

# Kapitel 2

## Materialeigenschaften

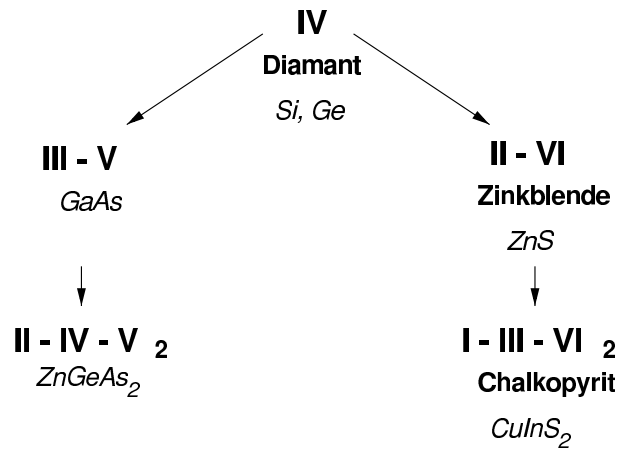
In diesem Kapitel werden die Materialeigenschaften der Chalkopyrite, insbesondere des  $\text{CuInS}_2$  vorgestellt, die im Bezug auf diese Arbeit von Bedeutung sind. Dabei wird im ersten Teil des Kapitels auf die Eigenschaften der Chalkopyritschichten eingegangen. Die Phasenbreite der Chalkopyritphase ist insbesondere für die Präparation der Schichten von Bedeutung, da abhängig vom Cu/In-Verhältnis unterschiedliche Schichteigenschaften nachgewiesen werden. Zum besseren Verständnis der elektrischen Eigenschaften der Chalkopyritschichten, wird die intrinsische Dotierung der Chalkopyrite diskutiert.

Der Aufbau der Solarzelle, sowie der Bandverlauf sind von großer Bedeutung für die Transporteigenschaften des Bauteils. Die Grundlagen dafür werden im zweiten Teil des Kapitels dargestellt.

### 2.1 Chalkopyritstruktur

#### 2.1.1 Phasenbreite und intrinsische Defekte

In dieser Arbeit werden die Eigenschaften von Solarzellen diskutiert, deren Absorber in der Chalkopyritphase vorliegt. Die Chalkopyritstruktur leitet sich nach der verallgemeinerten Grimm-Sommerfeld-Regel aus der adamantinen Struktur ab [81] (Abb. 2.1), in der zum Beispiel Si kristallisiert. Die Regel besagt, daß die mittlere Valenzelektronendichte 4 sein muß, um die Bildung einer tetraedrischen Struktur zu ermöglichen. Das Diamantgitter besteht aus zwei gegeneinander verschobenen kubisch flächenzentrierten Untergittern. Werden diese mit unterschiedlichen Atomsorten besetzt, so geht daraus die Zinkblendestruktur hervor. Im Chalkopyritgitter besteht die Einheitszelle aus 2 Einheitszellen der Zinkblendestruktur, in dem die Kristallebenen der Kationen abwechselnd mit Elementen aus der Gruppe I und Gruppe III besetzt werden. Durch die unterschiedlichen Bindungslängen der beiden Elemente zum Anion ist das Gitter im Gegensatz zur Zinkblendestruktur leicht verzerrt und die Länge der  $c$ -Achse weicht in der Regel leicht von  $2a$  ab [7,38]. Untersuchungen in dieser Arbeit beziehen sich auf das  $\text{CuInS}_2$ -System. Zur Beschreibung der Cu-In-S-Phasen wird meist die pseudobinäre Auftragung im  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ -Schnitt gewählt [122]. In Verbindungen, die durch die Gerade von 100 %  $\text{Cu}_2\text{S}$  zu  $\text{In}_2\text{S}_3$  beschrieben werden, ändert sich die Wertigkeit der Elemente nicht und die Chalkopyritstruktur kann für  $\text{Cu/In} \leq 1$  theoretisch existieren. Nach Parthé [82] ist die Existenz einer Defekt-Chalkopyritphase nur möglich, wenn die mittlere Dichte der Valenzelektronen  $\geq 4$  ist. Der Homogenitätsbereich der  $\text{CuInS}_2$ -Chalkopyritphase tritt im In-reichen Bereich



**Abbildung 2.1:** Ableitung der Chalkopyritstruktur aus der Diamant-Struktur nach der Grimm-Sommerfeld-Regel. Materialbeispiele für die jeweilige Struktur sind angegeben.

