

4 Solarzellen auf der Basis von CuGaSe₂-Dünnschichten

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, wie die Gasphase, aus der beim HCVD-Verfahren die Dünnschichtabscheidung erfolgt, analysiert und eingestellt werden kann. In Kapitel 4 werden die Eigenschaften HCVD-präparierter Dünnschichten diskutiert und mit den thermodynamischen Erwartungen verglichen. Es wird gezeigt, wie das HCVD-Verfahren auf die Herstellung von CuGaSe₂-Absorberschichten von Solarzellen angepaßt werden kann. Darauf aufbauend wird das elektrische Verhalten von CuGaSe₂/CdS/ZnO-Heterostrukturen und der Einfluß der CdS-Schichtdicke untersucht.

Ein Schwerpunkt in diesem Kapitel bildet die Identifikation von Effekten, die auf die Gegenwart der Halogene beim Schichtwachstum zurückzuführen sind, da darin der wesentlichste Unterschied zu den herkömmlichen Herstellungsmethoden von Chalkopyritdünnschichten liegt. Abschließend wird in Abschnitt 4.3.4 die Stabilität der elektrischen Solarzeleigenschaften untersucht, da der Einbau von Halogenen in die Heterostruktur zur Degradation der Solarzellen führen kann.

4.1 Eigenschaften von Solarzellen

4.1.1 Aufbau und elektrisches Verhalten

Halbleitersolarzellen bestehen aus einem pn-Übergang, in dessen Raumladungszone photogenerierte Ladungsträgerpaare getrennt werden und ein elektrisches Potential aufbauen. Falls der pn-Übergang mit isolierten Kontakten ausgestattet ist, kann zwischen diesen Kontakten eine Photospannung gemessen werden, die als offene Klemmenspannung V_{oc} bezeichnet wird. Werden die Kontakte elektrisch leitend verbunden, baut sich das Potential ab und zwischen den Kontakten fließt ein photogenerierter Strom, der sogenannte Kurzschlußstrom I_{sc} . Falls in den Stromkreis ein Verbraucher mit endlichem Widerstand eingebaut wird, liegen Strom und Spannung zwischen 0 und I_{sc} beziehungsweise V_{oc} und mit Hilfe eines variablen Widerstands kann die Strom-Spannungs-Kennlinie der Solarzelle aufgenommen werden.

Das Produkt von Strom und Spannung entspricht der photovoltaisch erzeugten Leistung, die für jeden Spannungswert bestimmt werden kann und am sogenannten Arbeitspunkt (MPP) der Solarzelle maximal ist (P_{MPP}). Die Effizienz der photovoltaischen Energieumwandlung wird durch den Wirkungsgrad η angegeben, dem Verhältnis aus der am Arbeitspunkt nutzbaren elektrischen Energie und der eingestrahlten Lichtenergie ($\eta = P_{MPP}/P_{Licht}$). Durch Einführung des Füllfaktors kann die photovoltaische Leistung aus V_{oc} und I_{sc} berechnet werden [110]:

$$ff \equiv \frac{P_{MPP}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad \Rightarrow \quad \eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot ff}{P_{Licht}} \quad \text{Gleichung 24}$$

Da der Wirkungsgrad von der Intensität und dem Spektrum des einfallenden Lichts abhängt, muß die $I(V)$ -Charakteristik der Solarzellen unter standardisierten Beleuchtungsbedingungen gemessen werden, wenn reproduzierbare Meßbedingungen erreicht werden sollen. Die üblichen Lichtquellen simulieren die solare Einstrahlung auf Erdoberfläche bei einem Einfallswinkel von 48° und klarem Himmel. Diese als AM1.5 bezeichnete Beleuchtung liefert eine Intensität von $P_{Licht}/F = 100 \text{ mW/cm}^2$. Des Weiteren wird für die Bestimmung des Wirkungsgrads eine Zelltemperatur von 25 °C angesetzt [3].

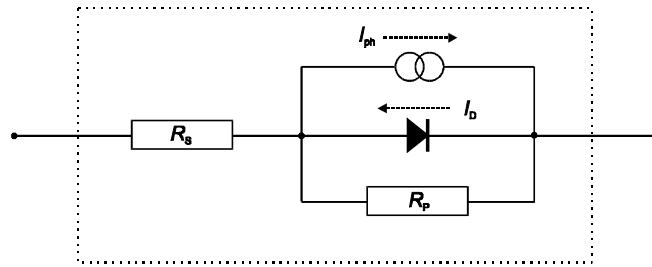


Abbildung 26: Ersatzschaltbild einer Solarzelle.

Die elektrische Charakteristik einer Solarzelle entspricht im Idealfall der $I(V)$ -Kennlinie einer Diode $I_D(V)$, der der photogenerierte Strom I_{ph} überlagert wird (Superpositionsprinzip). Abweichungen von diesem Verhalten können unter anderem durch Einführung eines Parallel- und Serienwiderstands berücksichtigt werden. Eine beleuchtete Solarzelle verliert um so mehr photovoltaisch erzeugte Energie, je kleiner der Parallelwiderstand R_p und je höher der Serienwiderstand R_s ist. Mit der Shockley-Gleichung für den Diodenstrom $I_D(V)$ [111] ergibt sich auf Grundlage des Ersatzschaltbilds aus Abbildung 26 die folgende $I(V)$ -Charakteristik der Solarzelle:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{AkT}\right) - 1 \right] + \frac{V - R_s I}{R_p} - I_{ph} \quad \text{Gleichung 25}$$

Gemessene Strom-Spannungs-Charakteristiken werden häufig auf die Probenfläche F der Solarzelle bezogen, so daß an die Stelle von I und I_0 die Stromdichten J und J_0 zu setzen sind. Gleichung 25 ist trotz der Berücksichtigung der ohmschen Verluste der Solarzelle eine Idealisierung ihres Verhaltens. Die Gleichung vernachlässigt zum Beispiel Phänomene, die mit der Beleuchtungs- oder Spannungsabhängigkeit der Parameter zu erklären sind.

Der Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle auf der Basis von Chalkopyriten ist der einer Heterostruktur, wobei der Chalkopyritabsorber die p-leitende Schicht bildet (Abbildung 31). Da das Licht typischerweise von der n-leitenden Seite des pn-Übergangs eingestrahlt wird, muß die n-Schicht transparent sein und wird als Fensterschicht bezeichnet. Bei den Chalkopyriten der Gruppe $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ haben sich als Fenstermaterial transparente, leitende Oxide wie Zinkoxid (ZnO) durchgesetzt, die durch Kathodenzerstäuben oder CVD-Verfahren abgeschieden werden [2,112]. Außerdem wird zwischen Absorber und Fensterschicht eine dünne n-leitende Pufferschicht aus CdS oder anderen II-VI-Halbleitern eingesetzt, die die Bandanpassung zwischen dem breitbandigen ZnO ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) und den Chalkopyritabsorber verbessern soll und durch chemische Badabscheidung hergestellt wird.

Als Rückseitenelektrode von Chalkopyritsolarzellen ist der Einsatz einer Molybdänschicht weit verbreitet, die durch Kathodenzerstäuben oder Verdampfen auf das Glassubstrat aufgebracht wird. Die Frontelektrode der Solarzellen besteht aus metallischen Kontaktstreifen, die in feinen, fingerartigen Strukturen auf das ZnO aufgedampft werden. Da die Frontelektrode zur Abschattung von aktiver Fläche der Solarzelle führt, können Wirkungsgradangaben entweder auf die Gesamtfläche der Solarzelle bezogen werden (η_{tot}) oder auf die photovoltaisch aktive Fläche der Solarzelle (η_{akt}), und es gilt:

$$\eta_{\text{tot}} < \eta_{\text{akt}}$$

Der Stromtransport in CuGaSe₂/CdS/ZnO-Solarzellen wurde von Nadenau und Mitarbeitern mit Hilfe eines Bänderdiagramms beschrieben, das auf der Basis experimenteller Daten berechnet wurde und in Abbildung 27 wiedergegeben ist [113]. Wesentlich für den Stromtransport und die möglichen Rekombinationspfade ist die Lage des Fermi-Niveaus an der CuGaSe₂/CdS-Grenzfläche, über die die Autoren zu keiner abschließenden Aussage kommen. Fraglich ist, ob der Leitungstyp des Absorbers an der Oberfläche invertiert ist und die Grenzfläche im n-Gebiet liegt oder ob das Fermi-Niveau, wie in der Abbildung dargestellt, an der Grenzfläche auf der Seite des Valenzbandes liegt. Im letzten Fall sind die aus dem Absorber gesammelten Photoelektronen an der Grenzfläche noch Minoritätsladungsträger. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit ist dann deutlich höher als bei invertierter Grenzfläche, und es ist mit Photostromverlusten und einem schlechten Füllfaktor zu rechnen.

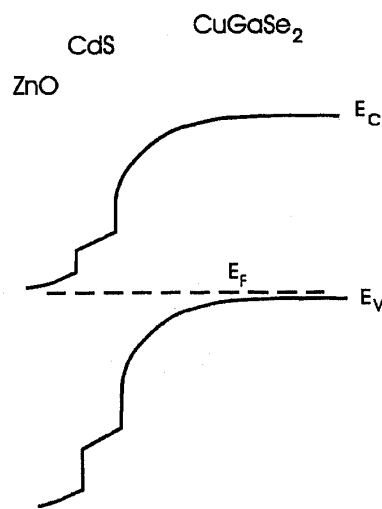


Abbildung 27: Banddiagramm einer ZnO/CdS/CuGaSe₂-Heterostruktur nach Nadenau [113]

4.1.2 Stand der Forschung

Angeregt durch die Arbeiten von Shay und Wagner über CuInSe₂-Solarzellen [114,115] berichteten Romeo und Mitarbeiter 1976 erstmals von einer Solarzelle mit CuGaSe₂ als Absorbermaterial [116]. Die Heterostruktur wurde gebildet aus einem p-leitenden CuGaSe₂-Einkristall und einer 10 µm dicken Fensterschicht aus Indium dotierten CdS. Der photovoltaische Wirkungsgrad wurde mit 5 % angegeben, lag aber nach Simon [25] nur bei 3.7 %, da der angegebene Wert im Widerspruch zur veröffentlichten Quantenausbeute der Solarzelle stand. In den darauffolgenden Jahren wurden keine Untersuchungen an Einkristallsolarzellen bekannt; erst Mitte der Neunziger Jahre wurden wieder Arbeiten veröffentlicht, die aus der Universität Konstanz stammten. Mit Fensterschichten aus CdS(In), (Zn,Cd)S und CdS/ZnO wurden zunächst Einkristallsolarzellen mit 4 - 5 % Wirkungsgrad hergestellt und untersucht [7,25]. 1996 schließlich stellte Saad aus einem Einkristall die CuGaSe₂-Solarzelle mit dem bislang höchsten Wirkungsgrad her und erreichte auf einer aktiven Fläche von 4 mm² einen Wert von 9.7 % [6,117].

CuGaSe₂-Homoübergänge konnten in jüngster Zeit durch Ionenimplantation beziehungsweise Eindiffusion von Fremdatomen hergestellt werden [118]. Die entsprechenden Solarzellen zeigten Wirkungsgrade von 7.2 %. Der Füllfaktor dieser Solarzelle ist mit 70 % der höchste, der bislang mit CuGaSe₂-Solarzellen erreicht wurde.

