

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Grundlagen	13
2.1	Materialeigenschaften	13
2.1.1	Kristall- und Bandstruktur	13
2.1.2	Phasenverhalten und Eigendefekte	14
2.2	Solarzellen auf Chalkopyrit-Basis	17
2.2.1	Aufbau der Chalkopyrit-Heterostrukturen	18
2.2.2	Elektronischer Bandverlauf der Heterostrukturen	19
2.2.3	Kennlinien und Diodenparameter	20
2.2.4	Stromsammlung und Quanteneffizienz	21
2.2.5	Rekombinationsmechanismen	23
2.2.6	Die Pufferschicht	25
2.2.7	Die Rolle des Natriums	26
3	Stromtransport – Theorie und Methoden	29
3.1	Leitfähigkeit und Hall-Effekt	29
3.1.1	Leitfähigkeit	29
3.1.2	Hall-Effekt	30
3.2	Ladungsträgertransport in den Bändern	31
3.2.1	Transportgleichungen	31
3.2.2	Streumechanismen in Kristallen	33
3.3	Streuung an Korngrenzen	33
3.4	Hopping-Transport	36
4	Entwicklung von Heterosolarzellen mit CuGaSe₂-Absorbern	39
4.1	Präparation und Optimierung des CuGaSe ₂ -Absorbers	39
4.1.1	Aufbau der PVD-Präparationskammer	39
4.1.2	PVD-Prozessführung	40
4.1.3	Die Rolle des Cu-Überschuss	42
4.1.4	Optimierte PVD-Prozessparameter	42
4.2	Präparation und Modifikation des CdS-Puffers	43
4.2.1	Modifikation der Pufferabscheidung	44
4.3	Solarzellenkennlinien	45

5	Struktur der CuGaSe₂-Schichten – CuGaSe₂-Wachstum	47
5.1	Polykristallines CuGaSe ₂	47
5.1.1	Wachstumsprozess unter Cu-Überschuss	47
5.2	Epitaktisches CuGaSe ₂	51
5.2.1	Schichtwachstum	51
5.2.2	Nachweis der Epitaxie	52
6	Elektrische Volumeneigenschaften und Grenzflächendefekte in CuGaSe₂-Solarzellen	55
6.1	Experimenteller Aufbau	55
6.2	Einfluss der Puffermodifikation auf die Stromsammlung	55
6.3	Quanteneffizienz unter Vorspannung	56
6.4	Bestimmung der effektiven Sammlungslänge	57
6.5	Auswirkung der Puffermodifikation auf die Spannungsabhängigkeit der Quanteneffizienz	58
6.6	Einfluss der Grenzflächendefekte auf den pn-Übergang	60
7	Transportmechanismen und Defekte in CuGaSe₂	63
7.1	Experimenteller Aufbau und Messverfahren	64
7.1.1	Auswahl und Behandlung der CuGaSe ₂ -Proben	64
7.2	Vorbetrachtung anhand der Schichtleitfähigkeit	65
7.3	Ladungsträgertransport in epitaktischen Schichten	66
7.3.1	Beweglichkeiten in epitaktischem CuGaSe ₂	67
7.3.2	Ladungsträgerkonzentration in epitaktischem CuGaSe ₂	67
7.4	Ladungsträgertransport in polykristallinem CuGaSe ₂	69
7.4.1	Beweglichkeiten in polykristallinem CuGaSe ₂	69
7.4.2	Ladungsträgerkonzentration in polykristallinem CuGaSe ₂	71
7.5	Korngrenzen-Modell	73
7.6	Transport bei tiefen Temperaturen	74
7.7	Diskussion der Akzeptoraktivierungsenergie	75
7.7.1	Bestimmung der optischen Defektionisierungsenergie mittels PL	76
7.7.2	Defektionisierungsenergien unter thermischer Anregung	77
7.8	Selbstkompensation und die Rolle des Na in CuGaSe ₂	79
8	Zusammenfassung und Ausblick	81

