# Kapitel 2

# Chalkopyrite und ihre Solarzellen

Die entscheidende Motivation für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrischen Transportuntersuchungen an CuGaSe<sub>2</sub> liegt in der Relevanz dieses Materials für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen. Zwar wurden keine direkten Messungen an Solarzellen durchgeführt, trotzdem sollen kurz die physikalischen Grundlagen für deren Funktionsweise behandelt werden (Abschnitt 2.1).

In Abschnitt 2.1.2 wird das Prinzip der Tandemsolarzelle erläutert, mit der sich theoretisch höhere Wirkungsgrade als mit einfachen Solarzellen erzielen lassen. Hierfür ist CuGaSe<sub>2</sub> als Halbleiter mit hoher Bandlücke ( $E_g$ = 1,7eV) in besonderem Maße geeignet, wie Betrachtungen zum maximal erreichbaren Wirkungsgrad von Solarzellen zeigen. Abschnitt 2.2 geht auf physikalische Grundlagen des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Systems ein. Technologische Aspekte der aus diesem System gefertigten Dünnschichtzellen werden in Abschnitt 2.3 behandelt. Abschnitt 2.4 geht speziell auf Korngrenzen ein, die für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen eine wichtige technologische Bedeutung haben.

## 2.1 Solarzellen-Grundlagen

### 2.1.1 Strom-/Spannungskennlinie einer Solarzelle

In diesem Abschnitt werden kurz die zur Charakterisierung von Solarzellen verwendeten Größen eingeführt.

In einer (herkömmlichen) Solarzelle werden über den inneren Photoeffekt [Vog95] freie Ladungsträger in einem Halbleiter erzeugt und durch das eingebaute elektrische Feld eines *pn*-Übergangs voneinander getrennt. Die Kennlinie einer Solarzelle lässt sich, vereinfacht, durch die Shockley-Gleichung für eine Diode beschreiben, von der im beleuchteten Fall die Photostromdichte ( $j_{ph}$ ) subtrahiert wird [Sze81]:

$$j = j_0 [\exp(eU/Qk_BT) - 1] - j_{ph}$$
(2.1)

 $j_0$  bezeichnet dabei die Sperrsättigungsstromdichte, Q den so genannten Diodenqualitätsfaktor, der im idealen Fall genau eins beträgt, e die Elementarladung,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Dies ist eine sehr idealisierte Beschreibung. In der Praxis wird eine bessere Beschreibung erreicht, indem ein elektrisches Ersatzschaltbild mit einem Serienwiderstand ( $R_S$ ) und einem Parallelwiderstand ( $R_P$ ) verwendet wird (Abbildung 2.1).



Abbildung 2.1: Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Parallel- und Serienwiderstand. Die beiden Widerstände sind flächenabhängig und besitzen beide die Einheit  $\Omega m^2$ . Die Stromdichte senkrecht durch die Solarzelle *j* ist dann gegeben durch:

$$j = j_0 \left[ \exp[e(U - jR_S)/QkT] - 1 \right] + \frac{U - jR_S}{R_P} - j_{ph}$$
(2.2)

Abbildung 2.2 zeigt typische Kennlinien für eine Solarzelle unter Beleuchtung und im Dunkeln. Die Spannung, die bei Beleuchtung an der Zelle anliegt, wenn kein Stromfluss vorliegt, wird als offene Klemmspannung  $(U_{OC} = U(j = 0))$  bezeichnet. Der fließende Strom bei kurzgeschlossenen Anschlüssen (d.h. keine Spannung zwischen den Anschlüssen) ist die Kurzschlussstromdichte  $(j_{SC} = j(U = 0))$ .



Abbildung 2.2: Strom-/Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle unter Beleuchtung mit dem in Abbildung 2.3 gezeigten AM1.5-Spektrum und im Dunkeln.

Der Punkt auf der Hell-Kennlinie im vierten Quadranten des Graphen, an dem der Betrag des Produktes aus Spannung und Strom maximal ist, wird Punkt maximaler Leistung (engl.: *maximum power point, MPP*) genannt. Die Spannung und der Strom an diesem Punkt werden mit  $U_m$  und  $j_m$  bezeichnet. Eine andere Größe, die oft zur Charakterisierung von Solarzellen herangezogen wird, ist der Füllfaktor (FF). Er bezeichnet den Quotienten aus der Leistungsdichte am MPP und dem Produkt aus Kurzschlussstromdichte und offener Klemmspannung:

$$FF = \frac{U_m \cdot j_m}{U_{OC} \cdot j_{SC}} \tag{2.3}$$

#### 2.1.2 Wirkungsgrad einer Solarzelle

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle bezeichnet das Verhältnis von gewonnener elektrischer Leistung zur Leistung der auftreffenden Sonnenstrahlung. Aus thermodynamischen Gründen ist dieser Wirkungsgrad (bei einer Umgebungstemperatur von 300K) auf maximal 86% begrenzt [Wür03]. Allerdings folgen aus der Funktionsweise heute üblicher Halbleitersolarzellen noch weitaus größere Einschränkungen für den maximalen Wirkungsgrad. Hier sollen kurz die Überlegungen von Henry [Hen80] vorgestellt werden.

Es wird vorausgesetzt, dass ein einzelnes Photon nur absorbiert werden kann, wenn seine Energie über der Energie der Bandlücke  $E_g$  des verwendeten Halbleiters liegt. Es trägt dann auch höchstens die Energie  $E_g$  zur elektrischen Leistung bei, da Ladungsträger mit zusätzlicher Energie diese innerhalb weniger Pikosekunden an Phononen abgeben. Dieser Prozess wird als Thermalisierung der Ladungsträger bezeichnet. Als weiterer intrinsischer Verlustmechanismus geht die strahlende Rekombination innerhalb der Absorberschicht in die Berechnung mit ein. Experimentelle Messwerte für die Photolumineszenz-Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern im System Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> liegen zwischen 0,4 und 20ns [Key03] und geben eine obere Grenze für die Lebensdauer der strahlende Rekombination ( $\tau_r$ ) vor.

Sowohl die spektrale Verteilung des Lichtes als auch seine Intensität spielen bei der Berechnung des Wirkungsgrades eine Rolle. Als Standard zur Charakterisierung von Solarzellen wird das so genannte Air Mass 1.5 (AM1.5)-Spektrum verwendet. Dieses beschreibt die auf die Erdoberfläche einfallende Strahlungsleistung der Sonne unter Einbeziehung der Lichtabsorption durch die Atmosphäre unter einem Einfallwinkel  $\alpha$ . Hierbei wird der Mittelwert des idealen Einfallwinkels der 48 zusammenhängenden Staaten der USA verwendet. Es ergibt sich ein Höhengrad von 48.81°. Die ideale zugehörige Einfallswinkel in Richtung des Äquators beträgt  $\alpha=37^{\circ}$ . Es wird außerdem zwischen dem direkten und dem globalen Spektrum unterschieden. Das globale Spektrum beinhaltet neben der direkten solaren Einstrahlung noch das diffus gestreute Sonnenlicht des Himmels. Für die weiteren Rechnungen wurde das globale Spektrum aus [NRE02] verwendet. Es ist in Abbildung 2.3 abgebildet.



