

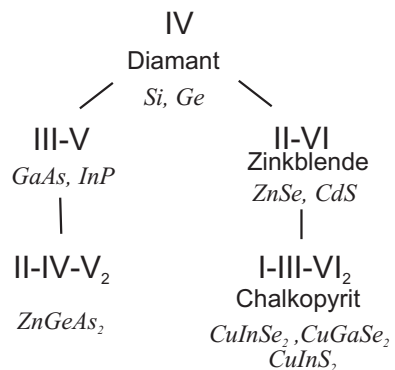
# Kapitel 1

## Grundlagen

### 1.1 Materialeigenschaften von $\text{CuGaSe}_2$

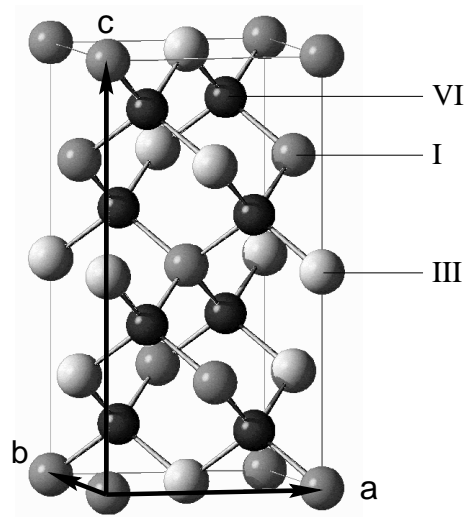
#### 1.1.1 Kristallstruktur

Der ternäre Verbindungshalbleiter  $\text{CuGaSe}_2$  kristallisiert in der Chalkopyritstruktur (Raumgruppe  $I\bar{4}2d$ ). Die Bezeichnung stammt von der Verbindung  $\text{CuFeS}_2$ , die Kupferkies (Chalkopyrit) genannt wird. Sie bezeichnet eine Gruppe von chemischen Verbindungen, bestehend aus den Elementen der I.,



**Abbildung 1.1:** Die Chalkopyritstruktur läßt sich nach der Grimm-Sommerfeld Regel auf die Diamantstruktur zurückführen. Die Römischen Ziffern bezeichnen die Hauptgruppen der Elemente, in kursiven Lettern sind Beispiele von Halbleitern genannt, die die entsprechende Struktur aufweisen.

III. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems, deren Kristallstruktur nach der Grimm-Sommerfeld-Regel auf die tetraedale Diamantstruktur zurückgeführt werden kann [9], siehe Abb. 1.1. Nach ihr leiten sich Verbindungen ab, die genau so viele Elektronen von ihren Bindungspartnern aufnehmen oder abgeben, daß jedes Atom im Mittel vier Valenzelektronen besitzt. Das bedeutet, daß der ko-



**Abbildung 1.2:** Die Abbildung zeigt die Einheitszelle der Chalkopyritstruktur. Sie entspricht einer in  $c$ -Richtung verdoppelten Zinkblendestruktur mit zwei verschiedenen Metallionen (I, III). Die Gitterkonstanten für  $\text{CuGaSe}_2$  betragen  $a = b = 0,5612\text{nm}$  und  $c = 1,1032\text{nm}$ .

valente Anteil der chemischen Bindungen zwischen den Elementen aus der Linearkombination der  $s$ -Wellenfunktion mit den 3  $p$ -Wellenfunktionen, der  $sp^3$ -Hybridisierung resultiert.

Wegen des ionischen Anteils der Bindungen werden die elektronegativen Bindungspartner Kationen und die elektropositiven Anionen genannt. Im Falle von  $\text{CuGaSe}_2$  sind die Metallatome Cu und Ga die Kationen und das Se bildet die Anionen. Das binäre Analogon zum Chalkopyrit ist die Zinkblendestruktur. Als Beispiel sei ZnSe genannt. Die Chalkopyritstruktur ergibt sich aus der Diamantstruktur, in dem, wie bei der Zinkblendestruktur, zwei kubisch flächenzentrierte Untergitter verschiedener Atomsorten ineinander gelegt werden, wobei beide Untergitter in  $[111]$ -Richtung um  $a\sqrt{2}$  verschoben sind ( $a$  ist die Gitterkonstante des Untergitters), siehe Abb. 1.2. Der Unterschied zur Zinkblendestruktur besteht darin, daß das Kationenuntergitter bei der Chalkopyritstruktur zwei Atomsorten  $A^I$  und  $B^{III}$  umfaßt. Dabei sind die  $(101)$ -Ebenen mit jeweils nur einer Sorte von Kationen besetzt. Die Gitterkonstanten für  $\text{CuGaSe}_2$  betragen  $a = b = 0.5612\text{nm}$  und  $c = 1,1032\text{nm}$  (JCPDS: 35-1100)<sup>1</sup>.

Die Metallatome sind jeweils von vier Se-Atomen umgeben, während jedes Se-Atom von genau zwei Cu- und zwei Ga-Atomen umgeben ist. Es gibt keine Cu-Ga-Bindungen. Da die kubisch flächenzentrierten Untergitter jeweils aus verschiedenen Metallionen bestehen, wird die Einheitszelle gegenüber der Zinkblendestruktur verdoppelt.

Die verschiedenen Bindungslängen Cu-Se und Ga-Se erzeugen eine Verzerrung der Einheitszelle, so daß  $c \neq 2a$ . Sie wird als tetragonale Verzerrung  $\eta = c/2a$  bezeichnet. Außerdem führt der Unterschied der Bindungslängen  $R_{A-C}$  und  $R_{B-C}$  zu einer Verschiebung des Anions  $u$  aus seiner Ideallage tetraedrischer Koordination. Sie wird durch

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{A-C}^2 - R_{B-C}^2}{a^2} \quad (1.1)$$

<sup>1</sup>Joint Committee on Powder Diffraction Standards

beschrieben.

Die tetragonale Verzerrung führt bei der Röntgenbeugung dazu, daß die (220)-, (204)- und (312)-, (116)- und die (004)-, (008)-Reflexe nicht übereinander liegen. Bei höheren Temperaturen sind die (120)-Ebenen bei einigen Chalkopyriten nicht mehr nur von einer Sorte von Metallatomen besetzt (Unordnung des Kation-Untergitters). Bei vollständiger Vermischung bildet sich eine mittlere Bindungslänge zwischen den Metallatomen und dem Chalkogen aus, so daß die tetragonale Verzerrung aufgehoben ist. In diesem Fall spricht man von der kubischen Sphaleritphase des Verbindungshalbleiters.

### 1.1.2 Heteroepitaxie

An dieser Stelle wird die Verspannungen der  $\text{CuGaSe}_2$  Schicht im Zusammenhang mit der Heteroepitaxie erläutert, da dies für die Beschreibung der Photolumineszenz von  $\text{CuGaSe}_2$  im Abschnitt 1.1.5 benötigt wird.

Bei der Heteroepitaxie werden zwei verschiedene Materialien mit verschiedenen Gitterkonstanten aufeinander aufgewachsen. Der Unterschied der Gitterkonstanten wird durch die Gitterfehlpassung wie folgt beschrieben:

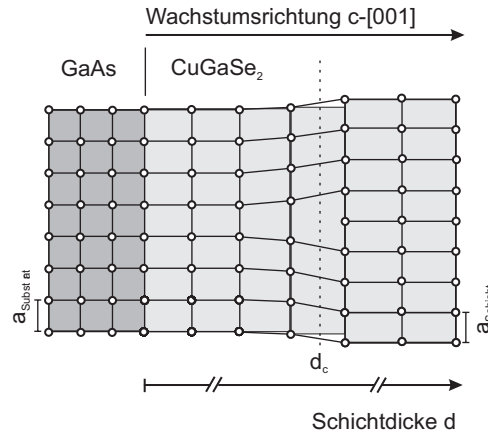
$$f = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Schicht}}}{a_{\text{Schicht}}} \quad (1.2)$$

Falls die Gitterfehlpassung nicht zu groß ist, so daß es energetisch günstiger ist, einzelne Kristallite zu bilden, übernimmt das aufwachsende Material die Gitterkonstante des Substrats: die Schicht wächst pseudomorph auf dem Substrat auf. Auf Grund der unterschiedlichen Gitterkonstanten der Materialien erfährt sowohl die aufwachsende Schicht, wie das Substrat eine mechanische Verspannung.

Im Falle des Wachstums von  $\text{CuGaSe}_2$  auf  $\text{GaAs}(100)$  steht die  $c$ -Achse des  $\text{CuGaSe}_2$  senkrecht auf der Substratoberfläche. Damit ist die Gitterkonstante  $a$  für die Fehlanpassung relevant. Sie ist mit  $0,5612\text{nm}$  (JCPDS: 35-1100) kleiner als die des  $\text{GaAs}$  mit  $0,56538\text{nm}$  (JCPDS: 32-389). Damit wird der Gitterabstand des  $\text{CuGaSe}_2$  parallel zur Substratoberfläche aufgeweitet, siehe Abb. 1.3. Entsprechend dem Elastizitätstensor führt die biaxiale tensile Verspannung des  $\text{CuGaSe}_2$  in der Schichtebene zu einer uniaxialen Kompression senkrecht zur Schichtebene, vgl. [10].

Die Gitterfehlpassung für das System  $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(100)$  beträgt  $f = 0,7\%$ . Mit zunehmender Schichtdicke wird zunehmend mehr Energie in der Schicht gespeichert bis eine kritische Dicke  $d_c$  erreicht wird, bei der die gespeicherte Energie durch die Bildung von Versetzungen abgebaut. Diese Versetzungen wandern direkt nach ihrer Bildung bis zum  $\text{GaAs}$ -Substrat hinunter, so daß die gesamte Schicht relaxiert. Schichten die dicker sind als  $d_c$  sind daher vollständig relaxiert. Die kritische Dicke  $d_c$  beträgt für  $\text{CuGaSe}_2$  etwa  $120\text{nm}$  [10].

Neben dieser Verspannung, die durch den Unterschied der Gitterkonstanten verursacht wird, erfährt die epitaktische Schicht nach Beendigung des Wachstumsprozesses durch die Abkühlung auf Raumtemperatur zusätzlich eine Verspannung. Dies liegt an den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Materialien. Selbst wenn die Schicht bei Wachstumstemperatur durch die



**Abbildung 1.3:** In der Abbildung ist das Aufwachsen des  $\text{CuGaSe}_2(001)$  auf  $\text{GaAs}(100)$  schematisch dargestellt. Die  $c$ -Achse des  $\text{CuGaSe}_2$  steht senkrecht zur Substratoberfläche. Durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten von  $\text{CuGaSe}_2$  und  $\text{GaAs}$  kommt es beim pseudomorphen Aufwachsen zur Verspannung des  $\text{CuGaSe}_2$ . Ab einer kritischen Schichtdicke  $d_c$  hat sich soviel Verspannungsenergie gesammelt, daß es zur Ausbildung von Versetzungen kommt. Schichten die dicker sind als  $d_c$  sind vollständig relaxiert.

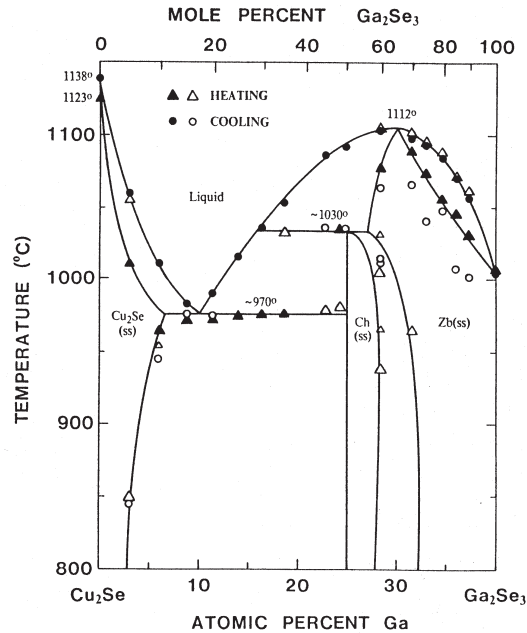
Bildung von Versetzungen relaxiert ist, erfährt sie bei der Abkühlung eine Verspannung. Die Änderung der Gitterkonstante des  $\text{CuGaSe}_2$  parallel zur Substratoberfläche wird durch das Abkühlen der Probe durch  $a_{||} = a(1 + (\alpha_{\text{Film}} - \alpha_{\text{Sub}})\Delta T)$  beschrieben [11]. Für das System  $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(100)$  ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des  $\text{GaAs}$ -Substrats [12] kleiner als der des  $\text{CuGaSe}_2$  [13]. Durch die Abkühlung wird die Gitterkonstante  $a$  also ebenfalls aufgeweitet.

