

Poster V

Spezielle Analytik

DAISY-SOL

DArmstädter Integriertes SYstem für SOLarzellenforschung

J. Fritsche
D. Kraft
B. Späth
A. Thißen
A. Klein
W. Jaegermann
Technische Universität
Darmstadt
jfritsch@
surface.tu-darmstadt.de

Die CdTe-Dünnschichtsolarzelle ist ein vielversprechender Kandidat für die Realisierung hoher Energiewirkungsgrade mit sehr günstigen Produktionsprozessen. Die Massenproduktion von CdTe-Dünnschichtmodulen (120 cm x 60 cm) wird von der Firma ANTEC Solar AG erfolgreich produziert. Die durchschnittlichen Modulwirkungsgrade liegen dabei bisher bei etwa 7%. Der Zellenaufbau für die Modulproduktion basiert bisher auf empirischen Entwicklungsschritten. Dennoch liegen die höchsten im Labor erreichten Wirkungsgrade von CdTe-Solarzellen zur Zeit bei 16.5%.

Die elektronischen und chemischen Eigenschaften der Oberflächen und Grenzflächen in CdTe-Dünnschichtsolarzellen werden von uns untersucht. Die größten Hindernisse, hohe Energiewirkungsgrade bei niedrigen Produktionskosten erreichen zu können, liegen bei diesem Materialsystem in den Grenzflächeneigenschaften wie den Barrierenhöhen für den Ladungstransport, Grenzflächenrekombinationen und Keimbildung beim Schichtwachstum. Ein generelles Verständnis dieser Eigenschaften würde entscheidend zur Herstellung verbesserter Front- und Rückkontakte und der Verringerung der CdS- und CdTe-Schichtdicken beitragen. Zur Untersuchung der Prozessschritte unter kontrollierten Bedingungen wurde DAISY-SOL aufgebaut. DAISY-SOL erlaubt die vollständige UHV-Produktion von CdTe-Dünnschichtsolarzellen in Verbindung mit einer in-situ-Analyse zur Untersuchung der Modifikationen in den elektronischen und chemischen Eigenschaften der Oberflächen und Grenzflächen.

CdTe-Dünnschichtsolarzellen:

Das bisherige Leistungspotenzial der CdTe-Dünnschicht-solarzelle wurde weitestgehend durch die empirische Entwicklung und Optimierung der zur Herstellung notwendigen Verfahren und Prozesse erreicht. Auf dem bisher erreichten Wissensstand wurde die industrielle Fertigung von CdTe-Solarzellenmodulen in Deutschland durch die Firma ANTEC Solar AG begonnen [1,2]. In *Abb. 1* ist der Querschnitt durch eine Solarzelle dargestellt, wie sie zur Zeit von ANTEC produziert wird.

Der Aufbau der Solarzelle erfolgt dabei in der sogenannten Superstrat-Konfiguration, der Aufbau der Solarzelle beginnt mit dem Front-Kontakt und der Lichteinfall erfolgt von der Seite des Glassubstrates aus. Die schematische Darstellung in *Abb. 1* zeigt, in welcher Reihenfolge die verschiedenen Materialien bei der Herstellung der Solarzelle abgeschieden werden. Durch eine empirische Vorgehensweise kann das Leistungsvermögen der CdTe-Dünnschicht-solarzellen nur noch im Detail optimiert werden.

Eine entscheidende Steigerung des Wirkungsgrades ist nur durch ein ausreichendes Verständnis der verwendeten Prozesse und Verfahrensschritte möglich. Darüber hinaus sind einfachere und robustere und damit preiswertere Prozessschritte zu entwickeln. Dadurch ergibt sich ein umfangreiches Feld für Forschungs- und Entwicklungsbemühungen zum vollständigen Verständnis der Funktionsweise und des Herstellungsprozesses der CdTe-Dünnschichtsolarzelle. Die Ziele dieser Bemühungen liegen im Besonderen in den folgenden Bereichen:

- Verbesserung der Eigenschaften der TCO-Fensterschicht für einen idealen elektrischen Kontakt zu dem folgenden Halbleiter und für die Ermöglichung optimaler Wachstumsbedingungen
- Verringerung der CdS-Schichtdicke
- Verringerung der CdTe-Schichtdicke
- Allgemeines Verständnis der Dotierungsmechanismen von CdTe-Schichten
- Vermeidung des nasschemischen Ätzschrittes, der vor der Abscheidung des Rückkontaktes durchgeführt werden muss
- Entwicklung alternativer Rückkontakte mit verbesserten Kontakteigenschaften
- Grundsätzliches Verständnis der elektronischen Eigenschaften an allen auftretenden Ober- und Grenzflächen
- Klärung des Bandverlaufs im gesamten Bereich der Solarzelle

Unter diesen Gesichtspunkten wurde im Fachgebiet Oberflächenforschung des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften an der Technischen Universität Darmstadt in Zusammenarbeit mit der Firma ANTEC Technologie GmbH und durch Finanzierung des Bundesministeriums für Wirtschaft (BMWi) im Rahmen des Projektes „Grenzflächen und Inhomogenitäten polykristalliner CdTe-Dünnschichtsolarzellen: Charakterisierung und zielgerechte Modifizierung“ versucht, die grundlegenden Grenzflächeneigenschaften von CdTe-Dünnschichtsolarzellen aufzuklären [3-16].

Die Ergebnisse können zu einem Bandenergiediagramm der gesamten CdTe-Dünnschichtsolarzelle zusammengefasst werden. Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften erfolgte an einzelnen Schichten der jeweiligen Herstellungsschritte von Solarzellen und durch detaillierte

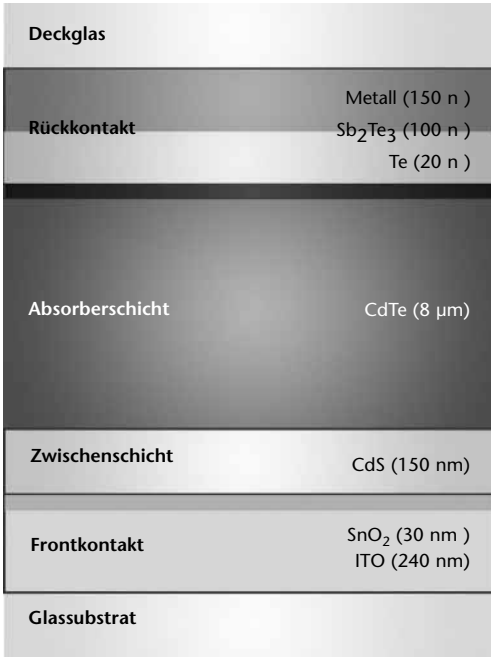


Abb. 1a

Abbildung 1a, 1b:
Querschnitt einer polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzelle in der Superstrat-Konfiguration: (1a) Schematische Darstellung der Teilschichten; (1b) Raster-elektronenmikroskopische Aufnahme einer CdTe-Dünnschichtsolarzelle der Firma ANTEC (ohne Rückkontakt)

