

Kapitel 7

Elektrischer Transport in polykristallinen CuGaSe₂-Schichten

Die Absorber industriell gefertigter Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen besitzen eine polykristalline Struktur. Der Einfluss der Korngrenzen auf den elektrischen Transport ist daher von besonderem Interesse. Aus dem Substrat diffundierendes Natrium scheint einen großen Einfluss auf den Ladungstransport über die Korngrenzen zu haben [Vir04]. In [Sch02a] bzw. [Sch04] wurden polykristalline CuGaSe₂-Schichten auf natriumhaltigen und natriumfreien Glassubstraten mittels Hall-Effekt untersucht. Es wurden Barrierenhöhen von 62 bis 123meV für Schichten auf natriumhaltigen Substraten und eine Barrierenhöhe von 135meV für eine Schicht auf einem natriumfreiem Substrat gefunden.

In dieser Arbeit wurden ursprünglich natriumfreie Substrate mit verschiedenen Schichtdicken NaF bedampft und daraufhin mittels des PVD-Prozesses mit CuGaSe₂ beschichtet. Der Einfluss des Natriums auf Korngrößen, Beweglichkeiten der Ladungsträger und Ladungsträgerdichten wurde untersucht. Bei allen untersuchten Schichten handelt es sich um kupferreiche, *p*-leitende Schichten.

7.1 Voruntersuchungen an polykristallinem CuGaSe₂

Um die Einflüsse von Natrium auf die Korngrenzen und Defekte in CuGaSe₂ zu untersuchen, wurde der Ladungstransport mittels temperaturabhängiger Hall-Messungen beobachtet. Da sich solche Messungen über etliche Stunden erstrecken (ca. 50 Minuten pro Temperaturschritt, siehe Abschnitt 5.3.1), werden elektrisch stabile¹ Proben benötigt. CuGaSe₂ weist verschiedene Effekte auf, die die Leitfähigkeit über längere Zeiträume (Stunden bzw. Tage) verändern:

- **Diffusion von Kupfer:** In [Sch02a] wurde bereits eine elektrische Instabilität von kupferreich gewachsenen Proben mit einem $[Ga]/([Ga]+[Cu])$ -Verhältnis kleiner als 0,48 festgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine spannungsinduzierte Diffusion von Kupfer beobachtet (siehe hierzu Abschnitt 7.1.1).
- **Persistente Photoleitfähigkeit:** Galliumreiche Proben ($[Ga]/([Ga]+[Cu])>0,5$) zeigten persistente Photoleitfähigkeit wie in Abschnitt 2.2.6 oder in [Sch02a] behandelt.
- **Veränderung der Proben durch Luftkontakt:** Die in [Sch02a] untersuchten Proben, die ein $[Ga]/([Cu]+[Ga])$ -Verhältnis von 0,48 bis 0,5 aufwiesen, veränderten ihre elektrischen Eigenschaften bei längerem Luftkontakt ($t>1h$). Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Anstieg von Hopping-Leitung an epitaktischen Proben bei Erwärmung an Luft beobachtet (siehe Abschnitt 6.1). Möglicherweise ist die Ursache hierfür eine Oxidation der Oberfläche, aber auch andere Effekte können nicht ausgeschlossen werden.

7.1.1 Spannungsinduzierte Diffusion von Kupfer

Anhand von Langzeitmessungen der Leitfähigkeit an einer kupferreich PVD-gewachsenen und Kaliumcyanid-geätzten polykristallinen Probe ohne CdS-Bedeckung im Vakuum konnte bei einer Tem-

¹Elektrisch stabil bedeutet in diesem Fall, dass die Leitfähigkeit innerhalb des Zeitrahmens der Messung (ca. 1Tag) konstant bleibt. Als konstant wird in diesem Fall eine Abweichung kleiner als 5% angenommen.

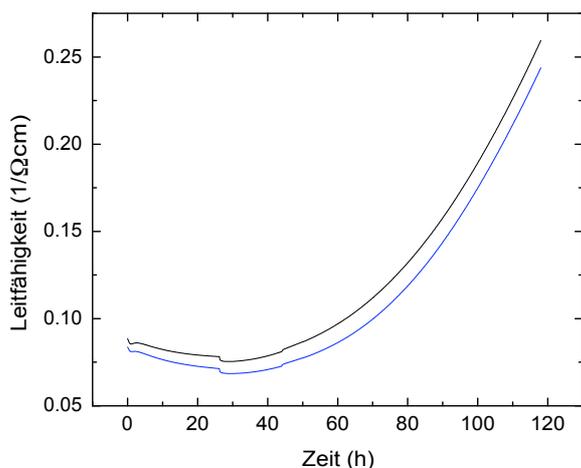


Abbildung 7.1: Langzeitverhalten der Leitfähigkeiten zweier PVD-gewachsener, polykristalliner CuGaSe_2 -Proben. Nach einer kurzen Phase der Verringerung der Leitfähigkeit, steigt sie wieder an.

peratur von 350K ein Anstieg der Leitfähigkeit mit der Zeit beobachtet werden (Abbildung 7.1). In REM-Aufnahmen, die nach der Messung aufgenommen wurden, sind Ablagerungen an den Korngrenzen zu erkennen (die mit Pfeilen markierten Brocken in Abbildung 7.2, rechte Seite). Diese fehlen bei einer Vergleichsprobe, an der keine Langzeitmessung durchgeführt wurde (Abbildung 7.2, linke Seite).

