

Kapitel 6

Die η -Solarzelle

6.1 Konkrete Substratauswahl aus verschiedenen Materialien und Strukturen

In diesem Abschnitt wird zunächst aus den Materialien der Vorauswahl nach den bisher angestellten Überlegungen das am besten geeignete Substrat für die η -Solarzelle bestimmt. Dabei werden unterschiedliche hochstrukturierte Oberflächen, die mit verschiedenen Methoden erzielt wurden, vorgestellt und bezüglich ihrer Tauglichkeit diskutiert. Das ausgewählte mikroporöse TiO_2 , das in dieser Arbeit erstmalig für eine Solarzelle verwendet wurde, wird dann im nächsten Abschnitt näher vorgestellt. Dies geschieht anhand eines Vergleiches zu dem bisher standardmäßig in Farbstoffsolarzellen und auch in Solarzellen mit dünnem Absorber verwendeten nanoporösem TiO_2 . Dabei werden insbesondere sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten hinsichtlich der Morphologie, der Kristallinität und der elektrischer Eigenschaften aufgezeigt.

In Kapitel 2 wurde aufgrund der Bandlagen der Metalloxide und der Chalkogenide eine Vorauswahl verschiedener Substratmaterialien getroffen, die mit dem Absorber CdTe für die η -Solarzelle in Frage kommen:

- n- TiO_2 /CdTe
- p-ZnTe/CdTe
- n-ZnO/CdTe

Insbesondere die Substrate werden im folgenden genauer auf ihre Tauglichkeit für die η -Solarzelle geprüft.

6.1.1 Morphologie

Zunächst werden die unterschiedlichen Morphologien der hier untersuchten Substrate vorgestellt. Dazu sind in Abb. 6.1 Elektronenmikroskopaufnahmen gezeigt der in Frage kommenden Materialien gezeigt. Die TiO_2 -Filme sind ebenso wie die ZnTe- und ZnO-Filme auf Glas aufgebracht, das mit einer leitfähigen Schicht aus Fluor-dotiertem SnO_2 versehen ist. Die genauen Präparationsbedingungen sind in Kapitel 4.2 zu finden.

TiO_2 läßt sich auf verschiedene Arten herstellen: in dieser Arbeit wurden eine Solgel-Methode und die Sprühpyrolyse zur Präparation ausgewählt. Die entstehende Morphologie zeigt deutliche Abhängigkeiten von der Präparationsmethode: TiO_2 aus der Sprühpyrolyse entwickelt eher eine netzartige Struktur, deren für die Optik wichtige Strukturgröße etwa 600nm beträgt. Solgel- TiO_2 zeigt dagegen die aus der Farbstoffsolarzelle bekannte hochporöse Struktur mit einer Strukturgröße von etwa 20nm. Dies ist insofern verständlich, als beim Solgel-Verfahren die TiO_2 -Kristallite schon als Kolloide definierter Größe in der Lösung vorliegen, die dann auf das Substrat aufgebracht wird. Beim Sprühpyrolyse-Verfahren bilden sich die Kristallite dagegen erst beim Auftreffen der titanhaltigen Lösung auf das heiße Substrat. Hier wird die entstehende Mor-

