

## 4 Optische und elektrische Charakterisierung

### 4.1 Messungen zur Photolumineszenz

In Kapitel 2.1.3 wurde die Photolumineszenz-Spektroskopie als Methode zur Untersuchung der Defektstruktur vorgestellt. Die bisher in der Literatur für CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten beobachteten PL-Emissionen ergeben kein einheitliches Bild der strahlenden Rekombination zwischen verschiedenen Störstellen in dem Material.

Zum besseren Verständnis der optischen Eigenschaften der abgeschiedenen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten wurden Photolumineszenz-Messungen an Schichten mit variierendem [Cu]/[Ga]-Gehalt durchgeführt. Die Messungen fanden im Energiebereich von 1,2–1,8 eV statt. Ein Übersichtsspektrum mit Kennzeichnung der beobachteten Emissionen ist in Abbildung 66 gezeigt.

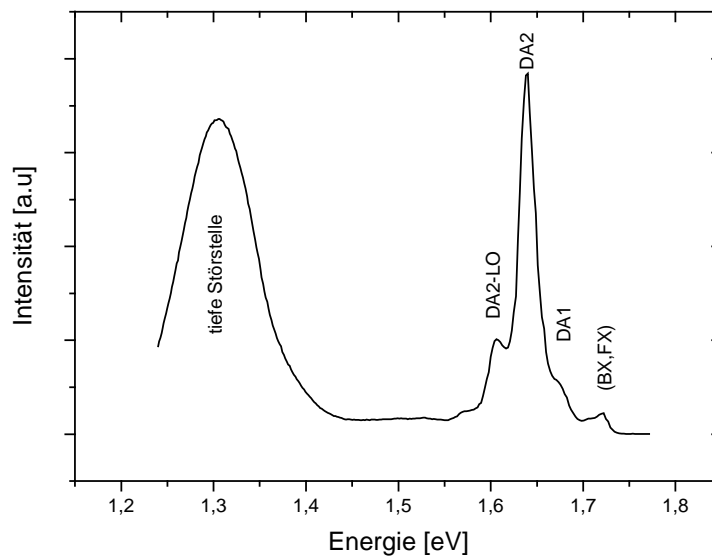


Abbildung 65: PL-Übersichtsspektrum für Cu-reiche ( $[Cu]/[Ga] = 1/0,95$ ) CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht ( $p = 30 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$ ,  $T = 10 \text{ K}$ ).

Im folgenden werden die beobachteten Emissionen flacher Störstellen untersucht und für Cu- und Ga-reiche Materialien interpretiert (Kapitel 4.1.1.).

Anschließend wird für ebenfalls beobachtete tiefe Störstellen eine genauere Untersuchung vorgenommen und eine Interpretation anhand von Ladungsträgerrekombination zwischen örtlich benachbarten Donator- und Akzeptorniveaus gegeben (Kapitel 4.1.2.).

Sämtliche in diesem Kapitel besprochenen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten wurden unter Standardbedingungen auf Glassubstraten abgeschieden (bei  $T_{sub} = 500 \text{ °C}$ ). Die mittlere Schichtdicke betrug in allen Fällen etwa  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ .

#### 4.1.1 Flache Störstellen

Schichten mit variierendem [Cu]/[Ga]-Gehalt zeigen unterschiedliche optische Übergänge nahe der Bandkante. In Abbildung 66 sind PL-Spektren in Abhängigkeit vom [Cu]/[Ga]-Gehalt der Schichten dargestellt. Die Bestimmung der Elementzusammensetzung erfolgte wie in Kapitel 3.1.2.2 bereits beschrieben mit EDX und AAS.

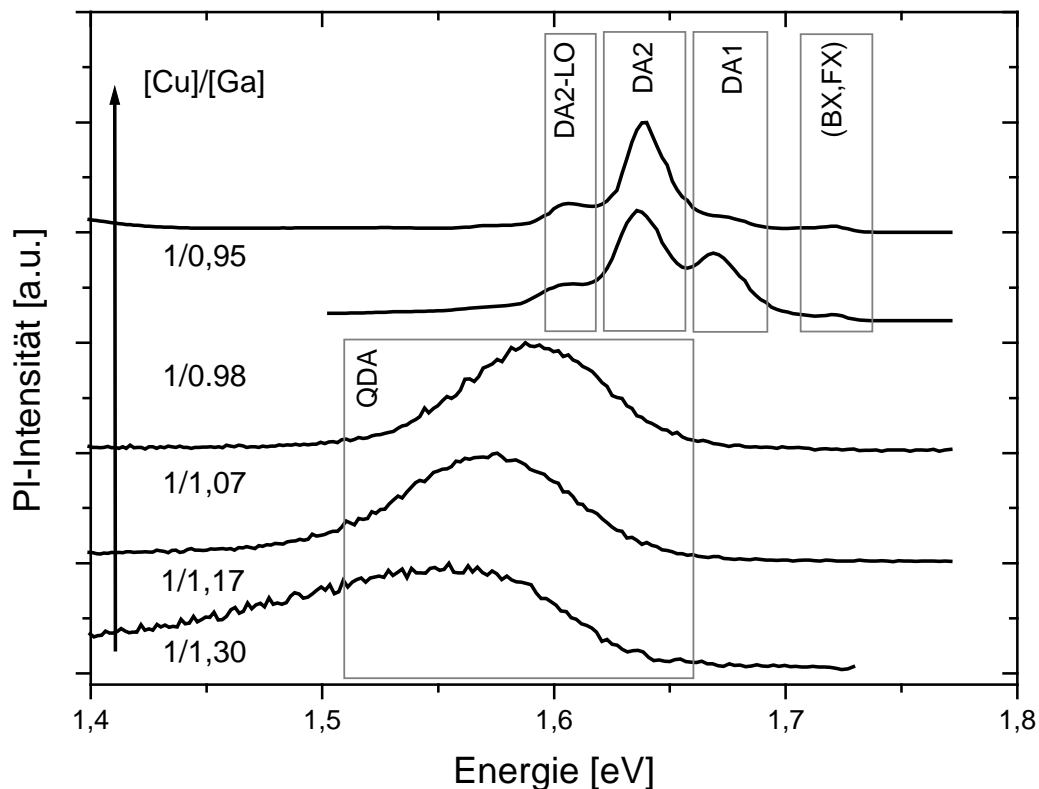


Abbildung 66: PL-Übersichtsspektren für  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten mit variierendem [Cu]/[Ga]-Gehalt. Dargestellt sind die gemessenen Lumineszenzen von 1,4 – 1,75 eV ( $T = 10 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ ).

In einer Voruntersuchung wurde überprüft, inwieweit eine laterale Variation der gemessenen PL-Signale oder ihres relativen Verhältnisses bestand. Dies wäre bei inhomogener Phasenbildung über die Substratausdehnung möglich. Jedoch ergaben sich unter der verwendeten Dauerstrichanregung (continuous wave-excitation) keinerlei Variationen der beobachteten PL-Signaturen. Dies wurde auch bereits für mit MOCVD abgeschiedene und polykristalline  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten beobachtet [118]. Die Schlußfolgerung liegt daher nahe, die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sämtlich auf intrinsische Defekte zurückzuführen.

Die beobachteten Emissionen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schichten:

- Für nahezu stöchiometrische und Cu-reiche Schichten werden das Auftreten von exzitonischer Lumineszenz nahe der Bandkante und zwei schmalbandige Emissionen bei niedrigeren Energien beobachtet, deren Intensitätsverhältnis von der Zusammensetzung der Schicht abhängt. Zusätzlich wird auf der niederenergetischen Seite das Auftreten einer Emission unter Phononenbeteiligung beobachtet.

- Ga-reiche Schichten zeichnen sich durch breite und asymmetrische Emissionsbanden aus, die eine zu niedrigen Energien hin auslaufende Flanke aufweisen. Für steigenden Ga-Gehalt der Schichten ist eine systematische Verbreiterung und Rotverschiebung der Emissionen zu beobachten.

Im folgenden werden die einzelnen Emissionen für Cu- und Ga-reiche Schichten charakterisiert und einzelnen Übergangstypen zugeordnet.

#### 4.1.1.1 PL-Spektren Cu-reicher Schichten

Die bei Cu-reichen Proben beobachteten Emissionen lassen sich gut durch vier Gauß-Profile anpassen. Dabei sind klar ein Emissionsprofil nahe der Bandkante und drei im Abstand von jeweils etwa 30 meV gelegene Übergänge zu unterscheiden (Abbildung 67). Die relative Intensität der Emissionen bei 1,669 eV (DA1) nimmt mit steigendem Cu-Überschuß der Schichten relativ zu der Emission bei 1,638 eV (DA2) ab (siehe Abbildung 66).

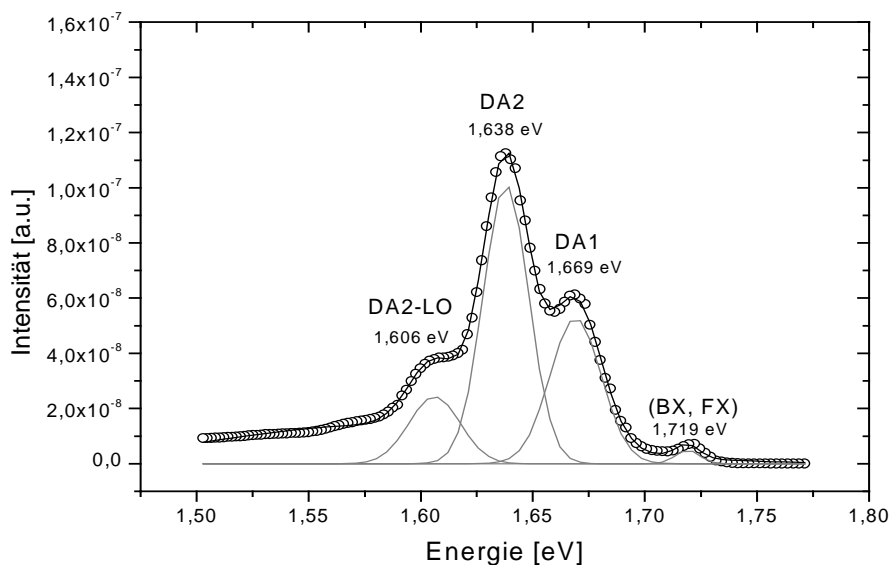


Abbildung 67: Anpassung des gemessenen Spektrums (punktiert) für eine Cu-reiche  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht ( $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/0,98$ ) mit vier Gauß-Profilen ( $T = 10 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ )

Die Emission bei  $E_{(\text{BX}, \text{FX})} = 1,719 \text{ eV}$  liegt etwas unterhalb des Werts, der für exzitonische Rekombination bei Einkristallen beobachteten Lage von  $E = 1,721 \text{ eV}$  [119], [52] oder  $E = 1,725 \text{ eV}$  [118]. Eine Untersuchung der Abhängigkeit der Intensität dieser Emission von der Anregungsleistungsdichte zeigt, daß es sich hierbei um einen exzitonischen Übergang handelt. Es ergibt sich ein Wert  $k = 1,32$  für die Steigung der in doppeltlogarithmischer Auftragung angepaßten Geraden (Abbildung 68), der gut mit für  $\text{CuGaSe}_2$ -Einkristalle gefundenen Werten übereinstimmt [118].

