

Kapitel 6

Polykristalline CuGaSe_2 - Solarzellen

Neben der Präparation von epitaktischen CuGaSe_2 -Schichten auf GaAs wurde im Rahmen dieser Arbeit die Abscheidung von polykristallinem CuGaSe_2 auf Molybdän beschichteten Glassubstraten für die Solarzellenanwendung optimiert. Erstmals wurden mit MOCVD gewachsene polykristalline CuGaSe_2 -Solarzellen hergestellt und charakterisiert.

6.1 Modifikation der Absorberdeposition

6.1.1 Reduktion der Wachstumstemperatur

Im Kap. 2.1 wurde das Wachstum von CuGaSe_2 auf GaAs vorgestellt. Für die Präparation von polykristallinen Solarzellen wurde CuGaSe_2 auf Molybdän beschichtetem Glas abgeschieden, wobei zunächst die gleichen Prozeßparameter gewählt wurden wie für das Wachstum auf GaAs. Um die Reproduzierbarkeit der Schichten zu verbessern, wurde vor der Beschichtung des Glases mit Molybdän eine 30nm dicke Chrom-Schicht aufgedampft. Das Chrom dient als Diffusionsbarriere gegen die Eindiffusion von Verunreinigungen aus dem Glassubstrat in die CuGaSe_2 -Schicht.

Jedoch zeigte sich, daß alle Solarzellen mit CuGaSe_2 -Absorbern, die unter Standardbedingungen mittels MOCVD gewachsenen wurden, kurzgeschlossen waren. Vermutet wurde, daß die unvollständige Bedeckung des Substrats die Ursache dafür war. Bei Verringerung der Wachstumstemperatur wird die Diffusion der Elemente bzw. der metallorganischen Verbindungen auf der Substratoberfläche reduziert und die Anzahl der Wachstumskeime erhöht sich.

Daher wurde die Wachstumstemperatur verringert. Sie wurde in drei Schritten von 570°C über 550°C , 500°C auf 450°C , reduziert. Die anderen Prozeßparameter wie z.B. der I/III-Partialdruck im Reaktor, wurden nicht verändert. Die Schichten wurden unter Cu-Überschuß präpariert. Die Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials wurde mit EDX bestimmt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnte keine signifikante Abweichung der integralen Zusammensetzung mit verminderter Depositionstemperatur festgestellt werden, siehe Tab.1.1.1.

Tabelle 6.1: Mit EDX bestimmte Cu/Ga-Verhältnisse polykristalliner CuGaSe_2 -Schichten bei verschiedenen Wachstumstemperaturen

Depositions-temperatur	570°C	550°C	500°C	450°C
Cu/Ga	1,29±0,08	1,32±0,08	1,20±0,08	1,24±0,08

Um zu untersuchen, welche Verbindungen bei den verschiedenen Wachstumstemperaturen abgeschieden werden, wurden XRD-Messungen an den Proben durchgeführt. Abb. 1.1 zeigt die Diffraktogramme dieser Proben. Um die Spektren besser vergleichen zu können, sind sie mit einer unterschiedlichen additiven Konstante versehen.

Bei den Reflexen, die vom CuGaSe_2 herrühren (JCPDS: 35-1100), dominiert der (112)-Reflex bei $2\theta = 27,6^\circ$. Das bedeutet, daß wie bei anderen Präparationsverfahren, wie dem elementaren Aufdampfen (PVD, Physical Vapour Deposition) [104] oder der chemischen Gasphasendeposition (CVD, Chemical Vapor Deposition) [105], auch bei dem MOCVD-Prozeß die (112)-Richtung die bevorzug-

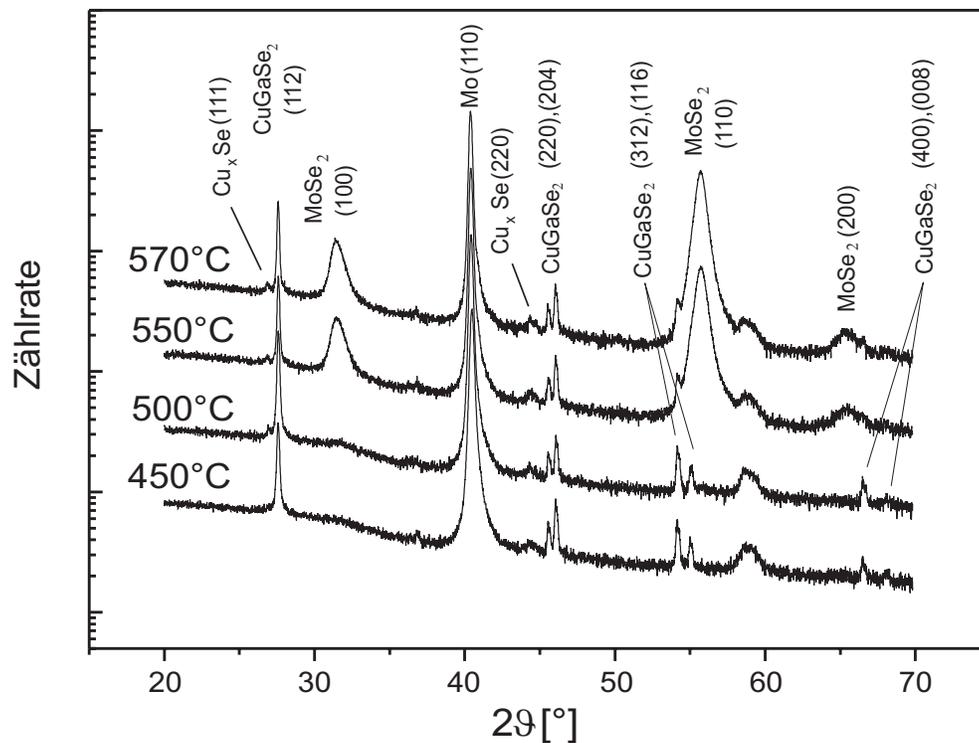


Abbildung 6.1: Die Abbildung zeigt XRD-Spektren polykristalliner CuGaSe_2 -Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen mit MOCVD gewachsen wurden. In dem Bild miteingezeichnet ist die Zuordnung der Reflexe. Die Zählrate ist logarithmisch aufgetragen. Für den Vergleich sind die einzelnen Spektren mit einer additiven Konstante versehen.

te Wachstumsrichtung des CuGaSe_2 auf Molybdän ist. Die Reflexe bei $2\vartheta = 45^\circ$, $2\vartheta = 55^\circ$ und $2\vartheta = 67^\circ$ stammen ebenfalls vom CuGaSe_2 . Ihre Doppelstruktur stammt von der tetragonalen Verzerrung der Chalkopyritstruktur (siehe Kap. 1.1). Vom Molybdän-Substrat ist der (110)-Reflex bei $2\vartheta = 40,4^\circ$ im Diffraktogramm zu erkennen.

Neben dem CuGaSe_2 sind während des MOCVD-Prozesses zwei Fremdphasen abgeschieden worden. Zum einen ist ein geringer Anteil von kubischem Cu_{2-x}Se abgeschieden worden, zu erkennen am (111)-Reflex bei $2\vartheta = 26,93^\circ$ und dem (220)-Reflex bei $2\vartheta = 44,36^\circ$ (JCPDS: 71-0044) und zum anderen MoSe_2 zu erkennen an dem deutlichen Signal bei $2\vartheta = 31,42^\circ$ ((100)-Reflex) und bei $2\vartheta = 55,72^\circ$ ((110)-Reflex) (JCPDS: 29-0914). Die Abscheidung von Cu_xSe war bei cu-reicher Präparation zu erwarten, vgl. Abschn. 1.1.3.

Das MoSe_2 bildet sich während des Wachstums durch die Selenisierung des Molybdänrückkontaktes [106]. Die MoSe_2 -Reflexe sind nur ausgeprägt bei Proben, die bei einer Temperatur oberhalb von 500°C gewachsen wurden. Im XRD-Diffraktogramm werden nur MoSe_2 -Reflexe von Kristalliten, deren c-Richtung parallel zur Substratoberfläche steht, beobachtet. Diese Orientierung erklärt die gute Haftung der CuGaSe_2 -Schicht auf dem Molybdän trotz der MoSe_2 -Zwischenschicht. Denn MoSe_2 besitzt als Schichtgitterhalbleiter nur schwache Van der Waals-Bindungen in Richtung der c-Achse. Die große Breite der Reflexe spiegelt die geringe Größe der Kristallite wider, was mit der Vorstellung einer dünnen Schicht aufrecht stehender MoSe_2 -Kristallite zwischen dem Mo und dem CuGaSe_2 im Einklang steht. Der Reflex bei $2\vartheta = 36,8^\circ$ konnte nicht zugeordnet werden. Da es sich um nur einen einzelnen Reflex handelt, ist es schwierig, diesen zuzuordnen. Es müßte sich um eine Verbindung handeln, die in der sonst polykristallinen Schicht nur in einer Orientierung vorliegt. Der breite Reflex um $2\vartheta = 58,9^\circ$ wurde auch an mit CVD und PVD hergestellten CuGaSe_2 -Schichten auf Glassubstraten beobachtet und ist ein Artefakt der Meßapparatur.

Abb. 1.2 zeigt die REM-Aufnahme zweier polykristalliner CuGaSe_2 -Schichten, die auf Molybdänbeschichtetem Glas gewachsen wurden. Die Proben sind verkippt, so daß sowohl der Querschnitt der Schicht, als auch noch ein Teil seiner Oberfläche zu erkennen ist. (Das linke Bild ist stärker verkippt, daher ist der Querschnitt der Schicht weniger deutlich zu sehen.) Das CuGaSe_2 der im linken Bild dargestellten Probe ist bei 570°C gewachsen, das des rechten Bildes bei 450°C . Durch die Reduktion der Wachstumstemperatur halbiert sich die Wachstumsrate. Darum wurden die Schichten, die bei 450°C gewachsen wurden, mit doppelter Wachstumszeit prozessiert. Ebenfalls verringert hat sich die Kristallitgröße von $0,3\text{-}1\mu\text{m}$ bei 570°C auf $0,2\text{-}0,3\mu\text{m}$ bei 450°C .

Die Vertiefungen zwischen den Kristalliten des CuGaSe_2 , das bei 570°C gewachsen wurde, bestätigt die zuvor getroffene Annahme, daß die Ursache des Kurzschluß, der aus diesen Schichten präparierten Solarzellen in einer unvollständigen Bedeckung des Substrats zu suchen ist. Im Gegensatz zu den Schichten, die bei 570°C aufgewachsen wurden, scheint die bei 450°C gewachsene CuGaSe_2 -Schicht das Substrat vollständig zu bedecken. Ein weiterer Hinweis dafür ergibt sich aus den Spektren der EDX-Messungen. Beide Schichten sind gleich dick, jedoch zeigt die bei 570°C gewachsene Probe die L_α -Linie des Molybdäns ($1,38\text{keV}$) im EDX-Spektrum, während diese bei der Schicht, die bei 450°C gewachsen wurde, vollständig aus dem Spektrum verschwindet. Die anregenden Elektronen des Spektrometers werden bei der Schicht, die bei 450°C gewachsen wurde, vollständig in der Schicht absorbiert¹, so daß das Molybdän nicht angeregt wird. Das bedeutet, daß nicht die gerin-

¹Die Anregungsenergie der Elektronen betrug 5keV , vgl. Abschnitt 1.3.3.

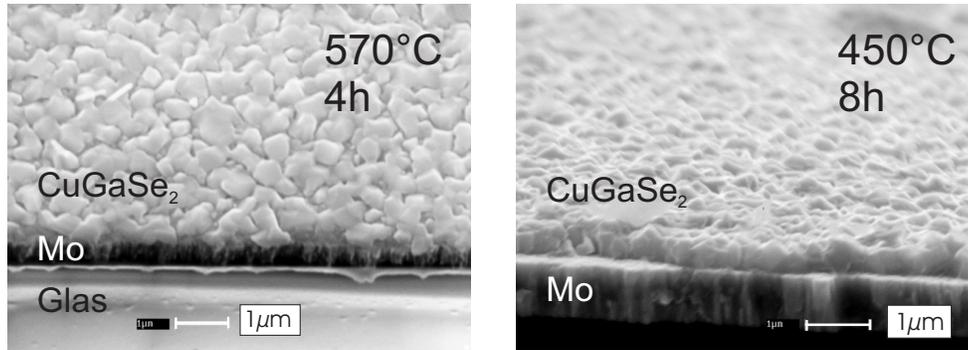


Abbildung 6.2: In den REM-Aufnahmen ist der Querschnitt zweier polykristalliner CuGaSe_2 -Schichten auf Mo beschichtetem Glas zu sehen. Beide Proben sind verkippt, so daß man neben dem Querschnitt noch einen Teil der Oberfläche sieht. Die CuGaSe_2 -Schichten sind bei unterschiedlichen Prozeßtemperaturen mit MOCVD gewachsen. Die Wachstumszeit der bei 570°C gewachsenen Schicht betrug 4 Stunden, die der bei 450°C gewachsenen 8 Stunden.

ge Dicke der CuGaSe_2 -Schicht, die bei 570°C gewachsen wurde, zu einem Signal des Molybdäns führt, sondern die unvollständige Bedeckung des Substrats. Die Reduktion der Wachstumstemperatur hat also die Keimdichte erhöht, so daß die Kristallite nun zusammenwachsen und eine geschlossene Schicht bilden.

6.1.2 Variation des Cu/Ga-Angebots während des Wachstums

Die besten photovoltaischen Eigenschaften von CuGaSe_2 -Solarzellen werden mit leicht Ga-reichem CuGaSe_2 erreicht, mit einem Cu/Ga-Verhältnis von etwa 0,92. Im nächsten Schritt wurde deshalb das Cu/Ga-Verhältnis des MOCVD gewachsenen polykristallinen CuGaSe_2 reduziert. Dabei hat sich herausgestellt, daß für das Wachstum auf Molybdän beschichtetem Glas ein geringeres Cu-Angebot benötigt wird als für das Wachstum auf GaAs, um das gleiche integrale Cu/Ga-Verhältnis der Schicht zu erhalten.