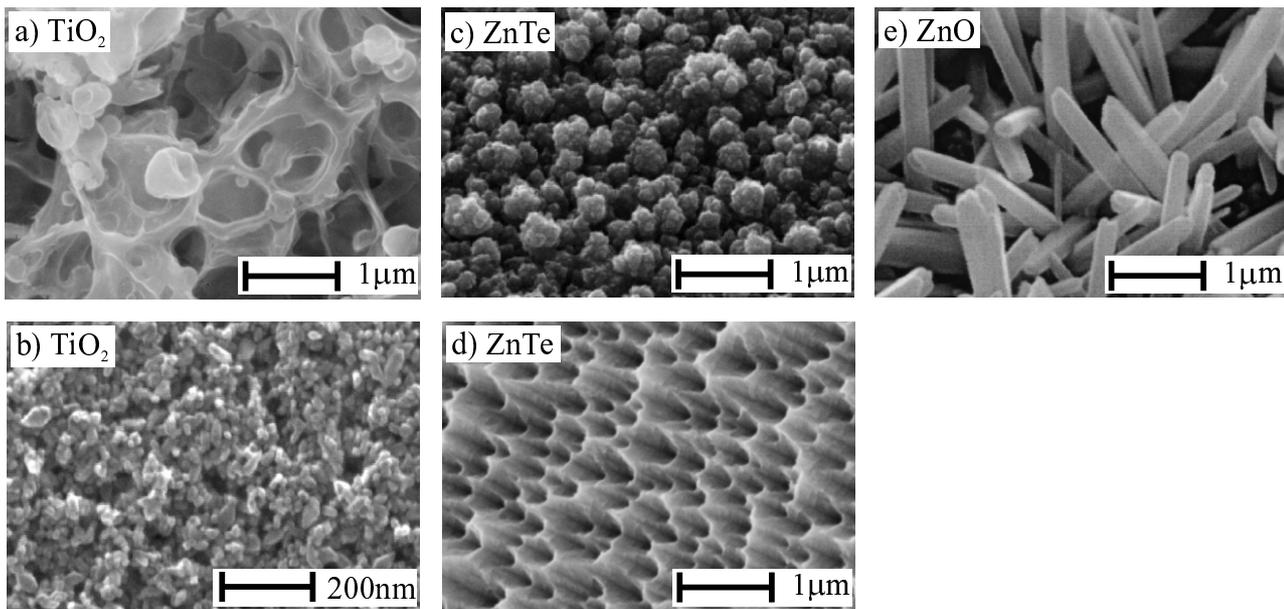


Abb. 6.1: Elektronenmikroskopaufnahmen verschiedener Substrate: a) Sprühyrolyse-TiO₂, b) Solgel-TiO₂, c) elektrodeponiertes ZnTe, d) geätzte ZnTe-(111)-Kristalloberfläche und e) elektrodeponiertes ZnO. Zu beachten ist der von den anderen Bildern abweichende Maßstab beim Solgel-TiO₂

phologie also direkt durch die lokalen Präparationsbedingungen auf dem Substrat beeinflusst (eine genauere Diskussion des Wachstumsprozesses ist in Abschnitt 4.2.1 zu finden). Um die Oberflächenvergrößerung dieser Substrate abzuschätzen, kann man als Modell eine hexagonal dichteste Kugelpackung aus Kugeln mit dem Durchmesser der Strukturgröße annehmen. Man erhält so eine obere Abschätzung für die Oberflächenvergrößerung A_{mik}/A_{mak} :

$$\left(\frac{A_{mik}}{A_{mak}}\right)_{Kugeln} = 6 \cdot a_{vol} \cdot \frac{d_{mak}}{G}. \quad (6.1)$$

- A_{mik} - mikroskopische Fläche
- A_{mak} - makroskopische Fläche
- a_{vol} - Volumenausfüllung für die hexagonal dichteste Kugelpackung ($a_{vol}=0.74$)
- d_{mak} - Schichtdicke
- G - Strukturgröße

Die Oberflächenvergrößerung beträgt nach 6.1 für das mikroporöse TiO₂ bei einer durchschnittlichen Schichtdicke von 1.5 μm etwa 10 und für das nanoporöse TiO₂ bei gleicher Schichtdicke etwa 300.

Elektrodeponiertes ZnTe zeigt wie das nanoporöse TiO₂ eine Morphologie mit eher runden Formen allerdings mit einer Strukturgröße von 250nm. Diese entstehen nach Abschnitt 4.2.4 durch Diffusionsprozesse der Ionen während der Abscheidung. Um stöchiometrisches ZnTe zu erhalten, muß nicht nur das Prozeßfenster sehr eng gewählt werden, sondern wie hier die Filme bei 400° in Inertatmosphäre (Argon) für 30min. nachbehandelt werden, damit Überschuß-Tellur ausgeheizt werden kann [NS95, Kön98]. Die Oberflächenvergrößerung beträgt nach 6.1 bei diesen Schichten bei einer Schichtdicke von 1.5 μm etwa 30.