mit einer Phasenbreite  $\leq 2$  mol %  $\text{In}_2\text{S}_3$  [21] auf. Im  $\text{CuInSe}_2$  kann die Phasenbreite im In-reichen Gebiet durch die Zugabe von Ga oder Na erhöht werden [29,34], entsprechende Daten für  $\text{CuInS}_2$  sind nicht veröffentlicht. Auf der Cu-reichen Seite schließt sich unmittelbar an die exakte Stöchiometrie das Gebiet der Koexistenz von CuS und  $\text{CuInS}_2$ -Phase an. Durch eine Steigerung des Cu-Gehalts kann ausgehend von der Stöchiometrie also nur die Konzentration der CuS-Phase erhöht, nicht aber die Zusammensetzung des Kristalls verändert werden. Schon Abweichungen von 0.1 % in der Stöchiometrie der Chalkopyritphase verursachen Defektdichten von  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  [5]. Daher werden die Eigenschaften der Chalkopyrite stark von ihren intrinsischen Defekten bestimmt. In der ternären Verbindung gibt es insgesamt 12 einfache Punktdefekte, die nach einem ionischen Modell für die Defektchemie ternärer Verbindungen mit zwei Kationen und einem Anion [27] in donatorische und akzeptorische Störstellen unterteilt werden. Diese können in verschiedenen Ionisierungsstufen auftreten [143]. Wenn i einen Zwischengitterplatz und V eine Fehlstelle bezeichnet, so sind  $\text{In}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{V}_{\text{S}}$ ,  $\text{Cu}_i$ ,  $\text{In}_{\text{S}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{S}}$  und  $\text{In}_i$  Donatoren. Akzeptoren sind  $\text{Cu}_{\text{In}}$ ,  $\text{V}_{\text{In}}$ ,  $\text{V}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{S}_{\text{In}}$ ,  $\text{S}_{\text{Cu}}$  und  $\text{S}_i$ . Die Bildungsenthalpien und damit die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens wurde für  $\text{CuInSe}_2$  bestimmt [96], diese ist durch die Reihenfolge der angegebenen Defekte gegeben, wenn S das Chalkogen beschreibt. Nach neueren Berechnungen tritt  $\text{V}_{\text{Cu}}$  mit der größten Wahrscheinlichkeit auf [141,143]. Dies wird durch die Tatsache unterstützt, daß das Hauptmaximum in Photolumineszenz-Spektren von  $\text{CuInS}_2$ -Schichten durch den Donator-Akzeptor-Übergang  $\text{V}_{\text{S}} - \text{V}_{\text{Cu}}$  bestimmt ist [120]. Die intrinsische Dotierbarkeit der Chalkopyrite ist begrenzt, da unter der Zugabe von Donatoren das Fermi-niveau näher an das Leitungsband verschoben wird, was die Bildung von Akzeptoren erleichtert [140]. Die effektive Dotierung in p-dotierten Halbleitern wird durch die Existenz von donatorischen Zuständen in diesem Material verringert. Die Anwesenheit von geladenen donatorischen Zuständen in p-dotierten Schichten wird im folgenden als Kompensationsdotierung bezeichnet. Die maximale p-Dotierung in  $\text{CuInS}_2$ , die bisher experimentell erreicht wurde ist  $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  [1], während das Limit für n-Dotierung bei  $3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  liegt [119].

### 2.1.2 Modifikation der Bandlücke in der I-III-VI<sub>2</sub>-Struktur

Wird bei einem Chalkopyriten ein Kation oder das Anion durch einen isovalenten Substituenten teilweise ersetzt, so bleibt die Chalkopyritstruktur auch im quarternären System erhalten. Yamamoto [138] zeigte, daß im System Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> das Vegardsche Gesetz gilt, nach dem die charakteristische Gitterkonstante und die Bandlückenenergie sich linear mit dem Ga-Gehalt ändert. Die Bandlückenenergie kann damit in Chalkopyriten zwischen 1 eV (CuInTe<sub>2</sub>) bis zu 3.5 eV (CuAlS<sub>2</sub>) variiert werden. In der Solarenegeieforschung wird die isovalente Substitution zur Beeinflussung der Bandlücke im Hinblick auf eine verbesserte Ladungsträgersammlung herangezogen. Hier wird die Zugabe von Schwefel [129] und Ga [6,14,127] zur Erhöhung der Bandlücke in CuInSe<sub>2</sub> benutzt. Des weiteren besteht für das quinternäre System die Möglichkeit der Optimierung der Bandanpassung zur Pufferschicht (Abschnitt 2.2.2). Von einer gezielten Variation der Bandlücke über die Tiefe des Absorbers wird von Dullweber berichtet [18]. Die Bandlücke im Bereich der Photostromsammlung wird dabei möglichst gering gehalten, während am Ort höchster Rekombination durch verstärkte Ga-Zugabe die Bandlücke aufgeweitet wird. In dieser Arbeit werden die Wachstumseigenschaften der Schichten durch die Zugabe von Ga verändert. Da das CuInS<sub>2</sub> ohne Substituenten sehr gut an das Sonnenspektrum angepaßt ist wird die Ga-Konzentration im photovoltaisch aktiven Bereich der Solarzellen gering gehalten.