Die erste Dünnschichtsolarzelle auf der Basis von CuGaSe₂ wurde 1984 von Schock und Mitarbeitern präpariert, die den Absorber durch simultanes Verdampfen der Elemente auf Molybdän beschichteten Glas abschieden [77,119] (vgl. Methodenüberblick in Kapitel 3.1. Die Heterostruktur wurde abgeschlossen durch Aufdampfen einer 3 µm dicken, n-leitenden Zn_xCd_{1-x}S-Schicht und lieferte einen Wirkungsgrad von etwa 1 %. Mit der gleichen Struktur wurden wenig später in verschiedenen Gruppen höhere Werte erreicht [80,120,121] und 1993 präparierte Klenk eine Heterostruktur mit 6.2 % Wirkungsgrad [16].

Wie bei den Einkristallsolarzellen wurden schließlich bei den Dünnschichtsolarzellen mit der Kombination von CdS und ZnO als n-leitendes Schichtsystem effizientere Solarzellen aufgebaut, und Nadenau konnte mit diesem System die bislang beste Dünnschichtsolarzelle mit 8.7 % Wirkungsgrad präparieren. Wie Klenk arbeitete Nadenau mit der Methode des Koverdampfens, paßte jedoch die CdS-Schicht an das Absorbermaterial an und veränderte während der Dünnschichtabscheidung die Verdampfungsraten der Elemente, so daß von kupferreichen zu galliumreichen Wachstumsbedingungen übergegangen werden konnte [5].

CuGaSe₂-Dünnschichtsolarzellen, die nicht durch Koverdampfung hergestellt wurden, erreichen bislang Wirkungsgrade von 2 - 5 %. Die Anzahl der Arbeiten zu CuGaSe₂-Solarzellen ist jedoch insgesamt zu gering, um aus der Qualität der Solarzellen auf die Eignung der Herstellungsmethoden schließen zu können. Um dennoch einen Eindruck von den erreichten photovoltaischen Leistungsparametern zu geben, sind die Angaben verschiedener Autoren in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9: Literaturübersicht zu den photovoltaischen Leistungsparametern verschiedener CuGaSe₂-Solarzellen.

Typ	Fenster	CuGaSe ₂ -Präparation	η %	V _{oc} mV	J _{sc} mA/cm ²	ff %	Referenz
Einkristall	CdS (In)	CVT mit I ₂	3.7	500	9.5	55	Romeo 1977 [25,116]
Einkristall	CdS (In)	CVT mit I ₂	4.8	777	8.6	60	Simon 1994 [25]
Einkristall	CdS/ZnO/MgF ₂	CVT mit I ₂	9.7	946	15.5	67	Saad 1996 [6]
Einkristall	n-CuGaSe ₂ /Au	CVT mit I ₂	7.2	820	12.6	70	Schön [2000] [118]
Dünnschicht	(Zn,Cd)S	Koverdampfen	1.0	620	6	26	Schock 1984 [77,119]
Dünnschicht	CdS	Koverdampfen	3.7	620	14.5	42	Powell 1985 [122]
Dünnschicht	(Zn,Cd)S	Koverdampfen	2.6	580	9.6	46	Noufi 1986 [80]
Dünnschicht	(Zn,Cd)S	Koverdampfen	2.7	680	11.2	35	Stewart 1987 [121]
Dünnschicht	(Zn,Cd)S	Koverdampfen	5.8	845	13.6	50	Dimmler 1987 [120]
Dünnschicht	(Zn,Cd)S	Koverdampfen	6.2	756	13.7	60	Klenk 1993 [16]
Dünnschicht	CdS/ZnO	Koverdampfen	8.7	870	14.8	67	Nadenau 1997 [5]
Dünnschicht	(Zn,Cd)S	Selenisierung von Cu/Ga	1.5	414	7.4	50	Dittrich 1989 [123]
Dünnschicht	CdS/ZnO	RTP von Cu/Ga/Se	2.3	563	8.7	47	Schön 1997 [24]
Dünnschicht	CdS/ZnO	MOCVD	2.0	590	8.1	44	Siebert 2000 [124]

4.2 HCVD-Präparation von Absorberschichten

Bei der Präparation von CuGaSe_2 -Dünnschichten mit dem HCVD-Verfahren mußte der Einfluß aller Wachstumsparameter untersucht und verstanden werden, um zur Abscheidung von Dünnschichten zu gelangen, deren Zusammensetzung und Qualität den Erfordernissen von Solarzellen genügte. Wesentliche Hinweise lieferte dabei die in Abschnitt 3.2.3 vorgestellte thermodynamische Simulation, die in diesem Kapitel den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt wird. Zudem wird im Folgenden der Einfluß dynamischer Effekte diskutiert, sofern sie die Materialabscheidung betrafen. Die Bedingungen und experimentellen Phänomene des Quellenabtrags wurden in den Kapiteln 3.3 und 3.4 dargestellt.

Systematische Untersuchungen der Materialeigenschaften der HCVD-präparierten Dünnschichten fehlen in dieser Arbeit und werden in der Dissertation von Daniel Fischer behandelt [125].

4.2.1 Phasenbildung unter HCVD-Bedingungen

Die Abtragsraten der Quellenmaterialien Cu_2Se und Ga_2Se_3 wurden über die Mengen der angebotenen Transportgase I_2 und HCl festgelegt und bestimmten das Gasangebot im Substratbereich der HCVD-Anlage (Kapitel 3.4). Dort war die Phasenbildung bestimmt durch das Verhältnis der aus den Quellenreaktionen resultierenden Metallhalogenide, und es wurde thermodynamisch gezeigt, daß das $\text{GaCl}_x:\text{CuI}_{\text{tot}}$ -Verhältnis bei Werten zwischen 2.2 und 11.0 die Abscheidung von einphasigem CuGaSe_2 erlaubt (Abschnitt 3.2.3). Das $\text{GaCl}_x:\text{CuI}_{\text{tot}}$ -Verhältnis kann nach Gleichung 23 aus dem Massenabtragswerten der Quellen berechnet werden, da in guter Näherung $n_{\text{Ga}} = n_{\text{GaCl}_x}$ und $n_{\text{Cu}} = n_{\text{CuI}_{\text{tot}}}$ gilt (Abschnitt 3.4.6). Um den Phasenbildungsbereich von CuGaSe_2 unter HCVD-Bedingungen zu bestimmen, wurde in aufeinanderfolgenden Experimenten das $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnis verändert und die Phase der auf dem Substrat abgeschiedenen Stoffe bestimmt. Zunächst mußten jedoch geeignete Gasflüsse, Druck- und Temperaturbedingungen gefunden werden.

In Abschnitt 3.3.1 sind der Aufbau des HCVD-Systems und die Bedingungen der Quellenverflüchtigung vorgestellt worden. Für die Abscheidungen auf Glassubstraten wurde eine Quellentemperatur T_Q von 600 °C und eine Substrattemperatur T_S von etwa 500 °C eingesetzt, wobei im Substratbereich ein Temperaturgradient von etwa 10 K/cm bestand. Die fünf Ofenzonen wurden auf die folgenden Werte gesetzt: 600 °C, 600 °C, 575 °C, 500 °C und 450 °C.

Die Einstellung der Gasflüsse und Drücke folgte den Tabelle 6 angegebenen Standardbedingungen, wodurch die Ga_2Se_3 -Abtragsrate während der Dünnschichtabscheidung bei (435 ± 6) mg/h lag (Abbildung 22). Der Cu_2Se -Abtrag wurde über die Temperatur der Jodquelle variiert und lag für $T_{\text{Jod}} = 30 - 70$ °C im Bereich von 5 – 120 mg/h (Abbildung 21), so daß das $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnis von 1 bis 25 variiert werden konnte. Der Gesamtfluß im Cu_2Se -Quellenrohr änderte sich durch die Variation von Q_{I_2} nur marginal, so daß die gesamte Kinetik im HCVD-Reaktor auch bei Veränderung des Halogenidangebots konstant gehalten werden konnte.

Die Gasphasenabscheidung von festem Material wurde unter diesen Bedingungen im gesamten Bereich des Reaktors beobachtet, der in Flußrichtung 5 - 50 cm hinter den Ausgängen der Quellenrohre lag, und führte zur Beschichtung des Substrats, der Substrathalterung, der Reaktorwände und des abführenden Rohrs (Abbildung 18). Die Farbe der Abscheidungen änderte sich mit zunehmenden

Abstand von den Quellen und reichte von Grau über Braun bis ins Rote. Der Ort, an dem die Materialabscheidung einsetzte, konnte durch den Reaktordruck und die Strömungsgeschwindigkeit der Gase im Substratbereich beeinflusst werden: Senken des Drucks oder Anheben der Strömungsgeschwindigkeit mit Hilfe des Gasflusses Q_3 verschob bei sonst gleichbleibenden Parametern die Abscheidungen in Richtung Reaktorausgang (Abbildung 18).

Wurde der Verdünnungsfluß Q_3 auf Werte unter 1000 ml/min gesetzt, diffundierte Gas in Gegenstromrichtung bis an den Eingang des Reaktors und schied sich dort ab. Da dieser Bereich außerhalb des Ofens lag, war es nicht möglich, diese Belegungen der Reaktorwände durch Ausheizen zu entfernen. Daher wurde auf Q_3 -Werte unter 1000 ml/min verzichtet und der Gasstrom auf $Q_3 = 1500$ ml/min festgelegt, wodurch das Maximum der Abscheidungen einige Zentimeter hinter dem Substrat lag. Die Summe der Gasströme im Substratbereich lag damit unter Standardbedingungen bei $Q_{\text{tot}} = 2.4$ l/min.

Das Substrat wurde auf einem Quarzteller gelagert, der sich während der Abscheidung drehte, um eine homogene Beschichtung zu erreichen. Als Substratmaterial wurde Natrium-Kalk-Glas eingesetzt, das gegebenenfalls vor dem HCVD-Einsatz mit Molybdän beschichtet wurde. Zum Einbau der Substrate wurde der Reaktor rechtsseitig geöffnet, zur Entnahme der Quellenboote linksseitig. Nach jedem Öffnen wurde die Dichtigkeit des Reaktors mit einem Heliumlecktester überprüft und die Gasatmosphäre durch dreimaliges Abpumpen des Reaktors auf 10 mbar und Fluten mit Stickstoff ausgetauscht.

Unter den geschilderten Bedingungen schied sich auf den 2.5×2.5 cm² großen Substraten pro Stunde etwa 0.5 - 2 mg Material ab und damit etwa 0.1 - 1 % des eingesetzten Quellenmaterials. Die Transporteffizienz war demnach gering, was mit der Geometrie des Reaktors und der Auslegung der Anlage als offenes System zu erklären ist. Aus dem Schichtgewicht konnte die Schichtdicke berechnet werden, indem die Phase des Materials mit der Röntgenbeugung festgestellt wurde und die Dichte des Materials berücksichtigt wurde. Das Schichtgewicht wurde durch Wiegen der Substrate vor und nach der Abscheidung bestimmt, wozu eine Analysenwaage des Typs AT201 der Firma METTLER eingesetzt wurde, die eine Ablesbarkeit von 0.01 mg besaß. Die Beschichtungszeit lag bei 1 - 4 h, so daß die Dicke der abgeschiedenen Dünnschichten 0.5 - 3 µm betrug.

Der Phasenbildungsbereich von CuGaSe_2 wurde durch XRD-Messungen an den unter verschiedenen $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnissen gewachsenen Schichten bestimmt. In Diffraktogrammen der Proben, die in einer Gasatmosphäre mit $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} = 1 - 2$ hergestellt wurden, zeigten sich Reflexe (Abbildung 28), die Cu_2Se in der α - und β -Phase zugeordnet werden konnten (vgl. Abschnitt 2.2.1). Bei Erhöhung des Galliumangebots auf $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} \geq 5$ stimmte die Lage aller auftretenden Reflexe mit den CuGaSe_2 -Linien der JCPDS-Referenzdatei überein. Bei Steigerung des Wertes bis $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} = 25$ blieb CuGaSe_2 die einzige nachweisbare Phase [125]. Unter Berücksichtigung der Nachweisgrenze des Diffraktometers beträgt die Phasenreinheit der CuGaSe_2 -Dünnschichten für $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} = 5 - 25$ daher mindestens 99 Molprozent.

