

## Kapitel 4

# Entwicklung von Heterosolarzellen mit CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern

Mit dieser Arbeit wurde am HMI die Präparationsmethode PVD (*Physical Vapour Deposition*) für die Herstellung dünner polykristalliner CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten mittels *Koverdampfung* als Absorber für Heterosolarzellen eingeführt. Neben den beiden anderen am HMI für CuGaSe<sub>2</sub> üblichen Abscheidemethoden MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapour Deposition*) und CVD (*Chemical Vapour Deposition*) sollte hierbei ein Prozess entwickelt werden, mit dem effiziente Solarzellen hergestellt werden.

Die wesentlichen Merkmale der Absorber- und Pufferpräparation und die beiden wichtigsten Schritte der Prozessoptimierung – das Absorberwachstum unter Cu-Überschuss und die Anpassung der Puffer/Absorber-Grenzfläche – werden hier vorgestellt und der Zugewinn an Effizienz demonstriert.

Die Ursachen für den Gewinn an Effizienz werden mittels strukturellen Untersuchungen an der Absorberschicht in Kap. 5 und mittels spannungsabhängiger Quanteneffizienz an den Heterostrukturen in Kap. 6 näher untersucht.

Überaus wichtig bei der Absorberherstellung ist eine präzise Einstellung der Metallaufdampfraten, um die Kompositionen der Schichten in den verschiedenen Schritten des Wachstums genau zu justieren. Hierfür wird ein hohes Maß an Prozesskontrolle und Reproduzierbarkeit benötigt.

Für die durch Rekombination an der Heterogrenzfläche limitierte CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle hat sich eine modifizierte Präparation der CdS-Pufferschicht als wichtig herausgestellt, um die Effizienz zu erhöhen.

Neueste Fortschritte und bisher höchste Wirkungsgrade von CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen wurden durch

die Verwendung von Na-haltigen Substratgläsern, leicht Ga-reicher Absorber und einer geänderten CdS-Pufferabscheidung erreicht [108]. Dies konnte mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bestätigt werden.

Durch die Präparation epitaktischer CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten auf semiisolierendem (001)GaAs stand korngrenzenfreies Referenzmaterial für die elektrische Charakterisierung (Kap. 7) zur Verfügung.

### 4.1 Präparation und Optimierung des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers

Im PVD-Verfahren zur Herstellung von CuGaSe<sub>2</sub>-Absorberschichten werden die Elemente Cu, Ga und Se durch thermische Verdampfung im Hochvakuum direkt auf die Substrate abgeschieden.

In dieser Arbeit wurde eine am HMI bereits vorhandene PVD-Anlage modifiziert. Die wesentlichen Komponenten Substratheizung, Substrathalterung und Selenquelle wurden dabei komplett neu konzipiert. Die Aufdampfkammer ist in Abb. 4.1 dargestellt.

#### 4.1.1 Aufbau der PVD-Präparationskammer

Die zu beschichtenden Substrate befinden sich in einer Substrathalterung, die 16 Substrate von jeweils 2.5x2.5cm<sup>2</sup> aufnehmen kann. Für die Herstellung lateraler homogener Absorberschichten besteht die Möglichkeit der Substratrotation, während bei ruhendem Substrathalter ein lateraler Kompositionsgradient entsteht.

