

## 6 Solarzellen mit ZnSe-Sperrkontakten

Die Herstellung und Charakterisierung von Chalkopyritsolarzellen mit ZnSe-Sperrkontakten sind Gegenstand dieses Kapitels. Dabei fließen unmittelbar die in Kap. 5.2 gewonnenen Erkenntnisse über die MOCVD von ZnSe-Schichten auf Chalkopyritsubstraten ein. Entscheidend für die Entwicklung der Solarzellen, die hier vorgestellt werden, war das Ergebnis, daß selbst auf epitaktischen Chalkopyritsubstraten von hoher kristalliner Qualität keine leitfähigen ZnSe-Schichten abgeschieden werden konnten, wie die Untersuchungen am System ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>(001) zeigten (siehe Kap. 5.2.1). Als Ursache dafür konnte die hohe Defektdichte der ZnSe-Schicht und das damit verbundene Auftreten tiefer Störstellen, die als tiefe Akzeptoren fungieren und somit zu hoher Kompensation führen, benannt werden. Daher war die Anwendungsmöglichkeit von ZnSe für die Solarzellen begrenzt auf den Einsatz als dünne, undotierte Pufferschicht, die alternativ zu dem herkömmlichen CdS zwischen Absorbermaterial und hochleitender Fensterschicht aufgebracht wurde.

Als Absorbermaterial dienten die in Kap. 5.2 besprochenen epitaktischen Filme und Einkristalle von CuGaSe<sub>2</sub> sowie polykristalline Dünnschichten von CuGaSe<sub>2</sub> und Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>. Da CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber nur in einem sehr limitierten Umfang zur Verfügung standen, beschränkten sich die Untersuchungen an ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen auf einige spezifische Eigenschaften dieser Zellen. Die Bereitstellung von polykristallinen Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Dünnschichtabsorbern durch Siemens Solar Industries ermöglichte eine detailliertere Untersuchung des Einfluß der ZnSe-Abscheidparameter in der MOCVD auf die Solarzelleneigenschaften.

### 6.1 ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen

In Tab. 6.1 ist eine Übersicht über die bisher erreichten photovoltaischen Parameter von Solarzellen auf der Basis von CuGaSe<sub>2</sub> mit verschiedenen Pufferschichten gegeben. (Angabe ist die Referenz mit dem jeweils höchsten Wirkungsgrad  $\eta$ , der mit einer bestimmten Puffer-/Fensterschicht-Kombination erreicht wurde.) Die höchsten Wirkungsgrade lassen sich zur Zeit mit CdS-Pufferschichten erzielen. Für CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit ZnSe-Pufferschichten findet sich in der Literatur nur eine Untersuchung [Sch98]. Die photovoltaischen Parameter der ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle, bei denen ZnSe mittels MOCVD oder CVT abgeschieden wurde, bleiben mit  $\eta < 0,5\%$  dort weit hinter den Werten, die mit CdS erreicht werden konnten, zurück. Als Ursache werden zu

hohe Prozeß-Temperaturen von  $T = 350^\circ\text{C}$  für die MOCVD bzw.  $T = 600 - 650^\circ\text{C}$  für die CVT angeführt.

Da jedoch mit ZnSe-Pufferschichten, die mittels MOCVD deponiert wurden, auf CuInSe<sub>2</sub>-Absorbern Solarzellen mit Wirkungsgraden von  $\eta = 8,7\%$  ( $A = 0,06 \text{ cm}^2$ , ZnO-Fenster) [Ols94] hergestellt werden konnten, scheint das Potential der MOCVD-Methode für ZnSe auch in CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen noch lange nicht ausgeschöpft zu sein.

**Tab. 6.1:** Übersicht über die photovoltaischen Parameter von CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit verschiedenen Pufferschichten unter AM1,5 Beleuchtung ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ): Leerlaufspannung  $V_{oc}$ , Kurzschlußstromdichte  $j_{sc}$ , Füllfaktor  $FF$  und Wirkungsgrad  $\eta$ . Falls nicht anders angegeben wurde gesputtertes ZnO als Fenstermaterial genutzt. (\*Fläche  $A = 0,05 \text{ cm}^2$ , \*\*Fenster:  $\text{Zn}_{2,5}\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_6$  (ZITO))

CuGaSe <sub>2</sub>	Puffer-schicht	Prozeß für Pufferschicht	$V_{oc}$ [mV]	$j_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	$\eta$ [%]	Ref.
Dünnschicht	(Zn,Cd)S	PVD	756	13,7	60	6,2	[Kle93]
Dünnschicht	CdS	CBD	862	14,2	68	8,3	[Nad97]
Einkristall	(Zn,Cd)S	PVD	839	9,1	50	4,6	[Sim94]
Einkristall	CdS	CBD	946	15,5	67	9,7*	[Saa96]
Einkristall	CdS**	CBD	710	14,2	52	5,2	[Sch98]
Einkristall	In <sub>x</sub> (OH,S) <sub>y</sub>	CBD	660	13,7	42	3,8	[Sch98]
Einkristall	ZnSe	MOCVD	350	3,9	32	0,4	[Sch98]
Einkristall	ZnSe	CVT <sup>15</sup>	k. A.	k. A.	k. A.	0,2	[Sch98]

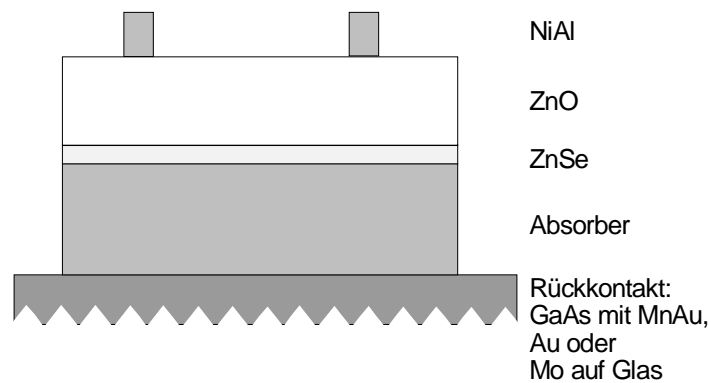
In diesem Unterkapitel werden die Eigenschaften von ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen diskutiert. Dazu stehen epitaktische Filme, Einkristalle und polykristalline Dünnschichten als CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber im Blickfeld einer vergleichenden Betrachtung. Bedingt durch die geringe zur Verfügung stehende Anzahl an CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern war es nicht möglich, eine breite Parametervariation für die MOCVD-Abscheidung der ZnSe-Pufferschicht zu leisten. Es wurden daher MOCVD-Parameter gewählt, die sich aus den Ergebnissen von Kap. 5.2 sowie z.T. den Experimenten auf Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-

<sup>15</sup> CVT = Chemischer Gasphasentransport (chemical vapour transport)

Dünnschichtabsorbern ableiten. Die Experimente mit  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  werden im Anschluß vorgestellt.

### 6.1.1 Aufbau der Solarzellen

Der Aufbau der  $\text{ZnO}/\text{ZnSe}/\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen ist schematisch in Abb. 6.1 wiedergegeben. Die Variation des  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorbers und damit verbunden auch des Rückkontaktes und des Substrats sind Tab. 6.2 zu entnehmen. Die Eigenschaften und Funktion der einzelnen Schichten werden im folgenden erörtert:



**Abb. 6.1:** Schematischer Aufbau einer  $\text{ZnO}/\text{ZnSe}/\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle.

**Tab. 6.2:** Absorber/Rückkontakt/Substrat-Konfiguration der untersuchten  $\text{ZnO}/\text{ZnSe}/\text{CuGaSe}_2$ -Solarzellen.

Absorbertyp Verfahren	Epitaktische Schicht MOVPE	Einkristall CVT	Polykristalline Schicht PVD
Fensterschicht und Frontkontakt	ZnO/NiAl	ZnO/NiAl	ZnO/NiAl
Pufferschicht	ZnSe, 340°C	ZnSe, 280°C	ZnSe, 280°C
Absorberdicke Oberfläche	300 nm $\text{CuGaSe}_2(001)$	1 - 2 mm $\text{CuGaSe}_2(112)$	2 $\mu\text{m}$ polykrist.- $\text{CuGaSe}_2$
Substrat und Rückkontakt	p-GaAs(001)/MnAu	Au	Mo/Glas

### Absorber und Rückkontakt

Einzelheiten zur Herstellung und kristallographischen Charakterisierung der Absorber wurden bereits in Kap. 5.2 besprochen, an dieser Stelle werden nur die für den Aufbau der Solarzelle relevanten Punkte aufgegriffen.

#### a) epitaktische Absorberschicht

Bei den epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2(001)$ -Absorberschichten dienten Zn-dotierte p-GaAs Scheiben mit  $n \approx 3 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  als niederohmiges Substrat. Die rückseitige, metallische Kontaktierung zum GaAs wurde nach Prozessierung von Fenster- und Pufferschicht durch großflächiges Aufdampfen von Mangan und Gold realisiert.

Die MOVPE-Abscheidung der  $\text{CuGaSe}_2(001)$ -Schicht erfolgte wie in Kap. 5.2.1.1 beschrieben bei  $T = 570^\circ\text{C}$ , wobei sowohl Cu-reiche als auch Ga-reiche Schichten hergestellt wurden. Der Unterschied zwischen Cu- und Ga-reichen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten liegt neben der bereits beschriebenen Oberflächenbeschaffenheit (glattere Oberflächen für Ga-reiche Schichten) in den elektrischen Eigenschaften. Für polykristalline  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten wurde gezeigt, daß Cu-reiche Schichten eine höhere Leitfähigkeit und Löcherkonzentration haben, während Ga-reiche Schichten stärker kompensiert sind und somit eine geringere effektive Ladungsträgerkonzentration besitzen [Kle93].

Eigene Untersuchungen an epitaktischen, Cu-reichen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten ergaben aus Widerstands- und Halleffektmessungen Nettoladungsträgerkonzentrationen bis zu  $p \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei Hallbeweglichkeiten bis zu  $\mu_{\text{Hall}} \approx 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei Raumtemperatur. Ga-reiche Schichten waren hochohmiger, so daß die Ladungsträgerkonzentration wegen der geringen Empfindlichkeit des zur Verfügung stehenden Hall-Meßplatzes nicht bestimmt werden konnte.

Die Dicke der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten betrug  $d \approx 300 \text{ nm}$ . Aus praktischen Gründen wurde auf die Herstellung noch dickerer Schichten verzichtet, da die Wachstumsrate für die MOVPE von  $\text{CuGaSe}_2$  bei  $r < 80 \text{ nm/h}$  lag. Aufgrund des hohen Absorptionsvermögens von  $\text{CuGaSe}_2$  oberhalb der Bandlücke können theoretisch schon mit einer Schichtdicke von  $d = 300 \text{ nm}$  bei einer Lichteinstrahlung von AM1,5 global maximale Kurzschlußstromdichten von  $j_{\text{sc}} = 15,6 \text{ mA/cm}^2$  erreicht werden, was mit dem Maximalwert von  $j_{\text{sc}} = 22,8 \text{ mA/cm}^2$  für einen angenommenen unendlich dicken Absorber zu vergleichen ist<sup>16</sup>.

---

<sup>16</sup> Das bedeutet, daß ca. 68% der solaren Einstrahlungsleistung, die durch das ZnO-Fenster transmittiert, in einer 300 nm dicken  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht absorbiert werden.

**b) Einkristall-Absorber**

Die Dicke der CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristalle betrug ca. 1 - 2 mm, die für die Solarzellenstruktur verwandten (112)-Flächen waren von der Größe  $A \approx 0,2 - 0,4 \text{ mm}^2$ . Als Rückkontakt wurde nach Prozessierung von Puffer- und Fensterschicht eine Goldschicht aufgedampft, die einen ohmschen Kontakt zu CuGaSe<sub>2</sub> bildet [Sim94]. Die Dotierung der mit dem CVT-Verfahren hergestellten Einkristalle liegt in der Größenordnung von  $p \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur [Saa95].

**c) polykristalliner Absorber**

Es wurden leicht Ga-reiche Dünnschichten verwendet, die eine Nettoladungsträgerkonzentration von  $p \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur aufwiesen [Bau98b]. Mit Absorbern dieses Typs wurden mit CdS-Pufferschichten die bisher höchsten Wirkungsgrade von  $\eta \approx 8,3\%$  für polykristalline CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen erreicht [Nad97].

