der Schicht (optoelektronische Homogenität der Schicht), erbracht werden. Zu diesem Zweck wurden die Methode der photothermischen Deflektionsspektroskopie in Kombination mit der Methode des konstanten Photostroms, zwei direkte Messmethoden der Defektabsorption in der Bandlücke, erstmalig auf das System einer Chalkopyrit-Dünnschicht angewendet.

Die Urbachbreite der Bandkante von CuGaSe₂-Dünnschichten aus dem Zwei-Stufen Prozess wurde zu $E_u = 27 \pm 2$ meV bestimmt. Sie liegt damit im Bereich der für CuGaSe₂ typischen Phononenenergien, wie sie aus den temperaturabhängigen Messungen zur bandkantennahen Lumineszenz in CuGaSe₂-Einkristallen bestimmt wurde.

Aus dem Vergleich von PDS-Daten zur Defektabsorption und PL-Daten zur strahlenden Rekombination in CuGaSe₂-Dünnschichten im Rahmen der van Roosbroeck-Shockley Relation wurde deutlich, dass der dominante Anteil photogenerierter Ladungsträger nicht strahlend über Defektzustände in der Bandlücke rekombiniert. Die Kombination aus PDS- und CPM-Messungen ergab schließlich, dass es keine räumliche Homogenität in der Defektverteilung über die Schichttiefe gibt. Vielmehr zeigen CuGaSe₂-Dünnschichten eine Zwei-Schicht Defektverteilung, bestehend aus einer defektreichen Region nahe der Schichtoberfläche und einem vergleichsweise defektarmen Schichtvolumen.

Die die Arbeit abschließenden Untersuchungen zur chemischen und elektronischen Struktur der oberflächennahen Schicht mittels der Methode der (inversen) Photoelektronenspektroskopie bestätigen die gewonnenen Ergebnisse zur Defektbildung und Defektverteilung in CuGaSe₂-Dünnschichten aus dem CVD-Prozess. Der Nachweis von Jod auf der Oberfläche nicht-getemperter CuGaSe₂-Dünnschichten aus dem Ein-Stufen Prozess, insbesondere der Nachweis von Ga-I Bindungen auf diesen Schichten können als weiterer Beleg für die oben genannte Modellvorstellung zur Bildung tiefer Defekte gewertet werden. Die sich deutlich von der Volumenkomposition abheben-

de Zusammensetzung der oberflächennahen Region deutet dabei auf die Bildung einer $\text{Cu}_1\text{Ga}_3\text{Se}_5$ -Defektphase von CuGaSe_2 hin. Ein direkter experimenteller Nachweis der Existenz einer solchen Defektphase im oberflächennahem Bereich von Chalkopyrit-Dünnschichten, z. B. mittels Röntgenstrukturanalyse, ist auch in der Literatur nicht gegeben. Daher muss von einer eher ungeordneten Struktur dieser Kupfer-armen bzw. Ga-reichen Oberflächenregion ausgegangen werden. Dies und die ebenfalls nachgewiesene Bandlückenaufweitung der oberflächennahen Region ($E_G \geq 2,0$ eV) gegenüber der optischen bestimmten Volumen-Bandlücke ($E_G \approx 1,65$ eV) belegen schließlich das im vorhergehenden entwickelte Modell einer Zwei-Schicht Defektverteilung in CuGaSe_2 -Dünnschichten aus dem offenen CVD-Verfahren.

In der Literatur zum Thema CuGaSe_2 -Dünnschichtsolarzellen bildet die Diskussion einer Cu-verarmten bzw. Ga-reichen Oberfläche in CuGaSe_2 -Dünnschichten einen aktuellen Schwerpunkt. Sie findet sich in CuGaSe_2 -Dünnschichten aus den unterschiedlichsten Herstellungsprozessen (PVD, MBE, CVD). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen erstmalig die damit verknüpften elektronischen Eigenschaften der oberflächennahen Schichtregion. Insbesondere die Ausbildung der Zwei-Schicht Defektverteilung während des Wachstums einer CuGaSe_2 -Dünnschicht muss einen Schwerpunkt zukünftiger Untersuchung bilden. Die defektreiche Region nahe der Schichtoberfläche überlappt mit der Raumladungszone in der Solarzelle. Dies hat deutliche Rekombinationsverluste von photogenerierten Ladungsträgern in diesem Bereich zur Folge.