Auf REM-Aufnahmen von kupferreichem epitaktischen CuGaSe_2 nach Hall-Messungen sind ebenfalls Cu_{2-x}Se -Ablagerungen beobachtet worden, die ähnliche Formen und Kontraste aufwiesen (siehe Abbildung 4.5, A und B).

Es wird vermutet, dass es sich bei den beobachteten Ablagerungen um Cu_{2-x}Se -Kristallite handelt, die durch spannungsinduzierte Diffusion von Kupfer entstanden sind. Spannungsinduzierte Diffusion von Kupfer wurde bereits mittels radioaktiver Kupferisotope in CuInSe_2 -Einkristallen direkt nachgewiesen [Gar97]. Ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei den entstandenen Ablagerungen um Kupfer-Selenide handelt, ist die Tatsache, dass sich die nach der Langzeitmessung erhöhte Leitfähigkeit durch Ätzen mit Kaliumcyanidlösung wieder auf ihren Ausgangswert reduzieren ließ.

Um die Bildung der Cu_{2-x}Se -Kristallite zu unterbinden, wurden die polykristallinen Proben mit einer dünnen (ca. 50nm dicken) Schicht CdS überzogen. Die Deposition der Schicht erfolgte mittels chemischer Badabscheidung (engl.: *chemical bath deposition, CBD*). Der Prozess entsprach dem der CdS-Pufferschicht-Abscheidung auf Solarzellen. Es wird davon ausgegangen, dass der durch die (*n*-dotierte) CdS-Schicht fließende Strom vernachlässigbar ist [Kle06]. An der Grenzfläche zum CdS wird sich im CuGaSe_2 eine Raumladungszone ausbilden. Die CdS-Schicht verhindert daher den Ladungstransport an der Oberfläche der Schicht und sorgt dafür, dass dieser nur im Volumen des Materials erfolgt. Eine Simulation mittels des Computerprogramms AFORS-HET [Fro03] liefert eine Breite der Raumladungszone von ca. 350nm. Die typische Schichtdicke der untersuchten polykristallinen Proben beträgt $1,6\mu\text{m}$. Die Verringerung der Schichtdicke um die Raumladungszone wird im Folgendem vernachlässigt.

Die CdS-Schicht hat einen deutlichen Einfluss auf die temperaturabhängigen Verläufe der Leitfähigkeit und der Ladungsträgerdichte. Die Messpunkte beider Größen liegen nach der Beschichtung mit CdS im Arrheniusplot auf Geraden (Abbildung 7.3 oben). Die Hall-Beweglichkeit der Ladungsträger wird durch die Beschichtung nicht beeinflusst (Abbildung 7.3, unten). Insgesamt ist die Leitfähigkeit der Schicht über den gesamten betrachteten Temperaturbereich geringer als die der unbeschichteten Probe. Möglicherweise fließt im unbeschichteten CuGaSe_2 ein Teil des Stromes durch Kupfer-Selenide an der Oberfläche. Hierfür würde schon eine geringe Dicke an Cu_{2-x}Se genügen. Es wurde versucht diese Dicke für die in Abbildung 7.3 gezeigten Proben zu berechnen. Unter Verwendung der im Anhang angegebenen Leitfähigkeit von $910\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ergab sich eine Schichtdicke von 13 Pikometer für die Cu_{2-x}Se -Schicht. Da dieser Wert unterhalb eines Atomradius liegt, ist er natürlich nicht sinnvoll. Die Rechnung zeigt lediglich, dass keine geschlossene Cu_{2-x}Se -Schicht notwendig ist, um den die Dif-

