

# Kapitel 2

## Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Eigenschaften der Cu-basierenden Chalkopyrite, insbesondere des  $\text{CuGaSe}_2$  beschrieben. Im ersten Teil werden Band- und Kristallstruktur, intrinsische Defekte bzw. Dotierung und das Phasenverhalten diskutiert. Im zweiten Teil wird die Funktion der Chalkopyrit-Heterosolarzellen besprochen. Hierdurch werden die Grundlagen zum Verständnis der folgenden Kapitel geschaffen, in denen die Optimierung der in dieser Arbeit präparierten  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen und die elektrische Charakterisierung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten vorgestellt wird. Auf Parallelen oder Unterschiede zum  $\text{CuInSe}_2$  wird hierbei oft verwiesen, da dessen Eigenschaften weitaus besser bekannt und erforscht sind.

### 2.1 Materialeigenschaften

#### 2.1.1 Kristall- und Bandstruktur

$\text{CuGaSe}_2$  gehört zu den ternären Verbindungshalbleitern und kristallisiert in der Chalkopyritstruktur, die sich aus der Diamant- bzw. der Zinkblendestruktur gemäß der Grimm-Sommerfeld-Regel [6] ableiten lässt. Nach dieser muss die mittlere Dichte der Valenzelektronen pro Atom vier betragen, damit eine tetraedrische Bindung eingegangen werden kann.

Die Einheitszelle des  $\text{CuGaSe}_2$ , die in Abb. 2.1 dargestellt ist, besteht aus zwei gestapelten Einheitszellen der Zinkblendestruktur, wobei die Kristallebenen der Kationen abwechselnd mit Elementen der Gruppe I und Gruppe III besetzt sind. Im Gegensatz zur Zinkblendestruktur sind jedoch die Einheitsachsen wegen der unterschiedlichen Bindungslänge der beiden Kationen zum Anion verzerrt. Dadurch weicht die Län-

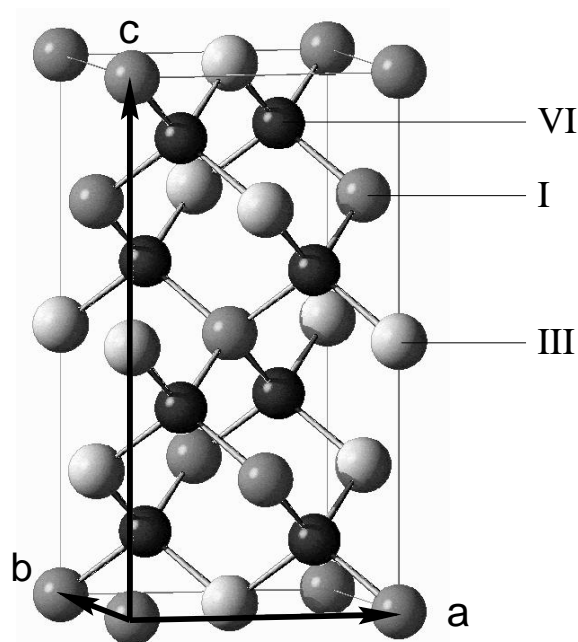


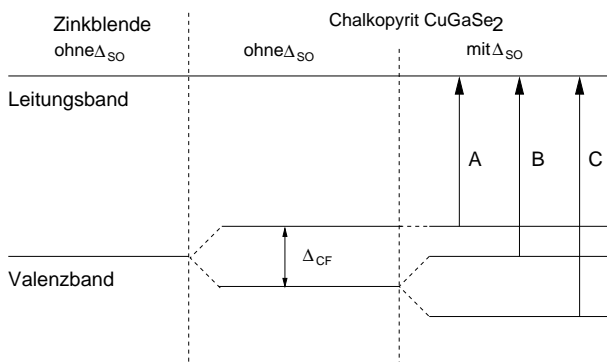
Abbildung 2.1: Einheitszelle des Chalkopyritgitters.

ge der  $c$ -Achse leicht von  $2a$  ab, wodurch eine Anionenauslenkung entsteht. Die Länge der  $a$ - bzw. der  $c$ -Achse wird in [7] zu  $5.62 \text{ \AA}$  und  $11.0 \text{ \AA}$  bestimmt.

Die Anzahl der Atome in der primitiven Einheitszelle beträgt acht, im Gegensatz zu zwei im Fall der Zinkblendestruktur. Die Grundbausteine der tetragonalen Chalkopyritstruktur sind  $sp^3$ -Hybridorbitale, allerdings mit Anteilen der Cu-3d-Zustände [8].

Die bestehenden Unterschiede zur Zinkblendestruktur beeinflussen das Valenzband und führen zur Aufhebung der dreifachen Entartung am  $\Gamma$ -Punkt. In der Bandstruktur in Abb. 2.2 ist, ausgehend vom Fall der Zinkblendestruktur, das  $p$ -artige Valenzband zu-

nächst dreifach entartet (ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung). Sowohl das tetragonale Kristallfeld als auch die Spin-Bahn-Kopplung führen nun zur Aufhebung der Entartung für die  $\text{CuGaSe}_2$ -Bandstruktur. Dies führt für  $\text{CuGaSe}_2$ , zusätzlich zur fundamentalen Bandlücke, zu zwei weiteren Übergängen vom p-artigen Valenz- zum s-artigen Leitungsband. Die Energien der Übergänge  $E_A$ ,  $E_B$  und  $E_C$  sind in [9] mit 1.68, 1.75 und 1.96 eV bei Raumtemperatur angegeben, verändern sich jedoch mit der genauen Zusammensetzung des  $\text{CuGaSe}_2$  (siehe Kap. 6). In



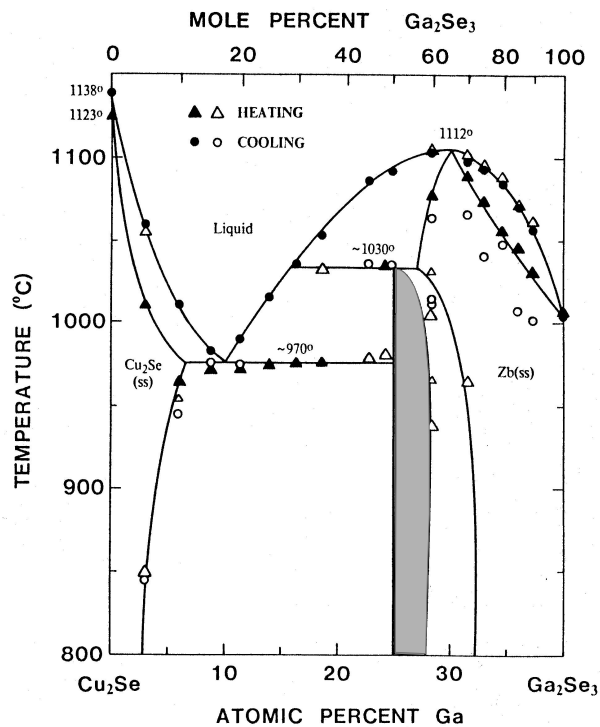
**Abbildung 2.2:** Aufhebung der Valenzbandentartung beim Übergang von der Zinkblende- zur Chalkopyritstruktur.  $\Delta_{CF}$  und  $\Delta_{SO}$  bezeichnen die energetische Aufspaltung, die aus dem Kristallfeld und der Spin-Bahn Wechselwirkung resultieren.

der I-III-VI<sub>2</sub>-Struktur bleibt bei isovalenter Substitution der Kationen oder Anionen, also z.B. Ga und Se durch In und S, die Chalkopyritstruktur auch im quaternären und quinternären System erhalten. Die Bandlücke kann dabei im Bereich zwischen 1eV ( $\text{CuInTe}_2$ ) und 3.5eV ( $\text{CuAlS}_2$ ) variiert werden, wobei sich die Bandabstände und die charakteristischen Gitterkonstanten linear mit dem Substitutionsgrad ändern. Speziell für die Anwendung in der Photovoltaik wird, ausgehend von  $\text{CuInSe}_2$ , bei  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  die Bandlücke an das Sonnenspektrum angepasst, sowie die Bandanpassung an die Pufferschicht (siehe auch Kap. 2.2.6) optimiert [10, 3, 11, 12]. Mittels Konzentrationsgradienten der Elemente kann die Bandlückenenergie auch gezielt über die Tiefe des Absorbers variiert werden [13].

## 2.1.2 Phasenverhalten und Eigendefekte

### Phasenverhalten

Abweichungen der Zusammensetzung von der idealen Stöchiometrie sind bei vielen Verbindungshalbleitern auch ohne Änderung der Kristallstruktur möglich. Abb. 2.3 zeigt einen pseudobinären Schnitt des Cu-Ga-Se Phasendiagramms zwischen  $(\text{Cu}_2\text{Se})_{1-x}$  und  $(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_x$  nach [14]. Der Existenzbereich der Chalko-



**Abbildung 2.3:** Pseudobinärer Schnitt im  $\text{CuGaSe}_2$ -Phasendiagramm zwischen  $\text{Cu}_2\text{Se}$  und  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  nach [14], der Existenzbereich der Chalkopyritphase ist grau unterlegt.

pyritphase im thermodynamischen Gleichgewicht erstreckt sich bei 800 °C von der stöchiometrischen Zusammensetzung bis hin zu einem  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis von 1.38. Kompositionen außerhalb dieses Bereichs führen zur Ausbildung der Sekundärphasen  $\text{Cu}_2\text{Se}$  auf der Cu-reichen und  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  auf der Ga-reichen Seite. Während also Ga-Überschuss in einem weiten Bereich in phasenreinem  $\text{CuGaSe}_2$  eingebaut werden kann, führen bereits geringste Mengen an Cu-Überschuss zur Bildung von Kupferseleniden. Die Rolle des Cu-Überschuss während der  $\text{CuGaSe}_2$ -Präparation bzw.

die Änderungen der elektrischen Eigenschaften durch die Existenz der Cu-reichen Fremdphase werden in Kap. 4 bzw. Kap. 7 genauer diskutiert.