Im Übergangsbereich mit $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} = 3 - 4$ konnten in den Diffraktogrammen der entsprechenden Dünnschichten Reflexe von Cu_2Se und CuGaSe_2 festgestellt werden [125]. Dabei dominierten für $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} = 3$ die Cu_2Se -Reflexe und für $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} = 4$ die CuGaSe_2 -Reflexe, so daß von einem scharfen Übergangsbereich bei ungefähr $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} = 3.5$ ausgegangen werden kann. Für $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} = 4$ waren die Cu_2Se -Reflexe bei $2\theta = 25.4$ und $2\theta = 27.0$ im Vergleich zur JCPDS-Referenz in Richtung höherer Winkel verschoben. Es wird angenommen, daß dieser Effekt durch Wechselwirkung mit dem Kristallgitter des CuGaSe_2 verursacht wird [125].

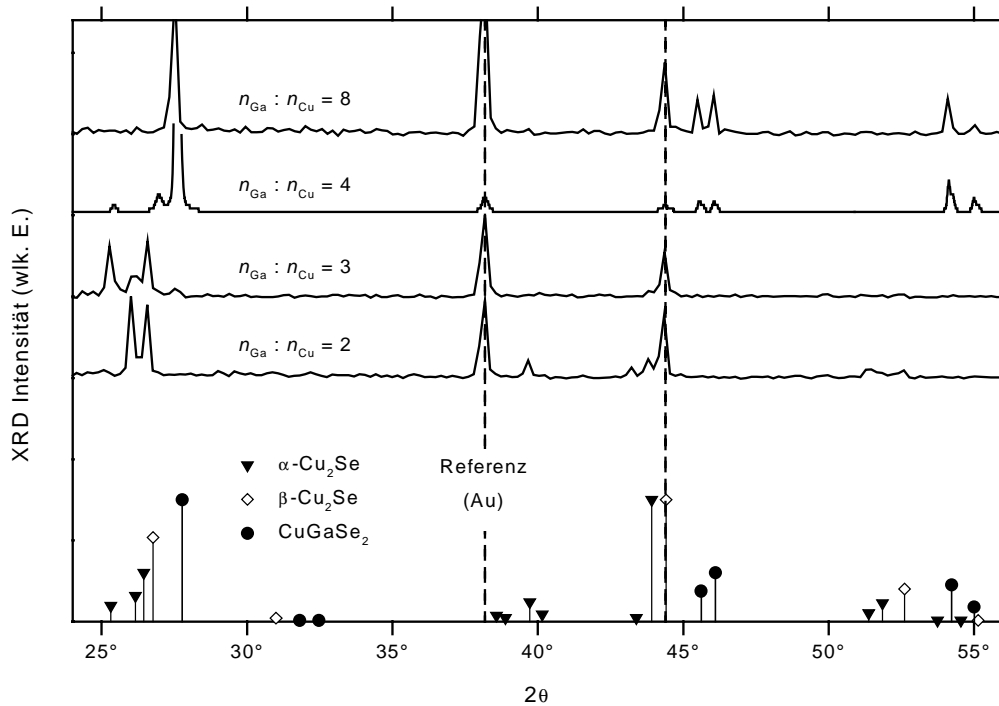


Abbildung 28: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von HCVD-präparierten Dünnschichten nach unterschiedlichen $\text{GaCl}_x\text{:CuI}_{\text{tot}}$ -Wachstumsbedingungen; unten: JCPDS-Referenzdaten von CuGaSe_2 (35-1100), $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ (47-1448), $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ (71-0044) und Au (JCPDS 4784).

Die HCVD-Präparation von CuGaSe_2 verlangt demnach ein Überangebot an Galliumchlorid ($n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} \geq 5$), da bei ausgewogenem $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnis die Phase Cu_2Se abgeschieden wird. Dieses Ergebnis kann unmittelbar mit den thermodynamischen Rechnungen aus Abschnitt 3.2.3 (Abbildung 17) verglichen werden. In Tabelle 10 werden dazu den experimentell erhaltenen Phasengebieten die thermodynamisch berechneten gegenübergestellt.

Theorie und Experiment zeigen die gleiche Abfolge der bei wachsendem $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnis auftretenden Phasengebiete und liefern einen Präparationsbereich von CuGaSe_2 , der weit im galliumreichen $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Gebiet liegt. Diese Übereinstimmung belegt die Aussagekraft der thermodynamischen Rechnung und beweist zugleich, daß die halogenunterstützte Gasphasenabscheidung eine dynamische Methode ist, die nahe am thermodynamischen Gleichgewicht geführt wird.

Der errechnete $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Grenzwert für die Cu_2Se -Phasenbildung liegt mit 2.2 etwas zu tief, doch ist der Wert stark von der Bildungsenthalpie von CuGaSe_2 abhängig, so daß die Abweichung mit der Fehlerintervall dieses Werts zu erklären ist (Abschnitt 2.3.2). Thermodynamisch wurde außerdem erwartet, daß für $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} \geq 11$ Ga_2Se_3 abgeschieden wird, was experimentell nicht beobachtet wurde. In Experimenten zum Gasphasentransport von Ga_2Se_3 mit HCl als Transportgas wurde jedoch festge-

Tabelle 10: Vergleich der theoretischen und experimentellen Ergebnisse zur Phasenbildung unter Halogeniden.

Abgeschiedene Phase	Cu_2Se	$\text{Cu}_2\text{Se}, \text{CuGaSe}_2$	CuGaSe_2	$\text{CuGaSe}_2, \text{Ga}_2\text{Se}_3$
Notwendiges $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnis gemäß thermodynamischer Rechnung	≤ 1.1	1.1 – 2.2	2.2 – 11.0	≥ 11.0
Notwendiges $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnis gemäß HCVD-Experimenten	≤ 3	3 – 4	≥ 5	-

stellt, daß der dazu benötigte Temperaturgradient größer als 100 K sein muß und die Gasphasenabscheidung zudem eine große Zeitkonstante besitzt. Es ist daher davon auszugehen, daß die Ga_2Se_3 -Abscheidung im HCVD-Reaktor hinter den Substraten eingesetzt hat und bei der Charakterisierung der Dünnschichten nicht festgestellt werden konnte.

In Vorexperimenten zur Entwicklung der HCVD-Methode wurde CuGaSe_2 anstelle von Cu_2Se als Quellenmaterial eingesetzt, die Ga_2Se_3 -Quelle entfernt und der HCl-Strom auf Null gesetzt. Unter zur HCVD-Abscheidung analogen Bedingungen konnten so CuGaSe_2 -Dünnschichten hergestellt werden [126]. Dieses Phänomen wurde mit dem stöchiometrischen Transport von CuGaSe_2 erklärt, was nach den Ergebnissen dieser Arbeit eine falsche Folgerung war [49]. Aus den nun vorliegenden Ergebnissen geht hervor, daß die CuGaSe_2 -Bildung, die ein überstöchiometrisches Angebot an Gallium erfordert, durch die nicht-kongruente Reaktion von CuGaSe_2 und Jod ermöglicht wurde, die zur Bildung von Cu_2Se führte und eine Gasphase mit einem $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnis von 15 lieferte (Kapitel 2.4). Die nicht-kongruente CuGaSe_2 -Verflüchtigung war daher die Voraussetzung der CuGaSe_2 -Abscheidung.

4.2.2 Eigenschaften der CuGaSe_2 -Dünnschichten

Im letzten Abschnitt wurden die Voraussetzungen phasenreiner CuGaSe_2 -Präparation und die Bedeutung des $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnisses dargestellt. Aufbauend wird nun diskutiert, wie die Abscheidebedingungen den Anforderungen angepaßt wurden, die durch den beabsichtigten Einsatz der Schichten als Absorber von Dünnschichtsolarzellen gegeben waren. Des Weiteren werden die wichtigsten Eigenschaften der Schichten dargestellt.

Als Substratmaterial diente Molybdän beschichtetes Natrium-Kalk-Glas, so daß die Proben nach der CuGaSe_2 -Abscheidung zu Solarzellen der Struktur $\text{Mo/CuGaSe}_2/\text{CdS/ZnO/Ni/Al}$ verarbeitet werden konnten. Die Substrate hatten eine Größe von $2.5 \times 2.5 \times 0.2 \text{ cm}^3$ und wurden in einer Industriespülmaschine chemisch gereinigt und getrocknet. Die Mo- Rückelektrode wurde in einer Dicke von $1 \mu\text{m}$ mit der Methode der Kathodenzerstäubung abgeschieden.

Für die Abscheidung der CuGaSe_2 -Absorberschichten wurde ein $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnis von 6 verwendet; bei diesem Wert konnte die Bildung von Cu_2Se als Sekundärphase ausgeschlossen werden (Tabelle 10) und sogleich der Verbrauch unnötig großer Mengen Ga_2Se_3 verhindert werden. Die für effektive Solarzellen notwendige Absorberschichtdicke hängt vom Absorptionsverhalten des Materials ab. CuGaSe_2 besitzt für Licht mit einer Photonenenergie, größer als die Bandlückenenergie einen Absorptionskoeffizienten α von etwa $1 - 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [31]. Wird $\alpha = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ angenommen, absorbiert eine $1 \mu\text{m}$ dicke Schicht etwa 99 % des eingestrahlt Lichts. Die HCVD-Abscheidezeit t wurde daher so angepaßt, daß die CuGaSe_2 -Dünnschichten eine mittlere Dicke von mindestens $1 \mu\text{m}$ besaßen, und betrug typischerweise $t = 2 - 3 \text{ h}$. Die übrigen Wachstumsbedingungen folgten den im letzten Abschnitt und Tabelle 6 (Seite 19) angegebenen Werten.

Im Röntgendiffraktogramm einer entsprechenden Dünnschicht sind alle Reflexe mit den JCPDS-Referenzdateien für CuGaSe_2 und Molybdän zu identifizieren (Abbildung 29). Alle im untersuchten Meßbereich zu erwartenden Reflexe mit einer Intensität von über 1 % der Intensität des 112-Reflexes konnten nachgewiesen werden, woraus auf ein weitgehend ungeordnetes Wachstum der polykristallinen Schicht zu schließen ist. Die Stärke des 112-Reflexes weist jedoch auf eine Vorzugsorientierung der Kristallite in Richtung der am dichtesten gepackten (112)-Ebene hin.

