

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung gliederte sich in zwei Teile.

Ziel des ersten Teils der Arbeit war es, den Einfluß der verschiedenen Prozeßschritte der Solarzellen-Prozessierung auf die Defektstruktur des  $\text{CuGaSe}_2$  zu untersuchen. Als Charakterisierungsmethode wurde dafür die Photolumineszenz gewählt. Hierbei wurde ein Verfahren entwickelt, das eine hohe örtliche Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleistet.

Die morphologische und strukturelle Charakterisierung der für diese Messungen verwendeten epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten ergab:

- Trotz einer stark gestörten Grenzfläche zwischen dem  $\text{CuGaSe}_2$  und dem GaAs wuchst das  $\text{CuGaSe}_2$  monokristallin in [001]-Richtung auf dem GaAs(100) auf.
- Auf der Oberfläche der Cu-reich prozessierten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten befanden sich  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Kristallite in Form von kubischen Oktaedern, die entlang der [110]-Richtung des Substrats ausgerichtet sind.
- Die Verschiebung der bandkantennahen Lumineszenz, sowie die Verschiebung der XRD-Reflexe nach dem Ätzen stark Cu-reich präparierter Proben mit KCN weisen auf eine zusätzliche  $\text{Cu}_x\text{Se}$ -Schicht auf der Oberfläche vor dem Ätzprozeß hin.

Die Ergebnisse der Photolumineszenzuntersuchungen der Solarzellen-Prozessierung auf die Defektstruktur des  $\text{CuGaSe}_2$  lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Entfernung des  $\text{Cu}_x\text{Se}$  von der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtoberfläche mittels KCN-Ätzen führte bei stark Cu-reich prozessierten Schichten zur Verringerung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit.
- Anders als vielfach diskutiert, führte die naßchemische Pufferschichtabscheidung sowohl von CdS, als auch von ZnSe auf  $\text{CuGaSe}_2$  nicht zu einer Veränderung der Defektstruktur des  $\text{CuGaSe}_2$ . Es wurden weder zusätzliche flache Defekte erzeugt, noch wurden die intrinsischen Defekte beeinflusst.

- Die Beschichtung von CuGaSe<sub>2</sub> mit n-dotiertem ZnO führte unabhängig von einer vorhergehenden naßchemischen Abscheidung einer CdS- oder ZnSe-Pufferschicht bei leicht Cu-reich prozessiertem CuGaSe<sub>2</sub> zu einer Umkehrung des Verhältnis' der beiden Akzeptorkonzentrationen A1/A2. Es konnte gezeigt werden, daß diese Veränderung nicht durch Erzeugung des einen oder durch Passivierung des anderen Akzeptors über Eindiffusion der abgeschiedenen Elemente verursacht wurde, sondern durch die Ausbildung eines *pn*-Übergangs am ZnO/CuGaSe<sub>2</sub>-Heteroübergang und der damit einhergehenden Bandverbiegung. Dieses Ergebnis stützt die Vorstellung, daß durch das Anheben des Fermi-niveaus an der Oberfläche Cu-Leerstellen generiert werden, welche den flacheren Akzeptor erzeugen.
- Die direkte Sputterbeschichtung mit ZnO führte, anders als vielfach diskutiert, nicht zur Defektbildung an der Absorberoberfläche.
- Die Beschichtung des CuGaSe<sub>2</sub> mit ZnSe mittels MOCVD führte zu einer Verstärkung des Kompensationsgrades. Es konnte gezeigt werden, daß weder die erhöhte Temperatur noch das Se-Angebot, sondern das Zn-Angebot während des Prozesses zu dieser Verstärkung führte.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden polykristalline Solarzellen mit CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber mittels MOCVD hergestellt und charakterisiert. Dabei galt es, geeignete Prozeßparameter für die Abscheidung geschlossener polykristalliner CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten auf Molybdän beschichteten Glassubstraten zu ermitteln, die zu Solarzellen weiterverarbeitet werden konnten. Dies wurde erreicht, in dem die Wachstumstemperatur reduziert wurde und ein geeignetes Cu/Ga-Verhältnis eingestellt wurde.