## 2.2 Prinzip und Wirkungsweise von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen

In dieser Arbeit werden die Rekombinationsmechanismen untersucht, die die Leerlaufspannung in Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von CuInS<sub>2</sub> beschreiben. Die Analytik wird dabei hauptsächlich am Bauteil betrieben. Daher wird im folgenden das Prinzip einer Solarzelle und der Aufbau der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle dargelegt.

In einer Solarzelle werden unter Beleuchtung Ladungsträger generiert, die durch den Einfluß eines elektrischen Feldes transportiert werden. Der maximale Energiestrom der von der Solarzelle geliefert wird ist durch das größte Rechteck gegeben, das unter die Stromspannungs-Kennlinie paßt. Dabei ist ein Punkt maximaler Leistung mit der Spannung  $U_m$  und der Stromdichte  $J_m$  auf der Kennlinie ausgezeichnet (Abb. 2.2), der den Wirkungsgrad  $\eta$  der Solarzelle über

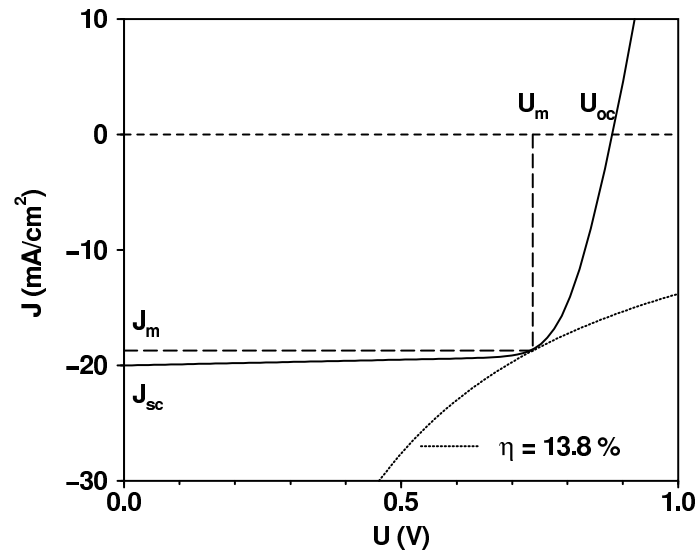
$$\eta = \frac{ff J_{sc} U_{oc}}{P}. \quad (2.1)$$

beschreibt.  $J_{sc}$  ist die bei  $U = 0$  V auftretende Stromdichte, während  $P$  die einfallende Lichtleistung darstellt. Die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  ist diejenige Spannung, bei der der Gesamtstromdichte unter stationärer Beleuchtung  $J = 0$  ist und der Füllfaktor  $ff$  ist ein Maß für die Form der Kurve. Er wird durch

$$ff = \frac{J_m U_m}{J_{sc} U_{oc}} \quad (2.2)$$

beschrieben.

In Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen wird das Feld, in dem die Ladungsträger getrennt werden durch den Kontakt eines n-Halbleiters mit einem p-Halbleiter verursacht. In diesem pn-Übergang ist mindestens einer der beiden Halbleiter mit seiner Bandlücke  $E_g$  so