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einheitszelle des Chalkopyritgitters	13
2.2	Aufhebung der Valenzbandentartung	14
2.3	Pseudobinäarer Schnitt im CuGaSe ₂ -Phasendiagramm	14
2.4	Theoretisch berechnete Bildungsenthalpien nach Zhang et al.	16
2.5	Rekombinationsmodell für CuGaSe ₂ erstellt mittels PL	17
2.6	Typischer Aufbau von Chalkopyrit-Solarzellen	18
2.7	Bandverlauf einer CuGaSe ₂ - und CuInSe ₂ -Solarzelle	20
2.8	Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle im Eindiodenmodell	21
2.9	Hell- und Dunkelkennlinie einer idealen Solarzelle	21
2.10	Erzeugung und Trennung von Elektron-Loch Paaren in der RLZ unter Beleuchtung	22
2.11	Mögliche Rekombinationspfade einer Heterosolarzelle	24
2.12	Leerlaufspannung von Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen mit unterschiedlichem Ga-Gehalt	25
3.1	Entstehung der Hall-Spannung	30
3.2	Semilogarithmische Darstellung der freien Löcherdichte gegen 1/T	32
3.3	Valenzbandprofile in einzelnen Kristalliten eines p-Halbleiters	34
3.4	Schematischer Verlauf der Potentialbarriere, der Beweglichkeit und der räumlich gemittelten Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit der Nettodotierung	36
3.5	Variable-Range Hopping	37
3.6	Energiediagramm eines p-Halbleiters bei geringer Kompensation	38
3.7	Energiediagramm eines p-Halbleiters bei hoher Kompensation.	38
4.1	Skizze der PVD-Präparationskammer	40
4.2	Schematische PVD-Prozessführung	41
4.3	V _{OC} in Abhängigkeit der integralen Absorberzusammensetzung	42
4.4	V _{OC} in Abhängigkeit der Absorberzusammensetzung nach dem ersten PVD-Prozessschritt	42
4.5	Kennlinie der besten hergestellten CuGaSe ₂ -Solarzelle	45
5.1	XRD-Spektrum einer polykristallinen Cu-reichen und Ga-reichen Schicht	47
5.2	SEM Oberflächen- und Bruchkantenaufnahme einer Ga-reichen CuGaSe ₂ -Schicht 1	48
5.3	SEM Oberflächen- und Bruchkantenaufnahme einer Ga-reichen CuGaSe ₂ -Schicht 2	48
5.4	SEM Oberflächen- und Bruchkantenaufnahme einer leicht Cu-reichen Schicht	49
5.5	SEM Oberflächen- und Bruchkantenaufnahme einer Cu-reichen Schicht	49
5.6	SEM Oberflächen- und Bruchkantenaufnahme einer leicht Ga-reichen Schicht	50
5.7	TEM-Aufnahme eines polykristallinen Cu-reichen CuGaSe ₂ -Schichtquerschnitts	50
5.8	HRTEM-Aufnahme	51
5.9	Schematisches epitaktisches Wachstum von CuGaSe ₂ /GaAs(001)	52

5.10	SEM-Bruchkantenaufnahme der GaAs/CuGaSe ₂ -Grenzfläche	53
5.11	XRD-Spektrum einer CuGaSe ₂ /GaAs(001)-Heteroepitaxieschicht	53
5.12	Electron Channeling Aufnahme einer epitaktischen CuGaSe ₂ -Schicht	53
6.1	Quanteneffizienz von Solarzellen mit unterschiedlichen Pufferschichten	55
6.2	Schematisches Banddiagramm einer CuGaSe ₂ /CdS/ZnO-Heterostruktur	56
6.3	Quadrat des Absorptionskoeffizienten von CuGaSe ₂ vs. Energie	58
6.4	Quantenausbeute einer stöchiometrischen und einer Ga-reichen Solarzelle	58
6.5	QE einer CuGaSe ₂ -Solarzelle unter Vorspannung zwischen -0.4 V und +0.6 V	59
6.6	$(L_{eff}(V) - L)^2$ vs. V für unterschiedliche Solarzellen	59
6.7	Änderung des Bandverlaufs am CuGaSe ₂ /CdS-Übergang	60
7.1	Geometrie zur Hall-Messung nach Van-der-Pauw	64
7.2	Abklingverhalten der Leitfähigkeit	65
7.3	Leitfähigkeiten der untersuchten CuGaSe ₂ -Proben	66
7.4	Mobilitäten der Löcher in epitaktischen CuGaSe ₂ -Proben	67
7.5	Ladungsträgerkonzentration der epitaktischen CuGaSe ₂ -Schichten	68
7.6	Beweglichkeiten in polykristallinen CuGaSe ₂ -Proben	69
7.7	Freie Ladungsträgerkonzentration einiger polykristalliner CuGaSe ₂ -Proben	72
7.8	Barrierrhöhe an den Korngrenzen vs. effektive Dotierung	74
7.9	Korngrenzen Trapping Modell	74
7.10	Aktivierung der Beweglichkeit bei Bandtransport und Störbandleitung	75
7.11	PL-Spektren polykristalliner und epitaktischer Proben	76
7.12	Normierte PL-Spektren polykristalliner und epitaktischer Proben	76
7.13	Thermische Akzeptoraktivierungsenergie vs. Donatorkonzentration	77
7.14	Thermische Akzeptoraktivierungsenergie gegen Kompensationsgrad	79
7.15	Akzeptor- vs. Donatorkonzentration	80

Tabellenverzeichnis

2.1	Bildungsenthalpien für die verschiedenen Punktdefekte in CuGaSe_2	16
2.2	Diodenidealitätsfaktoren verschiedener Rekombinationsmechanismen	24
4.1	Optimierte PVD-Prozessparameter	43
4.2	Solarzellenparameter bei modifizierter CdS-Abscheidung	44
4.3	CBD-Prozessparameter	45
4.4	Wirkungsgrade verschiedener Chalkopyrit-Solarzellen	45
5.1	Gitterparameter bei Raumtemperatur und thermische Ausdehnungskoeffizienten von GaAs und CuGaSe_2	52
6.1	Elektrische Volumeneigenschaften der CuGaSe_2 -Solarzellen	60
7.1	Dotierung und Akzeptoraktivierungsenergie einiger epitaktischer CuGaSe_2 -Proben	68
7.2	Barrierenhöhen und Mobilitäten einiger polykristalliner CuGaSe_2 -Schichten	70
7.3	Dotierung und Akzeptoraktivierungsenergie einiger polykristalliner CuGaSe_2 -Proben	73
7.4	Barrierenhöhe und Flächenladungsdichte an den Korngrenzen	73