Wie schon seit langem von CuInSe_2 und auch von PVD gewachsenem CuGaSe_2 bekannt [107], ändert sich mit dem Cu/Ga-Verhältnis die Morphologie der polykristallinen Schichten.

In Abb. 1.3 sind die REM-Aufnahmen zweier CuGaSe_2 -Schichten mit unterschiedlichem integralem Cu/Ga-Verhältnis dargestellt. Durch die Verminderung des Cu-Überschusses reduziert sich die Kristallitgröße von etwa $(250 \pm 70)\text{nm}$ für Cu-reich präpariertes CuGaSe_2 auf durchschnittlich $(150 \pm 50)\text{nm}$ für stöchiometrisch präpariertes CuGaSe_2 . Dies wird noch deutlicher in der Aufsicht in Abb. 1.4. Die kleineren Kristallite des unter geringerem Cu-Angebot gewachsenen CuGaSe_2 führen zu einer glatten, kompakten Schicht. Sowohl bei dem Cu-reich als auch bei dem Ga-reich präparierten CuGaSe_2 sind die Kristallite kolumnar auf dem Molybdän aufgewachsen, siehe auch Abb. 1.6. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für den verlustarmen Stromtransport durch die Schicht in der Solarzelle, da die Korngrenzen ein Barriere und ein potentielles Rekombinationszentrum für die Minoritätsladungsträger darstellt [108].

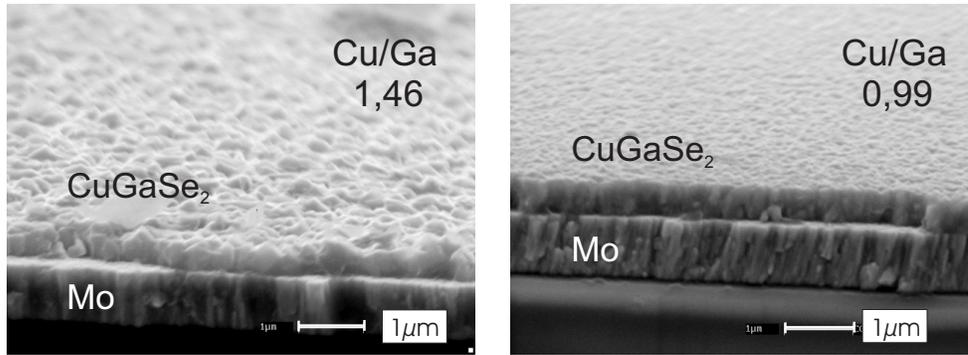


Abbildung 6.3: Die REM-Aufnahmen zeigen den Querschnitt zweier mit MOCVD gewachsener polykristalliner CuGaSe_2 -Schichten auf Mo-beschichtetem Glas. Bei beiden Aufnahmen ist die Probe verkippt, so daß neben dem Querschnitt noch die Oberfläche der CuGaSe_2 -Schicht zu erkennen ist. Während das CuGaSe_2 der linken Aufnahme mit einem hohem Cu-Überschuß gewachsen wurde, wurde das der rechten Aufnahme mit einem niedrigen Cu-Überschuß gewachsen, so daß eine stöchiometrische Komposition entsteht. Zu erkennen ist, daß die Cu-reiche Schicht eine rauhere Oberfläche besitzt als die stöchiometrische.

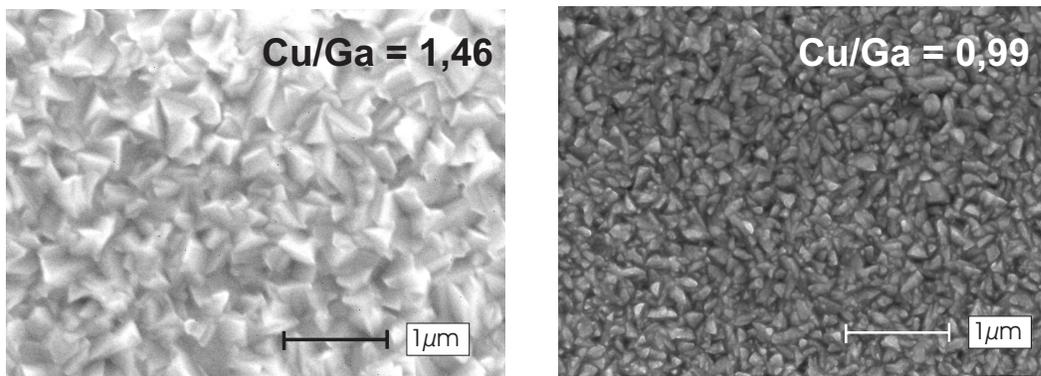


Abbildung 6.4: REM-Aufnahme zweier polykristalliner CuGaSe_2 -Schichten in der Aufsicht. Bei Verringerung des Cu-Überschusses verkleinert sich die Kristallitgröße.

6.1.3 Photolumineszenz polykristalliner CuGaSe_2 -Schichten auf Mo/Glas

Um die Defektbildung und die Schichtqualität der bei niedrigeren Temperaturen gewachsenen CuGaSe_2 -Schichten zu untersuchen, wurden Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Insbesondere interessiert die Abhängigkeit der Photolumineszenz von dem Cu/Ga-Partialdruck im Reaktor.

In Abb. 1.5 sind die Spektren der polykristallinen CuGaSe_2 -Schichten, die bei 450°C gewachsen wurden, den Spektren polykristalliner Schichten mit einer Prozeßtemperatur von 570°C , gegenübergestellt.

Die Spektren gleichen denen des epitaktischen CuGaSe_2 auf GaAs, vgl. Kap. 1.1.5. Sowohl bei dem polykristallinen CuGaSe_2 , welches bei 570°C auf Mo/Glas gewachsen wurde, als auch bei dem po-

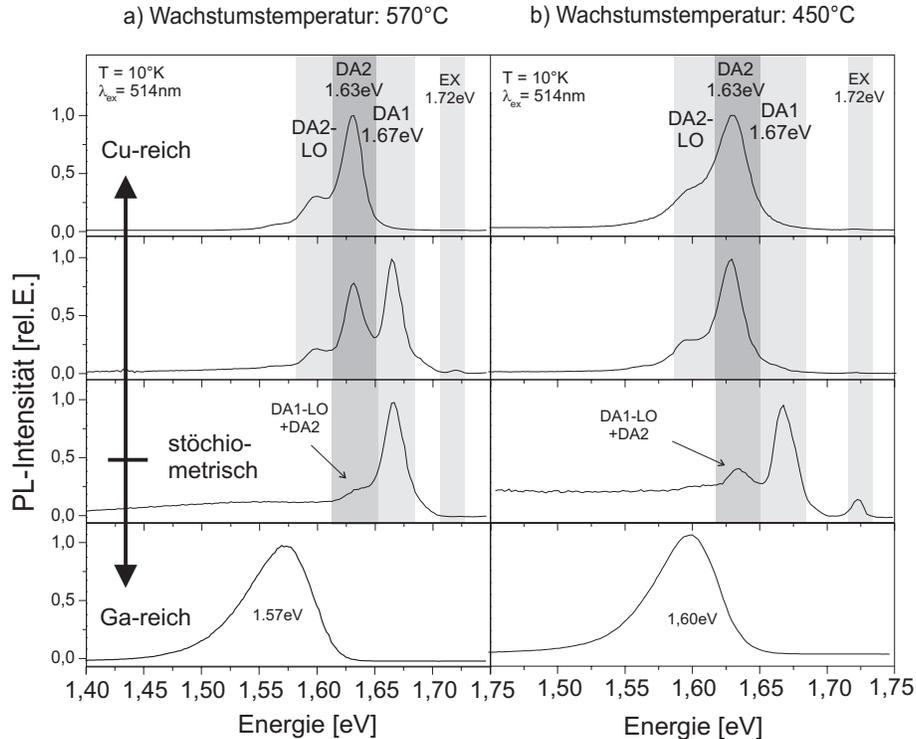


Abbildung 6.5: Die Abbildung zeigt jeweils Photolumineszenzspektren polykristalliner CuGaSe_2 Schichten, die bei 570°C und bei 450°C gewachsen wurden. Die Photolumineszenz zeigt bei Variation des Cu/Ga-Verhältnis bei beiden Wachstumstemperaturen das gleiche Verhalten.

lykristallinen, welches bei 450°C gewachsen wurde, dominiert bei stark Cu-reicher Präparation ein Übergang bei $1,63\text{eV}$ mit einer Phononenreplik bei $1,60\text{meV}$. Mit abnehmendem Cu-Angebot verringert sich die Lumineszenzintensität des Übergangs bei $1,63\text{eV}$ bei gleichzeitiger Erhöhung der Lumineszenzintensität des Übergangs bei $1,66\text{eV}$. Durch Variation der Anregungsintensität wurden beide Übergänge als Donator-Akzeptor-Übergänge (DA-Übergänge) identifiziert. Bei Ga-reichen Schichten bildet sich eine breite asymmetrische Lumineszenzbande aus, die bei steigendem Ga-Gehalt der Schicht zu niedrigeren Energien verschiebt. Ga-reiches CuGaSe_2 hat eine hohe Defektkonzentration (vgl. Kap. 1.1.6). Der Kompensationsgrad und die dadurch entstehenden ortsabhängigen Fluktuationen der Energiebänder sind Ursache für das Verhalten der breiten Lumineszenzbande, siehe Kap. 1.1.5.

Die beschriebenen Lumineszenzeigenschaften stimmen mit denen der epitaktischen CuGaSe_2 -Schichten auf GaAs überein. Das bedeutet, daß polykristallines CuGaSe_2 auch bei tieferen Wachstumstemperaturen die gleichen Defekte ausbildet. Insbesondere ist die Abhängigkeit der Lumineszenz vom integralen Cu/Ga-Verhältnis der Schicht die gleiche wie beim epitaktischen CuGaSe_2 .

Die Halbwertsbreite der DA-Übergänge des Cu-reich bis stöchiometrisch prozessierten polykristallinen CuGaSe_2 mit einer Wachstumstemperatur von 450°C liegt mit $22\text{-}25\text{meV}$ in dem Bereich des bei 570°C prozessierten polykristallinen CuGaSe_2 . Interessant ist, daß auch das epitaktische CuGaSe_2 mit $20\text{-}22\text{meV}$ eine kaum schmalere Linienbreite aufweisen. Diese Tatsache und die Existenz des

Exzitons z.B. bei Probe F, einer stöchiometrischen Probe, die bei 450°C gewachsen wurde, ist ein Indiz dafür, daß die Kristallqualität der einzelnen Kristallite auch bei den niedrigen Wachstumstemperaturen gut ist. Die Lumineszenzintensität liegt in der gleichen Größenordnung, wie die Lumineszenzintensität der epitaktischen Schichten. Dies gilt auch für die Schichten, die bei 450°C und ohne Cu-Überschuß gewachsen wurden. Aufgrund der Verringerung der Kristallitgröße auf fast ein Zehntel ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Kristallite stark vergrößert. Trotzdem sind die Lumineszenzbanden kaum verbreitert und haben etwa die gleiche Intensität. Dies deutet darauf hin, daß die Korngrenzen in der polykristallinen Schicht nicht den entscheidenden Einfluß auf die Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger haben. Dieser Sachverhalt ist ein Hinweis, daß die Defektdichte in den Kristalliten eine ähnliche Konzentration aufweist wie die von den epitaktischen Schichten gleicher Komposition.

Fazit:

- Die Reduktion der Wachstumstemperatur von 570°C auf 450°C ist möglich und nötig für das Wachstum geschlossener polykristalliner Schichten. Es wurden neben Cu_xSe und MoSe₂ durch die Reduktion der Wachstumstemperatur keine zusätzlichen Fremdphasen abgeschieden. Die Bildung von MoSe₂ wurde deutlich verringert. Durch die Reduktion der Wachstumstemperatur hat sich die Kristallitgröße von (700±400)nm auf (250±50)nm reduziert. Die Wachstumsrate hat sich von 100nm/h auf 50nm/h verringert.
- Die Reduktion des Cu/Ga-Verhältnis führt zu einer weiteren Reduktion der Kristallitgröße auf (150 ± 50)nm.
- Die Photolumineszenz der bei 450°C gewachsenen Schichten zeigt nur eine geringe Verbreiterung gegenüber den bei 570°C gewachsenen Schichten und dem epitaktischen CuGaSe₂ bei etwa gleicher Lumineszenzintensität. Die Vermehrung der Korngrenzen führt nicht zu einer Reduktion der Lumineszenz, was darauf hindeutet, daß die Korngrenzen keinen entscheidenden Einfluß auf die Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger haben. Die CuGaSe₂-Schichten bilden auch bei der niedrigen Prozeßtemperatur die gleichen intrinsischen Defekte aus mit einer vergleichbaren Abhängigkeit ihrer Bildung von der Variation des Cu/Ga-Verhältnis, wie sie an epitaktischen CuGaSe₂-Schichten beobachtet wurden.

6.2 Solarzellen - elektrische Eigenschaften und Rekombination am Rückkontakt

6.2.1 Strom-Spannungs-Charakteristik

Die polykristallinen CuGaSe₂-Schichten wurden standardmäßig zu Solarzellen weiterprozessiert, indem sie in KCN geätzt und anschließend mit einer CdS-Pufferschicht versehen wurden. Der n-Halbleiter der Diode bestand aus 100nm intrinsischem ZnO und 400nm Ga-dotiertem ZnO, welches mittels Sputtern auf die Probe aufgebracht wurde. Zur Kontaktierung wurden Ni/Al-Gitter auf das

ZnO-Fenster aufgedampft, siehe Abschnitt 2.2. Die Abbildung 1.6 zeigt die REM-Aufnahme eines Querschnitts einer polykristallinen Solarzelle mit CuGaSe_2 -Absorber.