### 1.1.3 Stöchiometrieabweichung und Defektbildung

#### Phasendiagramm

Die I-III-VI<sub>2</sub> Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie in einem relativ großen Kompositionsbereich noch in Chalkopyritstruktur kristallisieren. In Abb. 1.4 ist das Phasendiagramm der Verbindungen mit Cu, Ga und Se nach Mikkelsen et al. entlang des pseudobiären Schnittes  $(\text{Cu}_2\text{Se})_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_x$  mit  $0 \leq x \leq 1$  dargestellt [14]. Aus ihm geht hervor, daß  $\text{CuGaSe}_2$  im Ga-reichen Kompositionsbereich von  $[\text{Cu}]:[\text{Ga}] = 0,5:0,5$  bis  $0,42:0,58$  einphasig als Chalkopyrit existiert (Ch(ss) = Chalkopyritstruktur, solid state). Dieser Ga-Überschuß führt zwangsläufig zur Ausbildung von Defekten. Es sei angemerkt, daß eine Stöchiometrieabweichung von nur 0,1 at.% bereits eine Defektkonzentration in der Größenordnung von  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  erzeugt.

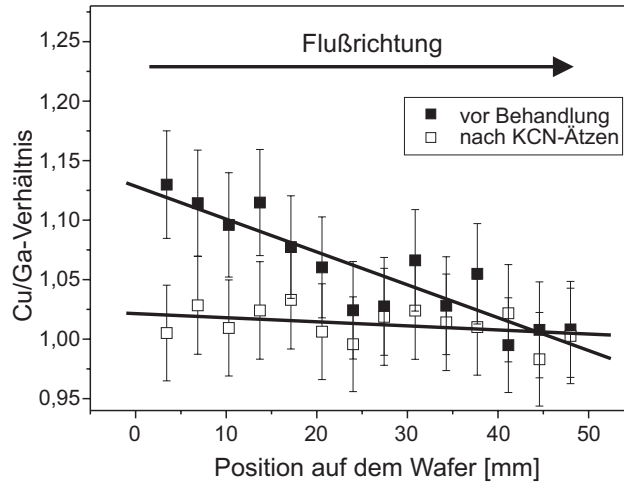
Bei geringfügigem Cu-Überschuß bilden sich, anders als beim Ga-Überschuß, neben der Chalkopyritphase  $\text{Cu}_x\text{Se}$ -Fremdphasen. Obwohl der Wachstumsprozeß der metallorganischen Gasphasendeposition (MOCVD, Metal Organic Chemical Vapour Deposition) ein Nichtgleichgewichtsprozeß ist, zeigt sich, daß die Phasenbildung dem Gleichgewichtsprozeß sehr ähnlich ist. So wurde die Abscheidung von  $\text{Cu}_x\text{Se}$ -Fremdphasen bei Cu-Überschuß während des Wachstums in der MOCVD auf der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht stöchiometrischer Komposition anhand von energiedispersiver Röntgenemissionsspektroskopie (EDX, Energy Disperse X-Ray Spectroscopy) ebenfalls beobachtet. In Abb. 1.5



**Abbildung 1.4:** Die Abbildung zeigt das Phasendiagramm der Verbindungen mit Cu, Ga und Se nach Mikkelsen et al. entlang des pseudobiären Schnittes  $(\text{Cu}_2\text{Se})_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_x$  mit  $0 \leq x \leq 1$  [14]. In dem Bereich der mit Ch(ss) (Chalkopyritstruktur, solid state) bezeichnet ist, existiert  $\text{CuGaSe}_2$  einphasig.

sind die Ergebnisse der EDX-Messung von Bauknecht [10] vor und nach dem Ätzen in wässriger Kaliumzyanid-Lösung (KCN) dargestellt. Die Probe wurde ohne Rotation des Substrats gewachsen, so daß sich während des Wachstums ein Gradient des Cu-Angebots entlang der Flußrichtung im Reaktor über der Probe ausbildete (vgl. Kap. 2.1). Die EDX-Daten zeigen vor dem Ätzen ebenfalls einen Cu-Überschuß auf der dem Gaseinlaß zugewandten Seite. Nach dem Ätzen zeigt die Probe über den gesamten Bereich entlang der Flußrichtung eine stöchiometrische Komposition des  $\text{CuGaSe}_2$ . Das bedeutet, daß das überschüssige Cu in Form von  $\text{Cu}_x\text{Se}$  abgeschieden wird, welches nach dem Ätzen entfernt wird.

Aus diesem Grund wird im Folgenden bei  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten, die Cu-reich präpariert worden sind, von einem "integralen" Cu/Ga-Verhältnis gesprochen. Dieses Verhältnis spiegelt für Cu-reiche Schichten nicht die Komposition des  $\text{CuGaSe}_2$  wider. Werte für das Cu/Ga-Verhältnis größer 1 entstehen durch die Messung des stöchiometrischen  $\text{CuGaSe}_2$ , welches mit einer  $\text{Cu}_x\text{Se}$ -Schicht bedeckt ist. Dieses Verhältnis beschreibt den Cu-Überschuß, der während des Wachstums bestand. Wie in Abb. 1.7 des Abschnitt 1.1.5 ersichtlich, beeinflußt dieses Überangebot an Cu dennoch die Defekteigenschaften des  $\text{CuGaSe}_2$ , obwohl seine Komposition unverändert bleibt.



**Abbildung 1.5:** In der Abbildung ist das Cu/Ga-Verhältnis einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht, die ohne Substratrotation mit MOCVD gewachsen wurde, gegenüber der Position auf dem Substrat aufgetragen. Entlang der Flußrichtung bildet sich ein Cu-Gradient aus. Nach dem Ätzen zeigt sich, daß der mit EDX gemessene Cu-Überschuß vor dem Ätzen nicht die Komposition des  $\text{CuGaSe}_2$  widerspiegelt, sondern von einer Cu-reichen Fremdphase auf der Schichtoberfläche herrührt. Die Fehlerbalken entsprechen der Genauigkeit der EDX-Messungen von 1 at. %.

### Intrinsische Defekte

Bei einem ternären System, wie  $\text{CuGaSe}_2$ , gibt es 12 mögliche Punktdefekte: 3 Vakanzen  $V_x$ , 3 Elemente auf Zwischengitterplätzen  $X_i$  und 6 Fehlbesetzungen von Element X auf Platz Y. Diese Punktdefekte können zudem in verschiedenen Ladungszuständen auftreten. Die Energie, die benötigt wird, einen dieser Defekte zu erzeugen, hängt wiederum von der Komposition ab. In Tab. 1.1 sind die Bildungsenthalpien der Punktdefekte zweier verschiedener Berechnungsmodelle aufgeführt. Während Neumann et al. die Bildungsenthalpien nach dem makroskopischen Hohlraummodell abschätzt [15], berechnet sie Zunger et al. mittels selbstkonsistenter Lösung der Schrödingergleichung [16]. Der Vorteil der Berechnung von Zunger et al. liegt darin, daß er die Bildungsenthalpie in Abhängigkeit von dem Ladungszustand des Defekts und in Abhängigkeit von der Komposition bestimmen kann. Der Nachteil ist, daß der Rechenaufwand so groß ist, daß die Berechnung auf das Kationenuntergitter beschränkt ist. Die in der Tabelle aufgeführten Werte von Zunger et al. sind für stöchiometrische Komposition und ungeladene Defekte bestimmt worden.

Die Abweichung der Werte macht deutlich, daß es sich hier um Größen handelt, die es einem lediglich erlauben, abzuschätzen, welche Defekte mit größerer Wahrscheinlichkeit erzeugt werden.

Interessant ist die von Zunger et al. berechnete Abhängigkeit der Bildungsenthalpien von der Komposition und dem Ladungszustand der Defekte. Die Kompositionsabhängigkeit wurde jedoch nur für  $\text{CuInSe}_2$  berechnet. Für Cu-reiches<sup>2</sup> und In-armes  $\text{CuInSe}_2$  ist beispielsweise die Bildungsenthalpie für ein ungeladenes Cu-Atom auf einer In-Leerstelle  $\Delta H = -0,5 eV$ , während sie für Cu-armes

<sup>2</sup>Cu-reich bedeutet in diesem Zusammenhang, daß für die Berechnung das maximale chemische Potential  $\mu_{Cu}$  angenommen wurde, welches mit der Bildung von  $\text{CuInSe}_2$  verträglich ist [18].

**Tabelle 1.1:** In der Tabelle sind die nach Neumann et al. [15] und Zunger et al. [16] berechneten Bildungsenthalpien für die verschiedenen Punktdefekte im  $\text{CuGaSe}_2$  zusammengestellt. Sie sind für stöchiometrische Komposition und für den Fall, daß sie nicht geladen sind berechnet. Mitaufgeführt ist der elektrische Charakter der Defekte, der sich aus den Berechnungen ergibt.

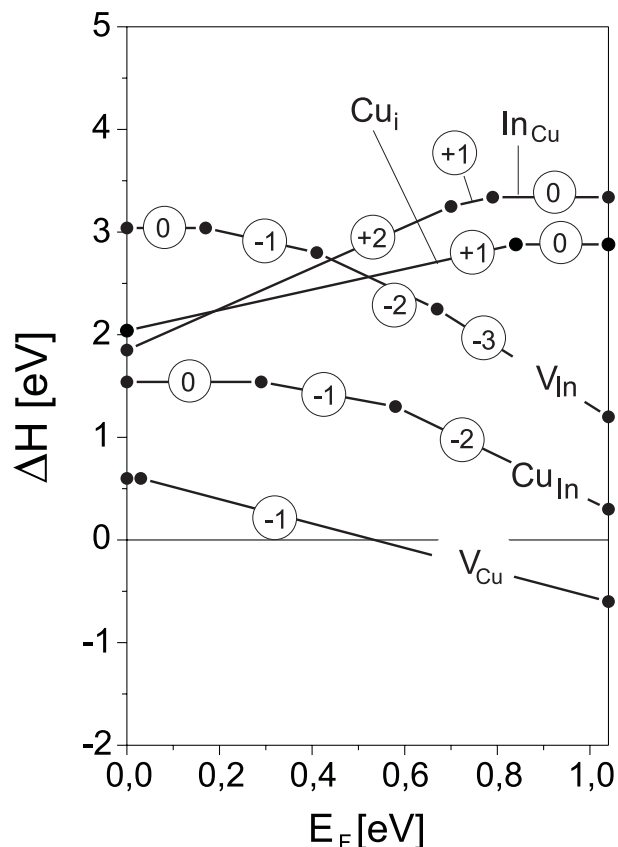
Defekte	Vakanzen			Zwischengitterplätze			Fehlbesetzungen					
	$V_{\text{Cu}}$	$V_{\text{Ga}}$	$V_{\text{Se}}$	$\text{Cu}_i$	$\text{Ga}_i$	$\text{Se}_i$	$\text{Cu}_{\text{Ga}}$	$\text{Ga}_{\text{Cu}}$	$\text{Cu}_{\text{Se}}$	$\text{Ga}_{\text{Se}}$	$\text{Se}_{\text{Cu}}$	$\text{Se}_{\text{Ga}}$
$\Delta H$ [eV] [15, 17]	2,7	2,5	2,6	4,6	9,9	23,7	2,1	2,3	7,4	3,7	8,1	3,4
Elektrischer Charakter	A	A	D	D	D	A	A	D	A	A	D	D
$\Delta H$ [eV] [16, 18]	0,7	2,8	-	3,4	-	-	1,4	4,2	-	-	-	-
Elektrischer Charakter	A	A	-	D	-	-	A	D	-	-	-	-

und In-reiches  $\text{CuInSe}_2$  bei  $\Delta H = 3,9\text{eV}$  liegt. Der negative Wert besagt, daß bei der Bildung des Defekts Energie frei wird.