**ZnSe-Pufferschicht**

Die ZnSe-Pufferschicht wurde mittels des in Kap. 5 eingeführten MOCVD-Verfahrens abgeschieden. Die Dicke<sup>17</sup> der ZnSe betrug ca. 20 - 40 nm. Die Wahl dieses Wertes orientierte sich an der Schichtdicke, die für die konventionelle CdS-Pufferschicht in CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzellen verwandt wurde [Saa95, Sch98]. Abhängig vom Absorbentyp wurde die Prozeßtemperatur gewählt:

**a) ZnSe auf epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten**

Die ZnSe-Pufferschicht wurde im gleichen MOCVD-Reaktor nach dem Wachstum der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht bei  $T = 340^\circ\text{C}$  und  $\text{VI/II} = 1,2$  gemäß dem MOVPE-Standardprozeß aus Kap. 5.1.1 bei einer Abscheidedauer von  $t = 2 \text{ min}$  abgeschieden. Die Wahl der MOVPE-Abscheideparameter für ZnSe begründet sich aus der Zielvorgabe, eine epitaktische ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostruktur herzustellen, wofür nach Kap. 5.2.1.1 diese Parameter geeignet sind. Das Zeitintervall zwischen dem Ende der CuGaSe<sub>2</sub>-Epitaxie bei  $T = 570^\circ\text{C}$  und dem Start der ZnSe-Abscheidung bei  $T = 340^\circ\text{C}$  wird durch die Abkühlgeschwindigkeit des Suszeptorblocks bestimmt und liegt bei ca. 10 min. Während dieser Zeit ist die CuGaSe<sub>2</sub>-Oberfläche im MOCVD-Reaktor einem reinen H<sub>2</sub>-Strom ausgesetzt. Prozeßtechnisch gesehen stellt die zweiminütige ZnSe-Abscheidung im Vergleich zur mehrstündigen Absorberabscheidung nur eine geringfügige Verlängerung des Abkühlvorgangs dar.

---

<sup>17</sup> Die Schichtdicke wurde über die Abscheidedauer unter Kenntnis der Wachstumsrate von ZnSe auf CuGaSe<sub>2</sub> berechnet.

### b) ZnSe auf Einkristall- und polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern

Werden Absorber und Pufferschicht nicht in der gleichen Anlage hergestellt, ist es Ziel, bei der Abscheidung der Pufferschicht die thermische Belastung für den Absorber gering und die Prozeßzeiten kurz zu halten. Daher wurde für Einkristall- und polykristalline Absorber eine niedrigere Abscheidetemperatur von  $T = 280^\circ\text{C}$  gewählt. Zur Erhöhung der Wachstumsrate wurde ZnSe photounterstützt (PAG) abgeschieden, wodurch die Abscheidedauer auf  $t = 3$  min beschränkt werden konnte.

### Fensterschicht und Vorderseitenkontakt

Als Fensterschicht wurde für alle Solarzellen eine hochleitende ZnO-Schicht aufgesputtert. Die ZnO-Schicht setzte sich aus einer 100 nm dicken undotierten und einer darüberliegenden 400 nm dicken mit Aluminium oder Gallium dotierten Schicht mit einer Nettoladungsträgerkonzentration von  $n \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  zusammen. Der metallische Vorderseitenkontakt wurde durch Aufdampfen von Nickel und Aluminium realisiert. Für epitaktische und polykristalline Absorber wurde eine Kammstruktur, für die Einkristall-Solarzellen ein Punktkontakt verwandt. Die hier beschriebene Fensterschicht- und Vorderseitenkontaktstruktur entspricht dem am Hahn-Meitner-Institut verwandten Standard für Chalkopyrit-Solarzellen [Kle97, Jäg98].

Vor der Charakterisierung wurden die Solarzellen mit epitaktischem oder polykristallinem Absorber in durch die Kammstruktur definierte,  $5 \cdot 10 \text{ mm}^2$  große Testzellen separiert. Die Größe der aktiven Fläche bei Einkristall-Solarzellen wurde durch eine Maske beim ZnO-Sputtern auf ca.  $10 \text{ mm}^2$  beschränkt.

### 6.1.2 Strom-Spannungs-Charakteristik

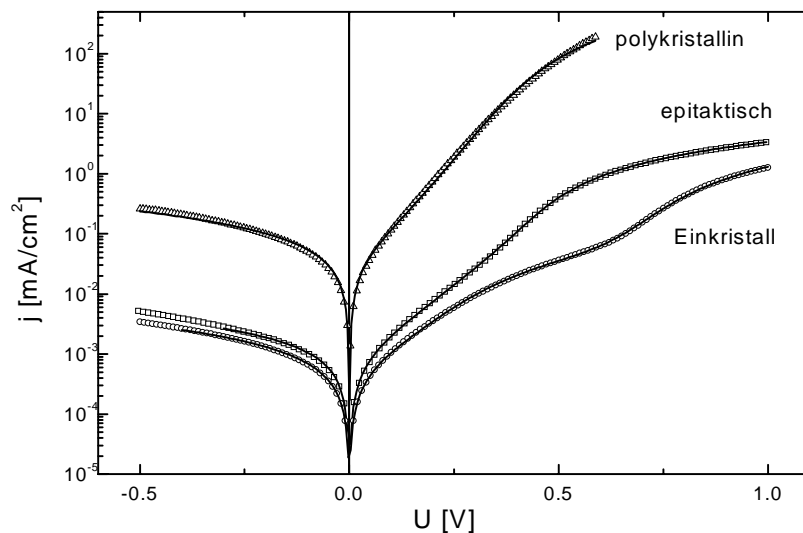
Für die Charakterisierung und Analyse von Solarzellen stellt die Strom-Spannungs-Charakteristik ein wichtiges Element dar. Aus der Dunkelcharakteristik erhält man Informationen über die Diodenqualität und den Mechanismus des Stromtransports, während die Hellkennlinie Information über die Qualität der Solarzelle und deren photovoltaische Eigenschaften liefert. Für die vergleichende Diskussion der Strom-Spannungs-Charakteristik wurden typische Kennlinien der verschiedenen Solarzellentypen ausgewählt<sup>18</sup>.

---

<sup>18</sup> Bei den epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber konzentriert sich die Analyse auf den Ga-reichen Fall, da für Cu-reiche Absorber nur sehr geringe photovoltaische Parameter ( $\text{FF} < 10\%$ ,  $\eta < 0,2\%$ ) erreicht wurden.

### Dunkelkennlinien

In Abb. 6.2 sind die Dunkelkennlinien der ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit den dazugehörigen Anpassungen nach dem Ein- bzw. Zweidiodenmodell (siehe Anhang) dargestellt. In Tab. 6.3 sind die Parameter der Dunkelcharakteristik zusammengestellt. Während die Dunkelkennlinien der Solarzellen auf der Basis von epitaktischen und polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten mit dem Eindiodenmodell angepaßt werden konnten, zeigt sich bei der Zelle mit dem CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall der Einfluß eines nicht-ohmschen Parallelwiderstand, der durch eine zweite parallele Diode mit Serienwiderstand ( $j_{02}$ ,  $n_2$ ,  $R_{S2}$ ) beschrieben werden kann (siehe Anhang). Dieses Phänomen wurde bereits an ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzellen beobachtet und dort einer nicht vollständig geschlossenen Pufferschicht zugeordnet [Saa95].



**Abb. 6.2:** Dunkelkennlinien von ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit epitaktischer oder polykristalliner CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschicht bzw. CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall im Vergleich. Die durchgezogenen Linien stellen die Kurvenanpassung nach dem Ein- bzw. Zweidiodenmodell dar.

**Tab. 6.3:** Diodenparameter aus der Kurvenanpassung der Dunkelkennlinien aus Abb. 6.2 nach dem Ein- bzw. Zweidiodenmodell.

Absorber	$j_{01}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$n_1$	$j_{02}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$n_2$	$R_S$ [Ωcm <sup>2</sup> ]	$R_P$ [Ωcm <sup>2</sup> ]	$R_{S2}$ [Ωcm <sup>2</sup> ]
epitaktisch	$4,2 \cdot 10^{-4}$	2,9	-	-	$1,4 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^5$	-
Einkristall	$3,4 \cdot 10^{-8}$	1,8	$1,2 \cdot 10^{-4}$	2,4	$1,6 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^3$
poly- kristallin	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2,0	-	-	0,7	$2,2 \cdot 10^3$	-

Solarzellen mit epitaktischem oder Einkristall-Absorber werden deutlich durch einen Serienwiderstand in der Größenordnung von  $R_S \approx 10^2 \Omega\text{cm}^2$  dominiert, der den Stromfluß begrenzt. Dieser Serienwiderstand wird nicht durch die undotierte ZnSe-Schicht verursacht, da diese mit maximal 40 nm Dicke zu dünn ist und durchtunnelt werden kann. Der Serienwiderstand ist wahrscheinlich einer geringen Leitfähigkeit von CuGaSe<sub>2</sub> zuzuschreiben (siehe Kap. 6.1.3).

Bei polykristallinen Absorbern war der Einfluß der MOCVD-Abscheidung auf den Serienwiderstand offensichtlich gering, allerdings weisen diese Solarzellen einen kleinen Parallelwiderstand  $R_P$  auf, der das schlechte Sperrverhalten verursacht.

Die Diodenqualitätsfaktoren geben Hinweise auf den Stromtransportmechanismus in der Solarzelle. Bei den hier diskutierten ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen (vgl. Tab. 6.3) findet der Stromtransport über Rekombination in der Raumladungszone ( $1 < n \leq 2$ ) und/oder Tunneln über Störstellenniveaus ( $n > 2$ ) statt [Ash85]. Dadurch gewinnen Grenzflächenzustände und Störstellen in der Bandlücke der Pufferschicht an Einfluß. Für ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzellen wurde gezeigt, daß die Rekombination der Ladungsträger über Störstellen in der Bandlücke von CdS und über Zustände an der CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Grenzfläche der dominierender Verlustmechanismus in der Solarzelle war [Saa95].

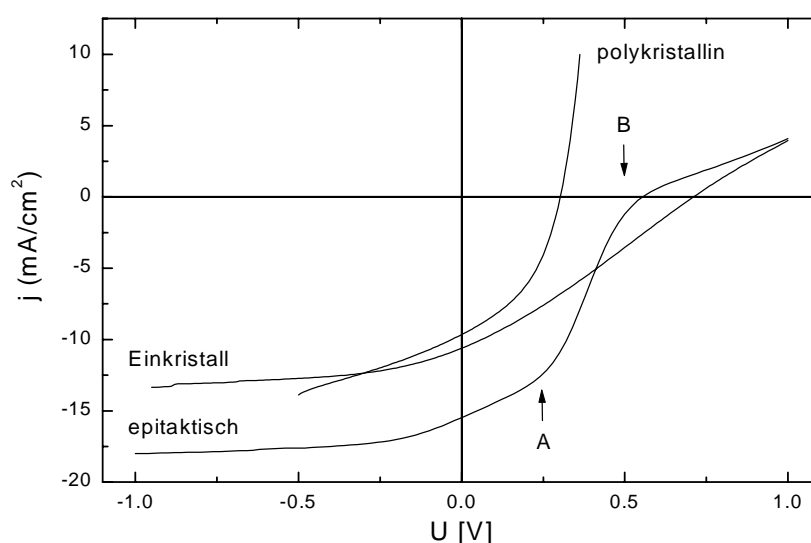
### Hellkennlinien

Die Hellkennlinien der ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen unter einer Beleuchtung der Intensität von  $I_{\text{Licht}} = 100 \text{ mW/cm}^2$  einer Halogenlampe sind in Abb. 6.3 dargestellt. Die aus den Hellkennlinien bestimmten photovoltaischen Parameter sind in Tab. 6.4 aufgelistet. Zunächst fällt für die Solarzelle mit epitaktischer CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht die große Kurzschlußstromdicht von  $j_{\text{sc}} = 15,5 \text{ mA/cm}^2$  auf. Wie die Messungen der spektralen Quantenausbeute zeigen (siehe Kap. 6.1.3), stammt ein Teil des Photostroms (maximal



$j_{sc} = 8,5 \text{ mA/cm}^2$ ) aus dem GaAs-Substrat, so daß die photovoltaischen Parameter für diesen Zellentyp nur unter Einschränkung interpretiert werden können.

Die höchste Leerlaufspannung von  $V_{oc} = 710 \text{ mV}$  wird von der Einkristall-Solarzelle erreicht. Da jedoch der Füllfaktor dieser Zelle stark reduziert ist, ergibt sich ein Wirkungsgrad von nur 2,1%. Die Reduktion des Füllfaktors, die aus dem flachen Verlauf der Hellkennlinie im 4. Quadranten des IU-Diagramms resultiert, kann dem Einfluß des Serienwiderstands zugerechnet werden.



**Abb. 6.3:** Hellkennlinien von  $\text{ZnO/ZnSe/CuGaSe}_2$ -Solarzellen mit epitaktischer oder polykristalliner  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnschicht bzw.  $\text{CuGaSe}_2$ -Einkristall im Vergleich. Die Beleuchtungsstärke war  $I_{\text{Licht}} \approx 100 \text{ mW/cm}^2$ . A und B markieren das Abknicken der Kennlinie bei epitaktischem Absorber.

**Tab. 6.4:** Photovoltaische Parameter für  $\text{ZnO/ZnSe/CuGaSe}_2/\text{GaAs}$ -Solarzellen mit einer Gesamtfläche A unter einer Beleuchtung mit  $I_{\text{Licht}} \approx 100 \text{ mW/cm}^2$ . (\*Ein Strombeitrag von bis zu  $8,5 \text{ mA/cm}^2$  aus dem GaAs-Substrat ist hier enthalten.)