Abbildung 2.3: Sonnenspektrum mit Air Mass 1.5 nach [NRE02]. Deutlich sind die durch die Atmosphäre verursachten Absorptionsbanden zu erkennen. Sie werden durch H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> verursacht.

Die weiteren Rechnungen liefern eine obere Abschätzung des Wirkungsgrades einer idealen Halbleitersolarzelle. Der Serien- und Parallelwiderstand, wie in Formel 2.2 berücksichtigt, wirken sich negativ auf den Wirkungsgrad aus. Es wird daher von Formel 2.1 ausgegangen. Des Weiteren wird ein Diodenqualitätsfaktor von Q = 1 angenommen. Die Temperatur der Solarzelle betrage 300K. Aus der Definition der offenen Klemmspannung  $U_{OC}$  und der Shockley-Gleichung 2.1 folgt:

$$j_{ph} = j_0 \left[ \exp\left(\frac{eU_{OC}}{k_B T}\right) - 1 \right]$$
(2.4)

Nach eUOC aufgelöst:

$$eU_{OC} = k_B T \ln\left(\frac{j_{ph}}{j_0} + 1\right) \tag{2.5}$$

Unter Sonneneinstrahlung kann davon ausgegangen werden, dass  $j_{ph}$  wesentlich größer ist als  $j_0$ . Daher gilt:

$$eU_{OC} \approx k_B T \ln\left(\frac{j_{ph}}{j_0}\right) \tag{2.6}$$

Da der Photostrom  $j_{ph}$  proportional zur Beleuchtungintensität ist, wird aus Gleichung 2.6 ersichtlich, dass die offene Klemmspannung  $U_{OC}$  logarithmisch von der Beleuchtungsintensität abhängt. Des Weiteren hängt sie logarithmisch vom Reziproken der Sperrsättigungsstromdichte  $(j_0)$  ab. Daher ist es

wünschenswert, die Sperrsättigungsstromdichte zu minimieren. Die elektrische Leistung pro Fläche der Solarzelle (P/A) ergibt sich aus Multiplikation der Stromdichte (j) mit der Spannung (U):

$$\frac{P}{A} = jU = j_0 U \left[ \exp\left(\frac{eU}{k_B T} - 1\right) \right] - j_{ph} U$$
(2.7)

Durch Ableiten der Formel 2.7 nach U und Nullsetzen der Ableitung ergibt sich:

$$eU_m = k_B T \ln\left(\frac{j_{ph}/j_0 + 1}{eU_m/k_B T + 1}\right)$$
(2.8)

$$= eU_{OC} - k_B T \ln\left(\frac{eU_m}{k_B T} + 1\right)$$
(2.9)

Für die Stromdichte am MPP ergibt sich aus der Diodengleichung [Hen80]:

$$j_m = \frac{en_{ph}}{1 + k_B T/eU_m} \tag{2.10}$$

 $n_{ph}$  bezeichnet hierbei die Anzahl der Photonen mit einer Energie, die größer als die verwendete Bandlücke ist, d.h.:

$$n_{ph}(E_g) = \int_{E_g}^{\infty} \frac{\mathrm{d}n'_{ph}}{\mathrm{d}\hbar\omega} d\hbar\omega$$
(2.11)

Die maximal entnehmbare Energie pro einfallendem Photon ergibt sich zu:

$$W = \frac{j_m U_m}{n_{ph}} = \frac{eU_m}{1 + k_B T / eU_m} \approx eU_m - k_B T$$
(2.12)

Die von der Solarzelle nach außen abgegebene Stromdichte (j) besteht aus der Differenz der durch Licht erzeugten Stromdichte  $j_{ph}$  und den Verlusten durch strahlende Rekombination  $j_{rad}$ :

$$j = j_{ph} - j_{rad} \tag{2.13}$$

Die von der Zelle selbst erzeugte thermische Strahlung kann hierbei vernachlässigt werden, da ihre Intensität oberhalb der Bandlücke des Halbleiters gering ist. Die durch strahlende Rekombination verlorene Stromdichte lässt sich nach [Hen80] über das Plancksche Strahlungs-Gesetz und die Shockley-Gleichung berechnen zu:

$$j_{rad} \approx C \exp\left(\frac{eU - E_g}{k_B T}\right)$$
 (2.14)

Wobei C definiert ist durch:

$$C \approx \frac{e(n_{S}^{2}+1)E_{g}^{2}k_{B}T}{4\pi^{2}\hbar^{3}c^{2}}$$
(2.15)

 $n_S$  bezeichnet den Brechungsindex des Materials,  $\hbar$  ist die reduzierte Planckkonstante, c die Lichtgeschwindigkeit. Messwerte für den Brechungsindex von CuGaSe<sub>2</sub> sind in [Alo01] tabelliert. Für den beschriebenen Fall beträgt der entsprechende Messwert  $n_S(1,7eV)=3,082$ . Es gilt:

$$j = en_{ph} - C \exp\left(\frac{eU - E_g}{k_B T}\right)$$
(2.16)

Nullsetzen von 2.16 liefert die offene Klemmspannung:

$$eU_{OC} = E_g - k_B T \left(\frac{C}{en_{ph}}\right) \tag{2.17}$$

Gleichung 2.17 eingesetzt in Gleichung 2.9 liefert für die Spannung am MPP:

$$eU_m = E_g - k_B T \ln\left(\frac{C}{en_{ph}}\right) - k_B T \ln\left(\frac{eU_m}{k_B T} + 1\right)$$
(2.18)

Kombiniert mit Gleichung 2.12 ergibt sich die entnehmbare Energie pro Photon zu:

$$W \approx E_g - k_B T \left[ \ln \left( \frac{C}{e n_{ph}} \right) + \ln \left( \frac{e U_m}{kT} + 1 \right) + 1 \right]$$
(2.19)

Es ergibt sich eine anschauliche grafische Methode zur Bestimmung des maximalen Wirkungsgrades: Das AM1.5-Spektrum wird in ein Energiespektrum umgerechnet und integriert. Die gewonnene Photonendichte  $(n_{ph})$  wird über der Bandlücke des verwendeten Halbleiters aufgetragen (siehe die gepunktete Kurve in Abbildung 2.4). Die auf der y-Achse angegebene Photonendichte wird als unabhängige Variable in Gleichung 2.19 eingesetzt und die gewonnenen Energiewerte wiederum auf der x-Achse abgetragen (durchgezogene Kurve in Abbildung 2.4).



Abbildung 2.4: Grafische Methode zur Bestimmung des maximalen Wirkungsgrades nach Henry [Hen80]. Die gestrichelte Kurve stellt das integrierte, globale AM1.5-Sonnenspektrum dar. Die Fläche unter der Kurve entspricht der eingestrahlten solaren Leistung von  $P_S/A=844W/m^2$ . Die Fläche des schraffierten Rechtecks stellt die theoretisch nutzbare Energie ohne strahlende Rekombination, für eine Bandlücke von 1,68eV dar. Der doppelt schraffierte Bereich entspricht der theoretisch entnehmbaren elektrischen Leistungsdichte mit strahlender Rekombination, bei einer Bandlücke von 1,68eV und einem Brechungsindex von n=3,0.