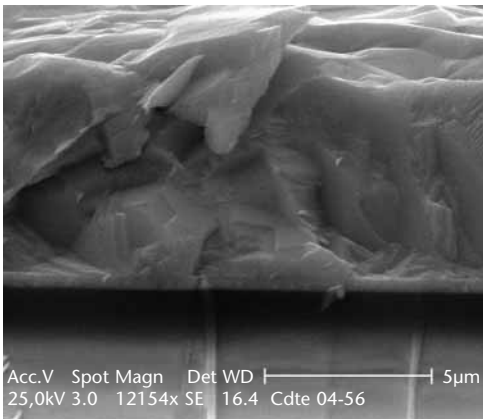
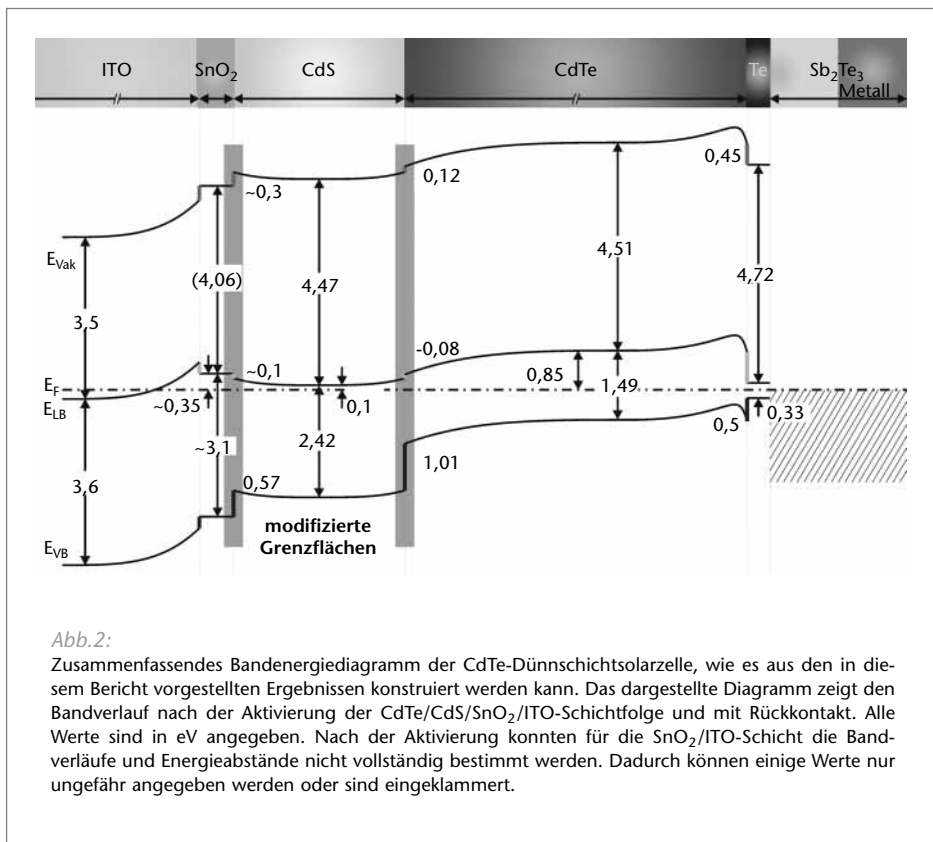


Abb. 1b

Untersuchungen der Bandanpassung an den auftretenden Grenzflächen. Die Analysen schlossen auch den Einfluss der Aktivierung auf die jeweiligen Ober- und Grenzflächeneigenschaften ein. Die Resultate aus diesen Untersuchungen werden in dem in *Abb. 2* gezeigten Bandverlauf dargestellt. Für die SnO₂/ITO-Schicht konnten die Bandverläufe und Energieabstände, vor allem nach der Aktivierung, aus den Ergebnissen dieser Arbeit nicht eindeutig bestimmt werden. Hier sind weitere Experimente erforderlich.

Abbildung 2:



Die wichtigsten Konsequenzen der bisher erhaltenen Ergebnisse für die CdTe-Dünnschichtsolarzelle sind:

- **1.** Der metallische Rückkontakt stellt eine maßgebliche Begrenzung dar, die auch bereits aus den elektrischen Eigenschaften wie den Strom-Spannungs-Kennlinien ("Roll-over"-Phänomen) ersichtlich ist. Grund ist in erster Linie, dass die durch die entstehenden Kontaktmaterialien wie Te, Sb_2Te_3 und Mo (oder Ni/V) keine ohmschen Kontakte erreicht werden. Weder die abrupten Grenzflächen nach initieller Präparation ergeben barrierefreie Rückkontakte, noch gibt es Hinweise darauf, dass die komplexen Reaktionen an der Phasengrenze, die durch die gewählten Prozessschritte induziert werden, hier maßgebliche Verbesserungen ergeben.

Die besten Ergebnisse werden mit Cu-haltigen Rückkontakten durch Ausbildung eines Tunnelkontaktes durch eindiffundierendes Kupfer erreicht. Diese Rückkontakte sind wohl nicht hinreichend stabil. Eine vielversprechende Alternative bietet die Herstellung von mit N hoch p-dotiertem ZnTe. Hier zeigen erste Ergebnisse in Übereinstimmung mit der Literatur eine gute Bandanpassung, jedoch sind die erreichten Dotierungskonzentrationen noch zu klein.

- **2.** Eine weitere starke Begrenzung in den Wirkungsgraden wird durch die bisher notwendige Bauelementstruktur hervorgerufen. Die Schichtdicke des CdTe ist mit $8\ \mu\text{m}$ in Anbetracht des großen Absorptionskoeffizienten und der niedrigen Dotierung viel zu groß und führt zu elektrischen Verlusten aufgrund zu großer Serienwiderstände. Andererseits führt die fehlende eindeutige Textur in den Schichten zu "pin-holes" und in Verbindung mit dem nasschemischen Ätzprozess zu

Te-Anreicherungen an den Korngrenzen. Diese ergeben zu kleine Parallelwiderstände: D. h. die Ladungsträger gehen z. T. durch Kurzschlüsse verloren.

Hier sind nur durch gezielt vorgenommene Kontrollen der initiellen Nukleation grundlegende Änderungen zu erwarten, für die es bisher für CdTe keine Erkenntnisse gibt. Andererseits würde die Vermeidung des Ätzprozesses und die Einführung von ultradünnen Passivschichten hier auch bereits starke Verbesserungen erwarten lassen. Eine weitere grundsätzliche Alternative stellen veränderte Bauelementstrukturen dar, wie insbesondere eine Substratzelle mit einem metallischen Träger und Substrat.