Absorber	$V_{oc}$ [mV]	$j_{sc}$ [ $\text{mA/cm}^2$ ]	FF [%]	$\eta$ [%]	A [ $\text{cm}^2$ ]
epitaktisch	555	15,5*	38,2	3,3*	0,5
Einkristall	710	10,6	28	2,1	0,1
polykristallin	295	9,4	42	1,2	0,5

Bei der Solarzelle mit polykristallinem CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber zeigt sich der Einfluß des geringen Parallelwiderstands  $R_p \approx 2,2 \cdot 10^2 \Omega \text{cm}^2$  und der hohen Sperrsättigungsstromdichte  $j_{01} \approx 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$  (Tab. 6.3) sowohl auf den Füllfaktor als auch auf die Leerlaufspannung. Eine einfache Abschätzung gemäß dem Eindiodenmodell ohne Berücksichtigung von Widerständen nach

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left( \frac{j_{sc}}{j_{01}} + 1 \right) \quad (\text{Gl. 6.1})$$

mit  $k_B$  als Boltzmannkonstante,  $T$  als Temperatur und  $q$  als Elementarladung liefert mit  $n$  und  $j_{01}$  aus der Dunkelkennlinie und  $j_{sc}$  aus der Hellkennlinie eine maximale Leerlaufspannung von  $V_{oc} \approx 340 \text{ mV}$  bei Raumtemperatur. Ursache für die geringen Leistungsmerkmale der polykristallinen Solarzelle ist möglicherweise auch die bereits zitierte Sensitivität der CuGaSe<sub>2</sub>-Oberfläche gegenüber Umwelteinflüssen [Nad97], da zwischen der PVD-Präparation des Absorbers und der Prozessierung der Puffer- und Fensterschicht einige Wochen lagen.

Die S-Form der Hellkennlinie für epitaktische Absorber, die sich aus einem Abknicken der Kennlinie bei  $U \approx +0,5 \text{ V}$  ergibt (Markierung B in Abb. 6.3) verlangt eine ausführlichere Diskussion:

Ein mögliches Modell, das Abknicken der Kennlinien zu erklären, ist die Annahme einer Diode, die in Gegenrichtung zur Photodiode geschaltet ist. Für polykristalline CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen wurde das Auftreten S-förmiger Hellkennlinien für Temperaturen  $T < 20^\circ \text{C}$  beobachtet und einem nichtohmschen Übergang am Rückkontakt zugeordnet [Roy88]. Bowron und Damaskinos postulierten für (CdZn)S/CuInSe<sub>2</sub>-Dünnschicht-Solarzellen einen „quasi-ohmschen“ Widerstand am Chalkopyrit-Molybdän-Rückkontakt mit Durchbruchverhalten in beiden Spannungsrichtungen [Bow91].

Im vorliegenden Fall der  $n^+$ -ZnO/ $n$ -ZnSe/ $p$ -CuGaSe<sub>2</sub>/ $p^+$ -GaAs-Solarzellen ist eine Lokalisierung einer Gegendiode problematisch. Sowohl der NiAl-Vorderseitenkontakt als auch der MnAu-Rückkontakt haben ein ohmsches Verhalten. Die Ausbildung eines sperrenden Kontakts an der CuGaSe<sub>2</sub>/GaAs Grenzfläche ist unwahrscheinlich, zumal bereits an  $p$ -CuGaSe<sub>2</sub>/ $n$ -GaAs-Heterostrukturen gezeigt wurde, daß durch Eindiffundieren von Kupfer in GaAs während der Abscheideprozesses von CuGaSe<sub>2</sub> bei  $T = 520^\circ \text{C}$  eine  $p$ -CuGaSe<sub>2</sub>/ $p$ -GaAs/ $n$ -GaAs-Struktur entsteht [Dzh98]. Daher wird das Modell eines gegengeschalteten pn-Übergangs an der CuGaSe<sub>2</sub>/GaAs-Grenzfläche für die in dieser Arbeit vorliegende Situation nicht weiterverfolgt. Möglicherweise kann jedoch die Bandanpassung von CuGaSe<sub>2</sub> an GaAs eine Barriere verursachen.

Auch akzeptorartiger Zustände an der Fenster-/Pufferschicht-Grenzfläche können ein Abknicken der Kennlinie ähnlich wie eine Gegendiode bewirken. Wie Lee und Gray durch Simulationsrechnungen von ZnO/CdS/CIS-Strukturen demonstrierten, kann eine

hohe Konzentration akzeptorartiger Grenzflächenzustände an der ZnO/CdS-Grenzfläche unter positiver Vorspannung der Diode durch „pinning“-Effekte eine Barriere im Leitungsband erzeugen [Lee94]. Aufschluß in dieser Problematik können admitanzspektroskopische Untersuchungen an den Solarzellen bringen, die jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Das Abknicken der Hellkennlinie kann auch auf eine spannungsabhängige Kollektion der photogenerierten Ladungsträger infolge der Spannungsabhängigkeit der Raumladungszonenweite zurückgeführt werden. Klenk [Kle93] konnte anhand numerischer Simulationen von CuGaSe<sub>2</sub>-Heterosolarzellen zeigen, daß Rekombination über Zustände an der Absorber-/Emittergrenzfläche zu einer spannungsabhängigen Ladungsträgersammlung führen kann, wenn der pn-Übergang<sup>19</sup> sehr nahe an der mechanischen Grenzfläche im Absorber liegt. Mit zunehmender positiver Vorspannung an der Diode wandert der pn-Übergang zur Grenzfläche und für den Fall, daß pn-Übergang und Grenzfläche zusammenfallen, kommt es zu einer deutlichen Änderung im Photostrom (siehe Markierung A in Abb. 6.3), da dann die photogenerierten Überschußladungsträger noch Minoritätsladungsträger sind („Photostromrekombination“). Für größere positive Spannungen geht die Hellkennlinie so in die Dunkelkennlinie über (siehe Markierung B in Abb. 6.3).

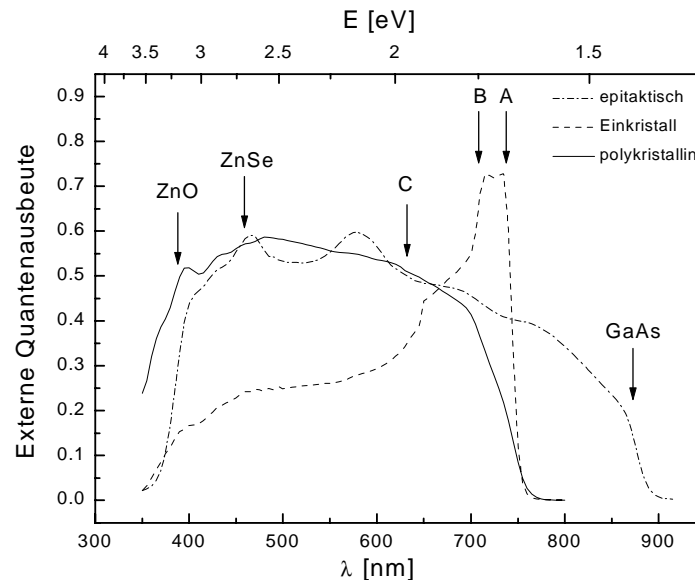
Die Spannungsabhängigkeit der Photostromsammlung in den Solarzellen mit epitaktischem Absorber wurde mittels Messungen der spektralen Quantenausbeute unter Vorspannung studiert. Die Ergebnisse werden im folgenden Unterkapitel dargestellt.

### 6.1.3 Spektrale Quantenausbeute

Die Messung der spektralen Quantenausbeute  $QE(\lambda, U)$  einer Solarzelle gibt Auskunft über die Sammlungseigenschaften der Zelle in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts und der an der Solarzelle anliegenden Spannung. In Abb. 6.4 werden die Quantenausbeutespektren der ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit den drei unterschiedlichen Absorbertypen bei  $U = 0$  V einander gegenübergestellt. Die Markierungen geben die Lage der Bandlücken für die einzelnen Halbleitermaterialien wieder.

---

<sup>19</sup> Der pn-Übergang ist als die Stelle definiert, an der die Konzentration der freien Elektronen gleich der Konzentration der freien Löcher ist ( $p = n$ ).



**Abb. 6.4:** Spektrale Quantenausbeute von ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit epitaktischem, polykristallinem oder Einkristall-Absorber bei  $U = 0$  V. Die Pfeile markieren die Lage der Bandlücken für die einzelnen Halbleitermaterialien. Die drei Bandlücken von CuGaSe<sub>2</sub> wurden mit A, B, C bezeichnet.

Für alle drei Solarzellentypen beobachtet man am kurzwelligen Ende des Spektrums, daß Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda < \lambda_g(\text{ZnO}) = 390$  nm nahezu vollständig vom ZnO-Fenster absorbiert wird und die dort generierten Ladungsträger wegen der hohen Rekombinationsrate nicht zum Photostrom beitragen. Die etwas geringere Quantenausbeute im Bereich der Bandlücken von ZnSe und ZnO ist auf eine reduzierte Transmission kurzwelligen Lichts durch die 20 - 40 nm dicke ZnSe-Pufferschicht zurückzuführen. Am langwelligen Ende werden die Spektren durch die kleinste Bandlücke des Absorbers begrenzt. Im folgenden werden die Besonderheiten der einzelnen Spektren diskutiert:

### Quantenausbeute bei polykristallinem Absorber

Die spektrale Quantenausbeute der Solarzelle mit polykristallinem Absorber zeigt einen Verlauf wie erwartet. Der leichte Rückgang der Quantenausbeute für langwellige Beleuchtung verweist auf eine geringe Raumladungszonenweite und/oder eine geringe Diffusionslänge der generierten Ladungsträger [Kle93]. Die insgesamt geringen Werte

von  $QE < 60\%$  weisen auf schlechte Sammlungseigenschaften hin, die wahrscheinlich durch eine hohe Grenzflächenrekombination oder auch eine geringe Lebensdauer der Ladungsträger verursacht werden.

### Quantenausbeute bei epitaktischem Absorber

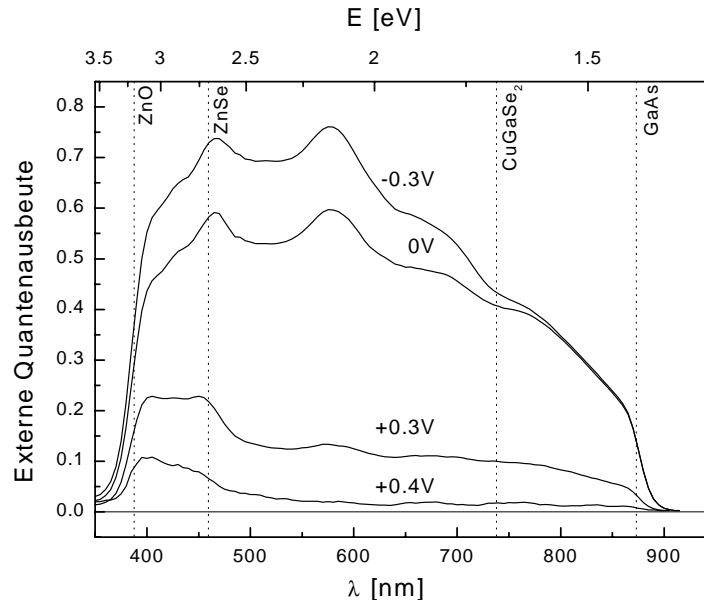
Für die Solarzellen mit epitaktischem  $\text{CuGaSe}_2$  zeigt sich ein deutlicher Beitrag des GaAs-Substrats zum Photostrom. Dieser Anteil konnte durch Integration des Spektrums zu einem maximalen Wert von  $j_{sc} = 8,5 \text{ mA/cm}^2$  abgeschätzt werden<sup>20</sup>. Weiteres Merkmal des Quantenausbeutespektrums für Solarzellen mit epitaktischem  $\text{CuGaSe}_2$  sind ausgeprägte Maxima bei  $\lambda = 470 \text{ nm}$  und  $580 \text{ nm}$ , die einem Interferenzeffekt an dünnen Schichten – hier die gesamte  $440 \text{ nm}$  dicke  $\text{ZnO/ZnSe}$ -Schicht – zuzurechnen sind. Die damit verbundenen Verluste im Photostrom liegen in der Größenordnung von  $10\%$  [Bli97] und können durch eine Antireflexbeschichtung vermieden werden.

Um die durch das Abknicken der Hellkennlinie angedeutete Spannungsabhängigkeit der Ladungsträgersammlung zu untersuchen, wurde die spektrale Quantenausbeute unter positiver und negativer Vorspannung der Solarzelle gemessen (Abb. 6.5). Grundsätzlich muß für diese Messungen der Einfluß eines Serienwiderstands  $R_S$  berücksichtigt werden, da die über  $R_S$  abfallende Spannung den Arbeitspunkt der Diode verschiebt [Vög92]. Im vorliegenden Fall kann dieser Effekt vernachlässigt werden, da bei den gemessenen Strömen in der Quantenausbeute von maximal  $j = 40 \mu\text{A/cm}^2$  mit  $R_S = 1,4 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}^2$  aus Tab. 6.3 der Arbeitspunkt der Diode um maximal  $U = 6 \text{ mV}$  wandert.

Unter negativer Vorspannung stieg die Quantenausbeute deutlich an. Der Gewinn resultierte im wesentlichen aus dem Wellenlängenbereich, in dem  $\text{CuGaSe}_2$  absorbiert, während für  $\lambda > \lambda_g(\text{CuGaSe}_2)$  nahezu keine Steigerung festgestellt wurde. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß durch die äußere Spannung die Bandverbiegung aufgrund der hohen Dotierung im GaAs-Substrat nicht weiter ins GaAs ausgedehnt werden kann und somit die angelegte Spannung komplett zwischen dem hochdotierten ZnO-Fenster und dem Substrat abfällt. Für  $\lambda < \lambda_g(\text{CuGaSe}_2)$  erfährt damit die Ladungsträgersammlung eine größere Feldunterstützung.