Bei der Präparation von  $\text{CuGaSe}_2$  für die Verwendung in Solarzellen bzw. für die elektrische Charakterisierung müssen meist geringfügig von der Stöchiometrie abweichende Kompositionen hergestellt werden. Daher werden im folgenden die Termini leicht Cu-reich für  $0.48 < [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{Cu}]) < 0.5$  und leicht Ga-reich für  $0.5 < [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{Cu}]) < 0.53$  verwendet.

Mit derartigen stöchiometrischen Abweichungen unter Erhalt der kristallinen Phase muss dies zu einer entsprechenden Anzahl von Defekten und intrinsischer Dotierung führen.

### Eigendefekte

Für die Verwendung in der Photovoltaik werden Chalkopyrite in der Regel nicht gezielt extrinsisch dotiert, wenn man von einer etwaigen dotierenden Wirkung von Na aus den Substratgläsern [15], von Sauerstoff durch Luftkontakt [16] und von Zn oder Cd [17] aus dem chemischen Bad der Pufferabscheidung (siehe Kap. 2.2.6) absieht. Die extrinsische Dotierung durch die genannten Elemente ist in vielen Fällen Gegenstand der aktuellen Forschung und wird auch in dieser Arbeit in Kap. 6 und 7 behandelt. Die Notwendigkeit, fundierte Kenntnisse über die intrinsische Dotierung durch Eigendefekte zu erlangen, liegt daher auf der Hand. In Chalkopyrithalbleitern sind insgesamt 12 intrinsische Punktdefekte in Betracht zu ziehen: 3 Atome auf Zwischengitterplätzen (interstitials), 3 Leerstellen (vacancies) und 6 mögliche Fehlbesetzungen (antisites). Tabelle 2.1 zeigt die nach Neumann im ionischen Bild berechneten Bildungsenthalpien [18, 19] und neuere Ergebnisse von Zunger et al. [20], die aus Berechnungen mittels first-principle Methoden erhalten wurden. Mit diesen Betrachtungen ist die Bildung von Fehlstellen und Fehlbesetzungen zwischen Metallatomen wahrscheinlicher als die Bildung von Zwischengitterplätzen.

Stöchiometriabweichungen von weniger als 0.1 at% führen bereits zu Defektdichten von etwa  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Nettoladungsträgerkonzentrationen für  $\text{CuGaSe}_2$ , gemessen an polykristallinen und epitaktischen Schichten (diese Arbeit), MOCVD-gewachsenen epitaktischen Schichten [22] und Einkristallen

[23, 24, 25] liegen je nach Präparationsmethode zwischen  $10^{14}$  und  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Schon aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass Chalkopyrite hoch kompensiert sein müssen und/oder die Bildung neutraler und elektrisch inaktiver Defektkomplexe favorisiert ist.

Verwendung in der Photovoltaik finden ausschließlich p-leitende Chalkopyrite, jedoch lässt sich  $\text{CuInSe}_2$  [26] als auch  $\text{CuInS}_2$  [27] intrinsisch n- oder p-leitend herstellen. Generell führen Chalkogenmangel und im Fall des  $\text{CuInSe}_2$  mit In-Überschuss erfolgte Präparationen zu n-Leitung<sup>1</sup>. Bei  $\text{CuGaSe}_2$  allerdings führt vermehrter Einbau des Gruppe III-Elements oder Chalkogenmangel nur zu höherer Kompensation [24], und dieses Material lässt sich bisher nur extrinsisch über Ge-Ionenimplantation und nachfolgender Eindiffusion von Zn n-leitend herstellen [23].

Dieses Verhalten wird mit dem Begriff *Selbstkompensation* bezeichnet. Verständlich wird dieses Phänomen, wenn man die Bildungsenthalpien der Defekte betrachtet. Dies ist in Abb. 2.4 [21] für den Fall des  $\text{CuInSe}_2$  berechnet, die Ergebnisse können jedoch auf  $\text{CuGaSe}_2$  übertragen werden.

Dargestellt sind die Bildungsenthalpien verschiedener Defekte (unter stöchiometrischen Bedingungen) in Abhängigkeit der Energiedifferenz von Fermienergie und Valenzband.

Die Cu-Vakanz stellt den Akzeptor dar, der im allgemeinen mit der p-Leitung der Cu-basierenden Chalkopyrite in Verbindung gebracht wird. Betrachtet man dessen Bildungsenthalpie, so nimmt sie ab und wird sogar negativ, falls das Fermienergie durch Einbau von Donatoren zum Leitungsband geschoben wird. Daraus resultiert die spontane Bildung von Cu-Vakanzen, also Akzeptoren, und eine weitere Verschiebung der Fermienergie wird verhindert. Umgekehrt wird die Bildungsenthalpie für Akzeptoren bei Annäherung der Fermienergie an das Valenzband erhöht. Diese Aussage gilt nicht nur für die Cu-Vakanz, sondern für alle in Abb. 2.4 berechneten akzeptorischen und entsprechend umgekehrt für die donatorischen Defekte.

Unklarheit herrscht allerdings über die Zuordnung der

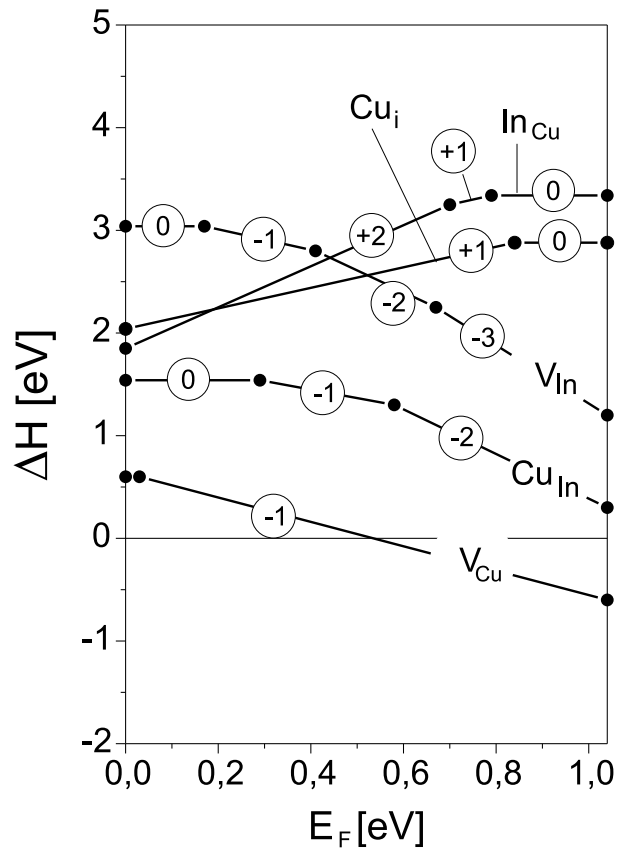
<sup>1</sup>Auf Na-haltigem Substrat kann  $\text{CuInSe}_2$  nur p-leitend hergestellt werden.

Defekte	Vakanzen			Zwischengitter- plätze			Fehlbesetzungen					
	V <sub>Cu</sub>	V <sub>Ga</sub>	V <sub>Se</sub>	Cu <sub>i</sub>	Ga <sub>i</sub>	Se <sub>i</sub>	Cu <sub>Ga</sub>	Ga <sub>Cu</sub>	Cu <sub>Se</sub>	Ga <sub>Se</sub>	Se <sub>Cu</sub>	Se <sub>Ga</sub>
$\Delta H$ [eV] [18, 19]	2,7	2,5	2,6	4,6	9,9	23,7	2,1	2,3	7,4	3,7	8,1	3,4
Elektrischer Charakter [18, 19]	A	A	D	D	D	A	A	D	A	A	D	D
$\Delta H$ [eV] [20, 21]	0,7	2,8	-	3,4	-	-	1,4	4,2	-	-	-	-
Elektrischer Charakter [20, 21]	A	A	-	D	-	-	A	D	-	-	-	-

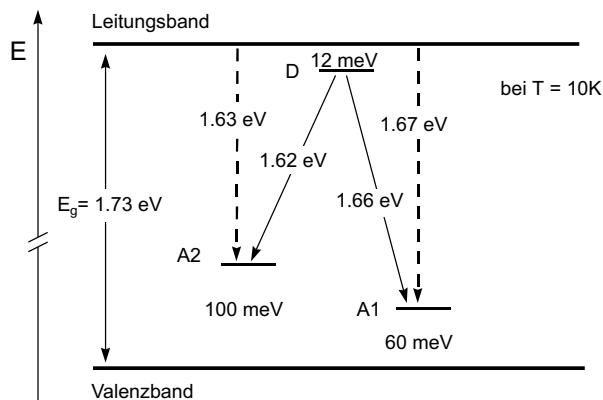
**Tabelle 2.1:** Die nach Neumann et al. [18] und Zunger et al. [20] berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H$  für die verschiedenen Punktdefekte in  $\text{CuGaSe}_2$  sind für den Fall stöchiometrischer Komposition und ungeladener Defekte zusammengestellt. Der elektrische Charakter der Defekte (Donator oder Akzeptor), der sich aus den Berechnungen ergibt, ist ebenfalls aufgeführt.