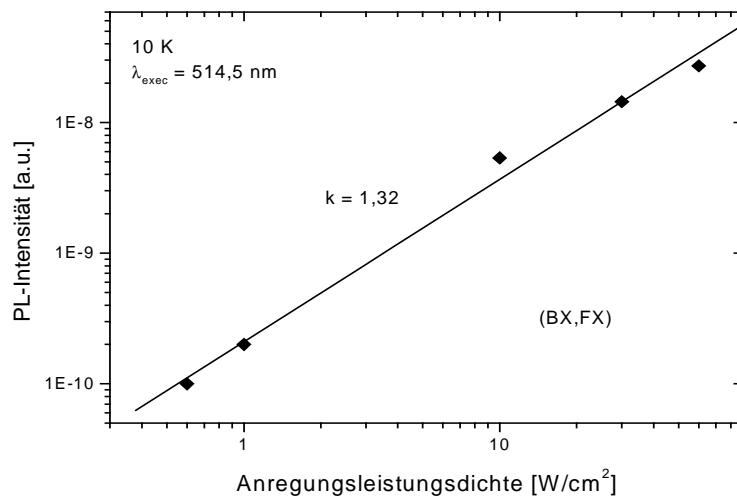


Abbildung 68: PL-Intensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte für die exzitonische Lumineszenz und Bestimmung des Exponenten  $k$

Eine Verschiebung der Lage dieser Emission zu niedrigeren Energien ist mit einer Zugverspannung der Kristallite erklärbar, die zu einer relativen Verkleinerung der Bandlücke führt [120]. Eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von der chemischen Zusammensetzung der Schichten war in der strukturellen Untersuchung bereits festgestellt worden (Kapitel 3.2.4). Für epitaktische  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten auf  $\text{GaAs}(001)$ -Substraten führte die Zugverspannung ebenfalls zu einer Rotverschiebung der exzitonischen Emission und somit der Bandlücke [121].

Bei der beobachteten Emission handelt es sich offenbar um eine Überlagerung von gebundener und freier exzitonischer Emission. Dies zeigt die Abhängigkeit der energetischen Lage der Emission von der Temperatur (Abbildung 69).

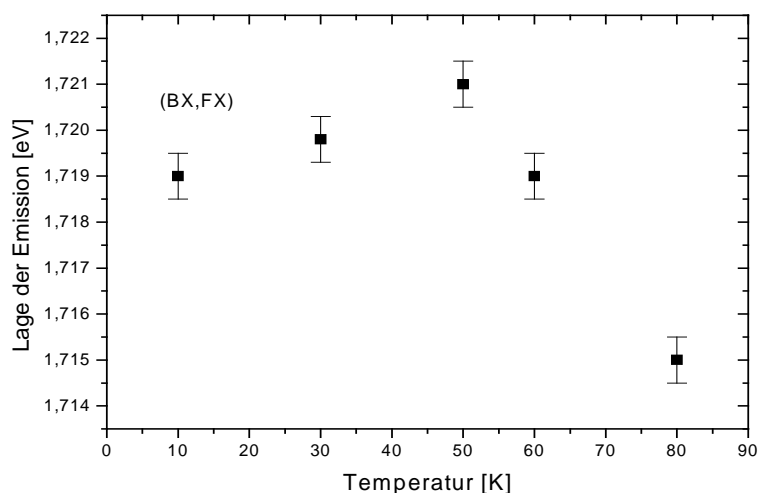


Abbildung 69: Temperaturabhängigkeit der Energielage der exzitonischen Lumineszenz ( $\rho = 30 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ,  $\lambda_{\text{exec}} = 514,5 \text{ nm}$ ).

Es ist zunächst ein leichter Anstieg der Energielage zu beobachten, der oberhalb von  $T > 50$  K in die theoretisch zu erwartende Verschiebung zu niedrigeren Energien übergeht. Diese scheinbare Anomalie im Temperaturverhalten der Bandlücke wird von Bauknecht durch die Inversion im Intensitätsverhältnis von gebundenem Exziton BX und freiem Exziton FX für  $T = 50$  K erklärt [118]. Bei niedrigen Temperaturen dominiert zunächst die Emission gebundener Exzitonen, bei Temperaturerhöhung dominiert dann die Emission freier Exzitonen. Dies wurde für  $\text{CuGaSe}_2$ -Einkristalle hoher Kristallqualität bereits gezeigt.

Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Schichten war eine Auflösung beider Exzitonen nicht möglich, was aufgrund des polykristallinen Wachstums auf Glassubstraten und die damit gegenüber Einkristallen verschlechterte Kristallqualität erklärbar ist. Eine exakte Bestimmung der Bandlücke ist daher durch Auswertung der PL-Spektren nicht möglich.

Wird der für Einkristalle gefundene Wert für den Grundzustand des freien Exzitons  $E_{FX(n=1)} = (13 \pm 2)$  meV [118] und das Maximum der gemessenen exzitonischen Emission bei  $E_{(BX,FX)} = 1,719$  eV zugrunde gelegt, so ergibt sich (unter Hinzunahme der Halbwertsbreite des Übergangs als Fehlerquelle) als ungefähre Abschätzung für die Bandlücke des Materials  $E_g = (1,732 \pm 0,008)$  eV bei  $T = 10$  K. Dies ist ein dem für Einkristalle gefundenen Wert von  $E_g = 1,74$  eV [118] vergleichbarer Wert. Die genaue energetische Lage des gebundenen Exzitons kann nicht ermittelt werden, ihre Intensität dominiert jedoch für  $T = 10$  K die des freien Exzitons. Von daher ist der gefundene Wert für die Bandlückenenergie als untere Abschätzung anzusehen.

Die beiden Emissionen bei 1,669 eV und 1,638 eV entsprechen Donator-Akzeptor-Paarübergängen (im folgenden als DA1 und DA2 bezeichnet). Die Auftragung der Intensität der Übergänge in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte (Abbildung 70) weist deutlich ein sublineares Verhalten auf ( $k < 1$ ).

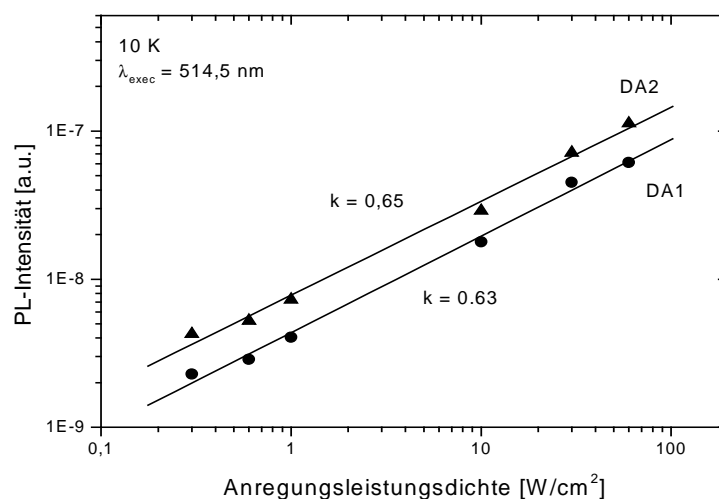


Abbildung 70: PL-Intensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte für die beiden DA-Übergänge und Bestimmung der Exponenten  $k$ .

Die energetische Lage der Emissionen in Abhängigkeit von der Anregung zeigt mit der beobachteten Blauverschiebung zu höheren Intensitäten ebenfalls diesen Charakter von DAP-Übergängen (Abbildung 71).

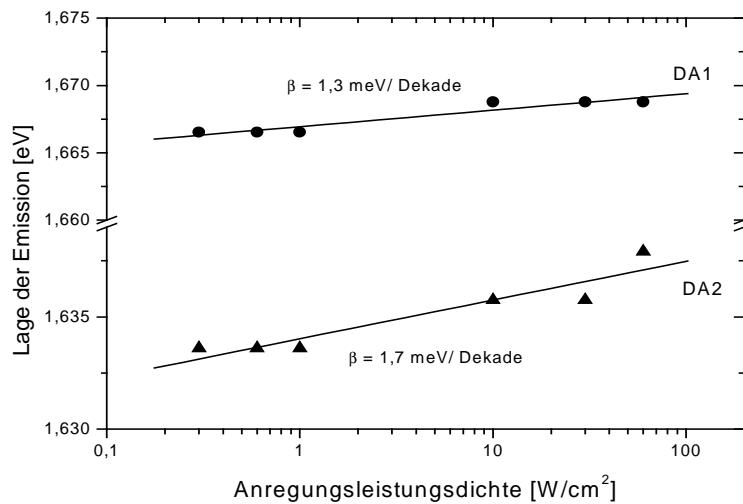


Abbildung 71: PL-Energielage in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte für die beiden DA-Übergänge und Bestimmung der Blauverschiebung  $\beta$ .

Bei der bei 1,606 eV gemessenen Emission handelt es sich folglich um eine einfache Phononenreplik des DA2-Übergangs unter Beteiligung eines longitudinal-optischen Phonons der Frequenz  $31 \pm 2$  meV, wie sie bei Raman-Untersuchungen bereits gemessen wurde [31]. Die sich ergebenden Energielagen der beiden DA-Übergänge

$$\Delta(DA1) = E_g - h\nu_{DA1} = (64 \pm 10) \text{ meV}$$

$$\Delta(DA2) = E_g - h\nu_{DA1} = (95 \pm 10) \text{ meV}$$

sind gut vergleichbar mit CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten, die mit MOCVD polykristallin auf Glas oder epitaktisch auf GaAs(001)-Substraten abgeschieden wurden [121]. Für die gleiche Natur dieser Übergänge spricht ebenfalls die beobachtete Abnahme der relativen Intensität von DA1 gegenüber DA2 bei steigendem Cu-Gehalt der Proben (siehe Abbildung 66), wie sie für die mit MOCVD präparierten CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten ebenfalls beobachtet wurde.

Die beobachteten Emissionen unbehandelte CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten hängen nicht mit der in dieser Arbeit bereits nachgewiesenen Cu<sub>2-x</sub>Se-Fremdphase beim Wachstum Cu-reicher Schichten zusammen (siehe Kapitel 3.3.1). Nach naßchemischer Entfernung der Cu<sub>2-x</sub>Se-Fremdphase durch Ätzen mit KCN ist bei den jeweiligen Spektren keine Änderung der relativen Intensitäten erkennbar. Dies zeigt den intrinsischen Charakter der Emissionen und belegt, daß die Cu<sub>2-x</sub>Se-Fremdphase in dem untersuchten Energiebereich von 1,2 – 1,8 eV keinen Beitrag zur Lumineszenz des Materials liefert.

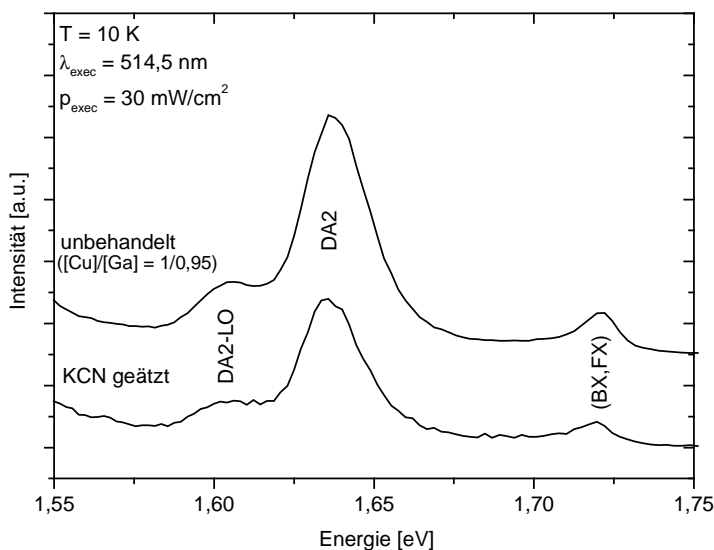


Abbildung 72: Vergleich der PL-Spektren von unbehandelter Cu-reicher ( $[Cu]/[Ga] = 1/0,95$ ) und KCN-geätzter  $CuGaSe_2$ -Schicht.