---

<sup>20</sup> Bei der Abschätzung des Photostrombeitrags von GaAs für  $\lambda < \lambda_g(\text{CuGaSe}_2)$  wurde die Absorption in  $\text{CuGaSe}_2$  und  $\text{ZnSe}$  bereits berücksichtigt



**Abb. 6.5:** Spektrale Quantenausbeute für ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen auf p-GaAs-Substrat unter positiver und negativer Vorspannung  $U$ . Die senkrechten Linien markieren die Lagen der Bandlücken der Halbleitermaterialien. Für CuGaSe<sub>2</sub> wurde nur die Bandlücke mit der kleinsten Energie  $E_{gA} = 1,68$  eV eingezeichnet.

Unter positiver Vorspannung nahm die Quantenausbeute infolge einer Verkleinerung der Raumladungszone stark ab. Es tragen dann nur noch Ladungsträger zum Photostrom bei, die von kurzwelligem Licht nahe der Grenzfläche generiert werden. Dieses verweist auf eine geringe Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger im CuGaSe<sub>2</sub>. Ferner ist davon auszugehen, daß die Grenzflächenrekombination dabei ein größeres Gewicht hat, da der pn-Übergang näher an der Grenzfläche liegt. Der Beitrag in der gemessenen Quantenausbeute für  $\lambda_g(\text{ZnO}) < \lambda < \lambda_g(\text{ZnSe})$  muß nicht notwendigerweise einer Ladungsträgersammlung zugerechnet werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich um einen Photoleitungseffekt der ZnSe-Schicht. Der Einfluß von Photoleitungseffekten auf die Quantenausbeutemessung wurde auch schon für hochohmige CdS-Pufferschichten beobachtet [Sim94].

Zusammenfassend läßt sich aus der Auswertung der  $QE(\lambda, U)$ -Messungen sagen, daß die Solarzellen mit 300 nm dicken, epitakischen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten durch Grenzflächenrekombination und eine geringe Diffusionslänge für Minoritätsladungsträger dominiert werden. Da die Abscheidung von ZnSe auf CuGaSe<sub>2</sub>(001) epitakisch erfolgte, wie in Kap. 5.2.1.1 gezeigt wurde, und daher von einer weit ungestörteren Grenzfläche als bei polykristalliner Abscheidung auszugehen

ist, muß in der Diskussion der Grenzflächenrekombination auch die ZnO/ZnSe-Grenzfläche einbezogen werden. Da ZnO mittels Sputtertechnik aufgebracht wird, ist für diese Grenzfläche eine hohe Defektdichte zu erwarten. Die geringe Diffusionslänge im CuGaSe<sub>2</sub> kann durch den hohen Kompensationsgrad und die damit verbundene große Zahl von Störstellen bei Ga-reichem Material erklärt werden.

### Quantenausbeute bei Einkristall-Absorber

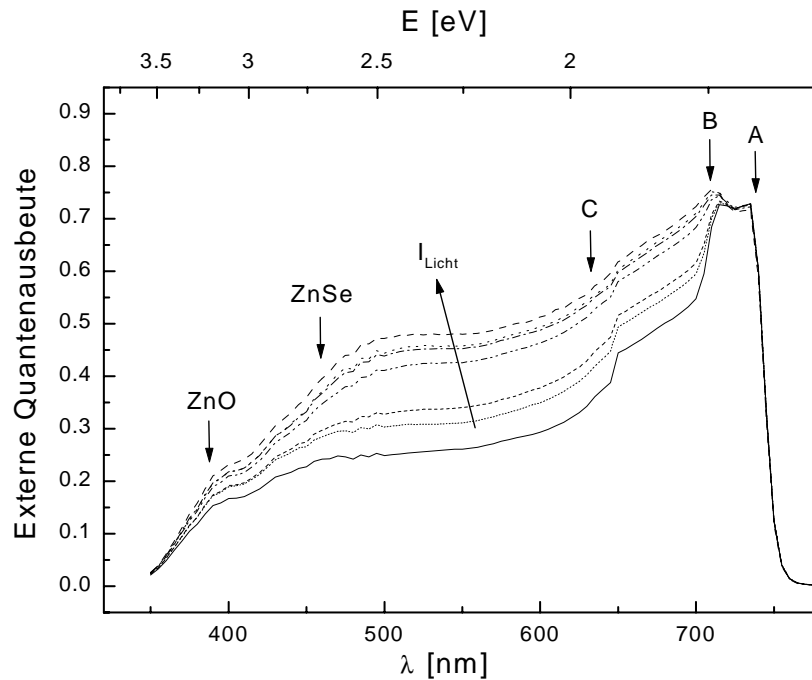
Die spektrale Quantenausbeute der Einkristall-Solarzelle erreicht im langwelligen Bereich relativ hohe Werte von  $Q \approx 73\%$ , ist jedoch durch eine stark unterdrückte Sammlung im kurzwelligen Teil des Spektrums geprägt (Abb. 6.4). Dieser Effekt deutet auf einen tief im Absorber liegenden pn-Übergang und einen damit verbundenen größeren Einfluß von Grenzflächenrekombination auf die vom kurzwelligen Licht nahe der Grenzfläche generierten Ladungsträger hin. Das Phänomen soll im weiteren genauer untersucht werden:

Dazu wurde die spektrale Quantenausbeute bei  $U = 0 \text{ V}$  mit weißer Hintergrundbeleuchtung („bias light“) verschiedener Intensität gemessen. Die Hintergrundbeleuchtung wurde mittels einer Gleichstrom-W-Halogenlampe<sup>21</sup> realisiert, deren Intensität über farbneutrale Graufilter um bis zu 5 Größenordnungen abgeschwächt werden konnte. Ähnlich wie bei den Messungen der Quantenausbeute unter Vorspannung muß auch bei Messungen unter Hintergrundbeleuchtung berücksichtigt werden, daß der generierte Photostrom über dem Serienwiderstand  $R_S$  der Solarzelle einen Spannungsabfall verursacht, der den Arbeitspunkt der Solarzelle verschiebt [Phi88]. Im vorliegenden Fall konnte der Spannungsabfall auf maximal  $U_{R_S} = 10 \text{ mV}$  abgeschätzt werden und ist damit vernachlässigbar, da die Hellkennlinie bei  $U = 0 \text{ V}$  flach verläuft (Abb. 6.3).

In Abb. 6.6 werden die mit und ohne Hintergrundbeleuchtung gemessenen Quantenausbeutespektren einander gegenübergestellt. Es ist zu beobachten, daß sich mit zunehmender Intensität der Hintergrundbeleuchtung eine kontinuierliche Erhöhung der Quantenausbeute für Wellenlängen  $450 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$  ergibt, während die Quantenausbeute im langwelligen Bereich für  $\lambda > 700 \text{ nm}$  nahezu konstant bleibt. Die größte relative Änderung findet für  $\lambda \approx 500 \text{ nm}$  nahe der Bandkante von ZnSe ( $\lambda_g(\text{ZnSe}) \approx 460 \text{ nm}$ ) statt.

---

<sup>21</sup> Die direkte Strahlung der Halogenlampe hatte eine Intensität von  $I_{\text{Licht}} \approx 10 \text{ mW/cm}^2$ . Da die Messung der Quantenausbeute mit zerhacktem Licht aus dem Monochromator und lock-in-Technik gemessen wird, liefert die konstante Hintergrundbeleuchtung keinen direkten Beitrag zum detektierten Photostrom.



**Abb. 6.6:** Spektrale Quantenausbeute einer ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzelle. Die durchgezogene Linie zeigt die Messung ohne zusätzliche Hintergrundbeleuchtung, die gebrochenen Linien repräsentieren Messungen mit weißer Hintergrundbeleuchtung verschiedener Intensität  $I_{\text{Licht}}$ . Die maximale Intensität betrug  $I_{\text{Licht}} = 10 \text{ mW/cm}^2$ , mittels Graufiltern wurde die Intensität sukzessive um je eine Größenordnung abgeschwächt.

Um den Einfluß der Hintergrundbeleuchtung auf die Rekombinationswahrscheinlichkeiten der Ladungsträger abhängig von der generierenden Wellenlänge und somit der Tiefe, in der die Ladungsträger im Absorber generiert werden, zu verstehen, kann folgendes Modell angewandt werden:

Wenn der Absorber schwach dotiert bzw. durch Eindiffundieren geeigneter Fremdatome an der Grenzfläche stärker kompensiert ist, liegt infolge einer flachen Bandverbiegung der pn-Übergang tief im Absorber. Dadurch wird der Bereich von der Grenzfläche bis zum pn-Übergang im Absorber größer, in dem Löcher Minoritätsladungsträger sind, so daß auch die Diffusionslänge der Löcher und ihre Rekombinationswahrscheinlichkeit an der Grenzfläche nicht mehr zu vernachlässigen sind [Sch97]. Durch Aktivierung (Entleerung) von Grenzflächenzuständen unter stärkerer Beleuchtung würde so der Rekombinationspfad für Löcher unterdrückt.



Entscheidend für das Modell ist die Annahme eines tief im Absorber liegenden pn-Übergangs, der sich in einer entsprechenden Sammlungsfunktion äußern sollte. Als korrespondierende Methode zur Messung der Quantenausbeute wurde die Sammlungsfunktion durch Messung des EBIC-Tiefenprofil an der Solarzelle bestimmt. Die Ergebnisse der EBIC-Messungen, die in Kap. 6.1.4 vorgestellt werden, bestätigen die Annahme eines tief liegenden pn-Übergangs.

Ein tief liegender pn-Übergang kann grundsätzlich auf zweierlei Art zustandekommen:

1. Wenn der Absorber eine geringe effektive Löcherkonzentration hat, reicht die Raumladungszone bedingt durch das hochdotierte ZnO weit in den p-CuGaSe<sub>2</sub>-Kristall. Dadurch wandert die Stelle  $p = n$  tief in den Absorber<sup>22</sup>.
2. Durch eine oberflächliche Typinversion, die durch Ausbildung von Defektphasen oder eindiffundierte Fremdatome erfolgen kann, ist eine Quasi-Homodiode entstanden<sup>23</sup>.

Da eine n-Leitung von CuGaSe<sub>2</sub> aufgrund der hohen Stabilität von Eigendefekten ( $V_{Cu}$ ) noch nicht beobachtet wurde [Sch98] und die sich bei CuGaSe<sub>2</sub> bildende Defektphase CuGa<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> p-leitend ist [Kle93, Sch94], kann die Ausbildung eines Quasi-Homo-Übergangs ausgeschlossen werden.

Da die im Gasphasentransport gezüchteten CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristalle eine typische Nettoladungsträgerkonzentration von  $p \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  aufweisen [Saa95], ist der unter (1) diskutierte Punkt nur denkbar, wenn durch den MOCVD-Prozeß bei den Einkristallen eine Verminderung der freien Löcherkonzentration aufgetreten ist. Diese Annahme deckt sich mit den in der Literatur berichteten Experimenten: Eine Verminderung der freien Ladungsträgerkonzentration von CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristallen um 1 - 2 Größenordnungen wurde beobachtet, wenn die Kristalle in CdS-Atmosphäre oder Vakuum bei  $T = 200^\circ\text{C}$  getempert wurden [Rom79, Sim94]. Saad stellte nach Tempern von ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristallsolarzellen eine Aufweitung der Raumladungszone fest, die auf eine Erniedrigung der Nettodotierung des Absorbers durch Interdiffusion an der CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Grenzfläche zurückgeführt wurde [Saa95].

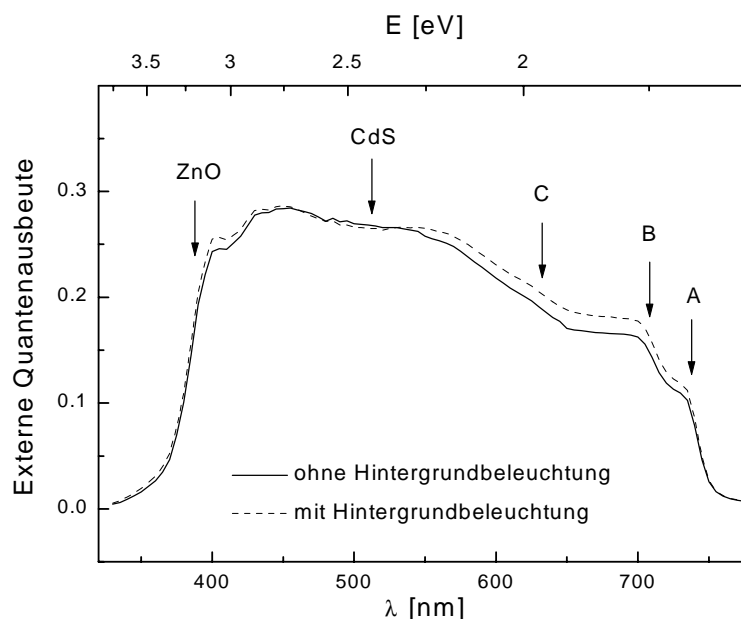
Beim Tempern von CuGaSe<sub>2</sub>-Kristallen in Zn-Atmosphäre wurde ebenfalls eine Reduktion der freien Löcherkonzentration durch Kompensationseffekte beobachtet [Sch98]. Daher wird angenommen, daß bei der MOCVD-Abscheidung der ZnSe-Pufferschicht durch einen Tempereffekt und/oder Eindiffundieren von Zink die freie Löcherkonzentration der CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristalle oberflächlich gesenkt wurde. Dadurch kann auch der in Kap. 6.1.2 berichtete hohe Serienwiderstand der Einkristall-Solarzelle erklärt werden.