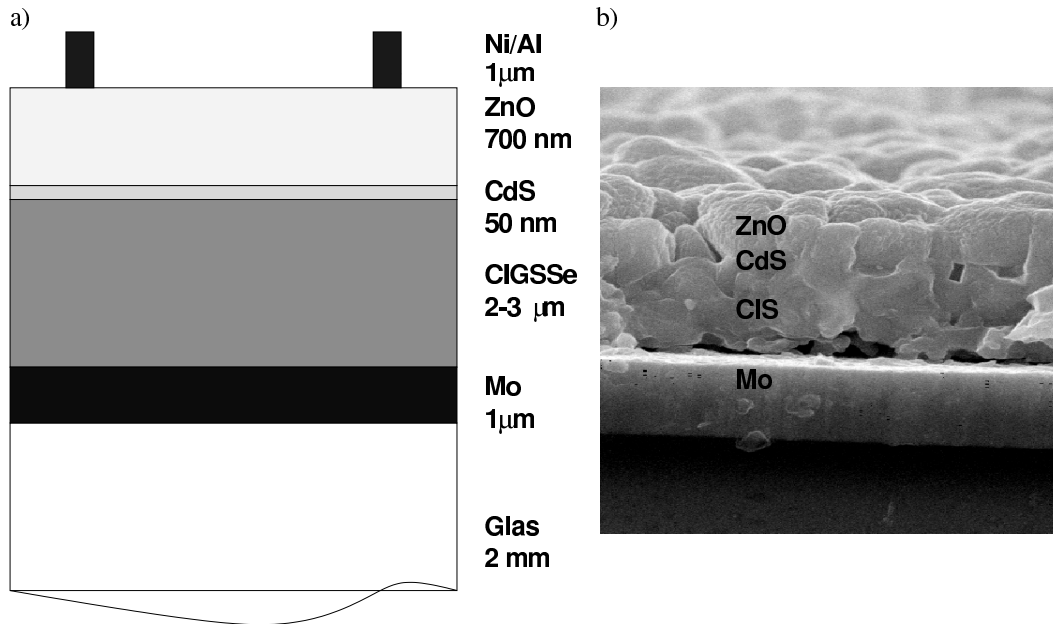
**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung einer Kennlinie mit Parametern zur Bestimmung des Wirkungsgrades einer Solarzelle.

an das Sonnenspektrum angepaßt, daß ein Großteil des eingestrahnten Lichts absorbiert wird ( $1 \text{ eV} < E_g < 2 \text{ eV}$ ). Meist basieren die Bauteile auf dem Konzept der Hetero-Solarzelle, mit dem ein asymmetrisch dotierter pn-Übergang mit sehr hoher n-Dotierung ( $n^+$ ) und geringerer p-Dotierung verwendet wird. Der Großteil der Raumladungszone, und damit der Ort der Photostromsammlung liegt im p-Gebiet. Wird die Bandlücke des  $n^+$ -dotierten Bereichs (Fenster) möglichst hoch gewählt ( $E_g > 3 \text{ eV}$ ), während die Bandlücke im p-Bereich (Absorber) an das sichtbare Licht angepaßt ist, so sind die optischen und elektrischen Eigenschaften der p-dotierten Schicht und deren Grenzfläche zum n-Halbleiter bestimmend für die Effizienz der Solarzelle. Das Fenster muß ausschließlich bezüglich seiner Transmissionseigenschaften und Dotierung optimiert werden, während an den Absorber Anforderungen bezüglich der Transporteigenschaften und der Dotierung gestellt werden. Des weiteren sind für Dünnschicht-Solarzellen hohe Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Bereich erforderlich. Der optimale Wert der Absorberbandlücke liegt nach theoretischen Berechnungen bei  $E_g = 1.4 \text{ eV}$  [113,123].

### 2.2.1 Aufbau

Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen sind Halbleiter-Heterostrukturen, deren p-leitende Schicht aus einem Chalkopyrit besteht. Das am häufigsten verwendete Materialsystem in diesen Zellen ist  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGSSe) mit variiertem In/Ga- und S/Se-Verhältnis. Der prinzipielle Aufbau einer Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzelle ist in Abb. 6.5 dargestellt. Die Solarzelle setzt sich aus einem metallischen Rückkontakt (Mo), der p-leitenden Absorberschicht und dem n-leitenden Fenster ( $\text{ZnO} + \text{CdS}$ ) zusammen. Die metallische Kontaktierung des ZnO wird mit einer Ni/Al-Schichtfolge realisiert.

*Molybdän* stellt in den meisten Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen den Rückkontakt der Solarzelle dar.



**Abbildung 2.3:** a) Prinzipieller Aufbau einer  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Dünnschichtszelle. b) Querschnitt einer polykristallinen Dünnschichtszelle auf der Basis von  $\text{CuInS}_2$  (CIS) im Rasterelektronenmikroskop (REM).

Die Chalkopyritschicht ist im dargestellten Schichtaufbau der Halbleiter mit der kleinsten Bandlücke, in dem der Großteil des eingestrahlt Lichts absorbiert wird. Da es sich bei Chalkopyriten um direkte Halbleiter mit hohen Absorptionskoeffizienten handelt, genügt eine 1-2 µm dicke Schicht, um Licht mit  $E_g(\text{Fenster}) > h\nu > E_g$  vollständig zu absorbieren.