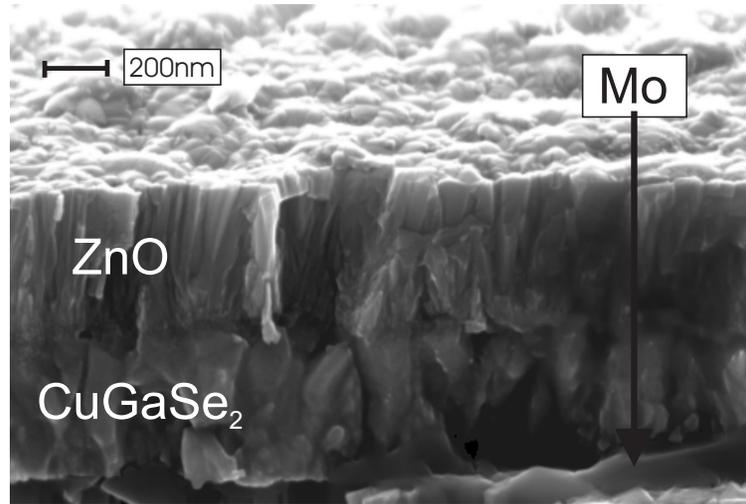


Abbildung 6.6: Die REM-Aufnahme zeigt den Querschnitt einer polykristallinen Solarzelle mit CuGaSe_2 -Absorber. Die Probe ist verkippt, so daß man noch einen Teil der ZnO-Oberfläche sieht. Vom Molybdän ist nur ein schmaler Bereich unter dem CuGaSe_2 zu erkennen. An dem CuGaSe_2 -Absorber wurde mit EDX vor dem KCN-Ätzen ein Cu/Ga-Verhältnis von $1,04 \pm 0,08$ gemessen.

Solarzelle mit Cu-reichem Absorber

Im Folgenden wird exemplarisch an einer Solarzelle mit Cu-reich präpariertem Absorber die Kennlinie diskutiert.

Abb. 1.7 zeigt die Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle, deren CuGaSe_2 -Absorber unter Cu-Überschuß bei 450°C präpariert wurde. Anders als die bei 570°C prozessierten Solarzellen zeigt diese sperrendes Verhalten. An der Dunkelkennlinie ist jedoch deutlich der geringe Parallelwiderstand an dem schwachen Sperrverhalten zu erkennen. Er ist mit $350\Omega\text{cm}^2$ eine Größenordnung kleiner als der von CuGaSe_2 - oder CuInSe_2 -Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad. Der geringe Parallelwiderstand führt bei der beleuchteten Solarzelle im wesentlichen zu einer Reduktion des Füllfaktors, ist er jedoch sehr klein, kann er auch den Kurzschlußstrom und die Leerlaufspannung reduzieren. Ursache des geringen Parallelwiderstandes können Löcher im Absorber (engl: pinholes) sein, erzeugt durch Stellen geringer Absorberdicke. Bei Cu-reich präparierten CuGaSe_2 -Schichten wurden Cu_xSe -Einschlüsse im CuGaSe_2 beobachtet [34], die bei geringer Schichtdicke durch den gesamten Absorber hindurch reichen können. Diese Einschlüsse führen wegen der hohen Leitfähigkeit von Cu_xSe [109] zu parasitären Strompfaden. Weiterhin wird die Möglichkeit der Stromleitung entlang der Korngrenzen als Ursache für die Reduktion des Parallelwiderstandes diskutiert.

Die Steigung der Hellkennlinie um $V = 0$ ist sogar noch größer als die der Dunkelkennlinie. Sie entspräche einem Parallelwiderstand von nur $140\Omega\text{cm}^2$.

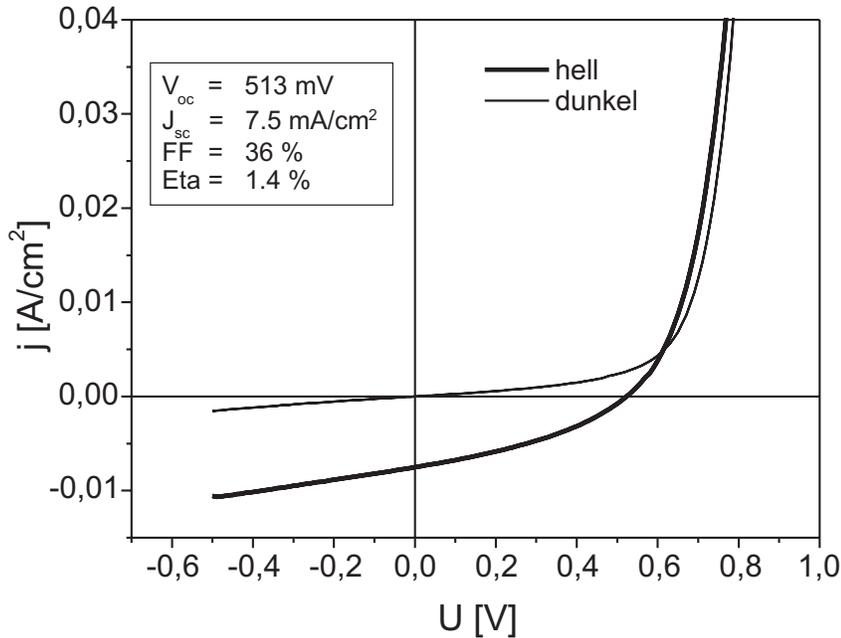


Abbildung 6.7: Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle mit Cu-reich präparierten CuGaSe₂-Absorber.

Als Erklärung für den Unterschied der Steigung der Dunkelkennlinie und der Hellkennlinie bei $V = 0$ wird einerseits die Photoleitung im Puffer diskutiert [110]. Andererseits führt aber auch eine Spannungsabhängigkeit des Kurzschlußstrom zu einer Steigung der Kennlinie um $V = 0$. Zum einen ergibt sich diese Spannungsabhängigkeit aus der Spannungsabhängigkeit der Raumladungszonenweite $w \sim \sqrt{U_{bi} - U}$. Bei Solarzellen, die eine geringe Diffusionslänge ($L_D = 0,3 - 1 \mu m$) besitzen, wie dies bei Chalcopyrit-Solarzellen der Fall ist, trägt die Sammlung in der Raumladungszone entscheidend zum Photostrom bei. Die Abhängigkeit der Raumladungszonenweite von der angelegten Spannung führt zu einer Spannungsabhängigkeit des Photostroms. Zum anderen resultiert die Spannungsabhängigkeit des Photostroms aus der Umladung von Defekten bei Verschiebung des Fermi-niveaus, was zu einer Veränderung der Rekombination führt [111].

Weiterhin erkennt man, daß Hell- und Dunkelkennlinie sich schneiden. Das bedeutet, daß das Superpositionsprinzip, welches besagt, daß die Hellkennlinie aus der Dunkelkennlinie durch die Subtraktion des Photostroms hervorgeht, nicht gilt. Dieses Verhalten ist für Chalkopyrit-Solarzellen bekannt [70, 112].

Einfluß des Cu/Ga-Verhältnis des CuGaSe₂-Absorbers

Im Folgenden wird der Einfluß des Cu-Angebotes während der Absorberdeposition auf die Solarzeleigenschaften diskutiert. In Tabelle 1.2 sind die Hellparameter zusammen mit dem I/III-Partialdruck im Reaktor, sowie dem mit EDX bestimmten Cu/Ga-Verhältnis der präparierten Schichten zusammengestellt. Mit zunehmendem Ga-Gehalt erreichen die Solarzellen höhere Spannungen. Die Ga-reiche Probe E wurde vor der CdS-Beschichtung nicht in KCN geätzt, da nicht mehr davon auszuge-

Tabelle 6.2: In der Tabelle sind die Solarzellen-Parameter in Abhängigkeit des Cu/Ga-Verhältnisses des CuGaSe₂-Absorbers aufgeführt. Mit den römischen Ziffern sind die Partialdruckverhältnisse des Cu-Precursors (I) zum Ga-Precursor (III) im Reaktor angegeben.

Probe	A	B	C	D	E
I/III	9,6	9,0	7,7	6,4	5,9
Cu/Ga (EDX)	1,46±0,08	1,43±0,08	1,08±0,08	1,07±0,08	0,84±0,08
V _{OC} [mV]	513	590	686	748	877
J _{SC} [mA/cm ²]	7,5	6,7	5,1	5,3	5,5
FF [%]	36	41	36	41	54
η [%]	1,4	1,6	1,3	1,6	2,6

hen ist, daß sich an der Oberfläche eine Cu_xSe-Phase befindet, was durch das Erreichen der hohen Leerlaufspannung bestätigt wird. Die Ursache für die höheren Spannungen bei Ga-reich präparierten CuGaSe₂-Schichten ist eine geringe Defektdichte an der CdS/CuGaSe₂-Grenzfläche und eine größere Ausdehnung der Raumladungszone mit zunehmendem Ga-gehalt. Durch das Feld in der Raumladungszone wird die Sammlung erhöht, siehe Abschnitt 1.2.

Mit 877mV ist eine offenen Leerlaufspannung erreicht worden, die sogar über dem Wert der besten CuGaSe₂-Dünnschicht-Solarzelle liegt (861mV [7]) bzw. 93% der Spannung der besten monokristallinen CuGaSe₂-Solarzelle (946mV [113]). Diese hohe Leerlaufspannung kann nur erreicht werden, wenn die CdS/CuGaSe₂-Grenzfläche eine geringe Defektdichte aufweist. Die Stromdichte mit 4,2mA/cm² (30% der besten Dünnschicht-CuGaSe₂-Zelle) und der Füllfaktor mit 43.3% (64% der besten Dünnschicht-CuGaSe₂-Zelle) sind jedoch weit von den erreichten Werten entfernt, so daß davon auszugehen ist, daß eine Vielzahl von Effekten den Wirkungsgrad der Zellen reduziert, wie im Folgenden diskutiert.

Mit sinkendem Cu/Ga-Verhältnis steigt auch der Parallelwiderstand an. Der Parallelwiderstand und die anderen Diodenparameter der unbeleuchteten Solarzellen sind mittels der Anpassung eines Ein-Diodenmodells durchgeführt worden. In Tab. 1.3 sind die Werte für die Zellen der oben genannten Solarzellen A-E zusammengestellt.

Tabelle 6.3: Dunkelparameter der in diesem Abschnitt diskutierten Solarzellen

Probe	A	B	C	D	E
$R_p [\Omega cm^2]$	352	476	637	552	7400
$R_s [\Omega cm^2]$	<0,1	<0,2	<0,3	<0,1	<0,3
$J_0 \cdot 10^{-9} [A/cm^2]$	800	77	1200	1,3	0,05
n	2,9	2,3	2,2	2,4	2,0

Die Tatsache, daß der Parallelwiderstand ansteigt, obwohl die Kristallite mit sinkendem Cu-Angebot kleiner werden und damit die Dichte der Korngrenzen senkrecht zur Schicht zunehmen, zeigt, daß

die Stromleitung entlang der Korngrenzen nicht der entscheidene Effekt ist, der zu Kurzschlüssen der Solarzellen führt. Statt dessen ist davon auszugehen, daß der Parallelwiderstand durch eine partiell zu dünne Absorberschicht (vgl. Abb. 1.3) oder durch große Cu_vSe Einschlüsse reduziert wird.

Trotz des Anstiegs des Parallelwiderstands und des Anstiegs der Leerlaufspannung steigt, mit Ausnahme von Zelle E, der Füllfaktor (vgl. Tab. 1.2) mit zunehmendem Cu/Ga-Verhältnis kaum an. Das bedeutet, daß der Füllfaktor noch durch andere Effekte reduziert wird, wie z.B. die erwähnte Spannungsabhängigkeit des Photostroms.

Durch die Verringerung der Kristallitgröße mit zunehmendem Ga-Gehalt ist aufgrund der starken Abnahme der Leitfähigkeit von Ga-reichem CuGaSe_2 (vgl. Abschnitt 1.1.6) mit einem Anstieg des Serienwiderstandes zu rechnen. Diese Tendenz ist in der Tabelle nicht wiederzufinden. Alle Zellen zeigen einen niedrigen Serienwiderstand. Aufgrund des geringen Serienwiderstandes, wird dieser aber erst meßbar, wenn ein großer Strom fließt. Die Zellen konnten aber nicht mit einem ausreichend hohen Strom belastet werden, da sie dabei degradieren. Daher kann den Werten der Tabelle nur entnommen werden, daß die Zellen einen sehr geringen Serienwiderstand besitzen, sein genauer Wert konnte nicht bestimmt werden.

In Abschnitt 1.1.1 wurde gezeigt, daß sich die Zwischenschicht aus MoSe_2 zwischen dem Absorber und dem Molybdän bei einer Wachstumstemperatur von 450°C verringert hat. Andererseits wird vermutet, daß die Bildung des MoSe_2 die Voraussetzung für die Bildung eines ohmschen Kontaktes zwischen dem CuGaSe_2 und dem Molybdän ist [91]. Der an den Zellen beobachtete geringe Serienwiderstand zeigt, daß die Verringerung des MoSe_2 nicht zu einer Verschlechterung des Kontaktes geführt hat. Offenbar ist nur eine sehr dünne Schicht für diese Ausbildung eines ohmschen Kontaktes nötig.

Betrachtet man den Sperrsättigungsstrom in Tab. 1.3, so ist trotz der großen Schwankungen eine Tendenz zu erkennen. Die Zellen mit höherer Leerlaufspannung haben einen geringeren Sperrsättigungsstrom. Dieser Zusammenhang zwischen V_{oc} und j_0 wird nach Gl. 1.13 für eine Diode erwartet.