Punktdefekte zu den Ionisationsenergien. Die Identifikation der Punktdefekte erfolgte bisher nicht mit kernphysikalischen Methoden d.h. lokalen Sonden, sondern stützt sich meist auf Ausheiz- oder Nachbehandlungsprozesse der Proben in Verbindung mit Photolumineszenzuntersuchungen (PL). Deswegen sind Fehlinterpretationen nicht auszuschließen. Häufig wird mittels PL bei Cu-basierenden Chalkopyriten ein flacher Defekt mit einer Ionisierungsenergie zwischen 40-60 meV entdeckt. In der Regel wird dieser der Cu-Vakanz  $V_{Cu}$  zugeschrieben, die hauptsächlich die p-Leitung hervorrufen soll [28, 26]. Unterstützt wird diese These durch theoretische Berechnungen, nach denen die Cu-Vakanz einen flachen 10 meV-Akzeptor darstellt [20]. Die mittels PL erstellten Modelle sind jedoch kompliziert und umfassen eine Vielzahl von Defektenergien [29, 30]. Ein umfassendes, einfacheres Modell, wie in Abb. 2.5 gezeigt, wurde von A. Bauknecht anhand MOCVD-gewachsener epitaktischer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten erstellt. Zwei Akzeptoren mit 100 und 60 meV und ein flacher, kompensierender Donator wurden als dominierende Defekte identifiziert [31].

Mittels Hall- und Widerstandsmessungen an epitaktischen Schichten, die einen weiten Kompositionsbereich zwischen  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  abdecken, fanden Schroeder et al. [32] zwei dominierende



**Abbildung 2.4:** Theoretisch berechnete Bildungsenthalpien  $\Delta H$  in Abhängigkeit des Abstands von Fermi-niveau zum Valenzband nach Zhang et al. [21].



**Abbildung 2.5:** Rekombinationsmodell für  $\text{CuGaSe}_2$  erstellt mittels Photolumineszenzuntersuchungen von Bauknecht [31].

Akzeptoren mit Energien zwischen 140 und 160 meV bzw. 30-60 meV, sowie einen flachen kompensierenden Donator.

Neuere theoretische Arbeiten, in denen mittels first-principle Methoden Defektbildungsenthalpien und Defektionisierungsenergien berechnet wurden, legen nahe, dass der Bildung von  $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ -Defektkomplexen in  $\text{CuInSe}_2$  eine wichtige Rolle zukommt. Diese sind in dem Fall zwar elektrisch neutral und verursachen keine Zustände in der Bandlücke, weisen jedoch eine sehr geringe oder sogar negative Bildungsenthalpie [21] auf, was deren spontane Entstehung ermöglicht.

Diese Tatsache führt zu einer komplexen Situation, und daher ist eine konkrete defektchemische Zuordnung von Defektionisierungsenergien besonders schwierig. Wie in Kap. 7 klar wird, können sich optisch und thermisch bestimmte Defektionisierungsenergien beträchtlich unterscheiden. Deswegen wird in dieser Arbeit ausdrücklich auf eine Zuordnung verzichtet.

Insbesondere Hall-Studien, durch die nicht nur die energetische Lage der Defekte, sondern auch deren Konzentrationen bestimmt werden können, wurden meistens nur an einkristallinen und epitaktischen Referenzsystemen vollzogen. Hall-Studien an mit Korngrenzen behafteten polykristallinen Filmen, die in hocheffizienten Chalkopyrit-Solarzellen ausschließlich zur Anwendung kommen, existieren zwar [33, 34, 35], führen jedoch zu wenig schlüssigen

Modellen.

Obige Diskussion unterstreicht einerseits die Wichtigkeit, weiteres Verständnis der intrinsischen Defekte zu erlangen und andererseits die Notwendigkeit, die Bildung der Defekte durch exakte und reproduzierbare Prozessführung während der Präparation oder durch gezielte Nachbehandlung zu kontrollieren.

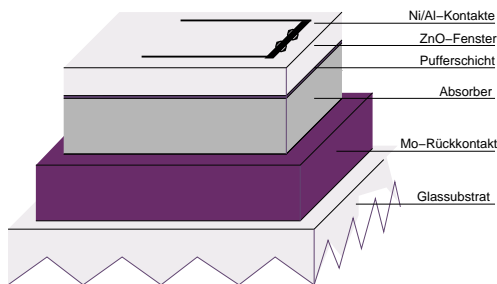
## 2.2 Solarzellen auf Chalkopyrit-Basis

In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Chalkopyrit-Solarzellen erläutert, und einige besondere Themen, die in dieser Arbeit Gegenstand der Untersuchungen sind, tiefergehend besprochen. Diese betreffen auch die Funktion der CdS-Pufferschicht und die Rolle des Natriums in Chalkopyrit-Solarzellen. Solarzellen auf Basis von Chalkopyriten erreichen Wirkungsgrade von bis zu 18.8% [3] auf kleinen Flächen und 12.7% [4] auf  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  Modulen im Labor. Industriell angewandte Prozesse zur Produktion in marktrelevanten Größenordnungen befinden sich in der Pilotphase [2, 36, 37]. Ausgangsbasis für diese hocheffizienten Solarzellen sind Absorber mit geringerer Bandlücke wie zum Beispiel das quaternäre  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  in einer Komposition, die zu einer Bandlücke von etwa 1.2eV führt. Die Herausforderung bei diesem Material besteht – neben einer weiteren Steigerung des Wirkungsgrades – darin, kostengünstigere und einfachere Präparationsprozesse zu finden und deren Skalierung auf größere Flächen durchzuführen.

Im Gegensatz dazu ist die Entwicklung breitbandiger  $\text{CuGaSe}_2$ - oder  $\text{CuInS}_2$ -Chalkopyritsolarzellen weniger fortgeschritten. Sie versprechen jedoch Vorteile, da die größere Bandlücke höhere Leerlaufspannungen der Solarzelle erwarten lässt und Wirkungsgradverluste bei höheren Betriebstemperaturen geringer sind. Höhere Leerlaufspannungen, bei gleichem Wirkungsgrad, führen zu geringeren Serienwiderstandsverlusten bei der Verschaltung zu Modulen.

### 2.2.1 Aufbau der Chalkopyrit-Heterostrukturen

In Abb. 2.6 ist der typische Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle auf Basis von Chalkopyriten schematisch dargestellt. In diesem Aufbau erfolgt in der



**Abbildung 2.6:** Typischer Aufbau von Chalkopyrit-Solarzellen.

p-leitenden Absorberschicht<sup>2</sup> unter Beleuchtung mit  $h\nu > E_g$  die Generation der Elektron-Loch-Paare. Durch die direkte Natur der Bandlücke und die damit verbundene hohe Absorption des Materials genügen bereits Schichtdicken von etwa  $1\ \mu\text{m}$  zur Absorption des AM 1.5-Sonnenspektrums<sup>3</sup>. Angewandte Depositionstechniken sind, auch in hochskalierten Prozessen, Koverdampfen der Elemente im Vakuum (Kap. 4), oder sequentielle Verfahren, bei denen Metallvorläuferschichten z.B. mittels Sputtertechnik aufgebracht werden und unter einem reaktiven Heizschritt in Chalkogenatmosphäre der Kristallisationsprozess des Chalkopyriten stattfindet.

Den  $n/n^+$ -dotierten Heteropartner in dieser Struktur bildet das ZnO, das zur Materialklasse der TCO (engl. *Transparent Conductive Oxides*) gehört. Das mit seiner großen Bandlücke von  $E_g=3.2\ \text{eV}$  auch *Fenster-schicht* genannte ZnO wird durch Sputtertechnik aufgebracht. Die an diese Schicht gestellten Ansprü-

<sup>2</sup>Der in einer Solarzelle unter Beleuchtung generierte Photostrom wird von den Minoritätsladungsträgern erzeugt. Bei p-Halbleitern sind dies Elektronen, deren in der Regel höhere Beweglichkeiten bzw. Diffusionslängen vorteilhaft sind.

<sup>3</sup>Tatsächlich finden üblicherweise Dicken von  $1.5\text{-}3\ \mu\text{m}$  Verwendung. Damit wird Ladungsträgerrekombination am Rückkontakt vermieden und, je nach Präparationsmethode, werden geschlossene Schichten erhalten, damit keine Kurzschlüsse auftreten.

che sind im wesentlichen eine hohe Leitfähigkeit bei gleichzeitig maximaler Transmission. Tatsächlich besteht das ZnO-Fenster aus einer  $i\text{-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Ga}$  Doppelschicht mit Dicken von 100 bzw. 400 nm und Nettoladungsträgerkonzentrationen von  $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  bzw.  $1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ . Die intrinsische Schicht dient sowohl als Ga-Diffusionsbarriere als auch zur Verringerung von Parallelwiderstandsverlusten [38]. Die hohe Dotierung des ZnO hat zur Folge (siehe Kap. 2.2.2), dass sich die Bandverbiegung im wesentlichen nur auf den Absorber erstreckt. Ein Vorteil dieser Struktur ist, dass – in Verbindung mit der direkten Bandlücke des Absorbers – die Bereiche der Ladungsträgergeneration und der Raumladungszone, in deren Feld die Ladungsträger separiert werden, weitgehend zusammenfallen. Die Diffusionslänge der Minoritäten im Absorber muss daher nur moderat sein und somit sind die Anforderungen an die kristalline Qualität des Absorbermaterials, verglichen mit klassischen Si-Solarzellen, nur sehr gering.