Eine deutlich andere Strukturierung läßt sich mit elektrochemischem Ätzen von ZnTe-Kristallen erzielen: die in Abb. 6.1 gezeigte (111)-Oberfläche weist eine vertikale Strukturierung aus etwa 1 μm tiefen hexagonalen Löchern mit einem Durchmesser von durchschnittlich 230nm auf. Die Form resultiert aus der präferentiellen Ätze der Tellur-Ebenen im Kristall gegenüber den Zink-Ebenen [War62] (siehe dazu Abschnitt 4.2.3). Hier kann nicht

mehr das Modell übereinander gestapelter Kugeln herangezogen werden, vielmehr ist die Oberflächenvergrößerung über senkrecht nebeneinander stehende Zylinder zu berechnen¹:

$$\left(\frac{A_{mik}}{A_{mak}}\right)_{vertikal} = n \cdot \pi \cdot G \cdot h_{Zylinder} \quad (6.2)$$

n - Flächendichte der Kanäle
 $h_{Zylinder}$ - Tiefe der Kanäle

Für eine Tiefe der Kanäle von $1.5\mu\text{m}$ erhält man somit eine Oberflächenvergrößerung von etwa 10.

Eine vertikale Strukturierung läßt sich nicht nur, wie oben gezeigt, durch nachträgliche Strukturierung mittels Ätzen erreichen, sondern auch per Elektrodeposition: Es zeigt sich, daß ZnO in Abhängigkeit von der Substratkonditionierung und der Zn-Konzentration in hexagonalen, senkrecht stehenden Säulen wächst [Peu98] (detailliertere Untersuchungen dazu finden sich in Abschnitt 4.2.2). Diese Säulen haben einen Durchmesser von etwa 250nm und eine Länge von $1\text{-}2\mu\text{m}$. Die Oberflächenvergrößerung läßt sich hier ebenfalls gemäß 6.2 berechnen, nur muß jetzt für $h_{Zylinder}$ die Säulenlänge eingesetzt werden. Damit erhält man für dieses Substrat eine Oberflächenvergrößerung von 6.

Zusammenfassend werden die vorgestellten Substrate also gemäß Tab. 6.1 morphologisch charakterisiert.

Tab. 6.1: Zusammenfassung der morphologischen Eigenschaften der in Abb. 6.1 gezeigten Substrate

Material	G [nm]	n [cm^{-2}]	A_{mik}/A_{mak}
np-TiO ₂	20		300
$\mu\text{p-TiO}_2$	600		10
ED-ZnTe	250		30
ZnTe-Krist.	230	$1 \cdot 10^9$	10
ED-ZnO	250	$5 \cdot 10^8$	6

¹Die Zylinder-Endflächen sind hier aufgrund des Aspektverhältnisses vernachlässigt worden

In Tab. 6.1 zeigt sich deutlich, daß das nanoporöse TiO₂ durch die viel geringere Strukturgröße auch eine um eine Größenordnung höhere Oberflächenvergrößerung besitzt. Alle anderen Substrate, sei es mit runder oder mit linearer Strukturierung, besitzen ähnliche Strukturgrößen und auch ähnliche Faktoren für die Oberflächenvergrößerung zwischen 6 und 30. Es sei hier noch einmal betont, daß diese Werte aufgrund der stark vereinfachenden Modelle Obergrenzen für die Oberflächenvergrößerung darstellen. Diese Obergrenzen liegen jedoch gut in dem Bereich, der in Kapitel 2 für die η -Solarzelle aufgrund von Ladungstransportüberlegungen als optimaler Wert für ein strukturiertes Substrat (zwischen 5 und 10) ermittelt wurde.

6.1.2 Streuvermögen

Der nächste Punkt, den es zur Auswahl des optimalen Substrates zu untersuchen gilt, betrifft die optischen Eigenschaften der strukturierten Materialien. Dabei stehen die Überlegungen aus Abschnitt 3.1 zur optimalen Einkopplung der Strahlung im Vordergrund. Als Anforderungen wurden dort definiert:

- möglichst isotrope Streuung gemäß Gl. 3.2:

$$i_{Streu}(\Theta) = i_0 \cdot \cos\Theta,$$

- möglichst niedrige Absorption.