Aus der Tabelle ist eine leichte Tendenz der Abnahme des Diodenqualitätsfaktors n zu erkennen. Während die Cu-reiche Zelle einen Diodenqualitätsfaktor von 2,9 aufweist, zeigt die Zelle mit dem Ga-reichen Absorber einen Diodenqualitätsfaktor von 2,0. Das bedeutet, daß die Rekombinationsprozesse der Cu-reichen Zellen zum Teil tunnelunterstützt ablaufen, während dieser Beitrag bei der Ga-reichen Zelle weniger ausgeprägt ist (vgl. Abschnitt 1.10). Dies läßt sich damit erklären, daß die Bandverbiegung der Cu-reich prozessierten Zelle aufgrund ihrer höheren Ladungsträgerkonzentration stärker ausgeprägt ist. Dadurch wird die Barriere für das Tunneln von den Bändern in die Rekombinationszentren schmaler, so daß die Tunnelwahrscheinlichkeit zunimmt. Die Ga-reiche Zelle hat eine geringe Bandverbiegung aufgrund ihrer niedrigeren Ladungsträgerkonzentration. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist bei ihr niedriger.

Weiterhin ist in der Tabelle 1.2 zu erkennen, daß die Solarzellen mit höherer Leerlaufspannung niedrigere Kurzschlußstromdichten aufweisen. Die Ursache dieses Verhaltens kann auf die Verringerung der Diffusionslänge mit zunehmendem Ga-Gehalt zurückgeführt werden, siehe Abschnitt 1.3.2.

Solarzelle mit 800nm dickem Absorber

Noch während der Durchführung der Experimente wurde vermutet, daß der geringe Strom der mit MOCVD gewachsenen Solarzellen durch eine zu geringe Absorberdicke verursacht wird. Transmissionsverluste und die Rekombination am Rückkontakt wurden als Grund vermutet. Daher wurde ein Experiment mit einer doppelt so langen Depositionszeit von 16 Stunden durchgeführt.

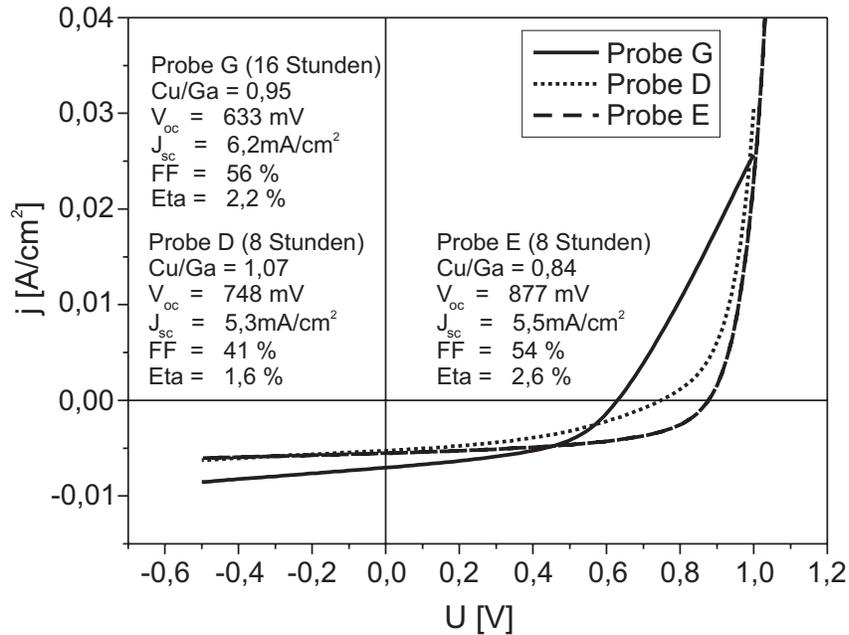


Abbildung 6.8: In der Abbildung wird die Hellkennlinien einer Solarzelle mit einem 800nm dickem Absorber verglichen mit den Hellkennlinien der Proben D und E aus der Tabelle 1.2. Das Cu/Ga-Verhältnis ihres Absorbers liegt jeweils etwas über bzw. unter dem der Probe G.

Abb.1.8 zeigt den Vergleich der Kennlinie der Zelle mit der Beschichtungszeit von 16 Stunden mit den Kennlinien zweier Zellen deren Cu/Ga-Verhältnis zwischen dem der Zelle mit dem dicken Absorber lag. Die Wachstumszeit dieser Zellen betrug 8 Stunden, was zu einer Absorberdicke von 350–450nm führt. Der Absorber, der 16 Stunden gewachsen wurde, war mit 800nm doppelt so dick.

Zwar zeigt die Zelle mit dem 800nm dicken Absorber eine höhere Stromdichte als die beiden Zellen mit dem 400nm dicken Absorber ähnlicher Komposition. Ihre Stromdichte ist mit $6,2\text{mA}/\text{cm}^2$ jedoch immer noch niedriger als die der Cu-reich prozessierten Zelle (Probe A, Tab. 1.2), welche eine Stromdichte von $7,5\text{mA}/\text{cm}^2$ aufweist. In der Quantenausbeute (siehe folgender Abschnitt Abb. 1.9 (Probe G)) ist zu erkennen, daß die im Verhältnis zu den beiden Zellen mit vergleichbarem Ga-Gehalt größere Stromdichte zum einen auf den geringeren Absorptionsverlust im CdS-Puffer zurückgeht und zum anderen auf die deutlich größere Diffusionslänge von $L_D = 200\text{nm}$ (siehe Abb. 1.12).

Weiterhin war nicht zu erwarten, daß die Leerlaufspannung mit 633mV gegenüber den Zellen mit ähnlichem Cu/Ga-Verhältnis um 100 – 180mV kleiner ist. Offenbar weist die Grenzfläche zum CdS eine höhere Defektdichte auf, so daß die Leerlaufspannung trotz besserer Sammlung niedriger ist, vgl. Abschnitt 1.2.

Fazit:

- Mit der verringerten Wachstumstemperatur des CuGaSe_2 konnten ZnO/CdSCuGaSe_2 -Solarzellen hergestellt werden. Durch die Variation des Cu/Ga-Verhältnis konnte die Leerlaufspannung von 513mV für Zellen mit Cu-reich prozessiertem Absorber auf 877mV für Zellen mit Ga-reichem Absorber erhöht werden und liegt damit noch über dem Wert der besten CuGaSe_2 -Dünnschicht-Solarzelle. Es bildet sich eine defektarme CdS/CdS-Grenzfläche aus.
- Während Zellen mit Cu-reich präpariertem Absorber tunnelunterstützte Rekombinationsmechanismen zeigen, herrscht bei Zellen mit Ga-reichem Absorber die Rekombination über Störstellen vor.

6.2.2 Quantenausbeute

Um herauszufinden, was den größten Verlustmechanismus der untersuchten Solarzellen ausmacht, wurden an den oben diskutierten Solarzellen Quantenausbeutemessungen durchgeführt. In Abb. 1.9 sind die Spektren der Quantenausbeute dreier Proben, die im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurden, dargestellt. Das Spektrum der Probe A stammt von der Solarzelle mit dem Cu-reich präparierten 400nm dicken Absorber, während das Spektrum der Probe E an der Solarzelle mit dem Ga-reichen Absorber mit ebenfalls einer Dicke von 400nm gemessen wurde. Die Quantenausbeute der Probe G stammt von der Solarzelle mit dem 800nm dicken Absorber. Sie hat eine leicht Ga-reiche Komposition. Die Proben mit der Dicke ihres Absorbers und seiner Komposition sind in Tabelle 1.4 aufgelistet.

Tabelle 6.4: *Komposition und Dicke der CuGaSe_2 -Absorber, deren Quantenausbeute in diesem Abschnitt diskutiert wird*

Probe	A	G	E
Cu/Ga (EDX)	$1,46 \pm 0,08$	$0,95 \pm 0,08$	$0,84 \pm 0,08$
Absorberdicke[nm]	400	800	400

Die generelle Charakteristik der Spektren sei zunächst an der Cu-reichen Probe A diskutiert. Sie besteht in einem steilen Anstieg zwischen 350 und 400nm , einem weiteren Anstieg bis 520nm , einem Plateau und einem stufenförmiger Abfall zu längeren Wellenlängen hin. Der erste Anstieg ist durch die zunehmende Transparenz des ZnO-Fensters bedingt, welches nicht zum Photostrom beiträgt, weil die Ladungsträger im vorderen Teil des Fensters generiert werden und aufgrund ihrer niedrigen Diffusionslänge nicht mehr den p-n-Übergang erreichen. Der zweite Anstieg nach der Bandlücke des ZnO ($3,1\text{eV}$) bei 400nm wird durch die zunehmende Transparenz der CdS-Pufferschicht hervorgerufen, deren Bandlücke mit $2,4\text{eV}$ bei 511nm liegt. Die anschließende Reduktion der Quantenausbeute setzt sich zusammen aus drei flach abfallenden Plateaus, die jeweils mit stark abfallender Kante ineinander übergehen. Der Abfall der Quantenausbeute zu längeren Wellenlängen entsteht durch die Verringerung der Absorption des Absorbers. Der treppenförmige Verlauf geht auf die Aufspaltung des Valenzbandes beim Chalkopyrit zurück. Die drei daraus resultierenden Bandlücken von α : $1,68\text{eV}$,

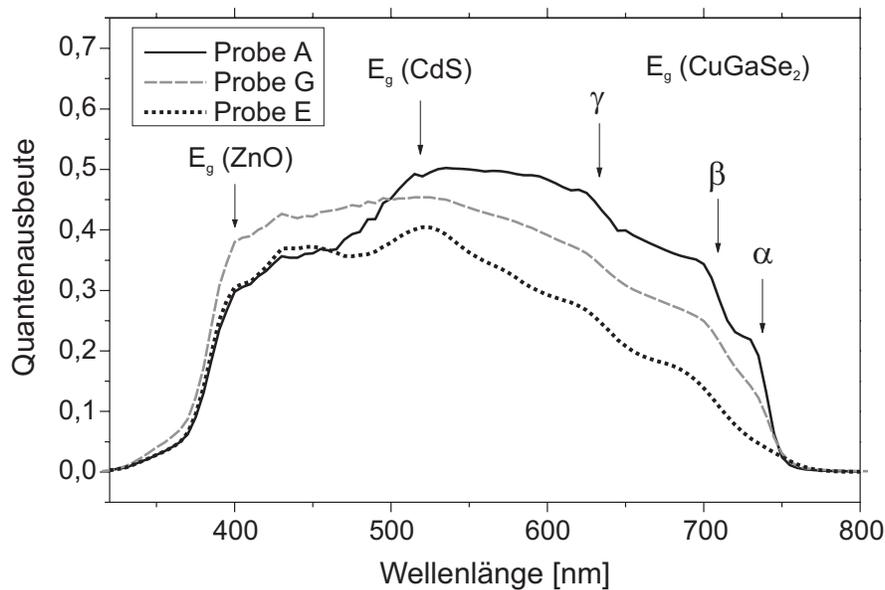


Abbildung 6.9: Die Abbildung zeigt die Spektren der Quantenausbeute der im vorigem Abschnitt diskutierten Proben (vgl. Tab. 1.2). Bei Probe A wurde der Absorber Cu-reich prozessiert, während Probe E einen Ga-reich prozessierten Absorber besitzt. Die Probe G liegt von der Komposition des Absorbers dazwischen. Ihr Absorber ist mit 800nm doppelt so dick wie die Absorber der beiden anderen Zellen. Die Pfeile markieren die Lage der Bandlücken der verwendeten Materialien. Die griechischen Buchstaben bezeichnen die drei Bandlücken des CuGaSe_2 .

β : $1,75\text{eV}$, γ : $1,96\text{eV}$ [35] finden sich in den Wendepunkten des Spektrums bei $1,68\text{eV}$, $1,75\text{eV}$ und $1,95\text{eV}$ wieder. Die Ausprägung dieser Stufen in der Quantenausbeute bzw. in der Absorption hängen von dem Cu/Ga-Verhältnis ab, siehe auch Abb. 1.10. Cu-reich präpariertes CuGaSe_2 zeigt sehr ausgeprägte Stufen, wie in dem Spektrum der Quantenausbeute der Probe A. Bei Ga-reichen Proben, wie Probe E und G, sind diese Stufen weniger ausgeprägt. Die Ursache dieses Verhaltens der Absorption liegt in dem Ausschmieren der Energiebänder auf Grund der hohen Defektkonzentration begründet. Die Steigung der treppenförmigen Flanke wird durch die effektive Sammlungslänge im CuGaSe_2 bestimmt (siehe Abschnitt 1.3.2).

Die Quantenausbeute der Probe E fällt durch den bis auf die leichten Modulationen fast linearen Verlauf im langen Wellenlängenbereich auf. Die Quantenausbeute dieser Zelle ist insgesamt niedriger als die von der Cu-reichen Probe A. Dies läßt sich durch die Ga-reiche Komposition und die damit verbundene hohe Defektdichte erklären, die die Diffusionslänge reduziert (siehe Auswertung der Solarzelle mit Ga-reichen Absorber am Ende dieses Abschnitts).

An der Quantenausbeute der Probe G fällt auf, daß sie insgesamt niedriger ist als die der Probe A, was zum einen an der leicht Ga-reichen Komposition liegt. Andererseits zeigt diese Zelle auch eine niedrigere Leerlaufspannung, als für die Komposition zu erwarten wäre, was auf die längere Depositionszeit zurückgeführt wird. Weiterhin zeigt sie im blauen Bereich der Quantenausbeute, wo die Absorption im CdS einsetzt keinen Rückgang im Spektrum. Das bedeutet, daß die CdS-Pufferschicht

dünnere ist, als bei den anderen beiden Zellen.

Transmissionsverluste

Da die Absorber nur $350 - 400\text{nm}$ dick sind ist davon auszugehen, daß ein nicht zu vernachlässigender Teil des Anregungslichts nicht absorbiert wird. Anhand folgender Überlegungen werden diese Transmissionsverluste abgeschätzt.