Für die in dieser Arbeit untersuchte Fragestellung ist insbesondere die Abhängigkeit der Defektbildungsenthalpie von der Lage des Fermi-niveaus von Bedeutung. So bestimmt Zunger et al. für  $\text{CuGaSe}_2$  für das positiv geladene Cu-Ion auf einem Zwischengitterplatz mit  $\Delta H = 1,9\text{eV}$  eine niedrigere Bildungsenthalpie als für die ungeladene Störstelle mit  $\Delta H = 3,4\text{eV}$ . Ebenso ist die Bildungsenthalpie des zweifach positiv geladenen Ga-Ions auf dem Cu-Platz mit  $\Delta H = 2,0\text{eV}$  niedriger, als die des ungeladenen Ga-Atoms  $\Delta H = 4,2\text{eV}$ .

Für  $\text{CuInSe}_2$  ist diese Abhängigkeit detailliert berechnet. Der prinzipielle Verlauf unterscheidet sich nicht von dem für das  $\text{CuGaSe}_2$ . In Abb. 1.6 sind die berechneten Werte für Cu-reiches und In-reiches  $\text{CuInSe}_2$  dargestellt. Mit zunehmendem Abstand des Fermi-niveaus über dem Valenzbandmaximum erniedrigt sich die Bildungsenthalpie für Cu-Leerstellen, von welcher angenommen wird, daß sie als Akzeptor wirkt. Zudem erhöht sich die Bildungsenthalpie für die Fehlbesetzung eines In-Atoms auf einem Cu-Platz, welche zwar mit  $2 - 3\text{eV}$  recht hoch ist, für In-reiches  $\text{CuInSe}_2$  aber, neben der Cu-Leerstelle, die niedrigste Bildungsenthalpie besitzt. Den Berechnungen sowohl von Zunger et al., als auch denen von Neumann et al. zufolge, handelt es sich bei diesem Defekt um einen Donator.

Die bisher diskutierten Defekte sind alle Punktdefekte, die nur aus einem Defekt bestehen. Die Bildungsenthalpie kann sich aber erheblich reduzieren, wenn sich Defektkomplexe aus geladenen Störstellen bilden. So berechnet sich für den Komplex, der aus zwei negativ geladenen  $V_{\text{Cu}}$  und einer zweifach positiv geladenen  $\text{In}_{\text{Cu}}$  besteht ( $2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ ) eine Bildungsenthalpie von  $\Delta H = 0,7\text{eV}$  [16]. Diese Energie kann sich noch weiter reduzieren auf  $\Delta H = 0,2\text{eV}$ , wenn sich die Defekte aufgrund ihres Dipolmomentes zusammenlagern [16]. Andererseits wird bei  $\text{CuInSe}_2$  angenommen, daß der  $2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ -Defektkomplex keine Zustände in der Bandlücke besitzt, dieser Defekt also weder im Photolumineszenzspektrum auftaucht, noch zur Ladungsträgerkonzentration beiträgt.



**Abbildung 1.6:** Die Abbildung zeigt den nach Zunger et al. [16] berechneten Verlauf der Defektbildungsenthalpie für die verschiedenen intrinsischen Defekte im  $CuInSe_2$ , aufgetragen über der Fermienergie der Elektronen zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum. Die Punkte auf den Linien geben die Fermienergie an, bei der eine Umladung des Defekts stattfindet. Die Werte in den Kreisen geben den Ladungszustand des Defekts an.

#### 1.1.4 Defektbildung durch äußere Einflüsse

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Abhängigkeit der Defektbildungsenthalpie von der Lage des Fermi-niveaus diskutiert. Experimentelle Untersuchungen von Chernyak et al. zeigen, daß die Veränderung des Fermi-niveaus bei Raumtemperatur zur Defektbildung im  $CuInSe_2$ -Kristall führen kann [19]. Bei den Experimenten wurde eine Spannung von 500V an einem p- $CuInSe_2$ -Einkristall mittels einer Wolframkontaktspitze angelegt. Beim Messen des durch Elektronenstrahl induzierten Stroms (EBIC) konnte beobachtet werden, daß sich ein n-Typ-Bereich von  $100\mu m$  um die Kontaktspitze ausbildet. Daß sich ein  $pn$ -Übergang ausbildet, konnte anhand der Messung der Kennlinie und der Sammlung der durch den Elektronenstrahl generierten Ladungsträger geschlossen werden. Die Ausbildung des  $pn$ -Übergangs wird damit erklärt, daß die Cu-Ionen durch das elektrische Feld von der Oberfläche in den Kristall getrieben werden. Ein direkter Nachweis, daß der  $pn$ -Übergang durch die Migration der Cu-Atome entsteht, wird nicht erbracht. Jedoch konnte anhand von Cu-Isotopen gezeigt werden, daß das Cu durch die Spannung in den Kristall getrieben wird. Chernyak gibt die



Größenordnung des Feldes, welches sich am Schottky-Kontakt zur Wolframspitze durch die angelegte Spannung ausbildet, mit  $|\mathbf{E}| = 6 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  an. Dieses Feld ist in der Größenordnung des Feldes, welches bei der Ausbildung des  $pn$ -Übergangs bei Beschichtung mit ZnO entsteht<sup>3</sup>.

Eine weitere experimentelle Beobachtung, die darauf hindeutet, daß die Defektbildung von der Lage des Fermi-niveaus abhängig ist, ist eine Untersuchung, die Klein et al. an  $\text{CuGaSe}_2$  durchgeführt hat [20]. Mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) wurde die Bandverbiegung an der Oberfläche von  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  bei sukzessiver Deposition einer CdS-Schicht gemessen. Bei allen drei Verbindungen wurde beobachtet, daß sich das Fermi-niveau  $E_F$  nicht über einen Wert von  $E_F - E_V = 0,85 \text{ eV}$ , bezogen auf das Valenzbandmaximum  $E_V$ , anheben ließ. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß bei steigendem Fermi-niveau ein Intensitätsrückgang genau dort im Spektrum auftrat, wo der Cu 3  $d$ -Zustand am stärksten zum Signal beiträgt. Daraus wurde geschlossen, daß sich die Konzentration von Cu-Atomen an der Oberfläche verringert. Klein et al. erklärt dieses beobachtete Verhalten durch Selbstkompensation [21, 22]. Mit Selbstkompensation wird die Generation von kompensierenden intrinsischen Defekten in Verbindungshalbleitern bezeichnet. Trotz weiterer Zugabe von Dotierelementen während der Züchtung wird keine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration im Kristall erreicht [23, 24]. In Bezug auf die Beschichtung des Chalkopyrits mit einem Puffer bedeutet dies nach Klein et al., daß durch das Anheben des Fermi-niveaus an der Oberfläche Cu-Atome von  $\text{Cu}^-$  nach  $\text{Cu}^0$  umgeladen werden und damit ihre chemische Bindung verlieren. Da in diesem Modell die frei werdenden Cu-Atome ungeladen sind, wird die treibende Kraft der Migration dem Konzentrationsgefälle zugerechnet [21]. Die zurückbleibenden Cu-Leerstellen wirken als Akzeptoren einem weiteren Anstieg des Fermi-niveaus entgegen.

Es ist bekannt, daß bei Zunahme des Ga-Gehaltes in  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  mit steigendem  $x$  die Leerlaufspannung nicht in dem gleichen Maße ansteigt wie die Bandlücke des Verbindungshalbleiters [25]. Statt dessen sättigt die Leerlaufspannung ab einer Bandlücke von  $E_g = 1,3 \text{ eV}$  zu einem Wert von  $V_{OC} = 0,85 \text{ eV}$  [25]. Das von Klein et al. beobachtete Verhalten der Bandverbiegung paßt exakt zu der empirischen Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Bandlücke.

Neben den intrinsischen Defekten können natürlich auch elektrisch aktive Störstellen durch die Dotierung mit Fremdatomen erzeugt werden. Welche Fremdatome im Chalkopyrit zu Störstellen mit einem Energieniveau in der Bandlücke führen ist noch weitgehend unbekannt. Von  $\text{CuGaSe}_2$  weiß man, daß Ge im Zusammenhang mit Zn einen elektrisch aktiven Donator bildet [26]. Ob diese Störstelle ein Punktdefekt ist oder ein Störstellenkomplex und welche Defekte daran beteiligt sind, ist nicht bekannt. Für die Eigenschaften der Solarzelle wurde bisher vor allem der Einfluß der Elemente, denen das Chalkopyrit während der Prozessierung der Solarzelle ausgesetzt ist, diskutiert. Dabei handelt es sich vor allem um Na, welches aus dem Glas bei der Absorberabscheidung in das Chalkopyrit diffundiert, Cd und S, welche bei der Pufferabscheidung auf die Oberfläche des Chalkopyrits gelangen und Zn, welches bei der Fensterabscheidung auf die CdS/Chalkopyrit-Heterostruktur aufgebracht wird bzw. durch die Verwendung von alternativen Puffermaterialien wie ZnSe und ZnS [27, 28, 29, 30].

An  $\text{CuInSe}_2$  wurde beobachtet, daß es nach der Pufferabscheidung zu einer Interdiffusion von S aus dem CdS-Puffer in den Absorber und von Se aus dem Absorber in den Puffer kommt [31]. Aufgrund der beobachteten Übergänge im Spektrum der Gammastrahlen-Emissions-Spektroskopie (XES, X-Ray Emission Spectroscopy) wird davon ausgegangen, daß sich an der Grenzfläche auf der Seite des

<sup>3</sup>Das Feld der in Abschnitt 1.2 berechneten Bandstrukturen in Abb. 1.10 beträgt maximal  $|\mathbf{E}| = 1,6 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ .

Puffers eine  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  Verbindung bildet, während sich auf der Absorberseite eine  $\text{CuInS}_x\text{Se}_{2-x}$  Verbindung bildet. Der Einfluß auf die Defektstruktur des Absorbers wurde nicht untersucht. Wada et al. und Ramanathan beobachten, daß Cd bei der Badabscheidung in den  $\text{CuInSe}_2$ -Absorber diffundiert [32, 33]. Da erste  $\text{CuInSe}_2$ -Homoübergang durch Cd-Eindiffusion in *p*-Typ- $\text{CuInSe}_2$  hergestellt worden sind, wird vermutet, daß die Cd-Eindiffusion zu einer Typ-Inversion der  $\text{CuInSe}_2$ -Oberfläche führt.

Der  $\text{CdS}/\text{CuGaSe}_2$ -Heteroübergang wurde von Nadenau et al. untersucht [34]. Anhand von ortsaufgelöster energiedispersiver Röntgenemissionsspektroskopie (EDX) konnte keine signifikante Diffusion von Cd oder S in das  $\text{CuGaSe}_2$  beobachtet werden. Statt dessen wurde bei erhöhten Temperatur der Badabscheidung ( $80^\circ\text{C}$  statt der sonst üblichen  $60^\circ\text{C}$ ) eine deutliche Diffusion von Cu aus dem  $\text{CuGaSe}_2$  in das CdS beobachtet.

### 1.1.5 Optische Eigenschaften

Die Verbindungshalbleiter mit Chalkopyritstruktur haben eine direkte Bandlücke. Aufgrund der oben beschriebenen tetragonalen Verzerrung ist die dreifache Entartung des Valenzbandmaximums aufgehoben. Das Valenzband spaltet in drei Bänder auf. Ein Beitrag der Aufhebung der Entartung wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung verursacht, der andere durch das Kristallfeld [35]. Ihre Ausprägung hängt von der Stärke der tetragonalen Verzerrung, also von dem Unterschied der Bindungslängen  $R_{A-C}$  und  $R_{B-C}$  ab.