Die theoretische Obergrenze für den elektrischen Ertrag einer Solarzelle lässt sich nun grafisch bestimmen: Zunächst werden die Energie der Bandlücke des verwendeten Halbleiters auf der x-Achse und der entsprechenden  $n_{ph}$ -Wert der gestrichelten Kurve auf der y-Achse gesucht (siehe schraffiertes Rechteck in Abbildung 2.4). Nun wir der Punkt auf der durchgezogenen Kurve mit dem gleichen  $n_{ph}$ -Wert bestimmt. Dessen Energie, erkennbar auf der x-Achse, multipliziert mit der entsprechenden Anzahl der Ladungsträger pro Sekunde  $(n_{ph})$ , ergibt dann die theoretische Obergrenze für die Leistungsdichte der Zelle. Die weißen Flächen rechts des Rechteckes stellen die Thermalisierungsverluste der Zelle dar. Die weißen Flächen oberhalb des Rechteckes stellen die Energie des nicht absorbierten Lichtes dar, dessen Energie unterhalb der Bandlücke des Halbleiters liegt. Für CuGaSe<sub>2</sub> mit einer Bandlücke von 1,68eV und einem Brechungsindex von  $n \approx 3,0$  [Alo01] ergibt sich ein theoretisch möglicher maximaler Wirkungsgrad von 27,9%. Aus Gleichung 2.9 und 2.17 ergeben sich die Spannung am MPP und die maximale offene Klemmspannung. Sie betragen  $U_m=1,24V$  und  $U_{OC}=1,34V$ . Der maximale Wirkungsgrad für eine Zelle mit nur einer Bandlücke und einem Brechungsindex von n=3,0 ergibt sich für eine Bandlücke von 1,35eV und beträgt 31,5%.

Der Wirkungsgrad lässt sich durch den Einsatz von so genannten Tandem-Solarzellen erhöhen. Hierbei werden zwei Solarzellenstrukturen mit verschiedenen Bandlücken übereinander angeordnet. Während das kurzwelligere Licht von der oberen Absorberschicht mit hoher Bandlücke absorbiert wird, wird das langwelligere Licht von der oberen Schicht transmittiert und erst in der unteren Absorberschicht eingefangen. Dadurch wird der Energieverlust durch die Thermalisierung der durch hochenergetische Photonen erzeugten Ladungsträger verringert, während gleichzeitig die Energie der niederenergetischen Photonen in der zweiten Struktur genutzt wird. Grafisch lässt sich dies durch die Fläche zweier verbundener Rechtecke im integrierten Sonnenspektrum darstellen (siehe Abbildung 2.5). Die Fläche des unteren doppelt schraffierten Rechtecks entspricht der durch die Top-Zelle abgegebenen Energie, die Fläche des oberen doppelt schraffierten Rechtecks der durch die Bottom-Zelle abgegebenen Energie. Für CuGaSe<sub>2</sub> ergibt sich der maximale Gesamtwirkungsgrad einer Tandemsolarzelle zu 43,3%. Die ideale Bandlücke der zugehörigen unteren Zelle beträgt 0,95eV und würde den Gesamtwirkungsgrad um weitere 15,4% erhöhen. Die Erhöhung des Wirkungsgrades für eine Bandlücke von 1,1 eV, wie sie CuInSe<sub>2</sub> oder auch Silizium besitzen, beträgt 14,4%. Der Halbleiter CuGaSe<sub>2</sub> ist damit im besonderen Maße für den Einsatz in Tandemsolarzellen geeignet.



**Abbildung 2.5:** Grafische Darstellung des maximal erreichbaren Wirkungsgrades einer CuGaSe<sub>2</sub>-Tandemsolarzelle mit idealer Bottomzelle. Die schraffierten Bereiche stellen die von der Zelle nutzbaren Bereiche des AM1.5-Spektrums dar. Die Fläche der doppelt schraffierten Bereiche entsprechen der maximal entnehmbaren Energie.

Die bisher maximal erreichte offene Klemmspannung für CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzellen unter AM1.5-Beleuchtung lag bei 946mV [You03] und wurde mit einer Zelle aus polykristallinem CuGaSe<sub>2</sub> erreicht. Der maximale Wirkungsgrad von 9,7% [Saa96] wurde dagegen mit einer aus einem Einkristall prozessierten Solarzelle erreicht. Der Wert für aufgedampfte Dünnschichtzellen lag mit 9,5% [You03] nur knapp darunter. Die Entwicklung ist also vom idealen Wert von 1,34V für die offene Klammspannung noch weit entfernt. Wesentlich höhere Wirkungsgrade werden mit Solarzellen aus Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> erreicht. Hier wurde bereits ein Wirkungsgrad von 19,5% [Con05] erreicht. Die Leerlaufspannungen dieser Zellen lagen zwischen 692 bis 698mV. Die Bandlücke betrug 1,14eV. Für diese Bandlücke ergibt sich die Leerlaufspannung einer idealen Zelle aus Formel 2.17 zu 832mV.

# 2.2 Chalkopyrite

Halbleiter mit Chalkopyrit-Struktur wurden erstmals 1975 als Material für Solarzellen vorgeschlagen [Wag75]. Obwohl das Wissen über dieses Materialsystem seither ständig erweitert werden konnte, ist das Verständnis der physikalischen Eigenschaften dieses Systems im Vergleich zum konkurrierenden Silizium doch noch sehr unzureichend. An dieser Stelle wird daher ein kurzer Überblick über die physikalischen Eigenschaften von CuGaSe<sub>2</sub> gegeben.

### 2.2.1 Kristallstruktur

Kupfer, Gallium und Selen kristallisieren in einem weiten Temperatur- und Kompositions-Bereich zu CuGaSe<sub>2</sub> in der so genannten Chalkopyritstruktur oder auch doppelten Zinkblendestruktur. Abbildung 2.6 zeigt einen pseudobinären Schnitt durch das Temperatur-Kompositions-Phasendiagramm für das Materialsystem aus den drei Elemente Kupfer, Gallium und Selen. Die Chalkopyritstruktur bildet sich in dem mit "Ch" gekennzeichneten Bereich. Der Temperaturbereich dieser Phase erstreckt sich bis 1050°C. Der Kompositionsbereich reicht von 25,0 bis ca. 27,8 Atomprozent Gallium.



**Abbildung 2.6:** Pseudobinärer Schnitt durch das Phasendiagramm für das Materialsystem Cu, Ga, Se nach [Mik81]. CuGaSe<sub>2</sub> in Chalkopyritstruktur bildet sich in dem mit Ch(ss) beschrifteten Bereich.