Zusätzlich konnte für Cu-reiche Proben bei dominierender DA2-Emission eine Abhängigkeit der energetischen Lage des Übergangs von der Temperatur beobachtet werden (Abbildung 73).

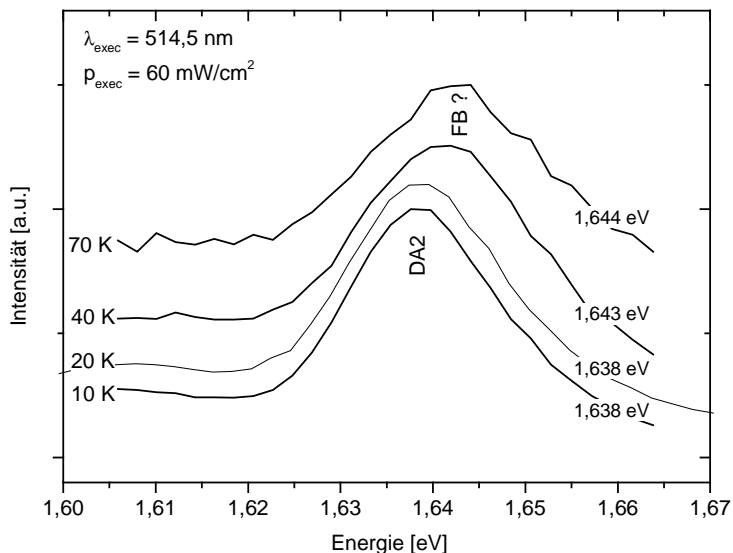


Abbildung 73: Temperaturabhängigkeit der Energielage des DA2-Übergangs für eine Cu-reiche Schicht ( $[Cu]/[Ga] = 1/0,95$ )

Für steigende Temperaturen verschiebt sich das mit einer Gaußfunktion angepaßte Emissionsmaximum zu höheren Energien. Dabei ist zunächst für niedrigere Temperaturen eine weitgehende Unabhängigkeit der Lage des Emissionsmaximums zu erkennen, bis dann für Temperaturen um 40 K eine deutliche Blauverschiebung auftritt. Diese diskontinuierliche Verschiebung

des Emissionsmaximums ist mit der theoretisch erwarteten Blauverschiebung eines DA-Übergangs mit steigender Temperatur nicht erklärbar. Vielmehr deutet dies auf das Auftreten eines weiteren Übergangs und damit einen Wechsel des Rekombinationsmechanismus bei steigender Temperatur hin. Aufgrund der großen Linienbreiten der DA-Übergänge ist die Beobachtung eines zusätzlichen Emissionsprofils für die gemessenen Spektren nicht direkt möglich.

Bauknecht beobachtete bei Temperaturzunahme für epitaktische  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten das Auftreten eines Band-Störstellen-Übergangs an der höherenergetischen Seite der DA-Übergänge [121]. Die strahlende Rekombination erfolgt demzufolge bei Temperatursteigerung nicht mehr zwischen einem Donator- und einem Akzeptorniveau, sondern vom Leitungsband zu den jeweiligen Akzeptorniveaus. Folglich kann auch für die hier untersuchten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten die Existenz von zwei Akzeptor- und mindestens einem Donator-Niveau vermutet werden, die an den strahlenden Übergängen beteiligt sind. Eine Angabe der energetischen Lage dieser Niveaus ist wegen der nicht deutlich meßbaren Lage des Band-Störstellen-Übergangs nicht möglich.

Qualitativ kann jedoch das von Bauknecht gefundene Rekombinationsmodell [121] bestätigt werden, bei dem zwei Akzeptoren und ein Donator an den strahlenden Rekombinationen beteiligt sind. Die dort gefundenen energetischen Lagen der Defektniveaus und deren defektchemische Zuordnung sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Für epitaktische Cu-reiche  $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Schichten gefundene Defektniveaus unter Angabe ihrer Lage und Zuordnung nach Bauknecht [121].

Typ	Lage [meV]	Zuordnung
D	12	$\text{Ga}_{\text{Cu}}$
$A_1$	60	$V_{\text{Cu}}$
$A_2$	100	$V_{\text{Ga}}$ oder $\text{Cu}_{\text{Ga}}$

Der in der Literatur am häufigsten erwähnte Akzeptor mit Ionisationsenergien zwischen 40-60 meV wird meist Cu-Leerstellen zugeschrieben ( $V_{\text{Cu}}$ ) [52],[37],[53]. Diese Interpretation bietet sich für das Akzeptorniveau  $A_1$  auch für die in dieser Arbeit untersuchten Schichten an. Gestützt wird diese Vermutung durch das Absinken der relativen Intensität der Emission des Übergangs DA1 mit steigendem Cu-Gehalt der Schichten (siehe Abbildung 66). Für die Zuordnung des zweiten Akzeptorniveaus  $A_2$  kämen aus der Ga-Armut der Schichten begründete Punktdefekte in Frage. Hierfür würden sich etwa  $V_{\text{Ga}}$  oder  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  anbieten. Dies würde die Dominanz der DA2-Emission bei Schichten mit hohem Cu-Gehalt erklären. Als kompensierende Donatoren kämen interstitielle Defekte ( $\text{Cu}_i$ ) in Frage, die jedoch eine hohe Bildungsenthalpie [35] aufweisen (siehe Tabelle 1). Daher sind  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$ -Defekte als kompensierende Donatoren wahrscheinlicher. Das Auftreten von häufig postulierten Se-Fehlstellen  $V_{\text{Se}}$  ist bei dem ermittelten Se-Überschuß aller untersuchten Schichten (siehe Kapitel 3.1.2.3) unwahrscheinlich.

#### 4.1.1.2 PL-Spektren Ga-reicher Schichten

Für Ga-reiche Kompositionen der abgeschiedenen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten ist eine deutlich andere Linienform der Lumineszenz als für Cu-reiche Schichten erkennbar (Abbildung 74). Zu beobachten sind breite und asymmetrische Emissionsbanden, deren Lage mit steigendem Ga-Gehalt der Schichten zu niedrigeren Energien schiebt. Ferner ist eine Verbreiterung der Emissionen erkennbar. Auf der Seite niedrigerer Energien ist der Anstieg der PL-Intensität näherungsweise exponentiell



anzunähern, während er auf der höherenergetischen Seite mit einer herkömmlichen Gauß-Funktion angepaßt werden kann.

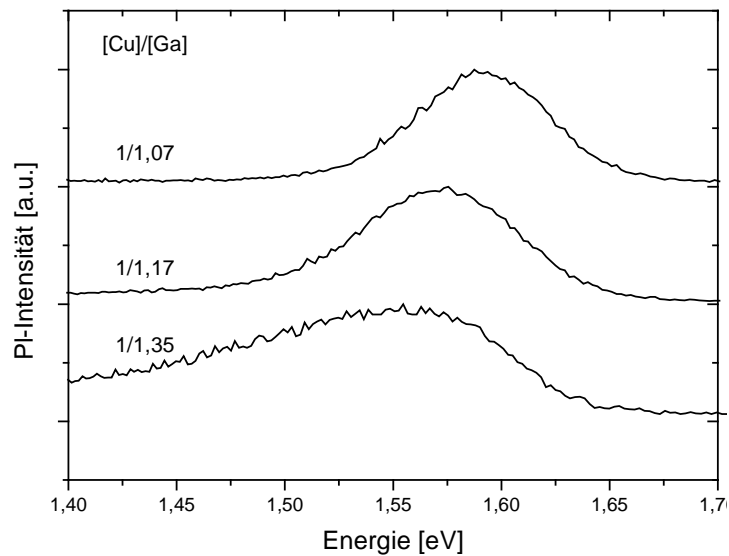


Abbildung 74: PL-Spektren von Ga-reichen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten ( $p = 30 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ ,  $T = 10 \text{ K}$ ).

Anregungsabhängige Messungen zeigen zudem Merkmale, die im Rahmen der in Kapitel 2.1.3.3 dargestellten Theorie für DA-Übergänge nicht erklärbar sind:

- Die Energielage des Emissionsmaximums zeigt eine starke Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte (Abbildung 75).

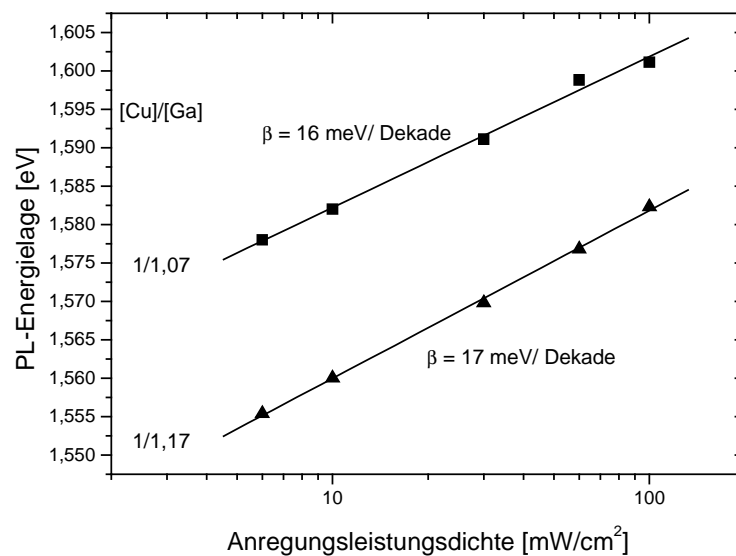


Abbildung 75: PL-Energielage in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte für den beobachteten DA-Übergang und Bestimmung der Blauverschiebung  $\beta$  für Ga-reiche  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten mit variierender Zusammensetzung  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ .

Auch wenn mit steigender Anregung eine Blauverschiebung der Emission zu beobachten ist, so übertrifft die Steigung  $\beta$  der angepaßten Geraden doch die für Cu-reiche Schichten ermittelten Werte für die DA-Übergänge (Kapitel 4.1.1.1). Die ermittelten Werte liegen um etwa ein Fünffaches höher, als für Cu-reiche Schichten gemessen wurde (siehe Abbildung 71).

- Im Falle Ga-reicher Schichten ist eine deutliche Rotverschiebung der energetischen Lage der Emissionen bei Erhöhung der Temperatur erkennbar (Abbildung 76).

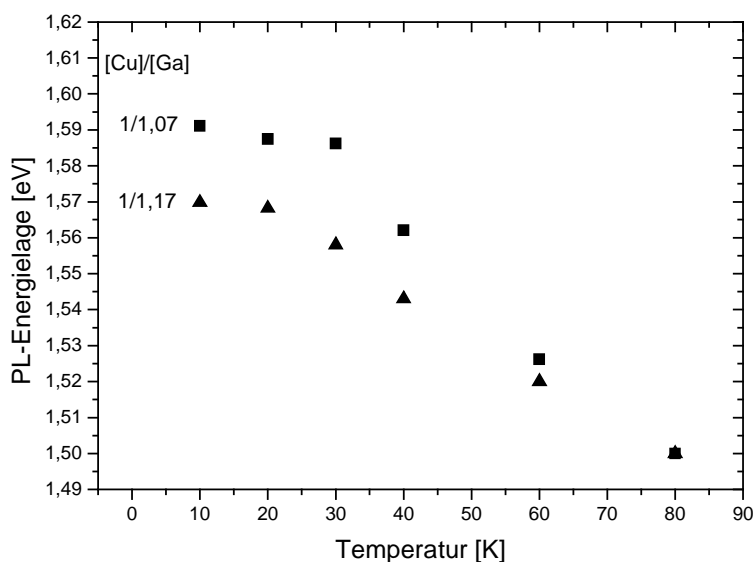


Abbildung 76: Temperaturabhängigkeit der Energielage für den DA-Übergang bei Ga-reichen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten ( $\rho = 30 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$ ).