Die einzelnen Bandlücken sind von der Verspannung des Kristalls abhängig. Shirakata et al. haben unter Berücksichtigung der p-d-Hybridisierung zwischen den 4p-Zuständen des Se und den 3d-Zuständen des Cu für I-III-VI<sub>2</sub> den Einfluß der Verspannung auf die Bandlücke berechnet [36]. Ebenso wie bei der Zinkblendestruktur führt eine Zugverspannung, also eine Aufweitung der a-Achse bei gleichzeitiger Verringerung der c-Achse, zu einer Erniedrigung der Bandlücke.

### Photolumineszenz von $\text{CuGaSe}_2$

Die Grundlagen der Photolumineszenz werden vorausgesetzt. Eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen dieser Methode und der mit ihr zu beobachtenden Übergänge ist in [37, 38] zu finden. Statt dessen soll die Photolumineszenz von  $\text{CuGaSe}_2$  ausführlich erläutert werden.

Mittlerweile gibt es eine Vielzahl von Photolumineszenzuntersuchungen an  $\text{CuGaSe}_2$ . Die Ergebnisse dieser Untersuchungen unterscheiden sich jedoch erheblich voneinander. Aus den in den Abschnitten 1.1.2, 1.1.3 und zu Beginn dieses Kapitels diskutierten Tatsachen ergeben sich folgende Gründe dafür:

- Da es sich um einen ternären Verbindungshalbleiter handelt, gibt es viele mögliche intrinsische Defekte.
- Die Ausbildung der Defekte ist stark präparations- und kompositionsabhängig.

- Sowohl bei epitaktischen als auch bei polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten ist die Position der Lumineszenzbanden von der Verspannung der Schicht abhängig. Das liegt an der Veränderung der Bandlücke bei Verspannungen. Da diese Verspannung von der Schichtdicke bzw. von der Temperaturdifferenz zwischen Wachstumstemperatur und Meßtemperatur abhängt, ist es schwierig, den Einfluß der Verspannung zu quantifizieren. Zuverlässige Werte für die Lage der Lumineszenzbanden erhält man aber für Spektren, die exzitonische bzw. Band-Band-Lumineszenz zeigen.

Zwei weitere Gründe ergeben sich unter anderem aus den Eigenschaften der lumineszierenden Übergänge:

- Die Temperatur, bei der die Lumineszenz gemessen wird, hat ebenfalls Einfluß auf die Position der Lumineszenzbande. Erstens aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, zweitens ändern sich die Rekombinationspfade, z.B. kann aus einem Donator-Akzeptor-Paarübergang (DA-Übergang) ein oder auch zwei Band-Störstellen-Übergang (FB-Übergang, free to bound) entstehen.
- Die Position der DA-Übergänge ist von der Anregungsintensität abhängig.

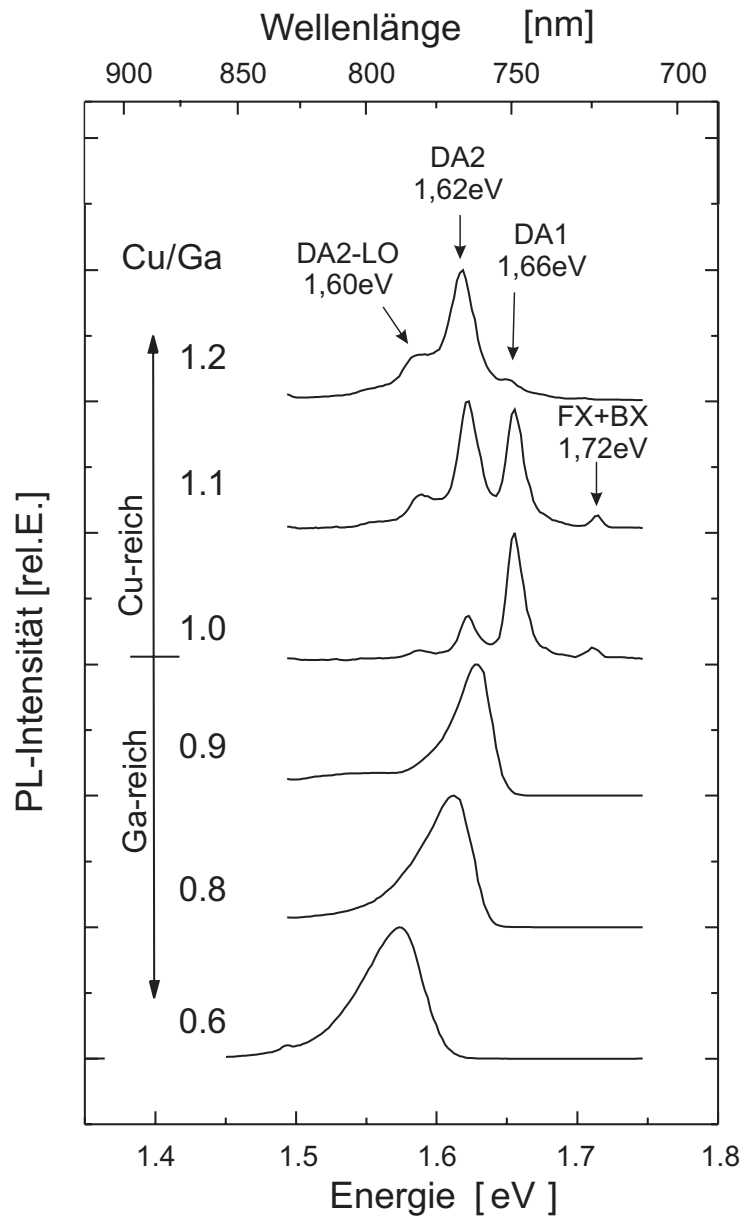
### **Kompositionsabhängigkeit**

Im Folgenden werden die Lumineszenzspektren der mit MOCVD gewachsenen Proben diskutiert und das Rekombinationsmodell vorgestellt, das von Bauknecht in einer vorangegangenen Arbeit entwickelt wurde [10, 39].

In Abb. 1.7 sind die Lumineszenzspektren von epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichten in Abhängigkeit ihrer "integralen Komposition" (siehe Abschnitt 1.1.3) dargestellt. Die Schichten wurden mittels MOCVD auf GaAs-Substraten aufgewachsen. Die genauen Präparationsbedingungen sind in Kap. 2.1 zu finden. Die hier dargestellten Spektren sind bei 10K mit einer Anregungsleistungsdichte von  $p_{ex} = 300 \pm 160 W cm^{-2}$  gemessen worden.

Das Photolumineszenzspektrum Cu-reich präpariertem CuGaSe<sub>2</sub> wird von zwei schmalen Lumineszenzbanden dominiert, deren Intensitätsverhältnis von dem Cu-Überschuß während der Präparation abhängig ist. An dieser Stelle sei noch einmal erwähnt, daß das mit EDX gemessene Cu/Ga-Verhältnis der unbehandelten Cu-reichen CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht nicht die Komposition des CuGaSe<sub>2</sub> widerspiegelt. Statt dessen ist der gemessene Cu-Überschuß ein Maß für die Menge der Cu-haltigen Fremdphase, die während des Wachstums mit auf dem CuGaSe<sub>2</sub> abgeschieden wird. Die Lumineszenz der Ga-reichen Schichten besteht nur aus einer breiten asymmetrischen Lumineszenzbande, die mit zunehmendem Ga-Gehalt blauverschiebt.

Die Lumineszenz, die im Spektrum des Cu-reich präparierten CuGaSe<sub>2</sub> bei 1,72eV auftritt, resultiert aus dem Zerfall eines gebundenen Exzitons (BX) und eines freien Exzitons (FX) [40]. Der exzitonische Charakter dieser Übergänge wurde anhand von intensitätsabhängigen Messungen bestimmt. Die Übergänge zeichnen sich durch einen superlinearen Anstieg der Lumineszenzintensität mit zunehmender Anregungsleistung aus, wobei ihre Linienlage konstant bleibt [41]. Die Aufspaltung der



**Abbildung 1.7:** Die Abbildung zeigt die Photolumineszenzspektren von MOCVD gewachsenen epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten unterschiedlicher integraler Komposition. Mit DA1 und DA2 sind Donator-Akzeptor-Paarübergänge, mit FX das freie Exziton, mit BX das gebundene Exziton und mit DA2-LO ist die Phononreplik des DA2-Übergangs bezeichnet.

Lumineszenzbande in ein gebundenes und ein freies Exziton konnte an einigen Schichten besonders guter Kristallqualität beobachtet werden. Diese Aufspaltung wurde ebenfalls an einem Einkristall be-

obachtet, der zudem noch Lumineszenz des ersten angeregten Zustandes des freien Exzitons zeigte. Dadurch ließ sich nach dem Wasserstoff-Modell für das Exziton die Ionisierungsenergie des freien Exzitons zu  $(13 \pm 2) meV$  bestimmen. Das gebundene Exziton liegt  $4 meV$  unter dem freien Exziton. Der Charakter und die energetische Lage des Defekts, an dem das Exziton bindet, konnte anhand der Energielage des gebundenen Exzitons abgeschätzt werden. Bei dem Defekt, an dem das Exziton gebunden ist, handelt es sich um einen neutralen Akzeptor, der etwa  $60 meV$  oberhalb der Valenzbandkante liegt.

Mit der Kenntnis der Ionisationsenergie des Exzitons konnte die energetische Lage der Übergänge nun unabhängig von dem Grad der Verspannung bestimmt werden, sofern die  $CuGaSe_2$ -Schicht exzitonische Lumineszenz zeigte.

Die schmalen Lumineszenzbanden bei  $1,66 eV$  und  $1,62 eV$ , welche die Cu-reichen Spektren dominieren, sind DA-Übergänge. Der DA-Übergang bei  $1,66 eV$  wird im Folgenden als DA1-Übergang bezeichnet und der bei  $1,62 eV$  mit DA2-Übergang. Der DA-Charakter beider Übergänge konnte anhand der Blauverschiebung der Linie und der sublinearen Intensitätssteigerung bei zunehmender Anregungsleistung bestimmt werden [42].

Die Energielage der beteiligten Defekte wurde durch temperaturabhängige Messungen identifiziert. Bei zunehmender Temperatur wird die flachere Störstelle der beiden am Übergang beteiligten Defekte schneller entvölkert als die tiefere, so daß ein Wechsel des Übergangscharakters von einem DA-Übergang zu einem Band-Störstellen-Übergang (FB-Übergang von "free to bound") stattfindet. Daß es sich bei höherer Temperatur jeweils um einen FB-Übergang handelt, wurde wiederum anhand der leistungsabhängigen Messungen verifiziert. Der FB-Übergang verändert bei Änderung der Anregungsleistung nicht seine energetische Position.

Aus der Energielage der FB-Übergänge ergibt sich direkt die energetische Tiefe der beteiligten Störstelle. Das Energieniveau der am FB-Übergang beteiligten Störstelle, der aus dem DA1-Übergang hervorgeht, liegt  $(60 \pm 10) meV$  über dem Valenzbandmaximum. Das Energieniveau der mit dem FB-Übergang verbundenen Störstelle, der aus dem DA2-Übergang hervorgeht, liegt  $(100 \pm 10) meV$  über dem Valenzbandmaximum.

Daß es sich bei beiden Störstellen um Akzeptoren handeln muß, wurde aus der  $p$ -Leitung des  $CuGaSe_2$  und aus Lumineszenz-Untersuchungen an stöchiometrischen Einkristallen geschlossen. Diese zeigten nur einen FB-Übergang, der  $50 meV$  unterhalb des freien Exzitons lag. Daher muß die beteiligte Störstelle ein Akzeptor sein. Da an der gleichen energetischen Position im Lumineszenzspektrum des epitaktischen  $CuGaSe_2$  ein FB-Übergang beobachtet wurde, muß es sich um den gleichen Defekt handeln.

Damit ist noch nicht eindeutig, ob der Defekt des FB-Übergangs, der aus dem DA2-Übergang hervorgeht auch ein Akzeptor ist. Aus der Beobachtung aber, daß der Wechsel vom DA- zum FB-Übergang bei beiden DA-Übergängen bei der gleichen Temperatur stattfindet, folgt, daß beide Übergänge von einem Donatorniveau ausgehen müssen. Damit muß die Störstelle des DA2-Übergangs mit einer Tiefe von  $100 meV$  ebenfalls ein Akzeptor sein.