In Abbildung 2.7 ist die Einheitszelle der Struktur abgebildet. Die Einheitszelle ist aus zwei Zinkblende-Struktur-Einheitszellen zusammengesetzt, wobei die Plätze der Kationen immer abwechselnd mit dem Element der Gruppe III und dem Element der Gruppe I besetzt sind. Für CuGaSe<sub>2</sub> entspricht die lange Achse der Einheitszelle (*c*) mit 1,1022nm nicht ganz dem Doppelten der kurzen Kantenlänge

(a=b=0,5614nm) [Man77]. Es gilt daher: c/2a < 1. Ursächlich hierfür ist, dass die Anionen aufgrund der verschiedenen Bindungslängen zu den unterschiedlichen Kationen aus ihrer Mittelposition zu den Gruppe III-Elementen hin verschoben sind.



**Abbildung 2.7:** Einheitszelle der Chalkopyritstruktur. Für CuGaSe<sub>2</sub> ist die Höhe (c) der Einheitszelle etwas geringer als das Doppelte der gleichlangen kurzen Seiten (a) und (b) [Kar05].

Die Positionen der Atome in der Einheitszelle sind gegeben durch<sup>1</sup> (jeweils multipliziert mit dem Vektor (a,b,c)):

 $\begin{array}{l} 4 \times Gruppe \ I \ (Cu): \\ \left(0,0,0\right); \ \left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{4}\right); \ \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right); \ \left(0,\frac{1}{2},\frac{3}{4}\right) \end{array}$ 

 $\begin{array}{l} 4 \times Gruppe \mbox{ III (Ga, In):} \\ (0,0,\frac{1}{2}); \ (\frac{1}{2},0,\frac{3}{4}); \ (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0); \ (0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}) \end{array}$ 

$$\begin{array}{l} 8 \times \text{Gruppe VI (Se):} \\ \left(\frac{1}{4}, u, \frac{1}{8}\right); \ \left(u, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}\right); \ \left(\frac{3}{4}, 1-u, \frac{1}{8}\right); \ \left(1-u, \frac{1}{4}, \frac{7}{8}\right); \ \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}+u, \frac{5}{8}\right); \ \left(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}\right); \ \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-u, \frac{5}{8}\right); \ \left(\frac{1}{2}-u, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}\right) \end{array}$$

Der Parameter *u* beträgt für gleiche Bindungslängen  $u = \frac{1}{4}$ . Für unterschiedliche Bindungslängen ist er gegeben durch die Formel:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{Cu-Se}^2 - R_{Ga-Se}^2}{a^2}$$

 $R_{Cu-Se}$  und  $R_{Ga-Se}$  bezeichnen hierbei die Bindungslängen zwischen dem Anion Selen und den beiden Kationen Kupfer und Gallium. Mandel [Man77] gibt für CuGaSe<sub>2</sub> einen Wert von  $u = 0,259 \pm 0,004$  an.

### 2.2.2 Entartung des Valenzbandes

Halbleiter mit Zinkblendestruktur weisen eine zweifache Entartung des Valenzbandes am  $\Gamma$ -Punkt auf. Ein drittes als "Split-Off-Band" bezeichnetes Band wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung meistens von den beiden anderen energetisch getrennt. In CuGaSe<sub>2</sub> ist neben der Spin-Bahn-Wechselwirkung auch noch eine Aufspaltung der zweifachen Entartung durch das Kristallfeld gegeben. Die Aufspaltung hängt damit zusammen, dass die kristallografische *c*-Achse nicht die doppelte Länge der *a* bzw. *b*-Achse besitzt ( $c/2a \neq 1$ ).

Diese Situation ist in Abbildung 2.8 illustriert. Durch Elektroreflexion wurden die Werte für die Bandlücken für CuGaSe<sub>2</sub> bei Raumtemperatur zu  $E_{gA}$ :1,68eV,  $E_{gB}$ :1,75eV und  $E_{gC}$ :1,96eV bestimmt

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Die in [Man77] und auch in [Par73] angegebenen Positionen sind falsch.

[Sha75b]. Die Aufspaltung durch das Kristallfeld beträgt für CuGaSe<sub>2</sub> ca.  $\Delta_{KF}$ =100mV, die Spin-Bahn-Kopplung beträgt ca.  $\Delta_{SB} \approx 230$ mV. Schuler [Sch02a] beobachtete eine Verringerung der Bandlücken von PVD-gewachsenen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit vom Galliumehalt. Für ein Gallium zu Gallium+Kupfer-Verhältnis von 0,53 sinkt der Wert für  $E_{gA}$  auf 1,63eV. Der Wert für  $E_{gB}$  beträgt 1,68eV.



**Abbildung 2.8:** Aufhebung der dreifachen Entartung des Valenzbandes von CuGaSe<sub>2</sub> durch Spin-Bahn-Kopplung ( $\Delta_{SB}$ ) und Kristallfeldaufspaltung ( $\Delta_{KF}$ ). Es ergeben sich drei Bandlücken, die mit  $E_{gA}$ ,  $E_{gB}$  und  $E_{gC}$ bezeichnet werden.

### 2.2.3 Intrinsische Punktdefekte im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-System

Aus der Kristallstruktur von CuGaSe<sub>2</sub> ergeben sich zwölf offensichtliche Möglichkeiten für die Bildung einfacher Punktdefekte, drei mögliche Vakanzen ( $V_{Cu}$ ,  $V_{Ga}$ ,  $V_{Se}$ ), drei Möglichkeiten für Atome auf Zwischengitterplätzen ( $Cu_i$ ,  $Ga_i$ ,  $Se_i$ ) und sechs Fehlbesetzungen ( $Cu_{Ga}$ ,  $Cu_{Se}$ ,  $Ga_{Cu}$ ,  $Ga_{Se}$ ,  $Se_{Cu}$ ,  $Se_{Ga}$ ). Ihr elektrischer Charakter und ihre Bindungsenergien wurden von Neumann [Neu83] und Zunger [Zun97] theoretisch vorausberechnet. So wirken  $V_{Cu}$ ,  $V_{Ga}$ ,  $Se_i$ ,  $Cu_{Ga}$ ,  $Se_{Cu}$  und  $Se_{Ga}$  als Akzeptoren und  $Cu_i$ ,  $Ga_i$ ,  $Ga_{Cu}$ ,  $Cu_{Se}$  und  $Ga_{Se}$  als Donatoren. Die Selen-Vakanz  $V_{Se}$  nimmt als so genannter amphoterer Defekt eine Sonderstellung ein, da sie sowohl als Donator als auch als Akzeptor wirken kann. Auf sie wird im Abschnitt 2.2.6 noch einmal näher eingegangen.

Die Bildungsenthalpien der einzelnen Defekte hängen vom Ferminiveau des Halbleiters ab [Zha98]. Dadurch ergeben sich praktische Grenzen für die Dotierbarkeit von Chalkopyriten. Ab einer bestimmten Grenze wird die Dotierung des Materials durch neu entstehende Defekte kompensiert. Dies ist für die praktische Anwendung in Solarzellen ein durchaus positiv zu sehender Effekt, da er es ermöglicht, auch ohne exakte Kontrolle der Komposition Halbleiter mit einer geeigneten Dotierung herzustellen. Aus theoretischen Berechnungen von Zhao [Zha04] ergibt sich, dass eine n-Dotierung von CuGaSe<sub>2</sub> im thermischen Gleichgewicht instabil ist.