Als Maß für die Beurteilung des Streuvermögens S eines Filmes wurde in Abschnitt 4.1.2 das integrale Verhältnis aus Streuuntergrund und spekularem Peak gemäß Gl. 4.10 eingeführt:

$$S = \frac{\int i_{streu} d\Theta}{\int i_{spek} d\Theta} = \frac{\int i_0 \cdot \cos\Theta d\Theta}{\int (i - i_0 \cdot \cos\Theta) d\Theta}$$

Je größer also das Streuvermögen S ist, desto weniger Streuprozesse sind nötig, damit die ursprüngliche Einfallrichtung des Strahls verloren geht und die Bedingung für eine optimale Einkopplung nach den Überlegungen in

Abschnitt 3.1 erfüllt ist. Winkelabhängige Reflektionsmessungen an den strukturierten Substraten sind in Abb. 6.2 gezeigt.

In den gezeigten Messungen ist deutlich zu erkennen, daß der spekulare Reflex bei den verschiedenen Substraten unterschiedlich stark aus dem diffusen Untergrund hervortritt. Das aus den in Abb. 6.2 ermittelte Streuvermögen ist in Tab. 6.2 angegeben.

Tab. 6.2: Nach 4.10 ermitteltes Streuvermögen S für die in Abb. 6.1 gezeigten Substrate bei einer Wellenlänge von 533nm.

Material	S
nanoporöses TiO ₂	$7 \cdot 10^{-3}$
mikroporöses TiO ₂	5
elektrodep. ZnTe	5
geätzter ZnTe-Krist.	0.26
elektrodep. ZnO	7
polierter ZnTe-Kristall	$2 \cdot 10^{-4}$

In Tab. 6.2 wird deutlich, daß sich das Streuvermögen der einzelnen Substrate um drei Größenordnungen unterscheidet. Das am wenigsten streuende Substrat ist das nanoporöse TiO₂, dessen Strukturgröße G mit 20nm deutlich unterhalb der Wellenlänge von sichtbarem Licht liegt. Hier ist die Bedingung für Mie-Streuung ($G \approx \lambda$) nicht erfüllt. Vergleichsweise gering streut mit $S=0.26$ auch die geätzte (111)-Oberfläche des ZnTe-Kristalls. Die Ursache findet sich in der parallelen vertikalen Ausrichtung der Kanäle: während in zwei Dimensionen die Bedingung für Mie-Streuung gut erfüllt ist, liegen in der dritten Dimension Strukturgrößen im μm -Maßstab vor. Diese Tatsache verhindert ein höheres Streuvermögen. Ein um eine Größenordnung höheres Streuvermögen zwischen 5 und 7 zeigen das mikroporöse TiO₂, das elektrodeponierte ZnTe und das ebenfalls elektrodeponierte ZnO. Dies begründet sich in der Strukturgröße zwischen 250 und 600nm, wobei das ZnO zwar wie das geätzte ZnTe eine vertikale Ausrichtung besitzt,

die aber nicht streng parallel ist (siehe Abb. 6.1). Daher ist für die Streuung in dieser Dimension eine über die Neigung der Säulen gemittelte Streugröße anzusetzen, die deutlich geringer ist, als die Länge der Säulen selber.

Bezüglich der Streueigenschaften kommen also sowohl das mikroporöse TiO₂, als auch das elektrodeponierte ZnTe und ZnO als Substrat in der η -Solarzelle in Frage. Alle zeigen nahezu Lambertsches Streuverhalten gemäß Gl. 3.2. Ein großer Teil des Lichts wird also diffus gestreut, so daß die Bedingung für optimale Weglängenvergrößerung, nämlich daß der in das Material eindringende Strahl keinerlei "Erinnerung" an die ursprüngliche Einfallrichtung mehr besitzen darf, erfüllt ist.

Die zweite Bedingung, die an das strukturierte Substrat gestellt werden muß, betrifft die Absorption: sie sollte möglichst gering sein, um bei der Wegstreckenverlängerung Verluste zu minimieren. Daher wurden für die Substrate mit den besten Streueigenschaften, nämlich das mikroporöse TiO₂, das elektrodeponierte ZnTe und das elektrodeponierte ZnO, winkelaufgelöste Reflexions- und Transmissionskurven dazu benutzt, die Absorption nach dem in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Verfahren zu ermitteln.