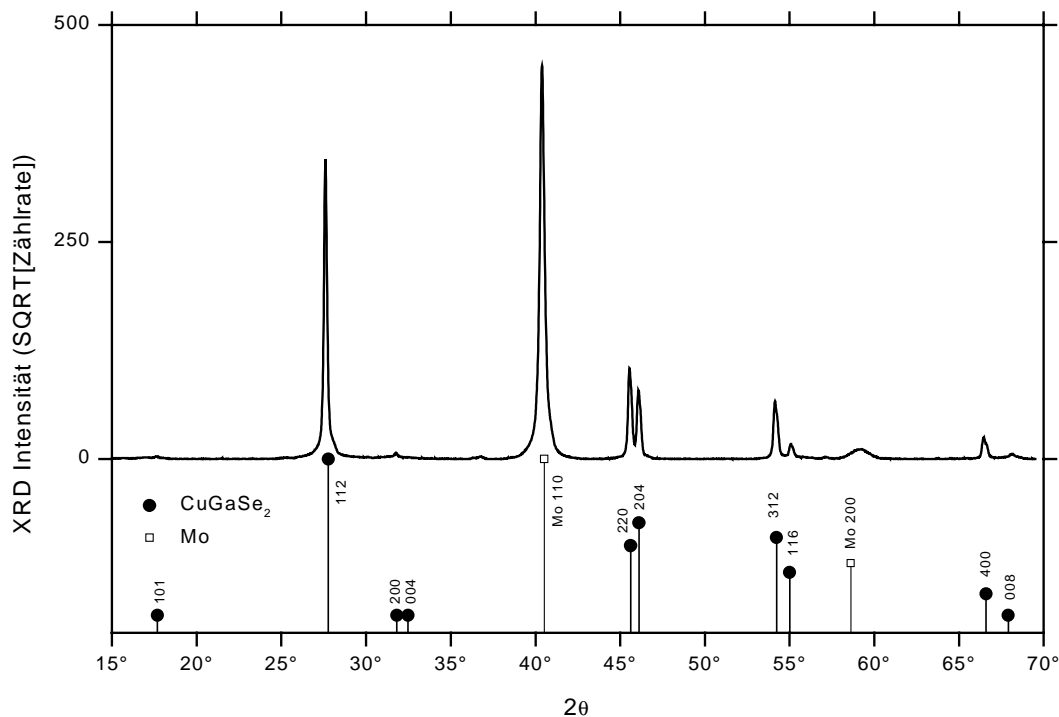


Abbildung 29: Röntgendiffraktogramm einer CuGaSe_2 -Dünnschicht (Schichtdicke $1.8 \mu\text{m}$) auf Molybdän-beschichtetem Glas im Vergleich zu den JCPDS-Referenzen für CuGaSe_2 (35-1100) und Mo (42-1120) (Wachstumsparameter: $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0.1 \text{ bar}$, $t = 3 \text{ h}$, $Q_{\text{tot}} = 2.4 \text{ l/min}$, $\text{GaCl}_x:\text{CuI}_{\text{tot}} = 6$).

Die Morphologie der CuGaSe_2 -Dünnschichten ist abhängig von der Oberfläche des Substratmaterials und ist in Abbildung 30 für eine auf Molybdän beschichtetem Glas abgeschiedene Schicht dargestellt. In der Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) sind Kristallite einer mittleren Größe von ungefähr $1 \mu\text{m}$ zu erkennen. Die aus der SEM-Aufnahme abzuleitende mittlere Schichtdicke von ungefähr $2.0 \mu\text{m}$ stimmt gut mit der Dicke von $1.93 \mu\text{m}$ überein, die aus dem gewogenen Schichtgewicht (1.07 mg/cm^2) berechnet wurde.

Die Schicht besteht aus deutlich auflösbaren, einzelnen Kristalliten mit Oberflächen, die die dreizählige Symmetrie der (112)-Ebenen [127] widerspiegeln, so daß von einkristalliner Kornstruktur auszugehen ist. Die gute Kristallinität bedingt die Oberflächenrauheit von etwa $0.5 - 1 \mu\text{m}$ und die hohe Dichte von Vertiefungen und Hohlräumen in der Dünnschicht. Eine vergleichbare Morphologie ist an SEM-Aufnahmen von Chalkopyritdünnschichten festzustellen, die anderen Autoren unter der Gegenwart von Jod präpariert haben [100,101,128]; sie ist als typisch für das nukleationsbestimmte, halogenunterstützte Wachstum anzusehen.

Die Zusammensetzung der CuGaSe_2 -Dünnschichten, die durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) festgestellt wurde, war für $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnisse im Bereich von 5 - 10 stöchiometrisch oder schwach kupferarm [125]. Die EDX-Messung an der in Abbildung 30 dargestellten Probe ($n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}} = 6$) lieferte einen atomaren Kupferanteil von $(22.8 \pm 1.7) \%$ und einen Galliumanteil von $(23.7 \pm 1.9) \%$, woraus ein Cu:Ga-Verhältnis von 0.96 ± 0.15 folgt. Dieses Ergebnis zeigt den Einfluß der Halogene, die den Wachstumsprozeß nahe am chemischen Gleichgewicht ablaufen lassen und starke Stöchiometrieabweichungen, die angesichts des unausgewogenen $n_{\text{Ga}}:n_{\text{Cu}}$ -Verhältnisses zu erwarten wären,

verhindern. Im Gegensatz dazu kann bei den physikalischen Abscheidemethoden die Schichtzusammensetzung durch die Verdampfungsraten der Elemente in einem weiten Bereich eingestellt werden und reagiert empfindlich auf Veränderungen des Gasangebots [79].

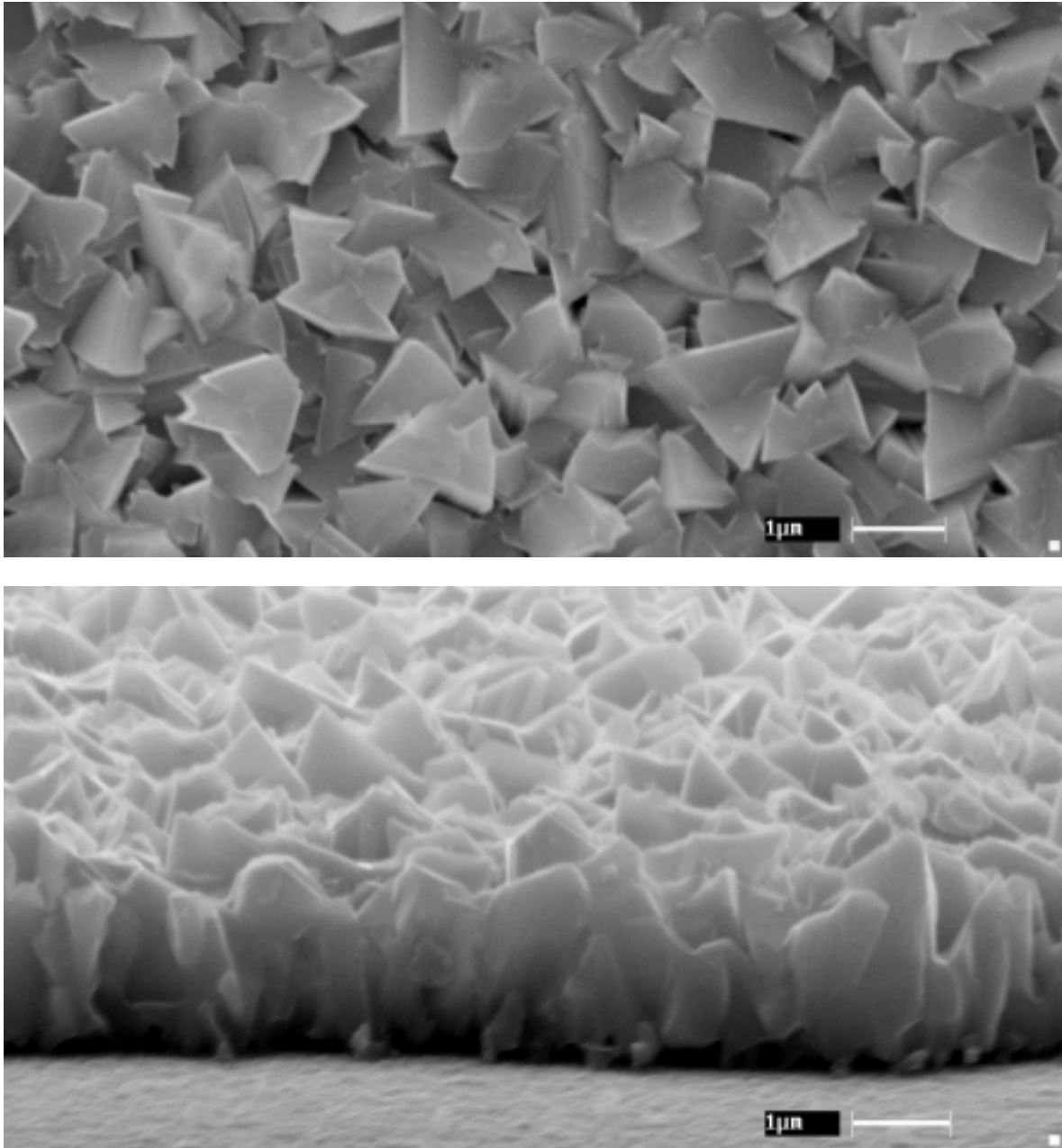


Abbildung 30: Morphologie einer HCVD-präparierten CuGaSe_2 -Dünnschicht auf Molybdän beschichtetem Glas in Aufsicht (oben) und im Querschnitt (unten) (Wachstumsparameter: $T_S = 500\text{ °C}$, $p = 0.1\text{ bar}$, $t = 4\text{ h}$, $Q_{\text{tot}} = 2.4\text{ l/min}$, $\text{GaCl}_x:\text{Cu}_{\text{tot}} = 6$)

Die EDX-Messungen lieferten keine Signale von Jod oder Chlor. Dieses Ergebnis entspricht der theoretischen Erwartung (Abbildung 17), ist aber angesichts der großen Halogenmenge, die während des Schichtwachstums angeboten wird, dennoch hervorzuheben. Falls Transportgas in die Dünnschichten eingebaut wird, liegt deren Menge unterhalb der Nachweisgrenze der EDX-Messung von 0.1 %.

Die elektrischen Eigenschaften der Dünnschichten wurden durch Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Der spezifische Widerstand von auf Glas abgeschiedenen Dünnschichten hing stark von der mittleren Schichtdicke der Proben ab und lag bei Schichtdicken von über 1 μm im Bereich von 10 - 100 $\Omega\cdot\text{cm}$. Die Schichtdickenabhängigkeit ist mit der Morphologie der CuGaSe_2 -Dünnschichten zu erklären, die auf Glas offener ist als auf Molybdän-Dünnschichten und eine netzartige Struktur besitzt. Die Aussagekraft transversaler Leitfähigkeitsmessungen an den HCVD-Schichten ist gering, da die Methode homogene, kompakte Schichten voraussetzt. Der angegebene Wert erscheint jedoch plausibel und liegt 1 - 2 Größenordnungen über den Werten von Einkristallen, die mit Jod als Transportgas gezüchtet wurden [25,117].

4.3 CuGaSe₂/CdS/ZnO-Heterostrukturen

HCVD-präparierte Absorberschichten wurden ohne Nachbehandlungen wie chemisches Ätzen oder Ausheizen zu Solarzellen verarbeitet, deren Aufbau in Abbildung 31 wiedergegeben ist. Die CdS-Pufferschicht wurde im chemischen Bad bei einer Temperatur von 60 °C abgeschieden und besaß eine Dicke von etwa 30 nm. Die 0,5 µm dicke ZnO-Schicht wurde durch Hochfrequenz-Kathodenzerstäuben hergestellt und bestand aus einer dünnen intrinsischen und einer hochleitenden Aluminium dotierten Schicht (ca. 5 Ω·cm). Als Frontelektroden dienten acht gleichmäßig über die Oberfläche verteilte Gitter aus einer Nickel-Aluminium-Schichtenfolge, die aufgedampft wurde. Die Präparationsbedingungen der Mo, CdS, ZnO und Ni/Al-Schichten folgten dem am Hahn-Meitner-Institut entwickelten Standardverfahren für Chalkopyritsolarzellen. Eine Anpassung der Abscheideparameter an die CuGaSe₂-Absorber wurde nicht vorgenommen.