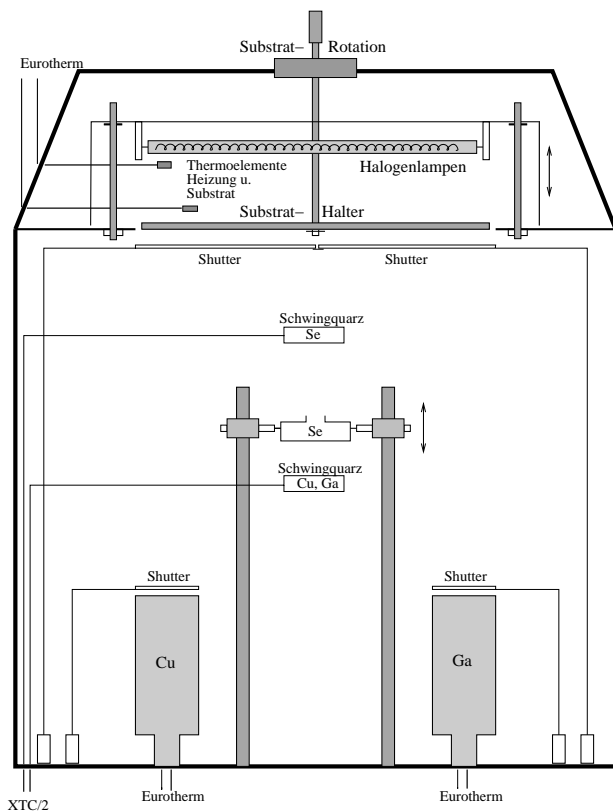


Abbildung 4.1: Skizze der PVD-Präparationskammer.

Die Heizung der Substrate geschieht von deren Rückseite mittels 12 Halogenstablampen mit einer jeweiligen Leistung von 1kW, wodurch bei Bedarf hohe Temperaturrampen erreicht werden können.

Zur Verdampfung der beiden Metalle Cu und Ga werden *Effusionsquellen* eingesetzt, die sich durch hohe Temperatur- und somit Ratenstabilität auszeichnen. Selen wird aus einem Mo-Boot verdampft. Die geringe thermische Masse dieser Quelle hat den Vorteil, dass Depositionsraten schnell geändert werden können.

Für die Kontrolle der Abscheideraten der einzelnen Quellen befinden sich zwei Schwingquarze in der Kammer. Während die Se-Quelle direkt über die Ratenkontrolle eines Schwingquarz gesteuert wird, ist bei den Effusionsquellen eine weitgehend konstante Abscheiderate durch eine konstante Quelltemperatur gewährleistet.

Die geringe Füllstandsabhängigkeit der Depositionsrate wird durch eine leichte Änderung der Quelltemperatur für jeden neuen Prozess ausgeglichen. Eine erneute Befüllung der Metallquellen wird nach etwa 10-

20 Prozessen notwendig, die Se-Quelle wird wegen des geringen Fassungsvermögens vor jedem Prozess neu gefüllt.

Sowohl die Metallquellen als auch die Substrate sind mit beweglichen Blenden versehen, um Start- und Endpunkt der Deposition definiert zu steuern.

Das Pumpsystem besteht aus einer Turbomolekular- und einer Drehschieberpumpe mit vorgeschalteten  $\text{IN}_2$ -Kühlfallen.

In der Präparationskammer belüftet sich der erreichbare Enddruck auf  $10^{-6}$  mbar, bei laufendem Prozess herrschen etwa  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar.

#### 4.1.2 PVD-Prozessführung

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte *Koverdampfungsprozess* ist eng an den sog. *bi-layer* oder *Boeing* Prozess [109] angelehnt. Höchste Effizienzen der Chalkopyritsolarzellen (bis zu 18,8% für  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  [3]) werden in der Regel mit Aufdampfprozessen erzielt, die ähnlich sind oder eine Erweiterung dieser Prozessführung darstellen [47]. Durch ein zeitlich variables Überangebot der Gruppe I- bzw. Gruppe III-Elemente in der Dampfphase werden hierbei eine hohe strukturelle Qualität der Schichten mit der optimalen integralen Zusammensetzung kombiniert.

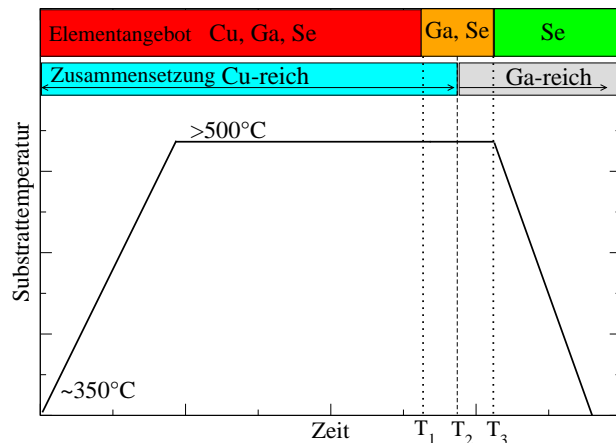
Entscheidendes Charakteristikum dieses Prozesses ist, dass der Hauptteil des Schichtwachstums unter Cu-Überschuss bei Temperaturen über  $500^\circ\text{C}$  erfolgt. Durch den Cu-Überschuss bildet sich bei hohen Temperaturen neben der Chalkopyritphase an der Wachstumsfläche eine z.T. flüssige  $\text{Cu}_y\text{Se}$ -Phase ( $y < 2$ ) (siehe  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  Phasendiagramm in Abb. 2.3 und Cu-Se Phasendiagramm [110]), die *quasi-epitaktisches* Wachstum der Kristallite ermöglicht [111].