---

<sup>22</sup> Bei einer Nettoladungsträgerkonzentration von beispielsweise  $p \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  im CuGaSe<sub>2</sub> mit  $n(\text{ZnO}) \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  hat die Raumladungszone eine Weite von  $w \approx 0,6 - 0,7 \mu\text{m}$ .

<sup>23</sup> In diesem Fall spricht man von einem vergrabenen Übergang („buried junction“) [Fah83].

Um auszuschließen, daß der an den beobachteten ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzellen beobachtete Effekt nicht auf einer Besonderheit der Einkristalle beruht, wurden mit CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristallen aus demselben CVT-Prozeß Solarzellen hergestellt, die mit einer CdS-Pufferschicht aus der chemischen Badabscheidung bei  $T = 60^\circ\text{C}$  und anschließend mit einem ZnO-Fenster versehen wurden. Diese Solarzellen zeigten in der spektralen Quantenausbeute keine unterdrückte Blauempfindlichkeit und bei QE-Messungen mit Hintergrundbeleuchtung keine signifikante Änderung im Spektrum (Abb. 6.7). Daraus kann gefolgert werden, daß der an den Einkristall-Solarzellen mit ZnSe-Pufferschicht beobachtete Effekt durch den MOCVD-Prozeß verursacht wird.



**Abb. 6.7:** Spektrale Quantenausbeute einer ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzelle. Die Pfeile markieren die Lagen der Bandlücken der einzelnen Halbleitermaterialien, mit A, B, C werden die drei Bandlücken von CuGaSe<sub>2</sub> bezeichnet. Die Messung erfolgte einmal ohne (durchgezogene Linie) und einmal mit (gestrichelte Linie) Hintergrundbeleuchtung mit  $I_{\text{Licht}} \approx 10 \text{ mW/cm}^2$ .

### Vergleichende Diskussion des spektralen Verhaltens der Quantenausbeute

Daß der an den ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzellen festgestellte Effekt der unterdrückten Blauempfindlichkeit in der spektralen Quantenausbeute bei den Solarzellen mit epitaktischen oder polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber nicht beobachtet wurde, kann verschiedene Gründe haben.

Bei den Solarzellen mit epitaktischem Absorber wird zum einen die Weite der Raumladungszone durch das hochdotierte ZnO-Fenster und das ebenfalls hochdotierte GaAs-Substrat begrenzt und erstreckt sich somit nur über die 40 nm dicke ZnSe-Schicht und die 300 nm dicke CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht, wodurch sich kein tief liegender pn-Übergang ausbilden kann. Zum anderen ist davon auszugehen, daß an der Heterogrenzfläche aufgrund des epitaktisch aufgewachsenen ZnSe eine geringere Dichte von Grenzflächendefekten vorhanden ist, so daß eine geringere Grenzflächenrekombinationsrate vorliegt als an der Grenzfläche zwischen polykristallinem ZnSe und CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall.

Bei Solarzellen mit Ga-reicher polykristalliner CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht wurden selbst bei Nettodotierungen von  $p \approx 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  keine unterdrückte Blauempfindlichkeit in der spektralen Quantenausbeute beobachtet [Kle93]. Als mögliche Ursache wurde eine reduzierte Barrierenhöhe diskutiert, was durch Ausbildung einer oberflächlichen CuGa<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>-Phase begünstigt wird.

### 6.1.4 EBIC-Tiefenprofil

Zur Bestimmung der Sammlungsfunktion der ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzellen wurden EBIC-Tiefenprofile gemessen. Um den Zusammenhang zwischen der EBIC- und der Quantenausbeute-Messung verständlich zu machen, erfolgt hier eine kurze methodische Einführung.

#### EBIC-Grundlagen

Analog zu eingestrahlem Licht erzeugt ein Elektronenstrahl in einer Solarzelle Elektronen-Loch-Paare, die in der Raumladungszone getrennt werden. Bei EBIC-Tiefenprofil-Messungen wird der von dem Elektronenstrahl eines Elektronenmikroskops induzierte Strom in der Solarzelle in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Elektronen bestimmt. Da mit der Energie  $E_b$  der Elektronen ihre Eindringtiefe  $z$  verknüpft ist, lassen sich die Sammlungseigenschaften der Solarzelle in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  studieren.

Die Energie des Elektronenstrahls wird hierbei zwischen  $E_b = 10 - 40$  keV variiert. Um eine konstante Generationsrate von Elektronen-Loch-Paaren zu gewährleisten, wird gleichzeitig der Elektronen-Strahlstrom verändert ( $I_b = 10 - 100$  pA). Eine geringe Strahlenbelastung der Solarzelle wird durch Defokussieren (Aufweiten) des Elektronenstrahls erreicht. Experimentelle Details und eine ausführliche Diskussion von EBIC-Messungen an polykristallinen ZnO/CdS/Cu(Ga,In)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzellen finden sich bei Scheer et al. [Sch95a, Sch95b, Sch97]. An dieser Stelle wird nur der prinzipielle, methodische Ansatz vorgestellt.

Die experimentell bestimmbare Sammlungseffizienz der Solarzelle  $\Sigma(E_b)$  ergibt sich aus einer Faltung der Sammlungsfunktion  $F(z)$  und der Elektronenstrahl-Generationsfunktion  $g(E_b, z)$  gemäß

$$\Sigma(E_b) = \int_0^{\infty} F(z) * g(E_b, z) dz \quad (\text{Gl. 6.2}).$$

Die Generationsfunktion  $g(E_b, z)$  ist ferner eine Funktion der Materialdichte und wird durch eine bereits bekannte Polynomfunktion (nach Everhart und Hoff [Sch97]) wiedergegeben. Die Sammlungsfunktion  $F(z)$  beschreibt die Sammlungswahrscheinlichkeit für die in der Tiefe  $z$  generierten Ladungsträger und hängt nur von den elektronischen Eigenschaften der Solarzelle ab. Da  $F(z)$  aufgrund der impliziten Form von Gl. 6.2 nicht explizit ermittelbar ist, stützt sich die Bestimmung von  $F(z)$  auf Modellannahmen zur Ladungsträgersammlung und eine Kurvenanpassung nach Gl. 6.2.

In die Modellannahmen fließen Randbedingungen ein, wie z.B. jene, daß in der Fensterschicht der Solarzelle  $F(z) = 0$  gilt.

Da  $F(z)$  gefaltet mit der Lichtgenerationsfunktion  $g(\lambda, z)$  (Lambert-Beer-Funktion) die Quantenausbeute  $QE(\lambda)$  nach

$$QE(\lambda) = \int_0^{\infty} F(z) * g(\lambda, z) dz \quad (\text{Gl. 6.3})$$

ergibt, läßt sich nach Bestimmung von  $F(z)$  ein QE-Spektrum generieren. Dadurch besteht die Möglichkeit eines Quervergleichs zwischen Quantenausbeute- und EBIC-Messungen.

Die experimentelle Bestimmung von  $\Sigma(E_b)$  erfolgt über die Messung des Elektronenstrahl-induzierten Stroms<sup>24</sup> (EBIC) der Solarzelle  $I_c$  gemäß

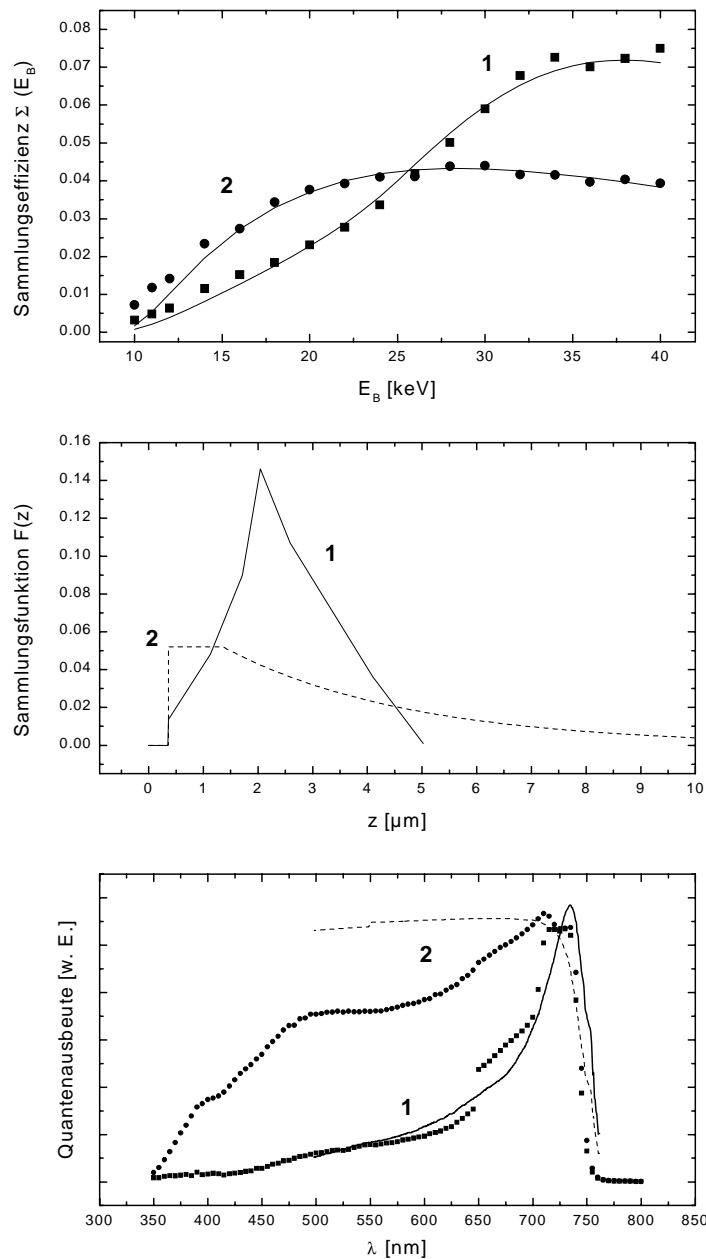
$$\Sigma(E_b) = \frac{\eta \xi}{1 - k} \frac{E_g I_c}{E_b I_b} \quad (\text{Gl. 6.4})$$

mit  $E_g$  als Energie der Bandlücke des Absorbers,  $E_b$  und  $I_b$  als Elektronenenergie bzw. Strahlstrom und  $k$  als Anteil der rückgestreuten Elektronen.  $\xi * E_g$  bemißt die Energie die nötig ist, um ein Elektronen-Loch-Paar zu generieren, wobei in der Regel  $\xi \approx 3$  gilt. Mit  $\eta$  werden Oberflächenrekombinationseffekte und Leckströme berücksichtigt. Dabei ist  $\eta$  unabhängig von  $E_b$  und reduziert  $\Sigma(E_b)$  um einen konstanten Faktor [Sch95b]. Aus der Unsicherheit über den Wert von  $\eta$  heraus richtet sich die Auswertung der EBIC-Messungen stärker nach der Kurvenform als nach den Absolutwerten.

## Messung und Diskussion

In Abb. 6.8 sind die Ergebnisse der EBIC-Tiefenprofil-Messungen an einer ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzelle dargestellt. Im oberen Diagramm findet sich die experimentell bestimmten Sammlungseffizienzen  $\Sigma(E_b)$  (Punkte) mit der Kurvenanpassung (Linien) nach Gl. 6.2, die auf den darunter dargestellten Sammlungsfunktionen  $F(z)$  beruhen. Die aus den Sammlungsfunktionen nach Gl. 6.3 berechneten Quantenausbeutespektren (Linien) werden im unteren Diagramm der experimentell bestimmten Quantenausbeute (Punkte) aus Abb. 6.6 gegenübergestellt.

<sup>24</sup> Auch bei EBIC-Messungen muß der Einfluß des Serienwiderstands bei hochohmigen Proben berücksichtigt werden, da die über ihn abfallende Spannung den Arbeitspunkt der Solarzelle verschiebt. Da  $I_c$  hier im Bereich von 10 nA lag, ist dieser Effekt bei einem gemessenen Serienwiderstand von  $R_s \approx 10^3 \Omega$  zu vernachlässigen.



**Abb. 6.8:** Auswertung von EBIC-Tiefenprofil-Messungen an einer ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzelle. Oben: Die experimentell bestimmten Sammlungseffizienzen  $\Sigma(E_b)$  (Punkte) und die Kurvenanpassung (Linien) nach Gl. 6.2. Mitte: Sammlungsfunktionen  $F(z)$ . Unten: Experimentell bestimmte Quantenausbeuten (Punkte) und nach Gl. 6.3 simulierte Kurven (Linien). (1) bezieht sich auf eine EBIC-Messung mit geringer Energiedichte bzw. QE ohne Hintergrundbeleuchtung, (2) steht für eine EBIC-Messung mit hoher Energiedichte bzw. QE mit Hintergrundbeleuchtung.