Für die elektrische Charakterisierung der Zellen wurde das Substrat durch mechanisches Ritzen in acht einzelne Solarzellen des Formats 5 × 10 mm² zerteilt. Der Mo-Rückkontakt wurde auf dem Randstreifen durch Abkratzen der übrigen Schichten freigelegt und zur Verbesserung des elektrischen Kontaktes mit Leitsilber bestrichen. Zur I(V)-Messung wurden die Substrate auf einen gekühlten Messingblock gesetzt und mit Hilfe gefederter Goldspitzen kontaktiert. Die Messung erfolgte mit der Meßeinheit SMU 238 der Firma KEITHLEY. Als Lichtquelle zur Aufnahme von Hellkennlinien wurde ein Solarsimulator der Firma VOSS eingesetzt, der ein optisches System besitzt, mit dem das Licht einer Halogenlampe mit dem Licht einer Xenonbogenlampe so kombiniert werden kann, daß das resultierende Lichtspektrum dem AM1.5-Spektrum und dessen Intensität nahezu entspricht.

Für die Messung der Quantenausbeute (QE) wurde für Wellenlängen im Bereich $\lambda = 500 - 2500$ nm eine Halogenlampe und für den Bereich $\lambda = 250 - 650$ nm eine Xenonlampe eingesetzt. Das mit einem Monochromator spektral zerlegte Licht wurde auf die Probe gelenkt, und der in der Solarzelle erzeugte Photostrom mit Lock-In-Technik gemessen. Die Messungen wurden kalibriert mit Hilfe einer Siliziumphotodiode der Firma HAMAMATSU.

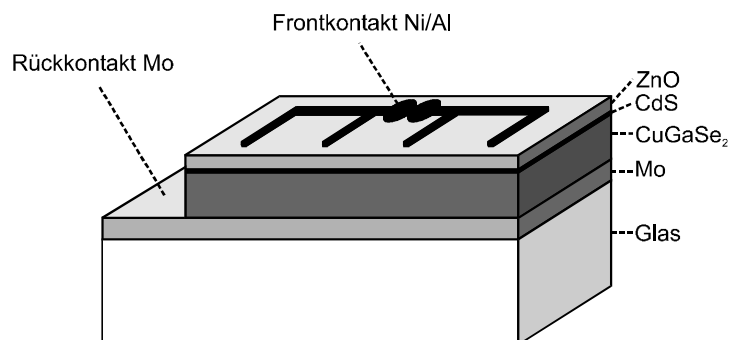


Abbildung 31: Schematischer Aufbau einer Dünnschicht-Solarzelle mit CuGaSe₂-Absorber.

4.3.1 Strom-Spannungs-Charakteristik

Der CuGaSe_2 -Absorber bildet gegenüber dem n-leitenden CdS den Heteroübergang aus. Die Eigenschaften der $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche und der CdS-Schicht sind daher neben den Absorbereigenschaften maßgeblich für das elektrische Verhalten der Solarzelle. Für durch Koverdampfung hergestellte CuGaSe_2 -Dünnschichten wurde gezeigt, daß die Anpassung der CdS-Wachstumsparameter an den CuGaSe_2 -Absorber den Wirkungsgrad der Solarzelle von 7 % auf 9 % erhöhen kann [82]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dicke der CdS-Schicht variiert und das Verhalten der Heterostrukturen verglichen.

Die chemische Badabscheidung von CdS basiert auf einer chemischen Fällungsreaktion zwischen Thioharnstoff ($(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$) als Anionenquelle und Kadmiumacetat ($\text{Cd}(\text{AcO})_2$) als Kationenquelle, bei der das ausgefällte Material als kristalliner Film auf der Oberfläche des Absorbers aufwächst. Die Reaktion wird ausgelöst durch Mischen der Chemikalien in einer Ammoniaklösung und wird in ihrer Geschwindigkeit durch den pH-Wert der Lösung und ihre Temperatur gesteuert [129]. Das Heizen der Lösung erfolgt durch Eintauchen in ein temperiertes Wasserbad, so daß die Lösung nach wenigen Minuten die eingestellte Badtemperatur annimmt. In dieser Zeit erreicht das CdS-Wachstum auf dem Absorber einen Sättigungswert, der die mögliche Schichtdicke begrenzt. Um die Schichtdicke dennoch zu erhöhen, kann die Badabscheidung mehrfach durchgeführt werden.

HCVD-präparierte Absorber wurden für den Versuch in zwei Hälften der Größe $2.5 \times 1.25 \text{ cm}^2$ zerschnitten und ein- beziehungsweise zweimal mit CdS beschichtet; für die ZnO-Abscheidung und die Herstellung der Ni/Al-Kontakte wurden die Hälften wieder zusammengesetzt. Dadurch konnten die elektrischen Eigenschaften von Heterostrukturen verglichen werden, die sich nur durch die Präparationsbedingungen der Pufferschicht unterschieden und CdS-Schichtdicken von 30 nm beziehungsweise 60 nm besaßen.

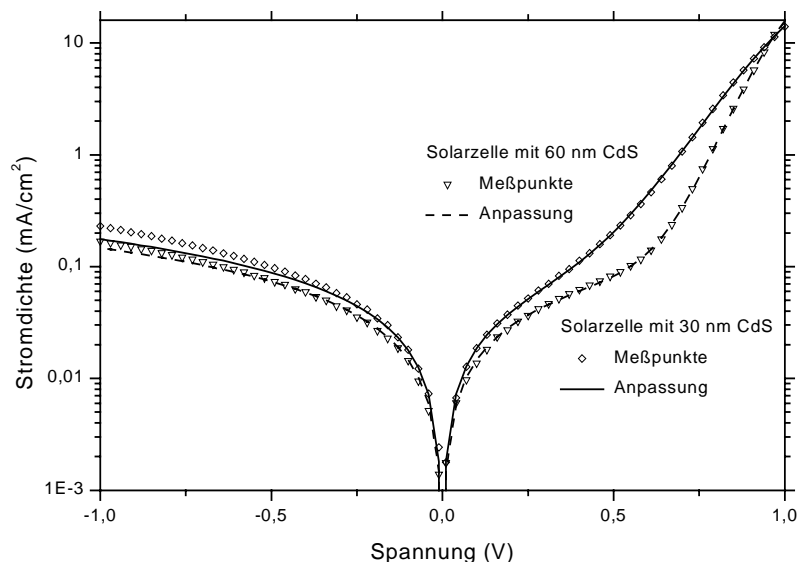


Abbildung 32: Vergleich der Dunkelkennlinien von Solarzellen mit unterschiedlicher CdS-Dicke mit den nach Gleichung 24 angepaßten Kurven in der Betragsdarstellung (CuGaSe_2 -Wachstumsparameter: Schichtdicke $1.0 \mu\text{m}$, $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0.1 \text{ bar}$, $t = 2 \text{ h}$, $Q_{\text{tot}} = 2.4 \text{ l/min}$, $\text{GaCl}_x:\text{CuI}_{\text{tot}} = 6$).

Tabelle 11: Photovoltaische Parameter von zwei Solarzellen mit unterschiedlicher CdS-Schichtdicke (* entspricht Steigung der $I(V)$ -Kurve bei $V = 0$).

PROBE		DUNKELKENNLINIE				HELLKENNLINIE				
CdS	F	J_0	A	R_s	R_p	η	V_{oc}	J_{sc}	ff	R_p^*
nm	cm^2	mA/cm^2		Ω	$k\Omega$	%	mV	mA/cm^2	%	$k\Omega$
30	0.53	$5.53 \cdot 10^{-4}$	3.64	7.46	10.5	3.7	763	10.8	45.5	0.51
60	0.53	$2.38 \cdot 10^{-6}$	2.37	1.45	13.7	4.3	853	11.1	45.8	0.51

Die $I(V)$ -Charakteristik der Heterostrukturen wurde unter Beleuchtung und im Dunkeln gemessen, wobei der Meßbereich von 1 V bis - 1 V reichte. Die Dunkelkennlinien zeigten die Diodencharakteristik und besaßen einen von der CdS-Dicke abhängigen Verlauf (Abbildung 32). Die Kennlinien wurden nach Gleichung 24 angeglichen und stimmten im Bereich positiver Spannungen gut mit der angepaßten Kurve überein; für negative Spannungen lagen die gemessenen Werte etwas höher als die aus der Anpassung erhaltenen. Da aber die angepaßten Kurven die wesentlichen Unterschiede der Dunkelkennlinien wiedergaben, wurde die durch Gleichung 24 implizierte Modellvorstellung als aussagekräftig bewertet. Die Anpassung lieferte für beide Solarzellentypen die Parameter R_s , R_p , A und J_0 (Tabelle 11).

Der Parallelwiderstand R_p der Proben mit doppelter CdS-Schicht lag deutlich über dem der Proben mit einfacher CdS-Schicht. Die hohe Dichte an Vertiefungen in Löcher in der Absorberschicht (Abbildung 30) erklärt dieses Phänomen, da über diese bei Fehlen der Pufferschicht ein elektrischer Kontakt von ZnO- und Molybdänschicht hergestellt würde, der zum Sinken des Parallelwiderstands führen würde (Abbildung 26). Die CdS-Schicht hat eine um mindestens zwei Größenordnungen geringere Leitfähigkeit als die ZnO-Schicht [24,117] und besitzt die Funktion eines hochohmigen Puffers zwischen Front- und Rückelektrode. Die Dicke der CdS-Schicht beeinflusst daher bei nicht-geschlossenen Schichten den Parallelwiderstand und erklärt den geringeren R_p -Wert der Probe mit einfacher CdS-Schichtdicke.

Die R_p -Werte sind jedoch für beide Proben im Bereich $R_p > 10 k\Omega$ und lassen geringe und kaum unterschiedliche ohmsche Verluste der Solarzellen erwarten. Das gleiche gilt für die Serienwiderstände, die im Bereich des spezifischen Widerstands der ZnO-Schicht liegen. Der wesentliche Unterschied der Dunkelkennlinien liegt im Diodenidealitätsfaktor A und der Sperrsättigungsstromdichte J_0 .

Der Diodenidealitätsfaktor beschreibt die Abweichung der $I(V)$ -Charakteristik vom Idealverhalten eines pn-Übergangs, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die unter Vorwärtsspannung injizierten Ladungsträger die Barriere des pn-Übergangs überwinden und im Bahngebiet des p-Halbleiters rekombinieren [111]. Bei Silizium-Homoübergängen weicht der Idealitätsfaktor typischerweise nur geringfügig von $A = 1$ ab [130]. In den hier betrachteten Heterostrukturen können Defektzustände an der Grenzfläche und in der Raumladungszone des pn-Übergangs auftreten, die zusätzliche Rekombinationspfade schaffen. Der Idealitätsfaktor für diese Prozesse liegt im Bereich von $A = 1 - 2$ [131]. Höhere Werte des Idealitätsfaktors werden von Tunneleffekten in der Heterostruktur verursacht [113]. Ein solcher Rekombinationsprozeß kann darin bestehen, daß Löcher aus dem Valenzband der CuGaSe₂-Schicht Defektzustände in der Raumladungszone erreichen, indem sie die Barriere durch Tunneln überwinden, und dort mit Elektronen aus dem Leitungsband der n-leitenden CdS-Schicht rekombinieren.