Hierfür wird das Verhältnis vollständiger Absorption zur Absorption in der Schicht der Dicke d mit dem Absorptionskoeffizienten α bei der Wellenlänge λ betrachtet:

$$\frac{1}{1 - \exp(-\alpha(\lambda)d)} \quad (6.1)$$

Für den Wellenlängenbereich oberhalb der Bandlücke des CuGaSe_2 (zwischen 555nm und 765nm)² errechnet sich für eine $1\mu\text{m}$ dicke CuGaSe_2 -Schicht mit Hilfe der gemessenen Absorptionsdaten [114] eine integrale Absorption von 87%. Für eine 400nm dicke Schicht ergibt sich eine integrale Absorption von 66% und für eine 300nm dicke Schicht eine von 58%. Das Integral der Quantenausbeute beträgt in diesem Wellenlängenbereich 35% für die Cu-reich prozessierte Probe A bzw. 19% für die Ga-reiche Probe E. Beide haben eine Absorberdicke zwischen 350nm und 400nm .

Allein durch Transmissionsverluste auf Grund der geringen Absorberdicke reduziert sich in dem Wellenlängenbereich von 555nm und 765nm die Kurzschlußstromdichte um etwa ein Drittel. Die Transmissionsverluste der Solarzelle über den gesamten Wellenlängenbereich von 350 bis 765 sind geringer, da bei 550nm bereits 92% des einfallenden Lichts vom CuGaSe_2 absorbiert wird. Die Verluste, durch die geringe Absorberdicke sind also $\leq 30\%$.

Durch den Vergleich mit der Quantenausbeute ergibt sich, daß in diesem Wellenlängenbereich etwa die Hälfte der durch Absorption generierten Ladungsträger von der Solarzelle mit dem Cu-reich prozessierten Absorber gesammelt wird, jedoch nur 30% bei der Zelle mit dem Ga-reichen Absorber. Hierbei wird angenommen, daß jedes absorbierte Photon ein Elektron-Lochpaar erzeugt. Vermutlich wirkt jedoch der Molybdänrückkontakt als Spiegel, der die effektive Dicke der Solarzelle erhöht und damit auch die Absorption. Die hier dargestellte Abschätzung stellt also nur eine obere Grenze für die Reduktion der Sammlung aufgrund von Transmissionsverlusten dar.

Bestimmung der Diffusionslänge - Einfluß des Rückkontakts

Der Verlauf der Quantenausbeute im Wellenlängenbereich oberhalb der Bandlücke wird nicht nur durch die Absorption des Halbleiters bestimmt, sondern auch durch die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L_D . Daher ist es möglich, diese aus der gemessenen Kurve zu extrahieren, wenn die Absorption und die Raumladungszonenweite bekannt ist. Der Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge für CuGaSe_2 hängt aber, wie oben erwähnt, von dem integralen Cu/Ga-Verhältnis der CuGaSe_2 -Schicht ab. Für Absorber verschiedener Komposition müssen unterschiedliche Absorptionsdaten verwendet werden.

²Nur in diesem Bereich liegen ausreichend genaue Absorptionsdaten vor.

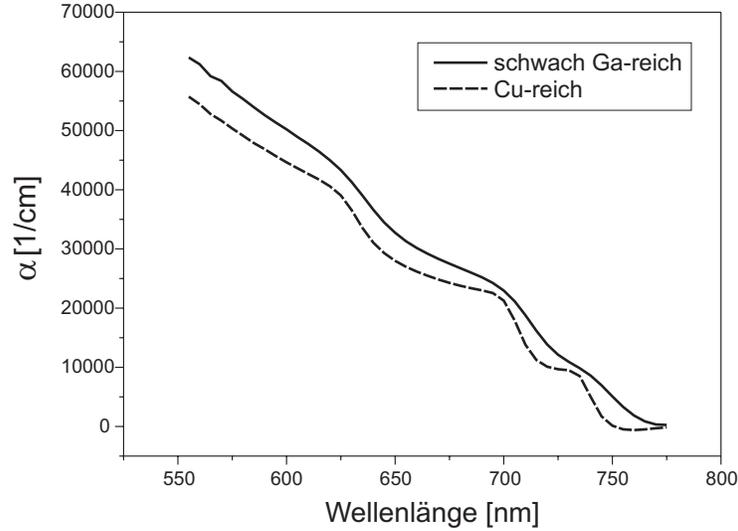


Abbildung 6.10: Absorptionskoeffizient von CuGaSe_2 für zwei unterschiedliche Schicht-Kompositionen

In Abb. 1.10 ist der Absorptionskoeffizient gegenüber der Wellenlänge für eine Cu-reich und eine leicht Ga-reich präparierte CuGaSe_2 -Schicht aufgetragen. Diese Daten sind an polykristallinen CuGaSe_2 -Schichten gemessen worden, die mittels PVD auf Glassubstraten präpariert wurden [114]. Da die Absorptionsdaten nicht an den Solarzellen selbst gemessen werden können, die Schichten sich aber allein schon durch das Wachstum auf Glas statt auf Molybdän beschichtetem Glas unterscheiden, muß mit Abweichungen des Absorptionskoeffizienten von dem der Solarzelle gerechnet werden. Neben diesen Abweichungen entsteht ein weiterer Fehler durch Dünnschichtinterferenzen des Fensters, die um so ausgeprägter sind, je glatter die Absorberschicht ist, also für Ga-reiche Absorber stärker ausgeprägt sein werden (vgl. Abb. 1.3). In welchem Maße die Absorptionsdaten zu dem Absorptionsverhalten der Solarzelle passen, kann anhand der Auftragung der Quantenausbeute gegenüber dem Absorptionskoeffizienten abgelesen werden. Dies ist in Abb. 1.11 dargestellt. In dieser Abbildung ist jeweils für die Probe A und E die Kurve des berechneten Verlaufes miteingezeichnet. Verwendet wurde dazu Gl. 1.20. Während die berechnete Kurve einen glatten Verlauf aufweist, zeigt die Meßkurve Modulationen. Die Stärke dieser Modulationen ist ein Maß dafür, wie gut die gemessenen Absorptionsdaten das Absorptionsverhalten der Solarzellen widerspiegeln.

Bei geringer Absorberdicke d bzw. großer Diffusionslänge, also bei $L_D \approx d$, muß für die Bestimmung der Diffusionslänge aus der Quantenausbeute die Rekombination am Rückkontakt berücksichtigt werden, siehe Kap. 1.3.2. Unter Berücksichtigung der Rekombination am Rückkontakt bestimmt sich aus der Berechnung der Stromdichte an der Grenze zwischen Raumladungszone w und Bahngebiet $B = d - w$ die Quantenausbeute zu (Herleitung siehe Anhang oder [75]):

$$Q(\lambda) = K \left[1 - \exp(-\alpha w) \left(1 + \frac{\alpha^2 L_D^2}{1 - \alpha^2 L_D^2} - \frac{\alpha L_D}{1 - \alpha^2 L_D^2} \frac{\cosh\left(\frac{B}{L_D}\right) - \exp(-\alpha B)}{\sinh\left(\frac{B}{L_D}\right)} \right) \right] \quad (6.2)$$

Hierbei ist K ein Faktor, der die Absorptionsverluste und Reflexionsverluste vom Fenster und der Pufferschicht beschreibt und $\alpha = \alpha(\lambda)$ der Absorptionskoeffizient des Absorbers. Bei der Herleitung

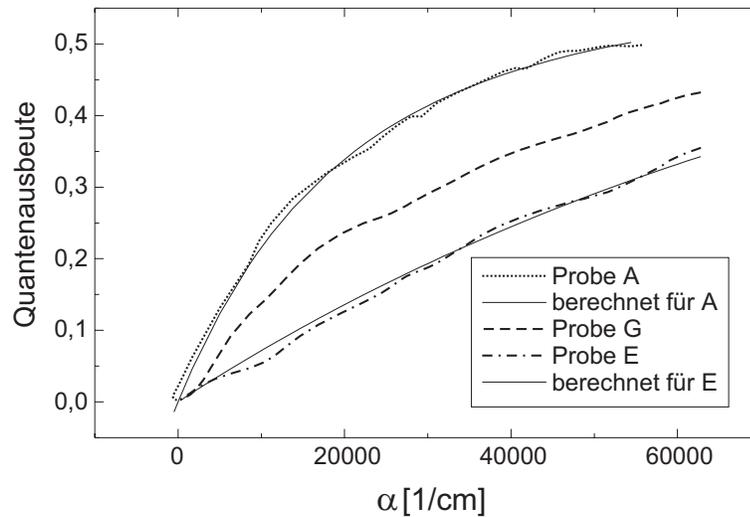


Abbildung 6.11: Die Abbildung zeigt die Spektren der Quantenausbeute der Abb. 1.9 aufgetragen gegenüber dem Absorptionskoeffizienten. Mit eingezeichnet sind die nach Gl. 1.2 berechneten Werte. An dieser Auftragung erkennt man, wie gut der stufenförmige Verlauf der Quantenausbeute durch die Absorptionsdaten ausgeglichen wird.

der Formel wird angenommen, daß die Rekombinationsgeschwindigkeit am Rückkontakt unendlich ist ($S = \infty$) und daß alle Minoritätsladungsträger, die in der Raumladungszonenzone generiert werden, vollständig gesammelt werden.

Da der Einfluß der Diffusionslänge L_D , der Raumladungszonenweite w und der Dicke des Absorbers d auf die Kurvenform sehr ähnlich sind, ist die Anpassung nicht eindeutig; verschiedene Parametersätze geben den Verlauf wieder. Durch die Bestimmung der Absorberdicke und die Abschätzung der Raumladungszonenweite kann die Anzahl der Parameter verringert werden. Die Raumladungszonenweite für leicht Ga-reiche Dioden liegt im Bereich von $100nm$. Dieser Wert ergibt sich zum einen aus der Bestimmung der Raumladungszonenweite der Cu-reich präparierten Probe A mittels einer spannungsabhängigen Kapazitäts-Messung [115]. Sie ergab eine Raumladungszonenweite von $80-100nm$. Damit ist eine untere Grenze gegeben. Zum anderen wurde an leicht Ga-reichen $CuGaSe_2$ -Solarzellen, die mit PVD hergestellt wurden, ebenfalls eine Raumladungszonenweiten von ca. $100nm$ bestimmt [114]. Die Absorberdicke der hier untersuchten Solarzellen wurde aus den REM-Aufnahmen bestimmt. Die vorgegebenen Größen sind in den Abbildungen mit "fest" gekennzeichnet.

Solarzelle mit $800nm$ dickem Absorber

Da bei der Solarzelle mit dem $d = 800nm$ dicken Absorber wenig Transmissionsverluste zu erwarten sind, wird die Quantenausbeute dieser Probe zuerst diskutiert. In Abb. 1.12 ist die Anpassung zusammen mit den Meßwerten der Probe G dargestellt. Ihr Absorber ist mit $Cu/Ga=0,95$ leicht Ga-reich. Als Ergebnis der Anpassung ergibt sich eine sehr geringe Diffusionslänge von nur $200nm$. Diffusionslängen für leicht Ga-reiche polykristalline $CuGaSe_2$ -Schichten sind üblicherweise im Be-

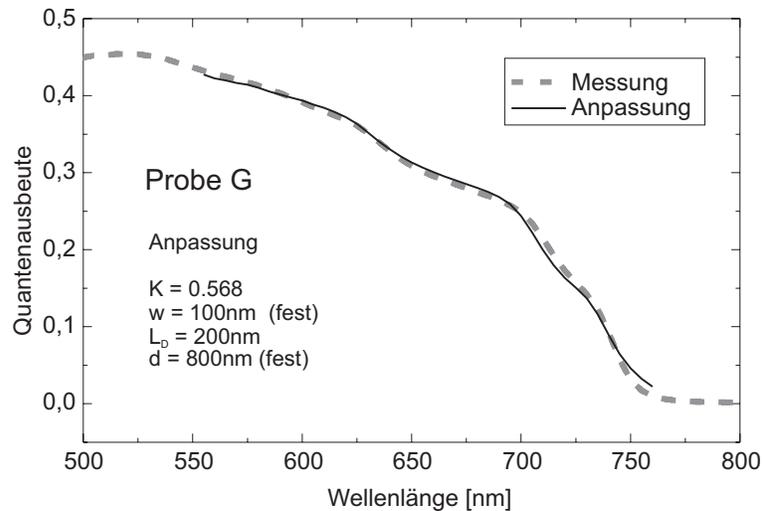


Abbildung 6.12: Die Abbildung zeigt die Anpassung des theoretischen Verlaufs der Quantenausbeute nach Gl. 1.2 an die gemessene Werte der Probe G mit dem 800nm dickem leicht Ga-reichen Absorber. Die Dicke des Absorbers und die Ausdehnung der Raumladungszone sind fest vorgegeben (fest), die anderen Werte wurde von der Fitroutine variiert.

reich von 0,8-1 μm [114, 104]. Als Ursache dieser geringen Diffusionslänge wird eine hohe Defektdichte vermutet, die zum einen durch die leicht Ga-reiche Komposition und zum anderen durch die lange Depositionszeit verursacht wird. Trotz der Diffusionsbarriere aus Cr muß damit gerechnet werden, daß während des 16 stündigen Prozesses bei 450° C Elemente aus dem Glassubstrat in die CuGaSe₂-Schicht diffundieren. Zudem ist nicht auszuschließen, daß durch die lange Prozeßzeit auch die intrinsische Defektdichte zunimmt.

Solarzelle mit Cu-reich präpariertem Absorber

Im Gegensatz zu der Probe G, die einen 800nm dicken Absorber hat und bei der zudem die Diffusionslänge kurz gegenüber der Absorberdicke ist, läßt sich der Verlauf der Meßkurve der Cu-reich präparierten Zelle, die einen 400nm dicken Absorber hat, nicht mit diesem Wert als fest vorgegebener Parameter anpassen, vgl. Abb. 1.13, Anpassung 1. Im langwelligen Bereich ist die Quantenausbeute zu niedrig und bei $\lambda = 560nm$ zu hoch. Der Verlauf der Meßwerte läßt sich nur wiedergeben, wenn man eine Schichtdicke annimmt, die mehr als doppelt so dick ist wie die tatsächliche Schichtdicke, Anpassung 3.