In kupferreich gewachsenem CuGaSe<sub>2</sub> werden mittels Photolumineszenz (PL) und Kathodolumineszenz (engl.: *cathodoluminescence, CL*) Donator-Akzeptor-Übergänge (engl.: *donor acceptor pair transition, DAP*) beobachtet (Abbildung 2.9), die mittels eines Modells aus 3 Akzeptoren und einem flachen Donator erklärt werden können [Bau01][Sie05]. Die Aktivierungsenergie des Donators beträgt dabei  $12(\pm 5)$ meV, die der Akzeptoren A<sub>1</sub>:60( $\pm 10$ )meV, A<sub>2</sub>:100( $\pm 10$ )meV und A<sub>3</sub>: 135( $\pm 10$ )meV. Der Akzeptor A<sub>3</sub> wurde zunächst fälschlicherweise als Phononenreplik des Übergangs zwischen dem Donator und dem 100meV-Akzeptor (DAP2) identifiziert [Bau01]. Neuere Messungen mittels ortsaufgelöster Kathodolumineszenz zeigen allerdings, dass die Lumineszenz (DAP3) räumlich getrennt von der Lumineszenz der DAP1 und DAP2-Übergänge ist [Sie05] (siehe Abbildung 2.10). Möglicherweise handelt es sich um den in Hall-Messungen beobachteten Akzeptor mit einer Aktivierungsenergie von 150( $\pm 10$ )meV [Sch04].



**Abbildung 2.9:** Kathodolumineszenz-Spektrum von kupferreich gewachsenem CuGaSe<sub>2</sub> (aus [Sie05]). Der mit Exziton betitelte Peak setzt sich zusammen aus Emissionen von freien und gebundenen Exzitonen.

Abbildung 2.10: Elektronenmikroskopische Aufnahme (a) und ortsaufgelöste und normalisierte Kathodolumineszenz-Messungen von kupferreich gewachsenen CuGaSe<sub>2</sub> (aus [Sie05]). Aufnahme (b) zeigt die räumliche Verteilung der exzitonischen Lumineszenz, Aufnahme (c) die der Lumineszenz des DAP1- und DAP2-Überganges, (d) die der Lumineszenz des DAP3-Überganges. Wie leicht zu erkennen ist, befinden sich die Stellen der Lumineszenz des DAP3-Übergangs an anderer Stelle als die Stellen der Lumineszenz des DAP2-Übergangs. Es handelt sich bei dem DAP3-Übergang daher nicht um eine Phononenreplik des DAP2-Übergangs.

Eine Zuordnung der an den drei DAP-Übergängen beteiligten Defekten zu bestimmten Kristalldefekten ist bisher noch nicht gelungen. Empirisch lässt sich feststellen, dass kupferreich gewachsenes CuGaSe<sub>2</sub> eine höhere Netto-*p*-Dotierung besitzt als Cu-armes. In Cu-arm gewachsenem CuGaSe<sub>2</sub> sind die Maxima in den Photolumineszenzspektren durch Potenzialfluktuationen aufgeweitet und daher nicht einzelnen Defekten zuzuordnen. Abbildung 2.11 zeigt die Position der Defekte nach dem Defektmodell von Bauknecht, erweitert um den Akzeptor A3 mit der Aktivierungsenergie von 150meV.

### 2.2.4 Defektkomplexe und Defektphasen

Neben den Punktdefekten wurde von Zhang [Zha97] eine äußerst geringe Bildungsenthalpie für den Defektkomplex  $2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{+2}$  im verwandten Material CuInSe<sub>2</sub> theoretisch berechnet. Diese verringert sich noch weiter, wenn mehrere solcher Defektkomplexe sich in Reihen anordnen. Der Defektkomplex verhält sich elektrisch inert und erhöht nicht die Rekombination innerhalb der Solarzelle. Durch Reihen





solcher Defektkomplexe lässt sich die Existenz von anderen beobachteten Phasen wie CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> oder CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> erklären. Diese Phasen werden oft in oberflächennahen Regionen von Chalkopyritschichten beobachtet. Auf sie wird im Abschnitt 2.3.2 näher eingegangen. Möglicherweise erklärt die Bildung dieser Defektkomplexe die außerordentliche Stabilität von CuInSe<sub>2</sub> gegenüber Abweichungen von der Stöichiometrie. Es wird davon ausgegangen, dass die Situation in CuGaSe<sub>2</sub> dieselbe ist.

### 2.2.5 Potenzialfluktuationen

Photolumineszensmessungen an hoch kompensiertes CuGaSe<sub>2</sub> weisen auf die Existenz von so genannten Potenzialfluktuationen hin [Kru99][Bau99]. Hierbei wird eine scheinbare Verringerung der Bandlücke durch räumlich zufällig verteilte Ladungen hervorgerufen. Es handelt sich hierbei nicht um zeitliche, sondern um räumliche Schwankungen der energetischen Lage der Bänder. Eine Beschreibung des Phänomens findet sich in dem Buch von Shklovskij und Efros [Shk84]. Dieser Effekt spielt besonders für hochkompensierte Halbleiter eine Rolle. In Halbleitern mit einer hohen Dichte an freien Ladungsträgern können die Schwankungen dagegen teilweise durch die freien Ladungsträger wieder ausgeglichen werden.

Der Effekt erklärt beispielsweise die Erhöhung der Breite und die Verringerung der Energie der Photolumineszenzmaxima bei galliumreichem CuGaSe<sub>2</sub> [Bau01] oder auch die Intensitätsabhängigkeit der Maxima bei Kathodolumineszenzmessungen [Rom03b]. Zur Veranschaulichung dient Abbildung 2.12.



Abbildung 2.12: Energetische Lage des Leitungs- und Valenzbands in einem Halbleiter mit und einem ohne Potenzialfluktuationen, abgetragen über einer beliebigen Raumkoordinate.

### 2.2.6 Metastabilität der Leitfähigkeit

Im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-System werden reversible Photoleitfähigkeitseffekte beobachtet, die im Dunkeln über ungewöhnlich lange Zeiträume bestehen bleiben (Abbildung 2.13). Die zeitliche Relaxation der Leitfähigkeit folgt keinem einfachen Potenzgesetz. Oft wird eine empirische Beschreibung durch gestreckte Exponentialfunktionen (engl.: *stretched exponentials*) verwendet [Sch01].



Abbildung 2.13: Abklingen der Leitfähigkeit von CuGaSe<sub>2</sub> nach Beleuchtung (aus [Sch02a]). Die galliumreich gewachsene Schicht zeigt persistente Photoleitfähigkeit (gestrichelte Kurve). Die Photoleitfähigkeit der Schicht mit stöchiometrischer Zusammensetzung klingt dagegen wesentlich schneller ab.