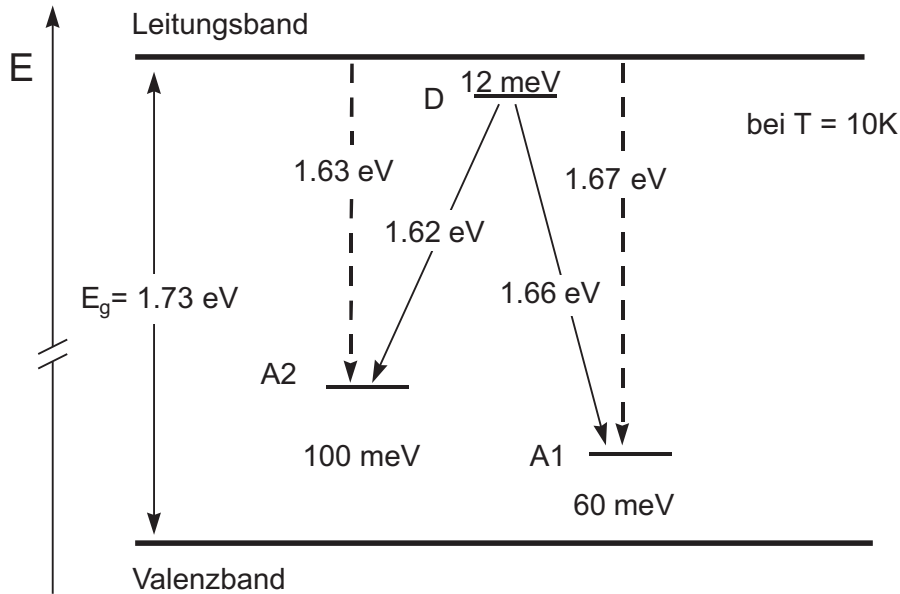
Die energetische Position des Donators von  $(12 \pm 5) meV$  unterhalb des Leitungsbandes wurde zum einen aus der Temperaturabhängigkeit des Löschens des Donators bestimmt und zum anderen aus

der Abschätzung des Coulombterms, der die potentielle Energie der Coulombwechselwirkung der geladenen Störstellen nach dem Übergang beschreibt.

Neben den bisher diskutierten Lumineszenzbanden tritt im Spektrum der Cu-reichen Proben noch eine Schulter bei  $1,60\text{eV}$  auf. Dabei handelt es sich um eine Phononreplik des DA2-Übergangs (in Abb. 1.7 DA2-LO). Dies ergibt sich zum einen daraus, daß sich bei intensitätsabhängigen Messungen die Lumineszenzintensität der Phononreplik im gleichen Maße ändert, wie die Intensität des DA2-Übergangs. Zum anderen kann darauf geschlossen werden, daß es sich um eine Phononreplik handeln muß, da die Differenz zwischen dem DA-Übergang und der Phononreplik der Phononenergie des longitudinalen optischen Phonons im  $\text{CuGaSe}_2$  von  $34\text{meV}$  entspricht [43].

Die Tatsache, daß die beiden DA-Übergänge einen energetischen Abstand voneinander haben, welcher in etwa der Energie des Phonons entspricht, ist einer der Gründe, warum die Identifikation der Übergänge im  $\text{CuGaSe}_2$  in der Literatur widersprüchlich sind [44, 45, 46, 47].

Damit ergibt sich folgendes Modell der Übergänge, siehe Abb. 1.8:



**Abbildung 1.8:** Schematisch dargestellt ist die energetische Position der Defekte in der Bandlücke von  $\text{CuGaSe}_2$  und die Übergänge, die von Bauknecht anhand von Photolumineszenzuntersuchungen ermittelt wurden [10, 39]. Drei Defekte, ein Donator und zwei Akzeptoren A1 und A2, reichen aus, um das Photolumineszenzverhalten von Cu-reich präpariertem  $\text{CuGaSe}_2$  vollständig zu erklären.

Beide DA-Übergänge haben einen gemeinsamen Donator mit einer Energie von  $12\text{meV}$  unter der Leitungsbandkante. Der Akzeptor des DA1-Übergangs liegt  $60\text{meV}$  über der Valenzbandkante, während der Akzeptor des DA2-Übergang  $100\text{meV}$  über der Valenzbandkante liegt. Bei höheren Temperaturen, etwa ab  $40\text{K}$ , beginnt der Donator zu löschen, so daß dann die beiden FB-Übergänge bei  $1,63\text{eV}$  und  $1,67\text{eV}$  das Spektrum dominieren.

Die Lumineszenz der Ga-reichen Proben zeichnet sich durch eine breite Lumineszenzbande asymmetrischer Form aus (siehe Abb. 1.7). Ihre höherenergetische Flanke fällt schnell ab, während ihre niederenergetische Flanke einen langsamer abklingenden Ausläufer zu niederen Energien zeigt. Die energetische Position ihres Maximums und die Breite der Lumineszenzbande ist von dem Ga-Überschuß im CuGaSe<sub>2</sub> abhängig. Sie wird erstens durch eine starke Blauverschiebung mit zunehmender Anregungsleistung charakterisiert. Zweitens zeigt sie eine starke Rotverschiebung mit zunehmender Temperatur[48]. Die DA-Übergänge verändern ihre Position mit zunehmender Temperatur nur wenig und zeigen dabei einer leichte Blauverschiebung. Beide Eigenschaften der Lumineszenz des Ga-reichen CuGaSe<sub>2</sub> erklären sich aus dem veränderten Bandverlauf, der durch den hohen Kompensationsgrad Ga-reicher Schichten entsteht. Bei einem kompensierten Halbleiter fallen bei tiefen Temperaturen die Elektronen des besetzten Donators in die Akzeptorzustände, so daß ein positiv geladener Donator und ein negativ geladener Akzeptor entstehen. Diese Ladung der Defekte führt bei hochkompensierten Halbleitern zu lokalen Potentialfluktuationen, da nicht genügend bewegliche Ladungsträger vorhanden sind, die die Ladung der Defekte abschirmen könnten. Das bedeutet, daß die Energiebänder im Ortsraum nicht mehr eben sind. Die optisch generierten Ladungsträger sammeln sich in den Tälern dieser fluktuierenden Energiebändern und rekombinieren über die Defekte der Donatoren bzw. Akzeptoren. Das bedeutet, daß die Lumineszenz zwar von DA-Übergängen herrührt, daß ihr Verhalten mit der Temperatur und mit der Anregungsleistung durch die Besetzung der Täler bestimmt wird. Die Rotverschiebung mit zunehmender Kompensation erklärt sich daraus, daß der räumliche Abstand dieser Fluktuationen in die Größenordnung der Ausdehnung der Wellenfunktion des an einen Donator gebundenen Elektrons gelangt und somit Übergänge kleinerer Energiedifferenz möglich werden.

### 1.1.6 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften von CuGaSe<sub>2</sub> wurden von Gerhard an MOCVD gewachsenen epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten untersucht [49, 50]. Cu-reich (Cu/Ga = 1 - 1,13) präparierte CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten zeigten bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von  $\sigma = 1(\Omega cm)^{-1}$ , während leicht Ga-reiche Schichten mit einem Cu/Ga-Verhältnis von 0,96 bereits nur noch eine Leitfähigkeit von  $\sigma = 1 \cdot 10^{-3}(\Omega cm)^{-1}$  aufwiesen. Dieser Abfall entsteht weniger durch die Verminderung der Beweglichkeit, die für Cu-reich präparierte Proben im Bereich von  $\mu = (300 \pm 200)cm/Vs$  und für die leicht Ga-reiche Probe bei  $\mu = 25cm/Vs$  liegt, als durch die Reduktion der Ladungsträgerkonzentration von  $p = 10^{16} - 10^{17}cm^{-3}$  für Cu-reich und auf  $p = 10^{14}cm^{-3}$  für Ga-reich präparierte CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten.

Aus der Anpassung der temperaturabhängigen Hall-Messungen mit einem Modell zweier Akzeptoren mit den Konzentrationen  $N_{A1}$ ,  $N_{A2}$  und einem Donator der Konzentration  $N_D$  konnte die Konzentration der elektronisch aktiven Defekte und der Kompensationsgrad  $K = N_D/(N_{A1} + N_{A2})$  bestimmt werden. Dabei zeigte sich, daß Proben, die Cu-reich präpariert worden waren und ein Photolumineszenzspektrum ähnlich dem obersten in Abb. 1.7 besaßen, einen Kompensationsgrad von  $K = 86\%$  aufwiesen, wobei beide Akzeptoren mit  $N_{A1} = N_{A2} = 4 \cdot 10^{16}cm^{-3}$  die gleiche Konzentration hatten. Proben, bei denen im Photolumineszenzspektrum beide DA-Übergänge etwa gleich stark ausgeprägt waren, hatten einen Kompensationsgrad von  $K = 96\%$  bei einer hohen Akzeptorkonzentration von  $N_{A2} = 3 \cdot 10^{16}cm^{-3}$  und  $N_{A1} = 1 \cdot 10^{17}cm^{-3}$ .

Aus der Anpassung an die temperaturabhängigen Hall-Messungen bestimmte Gerhard die effektive Zustandsdichte zu  $N_V = (4,6 \pm 0,1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [50]. Über

$$N_V = 2 \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.3)$$

bestimmt sich daraus die effektive Masse der Löcher zu  $m_p = 1,5(\pm 0,2)m_e$  in Einheiten der Ruhemasse des Elektrons. Über die Energiedifferenz zwischen dem ersten angeregten Zustand des freien Exzitons und dem Grundzustand kann anhand des Wasserstoffmodells für das freie Exziton

$$E_n = \frac{m_r q^4}{8h^2 \epsilon_0^2 \epsilon(\omega)^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.4)$$

die reduzierte Masse

$$m_r = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p} \quad (1.5)$$

berechnet werden. Hierbei ist  $q$  die Elementarladung,  $h$  das Plancksche Wirkungsquant,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\epsilon(\omega)$  die Dielektrizitätskonstante des  $\text{CuGaSe}_2$  und  $n$  die Hauptquantenzahl. Mit den Werten aus [10] und der von Gerhard bestimmten Löchermasse ergibt sich eine effektive Masse des Elektrons von  $m_n = (0,14 \pm 0,03)m_e$ . Dieser Wert wird auch von der Literatur angegeben [51]. Damit ergibt sich eine effektive Zustandsdichte der Elektronen von  $N_C = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Da die in dieser Arbeit vorgestellten Photolumineszenzuntersuchungen ausnahmslos bei  $10\text{K}$  durchgeführt worden sind, wird im Folgenden die Beweglichkeit der Elektronen über die Beweglichkeit der Löcher und das Verhältnis der effektiven Massen für diesen Temperaturbereich abgeschätzt.

Bei tiefen Temperaturen wird die Beweglichkeit durch Streuprozesse an geladenen Störstellen dominiert. Dies gilt vor allem für kompensierte Halbleiter. Bei  $\text{CuGaSe}_2$  ändert sich der Leitungsmechanismus bereits bei  $200\text{K}$ . Oberhalb von  $200\text{K}$  ist der Ladungsträgertransport durch Streuung an longitudinalen optischen Phononen bestimmt, während er unterhalb von  $200\text{K}$  durch die Streuung an geladenen Störstellen limitiert wird [49]. Bei noch tieferen Temperaturen ist von Störbandleitung auszugehen.