In einem darauffolgenden Schritt wird mit einem Überangebot des Gruppe III-Elements die Cu-Überschussphase in die Chalkopyritphase überführt.

Ein weiteres für den Boeing Prozess typisches Merkmal ist die Variation der Substrattemperatur. Das Wachstum der Schicht wird bei niedrigen Temperaturen um  $350^\circ\text{C}$  begonnen, damit die dann weniger beweglichen Atome auf der Substratoberfläche eine große Anzahl an Wachstumskeimen bilden. Im weiteren Verlauf des Prozess wird die Substrattempera-

tur auf maximal ca. 550°C erhöht<sup>1</sup>, damit die Wachstumskeime dann zu möglichst großen Kristalliten heranwachsen.

Schematisch ist die in dieser Arbeit angewandte 2-stufige Prozessführung für die Herstellung von CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern in nachfolgender Abb. 4.2 veranschaulicht. Im ersten Prozessschritt bis zum Zeit-



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der in dieser Arbeit angewandten 2-stufigen Prozessführung für die Präparation leicht Ga-reicher Absorberschichten. Gezeigt ist die Substrattemperatur über der Zeit, das Elementangebot und die Zusammensetzung des Absorbers während der Präparation. Bis zum ersten Prozessschritt bei  $T_1$  sind die Absorber Cu-reich. Im zweiten Schritt wird kein Cu mehr angeboten, daher sind sie zu einem bestimmten Zeitpunkt  $T_2$  stöchiometrisch und bei  $T_3$  liegen sie in der gewünschten, integral leicht Ga-reichen Zusammensetzung vor.

punkt  $T_1$  werden die Elemente Cu, Ga und Se mit Cu-Überschuss simultan verdampft. Durch das Schichtwachstum unter leichtem Cu-Überschuss wird eine beträchtlichen Steigerung der Korngrößen erzielt.

Da die sich unter Cu-Überschuss bildende Cu<sub>y</sub>Se-Fremdphase ( $y < 2$ ) ein degenerierter p-Halbleiter ist [112], muss sie in einem zweiten Schritt des Absorberwachstums entfernt bzw. umgewandelt werden. Im zweiten Schritt wird daher unter Ga-Überangebot in der Dampfphase abgeschieden, damit die Cu-Überschussphase in die Chalkopyritphase überführt wird (bis  $T_2$ ) und ein leicht Ga-reicher Absorber der

idealen Zusammensetzung entsteht ( $T_3$ ).

Um den kritischen zweiten Prozessschritt, in dem Wachstum ohne Cu-Überschuss stattfindet, so kurz wie möglich zu halten, wird bei dem hier entwickelten Verfahren die Komposition im ersten Teilschritt sehr nahe an der Stöchiometrie gewählt und in einem kurzen zweiten Schritt wird ausschliesslich Ga und Se angeboten, bis ein integral leicht Ga-reicher Absorber entsteht.

Die Gründe für diese hier entwickelte spezielle Variation des Boeing-Prozess liegen in einer höheren strukturellen Perfektion der CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten in Verbindung mit höheren Leerlaufspannungen der Heterosolarzellen, wie unten noch ausführlich diskutiert wird. Selen wird während der gesamten Depositionsdauer gewöhnlicherweise in etwa 3-5-fachem Überschuss angeboten. In dem hier entwickelten Prozess wird Se jedoch wie auch in [83] für CuGaSe<sub>2</sub> in ca. 100-fachem Überangebot verdampft, was zu einer deutlich verbesserten Leerlaufspannung und Reproduzierbarkeit der Solarzellen führt. Um dessen Verflüchtigung aus der Schicht beim Abkühlen nach der Deposition zu verhindern, wird es bis zu Substrattemperaturen von 250°C bereitgestellt.