- **3.** Die besondere Bedeutung der CdS-Schicht wird aufgrund der hier erhaltenen Ergebnisse in der Interdiffusion in die CdTe- aber auch in die Front-SnO₂-Kontaktschicht gesehen. Nur durch diese Interdiffusion können die Auswirkungen der Gitterfehlpassung in der Erzeugung von Grenzflächenzuständen gemildert werden. Aus diesem Grund kann in der vorgegebenen Struktur auf CdS bisher nicht verzichtet werden, obwohl damit ein Teil des solaren Spektrums durch die Absorption im CdS nicht für die photovoltaische Energieumwandlung zur Verfügung steht. Inwieweit hier auch andere Materialien mit größerer Bandlücke für Interdiffusionskontakte geeignet sind, muss noch geprüft werden. Andererseits wäre hier wieder die grundlegende Modifikation der Bauelementstruktur zu prüfen.

In Anbetracht der grundlegenden Probleme sind in der vorliegenden Basistechnologie sowohl zielgerichtet Alternativmaterialien bzw. Prozessschritte für die Weiterentwicklung der CdTe-Zellen zu prüfen. Andererseits

sind grundlegende Überlegungen zu der Entwicklung idealer Bauelementstrukturen anzustellen, wobei sich hier eine p-i-n-Struktur mit CdTe als intrinsischer Absorber mit p- und n-dotierten Fenstermaterialien anbietet.

DAISY-SOL: Integrierte Präparation und Analyse

Die Verwendung einer direkten Kopplung von Präparation und Charakterisierung ohne den störenden Einfluss ungewollter Kontaminationen oder Veränderungen ist ein Schlüssel für die erfolgreiche Erforschung und zielgerichtete Weiterentwicklung von Dünnschichtsolarzellen. DAISY-SOL realisiert diesen Ansatz für die CdTe-Dünnschichtsolarzelle (*Abb. 3*). Das Ziel ist dabei die UHV-Produktion von CdTe-Dünnschichtsolarzellen in Verbindung mit einer vollständigen in-situ-Analyse zur Weiterentwicklung des Herstellungsverfahrens, des Zellenaufbaus und des Wirkungsgrades.

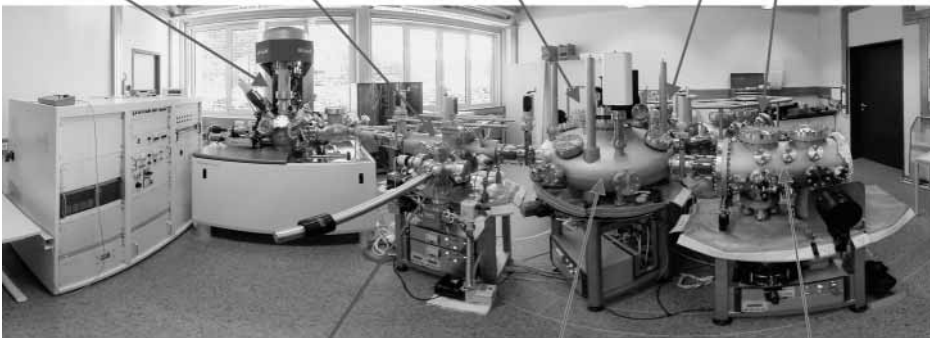
Über die Probenschleuse werden ITO/SnO₂ beschichtete Glassubstrate in das Vakuumsystem eingeschleust. Die TCO-Beschichtung wurde zuvor in der ANTEC-Produktionslinie hergestellt. Über die Transferkammer und das zentrale Probentransfersystem können die verschiedenen Präparationskammern und das Analysesystem ohne Unterbrechung des Vakuums erreicht werden. Die verschiedenen Prozessschritte beinhalten die CSS-CdS- und CSS-CdTe-Abscheidung, die CdCl₂-Aktivierung und Abscheidung des Rückkontaktes in jeweils einer der an das Probentransfersystem angeschlossenen Präparationskammer. Das Probenpräparat ist zudem direkt mit einem VG Escalab 250 zur Analyse während der Herstellung der Solarzellen verbunden. Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen und

Grenzflächen erfolgt mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (XPS/UPS).

Abbildung 3:
DAISY-SOL; UHV-Produktion von CdTe-Dünnschichtsolarzellen in Verbindung mit vollständiger in-situ-Analyse zur Weiterentwicklung des Herstellungsverfahrens, Zellaufbaus und Wirkungsgrades

Eine weitere besondere Eigenschaft von DAISY-SOL liegt in dem modularen Aufbau der einzelnen Präparationskammern, die zyklisch um die zentrale Probentransferkammer angeordnet sind. Dadurch ist jede beliebige Variation im Herstellungsprozess und Zellaufbau der Solarzelle möglich. Es können beispielweise ohne Umbau der Anlage einzelne Prozessschritte ausgelassen werden oder aber auch die Reihenfolge der Prozesse getauscht werden. Auch die Untersuchung der inversen Zellenkonfiguration der Substratkonfiguration ist problemlos möglich.

XPS/UPS-Analyse UHV-Probentransfer Rückkontaktabscheidung CSS-CdTe- und CdS-Abscheidung



Probenschleuse zentrales Probentransfersystem CdCl₂-Aktivierung

Literatur:

- [1] D. Bonnet, *Thin Solid Films* 361-362, 547 (2000).
- [2] D. Bonnet, in *FVS Themen*. 2000), pp. 116.
- [3] J. Fritsche, A. Thißen, A. Klein, and W. Jaegermann, Oriented growth and band lineup at the CdS/CdTe interface, *Thin Solid Films* 387, 158-160 (2001).
- [4] J. Fritsche, S. Gunst, E. Golusda, M.C. Lejard, A. Thißen, T. Mayer, R. Wendt, R. Gegenwart, D. Bonnet, A. Klein, and W. Jaegermann, Surface Analysis of CdTe thin film solar cells, *Thin Solid Films* 387, 161-164 (2001).
- [5] J. Fritsche, S. Gunst, A. Thißen, R. Gegenwart, A. Klein, and W. Jaegermann, CdTe thin film solar cell: The SnO₂/CdS front contact, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 668, H5.1 (2001).
- [6] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, Th. Mayer, A. Klein, and W. Jaegermann, Interface engineering of chalcogenide semiconductors in thin film solar cells: CdTe as an example, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 668, H6.6 (2001).
- [7] D. Kraft, A. Thißen, M. Campo, M. Beerbom, T. Mayer, A. Klein, and W. Jaegermann, Electronic Properties of chemically etched CdTe thin films: Role of Te for back contact formation, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 668, H7.5 (2001).