Dies widerspricht den theoretischen Betrachtungen, die aufgrund der thermisch induzierten Umverteilung der Ladungsträger und folglich der Bevorzugung näher benachbarter DA-Paare eine Blauverschiebung des Übergangs postulieren (siehe Kapitel 2.1.3.3).

Die Theorie der strahlenden Rekombination zwischen Donatoren und Akzeptoren gilt jedoch nur für niedrige Konzentration dieser Störstellen und deutliches Überwiegen eines Defektyps (siehe Kapitel 2.1.3.3). Im Falle hoher Konzentration von Defekten und gleichzeitiger hoher Kompensation des Materials kann diese Theorie nicht mehr angewendet werden.

Die beobachteten Merkmale der als Quasi-Donator/Akzeptor-Rekombination (QDA) bezeichneten Lumineszenz Ga-reicher  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten lassen sich mit dem Modell der Potentialfluktuation für kompensierte p-Halbleiter beschreiben. Für einen hochkompensierten Halbleiter sind demzufolge bei niedrigen Temperaturen ( $T = 10 \text{ K}$ ) alle Donatoren positiv geladen, haben also ihr Elektron an einen Akzeptor abgegeben. Die Konzentration der positiven Donatorrümpfe ist also gleich der Donatorkonzentration  $N_D$  selbst. Folglich sind  $N_D$  Akzeptoren negativ geladen. Es verbleiben  $N_A - N_D$  Akzeptoren, die ihr Loch noch tragen und so zur p-Leitfähigkeit beitragen können. Dadurch ist die Zahl der Majoritätsladungsträger erheblich reduziert. Die Orte erhöhter Konzentration von geladenen Störstellen können so nicht mehr vollständig abgeschirmt werden, und die unabgeschirmten elektrischen Potentiale geladener Störstellen führen zu einer Störung des Bandverlaufs im Ortsraum. Es kommt unter Erhaltung der relativen Energieabstände zur Ausbildung von lokalen Bandverbiegungen durch Potentialfluktuationen [122],[123], die in Abbildung 77 schematisch dargestellt sind.

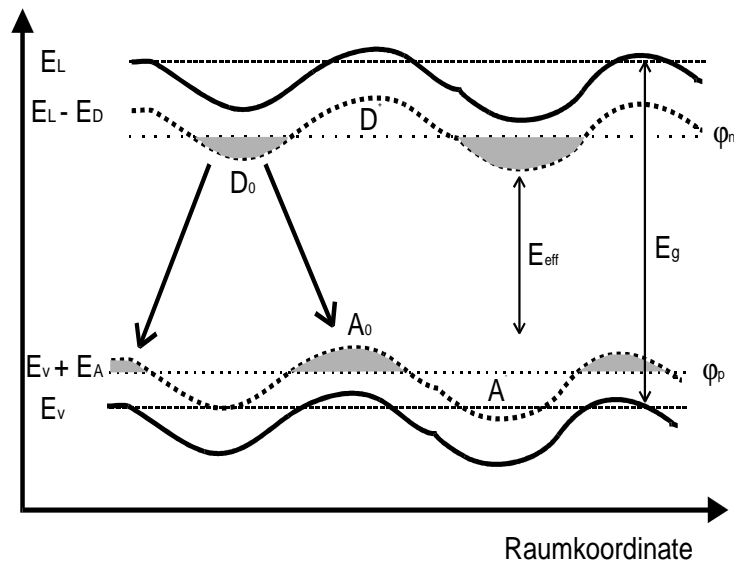


Abbildung 77: Potentialfluktuationen in kompensiertem  $\text{CuGaSe}_2$  unter Lichteinstrahlung. Die gestrichelten Linien deuten die Lagen von Leitungs- und Valenzbandkante im Falle ungestörter Bänder an.  $\varphi_n$  und  $\varphi_p$  bezeichnen die Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher. Die Pfeile kennzeichnen DAP-Übergänge zwischen Donator- und Akzeptorniveaus, wobei die schattierten Bereiche Orten größerer Dichten lichtinduzierter Ladungsträger entsprechen (nach [118]).

Für die Beschreibung der Lumineszenz von kompensierten Ga-reichen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten kann dann folgendes Modell angenommen werden (schematische Darstellung in Abbildung 77):

- Als Folge der optischen Anregung erhöht sich die Konzentration freier Ladungsträger in den Bändern. Daher wird die Amplitude der Potentialfluktuation erniedrigt, da die geladenen Defekte im Kristall nun wieder verstärkt abgeschirmt werden. Lichterzeugte Elektronen und Löcher werden in den verbleibenden Maxima und Minima der Bandstruktur durch Relaxationsprozesse separiert. Dadurch stellt sich ein neues stationäres Gleichgewicht mit den Quasi-Fermi-Energien  $\varphi_n$  und  $\varphi_p$  für die Elektronen bzw. Löcher ein. Unter- bzw. überhalb dieser Energien ist die Wahrscheinlichkeit für eine Störstelle, durch Ladungsträgereinfang neutralisiert zu werden, entsprechend hoch.
- Rekombinationen finden folglich bevorzugt zwischen Donatoren in den Minima und Akzeptoren in den Maxima der Bandstruktur statt, da hier die Wahrscheinlichkeit des Ladungsträgereinfangs am größten ist. Somit wird die effektive Bandlücke  $E_{\text{eff}}$  für diese DAP-Rekombination kleiner (als räumlich indirekter Übergang), als dies für nicht kompensiertes Material der Fall ist.
- Die Größe der Potentialfluktuation und damit die Störung des Verlaufs der Bandkanten sind eine Funktion der Konzentration geladener Störstellen. Somit sollte sich die stärkste Verbreiterung und Rotverschiebung der entsprechenden Lumineszenz also in stark kompensierten Proben finden lassen.
- Die Temperaturabhängigkeit der Emissionsmaxima ist erklärbar, wenn angenommen wird, daß mit steigender Temperatur die Zahl geladener Störstellen im Kristall steigt. Dies führt folglich zu einer Vergrößerung der Amplitude der Potentialfluktuation und so zu einer Rotverschiebung der Emission, da sich die effektive Bandlücke weiter verringert.

Die direkte Korrelation der beobachteten Emissionen mit dem Ga-Gehalt der Schichten erlaubt einige defektchemische Interpretationen. Die Konzentration von Cu-Leerstellen ( $V_{\text{Cu}}$ ) sollte bei steigendem Ga-Gehalt der Proben zunehmen, was in Kapitel 3.2.4 auch beobachtet wurde. Diese Defekte wirken

---

dann entsprechend als Akzeptoren. Bei steigendem Kompensationsgrad der Proben, d.h. einer Verschiebung des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante zur Bandlückenmitte sagen Berechnungen von Zunger et al. [40] eine Absenkung der Bildungsenthalpie für diese akzeptorartigen Defekte voraus. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den strukturellen Untersuchungen der Schichten in dieser Arbeit, die eine Verkleinerung der Gitterkonstanten infolge einer zunehmenden Konzentration von Cu-Fehlstellen postuliert hatten. Zur Erklärung der Kompensation sind den Akzeptoren  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$ -Punktdefekte als Donatoren entgegenzustellen. Ferner kann bei hohen Abweichungen von der Stöchiometrie die energetisch bevorzugte Bildung sogenannter Defektkomplexe (in diesem Falle  $2V_{\text{Cu}}+\text{Ga}_{\text{Cu}}$ ) eine Rolle spielen, wie sie von Zunger et al. [40] postuliert wird.

#### 4.1.2 Tiefe Störstellen

Zusätzlich zu den bandkantennahen Lumineszenzen ist bei allen in dieser Arbeit untersuchten Schichten das Auftreten einer breitbandigen und tiefen Störstelle bei etwa 1,3 eV feststellbar (siehe Abbildung 65).

Die Untersuchung der Intensität dieser Emission in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte zeigt in der doppeltlogarithmischen Auftragung klar ein sublineares Verhalten ( $k < 1$ ). Daher ist eine Zuordnung dieser breiten Emissionsbande zu einem DAP-Rekombinationsmechanismus naheliegend (Abbildung 78).

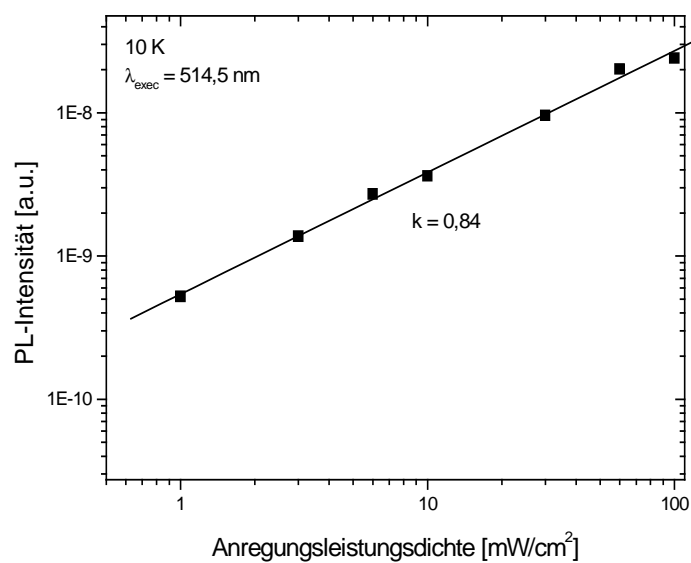


Abbildung 78: PL-Intensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte für Lumineszenz der tiefen Störstelle und Bestimmung des Exponenten  $k$

Eine Emission bei ähnlicher Energielage wurde von Susaki et al. [53] für unter Verwendung von Jod als Transportmittel gezüchtete CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristalle beobachtet. Die Zuordnung erfolgte hier zu dem Einbau von Jod als tiefem Donator. Dementsprechend verschwand die Emission nach einem Ausheizschritt im Vakuum, um dann bei Ausheizen in einer I<sub>2</sub>-Atmosphäre wieder aufzutauchen. Ein entsprechendes Ausheizen der Probe unter Vakuum bei einer Temperatur von 400°C und einer Dauer von 15 Minuten führt jedoch im Fall der hier betrachteten CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten nicht zu einem Verschwinden der Emission, sondern lediglich zu einer relativen Absenkung des Maximums um etwa die Hälfte (Abbildung 79).