Im Vergleich zu einer einfachen Prozessführung mit zeitlich konstanten Depositionsraten und Substrattemperaturen sind derart präparierte Schichten gekennzeichnet durch Kristallitgrößen über 1  $\mu\text{m}$ , geringere Rauigkeiten und geschlosseneren Oberflächen.

Die Höhe des Cu-Überschuss während des Schichtwachstums im ersten Teilschritt der Präparation hat sich im Gegensatz zu In-haltigen Chalkopyriten als entscheidend für die Effizienz der Solarzellen herausgestellt. Die Ursachen dafür werden in Kap. 5.1.1 noch genauer behandelt und die strukturellen Eigenschaften der derart präparierten Schichten werden in Kap. 5 vorgestellt.

Eine Möglichkeit, definierte stöchiometrische Schichten zu erhalten besteht darin, die Cu-Überschussphase Cu-reicher Proben selektiv in einer wässrigen KCN-Lösung zu ätzen [111]. Diese Art der Prozessführung wurde früher für CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen angewandt [85], ist aber auch für die Herstellung effizienter CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen eine gängige Methode [113]. Nach diesem Ätzschritt sind die Schichten quasi-stöchiometrisch, da der Cu-Überschuss gemäß dem Phasendiagramm nicht in das Chalkopyritgitter einge-

<sup>1</sup>Der Schmelzpunkt des verwendeten Substratglases bestimmt die hier angegebene maximale Substrattemperatur.

baut wird. Nach diesem Verfahren wurden wohldefinierte stöchiometrische Schichten für die Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften in Kap. 7 hergestellt.

### 4.1.3 Die Rolle des Cu-Überschuss

Wie schon aus einer vorhergehenden Arbeit bekannt war [83], werden höchste Wirkungsgrade bei Präparation auf Na-haltigem Glas mit leicht Ga-reichen ( $[Ga]/([Ga]+[Cu]) \approx 0.52$ ) Zusammensetzungen des Absorbers erzielt.

Dies konnte in dieser Arbeit nachvollzogen werden, allerdings wurde mit der hier angewandten zweistufigen Prozessführung entdeckt, dass die Höhe des Cu-Überschuss während des ersten Präparationsschrittes eine entscheidende Rolle hat.

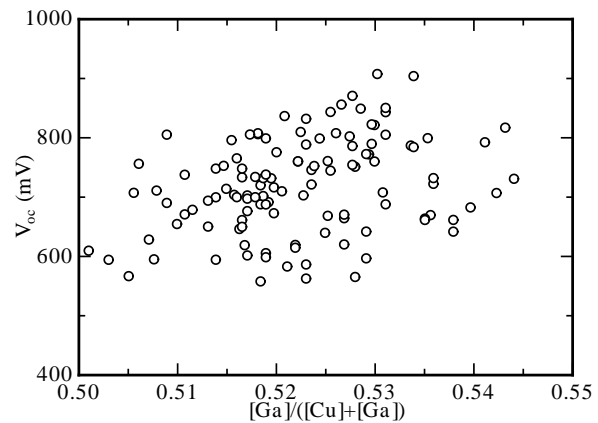
Um die Rolle des Cu-Überschuss während des ersten Wachstumsschrittes zu identifizieren, wurden Solarzellen mit Absorberschichten hergestellt, deren integrale leicht Ga-reiche Komposition sich nach dem zweiten Prozessschritt über  $0.50 < [Ga]/([Cu] + [Ga]) < 0.55$  erstreckt, während der Cu-Überschuss im ersten Prozessschritt im Kompositionsbereich  $0.41 < [Ga]/([Cu] + [Ga]) < 0.53$  untersucht wurde.

In Abb. 4.3 ist die Leerlaufspannung der derart präparierten Solarzellen in Abhängigkeit der integralen Absorberkomposition (ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse) dargestellt. Die Korrelation der Leerlaufspannung mit der integralen Absorberzusammensetzung ist eher diffus.