Nach Gl. 4.7 erhält man:

$$I_{\text{gesamt}} = \underbrace{\int_{\Theta=-90^\circ}^{\Theta=90^\circ} i(\Theta) d\Theta}_{\text{Reflexion}} + \underbrace{\int_{\Theta=90^\circ}^{\Theta=270^\circ} i(\Theta) d\Theta}_{\text{Transmission}}$$

- $I(\Theta)$ - gemessene Intensität
- Θ - Winkel in der Einfallsebene
- φ - Winkel zur Einfallsebene

Die Differenz der Gesamtintensität zu einem Weißstandard ergibt die Absorption des Substrates, und zwar in diesem Falle des gesamten Schichtstapels aus Glas/SnO₂/Film. Die so ermittelte Absorption stellt somit eine Obergrenze für die Absorption des eigentlichen Filmes dar. Nach

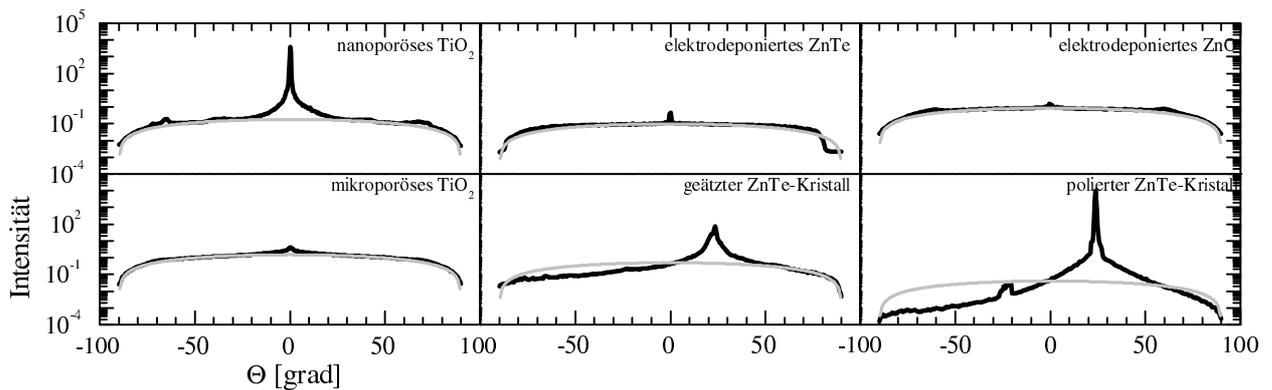


Abb. 6.2: Winkelaufgelöste Reflexionsmessungen an den in Abb. 6.1 gezeigten Substraten: Alle Graphen haben die gleiche Skalierung; es sind jeweils die Messung (schwarze Kurve) und der Streuanteil I_{streu} (graue Kurve) gemäß einer Anpassung nach 3.2 angegeben; zum Vergleich für das strukturierte ZnTe ist eine Messung an einem polierten Kristall aufgeführt. Die Einfallswinkel sind für TiO_2 , elektrodeponiertes ZnTe und ZnO jeweils 0° , während sie für die geätzten ZnTe-Kristalle 24° betragen.

Gl. 4.7 ergeben sich die in Abb. 6.3 dargestellten Werte.

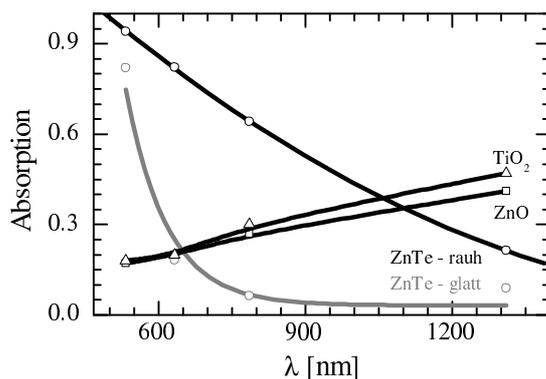


Abb. 6.3: Absorption der Substrate; zum Vergleich ist für das ZnTe die Absorption für einen glatten Film angegeben.