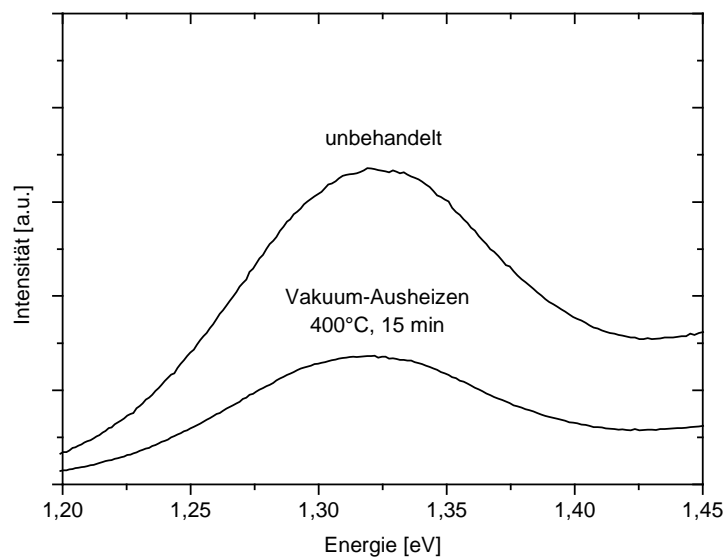


Abbildung 79: Vergleich von PL-Spektren Emission der tiefen Störstelle für unbehandelte und im Vakuum ausgeheizte  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten ( $p = 30 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda_{\text{exec}} = 514,5 \text{ nm}$ ,  $T = 10 \text{ K}$ )

Eine Zuordnung der hier beobachteten Emission zu Jod-Einbau in die  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten ist also unwahrscheinlich. Gestützt wird diese Vermutung durch die Untersuchung der Elementzusammensetzung der Schichten in dieser Arbeit, bei der selbst mit XPS-Untersuchungen keine Inkorporation der Transportgase nachgewiesen werden konnte (siehe Kapitel 3.1.3). Allerdings sind für das Auftreten von Lumineszenzen, die mit Fremdatomeinbau korreliert sind, nur geringe Defektkonzentrationen nötig (im Bereich  $N > 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [55]). Eine mit dem Transportgas korrelierte tiefe Störstelle kann daher nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Schön et al. [37] beobachteten eine ähnliche tiefe Störstelle für Proben, die durch Ausheizen von Cu-, Ga- und Se-Schichtfolgen ohne die Verwendung von Jod hergestellt wurden. In einer anderen Arbeit von Schön et al. [124] wird von der Herstellung von  $\text{CuGaSe}_2$ -Einkristallen berichtet, die nach der Implantierung verschiedener Ionensorten (B und Ge) ausgeheizt wurden. Die entsprechenden PL-Spektren zeigen nach dem Ausheizen des frisch gewachsenen Einkristalls bei  $400 \text{ °C}$  für 15 Minuten noch immer die Existenz der tiefen Störstellenbande bei  $1,3 \text{ eV}$ . Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Susaki et al. [53], da die von Schön zur Ionen-Implantierung benutzten Einkristalle ebenfalls unter der Verwendung von Jod hergestellt wurden. Es ist daher naheliegend, die Ursache der tiefen Störstellenbande bei intrinsischen Defekten zu vermuten. Deshalb wurde das Linienprofil der tiefen Störstelle genauer untersucht.

Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des Photomultipliers im Bereich um  $1,2 \text{ eV}$  wurde zur genaueren Vermessung der tiefen Störstellenbande ein InGaAs-Detektor eingesetzt. Das mit diesem Detektor gemessene Linienprofil der Störstelle zeigt für Cu-reiche Proben eine Asymmetrie zur niederenergetischen Seite hin (Abbildung 80).

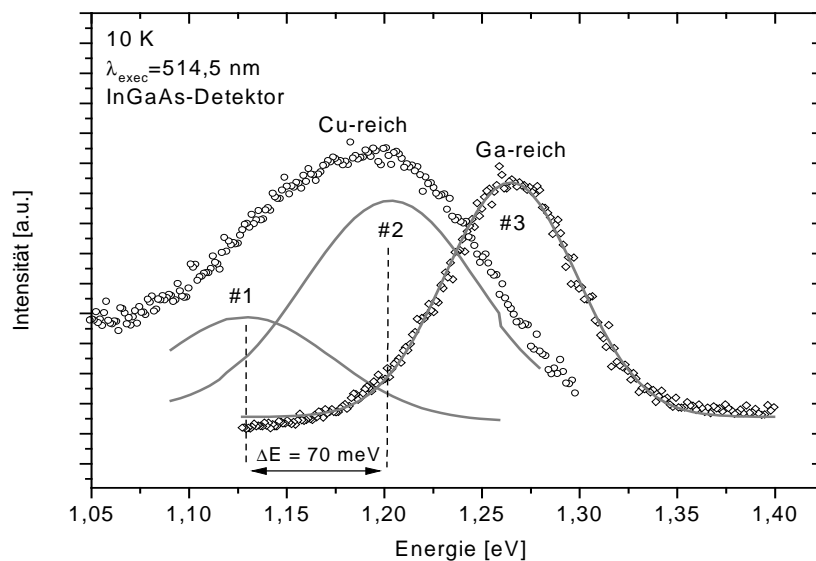


Abbildung 80: PL-Spektren im Bereich 1,05 – 1,40 eV für Cu- und Ga-reiche  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten und Anpassung der Emissionen mit Gauß-Profilen den Gauß-Profilen #1, #2 und #3.

Die Anpassung des Emissionsprofils ist durch zwei Gaußverteilungen (#1 und #2) möglich, deren energetische Lagen in Tabelle 19 aufgelistet sind. Ihre energetische Lage unterscheidet sich um  $\Delta E = 70$  meV. Für den Fall einer Ga-reichen Probe weist die Emission der tiefen Störstelle eine Verschiebung zu höheren Energien und eine größere Symmetrie auf. Diese Emission ist mit einem einzigen Gauß-Profil (#3) gut anpaßbar.

Tabelle 19: Lage der angepaßten Gauß-Profile #1, #2 und #3 für die mit tiefen Störstellen korrelierte Lumineszenz Cu- und Ga-reicher  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten.

		Cu-reich	Ga-reich
Position [eV]	#3	—	1,264
	#2	1,203	—
	#1	1,133	—

Die Anpassung des Emissionsprofils Cu-reicher  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten mit zwei um  $\Delta E$  verschobenen Gauß-Profilen weist auf eine Interpretation der tiefen Störstellenbande, wie sie von Krustok et al. [125] für  $\text{CuGaSe}_2$ -Einkristalle gegeben wurde. Dort wird die tiefe Störstellenemission einer Rekombination zwischen einem tiefen Donator und einem tiefen Akzeptorniveau zugeschrieben [126]. Diese Übergänge finden zwischen jeweils nächsten Nachbar (Emission #2) - oder übernächsten Nachbardefekten (Emission #1) statt. Die starke räumliche Lokalisation der Defekte verursacht eine hohe Breite der Emissionsbande. Es treten zwei defektchemisch identische, aber strukturell unterschiedliche Übergänge bei unterschiedlichen Energien auf. Für den Energieabstand zwischen zwei derartigen Übergängen mit Abständen  $r_{\#2}$  für das unmittelbar benachbarte DA-Paar und  $r_{\#1}$  für das nächst benachbarte DA-Paar gilt folglich (unter der Annahme des jeweils gleichen DA-Übergangs und unter Verwendung von Gleichungen (24) und (25)):

$$\Delta E = \frac{e^2}{\varepsilon} \left( \frac{1}{r_{\#2}} - \frac{1}{r_{\#1}} \right). \quad (54)$$

Hierbei bezeichnet  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Materials.

Krustok berechnete unter der Annahme verschiedener Punktdefekte auf Gitterplätzen oder interstitiellen Gitterpositionen die sich jeweils ergebenden Energiedifferenzen. Diese Abschätzungen vernachlässigen mögliche Gitterrelaxationen in der Nähe von Punktdefekten.

Legt man z.B. die Rekombination zwischen einem unbesetzten Cu-Punktdefekt ( $V_{Cu}$ ) als Akzeptor und einer mit Ga fehlbesetzten Cu-Punktlage als Donator (siehe Zuordnung der Eigendefekte in Tabelle 1), so kann die zu erwartende energetische Differenz  $\Delta E_{theo}$  bei Rekombination zwischen den benachbarten und nächst benachbarten DA-Paaren abschätzen. Wird die Position  $V_{Cu}$  bei (0,0,0) angenommen und die Lage des unmittelbar benachbarten  $Ga_{Cu}$  bei (1/2,0,1/4), die des nächst benachbarten  $Ga_{Cu}$  zu (1,0,0), so ergibt sich unter Verwendung der in Kapitel 3.2.4 für stöchiometrisches  $CuGaSe_2$  bestimmten Gitterkonstanten  $a = 5,624 \text{ \AA}$  und  $c = 11,024 \text{ \AA}$ :

$$r_{\#1} = a = 5,624 * 10^{-10} \text{ m}$$

$$r_{\#2} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{c}{4}\right)^2} = 3,937 * 10^{-10} \text{ m}$$

Daraus folgt für  $\Delta E$  unter Verwendung von  $\varepsilon = 9,6$  für  $CuGaSe_2$  [127]:

$$\Delta E_{theo} \approx 82 \text{ meV}.$$

Für strahlende Rekombination zwischen benachbarten Donator-/Akzeptor-Paaren in  $CuGaSe_2$  sind also energetische Differenzen  $\Delta E$  der Emissionen #1 und #2 in der Größenordnung des gemessenen Wertes zu erwarten. Aus  $\Delta E$  kann nicht direkt auf das an der strahlenden Rekombination beteiligte DA-Paar geschlossen werden, da Gitterrelaxationen in der Nähe von Punktdefekten und der Ladungszustand der Donatoren und Akzeptoren bei der Herleitung von Gleichung (54) vernachlässigt wurden. Eine defektchemische Interpretation der beteiligten Donatoren und Akzeptoren ist daher nicht möglich.

Die Abhängigkeit der energetischen Lage der angepaßten Gaußprofile #1 und #2 von der Anregungsleistungsdichte bestätigt die Annahme einer Rekombination zwischen jeweils benachbarten Punktdefekten (Abbildung 81). Es zeigt sich entgegen der theoretisch für DAP-Übergänge zu erwartenden Blauverschiebung der Energielagen mit steigender Anregungsleistung (siehe Kapitel 2.1.3.3) im Fall der hier gemessenen Emissionen keine deutliche Verschiebung der Energielagen mit der Anregungsleistung.



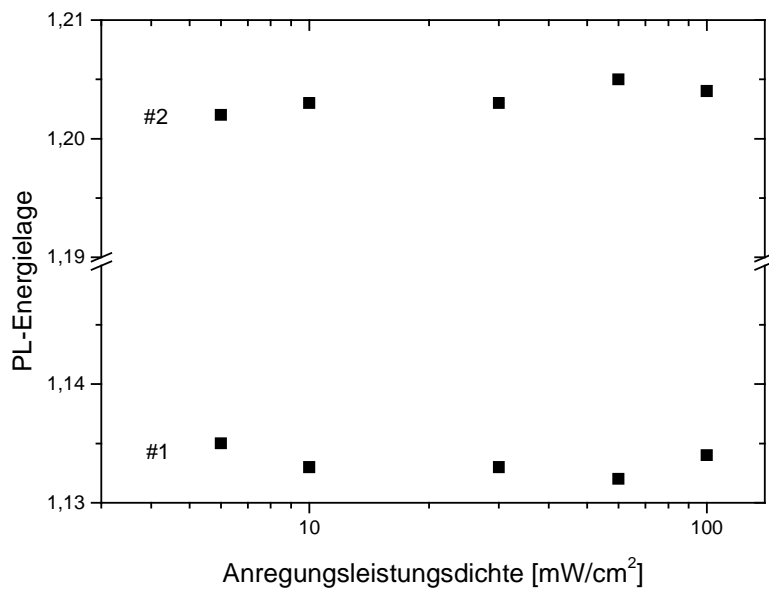


Abbildung 81: PL-Energienlagen für die bei Cu-reichen Probe angepaßten Gaußprofile in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte ( $T = 10 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ )

Gemäß der Berechnungen von Krustok [125] ist aufgrund der in dieser Arbeit gemessenen Energiedifferenz  $\Delta E = 70 \text{ meV}$  zwischen den Emissionen #1 und #2 hier die Beteiligung eines interstitiellen Defekts ( $\text{Cu}_i$ ) als Donator möglich. Dies würde gemäß einer Reaktion



während des Ausheizschritts die Abnahme der Emission aufgrund einer Reduzierung der Dichte unbesetzter Cu-Punktlagen erklären (siehe Abbildung 79). Die Ausbildung des  $\text{Cu}_i$ -Eigendefekts, der nach Neumann et al. [35] eine hohe Bildungsenthalpie besitzt ( $\Delta H_f = 4,6 \text{ eV}$ , siehe Tabelle 6), wäre im Zuge der Bildung von Defektpaaren nach Zunger et al. [40] möglich, bei denen die Bildungsenthalpie theoretisch herabgesetzt ist.