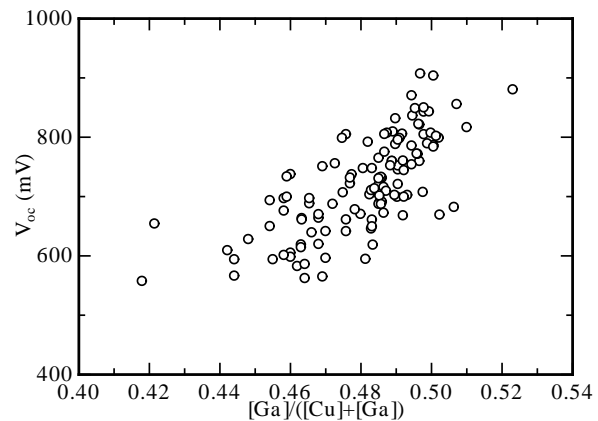
Die optimale Absorberzusammensetzung liegt bei etwa  $[Ga]/([Ga]+[Cu]) \approx 0.53$ , was in guter Übereinstimmung mit [83] ist, jedoch ist dort die Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Zusammensetzung wesentlich ausgeprägter.

Mit der Kenntnis der integralen Schichtkomposition, der Dauer des jeweiligen Depositionsschrittes und unter der Annahme einer zeitlich konstanten Abscheiderate der Metallquellen, wurde in Abb. 4.4 die Zusammensetzung der Schicht während des ersten, Cu-reichen Schrittes des Prozess berechnet und die Abhängigkeit der Leerlaufspannung dargestellt.

Wie ersichtlich, ist die Leerlaufspannung der Solarzellen sehr stark mit dem Cu-Überschuss des ersten Wachstumsschrittes korreliert und sie weist höchste Werte bei nahezu stöchiometrischen Verhältnissen auf.



**Abbildung 4.3:** Leerlaufspannung der Solarzellen in Abhängigkeit der integralen Komposition  $[Ga]/([Ga]+[Cu])$  der Absorberschichten.



**Abbildung 4.4:** Wie Abb. 4.3, jedoch ist die Komposition während des ersten Cu-reichen Teilschrittes der Präparation aufgetragen.

Für möglichst hohe Leerlaufspannungen der Solarzellen muss also die Schichtzusammensetzung im ersten Schritt des Prozesses leicht Cu-reich sein und sich ein nur kurzer Ga-reicher Schritt anschließen.

Wie in Kap. 5.1.1 gezeigt wird, wird die Schichtmorphologie des Absorbers stark durch den Cu-Überschuss des ersten Prozessschrittes bestimmt.

### 4.1.4 Optimierte PVD-Prozessparameter

Die im folgenden zusammengefassten Präparationsparameter führten zu den besten hergestellten Solarzellen.

Die konstanten Betriebstemperaturen der Metallquellen werden derart gewählt, dass der CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber im ersten Prozessschritt unter moderatem Cu-Überschuss wächst. In der verwendeten Präparationsanlage ergeben sich die hierfür benötigten Abscheideraten bei Prozesstemperaturen von 1310°C und 1105°C für die Cu- bzw. die Ga-Quelle.

Während die Metallquellen auf Betriebstemperatur gebracht werden, werden die Substrate auf 350°C geheizt. Danach schließt sich eine 40 minütige Phase an, in der die Temperaturen konstant gehalten werden. Diese Zeitspanne ist notwendig, um die Raten der Metallquellen zu stabilisieren und eine reproduzierbare Abscheidung zu gewährleisten.

Danach werden sowohl die Quell- als auch die Substratblenden geöffnet und in den anschließenden 40 Minuten erfolgt die eigentliche Deposition des Absorbers. In den ersten 10 Minuten der Deposition wird hierbei die Substrattemperatur auf knapp über 500°C erhöht. Hierbei werden die Elemente Cu, Ga, und Se 36 Minuten unter leichtem Cu-Überschuss simultan auf die Substrate aufgedampft, auf denen sie in der Chalkopyritstruktur kristallisieren. Um einen leicht Ga-reichen Absorber zu erhalten, wird dann die Blende der Cu-Quelle geschlossen und in den anschließenden 4 Minuten nur Ga und Se abgeschieden. Gleichzeitig mit dem Schließen der Ga-Blende wird die Substrateheizung abgeschaltet und bis zum Abkühlen der Substrate auf 250°C wird noch Selen verdampft.