In heutzutage üblichen hocheffizienten Chalkopyritsolarzellen wird von den  $p/n^+$ -Heteropartnern die sog. *Pufferschicht* eingerahmt. Diese besteht meist aus CdS mit einer Dicke von 30-60 nm und wird mittels Chemischer Badabscheidung (CBD für *Chemical Bath Deposition*) hergestellt. Die im undotierten Fall leicht n-leitende CdS-Schicht führt dazu, dass der entscheidende Heteroübergang an die Absorber/Puffer-Grenzfläche verschoben wird. Die vielfältigen Wirkungsweisen der Pufferschicht werden in Kap. 2.2.6 diskutiert und die Präparation und Optimierung für  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorber wird in Kap. 4 vorgestellt.

Eingebunden werden die beiden Heteropartner von Rück- und Frontkontakten, über die die Ladungsträger abtransportiert werden. Der Rückkontakt besteht aus Mo und wird durch Sputtern oder, wie in dieser Arbeit, durch Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht, mit typischen Dicken von  $1\ \mu\text{m}$ . Die Präparationsweise des Rückkontaktes bestimmt wesentlich, wieviel Na während der Absorberdeposition aus den Glassubstraten in den Chalkopyriten diffundiert (Kap. 2.2.7). Ein ohmscher Kontakt zum Absorber entsteht wahrscheinlich erst durch eine dünne, sich während der Absorberherstellung ausbildende p-leitende  $\text{MoSe}_2$ -Schicht an der Grenzfläche Mo/Absorber [39].

Der unkritische Frontkontakt besteht bei Solarzellen im Labormaßstab aus einem Stromsammlungsgitter

einer Ni/Al-Schichtfolge mit Dicken von 10 nm und 1  $\mu$ m. Die Aufgabe der Ni-Schicht besteht darin, die Oxidation des Al durch Sauerstoff aus dem ZnO zu minimieren, während Al den eigentlichen ohmschen Kontakt darstellt.

Als Trägermaterial wird übliches, kostengünstiges Na-haltiges Glas verwendet, das vorher einem Reinigungsschritt unterzogen wird. Die hohe Na-Konzentration kann von entscheidender Bedeutung für die Effizienz von Chalkopyritsolarzellen sein, näheres dazu findet sich in Kap. 2.2.7. Der Schmelzpunkt von etwa 550 °C bestimmt die maximale Prozesstemperatur für die Absorberpräparation.

### 2.2.2 Elektronischer Bandverlauf der Heterostrukturen

In einer Diode sind die Ladungsträger im n- bzw. p-Gebiet unterschiedlich konzentriert, und es entsteht ein *Diffusionsstrom* über den pn-Übergang. Dieser führt dazu, dass in Umgebung des pn-Übergangs, in der sog. *Raumladungszone*, eine Verarmung an Ladungsträgern entsteht und die Ladung der Akzeptoren im p-Gebiet und der Donatoren im n-Gebiet nicht mehr kompensiert ist. Ein elektrisches Feld ist die Folge, welches zu dem *Driftstrom* führt, der dem Diffusionsstrom entgegen wirkt, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Die Raumladungszone erstreckt sich im p- bzw. n-Gebiet gemäß der Dichte der Akzeptoren  $N_A$  und der Donatoren  $N_D$  nach

$$w_a \cdot N_A = w_d \cdot N_D \quad (2.1)$$

wobei  $w_d$  und  $w_a$  die Ausdehnung der Raumladungszone im n- bzw. p-Gebiet bezeichnet.

Unter der Annahme typischer Dotierungen für Chalkopyritsolarzellen von  $1e17 \text{ cm}^{-3}$  für den Absorber und  $1e20 \text{ cm}^{-3}$  für die hochdotierte Fensterschicht ergibt sich mit dieser vereinfachten Betrachtung ein Verhältnis  $w_a/w_d = 1000$ . Daher erstreckt sich nahezu die vollständige Raumladungszone im Bereich des Absorbers. Dieser Sachverhalt ist auch in den numerisch berechneten Banddiagrammen der Chalkopyrit-Heterostrukturen in Abb. 2.7 zu erkennen.

Anhand der dargestellten Banddiagramme lassen sich bestimmte Aspekte der Limitierung von breitbandigen CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen im Vergleich zu CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen verstehen.

Diese Banddiagramme wurden nach [40] mit dem Programm SCAPS für CuGaSe<sub>2</sub>- und CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen erstellt, die dazu verwendeten Parameter finden sich in Anhang B. Charakteristisch für die Heterogrenzflächen sind Bandversätze, die dadurch entstehen, dass der pn-Übergang in Heterostrukturen von Materialien verschiedener Bandlücken und Austrittsarbeiten gebildet wird.

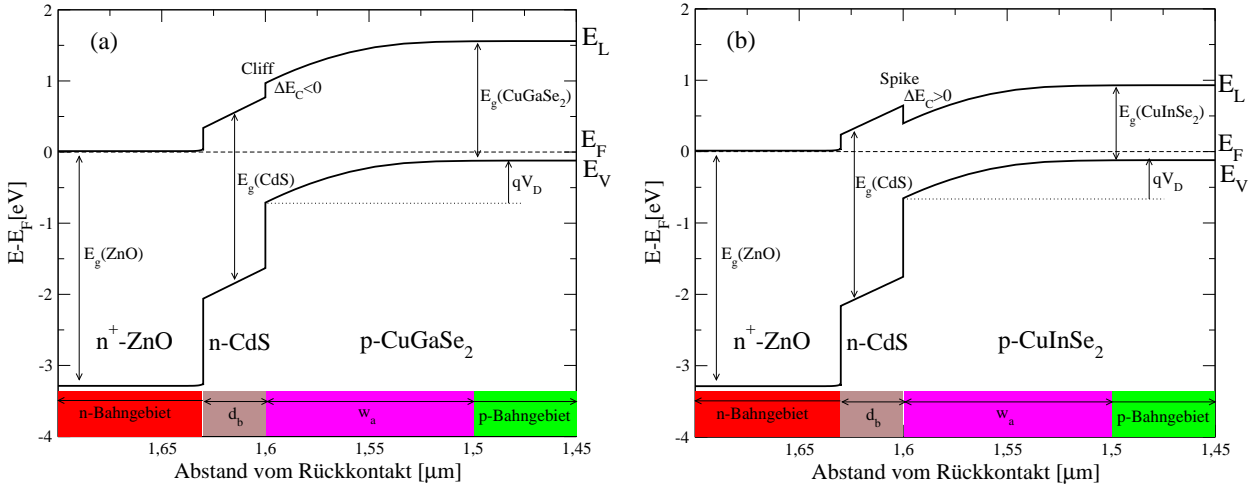
In Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen ist der Valenzbandversatz an der Absorber/Puffer-Grenzfläche nahezu unabhängig von dem Ga-Gehalt des Absorbers (d.h. seiner Bandlücke), was sowohl durch Photoemissions-spektroskopie [41] als auch durch theoretische Berechnungen [42] gezeigt wurde.

Unter der Annahme eines konstanten Valenzbandversatzes ändert sich der Leitungsbandversatz  $\Delta E_C$  an der Absorber/Puffer-Grenzfläche bei Aufweitung der Bandlücke durch zusätzlichen Ga-Einbau in den Absorber von positiven zu negativen Werten. In Abhängigkeit der Bandlückenenergie des Absorbers ergibt sich somit eine sog. *Spike-* ( $\Delta E_C > 0$ ) oder *Cliff-* Struktur ( $\Delta E_C < 0$ ) (siehe Abb. 2.7).

Möglicherweise ist anzunehmen, dass der tatsächliche Bandverlauf von diesen Modellvorstellungen abweicht. Aufgrund von Interdiffusion der Elemente der Absorber- und Pufferschicht [43] kann eine Veränderung der Bandlücken an der Grenzfläche resultieren. So wurde in einer neueren Untersuchung an CuIn(S,Se)<sub>2</sub>/CdS-Heterostrukturen gezeigt, dass die in diesem Fall S-reiche und Cu-arme Absorberoberfläche mit einer aufgeweiteten Bandlücke an eine Cd(S,Se)-Pufferoberfläche mit reduzierter Bandlückengrenzt. Der Leitungsbandversatz wurde in diesem Fall zu  $\Delta E_C = 0$  bestimmt [44].

Allerdings lassen sich einige prinzipielle Eigenschaften anhand der dargestellten Bandverläufe verstehen. So liegt bei CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen am Absorber/Puffer-Übergang das Fermi-niveau näher am Leitungsbandminimum als am Valenzbandmaximum, d.h. an der Grenzfläche liegt *Typinversion* vor und photogenerierte Elektronen sind dort Majoritätsladungsträger.