In der Absorption unterscheiden sich die drei Substrate deutlich: während das mikroporöse TiO_2 ebenso wie das ZnO im sichtbaren Spektralbereich eine Absorption um 20% zeigen, liegt das elektrodeponierte ZnTe zwischen 70 und 90%. Die hohe Absorption im ZnTe läßt sich hauptsächlich auf starke Defektabsorption in den rauhen Schichten zurückführen. Dies zeigt sich, wenn man die Absorption der rauhen ZnTe mit einer elektrodeponierten glatten ZnTe-Schicht vergleicht: bei der glatten Schicht findet sich star-

ke Absorption nur für 532nm, also unterhalb der Bandlücke von 2.3eV. Oberhalb der Bandlücke ist der glatte ZnTe-Film im Gegensatz zum rauhen Film weitestgehend transparent. Die sehr hohe Absorption für einen rauhen elektrodeponierten ZnTe-Film unterhalb der Bandlücke läßt also auf sehr hohe Defektabsorption schließen. Für das elektrodeponierte ZnO und das mikroporöse TiO_2 wird eine deutlich geringere Absorption zwischen 20 und 30% ermittelt. Beide Substrate lassen also für die Verwendung in der η -Solarzelle ähnliche Absorptionsverluste vermuten.

Insbesondere aufgrund der deutlich höheren chemischen Stabilität von TiO_2 gegenüber ZnO^2 wird das mikroporöse TiO_2 als Substrat für die η -Solarzelle gewählt. Mit einer Morphologie die eine Oberflächenvergrößerung von etwa 10 aufweist und zudem ein fast ideales Streuverhalten verglichen mit dem Lambertschen Strahler aufweist, ist es für die Verwendung in der η -Solarzelle sehr gut geeignet. In den folgenden Abschnitten wird nun auf weitere

² ZnO löst sich in der für die CdTe-Deposition benötigten Abscheidelösung mit pH 1.6 innerhalb von Sekunden auf [Shi93]. Auch Versuche, CdTe aus organischen Lösungen zu elektrodeponieren, scheiterten an der mangelnden chemischen Stabilität des ZnO.

Eigenschaften der mikroporösen TiO_2 -Schichten und auf die Elektrodeposition des Absorbers CdTe auf diesem porösen Substrat eingegangen.

6.2 Charakterisierung der porösen TiO_2 -Schichten

Titandioxid findet in Solarzellen mit Farbstoffen standardmäßig Verwendung als transparentes hochporöses Substrat [O'R91]. Die dort verwendeten Schichten werden meist per Sol-Gel-Verfahren hergestellt und zeigen, wie im vorherigen Abschnitt dargestellt wurde, eine Porosität auf der nm-Skala. Anders die in dieser Arbeit hergestellten TiO_2 -Schichten, die eine Art Netzwerk ausbilden, deren Strukturgröße auf der μm -Skala liegt (siehe Abb. 6.1). Dieser Unterschied zeigte sich deutlich im vorhergehenden Abschnitt. Es stellt sich nun die Frage, welche Kristallinität und welche elektronischen Eigenschaften diese mikroporösen TiO_2 -Schichten besitzen. Zunächst wird die Kristallinität untersucht, wobei das nanoporöse TiO_2 zum Vergleich herangezogen wird. Für beide Substrate sind in Abb. 6.4 die Röntgendiffraktogramme dargestellt.

Die Röntgendiffraktogramme zeigen deutlich, daß sowohl das mikro- als auch das nanoporöse TiO_2 aus der Modifikation Anatas bestehen. Die Modifikation Rutil ist nicht detektierbar. Beim mikroporösen TiO_2 treten aufgrund der geringen Schichtdicke die TLO-Reflexe im Vergleich zu den Schichtreflexen deutlicher hervor. Der (101)-Reflex erlaubt die Bestimmung der Kristallitgröße, die bei beiden Substraten in etwa gleich ist und bei 20-30nm liegt. Zusammenfassend ergeben sich also die in Tab. 6.3 angegebenen Strukturdaten.