Die Bezeichnung (1) bezieht sich auf EBIC-Messung mit defokussiertem Elektronenstrahl und somit geringer Anregungsenergiedichte in der Solarzelle bzw. auf das Quantenausbeutespektrum ohne Hintergrundbeleuchtung. Die mit (2) bezeichneten Kurven, gehören zu EBIC-Messungen mit fokussiertem Strahl und einer um einige Größenordnungen höheren Anregungsenergiedichte bzw. zu der Quantenausbeutemessung mit Hintergrundbeleuchtung.

An der Kurvenform von  $\Sigma(E_b)$  (Abb. 6.8, oben) ist bereits abzulesen, daß sich für kleine Anregungsintensitäten (1) ein Maximum in der Sammlungseffizienz für größere Elektronenenergien und somit in größerer Tiefe ergibt als für hohe Anregungsintensitäten (2).

Dieses Verhalten spiegelt sich in den darunter dargestellten Sammlungsfunktionen wider (Abb. 6.8, Mitte). Bezogen auf die Oberfläche der Solarzelle wird für  $0 < z < 0,4 \mu\text{m}$   $F(z) = 0$  gesetzt, da die im Fenster generierten Ladungsträger nicht zum Strom beitragen. Im Fall (2) können die experimentellen Werte von  $\Sigma(E_b)$  gut angepaßt werden, wenn die Sammlungsfunktion den klassischen Verlauf aufweist mit einem Plateau für maximale Sammlung in der Raumladungszone und einer abfallenden Exponentialfunktion, die die Diffusion der Minoritätsladungsträger in der quasineutralen Zone beschreibt [Sch97]. Anpassungsparameter sind die Breite der Raumladungszone  $w$  und die effektive Diffusionslänge  $L_n$ . Es ergab sich  $w \approx 1 \mu\text{m}$  und  $L_n \approx 3 \mu\text{m}$ . Die im Vergleich zu ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzellen [Saa95] relativ großen Werte für  $w$  verweist auf eine geringe Nettoladungsträgerkonzentration von  $p < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Da insbesondere die Bestimmung der effektiven Diffusionslänge aus EBIC-Tiefenprofilen der Unsicherheit über die Größe der Grenzflächenrekombination unterliegt [Sch95a], gibt der Wert von  $L_n$  eher die Größenordnung der Diffusionslänge wieder.

Im Fall (1) konnte der gemessene Verlauf von  $\Sigma(E_b)$  nicht mehr durch eine Sammlungsfunktion von der Form wie in (2) angepaßt werden. Der Verlauf von  $\Sigma(E_b)$  konnte jedoch durch eine Sammlungsfunktion simuliert werden, die eine geringe Sammlungswahrscheinlichkeit im grenzflächennahen Bereich ( $0,4 \mu\text{m} < z < 1,0 \mu\text{m}$ ) hat und ihr Maximum erst bei  $z = 2 \mu\text{m}$  erreicht. Diese Situation entspricht einem tief im Absorber liegendem pn-Übergang, bei dem die nahe der Grenzfläche generierten Ladungsträger durch Rekombination verloren gehen [Sch97].

Der Vergleich der aus den Sammlungsfunktionen berechneten Spektren der Quantenausbeute mit den experimentell bestimmten Spektren in Abb. 6.8 (unten) liefert eine zufriedenstellende Übereinstimmung im Fall (1) und zeigt die richtige Tendenz für Fall (2):

Bei geringer Anregungsintensität in der EBIC-Messung (Fall 1) verhält sich die Solarzelle wie in der Messung der Quantenausbeute ohne Hintergrundbeleuchtung. Durch einen tief im Absorber liegenden pn-Übergang und eine hohe Grenzflächenrekombination hat die Solarzelle eine geringe Sammlungs-

wahrscheinlichkeit nahe der Grenzfläche und entsprechend eine verminderte Blauempfindlichkeit.

Im Fall (2) bewirkt analog zur Hintergrundbeleuchtung bei den Messungen der Quantenausbeute die hohe Energiedichte bei der EBIC-Messung mit fokussiertem Elektronenstrahl eine Absättigung von Rekombinationspfaden an der Grenzfläche, so daß auch die nahe der Grenzfläche generierten Ladungsträger zum Strom der Solarzelle beitragen. Die höheren Werte für die aus den EBIC-Daten simulierte gegenüber der gemessenen Quantenausbeute im Fall (2) begründen sich aus der höheren Anregungsintensität des fokussierten Elektronenstrahls im Vergleich zur Hintergrundbeleuchtung im Quantenausbeute-Experiment.

Somit wurde gezeigt, daß die Interpretation der spektralen Quantenausbeute und der EBIC-Tiefenprofile von ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzellen in Einklang stehen, wenn ein tief im Absorber liegender pn-Übergang angenommen wird, der zu einem größeren Einfluß der Grenzflächenrekombination auf die nahe der Grenzfläche generierten Ladungsträger führt.

## Zusammenfassung von Kap. 6.1

- Rekombination in der Raumladungszone und/oder Tunneln über Störstellenniveaus dominieren den Transportmechanismus der ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen.

Epitaktische CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber:

- S-Form der Hellkennlinie verweist auf stark spannungsabhängige Sammlung der photogenerierten Ladungsträger und reduziert den Füllfaktor.
- Verhalten der Quantenausbeute unter positiver Vorspannung deutet auf geringe Diffusionslänge in der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht hin.

CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Absorber:

- Der Füllfaktor wird durch einen Serienwiderstand auf  $FF = 28\%$  begrenzt, wodurch trotz  $V_{oc} = 710 \text{ mV}$  und  $j_{sc} = 10,6 \text{ mA/cm}^2$  ein Wirkungsgrad von nur  $\eta = 2,1\%$  erreicht wird.
- Unterdrückte Blauempfindlichkeit in der spektralen Quantenausbeute weist auf tief liegenden pn-Übergang verbunden mit hoher Grenzflächenrekombination hin.
- EBIC-Tiefenprofil steht in Übereinstimmung mit der spektralen Quantenausbeute und bestätigt einen tief liegenden pn-Übergang.



- Vergleich mit ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristall-Solarzelle: Tempereffekt des MOCVD-Prozesses und/oder Eindiffusion von Zn führt zu oberflächlicher Kompensation der CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristalle.

polykristalline CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber:

- Ein geringer Parallelwiderstand und eine große Sperrsättigungsstromdichte begrenzen die Leerlaufspannung auf  $V_{oc} < 300$  mV und somit den Wirkungsgrad auf  $\eta = 1,2\%$ .
- Spektrale Quantenausbeute verweist auf geringe Diffusionslänge in der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht.

## 6.2 ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzellen

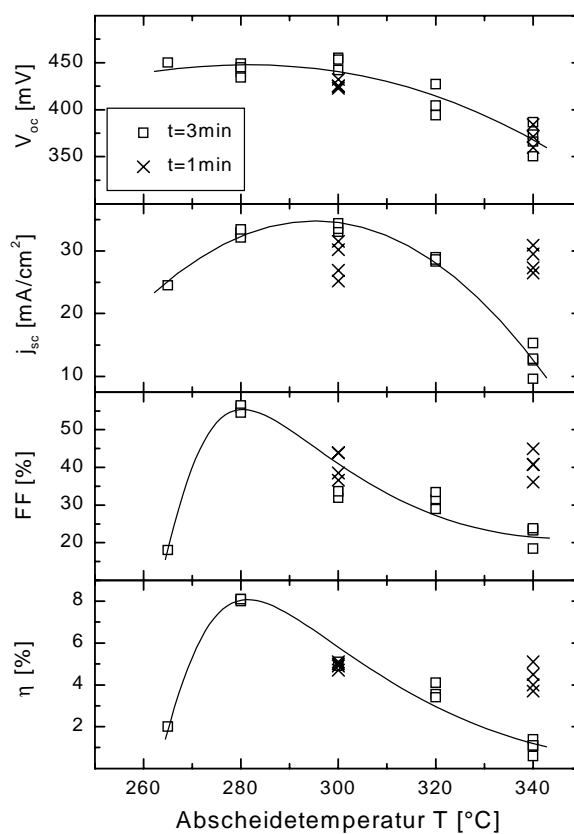
Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit dem Einfluß der Parameter der MOCVD-Abscheidung von ZnSe-Pufferschichten auf die photovoltaischen Eigenschaften von polykristallinen ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzellen. Wie schon in Kap. 6.1 am Beispiel des Systems ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub> gezeigt wurde, hat die Grenzflächenbeschaffenheit am Heteroübergang einen gravierenden Einfluß auf die Qualität der Chalkopyrit-Solarzellen: Leckströme, u.a. verursacht durch eine nicht geschlossene Pufferschicht, Photostromrekombination über Grenzflächenzustände und eine unterdrückte Blauempfindlichkeit bei einem tief im Absorber liegenden pn-Übergang in Verbindung mit einer hohen Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit wurden dort als Hauptverlustmechanismen identifiziert, die die Leistungsmerkmale der Solarzellen reduzieren. Daher stellt die Präparation eines geeigneten Heteroübergangs neben der Optimierung des Absorbermaterials die wichtigste Aufgabe für die Entwicklung von Dünnschicht-Solarzellen dar.

Die im folgenden vorgestellten Untersuchungen konzentrieren sich auf die Variation einiger signifikanter Parameter des MOCVD-Prozesses für die Abscheidung dünner, undotierter ZnSe-Pufferschichten: die Abscheidetemperatur, die Abscheidedauer, das VI/II-Verhältnis und die Bedeutung des photounterstützten Wachstums. Dabei wurden die anderen Parameter (Reaktordruck, Gesamtfluß, Größenordnung des molaren Flusses usw.) wie beim Standardprozesses (Kap. 5.1.1) verwendet. Der prinzipielle Aufbau der Solarzellen entspricht dem in Kap. 6.1.1 für polykristalline CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen (Abb. 6.1, Tab. 6.2). Die Charakterisierung der Solarzellen stützt sich auf die Auswertung der Hell- und Dunkelkennlinien sowie der spektralen Quantenausbeute.

### 6.2.1 Einfluß der Abscheidetemperatur

Die Abscheidetemperatur wurde im Bereich von  $T = 265 - 340^\circ\text{C}$  variiert. Die ZnSe-Abscheidung erfolgte photounterstützt (PAG), um bei Wachstum im kinetisch kontrollierten Bereich ( $T < 320^\circ\text{C}$ ) die Wachstumsrate zu steigern. Da jedoch auch bei photounterstütztem Wachstum die Wachstumsrate bei  $T = 280^\circ\text{C}$  um den Faktor 2 - 3 geringer ist als bei  $T = 340^\circ\text{C}$  (Kap. 5.2.2), sind die Schichtdicke und die Prozeßzeit keine unabhängigen Parameter. Um den Temperatureffekt auf die Solarzellen zu studieren, wurde eine konstante Abscheidedauer von  $t = 3$  min gewählt, wodurch die Schichtdicke zwischen  $d \approx 10$  nm bei  $T = 265^\circ\text{C}$  und  $d \approx 60$  nm bei  $T = 340^\circ\text{C}$  variiert (vgl. Kap. 5.2.2). Um den Einfluß der Schichtdicke von dem Einfluß der Temperatur zu unterscheiden, wurden weitere Solarzellen bei  $T = 300^\circ\text{C}$  und  $340^\circ\text{C}$  mit  $t = 1$  min hergestellt, so daß für  $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  und  $340^\circ\text{C}$  auch Solarzellen mit ähnlicher ZnSe-Schichtdicke ( $d = 15-20$  nm) verglichen werden konnten.

Die aus den Hellkennlinien der Solarzellen gewonnenen photovoltaischen Parameter sind in Abb. 6.9 gegen die Abscheidetemperatur aufgetragen<sup>25</sup>. Um den Verlauf der Meßpunkte zu verdeutlichen, wurden in die Abbildung Tendenzlinien eingefügt. Zunächst werden Ergebnisse für eine konstante Abscheidedauer von  $t = 3$  min betrachtet ( $\square$ -Symbol): Bei  $T = 280^\circ\text{C}$  erreichen die Solarzellen die höchsten Wirkungsgrade dieser Variationsreihe von  $\eta \approx 8\%$  bei Leerlaufspannungen von  $V_{oc} \approx 425 - 450$  mV und Kurzschlußstromdichten von  $j_{sc} \approx 32 - 33$  mA/cm<sup>2</sup>. Bei einer geringeren Temperatur von  $T = 265^\circ\text{C}$  ergaben sich Wirkungsgrade von nur noch  $\eta \approx 2\%$ . Dafür kann hauptsächlich der starke Rückgang im Füllfaktor auf  $FF < 20\%$  verantwortlich gemacht werden. Offensichtlich war die bei  $T = 265^\circ\text{C}$  und  $t = 3$  min erreichte Schichtdicke von ZnSe zu dünn, so daß keine vollständige ZnSe-Bedeckung der Chalkopyritoberfläche vorlag und



**Abb. 6.9:** Photovoltaische Parameter von  $\text{ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Solarzellen bei Variation der ZnSe-Abscheidetemperatur. Die Abscheidedauer war  $t = 3$  min ( $\square$ ) bzw.  $t = 1$  min ( $\times$ ). Weitere MOCVD-Parameter: PAG-Wachstum, VI/III = 2,7. Fläche der Solarzellen  $A = 1$  cm<sup>2</sup>.