- [8] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein, and W. Jaegermann, Band energy diagram of CdTe thin film solar cells, *Thin Solid Films* 403-404, 252-257 (2002).
- [9] J. Fritsche, T. Schulmeyer, D. Kraft, A. Thißen, A. Klein, and W. Jaegermann, Utilization of sputter depth profiling for the determination of band alignment at polycrystalline CdTe/CdS heterointerfaces, *Applied Physics Letters* 81, 2997-2999 (2002).
- [10] T. Schulmeyer, J. Fritsche, A. Thißen, A. Klein, W. Jaegermann, M. Campo and J. Beier, Effect of in situ UHV CdCl₂-Activation on the Electronic Properties of CdTe Thin Film Solar Cells, *Thin Solid Films* 431/432, 84-89 (2003).
- [11] J. Fritsche, T. Schulmeyer, A. Thißen, A. Klein, W. Jaegermann, Interface Modification of CdTe Thin Film Solar Cells by CdCl₂-Activation, *Thin Solid Films* 431/432, 267-271 (2003).
- [12] D. Kraft, U. Weiler, A. Thißen, Y. Tomm, A. Klein, W. Jaegermann, Alternative back contacts for CdTe solar cells: a photoemission study of the VSe₂/CdTe and TiSe₂/CdTe interface formation, *Thin Solid Films* 431/432, 382-386 (2003).
- [13] D. Kraft, B. Späth, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann, Chemical and Electronic Properties of Metal/Sb₂Te₃/ CdTe Contacts for CdTe Thin Film Solar Cells Studied by Photoelectron Spectroscopy, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 763, B3.3 (2003).

- [14] D. Kraft, A. Thißen, J. Broetz, S. Flege, M. Campo, A. Klein, and W. Jaegermann, Characterization of tellurium layers for back contact formation on close to technology treated CdTe surfaces, *Journal of Applied Physics* 94, in Druck (2003).
- [15] D. Kraft, B. Späth, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann, Chemical and electronic properties of CdTe/Sb₂Te₃/metal contacts for CdTe thin film solar cells studied by photoelectron spectroscopy, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Osaka, 2003)*.
- [16] B. Jaeckel, A. Thißen, W. Jaegermann, B. Stahlmecke, W. Kunze, B. Hausmanns, G. Dumpich, P. Hoffmann, D. Schmeißer, Influence of the Total Photoionization Cross Section on the Contrast Mechanism in Photoemission Electron Microscopy (PEEM) (in Arbeit)

Kathodolumineszenz im Durchstrahlungs-Elektronen- mikroskop an $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ - Filmen

H.P. Strunk
N. Ott
M. Albrecht
Universität
Erlangen-Nürnberg
strunk@ww.uni-erlangen.de

G. Hanna
U. Rau
Universität Stuttgart

Die elektrischen Eigenschaften einer Solarzelle werden letztlich von dem strukturellen Feinaufbau des Materials beeinflusst. Insbesondere können Kristallbaufehler wie Korngrenzen und Versetzungen aber auch andere Grenzflächen die elektrischen Eigenschaften beeinträchtigen. Diese Tatsache ist besonders zu beachten, wenn Solarzellen mit mikrokristallinen Materialien hergestellt werden sollen, wie sie häufig bei Dünnschicht-Technologien zu finden sind. In diesen Fällen sind hochortsaufgelöste Korrelationen zwischen Struktur und dem lokalen elektrischen Verhalten wünschenswert. Bei unseren Untersuchungen an Chalkopyrit-Filmen haben wir daher erstmals auch die lokale optische Analyse mittels Kathodolumineszenz (CL) im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) aufgenommen.

Eine wichtige Frage in der Entwicklung der entsprechenden dünnen Schichten ist die nach dem Mechanismus der vorteilhaften Rolle einer Natrium-Dotierung [1]. Die CL-Untersuchungen im TEM geben hierbei einen interessanten Einblick in die elektrischen Eigenschaften in mikroskopischen Dimensionen [2].

Abb. 1a zeigt eine Hellfeld-TEM-Aufnahme einer Na-freien Absorberschicht aus Kupfer-Indium-Gallium-Selenid (CIGS). Man erkennt viele Korngrenzen und Zwillingslamellen, sowie einige Versetzungen. *Abb. 1b* zeigt denselben Bildausschnitt, jedoch als panchromatische CL-Intensitätsverteilung (Energiebereich 0.7-1.3 eV). In dieser Abbildung

erkennt man dunkle Stellen, die einer lokal schwächeren Lumineszenz entsprechen. Der Vergleich mit dem Struktur- bild zeigt, dass diese dunklen Linien den Korngrenzen und anderen Defekten entsprechen. Dies bedeutet, dass lokalisiert an diesen Defekten die strahlende Rekombination der Ladungsträger zu Gunsten der nichtstrahlenden verringert ist. Nichtstrahlende Rekombination deutet auf tiefe Störstellen in der Bandlücke hin und zeigt an, dass hier erzeugte Ladungsträger einen Rekombinationspfad finden, der mit dem äußeren Stromkreis einer Solarzelle konkurriert.

Abb. 2a zeigt eine Hellfeld-TEM-Aufnahme einer Standard-CIGS-Absorberschicht, die Na enthält. Im Gegensatz zu *Abb. 1b*, zeigt das zugehörige panchromatischen CL-Bild (*Abb. 2b*) eine nahezu einheitliche Lumineszenz über den gesamten Bildbereich. Insbesondere sind keine scharfen Kontraste im Bereich der Korngrenzen zu erkennen. Die Korngrenzen sind also offensichtlich viel weniger aktiv, was darauf hindeutet, dass Na strukturelle Defekte passiviert.

Mit dieser lokal auflösenden Technik lassen sich also Einzelheiten des Lumineszenzverhaltens studieren mit dem Ziel, die Defektnaturen aufzuklären und damit Vorschläge für verbesserte Film-Herstellungsbedingungen zu erarbeiten.