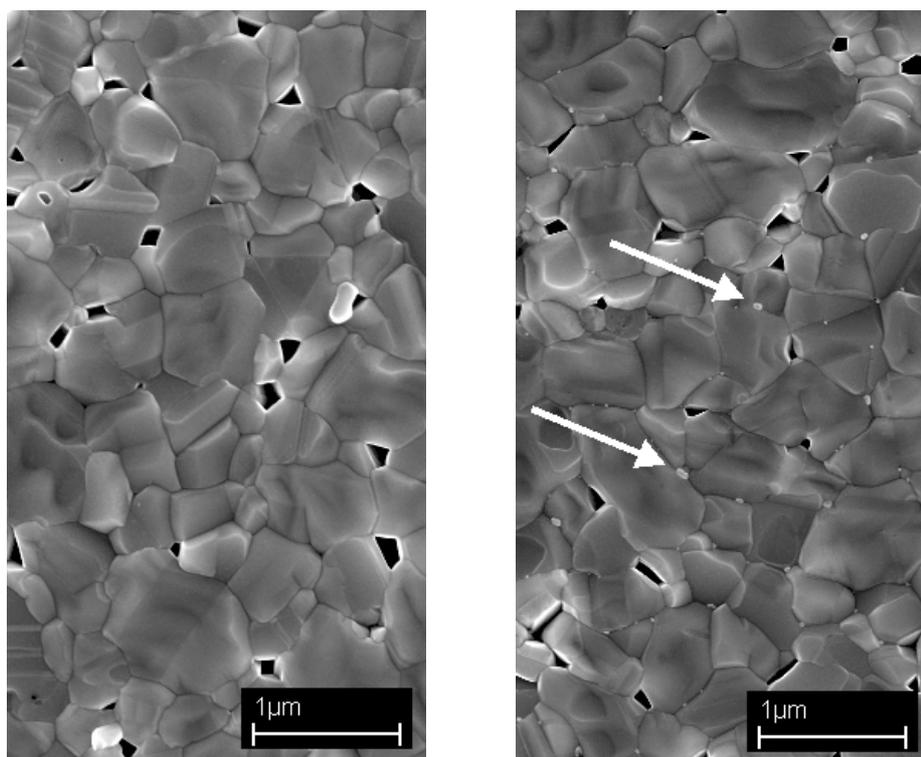


Abbildung 7.2: REM-Aufnahmen einer kupferreichen CuGaSe_2 -Probe vor und nach ca. 120 Stunden Leitfähigkeitsmessung. Einige der entstandenen Cu_{2-x}Se -Kristallite sind mit weißen Pfeilen gekennzeichnet.

ferenz der Leitfähigkeiten der Proben zu erklären. Möglicherweise verhindert die CdS-Beschichtung nicht nur die Bildung von Kupferseleniden, sondern entfernt auch schon vorhandenes Cu_{2-x}Se .

Langzeitmessungen der Leitfähigkeit einer CdS-beschichteten polykristallinen CuGaSe_2 -Schicht (nicht abgebildet) zeigten keine Veränderung der Leitfähigkeit mit der Zeit. Die CdS-Beschichtung unterbindet also die Bildung von Kupfer-Seleniden an der Oberfläche. Gleichzeitig bildet sich eine Verarmungszone an der Oberfläche, so dass bei Messungen an CdS beschichteten Proben davon ausgegangen werden kann, dass der Stromtransport durch freie Ladungsträger im Volumen des Materials erfolgt. Ein weiterer Vorteil der CdS-Beschichtung ist, dass die CuGaSe_2 -Schichten somit identisch mit dem in Dünnschicht-Solarzellen eingesetztem Material sind.

7.2 Einfluss von Natrium auf polykristallines CuGaSe_2

Wie in Abschnitt 2.3.4 dargestellt, hat während des Wachstums aus dem Substrat diffundierendes Natrium einen günstigen Einfluss auf den Wirkungsgrad von Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen. Hierbei spielen zwei Effekte eine Rolle. Zum einen wird eine Verbesserung des Kristallwachstums beobachtet: Die Körner sind somit größer und es existieren weniger Korngrenzen, an denen Rekombinationen stattfinden können. Zum anderen wird die Leitfähigkeit der Schicht erhöht [Hol94][Sch97][Con97]. Dies kann durch eine Erhöhung der p -Dotierung geschehen, durch die schon erwähnte Erhöhung der Korngröße oder durch eine Passivierung der Korngrenzen, so dass diese keine Barrieren mehr für die Löcher als Majoritätsladungsträger darstellen. In [Sch02a] wird eine Funktion des Natriums als dotierender Punktdefekt als „eher unwahrscheinlich“ erachtet.

Für diese Arbeit wurden Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte, Beweglichkeit und Korngröße von Proben mit unterschiedlichem Natriumgehalt aus demselben PVD-Durchlauf bestimmt (zu den Einzelhei-