Die bei extrem Ga-reichen Proben beobachtete Emission bei  $1,264 \text{ eV}$  wurde von Krustok et al. [125] auch bei kompensierten Einkristallen gefunden und mit einem Übergang zwischen einem tiefen Donatorniveau und der deformierten Valenzbandstruktur erklärt. Mit der hohen Kompensation Ga-reicher Schichten wurde in bereits die Emission in Bandkantennähe interpretiert (siehe Kapitel 4.1.1.1). Die Entstehung interstitieller Cu-Punktdefekte ( $\text{Cu}_i$ ) als tiefe Donatoren ist bei Ga-reichen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten unwahrscheinlich, so daß für diese Schichten die Existenz eines anderen tiefen Donatorzustands angenommen werden muß.

### 4.1.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieses Kapitels werden wie folgt zusammengefaßt:

- Cu-reiche  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten zeigen exzitonische Lumineszenz. Die Bandlücke der Schichten bei  $T = 10 \text{ K}$  wird zu  $E_g = (1,732 \pm 0,008) \text{ eV}$  bestimmt. Weitere Emissionen entsprechen der strahlenden Rekombination zwischen Donatoren und Akzeptoren. Durch Vergleich mit der Lumineszenz epitaktischer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten können zwei akzeptorische und ein donatorisches Niveau vermutet werden.
- Ga-reiche  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten zeigen einem hohen Kompensationsgrad entsprechende Lumineszenz. Die strahlende Rekombination findet zwischen einem donatorischen  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$  und einem akzeptorischen  $V_{\text{Cu}}$ -Defekt statt. Die Dichte unbesetzter Cu-Punktlagen ( $V_{\text{Cu}}$ ) nimmt mit steigendem Ga-Gehalt der Schichten zu und ist eventuell mit der gleichzeitigen Bildung kompensierender  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$ -Defekte verknüpft.
- Die für Cu- und Ga-reiche  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten beobachtete Lumineszenz tiefer Störstellen kann auf strahlende Rekombination zwischen räumlich benachbarten tiefen Donator- und Akzeptorniveaus zurückgeführt werden. Obwohl die Wirkung eingebauter Transportgasatome als tiefe Donatoren nicht ausgeschlossen werden kann, ist die Beteiligung intrinsischer Defekte an der strahlenden Rekombination wahrscheinlicher.

## 4.2 Eignung Ga-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten für Dünnschichtsolarzellen

In diesem Kapitel wird die prinzipielle Eignung der mittels CVD abgeschiedenen Ga-reichen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten als Absorberschicht von Dünnschichtsolarzellen demonstriert. Dazu werden zunächst Messungen des spezifischen Widerstands der CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten vorgestellt (Kapitel 4.2.1) Nach einer kurzen Erläuterung des Herstellungsverfahrens der Heterostrukturen (Kapitel 4.2.2) wird eine Analyse der Hell- und Dunkelkennlinien erster Solarzellen vorgenommen. Hierbei werden CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten unterschiedlicher Dicke verwendet (Kapitel 4.2.3.). Eine Auswertung der Quantenausbeute dieser Heterostrukturen gibt Aufschluß über die Sammlungslänge photogenerierter Ladungsträger. Abschließend wird auf mögliche Gründe für den relativ niedrigen Füllfaktor der Zellen eingegangen (Kapitel 4.2.4). Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen stellen erste Betrachtungen zur Verwendung von CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten als Absorber in Dünnschichtsolarzellen dar.

### 4.2.1 Spezifischer Widerstand der CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten

Für CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten mit variierendem [Cu]/[Ga]-Gehalt wurden mittels Vier-Spitzen-Technik (ausführlich von Beckmann beschrieben in [128]) die Schichtwiderstände  $R_s$  ermittelt, aus denen unter Hinzunahme der Schichtdicke  $d$  dann der spezifische Widerstand  $\rho$  ermittelt werden kann. Es gilt:

$$\rho = R_s \cdot d \quad (56)$$

Dabei wurden jeweils Schichten etwa gleicher Dicke verwendet (ca. 1,5  $\mu\text{m}$ ).

Der spezifische Widerstand Ga-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten fällt mit steigendem Cu-Gehalt und sinkt abrupt um etwa eine Größenordnung für Cu-reiche Schichten (Abbildung 82).

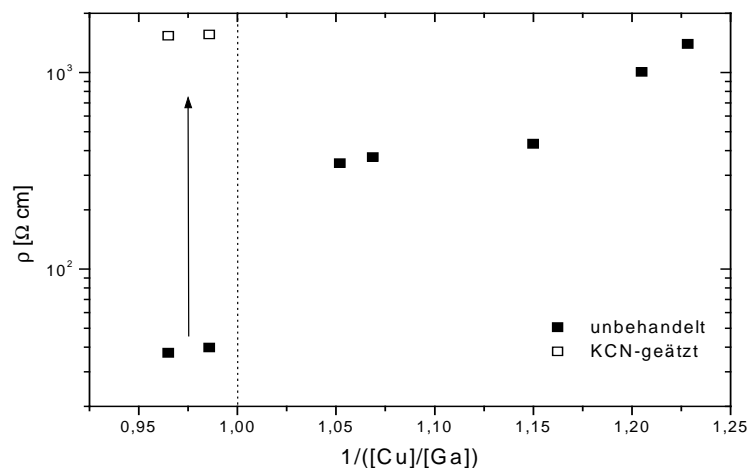


Abbildung 82. Spezifischer Widerstand  $\rho$  für CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten mit variierendem [Cu]/[Ga]-Gehalt. Dargestellt sind Werte für die abgeschiedenen und für KCN-geätzte Proben.

Für Ga-reiche CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten sinkt der spezifische Widerstand mit zunehmendem Cu-Gehalt von  $\rho = 1,5 \cdot 10^2 \text{ } \Omega\text{cm}$  auf  $\rho = 0,5 \cdot 10^2 \text{ } \Omega\text{cm}$ . Die ermittelten Werte für den spezifischen Widerstand liegen in der Größenordnung von polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten, die mit physikalischen Verdampfungsverfahren hergestellt wurden [79],[75]. Für derartig hergestellte Schichten wurde

ebenfalls eine Abnahme des spezifischen Widerstands mit zunehmendem Cu-Gehalt der Schichten festgestellt.

Der spezifische Widerstand der Cu-reichen Schichten ( $\rho = 40 \text{ } \Omega\text{cm}$ ) ist durch die  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Fremdphase herabgesetzt. Nach einem KCN-Ätzschritt steigt der Wert für  $\rho$  auf Werte, wie sie für Ga-reiche Schichten beobachtet wurden.

#### 4.2.2 Präparation der Heterostrukturen und relevante Kenngrößen

Da die in Kapitel 4.2.1 gemessenen spezifischen Widerstände auf geeignete Werte der Ladungsträgerkonzentration für mit CVD abgeschiedene Ga-reiche  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten hindeuteten (siehe zum Vergleich [9]), wurden Heterostrukturen auf der Grundlage von Ga-reichen Schichten mit  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] \approx 1/1,1$  hergestellt ( $\rho = 3,5 \cdot 10^2 \text{ } \Omega\text{cm}$ ). Die Schichten wurden bei standardmäßig verwendeten Wachstumsparametern hergestellt ( $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ ). Es wurden Schichten mit variierender Schichtdicke ( $d = 0,6 - 1,5 \text{ } \mu\text{m}$ ) verwendet.

Die p-leitenden  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten auf Mo/Glas-Substraten wurden zu Mo/ $\text{CuGaSe}_2$ /CdS/ZnO-Heterostrukturen weiterverarbeitet. Die dünne CdS-Pufferschicht mit einer Dicke von 30 nm wurde im chemischen Bad bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  auf den etwa  $1,5 \text{ } \mu\text{m}$  dicken  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten abgeschieden [129]. Die n-leitende ZnO-Schicht mit einer Dicke von etwa  $0,5 \text{ } \mu\text{m}$  wurde durch HF-Sputtern aufgebracht und bestand aus einer dünnen intrinsischen und einer hochleitenden Al-dotierten Schicht (etwa  $5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ ). Die Frontkontakte der Heterostruktur bestanden aus Gittern einer Nickel-Aluminium-Schichtenfolge, die durch Aufdampfen aufgebracht wurden.

Zur Messung von Hell- und Dunkelkennlinien (Strom-Spannungskennlinien mit und ohne Beleuchtung der Heterostruktur) wurden die Heterostrukturen an den Frontkontakten und dem Mo-Rückkontakt mittels Goldspitzen kontaktiert. Die Messung der Kennlinien erfolgte mit einer Meßeinheit SMU 238 der Firma Keithley. Als Lichtquelle zur Aufnahme von Hellkennlinien wurde ein Solar-Simulator der Firma Voss verwendet, der die optischen Spektren einer Halogen- und einer Xenon-Lampe so miteinander kombiniert, daß ein dem AM1.5-Spektrum der Sonne bezüglich der Intensität äquivalentes Spektrum entsteht [130].

Zur Messung der externen Quantenausbeute (engl.: quantum efficiency QE) wurde für Wellenlängen im Bereich von  $\lambda = 500 - 2500 \text{ nm}$  eine Halogenlampe und für den Bereich  $\lambda = 250 - 650 \text{ nm}$  eine Xenonlampe eingesetzt. Das durch einen Monochromator spektral zerlegte Licht wird auf die Solarzelle fokussiert und der in der Zelle generierte Photostrom mit Lock-in-Technik vermessen. Eine Kalibrierung der Messungen erfolgte mit einer Si-Photodiode der Firma Hamamatsu.

Die Effizienz der photovoltaischen Energieumwandlung ergibt sich bei Auswertung der Hellkennlinie und wird durch den Wirkungsgrad  $\eta$  angegeben, der das Verhältnis der am Arbeitspunkt (maximale elektrische Leistung) der Zelle nutzbaren elektrischen Energie und der eingestrahlten Lichtenergiedichte  $P_{\text{Licht}}$  bezeichnet [131]:

$$\eta = \frac{J_a V_a}{P_{\text{Licht}}} = \frac{V_{oc} J_{sc} ff}{P_{\text{Licht}}} \quad (57)$$

Hierbei bezeichnen  $J_a$  und  $V_a$  die Stromdichte und die Spannung am Arbeitspunkt. Mit offene Klemmenspannung  $V_{oc}$  wird die bei isolierten Kontakten zu messende Photospannung bezeichnet,  $J_{sc}$  bezeichnet die bei geschlossenen Kontakten fließende Photostromdichte. Der Füllfaktor  $ff$  ist ein Maß für die „Rechteckigkeit“ des Verlaufs der J-V Kennlinie und beschreibt gegebenenfalls auftretende Abweichungen von der idealen Diodencharakteristik.

Mittels Anpassung der Dunkelkennlinie der Heterostruktur können weitere elektrische Parameter ermittelt werden. Die elektrische Charakteristik einer Solarzelle entspricht im Idealfall der  $J(V)$ -Kennlinie einer Diode, der die photogeneratede Stromdichte  $J_{ph}$  überlagert ist (Superpositionsprinzip). Abweichungen von diesem Verhalten werden durch Einführung eines Parallelwiderstands  $R_p$  und eines Serienwiderstands  $R_s$  beschrieben. Während der Parallelwiderstand Stromverluste durch Grenzflächenrekombination beschreibt, kann schlechte Leitfähigkeit oder schlechte Beschaffenheit der Kontakte durch den Serienwiderstand beschrieben werden [131]. Je kleiner der Parallelwiderstand  $R_p$  ist, desto mehr photovoltaisch erzeugte Energie geht bei Beleuchtung der Solarzelle durch Rekombination an den Grenzflächen der Heterostruktur verloren. Gleiches gilt für einen hohen Serienwiderstand  $R_s$ . Das Ersatzschaltbild in Abbildung 83 verdeutlicht dies.