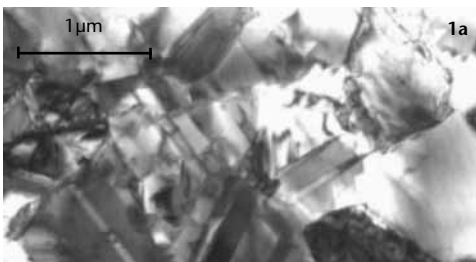


Abbildung 1a:
Na-freie CIGS-Schicht
mit vielen strukturellen
Defekten

Abbildung 1b:
Selber Bildausschnitt
als panchromatische
CL-Intensitätsverteilung
mit scharfen Kontrasten
an den strukturellen
Defekten

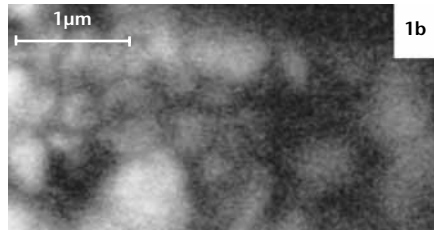


Abbildung 2a:
Bild einer Standard-
CIGS-Absorberschicht
mit Na-Einbau aus
dem Glas

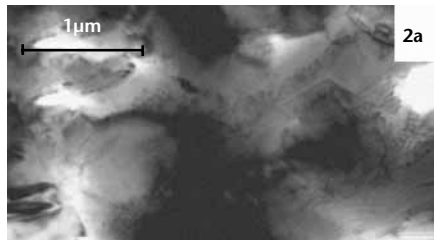
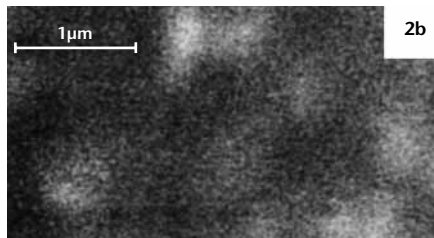


Abbildung 2b:
Selbe Stelle als pan-
chromatische CL-Intensi-
tätsverteilung mit wenig
Kontrast an strukturellen
Defekten



Literatur

- [1] U. Rau, H.W. Schock, Applied Physics A 69, 131 (1999).
- [2] N. Ott, G. Hanna, M. Albrecht, U. Rau, J.H. Werner, H.P. Strunk, Polycrystalline Semiconductors VII, eds. T. Sameshima, T. Fuyuki, H.P. Strunk, J.H. Werner, Solid State Phenomena 93, Scitech Publ., Uettikon am See, Schweiz (2003) 133.

Ausheilverhalten von porösem Silizium für die Transfertechnologie

Die Idee der Transfertechnologie ist, die Fertigungsvorteile der Dünnschichttechnologie mit der extrem hohen kristallinen und damit elektronischen Qualität einkristallinen Volumensiliziums zu vereinen. Man möchte dünne Scheiben von einem dicken, sonst für Halbleiterbauelemente genutzten Siliziumwafer abtrennen, wofür eine geeignete vordefinierte oberflächenparallele Sollbruchfläche benötigt wird. Diese Sollbruchfläche ist ein Schlüsselement der Transfer-technologie und muss reproduzierbar und sicher hergestellt werden können. Ein Weg führt über poröses Silizium, welches durch wohldefinierte Wärmebehandlung zu der geeigneten Struktur umgeformt wird. Untersuchungen haben zu folgendem kontrolliertem Vorgehen geführt [1].

Das poröse Silizium wird durch elektrochemisches Ätzen eines Wafers in Flusssäure hergestellt, wobei durch Variation der Parameter (z. B. Stromdichte, Temperatur, Dotierung des Wafers, Elektrolytzusammensetzung) die Eigenschaften der porösen Schicht über weite Bereiche variiert werden kann. Man nutzt eine poröse Doppelschicht, d. h. Schichten unterschiedlicher Porosität. Solche Doppelschichten können einfach z. B. durch Variation der Stromdichte während des Ätzens erzeugt werden.

Unsere Untersuchungen führen zu folgendem mikroskopischem Bild. *Abb. 1* zeigt eine solche Doppelschicht vor und nach einer Wärmebehandlung für 30 min bei 1.015 °C in Wasserstoffatmosphäre, wobei sich die Poren in definierter Weise vergrößern. Insbesondere besteht die hochporöse

N. Ott
M. Nerding
H.P. Strunk
Universität
Erlangen-Nürnberg
strunk@www.uni-erlangen.de

G. Müller
R. Brendel
Bayerisches Zentrum
für Angewandte
Energieforschung

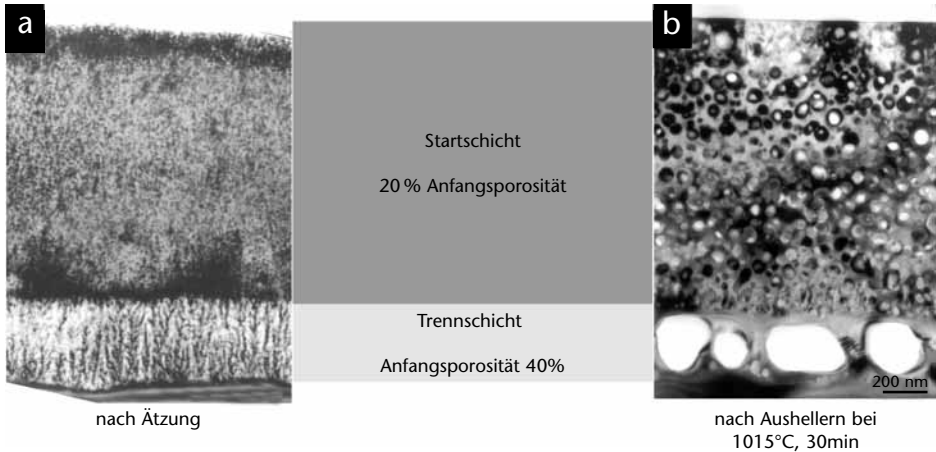
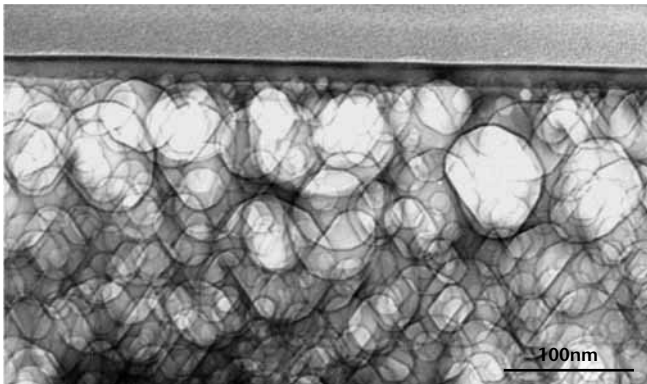


Abbildung 1:
Poröse Si-Doppelschicht vor (a) und (b) nach Temperung in Wasserstoffatmosphäre. Hellfeld-TEM im Querschnitt

Schicht nur noch aus wenigen riesigen Poren, die als Sollbruchstelle für den Schichttransfer dienen. Sämtliche Strukturveränderungen können als Sinterprozess aufgefasst und erklärt werden [2]. Insbesondere bedingen die gewählten Ausgangsporositäten der Doppelschicht die definierte Ausbildung der hochporösen Trennschicht, die eine ideale Sollbruchfläche darstellt.