Ein neuerer Ansatz zur Erklärung von persistenter Photoleitfähigkeit ergibt sich aus theoretischen ab-initio-Berechnungen der Selen-Fehlstelle für CuGaSe<sub>2</sub> durch Lany [Lan04]: Selen-Fehlstellen sind demnach im thermischen Gleichgewicht zweifach positiv geladen  $(V_{Se}^{2+})$ . Durch Einfangen eines freien Elektrons (das durch optische Anregung entstanden ist), wird die Fehlstelle zu einem akzeptorartigen Defekt, dessen Energiezustand unterhalb des Valenzbandmaximums liegt  $(V_{Se}^{+})$ . Dieser Zustand wird sofort von einem Elektron aus dem Valenzband besetzt. Die Selen-Fehlstelle ist daraufhin elektrisch neutral und zwei neu entstandene Löcher tragen die postive Ladung (Abbildung 2.14). Das nächsthöhere Orbital des Defekts, in der Abbildung als *b* bezeichnet, wird aus dem Leitungsband in die Bandlücke verschoben und befindet sich ca. 0,1eV unter dem Leitungsbandminimum. Dieses Niveau wirkt als zusätzlicher tiefer Akzeptor. Um wieder in den zweifach positiv geladenen Ausgangszustand zu kommen, müssen zwei Löcher gleichzeitig an die Selen-Fehlstelle koppeln. Die Auftrittswahrscheinlichkeit für diesen Prozess ist möglicherweise so gering, dass hierdurch die ungewöhnlich langen Relaxationszeiten der persistenten Photoleitfähigkeit im Bereich von Tagen zu erklären sind.

## 2.3 Chalkopyrit-Dünnschicht Solarzellen

An dieser Stelle sollen kurz der Aufbau und die wichtigsten an Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>- und CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen beobachteten Effekte vorgestellt werden. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen weisen einen höheren Wirkungsgrad als Zellen aus CuGaSe<sub>2</sub> auf und sind besser erforscht. Für die Erforschung der elektrischen Transporteigenschaften von Chalcopyriten ist es aber sinnvoll, zunächst das einfachere System CuGaSe<sub>2</sub> zu verwenden.



Abbildung 2.14: Änderung der Energieniveaus der Selen-Fehlstelle durch Einfangen freier Elektronen nach [Lan05]. Die unteren Bilder zeigen die Bindung der Gallium- und Kupferatome.

### 2.3.1 Aufbau von Dünnschichtsolarzellen auf Chalkopyritbasis

Der typische Aufbau einer Chalkopyrit-Solarzelle ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Als Substrat wird üblicherweise natriumhaltiges Glas (engl.: *Soda-Lime-Glass, SLG*) verwendet. Als Rückkontakt dient



**Abbildung 2.15:** Typischer Aufbau einer Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzelle.

mittels eines Sputter-Prozesses aufgetragenes Molybdän (Dicke ca. 1 $\mu$ m). Hierauf wird die ca. 1,5 $\mu$ m dicke Absorberschicht aus Chalkopyrit aufgebracht. Da die Austrittsarbeit von Molybdän mit ca. 4,5eV kleiner ist als die Summe der halben Bandlücke von CuGaSe<sub>2</sub> und seiner Elektronenaffinität, müsste sich eigentlich ein Sperr-Kontakt ausbilden. Messungen zeigen jedoch ein ohmsches Verhalten. Möglicherweise spielt hier eine dünne Schicht MoSe<sub>2</sub>, die sich an der Grenzfläche bildet, eine Rolle [Nis98]. Die Absorberschicht selbst kann mittels verschiedenster Depositionsmechanismen aufgetragen werden. Beispiele sind die chemische Gasphasenabscheidung (engl.: *chemical vapour deposition, CVD*), geschlossene chemische Gasphasenabscheidung (engl.: *close spaced chemical vapour transport, CCSVT*) [Rus04], physikalische Verdampfung (engl.: *physical vapour deposition, PVD*)

[Mah00][Con94], metallorganischer Gasphasendeposition (engl.: *metal organic chemical vapour deposition, MOCVD*) [Bau98], Elektrodeposition [Fri99] oder auch Sputtern der Metalle und nachfolgende Reaktion in Selenatmosphäre (engl.: *rapid thermal processing, RTP*)[Pro01]. Der PVD-Prozess ist im Kapitel 4.2 genauer beschrieben.

Es folgt normalerweise eine dünne Schicht *n*-leitendes CdS (ca. 50nm), die als Pufferschicht bezeichnet wird. Sie wird mittels chemischer Badabscheidung (chemical bath deposition, CBD) aufgetragen [Rus03].

Den Abschluss bildet die Fensterschicht aus Zinkoxid (ZnO). Diese ist hoch leitfähig und mit einer Bandlücke von  $E_g = 3,2$ eV für sichtbares Licht transparent. Die Fensterschicht besteht aus zwei Teilen zunächst ca. 100nm undotiertes ZnO (i-ZnO) mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> und dann ca. 400nm n-dotiertes ZnO mit Ladungsträgerkonzentration um die  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> und einer Leitfähigkeit von  $\sigma = 300\Omega^{-1}$  cm<sup>-1</sup> [Lin05].

Der Strom wird dann über Kontaktfinger aus Aluminium (Schichtdicke ca.  $1\mu$ m) abgeleitet. Unter den Kontaktfingern befindet sich eine ca. 5-10nm dicke Nickelschicht, die verhindert, dass das Aluminium an der Grenzfläche zum ZnO oxidiert.



Abbildung 2.16: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle. Andeutungsweise lässt sich die zwischen Absorber und ZnO liegende Pufferschicht aus CdS erkennen (Quelle: Angström Solar Center, Uppsala).

Das Banddiagramm, das sich aus dieser Schichtenfolge ergibt, wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem Programm AFORS-HET [Fro03] berechnet und ist in Abbildung 2.17 dargestellt. In Solarzellen mit CuGaSe<sub>2</sub>-Absorbern bleiben die offenen Klemmspannungen und die Wirkungsgrade hinter den Erwartungen zurück. In Abbildung 2.18 lässt sich erkennen, dass die offene Klemmspannung sich nicht im gleichen Maße erhöht wie die Bandlücke.

### 2.3.2 Oberflächenphasen

Ein anderes Phänomen in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Zellen ist die Ausbildung einer defektreichen Oberflächenphase (engl.: *Ordered Vacancy Compound, OVC* oder *Ordered Defect Compound, ODC*). Hierbei ordnen sich Defektkomplexe an der Oberfläche zu neuen Kristallphasen an [Zha97]. An der Grenzfläche von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorbern zur CdS-Pufferschicht sind solche Phasen aus geordneten Defekten beobachtet worden [Rom03a]. Sie wirken sich positiv auf die Eigenschaften der Solarzellen aus [Roc03], da die Bandlücke aufgeweitet wird und so Rekombinationen an der Grenzfläche verhindert werden. Für CuGaSe<sub>2</sub> wurde eine Diffusion von Cu während der Abscheidung der CdS-Schicht in das Volumen in situ mittels Photoemissions-Spektroskopie (XPS) beobachtet [Kle00]. Hieraus wird geschlossen, dass



**Abbildung 2.18:** Die offene Klemmspannung von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Zellen bleibt hinter der Erhöhung der Bandlücke zurück. Die U<sub>OC</sub>-Werte stammen aus [Her97],[You03] und [Con05]. Die gestrichelte Linie zeigt den erwarteten Verlauf der Leerlaufspannung.

sich auch an CuGaSe<sub>2</sub>-Oberflächen OVC-Phasen bilden und damit einhergehend sich die Oberflächenbandlücke aufweitet.