**Tabelle 1.2:** Zusammenstellung der elektrischen Eigenschaften von  $\text{CuGaSe}_2$

$m_p[m_0]$	$1,5 \pm 0,2$
$N_V [\text{cm}^{-3}]$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^{19}$
$m_n[m_0]$	$0,14 \pm 0,03$
$N_C [\text{cm}^{-3}]$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{18}$
$\mu_p [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	$300 \pm 200$
$\left(\frac{\mu_n}{\mu_p}\right) T < 200\text{K}$	$3,3 \pm 0,6$

Für den Streuprozesse an geladenen Störstellen gilt [52]:

$$\mu_p \sim m_p^{-1/2} \quad (1.6)$$



Die Beweglichkeit der Elektronen ergibt sich aus dem Verhältnis der effektiven Massen

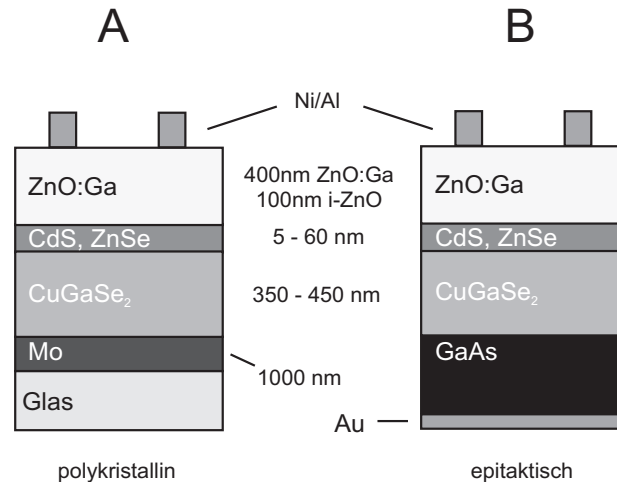
$$\left(\frac{\mu_n}{\mu_p}\right)_{T < 200K} = \left(\frac{m_p}{m_n}\right)^{1/2} = 3,3 \pm 0,6 \quad (1.7)$$

In Tab. 1.1.6 sind die elektrischen Daten von  $\text{CuGaSe}_2$  zusammengefasst.

## 1.2 Chalkopyrit-Heterosolarzellen

Chalkopyritsolarzellen basieren auf dem Konzept der Heterosolarzelle, bei dem der eine Halbleitertyp, hier der n-Typ, eine größere Bandlücke besitzt als der andere. Der n-Halbleiter ist für das Sonnenlicht weitgehend transparent und wird daher auch als Fenster der Solarzelle bezeichnet. Für Chalkopyritsolarzellen wird dotiertes ZnO ( $E_g = 3,2\text{eV}$  [53]) als n-Halbleiter verwendet. Die Absorption und Generation der Elektron-Loch-Paare findet im p-Halbleiter statt, weshalb von ihm auch als Absorber gesprochen wird. Chalkopyrit eignet sich in sofern für dieses Konzept, weil es eine direkte Bandlücke besitzt und es möglich ist, die Bandlücke durch isovalente Substitution geeigneter Elemente gezielt einzustellen und an das Sonnenspektrum anzupassen. Der große Absorptionskoeffizient des Chalkopyrits erlaubt es dabei, dünne Schichten mit einem hohen Grad von Verunreinigungen und intrinsischen Defekten zu verwenden.

Andererseits erhält man bei der Bildung der Heterostruktur eine Grenzfläche mit hoher Defektkonzentration und daher großer Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Die Beschaffenheit dieser Grenzfläche ist von besonderer Bedeutung für die Solarzelle, da die Rekombinationswahrscheinlichkeit in der Raumladungszone am Ort gleicher Konzentration von Majoritäts- und Minoritätsladungsträgerkonzentration ( $n = p$ ) am größten ist [54], also in der Nähe der Heterogrenzfläche.



**Abbildung 1.9:** Die Abbildung zeigt den Aufbau der beiden in dieser Arbeit untersuchten Solarzellenstrukturen. A bezieht sich auf die polykristallinen Solarzellen, während B den Aufbau der Solarzellen mit epitaktischen Absorber wiedergibt.

Da der ZnO/Chalkopyrit-Heteroübergang bisher zu keinen guten Solarzellen geführt hat, wird eine 10 – 80nm dicke Pufferschicht aus einem anderen kubischen Halbleiter mit Zinkblendestruktur zwischen dem ZnO und dem Chalkopyrit verwendet, um einen guten Heteroübergang zu erzeugen. Mit chemischer Badabscheidung deponiertes CdS ( $E_g = 2,4eV$ <sup>4</sup>) hat sich bisher als Pufferschicht bewährt [8, 7]. Untersucht werden aber auch Alternativen, wie ZnSe ( $E_g = 2,7eV$  [55]) [57, 58, 59] und ZnS [60]. Im Verhältnis zum CdS besitzen beide eine größere Bandlücke, was zum einen den Absorptionsverlust im Puffer verringert und zum anderen zu einem Bandverlauf an der Grenzfläche führt, die die Rekombinationswahrscheinlichkeit an der Grenzfläche verringert, siehe Abb.1.10 und anschließende Diskussion.

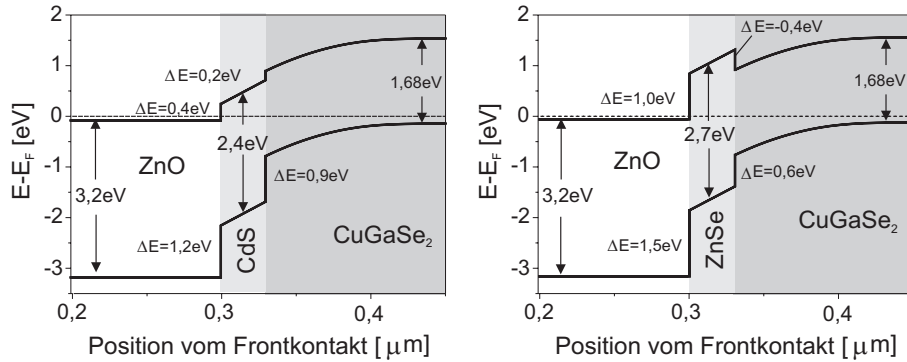
In Abb. 1.9 ist schematisch die Schichtstruktur der in dieser Arbeit untersuchten polykristallinen (A) und epitaktischen (B) Solarzellen dargestellt. Als Substrat für die polykristallinen Solarzellen wurde Molybdän beschichtetes Glas verwendet, welches zwischen der Molybdänschicht und dem Glas noch mit einer 30nm dicken Chromschicht versehen war. Die Chromschicht dient als Diffusionsbarriere gegen Verunreinigungen aus dem Glas. Die Solarzellen mit dem epitaktischen Absorber sind auf GaAs gewachsen, welches für den ohmschen Kontakt am Ende der Prozessierung auf der Rückseite mit einer Goldschicht bedampft wurde. Auf den Substraten wurde CuGaSe<sub>2</sub> mit MOCVD gewachsen (siehe Kap. 2.1).

Die Pufferschicht bestand aus CdS oder ZnSe, und der n-Halbleiter bestand aus einer 100nm dicken intrinsischen und 400nm dicken Ga-dotierten ZnO-Schicht. Das intrinsische ZnO hat eine Ladungsträgerkonzentration von  $n = 5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$ , die des Ga-dotierten beträgt  $n = 10^{20} cm^{-3}$  [53]. Der Frontkontakt bestand aus einem Ni/Al Gitter. Die Details zur Prozessierung der Solarzellen sind in Kap. 2 zu finden.

Die Bandstruktur der ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle ist im linken Teil der Abb. 1.10 dargestellt. Im rechten Teil ist die Bandstruktur unter Verwendung von ZnSe als Puffer abgebildet. Beide Banddiagramme sind mit dem Simulationsprogramm SCAPS [61] berechnet worden. Die dafür verwendeten Daten sind in Tabelle 1.3 aufgelistet. Die Banddiskontinuität zwischen CdS und CuGaSe<sub>2</sub> wurde [62] und die zwischen ZnSe und CuGaSe<sub>2</sub> wurde [63] entnommen. Die Banddiskontinuität zwischen ZnO und CdS wurde von Ruckh et al. bestimmt [64]. Mit Hilfe der Transitivitätsregel wurde daraus die Banddiskontinuität zwischen ZnO und ZnSe ermittelt. Die Zahlenwerte sind in der Abbildung mitaufgeführt.

An der Bandstruktur wird deutlich, daß sowohl die größere Elektronenaffinität ZnO gegenüber dem CdS als auch die größere Elektronenaffinität des CdS gegenüber dem CuGaSe<sub>2</sub> jeweils eine Banddiskontinuität erzeugt, die zu einem Verlust der maximal erreichbaren Leerlaufspannung führt. Dagegen bildet das ZnSe mit dem CuGaSe<sub>2</sub> eine Banddiskontinuität, die unter Beleuchtung gegenüber dem CdS zu einer Erhöhung der maximal möglichen Aufspaltung der Quasiferminiveaus führt. Andererseits stellt das ZnSe eine Barriere für die Elektronen dar, die den Photostrom der Solarzelle ausmachen. Für  $\Delta E < 0,4eV$  wird der Photostrom nicht durch die Barriere verringert [65]. Aufgrund von Interdiffusion der Elemente des Absorbers und der Pufferschicht ist davon auszugehen, daß der reale Verlauf der Bänder von dem hier dargestellten abweicht [31]. Der berechnete Bandverlauf erlaubt es aber, prinzipielle Eigenschaften des Ladungsträgertransportes zu verstehen. So zeigt sich bei

<sup>4</sup>Die Bandlücke von CdS Einkristallen beträgt 2,55eV bei 300K [55]. Absorptionmessungen an CBD abgeschiedenen CdS-Dünnschichten zeigen jedoch eine Bandlücke von 2,4eV - 2,45eV [56]



**Abbildung 1.10:** Die Abbildungen zeigen die Banddiagramme der ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostruktur (A) bzw. der ZnO/ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostruktur (B). Die für die Berechnung verwendeten Daten sind in Tabelle 1.3 im Anhang aufgelistet. Neben den Werten für die Energien der Bandlücken sind die Banddiskontinuitäten mit in der Abbildung eingezeichnet. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm SCAPS von Nimegeers et al. [61].

der CdS/CuInSe<sub>2</sub>-Heterostruktur, daß das Leitungsband vom CuInSe<sub>2</sub> in der Nähe der Grenzfläche dichter am Fermineau liegt, als das Valenzband. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer Typinversion des CuInSe<sub>2</sub> an der Grenzfläche.

**Tabelle 1.3:** Zusammenstellung der für die Berechnung der Banddiagramme (Abb. 1.10) verwendeten Daten. Die Werte für die Elektronenaffinitäten  $\chi_e$  sind aus den Messungen der Banddiskontinuitäten bestimmt. Quellen:  $\Delta E_V(\text{ZnO/CdS})$  [64],  $\Delta E_V(\text{CdS/CuGaSe}_2)$  [62],  $\Delta E_V(\text{ZnSe/CuGaSe}_2)$  [63].

	Halbleiter			
	ZnO:Ga	CdS	ZnSe	CuGaSe <sub>2</sub>
$E_g$ [eV]	3,2 [53]	2,4 [56]	2,7 [66]	1,68 [35]
$\chi_e$ [eV]	4,5	4,2	3,6	4,0
$N_D$ [cm <sup>-3</sup> ]	10 <sup>20</sup> [53]	10 <sup>15</sup>	10 <sup>15</sup>	-
$N_A$ [cm <sup>-3</sup> ]	-	-	-	5 · 10 <sup>16</sup> [49]

Die Ausbildung dieser Typinversion ist für die Effizienz der Solarzelle entscheidend. Denn herrscht keine Typinversion vor, so liegt der Ort an dem  $p = n$  gilt in der Nähe oder sogar direkt an dem Ort der Grenzfläche. Dort existiert eine hohe Defektdichte. Die Rekombinationsrate über Störstellen wird für  $p = n$  maximal [67]. Wenn sich der Ort  $n = p$  in der Nähe der Grenzfläche des Heteroübergangs befindet, treffen maximale Rekombinationswahrscheinlichkeit und hohe Störstellendichte zusammen. Durch die Inversion der Oberfläche des Absorbers wird dieser Ort des elektronischen  $pn$ -Übergangs von der Grenzfläche in die Raumladungszone verschoben, was die Verluste durch Rekombination verringert.