Für die Diffusionslänge bei vorgegebener Absorberdicke von $d = 400nm$ und $d = 600nm$ ist ein Wert von $L_D = 800nm$ gewählt. Dies ist der niedrigste Wert, der bei der vorgegebenen Raumladungszonenweite von $w = 100nm$ die Meßdaten am besten wiedergibt. Wird die Diffusionslänge größer gewählt als dieser Wert, so ändert sich der Kurvenverlauf nicht mehr. Die beste Anpassung wurde erreicht mit einer Absorberdicke von $d = 900nm$. Die für diesen Fall ermittelte Diffusionslänge liegt bei $L_D = 1300nm$.

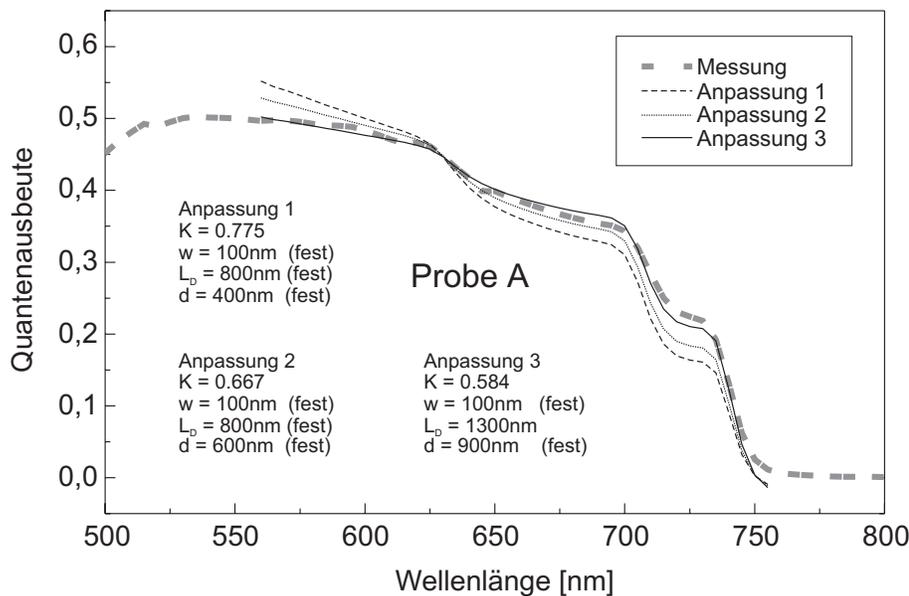


Abbildung 6.13: Dargestellt ist die Quantenausbeute der Solarzelle mit dem Cu-reich präparierten Absorber (Probe A) zusammen mit drei Anpassungen, die sich in der Wahl der fest vorgegebenen Absorberdicken unterscheiden. Der gemessene Verlauf läßt sich nicht mit der an der Schicht bestimmten Schichtdicke wiedergeben. Erst eine vorgegebene Absorberdicke von 900nm läßt die Anpassung konvergieren.

Die Tatsache, daß erst eine Schichtdicke von ca 900nm mit einer Diffusionslänge von 1300nm die Meßdaten gut wiedergibt besagt, daß mehr Ladungsträger gesammelt werden als es von einer Zelle, mit 400nm dickem Absorber und einem metallischen Rückkontakt zu erwarten ist. Dies kann zwei Gründe haben. Zum einen kann die Rekombination am Rückkontakt geringer sein, als für die Berechnung angenommen und zum anderen können durch Reflexion des einfallenden Lichts mehr Ladungsträger generiert werden, als dies für eine 400nm dicke Schicht zu erwarten ist. Diese Reflexion des einfallenden Lichts am Rückkontakt wird mit Gl. 1.20 nicht berücksichtigt.

Ist die Rekombination am Rückkontakt geringer, als für die Herleitung der Formel vorausgesetzt (siehe Anhang), so führt dies dazu, daß die mit der tatsächlichen Schichtdicke des Absorbers berechneten Werte unterhalb der gemessenen Werte liegen, was auch der Fall ist, Anpassung 1 in Abb. 1.13. Daß die Rekombination am Rückkontakt geringer ist, als dies für einen ohmschen Metallkontakt anzunehmen ist hängt mit der Existenz des MoSe₂ zusammen. Für CuInSe₂ wurde beobachtet, daß das MoSe₂ zum CuInSe₂ einen $p - p^+$ -Übergang erzeugt, an dem die Elektronen reflektiert werden, ein sogenanntes “Back Surface Field“ [91]. Stolt et al. beobachtete mittels EBIC-Messungen an polykristallinen CuInSe₂ -Schichten ebenfalls eine geringe Rekombination am Molybdänrückkontakt [116]. Die Diffusionslänge der Cu-reich präparierten Zelle ist immer noch größer als die Absorberdicke d , so daß der negative Summand in der Klammer der Gl. 1.20 immer noch einen Beitrag zum Kurvenverlauf liefert und die Quantenausbeute verringert. Dies deutet darauf hin, daß neben der geringeren Rekombinationsgeschwindigkeit zusätzlich durch die Reflexion am Rückkontakt Ladungsträger im Absorber generiert werden. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die berechnete Kurve

im Wellenlängenbereich unterhalb der zweiten Bandlücke des CuGaSe_2 niedriger ist als die gemessene Quantenausbeute und oberhalb der zweiten Bandlücke größer ist. Dies kann folgendermaßen verstanden werden. Während nach $I \sim \exp(-\alpha(\lambda)x)$ noch 50% des Lichts mit einer Wellenlänge von $\lambda = 725\text{nm}$ bei vollständiger Reflexion am Rückkontakt die Raumladungszone wieder erreicht und dort Ladungsträger generiert, erreichen nur noch 20% des Lichts der Wellenlänge unterhalb der zweiten Bandlücke ($\lambda = 725\text{nm}$) die Raumladungszone. Verwendet wurden hierbei die Absorptionsdaten der Messung der Cu-reichen CuGaSe_2 -Schicht aus Abb. 1.10 $\alpha(725) = 9680\text{cm}^{-1}$, $\alpha(690) = 23000\text{cm}^{-1}$, und eine Absorberdicke von 400nm mit einer Raumladungszonenweite von 100nm , also $x = 700\text{nm}$. Durch die Reflexion wird der Beitrag des langwelligeren Lichts an der Quantenausbeute mehr erhöht, als für das kurzwellige Licht. Da die Abweichungen, die aufgrund der Reflexion entstehen aber sehr gering sind, ist davon auszugehen, daß das selenisierte Molybdän das einfallende Licht nicht vollständig reflektiert.

Solarzelle mit Ga-reichem Absorber

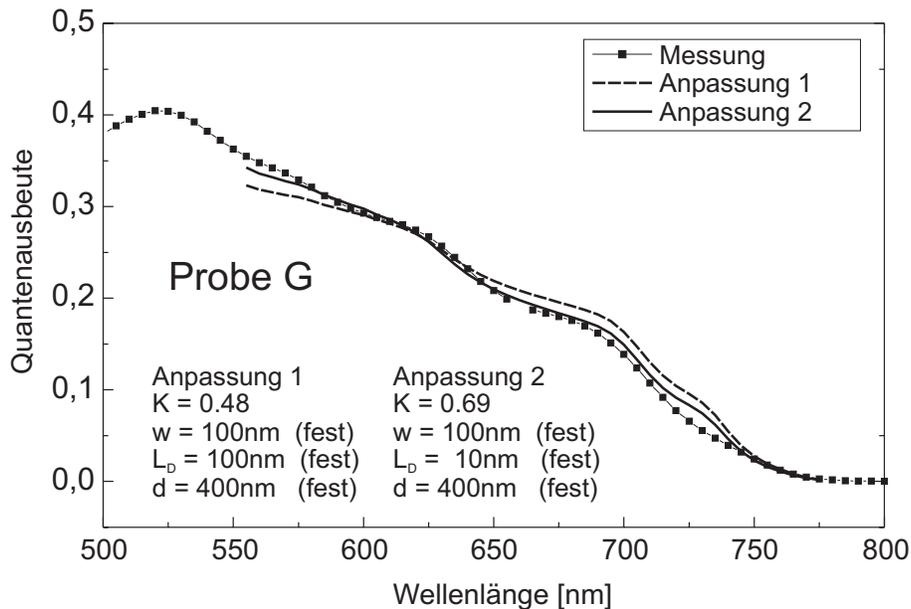


Abbildung 6.14: Die Abbildung zeigt die Quantenausbeute der Solarzelle mit dem Ga-reichen Absorber (Probe E). Die Anpassungen unterscheiden sich in der vorgegebenen Diffusionslänge. Bei einer vorgegebenen Raumladungszone von 100nm lassen sich die Meßdaten auch mit einer fast verschwundenen Diffusionslänge nicht optimal anpassen.

Anders verhält es sich mit der Probe E mit dem dünnen Ga-reichen Absorber, siehe Abb. 1.14. Die Anpassung ergibt eine extrem geringe Diffusionslänge. Diese niedrige Diffusionslänge kann auf den Ga-Gehalt der CuGaSe_2 -Schicht zurückgeführt werden. Die Transportmessungen von Gerhard [49] zeigen, daß die Beweglichkeit von einem Wert von $\mu = 200-300\text{cm}^2/\text{Vs}$ bei einem Cu/Ga-Verhältnis von ≥ 1 auf einen Wert von $\mu = 25\text{cm}^2/\text{Vs}$ sinkt bei einer leichten Reduktion des Cu/Ga-Verhält-

nisses auf 0,96. Beweglichkeiten von CuGaSe_2 -Schichten mit einem geringeren Cu/Ga-Verhältnis als 0,96 konnten bereits aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit nicht mehr vermessen werden. Die Rekombination am Rückkontakt hat bei dieser geringen Diffusionslänge keinen Einfluß mehr auf das Spektrum der Quantenausbeute. Mit $L_D \ll d$ trägt der negative Summand in Gl. 1.2 nicht mehr zum Verlauf der Kurve bei. Der Verlauf der Meßkurve wird jedoch auch mit der geringen Diffusionslänge noch nicht gut wiedergegeben. Dies liegt an der Überlagerung der Dünnschichtinterferenzen, die durch das ZnO-Fenster entstehen.

Mit den durch die Anpassung bestimmten Diffusionslängen läßt sich nun auch die Abnahme des Kurzschlußstromes mit zunehmendem integralem Ga-Gehalt (vgl. Tabelle 1.2) erklären. Die Sammlung der Solarzellen mit dem Ga-reichen Absorber wird durch die geringe Diffusionslänge reduziert. Dieser Einfluß wird noch verstärkt durch die Reflexion des eingestrahnten Lichts am Rückkontakt, welche wie oben gezeigt bei größeren Diffusionslängen zu einem Anstieg der "effektiven Schichtdicke" führt, während sie bei Ga-reichen Schichten mit niedrigen Diffusionslängen keinen Einfluß mehr auf die Sammlung hat.

Fazit:

- Aufgrund der geringen Absorberdicke sind die Transmissionsverluste nicht zu vernachlässigen. Sie reduzieren den Photostrom maximal um ein Drittel.
- Solarzellen mit Cu-reich prozessiertem Absorber sind in ihrem Wirkungsgrad nicht durch eine zu geringe Diffusionslänge limitiert. Die Rekombination am Rückkontakt ist geringer, als es für einen Metallkontakt zu erwarten ist. Sie hat trotz der im Verhältnis zur Schichtdicke großen Diffusionslänge nur einen geringen Einfluß auf die Reduktion der Sammlung. Die Ursache für die geringe Rekombination am Rückkontakt wird in der Ausbildung eines "Back Surface Field" durch das MoSe_2 vermutet.
- Die Solarzelle mit dem nur leicht Ga-reichen, 800nm dicken Absorber besitzt eine Diffusionslänge von $L_D = 200\text{nm}$, während die Solarzelle mit dem Ga-reichen Absorber eine Diffusionslänge von 10nm aufweist. Die Ursache ist die Abnahme der Beweglichkeit aufgrund der zunehmenden Kompensation mit zunehmendem Ga-gehalt des CuGaSe_2 .
- Die geringe Sammlung sowohl der leicht Ga-reichen, wie der Ga-reichen, wird nicht durch Transmissionsverluste erklärt, sondern durch die niedrige Diffusionslänge.

6.3 Vergleich ZnSe- vs. CdS-Puffer auf CuGaSe_2 -Solarzelle

6.3.1 Strom-Spannungs-Charakteristik

Neben CdS wird ZnSe als alternativer Puffer für Chalkopyritsolarzellen untersucht. Während sich mit ZnSe-Pufferschichten mit chemischer Badabscheidung auf kommerziellen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbern Wirkungsgrade der Solarzellen von 14,2% [80, 117] und mit MOCVD-deponiertes ZnSe

13% [118] erreichen lassen, kamen Solarzellen mit CuGaSe_2 -Absorbieren mit ZnSe -Pufferschichten nicht über 2% Wirkungsgrad hinaus [79]. Um die Ursache für dieses Verhalten herauszufinden, wurden vergleichende Photolumineszenz- und Quantenausbeute-Untersuchungen an epitaktischen und polykristallinen CuGaSe_2 -Solarzellen mit CdS - und ZnSe -Puffer durchgeführt.

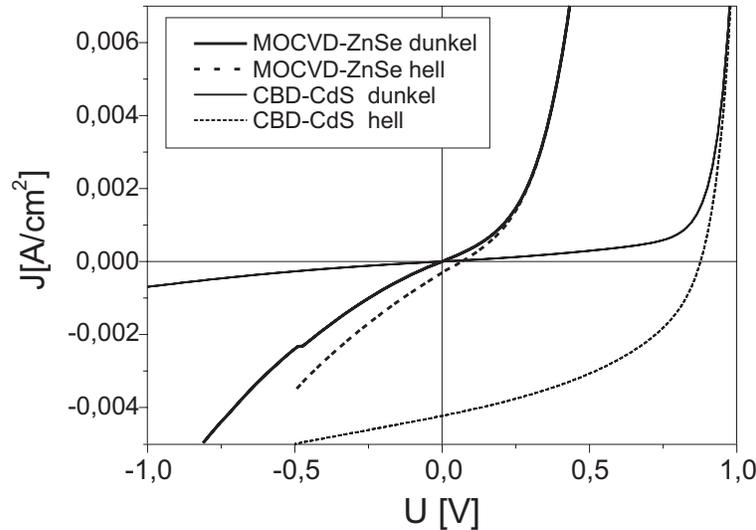


Abbildung 6.15: Dargestellt sind jeweils die Hell- und Dunkelkennlinien von polykristallinen CuGaSe_2 -Solarzellen mit unterschiedlicher Pufferschicht. Beide Zellen besitzen den gleichen Absorber.