### 2.3.3 Kupferselenide

Bei kupferreich gewachsenen Absorbern befinden sich nach dem Wachstum  $CuSe_{2-x}$ -Phasen auf der Oberfläche. Diese haben einen nahezu metallischen Charakter und wirken sich extrem negativ auf den Wirkungsgrad der Solarzelle aus, da sie die Zellen praktisch kurzschließen. Für Absorber mit Kupfer-Überschuss werden diese daher normalerweise mittels eines Kaliumcyanid-Ätzbades entfernt. Absorberschichten, die in unter Kupfer-Überschuss gewachsen sind, besitzen in der Regel größere Korngrößen und weniger Defekte als unter galliumreichen Bedingungen gewachsene. Trotzdem weisen die effizientesten Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen eine galliumreiche Komposition auf. Mittels eines dreistufigen PVD-Prozesses lassen sich die Vorteile einer großen Korngröße mit denen einer galliumreichen Komposition verbinden [Con94].

### 2.3.4 Einfluss von Natrium

Eine entscheidende Verbesserung der Wirkungsgrade von Chalkopyrit-Solarzellen wurde durch den Einsatz von Natrium-haltigen Substraten erreicht [Hed93]. Das Natrium diffundiert während des Wachstums des Absorbers durch den Molybdän-Rückkontakt hindurch. Es verbessert das Wachstum der Kristallite und erhöht die p-Dotierung [Bra00]. Die offene Klemmspannung von CuGaSe<sub>2</sub>-Zellen, die für Zellen ohne Natrium auf 700mV begrenzt ist [Jas00], erhöht sich auf bis zu 910mV [You03]. Es wird angenommen, dass Natrium während des Wachstums zusammen mit dem Selen eine Schicht von Natriumpolyseleniden (Na<sub>2</sub>Se<sub>x</sub>) an der Oberfläche bildet [Bra00]. Diese Schicht dient während des Kristallwachstums als Reservoir für Selen und ermöglicht so ein defektfreieres Wachstum. Nach dem Wachstum befindet sich eine erhöhte Konzentration von Natrium an der Oberfläche der Schicht [Nil99]. Auch eine Passivierung der Korngrenzen wird als Grund für die Verbesserung der Solarzellen angegeben [Per03].

### 2.3.5 CdS-Pufferschicht

Zwischen *n*-dotierter Fensterschicht und dem zum größten Teil *p*-dotierten Absorber befindet sich üblicherweise eine ca. 50nm dicke Pufferschicht aus *n*-dotiertem CdS. Sie wird in der Regel mittels chemischer Badabscheidung (engl.: *chemical bath deposition, CBD*) auf den Absorber aufgebracht.

Das Aufbringen einer CdS-Pufferschicht verbessert den Wirkungsgrad von Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen. Offenbar entstehen an der CdS-Pufferschicht positive Grenzflächenladungen, durch die der Übergang von *n*- zu *p*-Leitung in das Volumen des Absorbers verlagert wird. Computersimulationen zeigen, dass durch hierdurch der negative Einfluss von Grenzflächenrekombinationen auf die Solarzellenparameter verhindert werden kann [Kle01].

Da Cadmium ein giftiges Schwermetall ist, das sich in der Leber und den Nieren akkumuliert, besteht großes Interesse, diesen Stoff in der industriellen Produktion von Solarzellen zu ersetzen. Die Entwicklung alternativer, Cd-freier Materialien für die Pufferschicht ist inzwischen schon sehr weit fortgeschritten [Sie04]. Für CuGaSe<sub>2</sub> wurde mit ZnMgO ein Wirkungsgrad von 4,2% erreicht, während die Referenz mit CdS-Puffer einen Wirkungsgrad von 5,0% erreichte [Sie06a].

## 2.4 Korngrenzen in Chalkopyritschichten

Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen sind in der Regel polykristallin, d.h. die Absorberschicht besteht aus Kristalliten mit unterschiedlicher Ausrichtung der Kristallebenen. Die Grenzen zwischen den Kristalliten werden als Korngrenzen bezeichnet. Während Korngrenzen den Wirkungsgrad von Silizium-Solarzellen erheblich beeinträchtigen [Lea82], scheinen sie bei Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen einen weitaus geringeren Einfluss zu haben. Es werden höhere Wirkungsgrade mit polykristallinen CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen(15.4% [Hed93]) erzielt als mit einkristallinen (12% [Sha75a]). Für reines CuGaSe<sub>2</sub> unterscheiden sich die Wirkungsgrade allerdings nicht besonders (9.5% für polykristalline Zellen [You03] im Gegensatz zu 9.7% für einkristalline [Saa96]). Die Wirkungsweise von Korngrenzen in Chalkopyriten ist möglicherweise auch für die Anwendung in anderen Materialsystemen interessant. Das wissenschaftliche Interesse am Einfluss der Korngrenzen auf die elektrischen Eigenschaften der Zellen hat in den letzten Jahren daher stetig zugenommen.

#### 2.4.1 Experimentelle Befunde an Korngrenzen

Es gibt eine Reihe verschiedener experimenteller Anstrengungen, die Auswirkungen von Korngrenzen auf den elektrischen Transport zu untersuchen. Hall-Messungen im Dunkeln lassen auf ein blockierendes Verhalten in CuGaSe<sub>2</sub> für Löcher [Sch02b] schließen. Romero findet mittels elektronenstrahlunterstützter Raster-Tunnelstrom-Mikroskopie eine Barriere für Leitungselektronen in CuGaSe<sub>2</sub> und keine Barriere für Elektronen in CuInSe<sub>2</sub>[Rom05]. In Proben, die zwischen diesen beiden Extremen liegen, sind seine Ergebnisse uneinheitlich, was auf die Existenz verschieden gearteter Korngrenzen hindeutet. Messungen mittels Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie (engl.: *Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM*) zeigen eine Absenkung der Austrittsarbeit an den Korngrenzen. Diese wurde durch das Vorhandensein von Grenzflächenladungen an den Korngrenzen erklärt [Sad03][Jia04]. Bei der Beobachtung der Ober-flächenphotospannung (engl.: *surface photo-voltage, SPV*) an vom Molybdän-Rückkontakt abgelösten CuGaSe<sub>2</sub>-Absorberschichten zeigen verschiedene Korngrenzen die Oberflächenphotospannung mit der des Absorbers übereinstimmt, zeigt ein anderer Typ (B) eine gegenüber dem Absorber deutlich erhöhte Oberflächenphotospannung (siehe Abbildung 2.19).