Überdies, in Übereinstimmung mit der klassischen Theorie der Sinterprozesse, führt diese Wärmebehandlung zu einer geschlossenen einkristallinen Deckschicht (Abb. 2). Dies ist sehr erwünscht, da sie für nachfolgende Epitaxieschritte zur Herstellung dickerer einkristalliner Schichten ein ideales Substrat darstellt.



*Abbildung 2:
Geschlossene,
einkristalline Deckschicht
einer getemperten
porösen Siliziumschicht*

Literatur

- [1] R. Brendel, in Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conf., 1354 (1997).
- [2] N. Ott, M. Nerding, G. Müller, R. Brendel, H.P. Strunk, phys. stat. sol. (a) 197, 93 (2003).

Kapazitätsspektroskopie an Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mit unterschiedlichem Galliumgehalt

V. Mertens
J. Parisi
Universität Oldenburg
verena.mertens@
uni-oldenburg.de

M. Köntges
R. Reineke-Koch
ISFH

Im Zuge der angestrebten Erhöhung der Leerlaufspannung gilt das Forschungsinteresse nun nicht mehr nur Cu(In,Ga)Se₂ mit dem üblichen Standard-Galliumgehalt (Verhältnis Ga/(In+Ga) = 0.28), sondern mehr und mehr auch dem gesamten In-Ga-Legierungssystem. Unsere Untersuchungen sind vornehmlich auf die in den Materialien auftretenden charakteristischen Defekte und deren Veränderung mit variierendem Ga/(In+Ga)-Verhältnis (GGI) ausgerichtet. Als Messtechniken verwenden wir Admittanzspektroskopie und die Transiente Störstellenspektroskopie (DLTS): Majoritäten- und Minoritäten-DLTS, wobei im Folgenden genauer auf Ergebnisse von Majoritäten-DLTS-Messungen eingegangen werden soll.

Die Untersuchungen wurden an Solarzellen mit unterschiedlichem GGI durchgeführt, die den ganzen Legierungsbereich abdecken. Zur Sicherstellung eines definierten Ausgangszustandes wurden die Proben jeweils vor Beginn der Messung 1 h bei 350 K in Heliumatmosphäre belassen [1]. Generell ist festzustellen, dass die Kapazitätstransienten sich nicht durch eine oder mehrere diskrete Exponentialfunktionen anpassen lassen. Eine weitere Eigenschaft der Proben ist, dass die Transientenform bei hohen Temperaturen stark von der Anzahl der Messpulse (Metastabilitäten) abhängt. Aufgrund dieser Aspekte sind die erhaltenen Emissionsraten und Aktivierungsenergien, die durch Gewichtung mit Hilfe der Boxcar-Funktion ermittelt wurden, als Richtwerte zu verstehen.

Wenn nicht anders beschrieben, wurden folgende Parameter für die DLTS-Messungen verwendet:
Rückwärtsspannung $U_R = -1.5$ V, Pulshöhe $U_1 = 1.5$ V,
Pulslänge $PI = 1$ s.

Die Spektren für die Galliumgehalte 0.10, 0.28, 0.50 und 0.75 sehen einander recht ähnlich und enthalten überraschenderweise recht wenige Signale. Ältere Messungen an noch weniger optimierten Proben wiesen vor allem in Bezug auf die Nicht-Standardzusammensetzungen noch deutlich mehr Defekte auf. Einige von ihnen scheinen nun durch den weiter verbesserten Herstellungsprozess nicht mehr oder zumindest nicht mehr in detektierbaren Konzentrationen vorhanden zu sein.

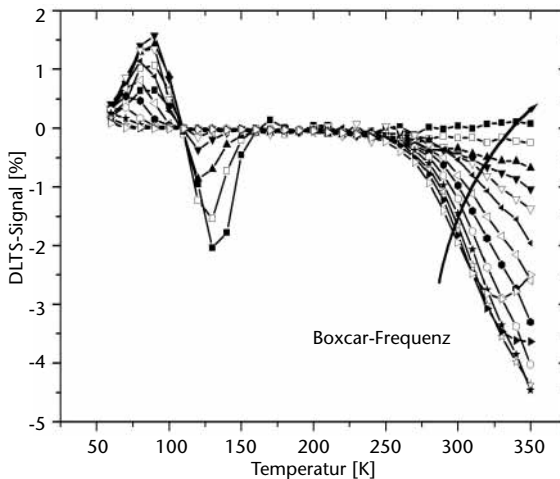


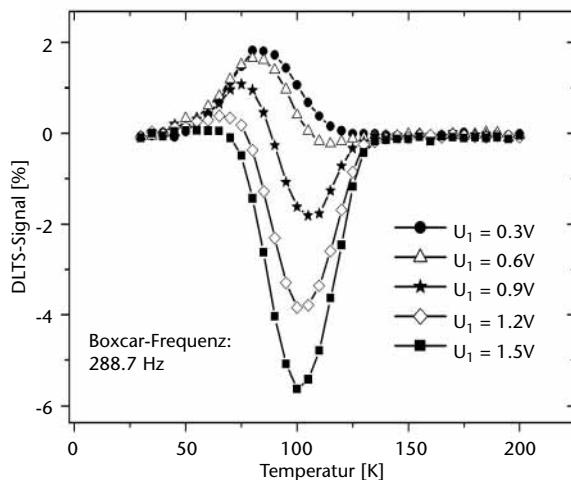
Abbildung 1:
Majoritäten-DLTS-
Spektrum einer Solar-
zelle mit $GGI = 0.10$.
Messparameter:
Rückwärtsspannung
 $U_R = -1.5$ V,
Pulshöhe $U_1 = 0.6$ V,
Pulslänge $PI = 1$ s

In den Spektren treten nun noch drei verschiedene Signale auf. Man erkennt ein Majoritätensignal im Bereich höherer Temperaturen, dem teilweise ein Minoritätensignal kleiner Amplitude bei etwas geringeren Temperaturen benachbart ist. Im Bereich von Temperaturen unterhalb 200 K sind ein

Minoritäten- und ein Majoritätensignal beobachtbar, welche im Folgenden als Max1T und Min2T bezeichnet werden sollen. Letztere besitzen recht auffällige Eigenschaften: Bei zwei verschiedenen Verfahren zur Bestimmung eines Störstellenkonzentrationsprofils ergeben sich widersprüchliche Ergebnisse. Eine DLTS-Messreihe mit Variation der Pulshöhe U_1 ergab, dass die Amplitude des negativen Signals im DLTS-T-Spektrum bei Zunahme von U_1 ansteigt, währenddessen die Amplitude des positiven Signals abnimmt.