Diese Typinversion wird verstärkt durch eine mögliche Bandlückenaufweitung einer Cu-armen Oberfläche, die das Valenzband am Heteroübergang noch weiter vom Fermi-niveau entfernt [45]. Die Cu-Verarmung an der CuInSe<sub>2</sub>-Oberfläche wurde früher mit dem Auftreten einer n-leitenden CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>-Phase erklärt,



**Abbildung 2.7:** Berechneter Bandverlauf einer  $\text{CuGaSe}_2$ - (a) und  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzelle (b). Hiermit ergibt sich für die  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle eine Cliff-Struktur im Leitungsband, und an der Absorber/Puffer-Grenzfläche liegt das Fermi-niveau etwas unterhalb der Bandmitte. Bei der  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzelle hingegen tritt Typinversion an der Grenzfläche auf und eine Spike-Struktur im Leitungsband.  $V_D$  bezeichnet die der Diffusionsspannung entsprechende maximale Bandverbiegung im Absorber, und  $d_b$  ist die Dicke der Pufferschicht.

die jedoch experimentell nie nachgewiesen werden konnte. Neuere Überlegungen führen die Cu-Armut an der Oberfläche auf eine feldinduzierte Cu-Migration in das Volumenmaterial zurück [46]. So entsteht ein defektreicher aber einphasiger Bereich an der Grenzfläche, und die Bandlücke ist dort aufgeweitet [47]. Typinversion an der  $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche wurde nicht entdeckt.

### 2.2.3 Kennlinien und Diodenparameter

Der Stromtransport in einer Diode ohne Beleuchtung wird nach Shockley durch die *ideale Diodengleichung* (2.2) beschrieben [48]. Während sich Drift- und Diffusionsstrom im thermodynamischen Gleichgewicht gerade aufheben, führt die Verschiebung der Quasi-Fermi-niveaus durch Anlegen einer äußeren Spannung zu veränderten Ladungsträgerdichten in den Bändern, und ein Stromfluss ist die Folge. Im Idealfall ist die Diodenstromdichte  $J_D(U)$  gegeben durch

$$J_D(U) = J_0 \left( e^{\frac{qU}{nkT}} - 1 \right) \quad (2.2)$$

wobei  $J_0$  als Sperrsättigungsstromdichte und  $n$  als Diodenfaktor bezeichnet wird. Der Diodenfaktor spiegelt die Art der Rekombinationsmechanismen wieder und

wird unten diskutiert. Bei ausschließlicher Rekombination im Bahnbereich hängt der Sperrsättigungsstrom gemäß

$$J_0 = q \left( p_0 \frac{L_p}{\tau_p} + n_0 \frac{L_n}{\tau_n} \right) \quad (2.3)$$

von der Dotierung  $n_0$ ,  $p_0$ , den Diffusionslängen  $L_{n,p}$  und den Lebensdauern  $\tau_{n,p}$  der Minoritätsladungsträger ab.

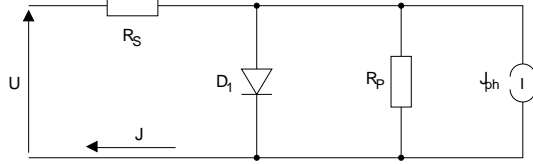
Unter Beleuchtung werden in einer Solarzelle Überschussladungsträger generiert, die entweder rekombinieren oder durch das elektrische Feld in der Raumladungszone separiert werden und den Beitrag des *Photostroms*  $J_P$  darstellen. Dieser fließt entgegen dem Diodenstrom und ergibt sich im Fall einer idealen Solarzelle durch Superposition gemäß

$$J_G(U) = J_D(U) - J_P \quad (2.4)$$

zur Gesamtstromdichte  $J_G(U)$ . In einer realen Solarzelle muss weiterhin der *Serien- und Parallelwiderstand*  $R_S$  und  $R_P$  (in  $\Omega\text{cm}^2$ ) berücksichtigt werden. Im Serienwiderstand sind sowohl Schicht- als auch Kontaktwiderstände enthalten, während ein endlicher Parallelwiderstand von Strompfaden verursacht wird, die sich z.B. entlang von Korngrenzen oder direkten Kontaktstellen von Fensterschicht und Rückkontakt ausbilden. Dies führt zu einer Strom/Spannungskennlinie,



die bei nur einem dominierenden Rekombinationsmechanismus durch das folgende Ersatzschaltbild beschrieben werden kann. Die Diodenstromdichte ist

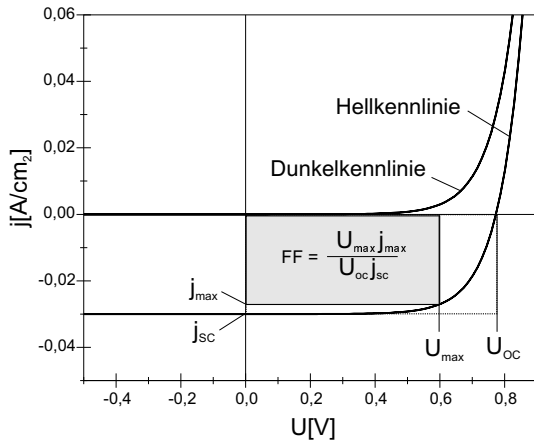


**Abbildung 2.8:** Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle im Eindiodenmodell.

dann gegeben durch Gl. 2.5:

$$J(U) = J_0 \left( e^{\frac{q(U-J(U)R_S)}{nkT}} - 1 \right) + \frac{U - J(U)R_S}{R_P} - J_P \quad (2.5)$$

Hell- und Dunkelkennlinien einer Solarzelle sind in Abb. 2.9 wiedergegeben. Die Hellkennlinie bestimmt den Wirkungsgrad  $\eta$  der Solarzelle, der gegeben ist durch die Größen Leerlaufspannung  $U_{OC}$ , Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  und Füllfaktor  $FF$ . Die Leer-



**Abbildung 2.9:** Hell- und Dunkelkennlinie einer idealen Solarzelle.

laufspannung ist diejenige, die bei  $J_G=0$  an der Diode anliegt, und sich Diodenstrom und Photostrom gerade kompensieren. Unter Vernachlässigung der Widerstände berechnet sie sich unter Verwendung von Gl. 2.2 und 2.4 zu:

$$U_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{J_P}{J_0} + 1 \right) \quad (2.6)$$

Es ist ersichtlich, dass für hohe Leerlaufspannungen die Sperrsättigungsstromdichte minimiert werden

muss und dass  $U_{OC}$  logarithmisch von der Photostromdichte, also von der eingestrahelten Lichtintensität abhängig ist.

Der *Arbeitspunkt* der Solarzelle ist gegeben durch den Punkt auf der Kennlinie, an dem die entnommene Leistung  $J_{Max} \cdot U_{Max}$  maximal wird. Der Füllfaktor  $FF$  ist dabei durch den Quotienten

$$FF = \frac{J_{Max} \cdot U_{Max}}{J_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (2.7)$$

definiert.

Der Wirkungsgrad  $\eta$  einer Solarzelle berechnet sich aus dem Verhältnis von maximaler Leistung der Zelle pro Fläche und eingestrahelter Lichtleistungsdichte  $P_{hv}$ :

$$\eta = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot U_{OC}}{P_{hv}} \quad (2.8)$$

Hierbei wird meist auf das sog. *AM1.5 Sonnenspektrum* normiert, welches in gemäßigten Breitengraden vorliegt. Es ist um Absorptions- und Streuverluste in der Erdatmosphäre korrigiert, und ein mittlerer Einstrahlwinkel von  $45^\circ$  liegt zugrunde. Die Leistungsdichte beträgt  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

## 2.2.4 Stromsammlung und Quanteneffizienz

Die beiden relevanten Größen für die Stromsammlung der photogenerated Ladungsträger einer Solarzelle unter Beleuchtung sind die Weite der Raumladungszone (RLZ) im Absorber  $w_a$  gemäß Gl. 2.1 und die *Diffusionslänge* der Minoritätsladungsträger  $L_d$ . Die Diffusionslänge  $L_d$  der photogenerated Elektronen ist verknüpft mit deren Lebensdauer  $\tau_n$  und der Diffusionskonstanten  $D_n$ :

$$L_d = \sqrt{D_n \tau} \quad (2.9)$$

Die Einstein-Relation gibt den Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit  $\mu_n$  und der Diffusionslänge an:

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_n \quad (2.10)$$

Die spektral abhängige Stromsammlung einer Solarzelle wird mit der Methode der *Quanteneffizienzmessung* untersucht. Dabei beschreibt die Quanteneffizienz  $QE(\lambda)$  das Verhältnis zwischen der Anzahl der eingestrahlenen Photonen der Wellenlänge  $\lambda$  und der

Anzahl der erzeugten Elektron-Loch Paare, die zum Photostrom  $I_p$  beitragen. Sie ist definiert durch

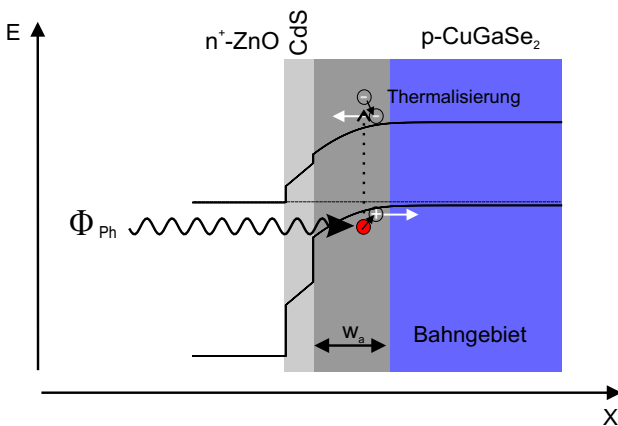
$$QE(\lambda) = \frac{I_p}{q\Phi} = G(\lambda)H(\lambda) \quad (2.11)$$

wobei  $\Phi$  den Photonenfluss beschreibt. Sie kann in Anteile der *Generationsfunktion*  $G(\lambda)$  und der *Sammlungsfunktion*  $H(\lambda)$  der Ladungsträger separiert werden. Die in dieser Arbeit bestimmte *externe* QE berücksichtigt keine Verluste innerhalb der Fenster/Pufferschicht. Dies wird bei der *internen* QE mit der Reflexion  $R(\lambda)$  einbezogen:

$$QE_{int}(\lambda) = \frac{QE_{ext}(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (2.12)$$

Für Wellenlängen im Bereich oberhalb der Absorberbandlücke, die bei der unten beschriebenen Auswertung betrachtet werden, sind diese Verluste jedoch vernachlässigbar.