Abbildung 2.19: Oberflächenphotospannung (Surface-Photo-Voltage, SPV) von verschiedenen Typen von Korngrenzen, gemessen mittels Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie, aus [FM05]. Während die Oberflächenphotospannung bei Korngrenzen vom Typ A sich nicht von der des Absorbers unterscheidet (ca. 70meV), ist sie bei Korngrenzen vom Typ B deutlich höher (ca. 80meV).

### 2.4.2 Theoretische Modelle von Korngrenzen

Auf der theoretischen Seite wurden die ersten Versuche, den elektrischen Transport in polykristallinen Materialien mathematisch zu beschreiben, 1950 von Volger [Vol50] unternommen. Sein Modell wurde von Bube [Bub68] und Blount [Blo70] weiterentwickelt und auf Photo-Hall Messungen angewendet. Allerdings wurden hierbei unzulässige Näherungen verwendet, wie Lipski et al [Lip71] und Heles-kivi und Salo [Hel72] in ihren Arbeiten feststellten. Für Flächenladungen an Korngrenzen hat Seto [Set75] ein Modell entwickelt und auch experimentell an polykristallinem Silizium überprüft. Einen guten Überblick über die Thematik gibt [Ort80]. Alle genannten Modelle gehen von einer hochgradig geordneten, strukturierten Geometrie des Materials aus. Da verschiedene Modelle mittels unterschied-licher Geometrien alle zu sehr ähnlichen Ergebnissen kommen, kann davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse auch das reale Material gut beschreiben.

Es existieren konkurrierende Modelle für die Funktion von Korngrenzen in Chalkopyriten, von denen die zwei wichtigsten hier kurz vorgestellt werden sollen.

#### 2.4.3 Stationäre Ladungen an den Korngrenzen

Das erste Modell geht auf ein Modell von Seto [Set75] für polykristallines Silizium zurück. Korngrenzen stellen eine Störung des Kristallgitters dar, und es sind zusätzliche Defektzustände innerhalb der Bandlücke zu erwarten, die durch Ladungen besetzt werden. Ist die Debye-Länge der Ladungsträger klein gegenüber der Hälfte des durchschnittlichen Korndurchmessers *l*, bilden sich Raumladungszonen an den Korngrenzen aus. Für einen p-Halbleiter bedeutet dies, dass das Valenzband an den Korngrenzen abgesenkt wird und sich eine Barriere für Löcher bildet. Abbildung 2.20 verdeutlicht die Situation.



Abbildung 2.20: Halbleiter mit geladenen Korngrenzen nach dem Modell von Seto [Set75].

Sind zusätzliche Leitungselektronen vorhanden, beispielsweise durch Beleuchtung, werden diese von den Korngrenzen angezogen und kompensieren die dort vorhandene Ladung. Die Barriere für die Löcher verschwindet. Gleichzeitig wirkt die Korngrenze als Zentrum für Rekombination. Je nach Dichte der Grenzflächenzustände  $(n_t)$  können im Seto-Modell zwei Fälle auftreten (siehe Abildung 2.21):

- a) Die Raumladungszone umfasst nicht das gesamte Korn ( $n_t < Nl$ ). Die Ladungsträgerdichte im Inneren des Korns entspricht der Nettodotierung des Volumenmaterials.
- b) Das gesamte Korn ist verarmt ( $n_t \approx Nl$ ). Das Material weist eine sehr geringe Leitfähigkeit auf.

In beiden Fällen wird eine thermische Aktivierung der Mobilität erwartet (siehe Abschnitt 3.2.4).



Abbildung 2.21: Mögliche Bandverläufe zwischen zwei geladenen Korngrenzen (Debye-Länge  $L_D < l/2$ ). Die Barrierenhöhe der Korngrenzen ( $\Phi_b$ ) ist eingezeichnet. w bezeichnet die Breite der Verarmungszone an der Korngrenze.

In den Experimenten von Seto wurde polykristallines Silizium mittels unterschiedlicher Implantationsdosen dotiert. Es zeigte sich, dass für die Mobilität ein Minimum beim Übergang von Fall a) zu Fall b) existiert. Dies deckt sich mit den theoretischen Vorhersagen, da gerade an diesem Punkt die Höhe der Korngrenzenbarriere ihr Maximum erreicht und die Mobilität durch thermionische Emission über die Korngrenzen hinweg bestimmt ist (im Gegensatz zu Tunneln durch die Barriere).

### 2.4.4 Bandlückenaufweitung an den Korngrenzen

Das zweite Modell geht davon aus, dass eine Änderung der Bandstruktur an den Korngrenzen existiert. Dieses Modell basiert auf theoretischen Berechnungen von Persson und Zunger [Per03][Per05]. Es wird davon ausgegangen, dass eine (112)-Orientierung der Körner vorliegt. Für CuInSe<sub>2</sub> ergibt sich eine Absenkung des Valenzbandes und fast keine Änderung der Lage des Leitungsbandes an den (metallterminierten) Korngrenzen (siehe Abbildung 2.22, linke Seite oben). Durch die Absenkung des Valenzbandes entsteht eine Barriere für die Löcher ohne die Annahme von positiven Ladungen an den Grenzflächen. Die Rekombination an der Korngrenze wird vermindert. In CuGaSe<sub>2</sub> werden dagegen an den metallterminierten Korngrenzen beide Bänder abgesenkt. Bei *p*-leitendem CuGaSe<sub>2</sub>, wie es in Solarzellenabsorbern verwendet wird, sollten daher die Dichten von Leitungselektronen und Löchern an den Korngrenzen vergleichbar werden (das Ferminiveau sich näher an der Mitte der Bandlücke befinden). Damit fungiert diese Art von Korngrenze in CuGaSe<sub>2</sub> als Rekombinationszentrum. Erklärt wird



Abbildung 2.22: Theoretisch berechnete Bandversätze an den Korngrenzen für (112)-orientiertes CuInSe<sub>2</sub> und CuGaSe<sub>2</sub>. Es gibt zwei verschiedene Korngrenzenarten, da die Flächen Metall oder Selen-terminiert sein können.

die Valenzbandabsenkung mit der Ähnlichkeit der Korngrenzen zu freien Oberflächen. Hier zeigen Chalkopyrite die ungewöhnliche Tendenz zur Ausbildung von polaren Oberflächen, d.h. die Oberfläche besteht hauptsächlich aus Kupfer- und Indium- bzw. Gallium-Atomen [Jaf01]. Die Ladung wird durch Cu-Fehlstellen an der Oberfläche wieder kompensiert. Korngrenzen können als aufeinanderliegende Oberflächen betrachtet werden. Durch die Cu-Fehlstellen verschwindet die Amplitude der Wellenfunktionen der Kupfer *d*-Orbitale. Dadurch verringert sich die Abstoßung der Selen *p*-Orbitale und das aus ihnen aufgebaute oberen Valenzband wird an der Korngrenze in der Energie abgesenkt [Per03].