In Abb. 1.15 sind jeweils die Hell- und Dunkelkennlinien zweier polykristalliner CuGaSe_2 -Solarzellen dargestellt. Der CuGaSe_2 -Absorber beider Zellen wurde während eines Prozesses in der MOCVD-Anlage gewachsen. Anschließend wurde auf dem einen Teil des Substrats ein CdS -Puffer abgeschieden, während auf dem anderen Teil, ebenfalls mit chemischer Badabscheidung (CBD), ein ZnSe -Puffer aufgebracht wurde. Details zur Präparation sind in Kap. 2.2 zu finden. Die Zelle mit dem CdS -Puffer erreicht eine Leerlaufspannung von 877mV und eine Kurzschlußstromdichte von $4,2\text{mA}/\text{cm}^2$, während die Zelle mit dem CBD- ZnSe -Puffer nur eine Leerlaufspannung von 67mV erreicht und eine Kurzschlußstromdichte von $0,3\text{mA}/\text{cm}^2$. Solarzellen mit epitaktischen CuGaSe_2 -Absorbieren zeigten mit einer CBD- ZnSe -Pufferschicht überhaupt kein sperrendes Verhalten, während sie mit CdS -Puffer zumindest eine Leerlaufspannung von 484mV und einen Kurzschlußstrom von $7,7\text{mA}/\text{cm}^2$ ergaben. Der Füllfaktor jedoch lag nur bei 39%. Polykristalline CuGaSe_2 -Solarzellen, deren ZnSe -Puffer direkt nach der CuGaSe_2 -Deposition mit MOCVD abgeschieden wurden, erreichten eine Leerlaufspannung von 268mV und eine Kurzschlußstromdichte von $2,3\text{mA}/\text{cm}^2$. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 1.5 zusammengefaßt.

6.3.2 Quantenausbeute

Um die Ursache des drastischen Unterschiedes der photovoltaischen Eigenschaften der mit ZnSe -Puffer versehenen Solarzellen zu denen mit CdS -Puffer zu untersuchen, wurden die Quantenausbeute gemessen. In Abb. 1.16 sind die Spektren der Quantenausbeute der in der Tabelle aufgeführten

Tabelle 6.5: In der Tabelle sind die wichtigsten Hellparameter der Solarzellen mit CdS-Puffer und ZnSe-Puffer zusammengefaßt. CBD steht für Badabscheidung

Absorber-Material	Puffer								
	CBD-CdS			MOCVD-ZnSe			CBD-ZnSe		
	V _{OC} [mV]	J _{SC} [mA/ cm ²]	FF [%]	V _{OC} [mV]	J _{SC} [mA/ cm ²]	FF [%]	V _{OC} [mV]	J _{SC} [mA/ cm ²]	FF [%]
polykrist. CuGaSe ₂	877	4,2	43	269	2,3	22	67	0,3	26
epitakt. CuGaSe ₂	484	7,7	39	56	0,1	25	-	-	-

Solarzellen dargestellt. Den größten Photostrom zeigt die epitaktische Solarzelle, die mit einer CdS-Pufferschicht versehen ist. Obwohl das epitaktische CuGaSe₂ Cu-reich präpariert wurde, sind die Stufen in der Absorption nicht so deutlich zu erkennen, wie bei der Cu-reich präparierten polykristallinen Solarzelle in Abb. 1.9. Dies liegt an der Überlagerung des Spektrums mit den Dünnschichtinterferenzen der ZnO-Fensterschicht, die bei den glatten Solarzellen mit epitaktischem Absorber stärker auftreten. Zu erkennen ist dies vor allem an dem Maximum der Quantenausbeute bei 410nm. Bei der polykristallinen Solarzelle (Probe A) mit dem rauheren Cu-reichen Absorber tritt dieser Anstieg nicht auf, während die Zelle mit dem polykristallinen Ga-reichen Absorber (Probe E) ein Maximum bei 450nm zeigt, vgl. Abb. 1.9). Die Absorber der polykristallinen Solarzellen in Abb. 1.16 sind ebenfalls Ga-reich.

Im Gegensatz zu den Solarzellen mit CdS-Puffer zeigen die mit ZnSe-Puffer beschichteten Solarzellen fast keine Sammlung im CuGaSe₂-Absorber. Der photogenerierte Strom stammt überwiegend aus dem ZnSe-Puffer. Dies ist an der Reduktion der Sammlung für Licht mit kleinerer Energie als die der Bandlücke des ZnSe zu erkennen. Während die polykristalline Solarzelle mit MOCVD-ZnSe noch einen geringen Beitrag der Sammlung aus dem Absorber aufweist, verschwindet diese vollständig bei der Solarzelle mit dem epitaktischen CuGaSe₂ und dem MOCVD-ZnSe. Ebenso verschwindet diese bei den polykristallinen Solarzellen mit dem CBD-ZnSe-Puffer. Im wesentlichen können zwei Rekombinationsmechanismen die Ursache dieses drastischen Verlustes des Photostroms sein. Zum einen die Rekombination an der Grenzfläche zwischen Puffer und Absorber und zum anderen die Rekombination im CuGaSe₂-Absorber. Die Rekombination an der Grenzfläche kann nicht der entscheidende Rekombinationsmechanismus sein. In diesem Fall würden auch die im ZnSe generierten Minoritätsladungsträger, die Löcher, beim Transport über den Heteroübergang verloren gehen. Dabei ist zu bedenken, daß aufgrund der geringen Dicke des ZnSe-Puffers von ca 40nm nur ein kleiner Teil des eingestrahlt Lichts absorbiert wird (bei $\lambda = 400nm$ 20%), während bei $\lambda = 460nm$ (der Wellenlänge, bei dem das ZnSe transparent wird) das eingestrahlte Licht zu über 95% im Absorber absorbiert wird. Den im Puffer generierten Ladungsträgern steht also eine viel größere Menge an Ladungsträgern aus dem Absorber gegenüber, von denen aber kaum welche zum Photostrom beitragen.

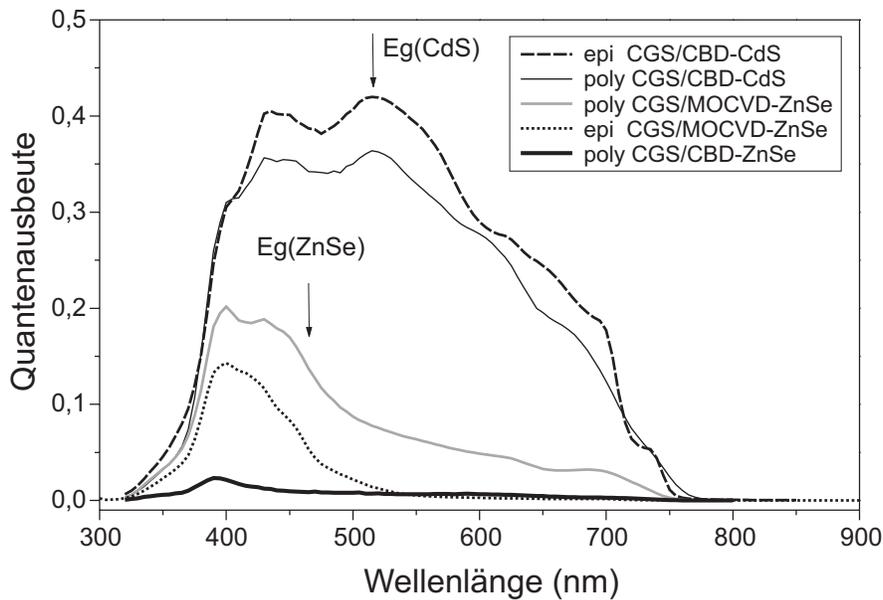


Abbildung 6.16: Die Abbildung zeigt Spektren der Quantenausbeute von Solarzellen mit epitaktischem und polykristallinem CuGaSe_2 -Absorber mit verschiedenen Pufferschichten. Das epitaktische CuGaSe_2 ist Cu-reich präpariert, während das polykristalline CuGaSe_2 Ga-reich präpariert wurde. Die Position der Bandlücken der beiden verschiedenen Puffermaterialien sind mit einem Pfeil markiert. Während beide Solarzelltypen mit CdS-Puffer überwiegend Sammlung aus dem Absorber zeigen, stammt der Kurzschlußstrom bei Zellen mit ZnSe Puffer fast ausschließlich aus dem ZnSe.

Photolumineszenz

Da nach der Beschichtung des CuGaSe_2 mit dem ZnSe fast keine Sammlung mehr aus dem Absorber beobachtet wird, stellt sich die Frage, inwiefern der Absorber durch die Beschichtung modifiziert wird. Daher wurde der Einfluß der MOCVD-ZnSe-Beschichtung auf die Defekte im CuGaSe_2 -Absorber durch Photolumineszenzmessungen an epitaktischen CuGaSe_2 -Schichten durchgeführt. Sie eignen sich besser für diese Untersuchungen, da sie auf einer Probe beide DA-Übergänge im Photolumineszenzspektrum zeigen. Somit können auch Veränderungen der beiden DA-Übergänge zueinander beobachtet werden. Wir können damit unterscheiden, welcher der beiden Akzeptoren stärker beeinflusst wird.

Abb. 1.17 zeigt die Photolumineszenzspektren an verschiedenen Stellen auf der Probe vor und nach der Beschichtung des ZnSe mittels MOCVD. Die Spektren im oberen Teil des Bildes sind an der unter starkem Cu-Überschuß präparierten Seite der Probe gemessen, während im unteren Teil die Spektren der unter geringem Cu-Überschuß präparierten Seite zu sehen sind. Vor der Beschichtung zeigt die Probe die für die jeweilige Komposition bekannte Lumineszenz (vgl. Abschnitt 1.1.5).

Unabhängig von der Komposition wird die Photolumineszenz durch die ZnSe-Beschichtung stark verändert. Anstelle der schmalen DA-Übergänge erscheint eine breite Lumineszenzbande mit asymmetrischer Form, wie sie auch an stark kompensiertem, Ga-reichem CuGaSe_2 zu beobachten ist. Sie

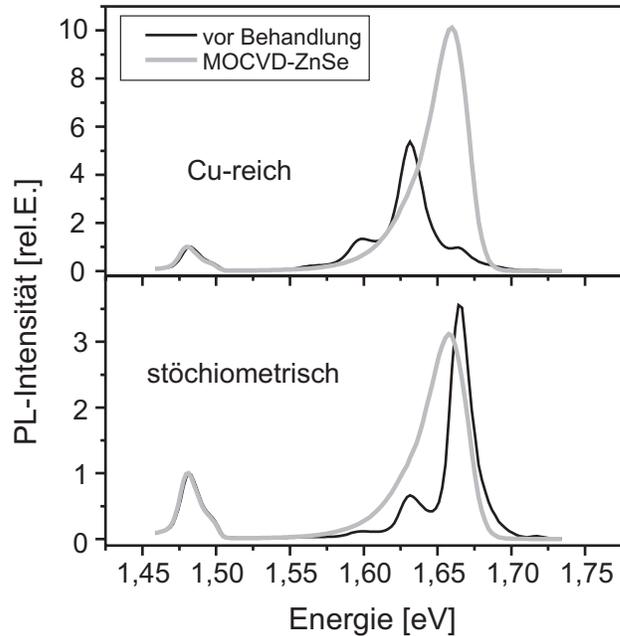


Abbildung 6.17: Die Abbildung zeigt jeweils die Photolumineszenzspektren vor und nach der Beschichtung des epitaktischen CuGaSe_2 mit ZnSe mittels MOCVD. Die oberen Spektren sind an dem stark Cu-reichen präpariertem Teil der Probe gemessen, während die unteren an dem mit geringen Cu-Überschuß präparierten Probenteil gemessen wurden.

wird bei Ga-reichem CuGaSe_2 auf seine hohe Kompensation zurückgeführt, siehe Kap. 1.1.5. Die Entstehung dieser breiten Lumineszenzbande durch die ZnSe -Beschichtung ähnelt der Verbreiterung der Lumineszenz von CuGaSe_2 -Proben bei Reduktion des Cu-Gehaltes unterhalb der Stöchiometrie. Der DA1-Übergang verbreitert sich zunächst nur mit abnehmendem Cu-Gehalt und verschiebt erst bei starkem Ga-Überschuß seine Position zu niedrigeren Energien. Die Lumineszenzbande nach der ZnSe -Beschichtung liegt nur etwas unterhalb des DA1-Übergangs. Dies legt den Schluß nahe, daß die ZnSe -Beschichtung ebenfalls kompensierende Donatoren im CuGaSe_2 erzeugt, wie sie durch Cu-Mangel während des Wachstumsprozesses entstehen, vgl. Kap. 1.1.5. Durch Vergleichsexperimente (Kap. 5.4) konnte ausgeschlossen werden, daß der beobachtete Effekt durch das Aufheizen in H_2 -Atmosphäre auf 340°C , bzw. in Se-Atmosphäre mit H_2 als Trägergas hervorgerufen wird. Erst das Angebot von Zn bei 340°C im H_2 -Trägergas führt zur beobachteten Veränderung.