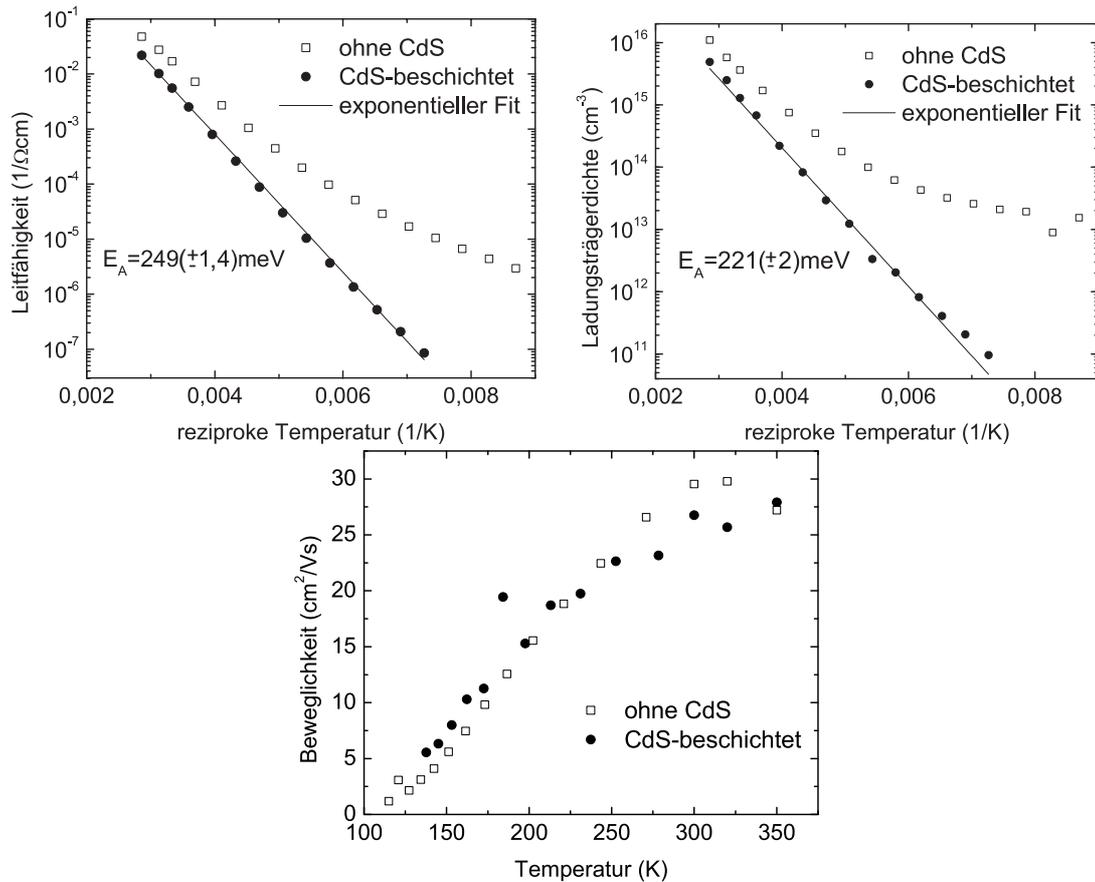


Abbildung 7.3: Die CdS-Beschichtung bewirkt eine Reduktion der Ladungsträgerdichte. Gleichzeitig folgt die Ladungsträgerdichte nun einem geraden Verlauf im Arrhenius-Diagramm. Die Beweglichkeit der Ladungsträger wird durch die Beschichtung nicht beeinflusst. Der Fit einer Geraden liefert für die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit einen Wert von $249(\pm 1,4)\text{meV}$ und für die Aktivierungsenergie der Ladungsträgerdichte einen Wert von $221(\pm 2)\text{meV}$.

ten des PVD-Prozesses siehe Abschnitt 4.2). Es wurden natriumfreie Quarzglas-Substrate verwendet, auf die drei verschiedene Schichtdicken von NaF aufgedampft wurden (4, 8 und 16nm Schichtdicke). Weiterhin wurde eine Probe ohne NaF auf Quarzglas und zwei Proben auf natriumhaltigem Soda-Lime-Glas (SLG) hergestellt.

Da CuGaSe_2 -Schichten für Hall-Messungen keine Rückkontakt-Schicht aus Molybdän besitzen, lässt sich das Material nicht direkt mit dem von Solarzellen auf ähnlich präparierten Substraten vergleichen. Auf Soda-Lime-Glas wirkt das Molybdän als Diffusionsbarriere. Wird NaF auf Molybdän aufgedampft, diffundiert es in die Molybdänschicht ein.

7.2.1 Kristallwachstum

Die Korngrößen der untersuchten Proben wurden aus REM-Aufnahmen computergestützt ermittelt, um eine möglichst objektive Aussage über den Einfluss des Natriums zu erhalten. Leider war es nicht möglich, die Korngrenzen automatisch zu identifizieren, so dass diese per Hand eingezeichnet werden mussten. Die statistische Auswertung der Korngrößen erfolgte dann durch das Computerprogramm Image SXM [Bar06]. Das Ergebnis der Auswertung findet sich in Tabelle 7.1. Sehr schön lässt sich der günstige Einfluss des Natriums auf das Kristallwachstum anhand der Mittelwerte der Korngrößen erkennen. Die Mittelwerte betragen $0,61\mu\text{m}^2$ für natriumfreies Glas und $1,29\mu\text{m}^2$ für eine 16nm

dicke Schicht NaF. Die Korngrößen der auf Soda-Lime-Glas gewachsenen Schichten sind mit denen der Schicht auf 16nm NaF vergleichbar. Soda-Lime-Glas ist daher für das Wachstum von CuGaSe₂-Schichten mit großen Körnern gut geeignet.