Die Pufferschicht besteht in den bisher effektivsten Solarzellen aus einer im chemischen Bad abgeschiedenen CdS-Schicht mit  $E_{g,\text{CdS}} = 2.4 \text{ eV}$ , deren Dicke 20 – 50 nm beträgt. Die Rolle der Pufferschicht ist bis heute umstritten. Es werden folgende Funktionen diskutiert:

- Vermeidung von Sputterschäden: Die Grenzfläche zwischen Absorber und Fenster spielt eine entscheidende Rolle in Chalkopyrit-Dünnschichtszellen (Kapitel 6). Wird das ZnO-Fenster direkt auf die Absorberoberfläche aufgesputtert, so sind Sputterschäden und damit zusätzlich induzierte Störstellen an der Grenzfläche kaum zu vermeiden. Durch die dünne CdS-Pufferschicht wird die Absorberoberfläche vor entsprechender Schädigung geschützt, und die photovoltaisch relevante Grenzfläche bilden das CdS und der Chalkopyrit.
- Gitteranpassung: CdS besitzt eine gute Gitteranpassung zum Chalkopyrit, die epitaktisches Wachstum von CdS auf  $\text{CuInSe}_2$  ermöglicht [24]. Die Dichte der Grenzflächenzustände, die auf Gitterfehlpassungen zurückzuführen sind, sollte also reduziert werden.
- Bandanpassung: Das Leitungsband des ZnO liegt energetisch tiefer, als  $E_L(\text{CdS})$  [98], was zum Beispiel für den  $\text{CuInS}_2/\text{ZnO}$ -Übergang zu einem höheren Band-

versatz, als in der gängigen Struktur führt (Abb. 2.4). Dieser senkt wiederum die Leerlaufspannung und Effizienz der Solarzelle. Der Bandverlauf wird im folgenden Abschnitt ausführlicher diskutiert.

- Inversion der Grenzfläche: Mit Untersuchungen an  $\text{CuInSe}_2$ -Einkristallen wurde die Eindiffusion des Cd in die Absorberschicht nachgewiesen. Die kompensationsdotierenden Eigenschaften des Cd in Chalkopyriten sind bekannt [118]. Daher wurde die Inversion der Grenzfläche durch den Einfluß der Pufferschicht diskutiert [87,125].
- Modifikation der Grenzflächenzustände: Wird durch das reduzierende Bad bei der CdS-Abscheidung Sauerstoff von der Oberfläche der Schicht gelöst, so entstehen donatorische Störstellen, die positiv geladen sind und die Bandverbiegung im Absorber erhöhen [91]. Der Einfluß dieses Effekts auf die Zellparameter ist vom vorherrschenden Rekombinationsmechanismus abhängig (Kapitel 3).

Die *ZnO-Schicht* wird stark n-dotiert, um die gewünschte  $n^+p$ -Struktur zu erhalten. Auf der absorberzugewandten Seite ist die Schicht ohne zusätzliche Fremddotierung mit  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dotiert. Darauf wird eine hochdotierte ( $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) ZnO-Schicht gesputtert, deren Dotierung durch die Zugabe von Ga oder Al erreicht wird. Die geringer dotierte Schicht hat, außer dem Einfluß auf den Bandverlauf, die Funktion, die Diffusion von Al (beziehungsweise Ga) an den pn-Übergang zu verhindern [97].