Auffällig ist, daß sowohl die ZnSe -Beschichtung, als auch die Zn-Behandlung (siehe Kap. 5.4) in der MOCVD nicht nur das Material an der Oberfläche verändert, sondern die gesamte CuGaSe_2 -Schicht. Andernfalls würde die Lumineszenz, die aus dem unteren Teil der Schicht kommt, sich mit der des modifizierten Bereich der Schicht überlagern, man müßte im oberen Spektrum den DA2-Übergang und seine Phononreplik auf der abfallenden Flanke der breiten Lumineszenz des beschichteten CuGaSe_2 erkennen.

Allein der Einbau von kompensierenden Donatoren in Cu-reich präpariertes CuGaSe_2 erklärt nicht die verschwindende Sammlung aus dem Absorber. Denn diese führen zu einer Verringerung der freien Ladungsträger, was eine Erweiterung der Raumladungszone und damit eine Vergrößerung der feld-

unterstützten Sammlung zur Folge hat. Wie anhand der Quantenausbeutemessungen der Ga-reichen polykristallinen Solarzellen gezeigt wurde, reicht bei einer verschwindend geringen Diffusionslänge eine Raumladungszonenweite von 100nm aus, um zumindest 30% der generierten Ladungsträger zu sammeln. Eine weitere Erklärung wäre eine starke Reduktion der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger, so daß selbst in der Raumladungszone die Sammlung stark verringert ist. Dem widerspricht aber die Beobachtung, daß die Lumineszenz durch den Zn-Einbau nicht verringert wurde, sie auf der Cu-reich präparierten Seite der Probe sogar noch vergrößert wurde. Das bedeutet, daß die nichtstrahlende Rekombination im CuGaSe_2 verringert wird. Damit bleibt als Erklärung für die Reduktion des Photostroms durch die ZnSe-Beschichtung nur die Rekombination an der Grenzfläche zwischen dem ZnSe durch die Ausbildung einer hohen Grenzflächendefektdichte.

6.3.3 Lokaler Photostrom

Um herauszufinden ob der geringe Strom, der mit den polykristallinen CuGaSe_2 -Solarzellen erreicht wurde, durch partiell inaktive Bereiche, wie punktuelle Kurzschlüsse, der Solarzelle hervorgerufen wird, wurden "Optical Beam Induced Current"- (OBIC) Messungen durchgeführt.

Die Probe wird dazu mit einem fokussierten Laserstrahl abgerastert während der durch die Beleuchtung erzeugte Strom gemessen wird. Das daraus gewonnene Bild zeigt also lokal die Kurzschlußstromdichte. Die Auflösung wird einerseits durch den Durchmesser des fokussierten Laserstrahls auf der Probe bestimmt und zum anderen durch die Schrittweite des Abtastsystems. In dem hier verwendeten Aufbau waren dies sensor-gesteuerte Spiegel in einem Abstand von 30cm . Die Auflösung des für diese Messungen verwendeten Aufbaus läßt sich anhand der Breite der einzelnen Kontaktfinger des Frontkontaktes abschätzen. Hierzu betrachtet man sich das OBIC-Signal entlang einer Rasterlinie. An dem Stromeinbruch unter dem Kontaktfinger und an der Steigung der Flanke kann man die Größe des Fokus bestimmen. Die Auflösung des hier verwendeten Aufbaus liegt bei $100\mu\text{m}$.

Die Auflösung ist entscheidend, denn sind die inaktiven Bereiche der Solarzelle deutlich kleiner als der Fokus des Laserstrahls bzw. die Schrittweite, so werden sie in der OBIC-Messung nicht erkannt.

Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß die Schwankungen der Sammlung in der Größenordnung der Kristallite liegt. Die einzelnen Kristallite können eine unterschiedliche Defektdichte aufweisen und somit entweder eine unterschiedliche Raumladungszonenweite besitzen oder die Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger kann verschieden sein. So besitzen z.B. unter Cu-Überschuß mit CVD gewachsene polykristalline Schichten einzelne Kristallite aus Cu_xSe , die sich nicht nur auf der Schichtoberfläche befinden, sondern auch zwischen den Kristalliten des CuGaSe_2 [105]. Bei einer Auflösung unter einem μm würden diese Kristallite in der OBIC-Messung erkannt werden, da dort der Photostrom verschwindet. Das bedeutet, daß diese Effekte mit diesen Messungen nicht erkannt werden konnten.

In Abb. 1.18 ist das Bild einer OBIC-Messung einer polykristallinen Solarzelle mit MOCVD gewachsenem CuGaSe_2 -Absorber dargestellt. Als Pufferschicht wurde CdS verwendet. Zu sehen ist die aktive Fläche der Solarzelle, die eine Ausdehnung von $1 \times 0,5\text{cm}^2$ besitzt. Darin sieht man die Abschattung des streifenförmigen Frontkontakts. Im unteren Teil des Bildes erkennt man den Schatten der Kontaktspitzen. Die Zelle zeichnet sich durch eine homogene Kurzschlußstromgenerierung aus

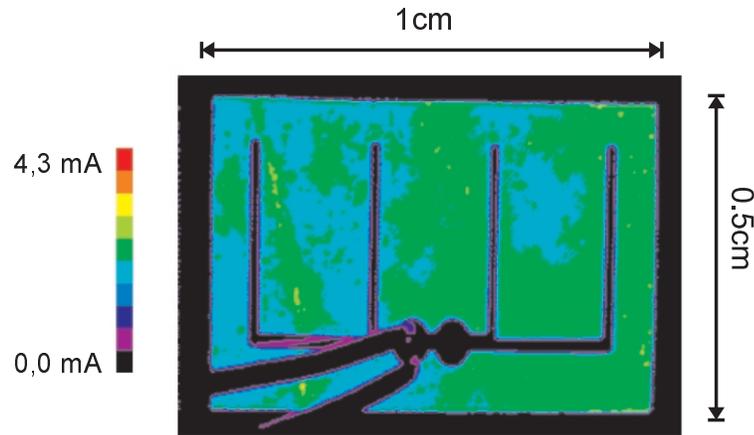


Abbildung 6.18: OBIC-Messungen an einer polykristallinen CuGaSe_2 -Solarzelle mit CdS-Puffer. Der Photostrom wird in einer Farbskala von 0 mA bis $4,3\text{ mA}$ dargestellt. Die dunklen Streifen werden durch die Abschattung des Gitters verursacht, die im linken unteren Teil des Bildes durch die Kontaktspitzen.

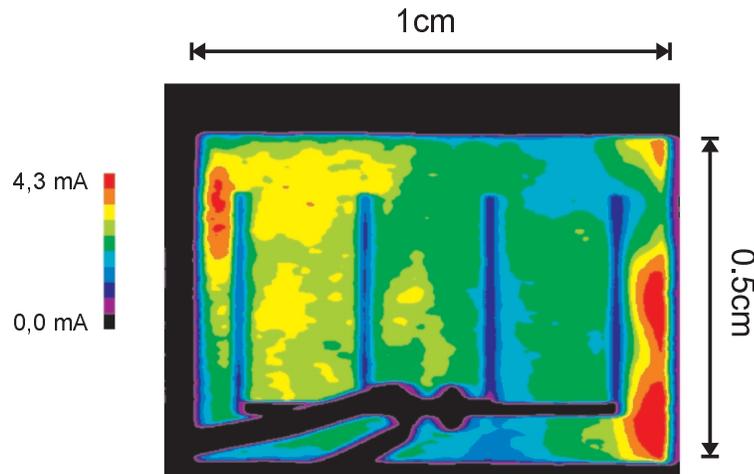


Abbildung 6.19: OBIC-Messungen an einer polykristallinen CuGaSe_2 -Solarzelle mit ZnSe-Puffer, der mit MOCVD abgeschieden wurde. Der Photostrom wird in einer Farbskala von 0 mA bis $4,3\text{ mA}$ dargestellt. Die dunklen Streifen werden durch die Abschattung des Gitters verursacht, die im linken unteren Teil des Bildes durch die Kontaktspitzen.

mit Variationen des Kurzschlußstroms um 5%. Anders sieht es mit polykristallinen CuGaSe_2 -Zellen aus, die mit einem mit MOCVD gewachsenen ZnSe-Puffer versehen sind, wie in Abb. 1.19 zu erkennen ist. Hier variiert der Kurzschlußstrom bis zu 50%.

Die Inhomogenität besteht aber nicht in einzelnen Punkten, die durch Kurzschlüsse hervorgerufen werden, sondern sie erstreckt sich flächig über die gesamte Zelle. Nun hat die Quantenausbeutemesung der mit ZnSe beschichteten CuGaSe_2 -Absorber gezeigt, daß der Photostrom überwiegend aus dem ZnSe-Puffer stammt. Die Inhomogenität könnte also von einer unterschiedlichen Dicke des ZnSe

stammen. Dies ist für MOCVD-gewachsenes ZnSe aber unwahrscheinlich. Auf GaAs wurden über den gesamten Bereich des zwei Zoll Wafersubstrats die Schichtdicke vermessen. Es wurde nur eine Abweichung der Dicke zum Rand hin festgestellt, die bei 10% lag [79]. Die Inhomogenität könnte auf die im vorangegangenen Abschnitt dargestellte Modifikation des Absorber durch den MOCVD-Prozess zurückgehen. Jedoch zeigen die Photolumineszenzmessungen des epitaktischen CuGaSe₂ eine homogene Veränderung über den gesamten Probenbereich von 4cm.

Fazit:

- Solarzellen mit einem MOCVD-ZnSe- und einem CBD-ZnSe-Puffer zeigten fast kein gleichrichtendes Verhalten.
- Der Kurzschlußstrom stammt sowohl bei den polykristallinen Zellen, als auch bei denen mit epitaktischem Absorber fast ausschließlich aus dem ZnSe.
- Anhand der Photolumineszenz erkennt man, daß der CuGaSe₂-Absorber durch die ZnSe-Beschichtung mittels MOCVD eine Modifikation erfährt, die auf eine Verstärkung der Kompensation hinweist.
- Die mit CdS versehenen Solarzellen zeichnen sich im Zehntel-Millimeter-Bereich durch eine Homogenität mit Abweichungen < 5% aus, während die mit ZnSe versehenen Solarzellen in diesem Bereich Inhomogenitäten der Sammlung von 50% aufweisen.

6.4 Zusammenfassung des Kapitels

- Aufgrund der Reduktion der Wachstumstemperatur auf 450°C ließen sich mit der MOCVD geschlossene CuGaSe₂-Schichten herstellen. Sie besaßen trotz der damit einhergehenden Reduktion der Kristallitgröße eine hohe Kristallqualität. Dies war an der Lumineszenzintensität und der Linienbreite der Lumineszenzbanden zu erkennen, die gegenüber dem epitaktischen CuGaSe₂ kaum verringert war. Die Korngrenzen führen offenbar nicht zu einer starken Reduktion der Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger. Es bilden sich die gleichen Defekte aus, wie beim epitaktischen CuGaSe₂, welches bei 570°C gewachsen wurde. Insbesondere zeigt die Lumineszenz das gleiche Verhalten mit Variation des Cu/Ga-Verhältnisses, wie es am epitaktischen CuGaSe₂ beobachtet wurde.
- Es wurden erstmals polykristalline CuGaSe₂-Solarzellen mit MOCVD gewachsen. Dabei konnten Leerlaufspannungen von bis $V_{oc} = 877mV$ erreicht werden. Hierbei zeigten Solarzellen mit Cu-reich präpariertem Absorber eine Leerlaufspannung von nur $V_{oc} = 513mV$ bei einem Photostrom von $j_{sc} = 7,5mA/cm^2$. Die geringe Spannung der Solarzellen mit Cu-reich präpariertem Absorber läßt sich durch einen niedrigen Parallelwiderstand und Rekombination an der CdS/CuGaSe₂-Grenzfläche erklären. Die Dunkelkennlinien weisen auf einen tunnelunterstützten Rekombinationsmechanismus in der Raumladungszone hin.

- Der niedrige Kurzschlußstrom der Solarzellen geht zum Teil auf Transmissionsverluste $< 30\%$ zurück, welche durch die geringe Absorberdicke von $400nm$ verursacht werden.
- Bei den Cu-reich präparierten Zellen ist die Diffusionslänge mit $L_D > d$ nicht die limitierende Größe der Sammlung. Die Rekombination am Rückkontakt ist trotz der geringen Schichtdicke niedriger, als es für einen Metallkontakt zu erwarten wäre.
- Mit steigendem Cu/Ga-Verhältnis erhöht sich die Leerlaufspannung und verringert sich der Kurzschlußstrom. Der Anstieg der Leerlaufspannung geht zum Teil auf die Vergrößerung des Parallelwiderstandes zurück. Der Dunkelstrom wird durch Rekombinationsprozesse über Störstellen in der Raumladungszone dominiert. Die Ga-reichen Solarzellen zeigen eine extrem niedrige Diffusionslänge, was die Abnahme des Kurzschlußstroms mit zunehmendem Ga-Gehalt erklärt. Die erreichte maximale Leerlaufspannung zeigt, daß die Rekombination an der CdS/CuGaSe₂-Grenzflächen für Solarzellen mit Ga-reichem Absorber gering ist.
- Längere Prozeßzeiten führen trotz der größeren Dicke des Absorber zu einem geringen Sperrverhalten der Solarzelle und zu einem niedrigen Kurzschlußstrom. Die geringe Diffusionslänge deutet auf die Defektbildung durch Eindiffusion von Verunreinigungen aus dem Glas hin.
- CuGaSe₂-Solarzellen mit ZnSe-Puffer zeigen ein sehr geringes Sperrverhalten. Der geringe Kurzschlußstrom stammte aus dem ZnSe-Puffer, während fast keine Sammlung aus dem Absorber beobachtet wurde. Die ZnSe-Beschichtung mittel MOCVD führt zu einer Modifikation des Absorbers, die auf eine erhöhte Kompensation hindeutet.
- Während Solarzellen mit CdS-Puffer eine über die gesamte Zellfläche homogene Kurzschlußstromgeneration aufwiesen, zeigten Zellen mit MOCVD-ZnSe-Puffer Inhomogenitäten von bis zu 50% im Bereich von einigen Millimetern.