Im Widerspruch dazu ist bei einer Variation der Rückwärtsspannung bei gleichbleibender relativ geringer Pulshöhe (alternative Methode zur Ermittlung eines Konzentrationsprofils) stets nur das positive Signal Max1T zu sehen. Die Kapazitätstransienten selbst zeigen darüber hinaus stets nur das Minoritäten oder das Majoritätensignal. Dieses Verhalten spricht gegen zwei zufällig sehr nah beieinanderliegende Störstellen, da solche Transienten aufweisen würden,

Abbildung 2:
Pulshöhenvariationsmessung an einer Solarzelle mit $GGI = 0.10$.
Weitere Messparameter:
Rückwärtsspannung $U_R = -1.5$ V,
Pulslänge $PI = 1$ s



die aus einer Überlagerung einer positiven und negativen Transiente bestünden. Um das Auftreten dieser Signale zu klären, sind noch weitere Untersuchungen notwendig. Bis jetzt wird als Ursache ein Einfluss des Leckstroms vermutet.

Die Spektren der Randkompositionen $GGI = 0.0$ beziehungsweise $GGI = 1.0$ unterscheiden sich etwas von den zuvor beschriebenen. Sie zeigen zwar in ähnlicher Weise das (bereits beschriebene gekoppelte) Auftreten des Majoritäten- und des Minoritätensignals Max1T und Min2T, jeweils abhängig von den verwendeten Messparametern, doch treten zusätzlich noch weitere Signale auf. Mit Hinblick auf die bereits gemachten Erfahrungen bei den mittleren GGI-Verhältnissen, ist jedoch eine Reduzierung der auftretenden Defektsignale durch weitere Optimierung des Herstellungsverfahrens hier ebenfalls wahrscheinlich.

Die Untersuchungen mittels Transienter Störstellenspektroskopie ergeben demnach keine systematischen Veränderungen der Defektspektren bei Erhöhung des Ga/(Ga+In)-Verhältnisses. Die Findung der Ursache, welche die Signale Max1T und Min2T hervorruft, könnte jedoch zu einem tieferen Verständnis der Vorgänge in CIGS-Solarzellen beitragen.

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (Projekt 01SF0021). Besonderer Dank gilt M. Powalla und R. Kniese vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) in Stuttgart für die Bereitstellung der Proben.

Photoluminescence of epitaxial CuGaS_2 on Si(111): Model for intrinsic Defect Levels

H. Metzner
J. Eberhardt
J. Cieslak
Th. Hahn
U. Reislöhner
W. Witthuhn
Universität Jena
metzner@pinet.uni-jena.de

R. Goldhahn
TU Ilmenau

Using three-elemental-source molecular beam epitaxy (MBE), the epitaxial CuGaS_2 (CGS) films were grown on commercial Si(111) substrates of 100 mm diameter [1-5]. The native oxygen layer of the substrates was removed by means of a heat treatment under exposure to the Ga molecular beam, followed by a sulphur termination of the clean silicon surface. The CGS films were grown at a substrate temperature of 800 K. Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) was used to determine the composition of the epitaxial CGS films. Photoluminescence (PL) was excited by the 457.5-nm line of a continuous-wave Ar^+ laser. The emission was dispersed by a 0.75 m focal-length-double grating monochromator and analysed with liquid-nitrogen cooled charged coupled device camera.

Fig. 1 shows typical PL spectra at 5 K of epitaxial CGS samples, grown on Si(111) by means of MBE. The Ga-rich sample shows a broad defect related luminescence at approximately 2.4 eV only, while the PL of the Cu-rich sample reveals an intense excitonic emission and a well-structured defect related emission again at approximately 2.4 eV. So we shall confine the following discussion to the Cu-rich case.

Fig. 2 shows PL spectra of the Cu-rich sample measured at 5 K under different intensities of the incident light. For a least-square fit of the data (solid line), we assumed four lines of Gaussian shape, i. e. the acceptor-bound exciton (A^0X) at 2.489(2) eV, a free-to-bound transition (FB-1) at 2.433(2) eV, a donor-acceptor transition (DA-1) at

2.411(2) eV, and a second donor-acceptor line (DA-2) at 2.391(2) eV. The given energies refer to the case of minimum intensity (1 mW).

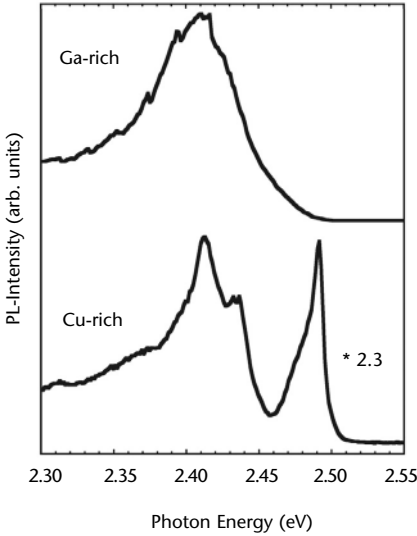


Figure 1:
PL spectra at 5 K of two epitaxial CGS layers with Cu-rich and Ga-rich composition

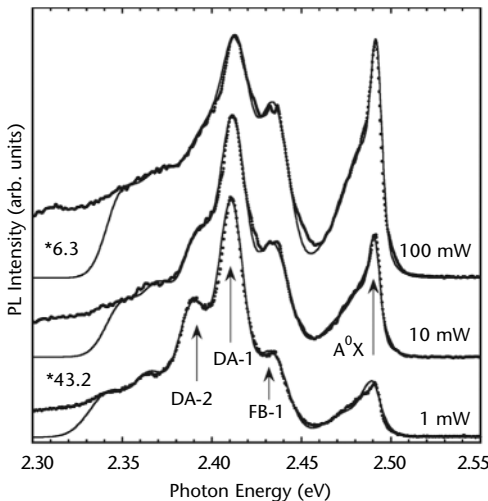
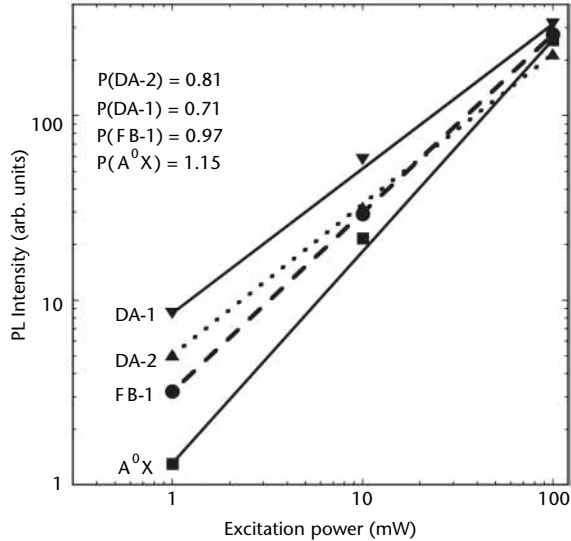


Figure 2:
PL spectra at 5K of a Cu-rich CGS sample measured with different intensities of the incident light. The solid lines represent least-squares fits to the data assuming an acceptor-bound exciton A^0X and three defect-related transitions FB-1, DA-1, and DA-2.