Die Erzeugung und Trennung von Elektron-Loch Paaren ist in Abb. 2.10 schematisch gezeigt. Photonen mit  $h\nu > E_g$  erzeugen ein Loch im Valenzband und regen das Elektron ins Leitungsband an. Unter Anregung von Phononen thermalisieren die Löcher zur Oberkante des Valenzbandes und die Elektronen zur Unterkante des Leitungsbandes. Um durch das Feld der Raumladungszone separiert zu werden, müssen die Ladungsträger entweder direkt dort erzeugt werden oder während ihrer Lebensdauer dorthin diffundieren.



**Abbildung 2.10:** Unter Beleuchtung wird ein Elektron-Loch Paar in der RLZ erzeugt und unter dem Einfluss des elektrischen Feldes separiert.

## Generation

Der Ort der Generation der Ladungsträger ist verknüpft mit der Eindringtiefe des eingestrahnten Lichts in den Absorber d.h. mit der Absorption. Der Photonenfluss lässt sich mittels des Absorptionsgesetzes schreiben als

$$\Phi(\lambda, x) = \Phi_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) \cdot x) \quad (2.13)$$

mit  $x$  als Tiefe im Absorber und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$ . Die Generationsfunktion  $G$  bestimmt sich hiermit zu

$$G(x, \lambda) = \Phi_0(\lambda) \alpha(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) \cdot x) \quad (2.14)$$

für  $\lambda \leq hc/E_g$ .

## Sammlung

Die hier beschriebene Berechnung der Ladungsträgersammlung aus der RLZ und dem Bahngebiet richtet sich nach dem Gärtner-Modell [49]. Hierbei werden folgende Annahmen gemacht:

- Die innerhalb der RLZ erzeugten Ladungsträger werden vollständig gesammelt, d.h. es wird keine Rekombination in der RLZ angenommen.
- Die Rekombination der Minoritätsladungsträger im Bahngebiet wird durch deren limitierte Diffusionslänge  $L_d$  berücksichtigt.

Die Beiträge der in der RLZ direkt erzeugten und der aus dem Bahngebiet in die RLZ diffundierenden Ladungsträger zum Gesamtphotostrom werden getrennt berechnet. Für den Beitrag aus der RLZ ergibt sich unter der Annahme vollständiger Sammlung aus Gl. 2.14:

$$I_p^{RLZ}(\lambda) = qG^{RLZ}(\lambda) = q\Phi_0(\lambda)(1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot w_a)) \quad (2.15)$$

Die im Bahngebiet erzeugten Ladungsträger gelangen über Diffusion zum Rand der RLZ und ihr Beitrag zum Photostrom ist [49]:

$$I_p^{Bahn}(\lambda) = q\Phi_0(\lambda) \frac{\exp(-\alpha(\lambda) \cdot w_a)}{1 + \frac{1}{\alpha(\lambda)L_d}} \quad (2.16)$$

Der Gesamtphotostrom  $I_P = I_P^{RLZ} + I_P^{Bahn}$  addiert sich aus beiden Beiträgen zu:

$$I_P(\lambda) = q\Phi_0(\lambda) \left( 1 - \frac{\exp(-\alpha(\lambda) \cdot w_a)}{1 + \alpha(\lambda)L_d} \right) \quad (2.17)$$

Mittels Gl. 2.11 berechnet sich nun die Quanteneffizienz:

$$QE(\lambda) = \frac{I_P(\lambda)}{q\Phi_0(\lambda)} = 1 - \frac{\exp(-\alpha(\lambda) \cdot w_a)}{1 + \alpha(\lambda)L_d} \quad (2.18)$$

In dieser Gleichung sind die beiden Größen  $w_a$  und  $L_d$  enthalten, die die Sammlung der Ladungsträger bestimmen. Prinzipiell sind sie aus einer QE-Messung und Anpassung der Daten nach Gl. 2.18 extrahierbar. Allerdings besteht die Schwierigkeit, dass unterschiedliche Kombinationen von  $w_a$  und  $L_d$  zu sehr ähnlichen Verläufen der QE führen. Grund dafür ist, dass die formale Beziehung

$$\exp(-\alpha(\lambda) \cdot x) \approx \frac{1}{1 + \alpha(\lambda) \cdot x} \quad (2.19)$$

für kleine  $\alpha(\lambda) \cdot x$  gilt. Zur numerischen Anpassung der QE bei hohen Wellenlängen wird hier die von Klenk [50] entwickelte Vereinfachung angewendet, in der die *effektive Sammlungslänge*  $L_{eff} = L_d + w_a$  als Summe der Weite der RLZ im Absorber und der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger definiert wird:

$$QE(\alpha) = K(1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot L_{eff})) \quad (2.20)$$

$K$  stellt hierbei einen dimensionslosen Vorfaktor dar, durch den sowohl Reflexion und Absorption in der Fensterschicht als auch Grenzflächenrekombination berücksichtigt werden. Diese eindeutig im langwelligen an die QE-Daten anpassbare Funktion 2.20 enthält jedoch nicht mehr die separate Information über die Raumladungszonenweite und die Diffusionslänge. Es besteht allerdings die Möglichkeit, die QE unter Anlegen einer Vorspannung zu messen.

Die Raumladungszonenweite einer Diode ist eine Funktion der von außen angelegten Spannung. Bei einem Schottky-Kontakt [51] ist sie gegeben durch:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r(V_D - V)}{qN}} \quad (2.21)$$

$V_D$  bezeichnet die Diffusionsspannung,  $N$  die Dotierkonzentration und  $\varepsilon_0\varepsilon_r$  die Dielektrizität des Halbleiters. Der Verlauf mit der angelegten Spannung ist wurzelförmig.

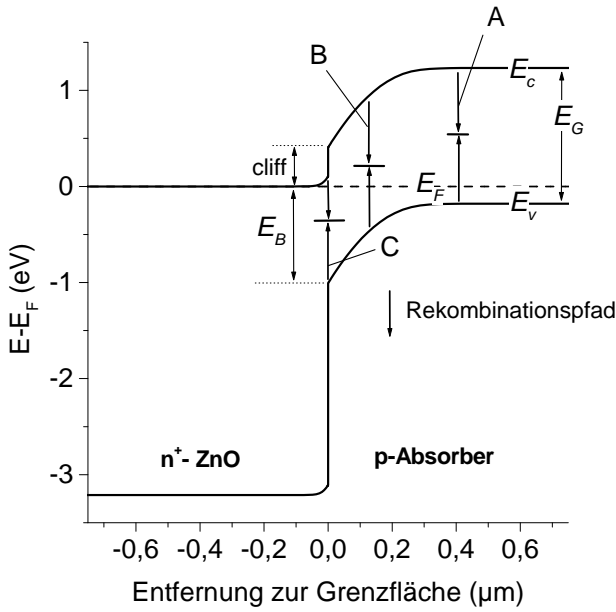
Übertragen auf die Situation in einer Solarzelle bedeutet dies, dass etwa durch eine positive Vorspannung die Weite der RLZ im Absorber verringert wird, und nicht mehr alle im Bahngbiet photogenerierten Ladungsträger gesammelt werden können.

Im Gegensatz zu einer Schottky-Diode erstreckt sich aber der Bereich der Bandverbiegung einer ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Struktur nicht nur auf den Absorber. Im Vergleich zu Gl. 2.21 wird daher in Kap. 6 ein modifiziertes Modell [52, 53, 54] beschrieben, um die beiden Anteile der effektiven Sammlungslänge zu trennen.