<sup>25</sup> Es wurden mehrere Solarzellen pro Substrat charakterisiert.

ein direkter Kontakt zum hochleitenden ZnO-Fenster möglich wurde. Dadurch kann eine erhöhte Grenzflächenrekombination bewirkt worden sein.

Die ZnSe-Abscheidung mit  $T > 300^\circ\text{C}$  führte neben einer Abnahme in der Leerlaufspannung zu einer Reduktion in der Kurzschlußstromdichte bis auf  $j_{sc} \approx 10 - 15 \text{ mA/cm}^2$  und im Füllfaktor bis auf  $FF \approx 20\%$  bei  $T = 340^\circ\text{C}$ , was in einem entsprechend niedrigen Wirkungsgrad von  $\eta < 2\%$  resultierte. Da die Dicke der ZnSe-Schicht im Temperaturintervall zwischen  $T = 300^\circ\text{C}$  und  $T = 340^\circ\text{C}$  bei 3-minütiger Abscheidedauer von  $d \approx 40 \text{ nm}$  auf  $60 \text{ nm}$  ansteigt, läßt sich der geringe Füllfaktor nicht über eine unzureichende Bedeckung erklären. Die höhere thermische Belastung kann jedoch zur Ausbildung zusätzlicher Rekombinationszentren an der Grenzfläche führen. Wie die im nächsten Unterkapitel diskutierten Messungen der spektralen Quantenausbeute zeigen, können sich durch die thermische Belastung bei der MOCVD von ZnSe auch die Eigenschaften des Absorbermaterials ändern.

Das Herabsetzen der Abscheidedauer auf  $t = 1 \text{ min}$  (x-Symbol in Abb. 6.9) führte für  $T = 300^\circ\text{C}$  nur zu geringen Veränderungen, für  $T = 340^\circ\text{C}$  gab es eine Anhebung von Kurzschlußstromdichte und Füllfaktor. Der Wirkungsgrad lag jedoch mit  $\eta \approx 4 - 5\%$  unter den Werten, die bei  $T = 280^\circ\text{C}$  bei vergleichbarer Schichtdicke erreicht wurden. Somit kann ein reiner Schichtdickeneffekt ausgeschlossen werden. Es kann gefolgert werden, daß die thermische Belastung der Solarzelle bei  $T = 340^\circ\text{C}$  vergleichsweise zu hoch ist und auch nicht durch kürzere Abscheidedauern ausreichend verringert werden kann.

### 6.2.2 Einfluß der Abscheidedauer

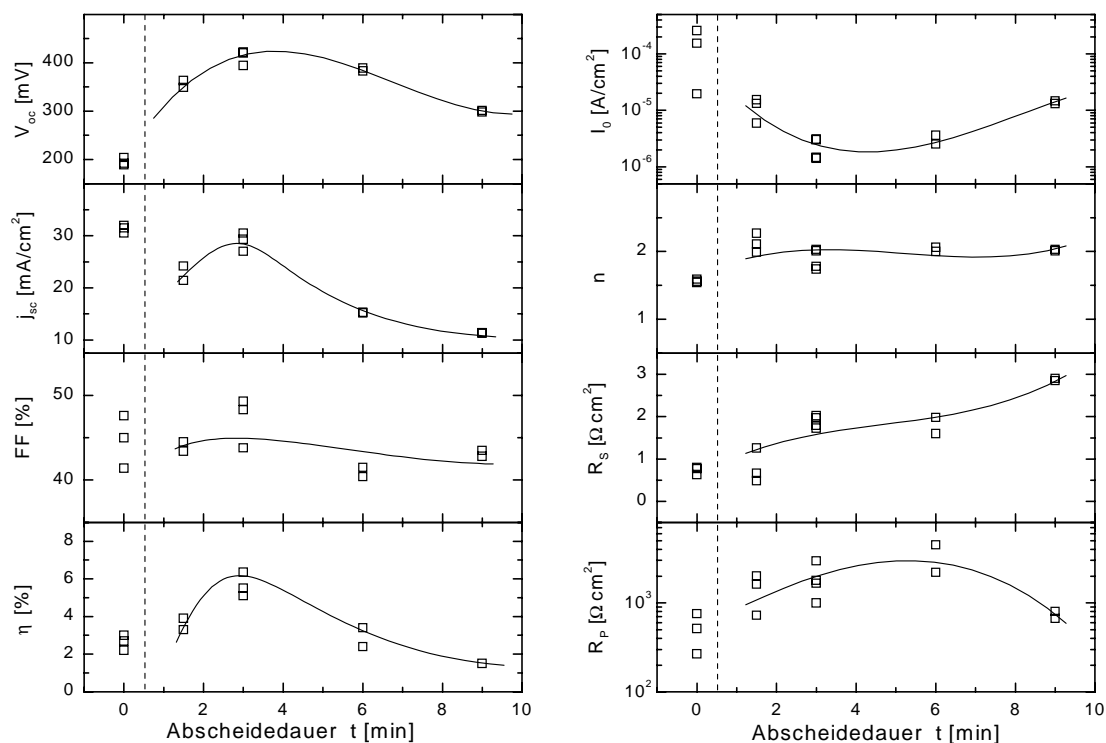
Bei  $T = 280^\circ\text{C}$  wurde die Dauer der ZnSe-Abscheidung zwischen  $t = 1,5 \text{ min}$  und  $9 \text{ min}$  bei photounterstütztem Wachstum variiert. Proportional zur Abscheidedauer nahm die Dicke der ZnSe-Schicht<sup>26</sup> zu, aber auch die thermische Belastung. Die photovoltaischen Parameter der Solarzellen sind in Abb. 6.10 (links) als Funktion der Abscheidedauer dargestellt. Die Analyse der Dunkelkennlinien ergab, daß sie durch das Eindiodenmodell (siehe Anhang) beschrieben werden konnten. Die daraus ermittelten Diodenparameter finden sich in Abb. 6.10 (rechts). Der Verlauf der Meßwerte wird durch Tendenzlinien verdeutlicht. Zum Vergleich wurden in die Abbildungen an der Stelle  $t = 0 \text{ min}$ , die Werte der Solarzellen eingefügt, auf denen die ZnO-Fensterschicht ohne ZnSe-Pufferschicht direkt auf das Absorbermaterial aufgesputtert wurde.

Die Solarzellen ohne ZnSe-Pufferschicht zeigten Wirkungsgrade von  $\eta \approx 2 - 3\%$ , hauptsächlich bedingt durch eine geringe Leerlaufspannung von  $V_{oc} \approx 200 \text{ mV}$ . Aus den Dunkelparametern geht hervor, daß diese Dioden unzureichende Sperreigenschaften haben, d.h. einen geringen Parallelwiderstand von  $R_p < 1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  und eine relativ große

---

<sup>26</sup> Wachstumsrate  $r \approx 400 \text{ nm/h}$

Sperr sättigungsstromdichte von  $j_0 \approx 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , die aus einem direkten ZnO/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Kontakt herrühren. Daraus erklärt sich die geringe Leerlaufspannung (siehe auch Gl. 6.1).



**Abb. 6.10:** Parameter der Hell- und Dunkelkennlinien von ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzellen bei Variation der ZnSe-Abscheidedauer. MOCVD-Parameter:  $T = 280^\circ\text{C}$ , PAG-Wachstum, VI/II = 1,2. Fläche der Solarzellen  $A \approx 0,5 \text{ cm}^2$ . Die ZnSe-Schichtdicken betragen  $d \approx 10, 20, 40, 60 \text{ nm}$  bei  $t = 1,5, 3, 6, 9 \text{ min}$ . Bei  $t = 0$  sind die Werte der Solarzellen ohne ZnSe-Pufferschicht eingetragen.

Solarzellen mit ZnSe-Pufferschichten zeigten in den Dunkelkennlinien das bessere Sperrverhalten. Die Sperr sättigungsströme lagen 1 - 2 Größenordnungen, die Parallelwiderstände bis zu einer Größenordnung unter den Werten, die ohne Pufferschicht gemessen wurden. Die Begründung liegt in der Vermeidung eines direkten ZnO/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Kontakts. Die Auswertung der Diodenparameter weist mit einem Diodenfaktoren von  $n \approx 1,7 - 2,2$  auf Generation und Rekombination in der Raumladungszone und/oder Tunneln über Störstellenniveaus als dominierenden Transportmechanismus hin.

Mit einer ZnSe-Abscheidedauer von  $t = 3$  min werden die höchsten Wirkungsgrade<sup>27</sup> dieser Variationsreihe von  $\eta \approx 6\%$  erreicht mit  $V_{oc} \approx 400$  mV und  $j_{sc} \approx 30$  mA/cm<sup>2</sup>. Bei einer kürzeren Abscheidedauer war infolge der zu geringen Pufferschichtdicke eine geringere Leerlaufspannung zu verzeichnen. Da gleichzeitig die Kurzschlußstromdichte geringer ist als ohne ZnSe-Pufferschicht, kann vermutet werden, daß bei  $t = 1,5$  min die Qualität der ZnSe-Schicht noch nicht ausreicht und die durch die thermische Belastung induzierten Defekte an der Grenzfläche die Solarzelle dominieren.

Für zunehmende Abscheidedauer von  $t = 3$  min auf 9 min steigt der Serienwiderstand fast linear von  $R_S \approx 1 \Omega\text{cm}^2$  auf  $R_S \approx 3 \Omega\text{cm}^2$  an. Gleichzeitig bewirkte ein deutlicher Rückgang der Kurzschlußstromdichte  $j_{sc} \approx 30$  mA/cm<sup>2</sup> auf  $j_{sc} \approx 12$  mA/cm<sup>2</sup> eine Abnahme des Wirkungsgrades auf  $\eta < 2\%$ , während der Füllfaktor sich nicht gravierend änderte. Dieses Verhalten ist allein aus den Dunkelparametern nicht zu verstehen: Die Zunahme des Serienwiderstands ist mit  $\Delta R_S \approx 2 \Omega\text{cm}^2$  zu gering. Ein signifikanter Effekt konnte jedoch in der spektralen Quantenausbeute beobachtet werden.

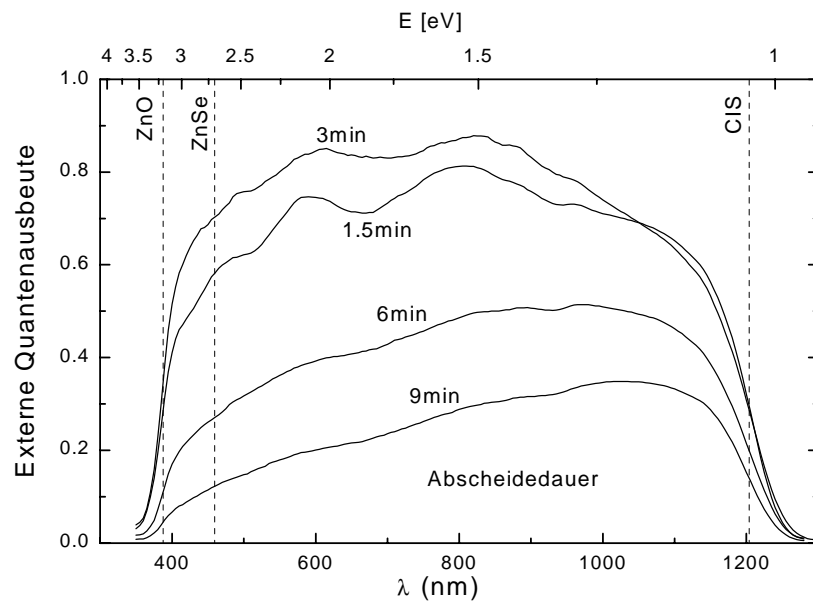
In Abb. 6.11 werden die Spektren der Quantenausbeute für verschiedene ZnSe-Abscheidedauern miteinander verglichen. Während die Spektren für  $t = 1,5$  min und  $t = 3$  min den erwarteten Verlauf zeigen, ist die spektrale Quantenausbeute für  $t = 6$  min und  $t = 9$  min durch eine verringerte Empfindlichkeit im kurzwelligen Bereich geprägt. Dieser Verlauf des Spektrums weist auf einen tief im Absorber liegenden pn-Übergang in Verbindung mit einer hohen Grenzflächenrekombination hin, wie in Kap. 6.1.3 und Kap. 6.1.4 ausführlich diskutiert wurde.

Wie möglicherweise ein tiefer im Absorber liegender pn-Übergang bei den Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzellen zustandekommt, wird im folgenden erörtert:

Die Verlagerung des pn-Übergangs in den Absorber<sup>28</sup> bei CdS/CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen wird üblicherweise der Ausbildung einer geordneten, n-leitenden Defektphase (OVC, ordered vacancy compound) in der Form von CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> und CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> auf der Chalkopyritoberfläche zugerechnet [Nad95]. Neueste Untersuchungen von Ramanathan et al. [Ram98] gehen davon aus, daß der n-leitende Charakter der Chalkopyritoberfläche nicht allein durch die Defektphasen gebildet wird, sondern daß durch Eindiffundieren von Cadmium oder Zink eine n-Dotierung erreicht wird. Ausgehend von dieser Annahme können die eigenen Beobachtungen als Vergrößerung der Diffusionstiefe von Zink mit zunehmender Abscheidedauer und somit einer stärkeren Verschiebung des pn-Übergangs in den Chalkopyritabsorber interpretiert werden. Eine andere Erklärung wäre eine mit der MOCVD-Prozeßdauer zunehmende Chalkogenverarmung der CIS-Oberfläche, die ebenfalls eine zunehmende n-Leitung bewirken würde.