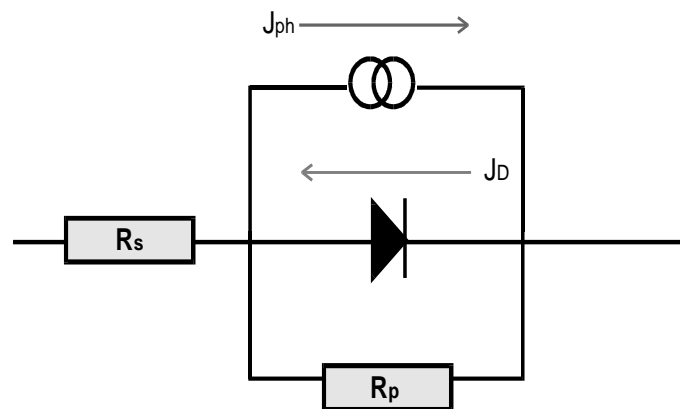


Abbildung 83: Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit entsprechender Kennzeichnung von Diodenstromdichte  $J_D$  und photogenerierter Stromdichte  $J_{ph}$ .

Mit der Shockley-Gleichung für die Diodenstromdichte  $J_D(V)$  ergibt sich unter Verwendung dieses Schaltbilds die  $J(V)$ -Charakteristik der Solarzelle zu [132]:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{e(V - JR_s)}{AkT}\right) - 1 \right] + \frac{V - R_s J}{R_p} - J_{ph} \quad (58)$$

Hierbei werden Beleuchtungs- oder Spannungsabhängigkeit der einzelnen Parameter vernachlässigt.  $J_0$  bezeichnet die sogenannte Sperrsättigungsstromdichte, die bei gegenläufiger Polung der Heterostruktur fließt. Der Faktor  $A$  wird als sogenannter Diodenidealitätsfaktor bezeichnet. Er dient zur Unterscheidung verschiedener strombegrenzender Rekombinationsmechanismen [132] und beschreibt die Abweichung der  $J(V)$ -Charakteristik der Solarzelle vom Idealverhalten eines pn-Übergangs (ausschließliche Rekombination im Bahngbiet des p-Halbleiters).

Die externe spektrale Quantenausbeute  $Q_\lambda$  beschreibt das wellenlängenabhängige Verhältnis des generierten Photostroms zur eingestrahlten Lichtintensität. Klenk et al. [133] beschreiben ein Verfahren zur numerischen Anpassung der Quantenausbeute, mit dem es möglich ist, die effektive Sammlungslänge  $L_{eff} = w_a + L_p$  der Solarzellen zu ermitteln. Diese bezeichnet die Länge, innerhalb derer photogeneratede Minoritätsladungsträger gesammelt werden und zum Photostrom beitragen. Sie setzt sich zusammen aus der Weite der Raumladungszone  $w_a$  und der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger  $L_p$  (innerhalb dieser Länge gelangen Ladungsträger zur Raumladungszone). Es gilt:

---

$$Q_{\lambda} = k(1 - e^{-\alpha_{\lambda}L_{\text{eff}}}) \quad (59)$$

Der dimensionslose Vorfaktor  $k$  dient zur Normierung der Quantenausbeute. Die wellenlängenabhängige Absorption wird mit  $\alpha_{\lambda}$  bezeichnet. Durch spannungsabhängige Quantenausbeute-Messungen ist es zudem möglich, den Wert der Diffusionslänge  $L_p$  zu bestimmen und somit von der Weite der Raumladungszone zu trennen [130]. Hierbei werden während der Messung verschiedene Vorspannungen an die Solarzelle angelegt.

### 4.2.3 Messung von Dunkel- und Hellkennlinien

Nadenau [79] berichtet von der Herstellung CuGaSe<sub>2</sub>-basierter Solarzellen, die offene Klemmenspannungen von  $V_{oc} = 861$  mV erreichten. Gleichzeitig lag der Füllfaktor dieser Zellen bei  $ff = 68$  %. Mit diesen Ergebnissen sollten die in dieser Arbeit hergestellten Heterostrukturen verglichen werden. Zunächst wurde eine Anpassung des Serien- und Parallelwiderstands der unbeleuchteten Heterostrukturen vorgenommen (Abbildung 84).

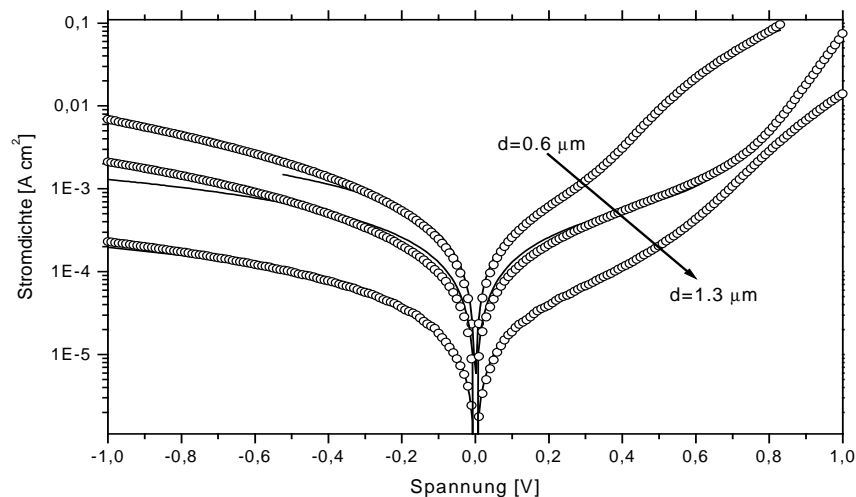


Abbildung 84. Logarithmisch aufgetragene Dunkelkennlinien für Heterostrukturen mit variierender Dicke der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht. Aufgetragen ist die Messung (punktiert) und die Anpassung nach Gleichung (58).

Bei Variation der Schichtdicke des Absorbers ist eine Veränderung der Serien- und Parallelwiderstände erkennbar. Für eine Zunahme der Absorberschichtdicke nimmt der Parallelwiderstand  $R_p$  um eine Größenordnung zu, was auf verringerte Stromverluste an den Grenzflächen hindeutet (Tabelle 20).

Tabelle 20: Angepaßte Werte für den Serien- und Parallelwiderstand bei ansteigender Schichtdicke des Absorbers.

Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J_o$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	$A$	$R_s$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]
0,6	$2,91 \cdot 10^{-6}$	2,4	2,5	351
0,8	$9,10 \cdot 10^{-8}$	2,9	3,0	771
1,3	$3,08 \cdot 10^{-7}$	3,4	5,6	5096

Offenbar kommt es bei einer hinreichend dicken (und damit weniger löchrigen) CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht (Schichtdicke etwa 1,5  $\mu\text{m}$ ) zu einer Reduzierung von Kurzschlüssen zwischen der ZnO-Fensterschicht und dem Mo-Rückkontakt. Die Zunahme des Serienwiderstands  $R_s$  ist auf die Zunahme des spezifischen Widerstands der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht zurückzuführen. Der mit der Schichtdicke ansteigende Diodenidealitätsfaktor  $A$  zeigt, daß es bei einer Dickenzunahme des Absorbers zu einer Änderung des strombegrenzenden Rekombinationsmechanismus der Solarzelle

kommt. Für dünne Schichten geht ein großer Teil der photogenerierten Ladungsträger durch Rekombination am Mo-Rückkontakt verloren. Für eine Erhöhung der Schichtdicke kommt es dann laut Dylla [130] vorwiegend zu tunnelgestützter Rekombination an der Grenzfläche  $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ .

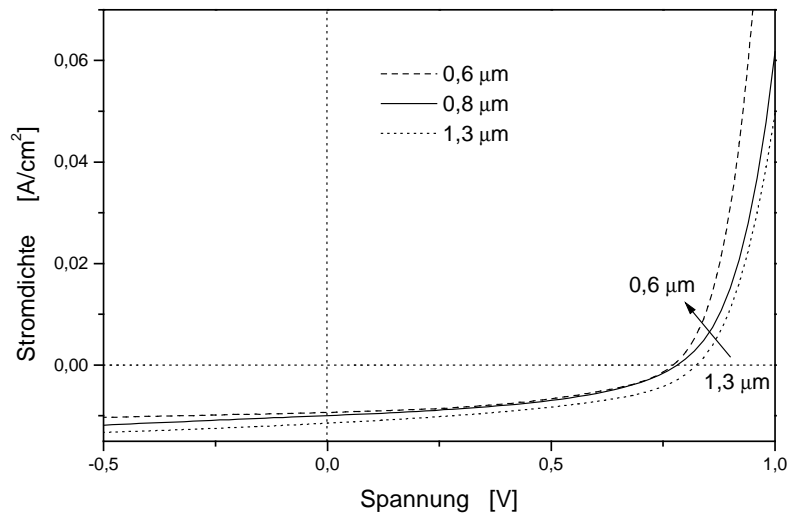


Abbildung 85: Hellkennlinie von Solarzellen mit variierender  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtdicke ( $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,1$ ). Die Beleuchtung erfolgte unter AM1,5-Bedingungen.

Hellkennlinien von Solarzellen mit variierender Schichtdicke des Absorbers sind in Abbildung 85 gezeigt. Die aus Hellkennlinien ermittelten photovoltaischen Parameter der Solarzellen sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 21: Photovoltaische Parameter von Solarzellen mit variierender  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtdicke ( $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,1$ )

Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	$\eta$ [%]	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	$ff$ [%]
0,6	3,3	771	9,36	45,9
0,8	3,5	781	9,96	44,9
1,3	4,3	825	11,47	45,5

Mit wachsender Schichtdicke ist eine Zunahme der Kurzschlußstromdichte  $J_{sc}$  erkennbar. Dies ist auf eine verringerte Rekombination photogenerierter Ladungsträger am Rückkontakt zurückzuführen, wie sie bei den Dunkelkennlinien auch schon für ein Ansteigen des Diodenidealitätsfaktors  $A$  mit zunehmender  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtdicke verantwortlich war (siehe Tabelle 20).

Der Anstieg der offenen Klemmenspannung  $V_{oc}$  mit der Schichtdicke ist auf einen Wechsel des dominanten Rekombinationsmechanismus zurückzuführen. Der Wechsel von Rekombination am Rückkontakt zu tunnelgestützter Rekombination an der Heterogrenzfläche  $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$  führt nach Nadenau zu einer Vergrößerung der offenen Klemmenspannung [79]. Der Füllfaktor  $ff$  bleibt von der Schichtdicke unabhängig. Gleichzeitig zeigt sich eine spannungsabhängige Photostromsammlung, die den Füllfaktor auf Werte unterhalb von 50 % reduziert (im Vergleich zu  $ff = 68\%$  für von Nadenau et al. [129] hergestellte Zellen). Dies läßt auf eine starke Abhängigkeit der effektiven Sammlungslänge  $L_{eff}$  von der Weite der Raumladungszone  $w_a$  schließen, die dann besteht, wenn die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger  $L_p$  gegenüber  $w_a$  vergleichbar groß ist. Dies erklärt auch die Unabhängigkeit des Füllfaktors von der Schichtdicke und wird im nächsten Kapitel 4.2.4 ausführlicher untersucht.