Die gemessenen Idealitätsfaktoren liegen bei beiden Solarzellentypen deutlich über zwei und sind daher nur durch tunnelunterstützte Rekombination in der Heterostruktur zu erklären. Aus dem höheren

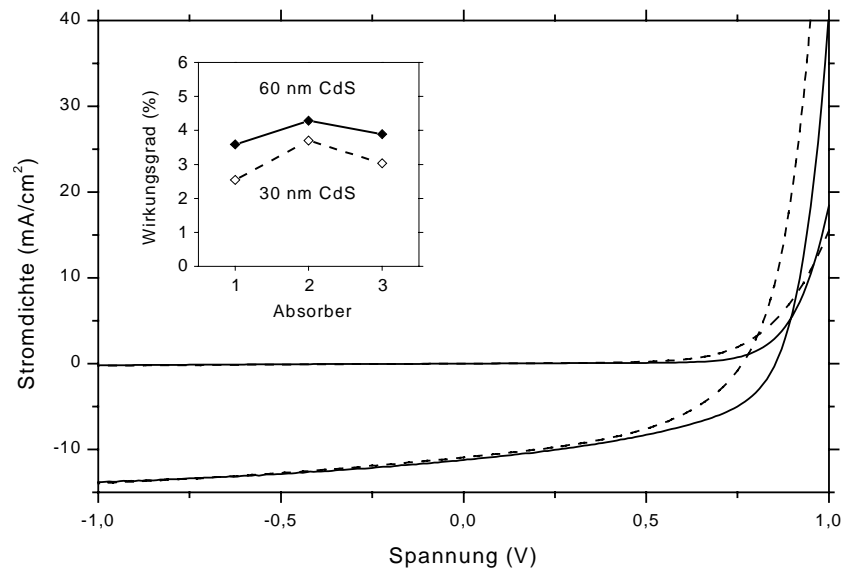


Abbildung 33: Hell- und Dunkelkennlinien von Solarzellen mit einfacher (—) beziehungsweise doppelter (---) CdS-Schicht (Absorber Nr. 2) und Wirkungsgradvergleich von je drei Solarzellen (Einfügung).

Wert der Solarzelle mit einfacher CdS-Schicht ist zu schließen, daß der Rekombinationsmechanismus bei diese Zelle zu größeren Verlusten führt. Das kann auf eine niedrigere Defektdichte oder eine geringere Tunnelwahrscheinlichkeit am Heteroübergang zu erklären sein. Um weitere Erkenntnisse über den Stromtransport zu gewinnen, wurde die Hellcharakteristik der CuGaSe₂-Solarzellen analysiert.

Die Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle mit einfacher CdS-Schicht sind in Abbildung 33 den entsprechenden Kurven einer Solarzelle mit doppelter CdS-Schicht gegenübergestellt. Die Unterschiede der Hellkennlinien drücken sich vorwiegend in den Werten der offenen Klemmenspannung aus, die in Tabelle 11 zusammen mit den übrigen photovoltaischen Parametern angegeben sind. Dieser Unterschied bewirkte bei allen untersuchten Zellen eine höhere Leistungsabgabe der Proben mit doppelter CdS-Schicht, was in der Einfügung von Abbildung 33 anhand des Wirkungsgrads von je zwei Solarzellen von drei HCVD-Absorberschichten. Hervorzuheben ist der hohe Spannungswert der Probe Nr. 2 mit doppelter CdS-Schicht, der mit 853 mV im obersten Bereich der mit CuGaSe₂-Solarzellen jemals erreichten V_{oc} -Werte liegt (Tabelle 9). Der Wirkungsgrad der Solarzelle liegt mit 4.3 % auf mittlerem Niveau und ist durch die niedrigen Werte von Füllfaktor und Stromdichte limitiert.

Die Steigung der Hellkennlinien bei $V = 0$ entspricht nach Gleichung 25 dem Parallelwiderstand unter Lichteinstrahlung (R_p^*). Im Unterschied zu den aus den Dunkelkennlinien bestimmten Werten liegen die Hellwiderstände unabhängig von der CdS-Schichtdicke bei $R_p^* = 0.51 \text{ k}\Omega$ (Tabelle 11) und damit zwei Größenordnungen unter den im Dunkeln gemessenen Werten. Die Beleuchtungsabhängigkeit des R_p -Werts kann mit der Lichtempfindlichkeit der CdS-Schicht zu erklären sein, deren Leitfähigkeit unter Lichteinstrahlung um etwa vier Größenordnungen steigt [132]. Die Bestimmung von R_p^* aus der Hellkennlinie setzt allerdings voraus, daß der Photostrom I_{ph} spannungsunabhängig ist (Gleichung 25). Die Hellkennlinien der diskutierten CuGaSe₂-Solarzellen können um den R_p^* -Verlust korrigiert werden, indem der Serienwiderstand vernachlässigt und $I(V)' = I(V) - V/R_p$ berechnet wird (Gleichung 25). Die resultierende Hellkennlinie $I(V)'$ besitzt in diesem Fall eine negative Steigung im dritten Quadranten, was dem Diodenverhalten der Heterostruktur widerspricht, so daß von der Spannungsabhängigkeit des Photostroms auszugehen ist.

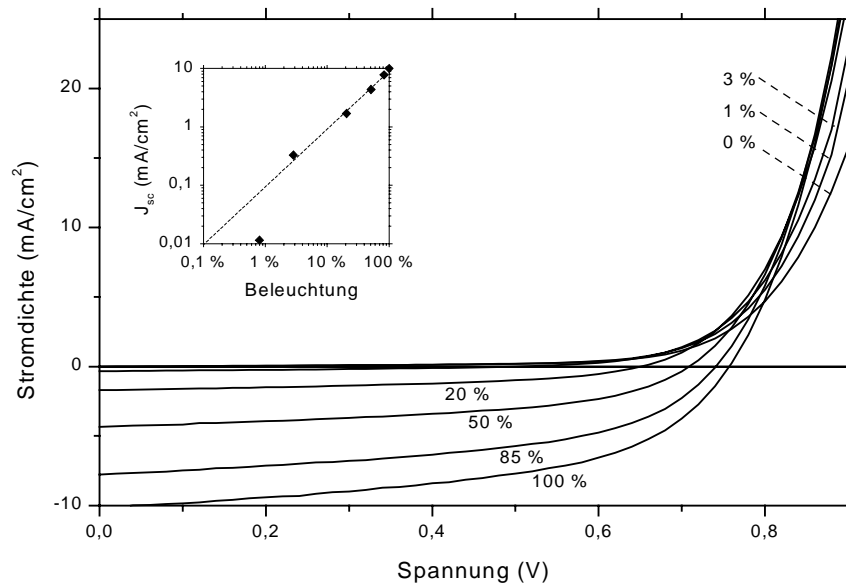


Abbildung 34: Abhängigkeit der $J(V)$ -Kennlinie von der Intensität der AM1.5-Beleuchtung (100 % \equiv 100 mW/cm²); Einfügung: Intensitätsabhängigkeit der Kurzschlußstromdichte J_{sc} .

Der Verlauf von $I_{ph}(V)$ kann durch $I(V)$ -Messungen mit variiertem Beleuchtungsintensität berechnet werden [133]. Dazu müssen die bei zwei unterschiedlichen Intensitäten gemessenen Hellkennlinien voneinander subtrahiert werden. Wird die resultierende Kurve auf $I(0) = 1$ normiert, ergibt sich die normierte Spannungsabhängigkeit des Photostroms. Die Methode setzt jedoch voraus, daß der Diodenstrom I_D keine Beleuchtungsabhängigkeit besitzt. Im folgenden wird gezeigt, daß diese Voraussetzung nur unter Einschränkungen erfüllt ist.

In Abbildung 34 ist die Beleuchtungsabhängigkeit der $J(V)$ -Kennlinien einer CuGaSe₂-Solarzelle dargestellt, die mit Hilfe verschiedener Graufilter aufgenommen wurden. Die eingezeichneten Kurven kreuzen sich im 1. Quadranten und steigen in diesem Bereich um so stärker je höher die eingestrahelte Lichtintensität ist. Das gleiche Phänomen ist auch an den in Abbildung 33 dargestellten Hell- und Dunkelkennlinien zu beobachten und ist unabhängig von der Dicke der CdS-Schicht. Dieses Ergebnis verletzt das Superpositionsprinzip, nach dem die Hellkennlinien einer Solarzelle der Summe aus Diodenstrom I_D und Photostrom I_{ph} entsprechen. Denn selbst bei starker Spannungsabhängigkeit des Photostroms nähert sich die Hellkennlinie der Dunkelkennlinie nur von unten an, schneidet sie aber nicht. Das Kreuzen der Kennlinien muß daher mit der Beleuchtungsabhängigkeit des Diodenstroms und der Diodenparameter A , I_0 und R_p erklärt werden.

Bei Beleuchtungsintensitäten größer als 10 % gleichen sich die Steigungen der Kennlinien an und ist der Diodenstrom nur noch schwach beleuchtungsabhängig. Durch Subtraktion der Kennlinien bei 100 % und 50 % Beleuchtung wurde daher nach dem vorgestellten Modell die $I_{ph}(V)$ -Charakteristik berechnet. Daraus ergab sich ein im gesamten Spannungsbereich abnehmender Photostrom, der bei $V = 0.85$ V auf Null sank (Abbildung 35). Durch die gleiche Rechnung auf Grundlage der Kennlinien bei 100 % und 85 % Beleuchtung konnte das Ergebnis bestätigt werden. Hervorzuheben ist jedoch, daß das Ergebnis nur für den oberen Beleuchtungsbereich Gültigkeit besitzt und den Einfluß der Widerstände R_s und R_p vernachlässigt, deren Beträge unter Beleuchtung unbekannt sind. Die Interpretation ist daher nicht eindeutig, da sowohl R_p^* beleuchtungs- als auch V_{oc} spannungsabhängig ist.

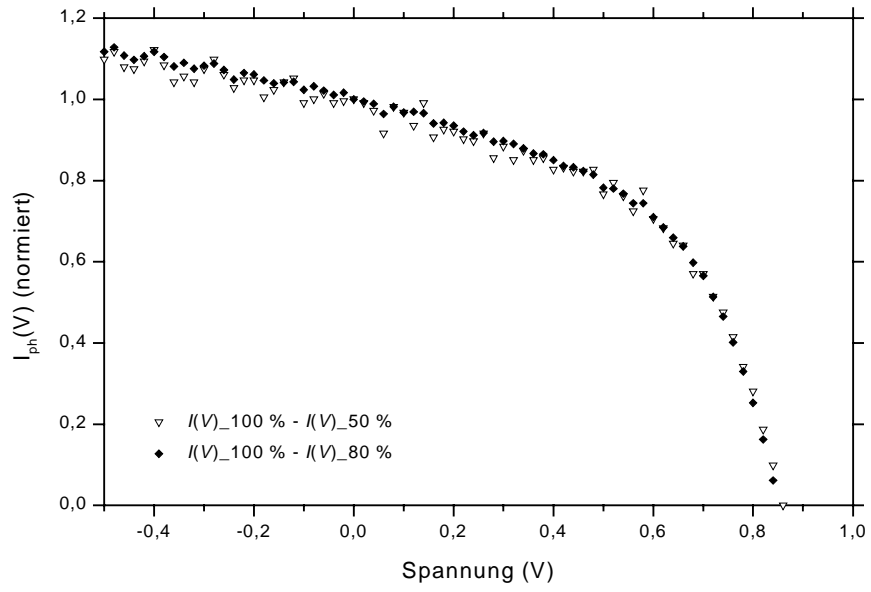


Abbildung 35: Spannungsabhängigkeit des Photostroms einer CuGaSe_2 -Solarzelle (Berechnung aus $I(V)$ -Messungen bei verschiedener Beleuchtungsintensität [100 %, 80 %, 50 % AM1.5]).