7.2.2 Auswirkungen von Natrium auf den elektrischen Transport in polykristallinem CuGaSe₂

Die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten im Dunkeln finden sich in Abbildung 7.4 und im Anhang C.1. Auffallend ist die geringe Leitfähigkeit der natriumfreien Probe. Eine Messung der Ladungsträgerdichte mittels Hall-Effekt war wegen des geringen Stromflusses nicht möglich. Während die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit der natriumfreien Probe 220 ± 20 meV beträgt, liegt sie für die natriumhaltigen Proben zwischen 139 und 168 meV (siehe Tabelle 7.2, bzw. Anhang C). Die tempera-

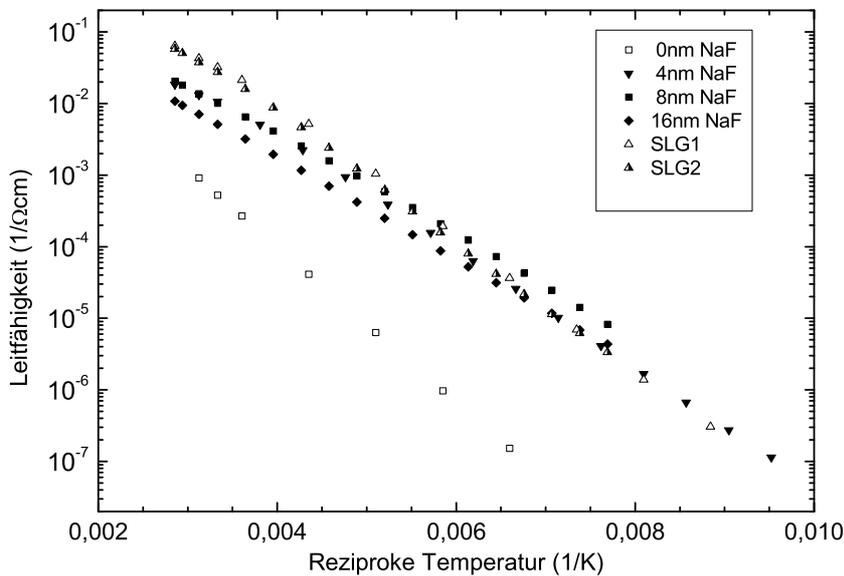


Abbildung 7.4: Leitfähigkeiten von polykristallinen PVD-gewachsenen CuGaSe₂-Schichten im Dunkeln. Die Leitfähigkeit der natriumfreien Probe ist wesentlich niedriger als die der anderen Proben. Die Einzelmessungen finden sich in Anhang C.1