Anhand der Abb. 1.10 ist zu erkennen, daß eine Typinversion des CuGaSe<sub>2</sub> weder für den CdS- noch für den ZnSe-Heteroübergang entsteht. Tatsächlich ist der Rekombinationsmechanismus in So-

larzellen mit CdS-Puffer und Cu-reich präpariertem CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber durch Rekombination an der Grenzflächen dominiert [68]. Solarzellen mit CdS-Puffer und leicht Ga-reichem Absorber sind jedoch durch Rekombination in der Raumladungszone dominiert [68]. Offenbar weicht der tatsächliche Bandverlauf von dem in Abb. 1.10 dargestellten ab. Als mögliche Erklärungen für die Abweichung wird diskutiert, daß sich an der Grenzfläche positiv geladene Störstellen befinden, so daß sich aufgrund dessen eine Typinversion an der Grenzfläche ausbildet [69, 70]. Weiter ist denkbar, daß an der Grenzfläche eine so hohe Defektkonzentration vorliegt, daß das Fermi-niveau an der Grenzfläche fest gehalten wird (fermivlevel pinning).

Aufgrund der hohen Dotierung des ZnO mit  $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , breitet sich die Raumladungszone fast ausschließlich im weit weniger stark dotierten CuGaSe<sub>2</sub> mit  $p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  aus. Bei defektreichen Solarzellen trägt aufgrund der geringeren Diffusionslänge die feldunterstützte Sammlung aus der Raumladungszone wesentlich zum Kurzschlußstrom bei. Die Ausdehnung der Raumladungszone in den Absorber ist daher für die Chalkopyrit-Solarzelle von Bedeutung.

In diesem Zusammenhang läßt sich auch erklären, warum Solarzellen mit Ga-reichen CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern höhere Leerlaufspannungen erreichen. Denn durch die verstärkte Kompensation reduziert sich die Ladungsträgerkonzentration im CuGaSe<sub>2</sub>. Dadurch vergrößert sich die Raumladungszone und damit die Sammlung. Bei der Leerlaufspannung fließt zwar kein Photostrom, aber die vermehrte Sammlung aus der vergrößerten Raumladungszone sättigt den Rekombinationsstrom, der andernfalls zu einer Verringerung der Leerlaufspannung führt.

## 1.3 Charakterisierung

### 1.3.1 Strom-Spannungscharakteristik

Ein wesentliches Charakteristikum einer Solarzelle ist ihr Strom-Spannungs-Verhalten, die Kennlinie. Die Kennlinie ohne Beleuchtung (Dunkelkennlinie) charakterisiert das Sperrverhalten der Diode und gibt Auskunft über den Mechanismus des Stromtransports. Aus der Hellkennlinie können die photovoltaischen Eigenschaften bestimmt werden.

#### Diodenstrom

Der Stromfluß einer Diode setzt sich zusammen aus dem thermisch aktivierten Diffusionsstrom über die Potentialstufe des  $pn$ -Übergangs und dem Driftstrom der Ladungsträger, die im Feld des  $pn$ -Übergangs beschleunigt werden. Bei  $V = 0V$  sind beide Ströme gleich groß und entgegengesetzt. Durch das Anlegen einer positiven Spannung wird die Potentialstufe verringert, und der Diffusionsstrom dominiert die Kennlinie mit seinem exponentiellen Verhalten. In Sperrichtung wird die Potentialstufe erhöht, und der spannungsunabhängige Driftstrom aus der Raumladungszone dominiert die Kennlinie.

Die Spannungsabhängigkeit der Stromdichte einer Diode im Dunkeln wird nach [71] durch

$$j(V) = j_0 \left( \exp \left( \frac{qV}{kT} \right) - 1 \right) \quad (1.8)$$

mit der Boltzmannkonstante  $k$ , der Temperatur  $T$ , der Elementarladung  $q$  und der angelegten Spannung  $V$  gegeben. Den Vorfaktor  $j_0$  nennt man Sperrsättigungsstromdichte. Er setzt sich zusammen aus den Minoritätsladungsträgern, die jeweils aus dem  $n$ - bzw.  $p$ -Bahngebiet in die Raumladungszone diffundieren:

$$j_0 = q \left( \frac{n_{p0} L_n}{\tau_n} + \frac{p_{n0} L_p}{\tau_p} \right) \quad (1.9)$$

Hierbei ist  $\tau_n$  und  $\tau_p$  jeweils die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger,  $n_{p0}$ ,  $p_{n0}$  sind die Minoritätsladungsträgerkonzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht, und  $L_n$  und  $L_p$  sind jeweils die Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger.

Der Dunkelstrom ist von der Dotierung abhängig; je höher die Halbleiter dotiert sind, desto geringer sind die Minoritätsladungsträgerkonzentrationen. Damit reduziert sich der Sperrsättigungsstrom.

Die Gl. 1.8 wird hergeleitet unter der Annahme, daß die Rekombination, die den Löcherstrom in einen Elektronenstrom überführt, ausschließlich über strahlende Rekombination stattfindet. Berücksichtigt man jedoch auch Rekombination über Störstellen mit einem Energieniveau in der Bandlücke, so ändert sich Gl. 1.8 zu

$$j(V) = j_0 \left( \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right) \quad (1.10)$$

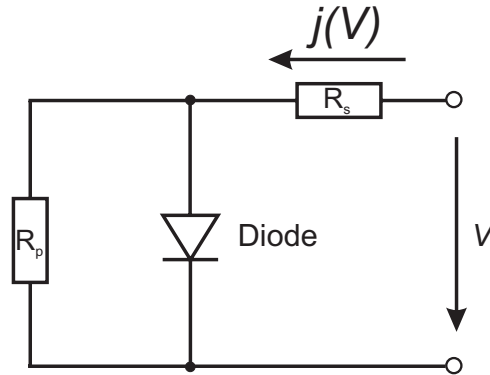
$n$  im Nenner des Exponenten der Gl. 1.10 bezeichnet man als Diodenqualitätsfaktor. Er ist abhängig von der Rekombination. Für Dioden, bei denen die Rekombination ausschließlich über Störstellen mit einem Energieniveau in der Mitte der Bandlücke stattfindet, ist  $n = 2$ . Sind die Energieniveaus in der Bandlücke verteilt, so ist  $1 < n < 2$ , je nach der energetischen Verteilung der Störstellen [72]. Für Rekombinationsprozesse in der Raumladungszone, an denen Tunnelprozesse beteiligt sind, kann  $n$  Werte größer 2 annehmen.

In einem realen Bauteil tritt neben der Strom-Spannungs-Charakteristik des  $pn$ -Übergangs auch ein Serienwiderstand  $R_s$  auf. Dies ist bedingt durch ohmsche Verluste an den Korngrenzen, im Bahngebiet und an den Metall-Halbleiter-Kontakten, der der Diodenkennlinie ein ohmsches Verhalten überlagert. Dieser macht sich vor allem bei hohen Spannungen bemerkbar. Abweichendes Verhalten vom idealen  $pn$ -Übergang im Sperrbereich wird durch einen Parallelwiderstand  $R_p$  beschrieben, der den Stromfluß z.B. durch prozessbedingte "Löcher" in einem der beiden Halbleiter, oder eine gestörte Ausbildung des  $pn$ -Übergangs entlang von Korngrenzen wiedergibt.

In Abb. 1.11 ist das Ersatzschaltbild der realen Solarzelle dargestellt. Die Kennlinie der Gl. 1.8 wird durch  $R_s$  und  $R_p$  zu:

$$j(V) = j_0 \left( \exp \left( \frac{qV - R_s j}{nkT} \right) - 1 \right) + \frac{V - R_s j}{R_p} \quad (1.11)$$

Durch Anpassen dieser Kurve an die Meßdaten können die Diodenparameter,  $j_0$ ,  $n$ ,  $R_s$  und  $R_p$  gewonnen werden. Der Einfluß dieser Parameter auf die photovoltaischen Eigenschaften wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

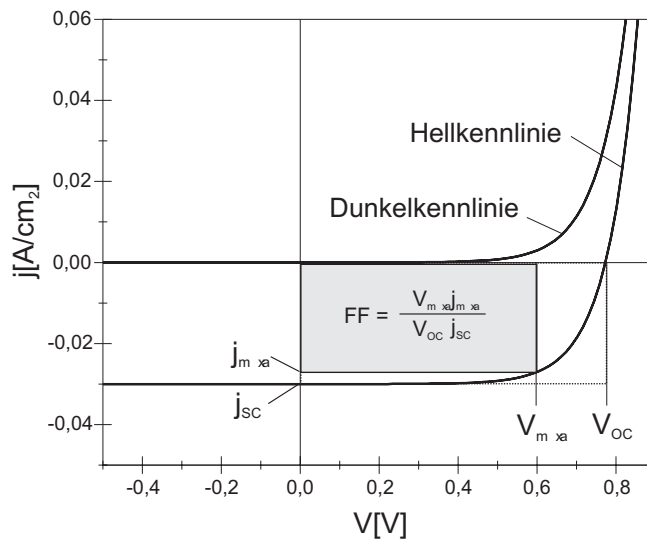


**Abbildung 1.11:** Die Abbildung zeigt das Ersatzschaltbild für eine reale Diode.  $R_s$  bezeichnet den Serienwiderstand,  $R_p$  den Parallelwiderstand.

### Photostrom

Die Hellkennlinie einer idealen Solarzelle nur mit strahlender Rekombination im Bahngebiet ergibt sich aus der Dunkelkennlinie durch Addition der konstanten Kurzschlußstromdichte  $j_{ph}$ . Sie ist, wie die Sperrsättigungsstromdichte, der Diodenstromdichte entgegengerichtet. Die Hellkennlinie für eine ideale Solarzelle lautet damit:

$$j(V) = j_0 \left( \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right) - j_{ph} \quad (1.12)$$



**Abbildung 1.12:** Die Abbildung zeigt Hell- und Dunkelkennlinie berechnet nach Gl. 1.10 bzw. 1.12 bei Raumtemperatur, mit einem Dioden Faktor von  $n = 3$ , einem Sperrsättigungsstrom von  $j_{sc} = 1 \cdot 10^{-6} A/cm^{-2}$  und einem Photostrom von  $j_{ph} = 30 mA/cm^{-2}$ .

Aus der Hellkennlinie ergeben sich die photovoltaischen Charakteristika wie Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , Photostromdichte  $j_{sc}$ , Füllfaktor  $FF$  und Wirkungsgrad  $\eta$  einer Solarzelle. Die Leerlaufspannung

ist die Spannung, die sich unter Beleuchtung einstellt, wenn der Stromkreis unterbrochen ist. Sie ist durch den Schnittpunkt der Hellkennlinie mit der  $V$ -Achse gegeben, siehe Abb. 1.12. Sie ergibt sich aus Gl. 1.12 mit  $j(V) = 0$  zu:

$$V_{oc} = kT \ln \left( \frac{j_{Ph}}{j_0} + 1 \right) \quad (1.13)$$

Je größer also der Sperrsättigungsstrom, desto geringer ist die Leerlaufspannung der Solarzelle.

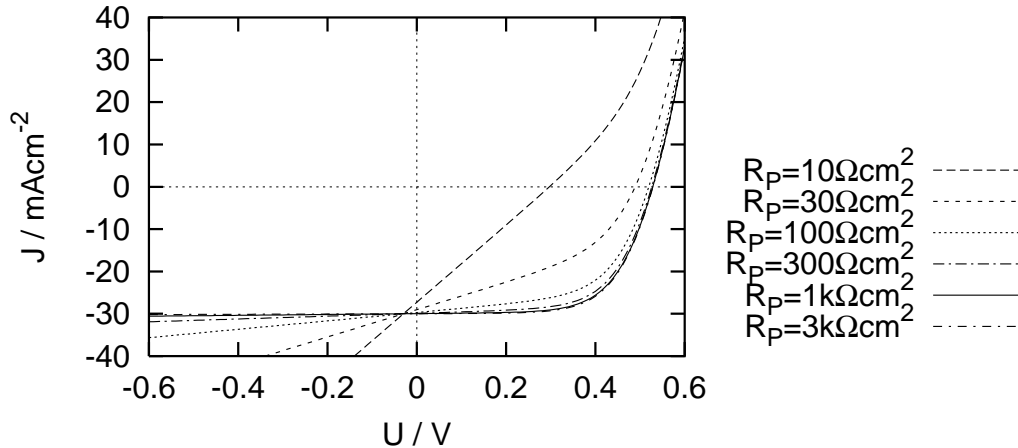
Die Kurzschlußstromdichte ist die Stromdichte, die sich einstellt, wenn über der beleuchteten Diode keine Spannung abfällt, also der Schnittpunkt der Kennlinie mit der  $J$ -Achse. Der Füllfaktor ist definiert aus dem Verhältnis des Produkts von Strom und Spannung, bei dem die Solarzelle die maximale Leistung abgibt und des Produkts von Leerlaufspannung und Photostrom

$$FF = \frac{V_{max} j_{max}}{V_{oc} j_{sc}}. \quad (1.14)$$

In der realen Solarzelle müssen ebenfalls Serien- und Parallelwiderstand für die Berechnung der Kennlinie berücksichtigt werden. Aus Gl. 1.11 ergibt sich die Hellkennlinie zu

$$j(V) = j_0 \left( \exp \left( \frac{qV - R_s j}{nkT} \right) - 1 \right) + \frac{V - R_s j}{R_p} - j_L \quad (1.15)$$

$j_L$  ist wegen des Serienwiderstandes etwas niedriger als  $j_{Ph}$ . In erster Näherung kann er durch  $j_L = j_{Ph} \left( 1 - \frac{R_s}{R_p} \right)$  beschrieben werden.