4.3.2 Quantenausbeute

In den Spektren der externen Quantenausbeute zeigten sich die Absorptionskanten der CuGaSe_2 -Übergänge bei 1.68 eV, 1.75 eV und 1.96 eV und der Abfall der Quantenausbeute bei einsetzender Absorption der CdS- und ZnO-Schicht. In Abbildung 36 werden die Spektren der Solarzellen mit unterschiedlichen CdS-Schichtdicken einander gegenübergestellt; die Solarzelle mit doppelter CdS-Schicht besitzt im Wellenlängenbereich von $\lambda < 540$ nm eine um bis zu 20 % schlechtere Ausbeute als die Solarzelle mit einfacher CdS-Schicht. Dieser Ausbeuteverlust wird durch die schichtdickenabhängige CdS-Absorption verursacht, und der Unterschied bestätigt, daß die zweifache CdS-Abscheidung die Schichtdicke erhöht hat.

Im Wellenlängenbereich $\lambda > 540$ nm liegt die Quantenausbeute der Solarzellen mit doppelter CdS-Schicht über der Vergleichskurve. Der Unterschied ist zwar mit etwa 10 % geringer als im Bereich niedriger Wellenlängen, doch ist die Intensität des AM1.5-Spektrums in diesem Wellenlängenbereich höher und der resultierende Kurzschlußstrom daher bei beiden Solarzellentypen etwa gleich (Tabelle 11).

Die Ursache der unterschiedlichen Quantenausbeuten im Bereich der CuGaSe_2 -Absorption kann durch theoretische Anpassung der Messungen bestimmt werden. Dazu entwickelte Klenk ein theoretisches Modell für die Quantenausbeute [16], mit dem auf der Grundlage von Absorptionsdaten die effektive Sammlungslänge L_{eff} des Absorbers bestimmt werden kann. L_{eff} entspricht näherungsweise der Summe aus Raumladungszonenbreite L_{RLZ} und Diffusionslänge L_{D} und wurde nach dem Modell von Dylla [134] mit Hilfe von Literaturangaben [79] für die CuGaSe_2 -Absorption bestimmt. Durch spannungsabhängige Messungen der Quantenausbeute gelang Dylla zudem die Trennung des L_{RLZ} - und L_{D} -Anteils. Die Raumladungszone der CuGaSe_2 -Solarzellen wurde demnach durch die Verdoppelung der CdS-Schicht von $L_{\text{RLZ}} = 0.4 \mu\text{m}$ auf $L_{\text{RLZ}} = 0.5 \mu\text{m}$ verbreitert, während die Diffusionslänge unabhängig von der CdS-Schichtdicke ist und $L_{\text{D}} = 0.35 \mu\text{m}$ beträgt.

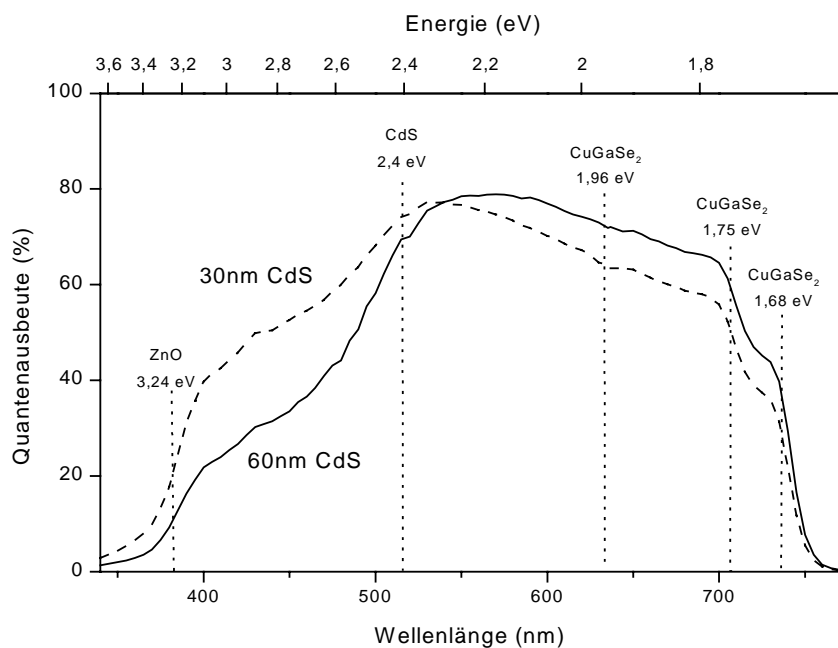


Abbildung 36: Vergleich der Quantenausbeute von $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Solarzellen mit unterschiedlicher CdS-Schichtdicke.

4.3.3 Stromtransport

In den letzten Abschnitten sind einige elektronische und optische Phänomene der CuGaSe₂/CdS/ZnO-Heterostrukturen vorgestellt worden, und es wurden Effekte identifiziert, die von der Dicke der CdS-Schicht abhängig sind. Einige der Ergebnisse können im gegenseitigen Zusammenhang erklärt und mit einfachen Modellvorstellungen nachvollzogen werden.

Die Erhöhung der offenen Klemmenspannung durch die Verdoppelung der CdS-Schicht steht im Bezug zum niedrigeren Sperrsättigungsstrom der entsprechenden Solarzellen, da bei Vernachlässigung des Parallelwiderstands aus Gleichung 25 der folgende Zusammenhang von V_{oc} und J_0 abgeleitet werden kann:

$$V_{oc} = \frac{AkT}{e} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1\right) \quad \text{Gleichung 26}$$

Das Einsetzen der aus den Dunkelkennlinien bestimmten Werte für A und I_0 und des Werts für den Photostrom I_{ph} liefert für die Solarzelle mit der doppelten CdS-Schicht einen fast doppelt so hohen V_{oc} -Wert wie für die Solarzelle mit einfacher CdS-Schicht. Dieser Unterschied ist wesentlich größer als der festgestellte, qualitativ ist das Ergebnis aber richtig. Die fehlende Übereinstimmung der Zahlenwerte hängt mit der Abweichung der Dunkelkennlinienanpassung im 3. Quadranten zusammen und ist zudem mit der Photoempfindlichkeit der Diodenparameter zu erklären.

Die Verbreiterung der Raumladungszone kann ebenfalls in Verbindung mit der V_{oc} -Erhöhung gebracht werden, da sie zur Erhöhung der elektronisch wirksamen Barriere des Heteroübergangs führt. Einen weiteren Hinweis auf den Bänderverlauf liefern die Photostromverluste durch die CdS-Absorption, die sich in der Quantenausbeute für $\lambda < 540$ nm zeigten. Dieser Effekt spricht für eine invertierte Grenzfläche ($E_C - E_F < E_F - E_V$), da offensichtlich die im CdS photogenerierten Ladungsträger an der Grenzfläche rekombinieren und nicht zum Stromtransport beitragen (vgl. Abschnitt 4.1.1).

Die Ursache der tunnelunterstützten Rekombination können Defektzustände in der Raumladungszone oder an der Heterogrenzfläche sein. Die Beleuchtungsabhängigkeit des Diodenstroms weist darauf hin, daß die Wirksamkeit dieser Defekte vom Vorhandensein photogenerierter Ladungsträger abhängig ist. Das Sinken des Diodenidealitätsfaktors bei zunehmender CdS-Schichtdicke steht mit einer reduzierten Tunnelwahrscheinlichkeit in Verbindung; diese könnte durch die Verbreiterung der Barriere verursacht sein.

4.3.4 Langzeitstabilität

Solarzellen dienen als Energiequelle, und ihr Einsatz lohnt sich energetisch erst, wenn sie im Laufe ihres Lebens mehr Energie abgeben als zu ihrer Herstellung aufgewandt wurde. Die Energierücklaufzeit, die die Zeit angibt, nach der die Energiebilanz positiv ist, liegt je nach Solarzellentyp im Bereich von einigen Monaten oder wenigen Jahren [135]. Daher sind in Bezug auf Solarzellen hohe Anforderungen bezüglich ihrer Langzeitstabilität zu stellen.

Die Gegenwart von Halogenen bei der Dünnschichtherstellung kann zum Einbau der Gase in die Heterostruktur und zur Degradation der Solarzelle führen [136,137]. Daher sind Stabilitätsuntersuchungen an CuGaSe_2 -Solarzellen durchgeführt worden, mit denen das Langzeitverhalten der Heterostrukturen geprüft wurde.

Für die Bewertung der Stabilität von Solarzellen stehen internationale Standards zur Verfügung. Diese enthalten Belastungstests, die die klimatisch bedingten Temperatur- und Feuchteschwankungen simulieren sollen, denen Solarzellen während ihres Einsatzes ausgesetzt sein können [138,139]. Die Tests wurden ausgelegt für Solarzellen auf der Basis von kristallinem oder amorphem Silizium, werden aber auch für Solarzellen aus Verbindungshalbleitern anerkannt [140-142]. Das Forschungsinstitut der Europäischen Union in Ispra (Joint Research Centre) prüft und zertifiziert in Europa die Einhaltung der Standards.

Die Testprozeduren enthalten unter anderem Heizschritte, während der die Solarzellen auf Temperaturen bis 85 °C gebracht werden. Die Dauer der thermischen Belastung ist beim sogenannten Damp-Heat-Test (Klausel 10.13 [139]) länger als bei den anderen Einzeltests. Der Damp-Heat-Test verlangt, daß die Solarzelle nach 1000 h bei $T = 85\text{ °C}$ und einer relativen Feuchte von $RH = 85\%$ weniger als 5 % ihrer Leistungsfähigkeit verliert. Die lange Heizzeit kommt einer Nachbehandlung der Solarzelle gleich und kann kinetisch limitierte Prozesse in der Heterostruktur beschleunigen und Degradationsprozesse aktivieren. Die Stabilitätsuntersuchung an HCVD-präparierten CuGaSe_2 -Solarzellen orientierte sich daher am Damp-Heat-Test, der jedoch in trockener Atmosphäre durchgeführt wurde und in dieser Form Dry-Heat-Test genannt wird [140].

Die Stabilität der CuGaSe_2 -Solarzellen wurde an Proben untersucht, deren Wirkungsgrad zwischen 2.5 % und 4.5 % lag und die mit einfacher oder doppelter CdS-Schicht ausgestattet waren. Nach der Aufnahme der Hellkennlinie wurden die untersuchten Solarzellen in eine Handschuhbox eingeschleust, deren Atmosphäre einen Wasser- und Sauerstoffgehalt von unter 1 ppm besaß. Dort wurden die Proben in ein Edelstahlrohr gesetzt, das mit Viton-gedichteten Klemmflanschen verschlossen wurde. Der Behälter wurde daraufhin ausgeschleust und in einen Ofen gelegt, der auf $T = 85\text{ °C}$ geregelt wurde.

Nach 20 h, 120 h und 900 h wurde der Heizschritt unterbrochen, der Behälter 1 - 2 h abgekühlt und die Proben unter dem Sonnensimulator vermessen. Jede $I(V)$ -Messung bestand aus vier identischen Messungen, die in Abständen von 10 s, 20 s und 90 s durchgeführt wurden und mit Einschalten der Beleuchtung begannen. Der Meßbereich wurde auf den vierten Quadranten konzentriert und reichte von 0.9 V bis -0.1 V . Nach der letzten Hellmessung wurde eine Dunkelkennlinie von 1 V bis -1 V aufgenommen. Vor jedem Heizschritt wurden die Proben erneut in die Handschuhbox befördert und dort wie beschrieben verpackt.