Zunächst wurden die Materialeigenschaften des polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub> mit XRD und Photolumineszenz untersucht. Hierbei ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Durch die Reduktion der Wachstumstemperatur auf 450° C konnten geschlossene polykristalline CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten abgeschieden werden.
- Die Kristallitgröße variierte mit dem Cu/Ga-Verhältnis der Schicht von (250 ± 50) nm für Cu-reich prozessierte Schichten bis (150 ± 50) nm für Ga-reiche. Trotz der niedrigen Wachstumstemperatur und geringen Größe besaßen die Kristallite eine hohe Kristallqualität. Die Vermehrung der Korngrenzen führte nicht zu einer erkennbaren Verringerung der Lebensdauer der optisch generierten Ladungsträger.
- Die polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten bilden auch bei der niedrigen Prozeßtemperatur von 450° C die gleichen intrinsischen Defekte aus mit einer vergleichbaren Abhängigkeit ihrer Bildung von der Variation des Cu/Ga-Verhältnisses, wie sie an epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten beobachtet wurden: Dominanz des tieferen Akzeptors bei hohem Cu-Überschuß, Dominanz des flacheren Akzeptors bei niedrigem Cu-Überschuß.

Aus den polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten wurden mit den für Chalkopyrit-Solarzellen üblichen Prozeßschritten Solarzellen hergestellt. Die Charakterisierung der Solarzellen bestand in der Auswertung ihrer Strom-Spannungs-Charakteristika im Dunkeln und unter Beleuchtung und der Bestimmung der Sammlungseigenschaften der Solarzelle mittels Messung der Quantenausbeute. Weiterhin wurden der Einfluß verschiedener Pufferschichten auf die photovoltaischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind:

- Die Leerlaufspannung konnte durch Verringerung des Cu/Ga-Verhältnisses von  $513mV$  auf  $877mV$  gesteigert werden, was zeigt, daß die Rekombination an der CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Grenzfläche für Solarzellen mit Ga-reichem Absorber gering ist.
- Die Abnahme des Kurzschlußstroms mit Abnahme des Cu/Ga-Verhältnisses wurde auf die Verringerung der Diffusionslänge von  $L_D > d = 400nm$  auf  $L_D \leq 10nm$  zurückgeführt.
- Aufgrund der geringen Dicke der CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber von  $d = 400nm$  ist mit Transmissionsverlusten des eingestrahnten Lichts von bis zu 30% zu rechnen.
- Solarzellen mit dickerem CuGaSe<sub>2</sub>-Absorber führten aufgrund der längeren Depositszeit zu keinem höherem Photostrom
- Die Rekombination am Rückkontakt war deutlich niedriger, als es für einen ohmschen Metallkontakt zu erwarten war.

Die Untersuchungen an polykristallinen und epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle mit ZnSe-Puffer ergaben folgende Ergebnisse:

- Es wurden unter  $100mW$  AM1.5 nur geringe Leerlaufspannungen von  $V_{oc} < 70mV$  erreicht.
- Sowohl für die naßchemische ZnSe-Deposition, als auch für die Abscheidung mittels MOCVD stammte der Photostrom überwiegend aus dem ZnSe-Puffer. Es war fast keine Sammlung aus dem Absorber zu beobachten.
- Anhand von OBIC-Messungen konnte an Solarzellen mit CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern und einer CdS-Pufferschicht eine gut Homogenität mit Schwankungen kleiner 5% festgestellt werden, während Solarzellen mit ZnSe-Puffer, welcher mittels MOCVD abgeschieden wurde, Inhomogenitäten von 50% zeigten.

Insgesamt wurde gezeigt, daß:

- die Entfernung des Cu<sub>x</sub>Se die Oberflächenrekombination stark reduziert,
- die Funktion des Puffers nicht überwiegend in dem Schutz der Absorberoberfläche vor Sputterschäden oder der Dotierung einer oberflächennahen Schicht des Absorbers liegt,
- mit MOCVD-abgeschiedenen CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern hohe Leerlaufspannungen erreichbar sind,
- der geringe Kurzschlußstrom dieser Solarzellen auf zu geringe Diffusionslängen zurückzuführen ist.