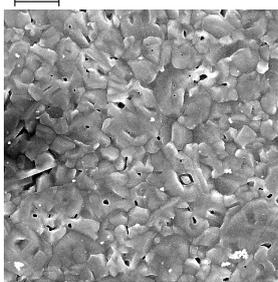
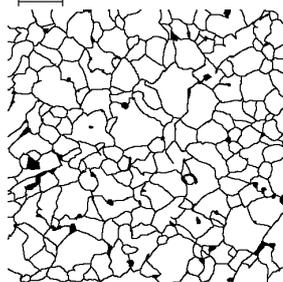
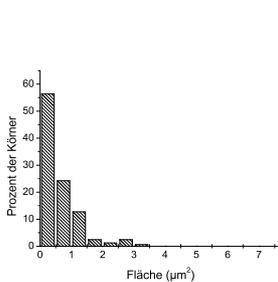
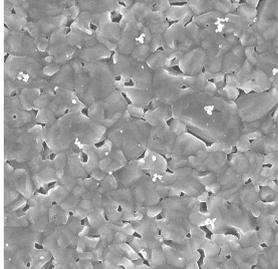
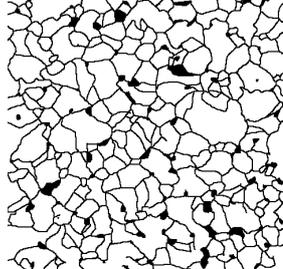
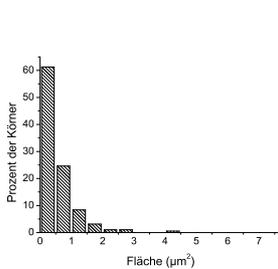
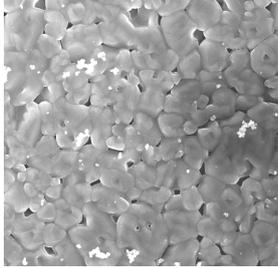
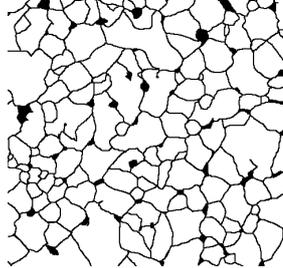
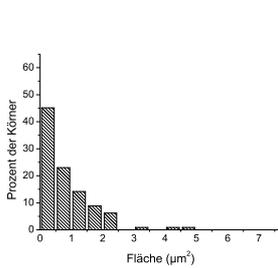
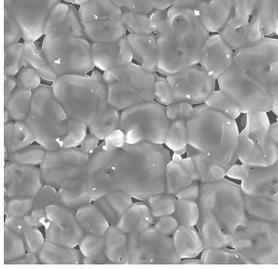
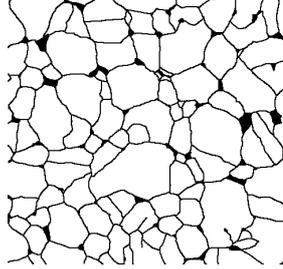
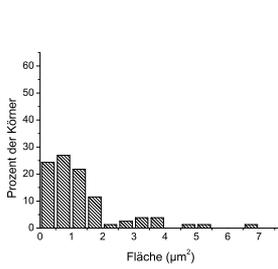
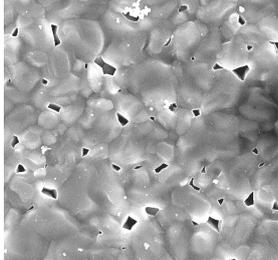
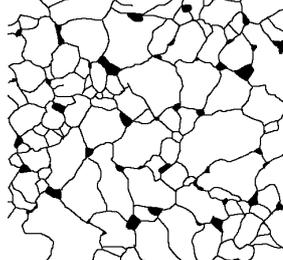
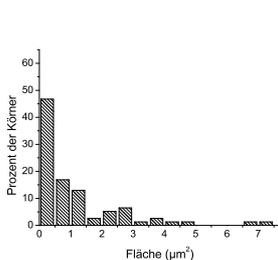
turabhängigen Ladungsträgerdichten der verschiedenen Proben sind in Abbildung 7.5 gezeigt. Es zeigt sich, dass für eine gegebene Temperatur die Ladungsträgerdichten aller Proben etwa in derselben Größenordnung bleiben. Hierbei fehlt allerdings die Ladungsträgerdichte der natriumfreien Probe, die sich wegen ihrer geringen Leitfähigkeit nicht bestimmen ließ.

Weiterhin ist ersichtlich, dass die Proben auf Quarzglas mit aufgedampftem NaF ähnliche Ladungsträgerdichten besitzen. Sie unterscheiden sich ca. um den Faktor zwei, was bei den betrachteten Größenordnungsunterschieden sehr gering ist. Es liegt keine systematische Abhängigkeit von der NaF-Schichtdicke vor. Dies bestätigt die Annahme aus [Sch02a], dass Natrium nicht als (direkt) dotierender Punktdefekt wirkt.

Die beiden auf Soda-Lime-Glas-Substraten gewachsenen Proben besitzen die geringsten Ladungsträgerdichten, obwohl sie bei Temperaturen über 200K die höchsten Leitfähigkeiten aufweisen. Dies bedeutet, dass die Beweglichkeiten dieser Proben bei Temperaturen über 200K die größten von allen untersuchten Proben sind (siehe dazu Abbildung 7.6). An dieser Stelle wäre es interessant, die Beweglichkeiten der natriumfreien Proben zu vergleichen. Auch wenn die Werte dieser Proben fehlen, kann mit Sicherheit gesagt werden, dass sie sehr gering sein müssen ($\mu < 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), da sich geringe Ladungsträgerdichten bei hoher Beweglichkeit ohne Probleme messen lassen.

Weiterhin interessant ist, dass eine Erhöhung der NaF-Schichtdicke nicht zu einer Erhöhung der Beweglichkeit führt, sondern im Gegenteil die Beweglichkeit für dicke Schichtdicken von NaF wieder

Tabelle 7.1: Computergestützte Auswertung der statistischen Verteilung der Korngrößen an REM-Aufnahmen polykristalliner PVD-gewachsener CuGaSe₂-Schichten. Der Natriumgehalt der Substrate wurde durch die Verwendung unterschiedlicher Schichtdicken von NaF variiert. Die Proben wurden in Kaliumcyanid geätzt und mit einer ca. 50nm dicken Schicht CdS beschichtet.