Die Wachstumsrate bei dem hier entwickelten Prozess beträgt etwa 7Å/s und die optimale Dicke der Schichten liegt bei 1.6µm. In Tab. 4.1 sind die optimierten

**Tabelle 4.1:** In dieser Arbeit für die Herstellung von CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern optimierte PVD-Prozessparameter.  $T_{Cu}$  und  $T_{Ga}$  bedeuten die Prozesstemperaturen der Metallquellen. Mit  $\Delta T_{1,2}$  sind die Depositionsdauern des ersten bzw. zweiten Prozessschrittes bezeichnet. Die daraus resultierenden optimalen Zusammensetzungen der Absorberschicht sind für den jeweiligen Präparationsschritt angegeben.

$T_{Cu}$	$T_{Ga}$	$\Delta T_1$	$\Delta T_2$	$\frac{[Ga]}{[Ga]+[Cu]}$	$\frac{[Ga]}{[Ga]+[Cu]}$
[°C]	[°C]	[min]	[min]	$T_1$	$T_2$
1310	1105	36	4	0.49	0.53

Prozessparameter mit den entsprechenden Zusammensetzungen des Absorbers nach dem ersten und zweiten Prozessschritt zusammengefasst.

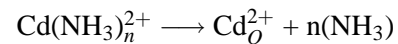
## 4.2 Präparation und Modifikation des CdS-Puffers

Für die wie im vorigen Abschnitt beschriebenen optimierten Absorberschichten erfolgte eine Anpassung der CdS-Pufferschicht, um höchste Effizienzen der Solarzellen zu erzielen.

Wie in Kap. 2 erläutert, sind CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen durch Rekombination an der Heterogrenzfläche limitiert. Es ist daher plausibel, dass die Optimierung der CdS-Pufferschicht entscheidend für die Effizienz dieser Solarzellen ist.

Die Deposition der CdS-Pufferschicht erfolgt durch naßchemische Abscheidung aus einer wässrigen Lösung. Dieses Verfahren wird als Chemical Bath Deposition (CBD) bezeichnet und beruht auf einer chemischen Fällungsreaktion zwischen der Kationenquelle Cadmiumacetat Cd(AcO)<sub>2</sub> und Thioharnstoff (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS als Anionenquelle. Cd liegt in der ammoniakhaltigen Lösung NH<sub>3</sub>-komplexiert vor. Das ausfallende Cadmiumsulfid CdS wächst zu einem kristallinen Film auf der Absorberoberfläche. Eine detaillierte Analyse dieses Prozesses findet sich in [114].

Der Abscheidemechanismus erfolgt in drei Schritten. Im ersten Schritt wird die Abscheidelösung von 25°C auf 60°C erwärmt. Dabei reagiert der als S-Quelle dienende Thioharnstoff mit dem NH<sub>3</sub>-komplexierten Cd. Nachdem die Reaktanden an die Absorberoberfläche diffundiert sind, erfolgt im ersten Teilschritt die Adsorption des Cd<sup>2+</sup> an der Oberfläche (O):

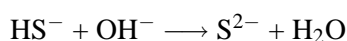
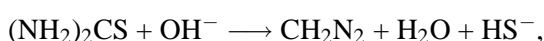


Der Cd-Ammoniakkomplex zersetzt sich und es folgt eine Bindung des Cd-Ions an die Substratoberfläche. Bei den noch niedrigen Temperaturen werden zu diesem Zeitpunkt keine S<sup>2-</sup> Ionen freigesetzt, es erfolgt also noch kein Schichtwachstum [115].

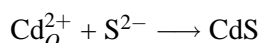
Durch die ammoniakhaltige Lösung wird die Schichtoberfläche des Absorbers modifiziert. Es wird diskutiert, dass in dieser Prozessphase mit Sauerstoff passivierte Selen-Vakanzen reduziert werden und daher eine etwaige Typinversion der Absorberoberfläche wie-

derhergestellt wird [116], was für die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzelle von entscheidender Bedeutung ist. Ähnliche Auswirkungen hat eine etwaige Diffusion von Cd in die oberflächennahe Absorberschicht, wie auch in Kapitel 6 und in [117] diskutiert wird.