**Abbildung 1.13:** Die Abbildung zeigt den Einfluß des Parallelwiderstandes auf die Hellkennlinie der Solarzelle. Die Kennlinien wurden von Tober nach Gl. 1.15 berechnet [73]. Mit abnehmendem Parallelwiderstand verringert sich vor allem der Füllfaktor. Erst bei sehr niedrigen Parallelwiderständen von  $R_p < 30 \Omega cm^2$  wird die Leerlaufspannung reduziert.

Der Füllfaktor wird, wie in Abb. 1.13 dargestellt, durch einen geringen Parallelwiderstand reduziert. Die Abbildung zeigt nach Gl. 1.15 berechnete Kennlinien mit verschiedenen Parallelwiderständen

$R_p$ . Die anderen Parameter haben die Werte:  $j_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ ,  $n = 2$ ,  $R_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$ ,  $j_{Ph} = 30 \text{ mA/cm}^2$  [73]. Neben der Reduktion des Füllfaktors vermindert ein geringer Parallelwiderstand auch die Leerlaufspannung. Der Serienwiderstand hat keinen Einfluß auf die Leerlaufspannung, reduziert aber mit steigendem Wert ebenfalls den Füllfaktor mit.

Der Füllfaktor kann auch durch andere Effekte in einer realen Solarzelle wie etwa einer Spannungsabhängigkeit des Photostroms vermindert werden. Diese kann z.B. auftreten, wenn sich mit der Spannung die Rekombinationsprozesse ändern[74].

Aus den drei Größen  $V_{oc}$ ,  $j_{sc}$  und  $FF$  berechnet sich der Wirkungsgrad einer Solarzelle durch

$$\eta = \frac{V_{oc} j_{sc} FF}{P_{Ph}} \quad (1.16)$$

wobei  $P_{Ph}$  die eingestrahelte Leistung ist.

Um die Wirkungsgrade der Solarzellen vergleichen zu können, wurde sich darauf geeinigt, sie unter dem AM1,5 Sonnenspektrum mit einer Leistung von  $100 \text{ mW}$  zu bestimmen. AM1,5 bezeichnet hier das Sonnenspektrum, welches auf der Erde bei einem Einfallswinkel des Sonnenlichts von  $\vartheta = 48^\circ$  entsteht. AM steht für "air mass" und beschreibt das Absorptionsverhalten der Atmosphäre; der Wert 1,5 ergibt sich aus dem Einfallswinkel durch  $1/\cos(48^\circ) = 1,5$ . Der Winkel von  $48^\circ$  entspricht dem mittleren Sonnenstand für Europa und Nordamerika.

### 1.3.2 Quantenausbeute

Die spektrale Quantenausbeute einer Solarzelle ist definiert als die Anzahl der Ladungsträger des Kurzschlußstroms  $I_{Ph}$  pro Anzahl der eingestrahelten Photonen  $\Phi_{Ph}$ :

$$Q(\lambda) = \frac{\frac{1}{q} I_{Ph}(\lambda)}{\Phi_{Ph}} \quad (1.17)$$

Aufgrund des Aufbaus der Chalkopyrit-Solarzellen (vgl. Abschnitt 1.2) und zur Vereinfachung der Auswertung der Quantenausbeute werden folgende Annahmen gemacht:

1. Die Generation von Ladungsträgern im Fenster und in der Pufferschicht wird vernachlässigt. Aufgrund der Zellstruktur tragen die dort generierten Ladungsträger nicht zum Photostrom bei (vgl. Abschnitt 1.2).
2. Der Absorber wird in Raumladungszone  $w$  und Bahngebiet  $B$  unterteilt. Aufgrund der feldunterstützten Sammlung wird davon ausgegangen, daß alle in der Raumladungszone generierten Ladungsträgerpaare zum Photostrom beitragen, d.h. Rekombination in der Raumladungszone und Rekombination an der Grenzfläche des Heteroübergangs werden vernachlässigt.
3. Der Einfluß der freien Ladungsträger auf die Raumladungszone wird vernachlässigt, d.h. es wird von Niedriginjektion ausgegangen ( $\Delta n + n_0 \approx \Delta n \ll p_0$ ,  $n_0$  und  $p_0$  sind die Ladungsträgerkonzentrationen der Elektronen bzw. der Löcher im Dunkeln,  $\Delta n$  ist die Konzentration der photogenerierten Ladungsträger) Dies ist unter den Meßbedingungen der Quantenausbeute gegeben.



4. Der Teil der photogenerierten Ladungsträger aus dem Bahngebiet, der durch Diffusion die Raumladungszone erreicht, trägt ebenfalls vollständig zum Photostrom bei. Die Rekombination der Minoritätsladungsträger wird dabei durch die Diffusionslänge ausgedrückt.
5. Die Rekombination am Rückkontakt wird berücksichtigt, indem die Rekombinationsgeschwindigkeit  $S$  am Rückkontakt als unendlich angenommen wird.

Der Einfluß des Fensters beschränkt sich damit auf Reflexions- und Absorptionsverluste  $\Gamma$ , die die Intensität des in den Absorber eindringenden Lichts ( $\Phi_{Ph} \cdot \Gamma$ ) reduziert. Mit der Reflexion  $r$  und der Absorption im Fenster der Dicke  $d_f$  und im Puffer der Dicke  $d_p$  werden die Verluste durch

$$\Gamma(\lambda) = (1 - r) \exp(-\alpha_f(\lambda)d_f) \exp(-\alpha_p(\lambda)d_p) \quad (1.18)$$

beschrieben.  $\alpha_f$  und  $\alpha_p$  sind die Absorptionskoeffizienten von Fenster und von Puffer.

Die Generation der Ladungsträger als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  und des Ortes  $x$  im Absorber wird durch

$$G(\lambda) = \Phi_{Ph} \Gamma(\lambda) \alpha(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) x) \quad (1.19)$$

beschrieben, wobei  $\alpha$  den Absorptionskoeffizienten des Absorbers bezeichnet.

Entsprechend dem Absorptionskoeffizienten ist die Eindringtiefe des eingestrahlt Lichts von der Wellenlänge abhängig. Blaues Licht wird überwiegend in der Raumladungszone absorbiert, während rotes Licht weit in den Absorber eindringt und die dort erzeugten Ladungsträger erst zur Raumladungszone diffundieren müssen. Je langwelliger das einfallende Licht, desto weiter von der Raumladungszone entfernt werden die Ladungsträger generiert. Damit wird der Weg, den sie durch Diffusion zurücklegen müssen, größer und die Wahrscheinlichkeit geringer, daß sie die Raumladungszone erreichen. Dies erklärt zusammen mit der Abnahme des Absorptionskoeffizienten den abfallenden Verlauf des Spektrums der Quantenausbeute zu längeren Wellenlängen.

Aus der Generation und unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Annahmen läßt sich der theoretische Verlauf der Quantenausbeute für den niederenergetischen Bereich des Spektrums der Quantenausbeute berechnen. Im Anhang ist die Herleitung der spektralen Quantenausbeute unter Berücksichtigung der Rekombination am Rückkontakt beschrieben, vgl. auch [75]. Als Ergebnis erhält man folgende Formel:

$$Q(\lambda) = K \left[ 1 - \exp(-\alpha w) \left( 1 + \frac{\alpha^2 L_D^2}{1 - \alpha^2 L_D^2} - \frac{\alpha L_D}{1 - \alpha^2 L_D^2} \frac{\cosh\left(\frac{B}{L_D}\right) - \exp(-\alpha B)}{\sinh\left(\frac{B}{L_D}\right)} \right) \right] \quad (1.20)$$

Der Vorfaktor  $K$  beschreibt zum einen die Verluste  $\Gamma$ , die durch das Fenster verursacht werden und zum anderen Verluste, die durch die Rekombination in der Raumladungszone sowie Rekombination an der Grenzfläche zum Puffer entstehen.  $d$  ist die Dicke des Absorbers,  $w$  die Raumladungszonenweite,  $B = d - w$  ist die Ausdehnung des Bahngebietes,  $L_D$  bezeichnet die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger.

Für den Fall, daß  $L_D \ll d$  ist, hat die Rekombination am Rückkontakt keinen Einfluß mehr auf die Quantenausbeute, d.h.  $B \rightarrow \infty$ . Damit vereinfacht sich Gl. 1.20 zu:

$$Q(\lambda) = K \left( 1 - \frac{\exp(-\alpha w)}{1 + \alpha L_D} \right) \quad (1.21)$$

Betrachtet man den Nenner des Ausdrucks als eine Näherung der Taylorentwicklung der Exponentialfunktion, vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$Q(\lambda) = K(1 - \exp(-\alpha L_{eff})) \quad (1.22)$$

mit  $L_{eff} = w + L_D$  [75]. Für die in dieser Arbeit untersuchten Absorber gilt jedoch teilweise  $L_D \geq d$ , siehe Kap. 6.2.

Prinzipiell kann nun durch die Anpassung des theoretischen Verlaufs nach Gl. 1.20 der Kurve an die Meßdaten die Raumladungszonenweite, die Diffusionslänge und die Dicke des Absorbers bestimmt werden. Da aber diese verschiedenen Parameter einen ähnlichen Einfluß auf den Verlauf der Kurve haben ist diese Anpassung nicht eindeutig. Für eine verlässliche Bestimmung der Diffusionslänge oder der Raumladungszonenweite müssen daher die anderen Parameter auf anderem Wege experimentell bestimmt werden. Die Dicke des Absorbers läßt sich anhand von Querschnittsaufnahmen im Rasterelektronenmikroskop (REM) bestimmen; die Raumladungszonenweite läßt sich durch spannungsabhängige Kapazitäts-Messungen (C-V-Messungen) ermitteln, bzw. durch spannungsabhängige Quantenausbeutemessungen. Durch die angelegte Spannung ändert sich nur die Raumladungszonenweite, nicht aber die Diffusionslänge. Durch die Bestimmung der effektiven Sammlungslänge als Funktion der Spannung, kann die Raumladungszonenweite aus der effektiven Sammlungslänge extrahiert werden [76].

### 1.3.3 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Zur Bestimmung der Komposition wurde energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX, Energy Dispers X-Ray Spectroscopy) verwendet. Da die  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten auf GaAs gewachsen wurden, wurden die Messungen mit einer Anregungsenergie der Elektronen von  $5\text{keV}$  durchgeführt. Die Eindringtiefe der Elektronen liegt damit unter der Schichtdicke des aufgewachsenen  $\text{CuGaSe}_2$ , so daß das Ga aus dem Substrat die Messung nicht verfälscht. Die Detektion wurde mit Hilfe eines stöchiometrischen Einkristalls geeicht.

Nach der Eichung können Elementzusammensetzungen mit einer Abweichung von einem Atomprozent bestimmt werden. Diese Genauigkeit kann jedoch nur erreicht werden, wenn die Eichung vor jeder Messung vorgenommen wird. Anhand der Messungen in Abb. 1.5 ist zu erkennen, daß die Abweichung zwischen vergleichenden Messungen auf einer Probe noch unter einem Atomprozent liegt.