<p>0nm NaF auf natriumfreiem Quarzglas Mittelwert der Korngröße: $0,61\mu\text{m}^2$ Körner: 165 Std. Abw.: $0,59\mu\text{m}^2$ Fehler: $0,05\mu\text{m}^2$</p>			
<p>4nm NaF auf natriumfreiem Quarzglas Mittelwert: $0,53\mu\text{m}^2$ Körner: 191 Std. Abw.: $0,57\mu\text{m}^2$ Fehler: $0,04\mu\text{m}^2$</p>			
<p>8nm NaF auf natriumfreiem Quarzglas Mittelwert der Korngröße: $0,85\mu\text{m}^2$ Körner: 113 Std. Abw.: $0,82\mu\text{m}^2$ Fehler: $0,08\mu\text{m}^2$</p>			
<p>16nm NaF auf natriumfreiem Quarzglas Mittelwert der Korngröße: $1,29\mu\text{m}^2$ Körner: 78 Std. Abw.: $1,25\mu\text{m}^2$ Fehler: $0,14\mu\text{m}^2$</p>			
<p>Soda-Lime-Glas (natriumhaltig) Mittelwert der Korngröße: $1,18\mu\text{m}^2$ Körner: 77 Std. Abw.: $1,43\mu\text{m}^2$ Fehler: $0,16\mu\text{m}^2$</p>			

abnimmt. Dies ist umso verwunderlicher, als die Korngröße, wie in Abschnitt 7.2.1 berichtet, mit der NaF-Schichtdicke zunimmt. Der günstige Einfluss von Natrium auf die Beweglichkeit verstärkt sich demzufolge nicht mit der Menge an aufgetragenem Natrium (zumindest nicht bei NaF-Schichtdicken über 4nm). Bei der Verwendung von Soda-Lime-Glas als Substrat ist die Beweglichkeit im Vergleich zu allen Proben mit NaF wesentlich höher. Dies deutet darauf hin, dass bei der Verwendung von Soda-Lime-Glas noch andere Effekte auftreten, die sich günstig auf die Beweglichkeit auswirken. Hierfür kommen mehrere Mechanismen in Frage:

- weitere Elemente neben Natrium, die aus dem Glas herausdiffundieren und die Barrieren an den Korngrenzen weiter verringern.
- ungünstiger Einfluss von Fluor auf die Beweglichkeit der Löcher. Fluor wird bei der Beschichtung mit NaF ebenfalls mit aufgetragen.
- Ausrichtung der Kristall-Textur. In [Con99] wird berichtet, dass die Kristalltextur einen Einfluss auf den Wirkungsgrad von Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen hat. Die Textur hängt wiederum vom Substrat-Typ und von der Wachstumstemperatur ab. Ebenfalls an Cu(In,Ga)Se_2 wurden unterschiedliche Kontraste an den Korngrenzen für unterschiedliche Texturen gemessen [Ott04]. Möglicherweise gibt es daher noch weitere Effekte durch das Kristallwachstum, die in dieser Untersuchung nicht erfasst werden.

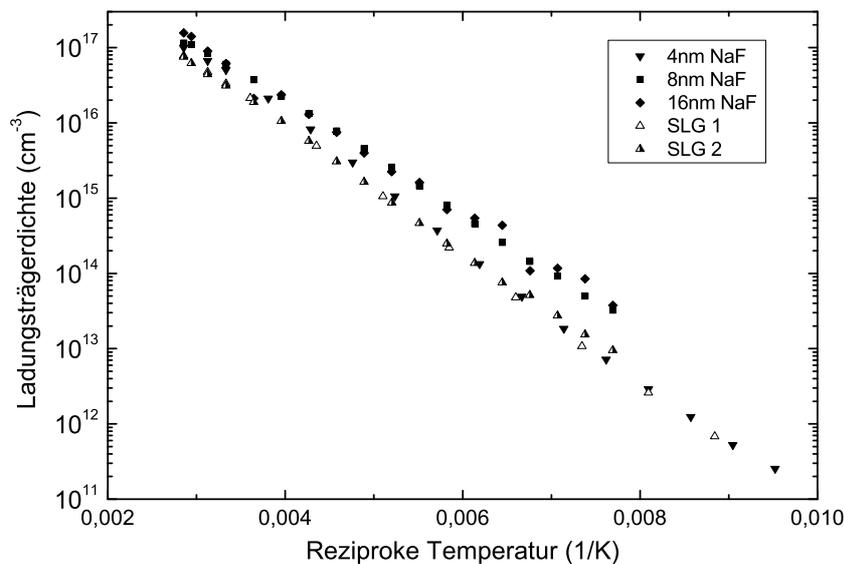


Abbildung 7.5: Ladungsträgerdichten für polykristalline CuGaSe_2 -Schichten mit unterschiedlichem Na-Gehalt im Dunkeln. Die Einzelmessungen finden sich in Anhang C.2

Eine thermische Aktivierung der Beweglichkeit, wie sie von Schuler [Sch02a] beobachtet wurde, lässt sich nur für die auf Soda-Lime-Glas gewachsenen Proben feststellen. Die Aktivierungsenergie im entsprechenden Temperaturbereich beträgt in diesem Fall $15(\pm 1)\text{meV}$ bzw. $18(\pm 1)\text{meV}$. Dies ist bedeutend geringer als die von Schuler an Proben auf Soda-Lime-Glas gemessenen Aktivierungsenergien, die zwischen 62 und 123meV lagen. Allerdings unterscheiden sich die hier vorgestellten Proben von den damals untersuchten durch die aufgebrachte CdS-Schicht.