Im zweiten Teilschritt wird der Thioharnstoff zersetzt. Dies erfolgt in alkalischer Umgebung, wobei in einer Redoxreaktion der Schwefel reduziert, und die Hydroxylgruppe zu Wasser oxidiert wird. Es laufen folgende chemische Reaktionen ab:

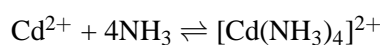


Abschließend erfolgt nun im dritten Schritt die Reaktion der  $\text{S}^{2-}$  mit den an der  $\text{CuGaSe}_2$ -Oberfläche angelagerten Cadmium-Ionen  $\text{Cd}^{2+}$  zu  $\text{CdS}$ :



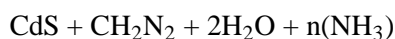
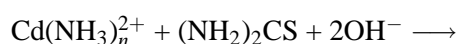
Nach einer anfangs schnellen Wachstumsphase setzt eine allmähliche Sättigung der  $\text{CdS}$ -Dicke ein, was mit einer vollständigen Umsetzung der  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen zu  $\text{CdS}$  begründet ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und daher die Wachstumsrate kann durch den pH-Wert der Lösung, also der Ammoniakkonzentration beeinflusst werden. Diese bestimmt die Zerfallsgeschwindigkeit des Thioharnstoffs und bindet zusätzlich als komplexbildender Ligand das Cd-Ion [115]. Die Konzentration der freien Cd-Ionen kann also über die Reaktion



gesteuert werden, wobei die Kationen durch die abschirmenden  $\text{NH}_3$ -Gruppen von den anderen Reaktanden ferngehalten werden.

Die Gesamtreaktionsgleichung lautet schließlich:



Eine ausführliche Beschreibung des  $\text{CdS}$ -Wachstums findet sich in [118, 119].

#### 4.2.1 Modifikation der Pufferabscheidung

Für Ga-reich präparierte und Na-haltige  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen war bereits bekannt, dass im Vergleich mit einer für  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  optimierten  $\text{CdS}$ -Pufferpräparation eine erhöhte Abscheidetemperatur der CBD-Prozedur vorteilhaft ist [108]. Demnach wurde im Zuge dieser Arbeit das am HMI verwendete CBD-Standardrezept für Abscheidetemperaturen von  $60^\circ\text{C}$  modifiziert und an höhere Prozesstemperaturen von  $80^\circ\text{C}$  angepasst. Als Ausgleich zur erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. der Wachstumsrate der Schicht, wurde die Abscheidedauer von 7 min auf 4 min herabgesetzt. Wie im Fall des Standardrezepts werden dann Schichten von etwa 30 nm Dicke abgeschieden.

Diese Anpassung der Depositionsdauer erfolgte anhand auf Glas abgeschiedener  $\text{CdS}$ -Schichten, deren Dicke durch die optische Transmission abgeschätzt und verglichen wurde.

Es hat sich herausgestellt, dass Luftkontakt von mehr als etwa einer Stunde vor der Deposition der Pufferschicht zu beträchtlicher Degradation der Hellkennlinienparameter führt [59]. Eine eventuelle Lagerung der Proben vor der Pufferabscheidung erfolgte deshalb in einem Vakuumexikator.

In Tabelle 4.2 sind die Hellparameter zweier Solarzellen verglichen, die sich ausschliesslich in der Pufferpräparation durch die CBD-Temperatur und Abscheidedauer unterscheiden. Um anderweitige Einflüsse zu minimieren, stammen die Absorberschichten aus dem selben Präparationsprozess und die Pufferschichten wurden nahezu zeitgleich abgeschieden. Wie zu

**Tabelle 4.2:** Parameter zweier Solarzellen, deren Pufferschicht unter Temperaturen von  $60$  und  $80^\circ\text{C}$  im CBD-Prozess abgeschieden wurde.

CBD [ $^\circ\text{C}$ ]	$V_{OC}$ [mV]	FF [%]	$j_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\eta$ [%]
$60^\circ\text{C}$	722	65	12.8	5.9
$80^\circ\text{C}$	782	64	14.0	7.1

erkennen, wird durch die modifizierte Pufferpräparation sowohl die Kurzschlussstromdichte als auch die Leerlaufspannung der Solarzellen verbessert, während der Füllfaktor fast unverändert bleibt. Für den Einfluss

der modifizierten Pufferpräparation sind diese Veränderungen in den Solarzellenparametern exemplarisch. Detaillierte spannungsabhängige QE-Messungen, um die Ursachen der verbesserten Effizienzen zu untersuchen, werden in Kap. 6 gezeigt. Die CBD-Parameter der Pufferabscheidung werden in der folgenden Tabelle 4.3 zusammengefasst.