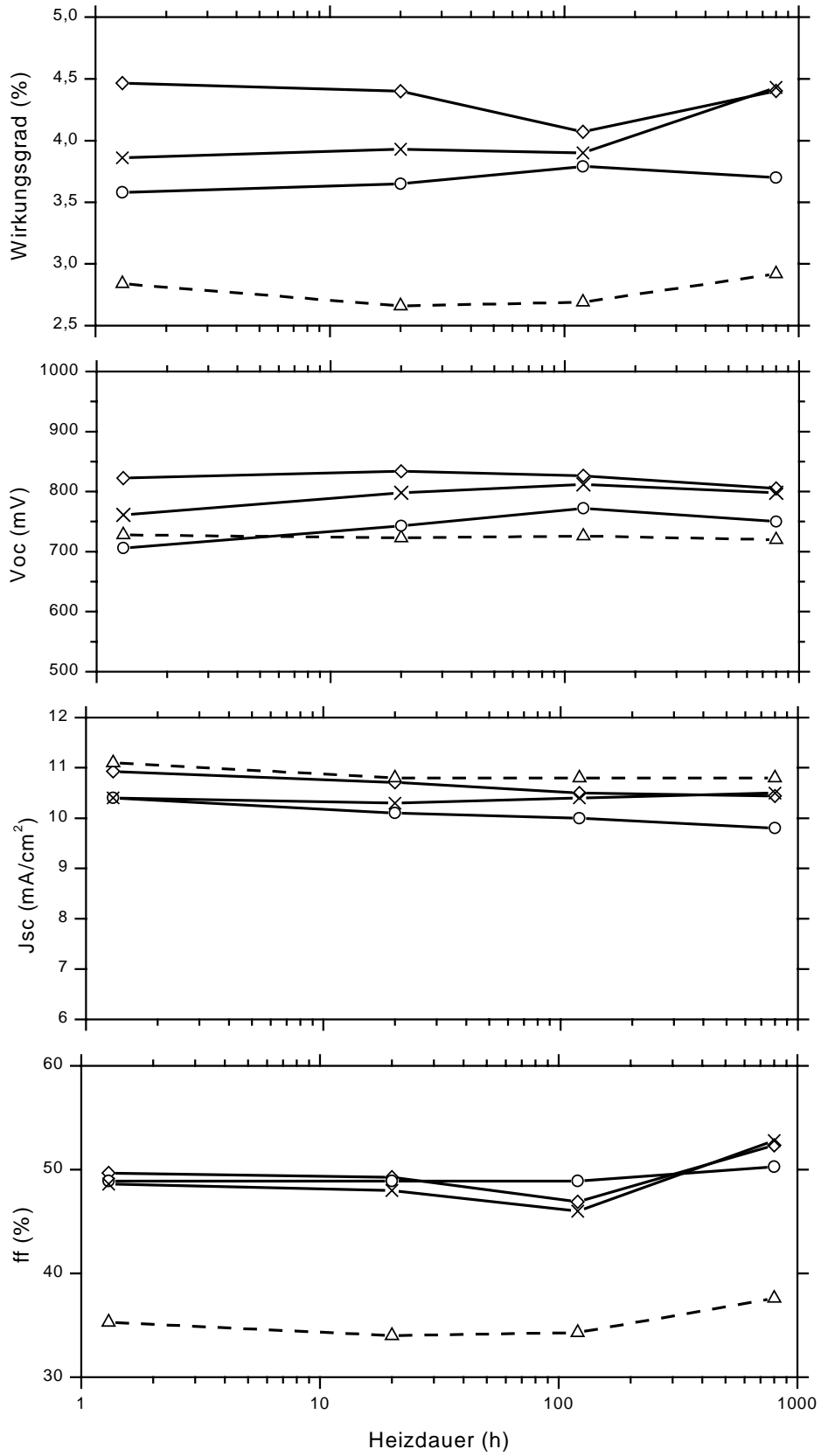


Abbildung 37: Photovoltaische Parameter verschiedener CuGaSe₂-Solarzellen nach der Herstellung (1.3 h) und nach trockenen Heizschritten der Länge 20 h, 100 h und 780 h bei $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (— Zellen mit doppelter CdS-Schicht, --- Zelle mit einfacher CdS-Schicht).

Für den Vergleich des Probenverhaltens in den verschiedenen Zuständen wurde jeweils die letzte der vier Hellmessungen verwendet, vor deren Aufnahme die Probe bereits 2 min beleuchtet worden war. In Abbildung 22 ist die Entwicklung von Wirkungsgrad, offener Klemmenspannung, Kurzschlußstrom und Füllfaktor über der Zeit dargestellt, die die Probe bis zum Zeitpunkt der Messung unter Dry-Heat-Bedingungen gewesen ist. Die Parameter der vier dargestellten Proben entwickelten sich uneinheitlich, wie am deutlichsten am Wert ihrer Wirkungsgrade nach 120 h Heizdauer abgelesen werden kann. Die große Schwankungsbreite der Meßergebnisse von Dry-Heat-Tests ist jedoch kein spezifisches Phänomen der CuGaSe₂-Solarzellen, sondern ist auch an anderen Chalkopyritsolarzellen zu beobachten [140].

Eine Ursache der Schwankungen ist darin zu sehen, daß die photovoltaischen Parameter eine Abhängigkeit von der vorangehenden Beleuchtungszeit zeigen, was in der Literatur als Light-Soaking-Effekt, Transientenbildung oder Metastabilität bezeichnet wird [143,144]. Für die CuGaSe₂-Solarzellen ist in Abbildung 38 beispielhaft an einer Solarzelle gezeigt, wie sich die Meßergebnisse innerhalb der zweiminütigen Beleuchtungszeit verändern. Dazu sind zusätzlich zu der in Abbildung 37 gezeigten Kurve die Daten nach 0 s, 10 s und 30 s Beleuchtung eingetragen, und es ist zu erkennen, daß sich Kurzschlußstrom und Füllfaktor in jedem Meßzyklus verbessern, während die Spannung sinkt. Die Transienten, die die Ableitung der Parameter nach der Beleuchtungszeit bezeichnen, sind daher ungleich Null und ihr Betrag nimmt mit wachsender Heizdauer zu.

Das Ergebnis von Stabilitätsuntersuchungen hängt aus diesem Grund vom Zeitpunkt der Messung ab. Diesem Problem wurde dadurch begegnet, daß die Zeitdauer der Beleuchtung vor der eigentlichen Messung bei jeder Probe und in jedem Zustand identisch war (2 min). Da jedoch auch die Größe der Transienten der einzelnen Proben eine Schwankungsbreite besitzt, entstehen dennoch Schwankungen der Ergebnisse des Dry-Heat-Tests.

Der Dry-Heat-Test an den CuGaSe₂-Solarzellen liefert trotz dieses Problems eine Tendenz, die am besten durch den Vergleich der ersten mit der letzten Messung abzulesen ist. Der Füllfaktor der Solarzellen steigt im Zuge des 900 h langen Heizschritts um 2 – 4 %, während der Kurzschlußstrom um 0.3 – 0.6 mA/cm² sinkt und die Spannung im Mittel konstant bleibt. Die gegenläufige Entwicklung von V_{oc} , J_{sc} und ff bewirkt, daß der Wirkungsgrad der Solarzellen etwa gleich bleibt. Eine Degradation der CuGaSe₂-Solarzellen ist demnach nicht festzustellen, und es wird gefolgert, daß die Gegenwart der Halogene bei der Absorberabscheidung die Stabilität der Heterostruktur nicht angreift.

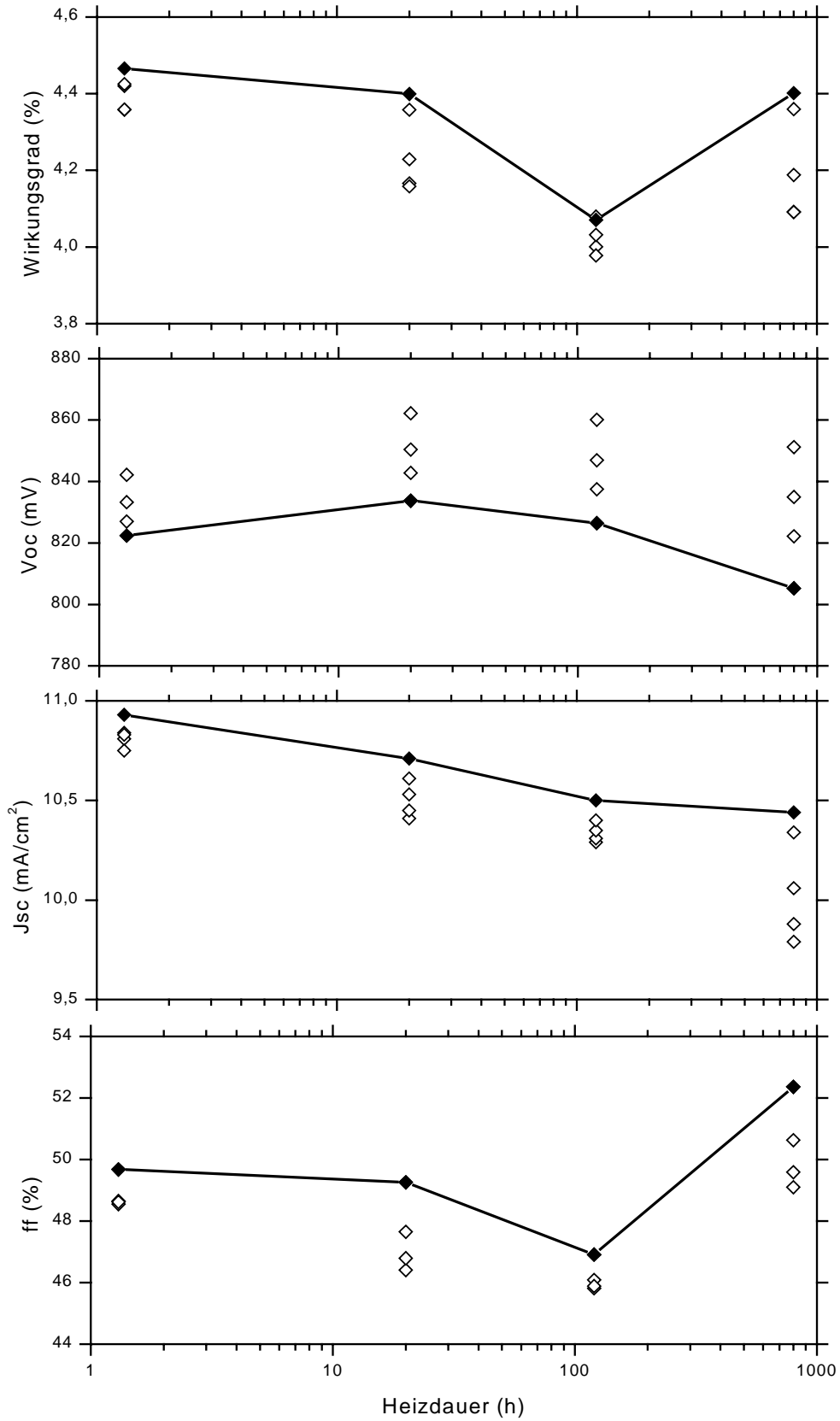


Abbildung 38: Transienten der photovoltaischen Parameter einer CuGaSe₂-Solarzelle nach der Herstellung (1.3 h) und nach trockenen Heizschritten der Länge 20 h, 100 h und 780 h bei 85 °C (Weiß: Meßpunkte nach 0 s, 10 s und 30 s Beleuchtung, Schwarz: Meßpunkte nach 120 s Beleuchtung).