## 2.2.5 Rekombinationsmechanismen

Die erreichbare Leerlaufspannung einer Solarzelle wird wesentlich durch die Ladungsträgerrekombination bestimmt. Mögliche Rekombinationspfade der Ladungsträger sind Rekombination im Bahngbiet des Absorbers, in der Raumladungszonenzone und an der Absorber/Puffer-Grenzfläche. Vor allem bei höheren Dotierungen, also starken Feldern und geringen Raumladungszonenweiten, wird die thermische Aktivierung der Rekombination durch tunnelunterstützte Prozesse erweitert. Die möglichen Rekombinationspfade sind in Abb. 2.11 schematisch dargestellt. Die Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszonenzone und an den Grenzflächen sind in Dünnschichtsolarzellen nicht zu vernachlässigen bzw. im Gegensatz zur idealen Diode sogar möglicherweise dominierend. Die Kenntnis von Temperaturabhängigkeit und Absolutwert des in Gl. 2.2 eingeführten Diodenfaktors erlaubt, den Ort und den Mechanismus der Ladungsträgerrekombination zu identifizieren. Tabelle 2.2 zeigt zu erwartende Werte der Diodenfaktoren bei verschiedenen Rekombinationsmechanismen und ihre Temperaturabhängigkeiten.

Detaillierte temperaturabhängige Kennlinienanalysen an den hier präparierten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen wurden in [59] vorgenommen. Es wurde bestätigt, dass die Effizienz von CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen durch Rekombination an der Heterogrenzfläche in Verbindung mit tunnelunterstützten Prozessen limitiert ist. Für eine tiefer-



**Abbildung 2.11:** Mögliche Rekombinationspfade einer Heterosolarzelle. Skizziert sind Rekombination im Bahngebiet des Absorbers (A), Rekombination in der Raumladungszone (B) und Rekombination an der Grenzfläche (C), aus [55]. Die Barrierenhöhe  $E_B = E_g - \Delta E_C$  ist ebenfalls eingezeichnet. Horizontal verlaufende Tunnelprozesse sind nicht dargestellt.

gehende Diskussion sei auf diese Arbeit verwiesen, es werden hier aber noch einige grundlegende Erkenntnisse formuliert.

Die Rekombinationsrate  $R$  kann angenähert werden [60] durch

$$R = \frac{np}{\tau(n+p)} \quad (2.22)$$

wobei  $n$  und  $p$  die Konzentrationen und  $\tau$  die Lebensdauer der Ladungsträger angibt. Wegen der Konstanz des Produkts  $np$  in der Raumladungszone, das durch

$$np = n_i^2 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (2.23)$$

gegeben ist, wird die Rekombinationsrate maximal für den Fall  $n = p$ , d.h. an der Stelle, an der das Fermi-niveau ungefähr in der Mitte der Bandlücke liegt. Rekombinationsverluste sind minimal, falls sich das Fermi-niveau sehr nahe am Valenz- oder Leitungsband befindet. Dies gilt auch für den Fall sehr hoher Rekombinationsgeschwindigkeiten, die an Heterogrenzflächen wie z.B. des Absorber/CdS-Übergangs auftreten [60].

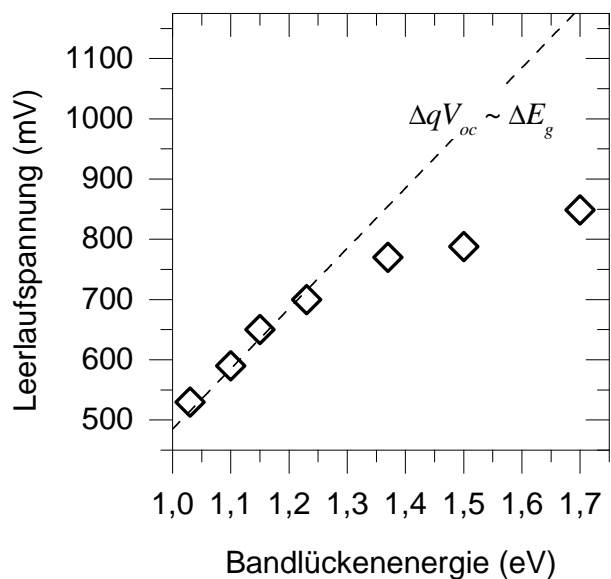
Modell	Diodenfaktor $n$	Referenz
Rekombination im Bahngebiet	1	[48]
Thermisch aktivierte Rekombination in der RLZ	$2T^*/(T + T^*)$	[56]
Thermisch aktivierte Rekombination an der Heterogrenzfläche	$1 + N_A/N_D$	[56]
Tunneln über Zustände in der RLZ	$\text{const}/kT$	[57]
Thermisch aktiviertes Tunneln an die Heterogrenzfläche	$(E_{00}/kT) \coth(E_{00}/kT)$	[58]

**Tabelle 2.2:** Diodenidealitätsfaktoren verschiedener Rekombinationsmechanismen und deren Temperaturabhängigkeiten.

Diese Überlegungen stimmen damit überein, dass schmalbandige  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen (bis  $E_g \approx 1.3 \text{ eV}$ ) mit möglicher Spike-Bandstruktur und Typinversion an der Absorber/Puffergrenzfläche (Abb. 2.7) vorwiegend durch Rekombination in der Raumladungszone und nicht an der Grenzfläche dominiert sind, da der Ort höchster Rekombinationswahrscheinlichkeit ( $n = p$ ) nicht an der Stelle höchster Defektdichte, d.h. dem Heteroübergang liegt.

Eine Aufweitung der Bandlücke um  $\Delta E_g$ , wie durch zusätzlichen Ga-Einbau in  $\text{CuInSe}_2$ , führt nicht zwangsläufig zu höheren Leerlaufspannungen  $q\Delta V_{OC} \sim \Delta E_g$ , wenn sich dabei der dominierende Rekombinationsmechanismus ändert. Im Fall der Grenzflächen-Rekombination ist die entscheidende Größe am Heteroübergang nicht die Bandlücke des Absorbers, sondern die Barrierenhöhe  $E_B = E_g - \Delta E_C$ . Wie schon diskutiert wurde, kann sich bei höheren Bandlücken des Absorbers eine Cliff-Struktur (Abb. 2.7) im Leitungsband bilden, die  $E_B$  verringert. Dies führt dazu, dass die Bandlückenaufweitung mit zunehmendem Einbau von Ga in  $\text{CuInSe}_2$  nicht vollständig in eine höhere Leerlaufspannung der Solarzelle ein-

geht. Dieser Sachverhalt ist nach experimentellen Be-



**Abbildung 2.12:** Leerlaufspannung von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen mit unterschiedlichem Ga-Gehalt nach [41, 61].

funden in Abb. 2.12 nach [41, 61] dargestellt. Zusammenfassend lassen sich folgende bekannte Faktoren aufführen, die die Wirkungsgrade von  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen im Vergleich zu schmalbandigen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen limitieren:

1. Die Grenzflächenrekombination ist wegen der wahrscheinlich fehlenden Typinversion an der Absorberoberfläche erhöht.
2. Die Cliff-Struktur im Leitungsband durch die Verwendung des CdS-Puffers ist unvorteilhaft.
3. Tunnelunterstützte Prozesse führen zu zusätzlicher Rekombination der Ladungsträger.

Klenk diskutiert, wie diese begrenzenden Eigenschaften der breitbandigen Chalkopyrit-Solarzellen überwunden werden können [60]. Möglichkeiten dazu bestehen einerseits in der Verwendung einer alternativen Pufferschicht, die nicht zu einer verringerten Barrierenhöhe an der Absorber/Puffergrenzfläche führt. Andererseits muss für geringere Grenzflächenrekombination an der Absorberoberfläche Typinversion vorliegen, was durch oberflächennahe Dotierung des Absorbers oder durch geeignete Grenzflächenladungsdichten erreicht werden kann [60]. Ein Ansatz, der in der

vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, um die Effizienz der  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen zu erhöhen, ist die Präparation einer Pufferschicht, die zu einer geringeren Dichte besetzter Grenzflächendefekte führt (Kap. 6).

## 2.2.6 Die Pufferschicht

Die Funktionen der Pufferschicht können nicht ohne Berücksichtigung der Absorbereigenschaften diskutiert werden. Es ist daher verständlich, dass für jeden speziellen Absorber eine Adaption der Pufferpräparation erfolgen muss. Im Hinblick auf  $\text{CuGaSe}_2$  als Absorbermaterial ist dies besonders wichtig, da durch die wahrscheinlich fehlende Typinversion an der Absorberoberfläche dem Heterogrenzübergang verstärkte Bedeutung zugemessen werden muss.

Die in der Regel wenige Nanometer dicke Pufferschicht befindet sich zwischen dem p-Absorber und der hochdotierten  $n^+$ -Fensterschicht. Bei hocheffizienten Solarzellen besteht diese normalerweise aus einer ca. 30-60nm dicken CdS-Schicht, die im chemischen Bad abgeschieden wird. Alternative Puffermaterialien aus ZnSe, ZnS [62] und  $\text{In}_x(\text{OH,S})_y$  [63] sind in der Entwicklung und werden ebenfalls meist nasschemisch präpariert<sup>4</sup>.

Früher wurde anstatt der heutzutage eingesetzten ZnO-Fenster/CdS-Puffer-Kombination eine  $2\mu\text{m}$  dicke (Cd,Zn)S-Fensterschicht als n-Heteropartner aufgedampft, jedoch waren die erzielten Effizienzen geringer [47].

Für die Pufferschicht werden die im folgenden aufgelisteten Eigenschaften diskutiert, jedoch ist die endgültige Funktion bis heute nicht eindeutig geklärt.

1. Als deckende Zwischenschicht verhindert sie die Bildung von Defektstellen am Absorber durch die überschüssige kinetische Energie der auftreffenden Teilchen beim Aufbringen der Fensterschicht durch einen Sputterprozess. Dieser Erklärungsansatz wurde jedoch in [64] widerlegt.