**Tabelle 4.3:** CBD-Prozessparameter für das CdS-Standardrezept bei einer Abscheidetemperatur von 60°C und modifiziertes Rezept bei 80°C.

CBD-Temp	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$ [mmol]	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4$ [mmol]	$\text{NH}_4\text{OH}$ [mol]	$T_{\text{Dep}}$ [min]
60°C	112	1.24	1	7
80°C	112	1.24	1	4

### 4.3 Solarzellenkennlinien

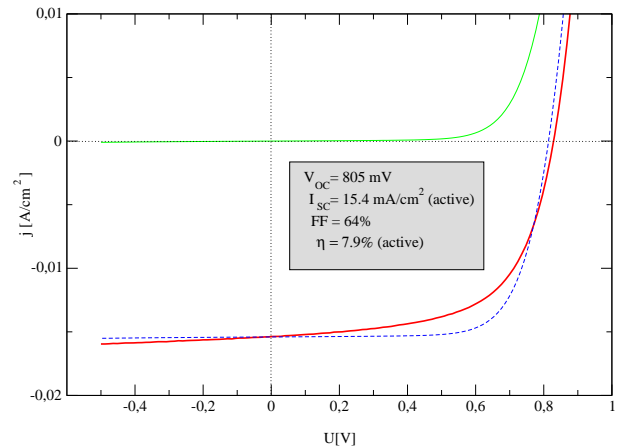
Die oben beschriebenen beiden wesentlichen Faktoren der Prozessoptimierung führten zu höchsten Wirkungsgraden der ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>/Mo-Heterostrukturen von 7.9%, wie in der Hellkennlinie in Abb. 4.5 zu sehen ist, mit einer Leerlaufspannung von 805 mV, einer Kurzschlussstromdichte von 15.4 mA/cm<sup>2</sup> (aktive Fläche) und einem Füllfaktor von 64%.

Um diese Ergebnisse einordnen zu können, werden die erreichten Wirkungsgrade in Tab. 4.4 mit den für verschiedene Chalkopyrit-Solarzellen zertifizierten Rekorden verglichen. Hierbei fällt auf, dass nicht nur

**Tabelle 4.4:** Zertifizierte Wirkungsgrade verschiedener Chalkopyrit-Solarzellen bezogen auf die aktive Fläche A.

Material	$E_g$ [eV]	$V_{OC}$ [mV]	FF [%]	$j_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\eta$ [%]	A [cm <sup>2</sup> ]	Ref.
CuInSe <sub>2</sub>	1.04	515	73	41.2	15.4	0.38	[120]
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	1.12	678	79	35.2	18.8	0.449	[3]
Cu(In,Ga)S <sub>2</sub>	1.57	729	72	24.3	12.7	0.51	[121]
CuGaSe <sub>2</sub>	1.68	861	68	14.2	8.9	0.47	[108]

die Leerlaufspannungen weit hinter dem zurückbleiben, wie gemäß der Erhöhung der Bandlücke erwartet werden könnte, sondern dass auch die Füllfaktoren der breitbandigen CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen gering sind.



**Abbildung 4.5:** Hell- und Dunkelkennlinie der besten hergestellten CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle mit einer aktiven Fläche von 0.5cm<sup>2</sup>. Die gestrichelt eingezeichnete Kennlinie entsteht, wenn man der Dunkelkennlinie den Kurzschlussstrom der Hellkennlinie addiert.

Der Hell- und Dunkelkennlinie in Abb. 4.5 ist zusätzlich eine Kennlinie hinzugefügt, die entstehen würde, wenn man der Dunkelkennlinie einen konstanten Photostrom addiert, der dem Kurzschlussstrom der Hellkennlinie entspricht. Im Vergleich dazu fällt der Füllfaktor der gemessenen „echten“ Hellkennlinie deutlich niedriger aus. Dies ist in einer Spannungsabhängigkeit des Photostroms begründet. Eine Ursache dafür kann in einem grenzflächennahen Rekombinationsmechanismus liegen [95], jedoch wird diese Diskussion in der vorliegenden Arbeit nicht weiter vertieft.