Es wird deutlich, daß die Dicke des Absorbers ein wichtiges Kriterium für eine Solarzelle mit guten Kennwerten ist. Für die in dieser Arbeit verwendeten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtdicken im Bereich von  $1,5 \mu\text{m}$  ist keine Limitierung der Effizienzen durch Rekombinationsverluste am Rückkontakt und Stromverluste aufgrund von Kurzschlüssen zwischen Rück- und Frontkontakt zu erwarten.

Meyer hat für eine Erhöhung der Dicke der CdS-Schicht von standardmäßig  $30 \text{ nm}$  auf  $60 \text{ nm}$  eine Erhöhung der offenen Klemmenspannung auf  $V_{oc} = 853 \text{ mV}$  festgestellt [65] und dies auf eine Reduzierung der Rekombinationswahrscheinlichkeit an der  $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche zurückgeführt. Dieser Wert der Leerlaufspannung  $V_{oc} = 853 \text{ mV}$  ist mit dem von Nadenau et al. [129] erreichten und bisher besten Wert vergleichbar ( $V_{oc} = 861 \text{ mV}$  für mit PVD hergestellte  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten).

#### 4.2.4 Messung der Quantenausbeute und Diskussion der Photostromsammlung

Messungen der externen Quantenausbeute an Heterostrukturen mit  $\text{CuGaSe}_2$  dienen der Bestimmung der effektiven Sammlungslänge  $L_{eff}$  nach Gleichung (59). Hierzu wurde die normierte Quantenausbeute im Bereich  $\lambda = 600 - 760 \text{ nm}$  herangezogen. Entsprechend der bei diesem Wellenlängenbereich einsetzenden Absorption des  $\text{CuGaSe}_2$  (bei  $\lambda = 772 \text{ nm}$  oder  $E = 1,68 \text{ eV}$ , siehe Kapitel 2.1.3.1) kann die Sammlungslänge der Minoritätsladungsträger in der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht bestimmt werden. Als wellenlängenabhängige Absorptionsdaten für  $\text{CuGaSe}_2$  wurden die von Albin publizierten Werte verwendet [134]. Die spektrale Quantenausbeute in Abhängigkeit von der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtdicke und die angepaßten Kurven sind in Abbildung 86 dargestellt.

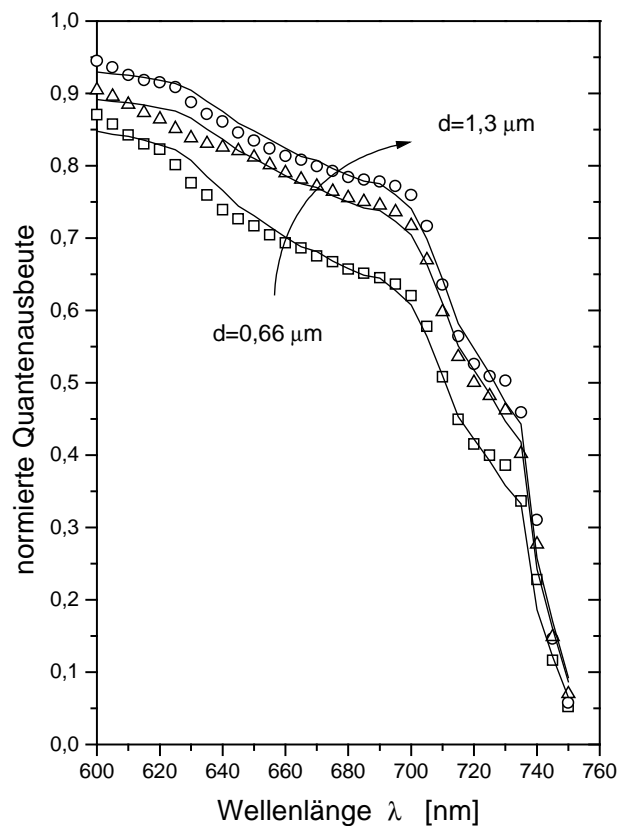


Abbildung 86: Spektrale Empfindlichkeit von Solarzellen mit variierender Absorberdicke. Die durchgezogenen Linien stellen die angepaßten Verläufe dar.

Die angepaßten Werte der effektiven Sammlungslänge  $L_{\text{eff}}$  sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Tabelle 22: Effektive Sammlungslänge  $L_{\text{eff}}$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke des CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbers.

CuGaSe <sub>2</sub> -Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	$L_{\text{eff}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
0,6	0,50
0,8	0,69
1,3	0,71
1,5	0,72

Deutlich ist eine verminderte Sammlungslänge bei der 0,6  $\mu\text{m}$  dicken CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht erkennbar, während die Werte für  $L_{\text{eff}}$  bei Absorberschichtdicken größer als etwa 1  $\mu\text{m}$  sich nicht mehr wesentlich unterscheiden. Die für dünne Schichten reduzierte effektive Sammlungslänge deutet auf Rekombination photogenerierter Ladungsträger am Rückkontakt hin. Ferner kann aus der Sättigung von  $L_{\text{eff}}$  bei Schichtdicken über 1  $\mu\text{m}$  geschlossen werden, daß für diese Schichtdicken eine maximal mögliche Sammlung von Ladungsträgern erfolgt.

Gleichzeitig ist eine spannungsabhängige Sammlung des Photostroms zu beobachten (siehe Abbildung 85), die den Füllfaktor der Solarzellen auf unter 50% begrenzt. Da sich die Weite der Raumladungszone  $w_a$  bei Anlegen einer Spannung ändert, deutet der spannungsabhängige Photostrom an, daß für die effektive Sammlungslänge  $L_{\text{eff}}$  die Weite der Raumladungszone  $w_a$  gegenüber der Diffusionslänge  $L_p$  einen erheblichen Einfluß hat. Wäre die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger wesentlich größer als die Weite der Raumladungszone, würde eine Variation von  $w_a$  bei Anlegen einer Spannung keine deutliche Abhängigkeit des Photostroms von der Spannung verursachen, da die spannungsabhängige Variation der Raumladungszonenweite gegenüber der Diffusionslänge vernachlässigbar wäre. Daher kann vermutet werden, daß die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in den CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten zu klein für eine spannungsunabhängige Photostromsammlung ist. Ein ähnlicher Effekt wurde auch von Shafarman et al. [135] für Ga-reiche Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen beobachtet und von Liu et al. [136] für verschiedene Diffusionslängen  $L_p$  berechnet.

Dylla bestimmte für die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger mit spannungsabhängigen Quantenausbeute-Messungen einen Wert von  $L_p = 0,35 \mu\text{m}$ . Bei einer für 1,5  $\mu\text{m}$  dicke CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten ermittelten effektiven Sammlungslänge von  $L_{\text{eff}} = 0,72 \mu\text{m}$  bedeutet dies, daß die Weite der Raumladungszone  $w_a$  eine der Diffusionslänge vergleichbare Ausdehnung besitzt. Dies führt bei einer Variation der Spannung zu einer spannungsabhängigen Photostromsammlung, wie oben diskutiert wurde.

Als Ursache für die geringen Diffusionslängen ist die Morphologie der CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten zu sehen. Die REM-Querschnittsaufnahmen der CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten zeigen eine inhomogene Verteilung großer und kleiner Kristallite (Variation zwischen 0,2  $\mu\text{m}$ -1,0  $\mu\text{m}$ ) nahe der Grenzfläche zum Substrat (Abbildung 55). Für einen Großteil der durch Lichteinstrahlung erzeugten Minoritätsladungsträger ist der Weg zu den Korngrenzen also wesentlich kürzer als zur sich in einer Heterostruktur ausbildenden Raumladungszone mit der Weite  $w_a$  [131]. Aufgrund von Rekombination an den Korngrenzen führt dies zu einer geringen Diffusionslänge  $L_p$  der Minoritätsladungsträger.

Es zeigt sich also, daß die in Kapitel 3.2.6 diskutierte inhomogene Verteilung der Kristallitgröße bei den CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten unmittelbare Auswirkungen auf das Verhalten von Solarzellen auf der Basis dieser Schichten hat.

#### 4.2.5 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieses Kapitels werden wie folgt zusammengefaßt:

- Ga-reiche  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten eignen sich als Absorber in Dünnschichtsolarzellen. Die Dicke der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht ist von entscheidender Bedeutung für möglichst hohe Wirkungsgrade. Die besten Effizienzen werden für eine  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtdicke von etwa  $1,5 \mu\text{m}$  erreicht. Für diese Schichtdicken sind keine Stromverluste am Rückkontakt und keine Kurzschlüsse zwischen Rückkontakt und Fensterschicht feststellbar.
- Der limitierende Faktor für optimale Wirkungsgrade ist die spannungsabhängige Sammlung des Photostroms. Diese ist auf eine geringe Diffusionslänge der photogenerateden Minoritätsladungsträger zurückzuführen, die durch die inhomogene Größenverteilung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Kristallite nahe der Substratoberfläche erklärbar ist.

### 4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels

In diesem Kapitel wurden die optischen Eigenschaften Cu- und Ga-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten untersucht und die Eignung Ga-reicher Schichten als Absorber für Dünnschichtsolarzellen demonstriert.

Cu-reiche Schichten zeigen exzitonische Lumineszenz. Die Bandlücke des Materials wird bei  $T = 10\text{ K}$  zu  $E_g = (1,732\text{ eV} \pm 0,008)\text{ eV}$  bestimmt. Weitere strahlende Rekombination findet unter Beteiligung von zwei Akzeptorniveaus und einem Donatorniveau statt. Als Akzeptoren fungieren unbesetzte Cu-Punktlagen ( $V_{\text{Cu}}$ ). Der spezifische Widerstand der Schichten liegt in der Größenordnung von  $\rho = 40\ \Omega\text{cm}$ .

Ga-reiche Schichten zeigen strahlende Rekombination zwischen Donatoren und Akzeptoren, die durch einen hohen Kompensationsgrad des Materials erklärbar ist. Die beteiligten Akzeptoren sind unbesetzte Cu-Punktlagen ( $V_{\text{Cu}}$ ), als kompensierende Donatoren kommen Ga-Fehlbesetzungen von Cu-Punktlagen ( $Ga_{\text{Cu}}$ ) in Frage. Die Dichte dieser Defekte nimmt mit steigendem Ga-Gehalt der Schichten zu, was bereits durch strukturelle Untersuchungen gezeigt worden war (siehe Kapitel 3.2.4). Der spezifische Widerstand der Schichten fällt mit steigendem Cu-Gehalt von  $1,5 \cdot 10^2\ \Omega\text{cm}$  ( $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,30$ ) auf  $0,3 \cdot 10^2\ \Omega\text{cm}$  ( $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,05$ ).

Die Schichten zeigen Lumineszenz tiefer Störstellen, die auf strahlende Rekombination zwischen räumlich benachbarten Donator- und Akzeptorniveaus zurückgeführt wird. Die Beteiligung intrinsischer Defekte an der Rekombination ist wahrscheinlich. Unklar ist, ob diese tiefen Störstellen als Rekombinationszentren für photogenerierte Ladungsträger dienen.

Ga-reiche CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten eignen sich als Absorber in Dünnschichtsolarzellen. Die Dicke der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht ist von entscheidender Bedeutung für hohe Wirkungsgrade. Die besten Werte werden für eine CuGaSe<sub>2</sub>-Schichtdicke von etwa  $1,5\ \mu\text{m}$  und eine CdS-Schichtdicke von  $60\ \text{nm}$  erreicht. Der bislang limitierende Faktor für maximale Wirkungsgrade ist die spannungsabhängige Photostromsammlung der Heterostrukturen. Diese ist auf eine geringe Diffusionslänge der photogenerierten Minoritätsladungsträger zurückzuführen, die durch die inhomogene Größenverteilung der CuGaSe<sub>2</sub>-Kristallite (siehe Kapitel 3.2.6.2) verursacht wird.