Figure 3:
Double logarithmic plot of the PL line intensities as a function of excitation power. DA-1 and DA-2 exhibit sublinear, FB-1 linear, and A^0X superlinear power dependences.



In *fig. 3* we have plotted the respective line intensities as a function of excitation power in a double logarithmic scale. The slopes P of the resulting straight lines agree well with the theoretically expected ones and we get $P \approx 0.8$ for the donor-acceptor transitions, $P \approx 1.0$ for the free-to-bound transitions, and a superlinear behavior for the excitonic emission. Additionally, DA-1 and DA-2 exhibit blue shifts of 1.5 and 3.5 meV per intensity decade, while FB-1 and A^0X do not show a shift in energy. This behavior is in good agreement with the theory for recombination in semiconductors and give us the possibility to identify the observed transitions.

Fig. 4 depicts the temperature dependence of the PL spectrum up to 90 K measured with 100 mW laser intensity. The spectra were fitted by the same set of transitions. However, the apparent blue shift of line DA-1 with rising temperature was accounted for by the assumption of a second free-to-bound (FB-2) transition located at 2.415(2) eV.

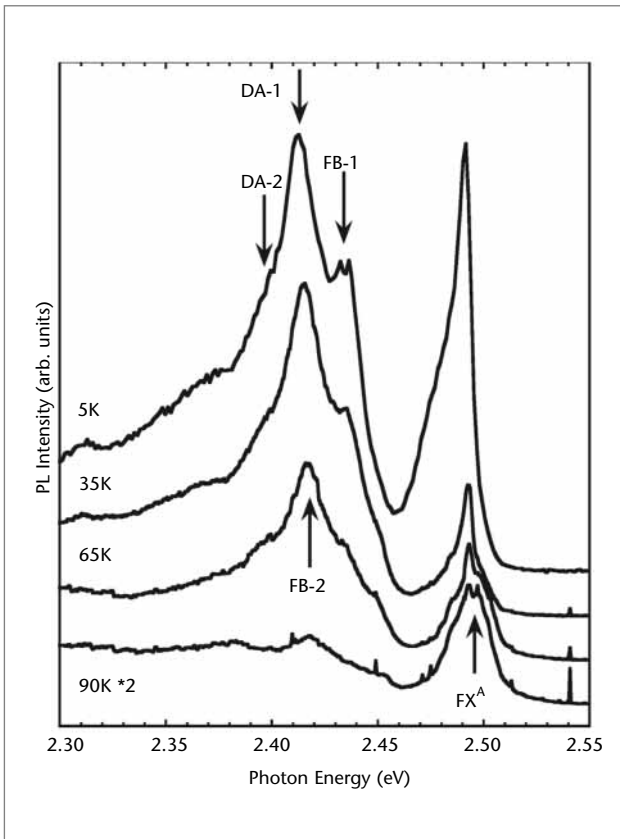
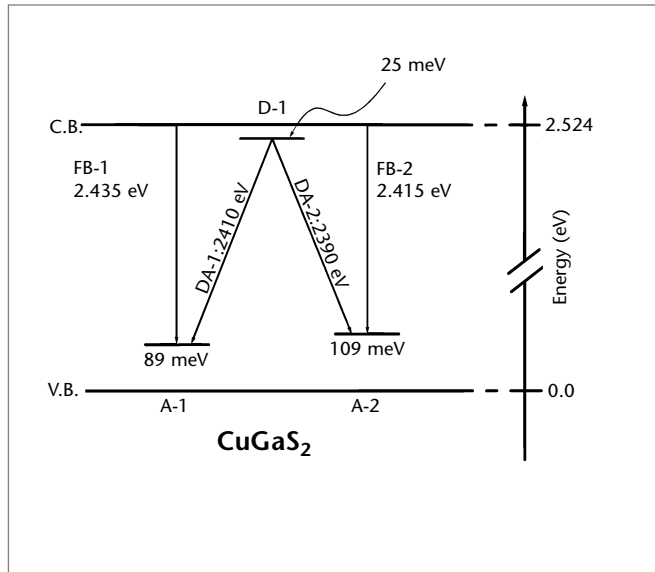


Figure 4:
PL spectra of Cu-rich epitaxial CGS for different measuring temperatures (100 mW excitation power). The apparent blue shift of DA-1 with rising temperature is accounted for by the assumption of an additional free-to-bound transition FB-2.

Figure 5:

Defect level scheme for CGS based on the presented PL data. The model involves one shallow donor (D-1) and two acceptor states (A-1 and A-2), which are tentatively assigned to the S vacancy and the two metal vacancies, respectively.



In *fig. 5*, the described PL results are summarized in a level scheme with a self-consistent set of data [6]. The band gap of the CGS layers was calculated as the sum of the energy of the free A-exciton (2.503 eV as determined in photoreflectance measurements [5]) and its binding energy of 21 meV. The model includes one shallow donor D-1 (tentatively assigned to the sulphur vacancy) and two acceptor states A-1 and A-2 which are tentatively attributed to the metal vacancies. *Fig. 5* is consistent with the generally observed p-type conductivity of CGS (without extrinsic doping) and with existing literature data.

Literature

- [1] H. Metzner, Th. Hahn, J. Cieslak, U. Grossner, U. Reislöhner, W. Witthuhn, R. Goldhahn, J. Eberhardt, G. Gobsch, J. Kräußlich, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 156.
- [2] H. Metzner, U. Reislöhner, J. Cieslak, Th. Hahn, J. Kräußlich, W. Witthuhn, Thin Solid Films 403 (2002) 13.
- [3] H. Metzner, J. Cieslak, U. Grossner, Th. Hahn, U. Kaiser, J. Kräußlich, U. Reislöhner, W. Witthuhn, R. Goldhahn, J. Eberhardt, Thin Solid Films 431 (2003) 219.
- [4] J. Cieslak, H. Metzner, Th. Hahn, U. Reislöhner, U. Kaiser, A. Chuvilin, J. Kräußlich, W. Witthuhn, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 1491-1494.
- [5] J. Eberhardt, H. Metzner, Th. Hahn, U. Reislöhner, J. Cieslak, U. Grossner, R. Goldhahn, F. Hudert, G. Gobsch, W. Witthuhn, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 1781-1785.
- [6] H. Metzner, J. Eberhardt, J. Cieslak, Th. Hahn, R. Goldhahn, U. Reislöhner, W. Witthuhn, Thin Solid Films 451 (2004) 241-244.