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass CuGaSe_2 -Schichten ohne Natrium und ohne zusätzliche Kupfer-Selenide eine extrem geringe Leitfähigkeit aufweisen. Diese rührt hauptsächlich von der sehr geringen Beweglichkeit der Ladungsträger her ($\mu < 1\text{cm}^2/\text{Vs}$), die wiederum durch Barrieren an den Korngrenzen verursacht wird. Die Nettodotierkonzentration der natriumfreien Probe konnte nicht bestimmt werden.

Tabelle 7.2: Aus den Hall-Messungen gewonnene Aktivierungsenergien polykristalliner CuGaSe₂-Schichten mit unterschiedlichem Na-Gehalt.

Probe	E_A aus Leitfähigkeit (meV)	E_A aus Ladungsträgerdichte (meV)	Ladungsträgerdichte @300K (10^{16}cm^{-3})
0nm NaF	216±30	-	-
4nm NaF	157±10	156±2	4,53
8nm NaF	139±13	149±13	6,02
16nm NaF	140±14	147±15	5,60
SLG 1	171±5	170±14	3,29
SLG 2	177±13	163±14	3,08

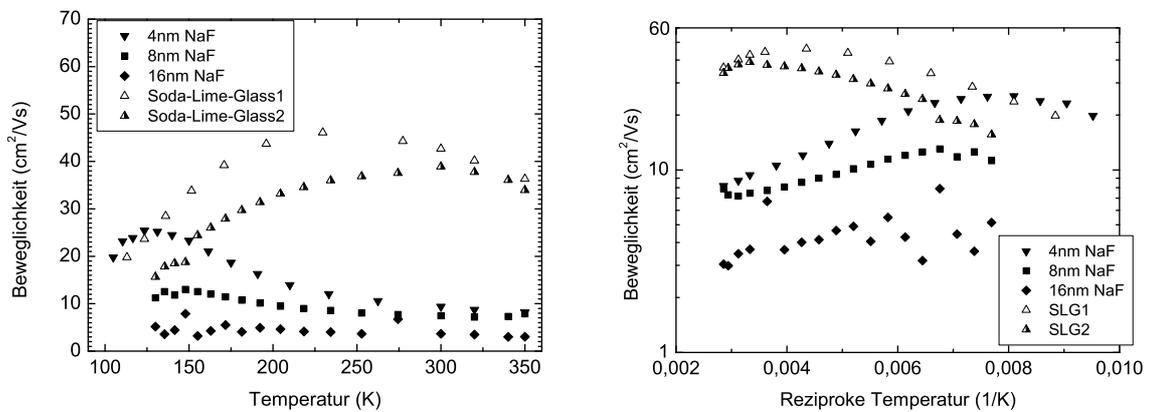


Abbildung 7.6: Beweglichkeiten verschiedener polykristalliner CuGaSe₂-Schichten im Dunkeln. Auf der linken Seite ist die normalerweise übliche lineare Darstellung über der Temperatur zu sehen, während auf der rechten Seite die logarithmische Beweglichkeit über der reziproken Temperatur abgebildet ist (Arrhenius-Plot). Eine deutliche thermische Aktivierung der Beweglichkeit lässt sich nur für die beiden Schichten auf Soda-Lime-Glas erkennen. Bei den NaF-haltigen Proben ist eine thermische Aktivierung andeutungsweise auszumachen, allerdings lassen Anzahl und Streuung der Messwerte keine Bestimmung der Werte zu.

Natriumhaltige Proben weisen höhere Beweglichkeiten und Leitfähigkeiten auf. Die Nettodotierkonzentration ist für die untersuchten Substrate mit 4-16nm NaF Schichtdicke unabhängig von der Menge des angebotenen Natriums. Proben auf Soda-Lime-Glas-Substraten weisen im Vergleich zu Proben auf NaF-beschichteten Substraten eine wesentlich höhere Beweglichkeit auf. Der günstige Einfluss von Soda-Lime-Glas-Substraten auf die Wirkungsgrade von CuGaSe₂-Solarzellen beruht offenbar auf ihrem günstigen Einfluss auf die Löcher-Beweglichkeit. Hierbei scheint das herausdiffundierende Natrium aber nicht der alleinige Einflussfaktor zu sein. Weitergehende Untersuchungen des Einflusses des Substrates auf das Kristallwachstums (besonders die Textur) wären wünschenswert.