<sup>27</sup> Dieser Wert liegt etwas niedriger als der in Kap. 6.2.1 erzielte. Dieses begründet sich aus dem anderen VI/II-Verhältnis, dessen Einfluß weiter unten diskutiert wird. Der Effekt der zunehmenden thermischen Belastung bei länger Abscheidedauer kann unabhängig vom VI/II-Verhältnis diskutiert werden.

<sup>28</sup> In dem Fall spricht man von einem vergrabenen Übergang (buried junction).



**Abb. 6.11:** Spektrale Quantenausbeute von ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzellen für verschiedene ZnSe-Abscheidedauern. Die MOCVD-Abscheidetemperatur betrug  $T = 280^\circ\text{C}$ . Weitere MOCVD-Parameter: PAG-Wachstum, VI/II = 1,2.

### 6.2.3 Einfluß des PAG-Effekts und weitere Optimierung

Die Ergebnisse aus Kap. 6.2.1 und Kap. 6.2.2 zeigten die Bedeutung einer möglichst kurzen ZnSe-Abscheidedauer bei möglichst geringen Temperaturen, um die thermische Belastung der Heterogrenzfläche und des Absorbers gering zu halten. Konkurrierend dazu steht die exponentiell mit der Temperatur abnehmende Wachstumsrate, da bei  $T < 320^\circ\text{C}$  der MOCVD-Prozeß im kinetisch limitierten Wachstumsbereich stattfindet. Dies führte bei  $T = 265^\circ\text{C}$  zu einer zu geringen Pufferschichtdicke. Daraus ergibt sich die Bedeutung eines photounterstützten Wachstums (PAG), wodurch im kinetisch kontrollierten Wachstumsbereich die Wachstumsrate um einen Faktor 2 - 3 angehoben wird (vgl. Kap. 5.2.2).

Die Funktion des PAG-Effekts wird durch Vergleichsexperimente bestätigt: Während die mit einer Abscheidedauer von  $t = 3$  min bei  $T = 280^\circ\text{C}$  mit PAG hergestellten Solarzellen Wirkungsgrade von  $\eta = 8\%$  erreichten (Abb. 6.9), lagen die Wirkungsgrade ohne PAG bei sonst gleichen Parametern aufgrund der geringen Schichtdicke bei  $\eta \approx 4\%$ . Wurde ohne PAG die Abscheidedauer auf  $t = 6 - 9$  min erhöht, um eine vergleichbare Schichtdicke zu erreichen, sank der Wirkungsgrad infolge der höheren thermischen Belastung auf  $\eta < 2\%$ .

Ferner hat möglicherweise die in Kap. 5.1.3 und Kap. 5.2.2 gezeigte verbesserte kristalline Qualität der mit PAG abgeschiedenen ZnSe-Schichten einen günstigen Einfluß auf die Heterogrenzfläche. Wie aus den in diesen Kapiteln diskutierten Photolumineszenzuntersuchungen hervorging, wiesen die mit PAG hergestellten Schichten eine geringer Dichte tiefer Defekte auf.

Im folgenden werden weitere Prozeßeinflüsse bei der Optimierung der ZnSe-Pufferschicht kurz beschrieben:

Bei Variation des VI/II-Verhältnis ergab sich eine Zunahme im Wirkungsgrades um ca. 2% absolut für einen gegenüber dem ZnSe-Standardrezept (VI/II = 1,2) erhöhten Wert von VI/II = 2,7. Eine mögliche Ursache kann eine Vermeidung einer Chalkogenverarmung unter einem erhöhten Selenpartialdruck sein.

Eine weitere Verbesserung der photovoltaischen Parameter wurde durch eine Verkürzung der prozeßbedingten Vorlaufzeit erzielt, die zwischen dem Erreichen der Prozeßtemperatur und dem Beginn der ZnSe-Abscheidung liegt. Dadurch konnte die thermische Belastung der Solarzelle weiter reduziert werden.

Die photovoltaischen Parameter einer unter optimierten Bedingungen ( $T = 280^\circ\text{C}$ , PAG, VI/II = 2,7,  $t = 3\text{min}$ , kurze Vorlaufzeit,  $\text{MgF}_2$ -Antireflexschicht) hergestellten ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzelle wurden am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (FHG-ISE) unter Standardbedingungen<sup>29</sup> vermessen (Tab. 6.5). Die Hellkennlinie ist in Abb. 6.12 (links) wiedergegeben.

**Tab. 6.5:** Photovoltaische Parameter einer ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzelle mit optimiertem ZnSe-MOCVD-Prozeß. Die Messung erfolgte am FGH-ISE unter Standardbedingungen.

$V_{oc}$ [mV]	$j_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	$\eta$ [%]	A [cm <sup>2</sup> ]
488	36,3	62,2	11,0	0,548

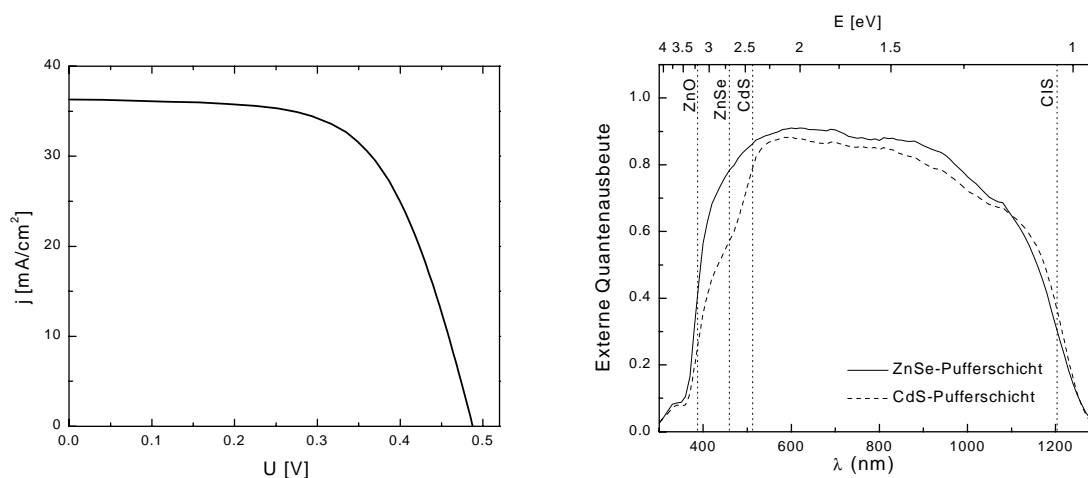
Der erreichte Wirkungsgrad von  $\eta = 11,0\%$  demonstriert, daß mittels MOCVD abgeschiedene ZnSe-Pufferschichten grundsätzlich geeignet sind, die herkömmliche CdS-Schicht in Chalkopyritsolarzellen zu ersetzen. Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzellen, die zum Vergleich mit einer aus der Lösung abgeschiedenen Standard-CdS-Pufferschicht<sup>30</sup> versehen wurden, erzielten mit  $V_{oc} = 528\text{ mV}$ ,  $j_{sc} = 29,7\text{ mA}$  und  $FF = 73,7\%$  einen

<sup>29</sup> Intensität von  $100\text{ mW/cm}^2$  eines simulierten AM1,5 Solarspektrums bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$ .

<sup>30</sup> Die Abscheidung erfolgte bei  $T = 60^\circ\text{C}$ , die Schichtdicke war  $d \approx 50\text{ nm}$ .



Wirkungsgrad<sup>31</sup> von  $\eta = 11,6\%$ . Aus dem Vergleich der spektralen Quantenausbeuten der  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Solarzellen mit ZnSe- bzw. CdS-Pufferschicht in Abb. 6.12 (rechts) ist zu ersehen, daß die Solarzelle mit der ZnSe-Pufferschicht eine etwas größere Empfindlichkeit zwischen  $\lambda = 390$  nm und 530 nm aufweist. Dieses ist allerdings nicht nur auf den größeren Bandabstand von ZnSe zurückzuführen, sondern auch auf eine geringere Dicke der ZnSe-Schicht von  $d_{\text{ZnSe}} \approx 20$  nm ( $d_{\text{CdS}} \approx 50$  nm).



**Abb. 6.12:** Links: Hellkennlinie einer  $\text{ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Solarzelle mit optimierten ZnSe-MOCVD-Prozeß. Die Messung erfolgte am ISE unter Standardbedingungen. Rechts: Spektrale Quantenausbeute von  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Solarzellen mit ZnSe- bzw. CdS-Pufferschicht im Vergleich.

Die vergleichsweise geringere Leerlaufspannung der Solarzellen mit ZnSe-Pufferschicht läßt sich vermutlich durch eine große Anzahl von Grenzflächendefekten erklären, die durch die höhere Abscheidetemperatur verursacht werden. Mit ZnSe-Pufferschichten, die aus dem chemischen Bad bei  $T = 70^\circ\text{C}$  auf die hier diskutierten  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Absorber aufgebracht wurden, ergaben sich Leerlaufspannungen von  $V_{\text{oc}} = 535$  mV bei vergleichbarer Kurzschlußstromdichte von  $j_{\text{sc}} = 36,1$   $\text{mA/cm}^2$ , so daß mit einem Füllfaktor von  $\text{FF} = 70,8\%$  ein Wirkungsgrad von  $\eta = 13,7\%$  erreicht wurde [Enn98]. Eine weitere Absenkung der ZnSe-Abscheidetemperatur im MOCVD-Prozeß erscheint daher wünschenswert.

<sup>31</sup> Unter Beleuchtung mit einer W-Halogenlampe mit  $100$   $\text{mW/cm}^2$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Wie die Untersuchungen aus Kap. 6.2.1 und Kap. 6.2.2 zeigten, reichten für  $T < 280^\circ\text{C}$  mit den hier benutzten metallorganischen Ausgangsverbindungen die Wachstumsraten nicht aus, um die notwendige ZnSe-Schichtdicke von  $d \approx 20\text{ nm}$  zu erlangen, ohne gleichzeitig die Dauer der thermischen Belastung zu erhöhen. Daher sollten weitere Experimente auch mit anderen Kombinationen von metallorganischen Ausgangsverbindungen vorgenommen werden. Verzichtet man weiterhin auf den Einsatz von  $\text{H}_2\text{Se}$ , womit ausreichende Wachstumsraten auch bis  $T = 200^\circ\text{C}$  möglich sind [Ols93], kommt noch die bereits in Kap. 3.3 zitierte Kombination von Dimethylzink (DMZn) und Tertiärbutylselenol (t-BuSeH) in Frage, sofern diese Selenquelle in genügender Reinheit hergestellt werden kann [Nis93]. Mit dieser Quellenkombination ist ein Wachstum im diffusionskontrollierten Bereich noch bei  $T = 280^\circ\text{C}$  mit Wachstumsraten von  $r \approx 1\ \mu\text{m/h}$  möglich, sichere Daten über die Wachstumsraten sowie die Schichtqualität im kinetisch limitierten Bereich für  $T < 280^\circ\text{C}$  liegen jedoch nicht vor [Nis93].

## Zusammenfassung von Kap. 6.2

- Temperaturvariation für die MOCVD-Abscheidung von ZnSe-Pufferschichten für  $\text{ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Solarzellen ergab Reduktion im Wirkungsgrad zum einen für  $T \geq 300^\circ\text{C}$  infolge der höheren thermischen Belastung der Solarzelle, zum anderen für  $T = 265^\circ\text{C}$  aufgrund zu geringer Wachstumsraten.
- Variation der Abscheidedauer bei  $T = 280^\circ\text{C}$  ergab signifikanten Rückgang im Photostrom für  $t > 3\text{ min}$ .
- Die spektrale Quantenausbeute für ZnSe-MOCVD-Parameter von  $T = 280^\circ\text{C}$  und  $t > 3\text{ min}$  wies durch unterdrückte Blauempfindlichkeit der Solarzellen auf das Entstehen eines tief liegenden pn-Übergangs hin. Als Ursache wurde ein Tempereffekt des MOCVD-Prozesses und/oder Eindiffundieren von Zink angenommen.
- Die Bedeutung des photounterstützten Wachstums (PAG) lag in der Verkürzung der Abscheidedauer und möglicherweise in der verbesserten Kristallinität der ZnSe-Schicht.
- Die optimierten MOCVD-Parameter für ZnSe-Pufferschichten waren:  $T = 280^\circ\text{C}$ , PAG, VI/II = 2,7,  $t = 3\text{ min}$ , reduzierte Prozeßvorlaufzeit.
- Mit einem zertifizierten Wirkungsgrad von  $\eta = 11,0\%$  der unter optimierten MOCVD-Parametern hergestellten  $\text{ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Solarzellen wurde die Tauglichkeit des verwandten MOCVD-Prozesses für photovoltaische Anwendungen demonstriert.

- Optimierte ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzellen zeigten eine leicht erhöhte Blauempfindlichkeit gegenüber Vergleichszellen mit CdS-Pufferschicht.