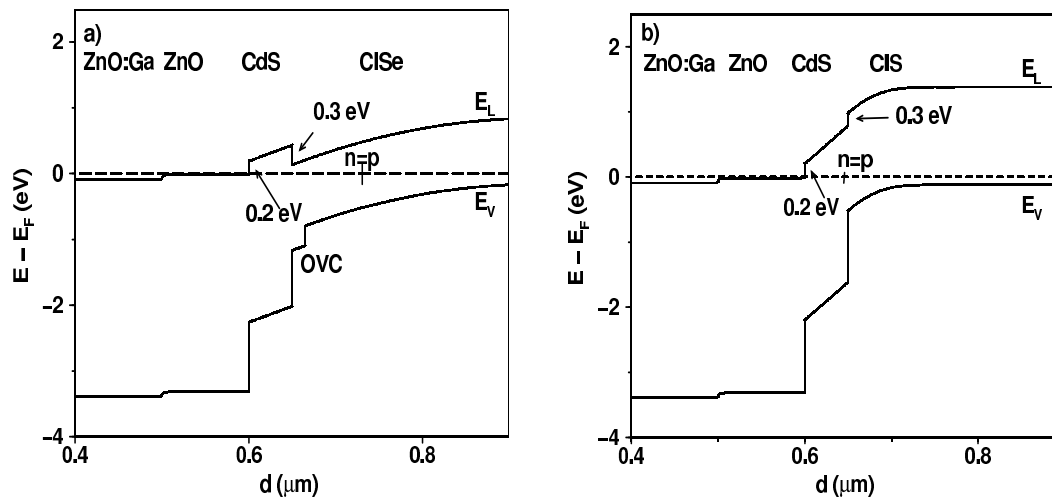
*Ni/Al* wird als Schichtenfolge für den ohmschen Kontakt am Fenster verwendet. Dabei stellt die Ni-Schicht eine Diffusionsbarriere für das leitfähige Aluminium dar.

### 2.2.2 Bandverlauf

Für die Photostromsammlung und den Diodenstrom ist der Bandverlauf in der Heterostruktur von herausragender Bedeutung, da über diesen die Barrieren beschrieben werden, die von den Ladungsträgern überwunden werden. Hier wird der Bandverlauf des  $\text{CuInSe}_2$  vergleichend mit dem des  $\text{CuInS}_2$  diskutiert.

Der Bandverlauf in der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle hängt stark von der Bandlücke des verwendeten Absorbers ab.  $E_g$  wird dabei mit der Zusammensetzung des Chalkopyriten variiert (Abschnitt 2.1.2). Stellvertretend für Chalkopyrite mit kleiner Bandlücke wird das gut studierte  $\text{CuInSe}_2$  diskutiert. Am Puffer/Absorber-Übergang weist das Minimum des Leitungsbandes des  $\text{CuInSe}_2$  einen größeren Abstand zum Vakuum-Niveau auf, als das Leitungsbandminimum des CdS. Die Grenzfläche ist invertiert, das heißt das Fermi-niveau hat einen geringeren Abstand zum Leitungsband als zum Valenzband (Abb. 2.4a). An der Oberfläche tritt eine Bandlückenaufweitung auf [105]. In früheren Arbeiten wurde diese auf eine  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Phase an der Oberfläche zurückgeführt, die auch die präparationsunabhängige Cu-arme Oberfläche mit  $\text{In}/(\text{Cu}+\text{In})=0.75$  erklärte. Nach neueren Betrachtungen ist die Kupferarmut auf das Feld der Raumladungszone im oberflächennahen Bereich zurückzuführen. Mit XPS-Messungen wurde eine feldinduzierte Cu-Diffusion nachgewiesen [44], das heißt, daß die schwach gebundenen Cu-Atome an der Oberfläche in das Volumenmaterial hineingetrieben werden. An der Grenzfläche entsteht ein defektreicher Kristall, der die Bandlückenaufweitung verursacht, aber nicht einphasig sein muß [91].

Das Fermi-niveau verschiebt sich für größere Bandabstände weiter in die Mitte des Absorbers, wobei die Position desselben durch das Aufbringen der CdS-Pufferschicht nicht beeinflusst wird [33]. Die Grenzfläche in der Solarzelle ist also nicht invertiert. Bei hohen



**Abbildung 2.4:** Numerisch berechneter Bandverlauf einer a)  $\text{CuInSe}_2$ -Solarzelle. Die Parameter des Fensters (ZnO und CdS) sind in Kapitel 4 gegeben.  $\text{CuInSe}_2$ -Parameter nach [56,64,72,106]. b)  $\text{CuInS}_2$ -Heterostruktur. Die Parameter sind in Kapitel 4 gegeben.

Ga und S-Gehalten liegt die Leitungsbandkante des CdS energetisch niedriger als die des Chalkopyrits [66,101], was im folgenden als Stufe bezeichnet wird. Bei der Anwesenheit von Grenzflächenzuständen führt eine Stufe im Leitungsband zu einer Limitierung der Leerlaufspannung [49]. Die gerechneten Bandstrukturen für  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuInS}_2$ -Heterotübergänge sind vergleichend in Abb. 2.4 dargestellt. Im  $\text{CuInS}_2$  tritt keine feldinduzierte Kupferwanderung auf [44] und die Bandlücke an der Oberfläche des Chalkopyrits ist identisch mit der des Volumenmaterials.