<sup>4</sup>Die gewünschte Ersetzung von Cadmium hat nur vordergründig ökologische Ursachen, wenn man bedenkt, dass die Flächendichte des Cd in einer Solarzelle gering ist und bei ähnlichen Werten wie für herkömmlich lackierte Automobilkarosserien liegt. Wegen weniger strengen Sicherheitsauflagen ist eine Cd-freie Produktion prozesstechnisch aber sinnvoll. Auch würde man die nasschemische Abscheidung gerne durch trockene Verfahren ersetzen, die besser in eine Produktionslinie integrierbar sind.

2. Als isolierende Schicht soll eine Verhinderung von Kurzschlüssen zwischen Absorber und Fensterschicht bei lokal ungenügender Morphologie des Absorbers erreicht werden. Bei hoher struktureller Qualität des Absorbers ist diese Funktion allerdings nicht von tragender Bedeutung [64].
3. Sie verbessert die Bandanpassung zwischen Fensterschicht und Absorber. Das Leitungsband des ZnO liegt energetisch tiefer als das des CdS und somit ist der Leitungsbandversatz an der photovoltaisch relevanten Grenzfläche geringer. Dadurch reduzierte Rekombinationsverluste am Übergang führen zu höheren Leerlaufspannungen und Füllfaktoren, was theoretisch simuliert werden konnte [65].
4. CdS zeichnet sich durch eine gute Gitteranpassung zum Absorber aus und nahezu epitaktisches Wachstum der Pufferschicht wurde beobachtet [66]. Die Dichte der Grenzflächenzustände am Heteroübergang ist daher vermindert.
5. Bei der Abscheidung der Pufferschicht werden Grenzflächenzustände an der Absorberoberfläche modifiziert. Insbesondere durch die reduzierende Wirkung der chemischen Badabscheidung [47] können donatorische Störstellen entstehen. Schiebt sich dadurch das Fermi-niveau näher zum Leitungsband, sind verminderte Rekombinationsverluste die Folge [60].
6. Die Inversion der Grenzfläche durch in den oberflächennahen Bereich des Absorbers diffundierende  $Cd_{Cu}$ -Donatoren wird diskutiert [17].

### 2.2.7 Die Rolle des Natriums

Die Auswirkungen von Natrium auf Chalkopyrit-Solarzellen sind mannigfaltig und werden verschieden diskutiert. Die in Hinblick auf die Effizienz vorteilhafte Rolle wurde zufällig erkannt, da als Substratmaterial eine billigere Alternative zu dem zuvor verwendeten Borosilikatglas gesucht wurde. *Soda Lime Glass* (SLG), mit typischen  $Na_2O$ -Konzentrationen von 12%, das in seiner Zusammensetzung und Herstellung üblichem Fensterglas entspricht, wurde erstmals von Siemens Solar bzw. damals ARCO verwendet [67].

Na diffundiert während des Hochtemperaturschrittes der Absorberdeposition durch die Molybdänschicht, wahrscheinlich entlang von Molybdänoxiden an den Korngrenzen [68]. Typische Na-Konzentrationen von auf SLG abgeschiedenen Absorbern liegen bei 0.1 at% im Volumen und bei 5-20 at% an den Oberflächen, wie mittels Feldemissions-Augerelektronen-Spektroskopie gezeigt wurde [69]. Na-Konzentration innerhalb der Kristallite waren dabei nicht nachweisbar. Verteilt man die 0.1% des Na im Volumen auf die Korngrenzen, so würde dies einer Bedeckung der Korngrenzflächen von ungefähr einer 1/10 Monolage entsprechen.

Der „Na-Effekt“ wirkt sich auf alle wichtigen Solarzellenparameter Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom und Füllfaktor aus [70, 15, 71]. Lange Zeit wurde der thermische Ausdehnungskoeffizient, der für SLG näher an dem der Chalkopyrite liegt, als Ursache für die Verbesserung der Solarzellen diskutiert.

Der erste überzeugende Beweis für die entscheidende Rolle des Na ergab sich aus der Beobachtung, dass sich die generell beobachtete Verbesserung der Schichtleitfähigkeit auch durch postpräparative Implantation von Na erreichen lässt [15]. Es wurde spekuliert, dass die Gründe für die verbesserte Leitfähigkeit in einer Passivierung der Korngrenzen liegen.

Seit Entdeckung der vorteilhaften Rolle des Natriums wuchs die Zahl der Theorien über den Na-Effekt allerdings stetig.

Es muss grob zwischen Erklärungsansätzen, die auf eher strukturellen oder eher elektronischen Phänomenen beruhen, differenziert werden. Phänomenologisch entdeckt wurde bei der Absorberdeposition auf SLG – allerdings je nach Prozessführung in unterschiedlicher Ausprägung – eine Zunahme der Korngrößen [72, 71] und bevorzugte (112)-Orientierung der Kristallite [73, 74] in Zusammenhang mit glatteren Oberflächen. Die schon genannte verbesserte Schichtleitfähigkeit wird heutzutage meist mit einer höheren effektiven p-Leitung in Verbindung gebracht [70], die mit einer reduzierten Anzahl kompensierender Defekte erklärt wird [75]. Es ist bekannt, dass das Na-Vorkommen in den Absorbern streng mit dem Sauerstoffgehalt korreliert ist [76, 69]. Ob Sauerstoff jedoch durch Diffusion aus den Mo-Substraten oder durch den Hintergrunddruck während des Präparationsprozesses eingebaut wird, ist unklar.

Nach dem Kronik-Modell [16] wird angenommen, dass durch eine Na-katalysierte Reduktion von molekularem Sauerstoff die Oxidation der Absorberoberfläche (einschließlich der Korngrenzen) unterstützt wird. Der in dieser Reaktion atomar vorliegende Sauerstoff besetzt bzw. passiviert donatorische und daher kompensierende Selenleerstellen. Dadurch soll die Höhe der Korngrenzenpotentialbarrieren und die Kompensation reduziert werden, sowie durch den an den Korngrenzen eingebauten Sauerstoff ein Akzeptor erzeugt werden. Alle drei Effekte würden die beobachtete Zunahme der p-Leitfähigkeit erklären.

Neuere Arbeiten zeigen, dass Na während der Präparation jedoch an Se gebunden ist, und über Natriumpolyselenide ein Se-Reservoir bereitgestellt wird, das wesentlich am Filmwachstum beteiligt ist [77]. Dies kann zu einer höheren strukturellen und morphologischen Qualität der Schichten führen. Weiterhin ist bekannt, dass Na in  $\text{CuInSe}_2$  zu einem weiteren Existenzbereich der Chalkopyritphase in Bezug auf die Zusammensetzung beiträgt [78]. Ausserdem wird durch Na die Kristallisationstemperatur erhöht [79].

Ein hohes Na-Angebot während des Filmwachstums führt zur Phasensegregation von  $\text{Na-III-VI}_2$  [72].

Oft wird auch diskutiert, dass Na eine dotierende Funktion im Sinne eines elektrisch aktiven Punktdefektes zukommt. Nachfolgend werden einige mit Na in Verbindung gebrachte Defekte aufgelistet:

1. Ein zusätzlicher Akzeptor 75 meV oberhalb des Valenzbandes wurde in Na-haltigen  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzellen mittels Admittanzspektroskopie [80] gefunden.
2. Durch eine Na-induzierte  $\text{O}_2$ -Besetzung von Se-Vakanzen [16] wird ein Akzeptor 130 meV<sup>5</sup> oberhalb des Valenzbandes erzeugt.
3. Ein  $\text{Na}_{\text{Cu}}$ -Defekt verdrängt In auf nominellen Cu-Gitterplätzen und verringert somit die Zahl der kompensierenden  $\text{In}_{\text{Cu}}$ -Donatoren [82]. Der Defekt liegt in einfacher bzw. zweifacher Besetzung bei 200 bzw. 450 meV [81] oberhalb des Valenzbandes.

Der Na-Effekt ist im wesentlichen nur für  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  genauer studiert worden, die meisten der geschilderten Beobachtungen beziehen sich daher auch auf diese beiden Verbindungen. Für  $\text{CuGaSe}_2$  ist bekannt, dass die Na-Konzentrationen bei ähnlichen Werten liegen, es im wesentlichen ebenfalls an den Oberflächen segregiert, und sein Vorkommen mit der Sauerstoffkonzentration korreliert ist [83].

Im Gegensatz zu  $\text{CuInSe}_2$  [84] finden sich jedoch in  $\text{CuGaSe}_2$  nahezu unabhängig vom I/III-Verhältnis und auch bei Cu-reicher Komposition die typischen Mengen an Na [83]. Vergleicht man Literaturangaben für  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten, die wie auch in dieser Arbeit mittels Koverdampfung hergestellt wurden, so stellt sich heraus, dass Na ebenso zu einer deutlich größeren Leitfähigkeit führt [83, 85].

Gestützt auf diese Beobachtungen ist die Diskussion gleicher Ursachen für den „Na-Effekt“ in  $\text{CuGaSe}_2$  wie in  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  plausibel.

---

<sup>5</sup>Wobei in [81] laut theoretischer Berechnungen Sauerstoff tiefe Defektzustände verursachen müsste.