Die für das mikroporöse TiO_2 in Abb. 6.1 gezeigte Struktur auf μm -Skala besteht also aus einer Agglomeration von kleinen Kristalliten. Die eigentliche Porosität kann also deutlich höher sein, als die aus Abb. 6.1 abgeschätzte, allerdings auf deutlich kleinerer Skala. Dies deutet sich auch in Gas-Adsorptionsmessungen an, die

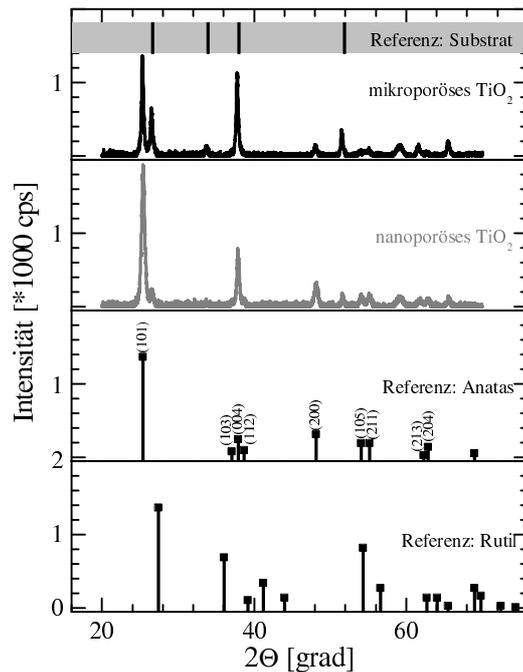


Abb. 6.4: Röntgendiffraktogramme von mikroporösem und nanoporösem TiO_2 ; die Referenzreflexe von TiO_2 sind sowohl für die Modifikation Anatas als auch Rutil angegeben; alle Diffraktogramme sind mit gleicher Skalierung dargestellt. Im grauen Kasten sind die TLO-Reflexe dargestellt.

Tab. 6.3: Charakteristische strukturelle Eigenschaften der beiden verglichenen TiO_2 -Substrate

TiO_2	nanoporös	mikroporös
Modifikation	Anatas	Anatas
Kristallitgröße	20nm	30nm
Strukturgröße	20nm	600nm
Oberfläche	300	10

eine Oberflächenvergrößerung von über 100 ergeben. Hier werden, da mit der Adsorption von N_2 -Molekülen gearbeitet wird, allerdings auch kleinste Hohlräume mit berücksichtigt. In Elektronenmikroskopaufnahmen läßt sich jedoch keine weitere Struktur erkennen, wie es z.B. für das nanoporöse TiO_2 der Fall ist. Daher wird davon ausgegangen, daß trotz der kleinen Kristallitgröße der Kontakt der einzelnen Kristallite untereinander

der deutlich besser ist, als bei dem nanoporösen Material, das aus eher runden Kristalliten besteht. Die Modellvorstellung ist für beide Substrate in Abb. 6.5 skizziert.

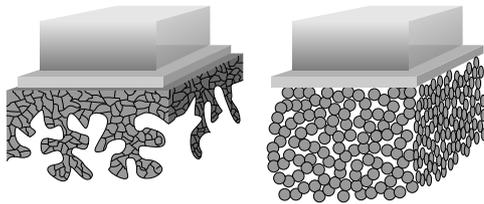


Abb. 6.5: Modellvorstellung von der Struktur der TiO₂-Substrate im Vergleich: a) nanoporöses TiO₂, b) mikroporöses TiO₂.

Das nanoporöse TiO₂ besteht demnach aus 20nm großen, eher runden Kristalliten, deren Kontakt untereinander durch die Berührung der einzelnen TiO₂-Partikel gegeben ist. Der Luftgehalt dieser Schichten liegt bei etwa 45-50% [Ros99b]. Dagegen bestehen die mikroporösen TiO₂-Filme aus 30nm großen Kristalliten, deren Stapelung deutlich kompakter ist. Die für die Optik interessante Morphologie auf μm -Skala wird hier durch die Substrattemperatur während der Präparation bestimmt (siehe Abschnitt 4.2.1).

Neben der Morphologie der Schichten ist für die Verwendung in der η -Solarzelle das optische Verhalten der TiO₂-Schichten von Interesse. Insbesondere die spätere optische Untersuchung der Absorberschichten erfordert eine möglichst genaue optische Anpassung der Transmissionsdaten des mikroporösen TiO₂, damit Substrat- und Absorbereigenschaften getrennt werden können. Dazu ist in Abb. 6.6 eine Transmissionsmessung von mikroporösem TiO₂ auf SnO₂-beschichtetem Glas und eine Simulation mit der dielektrischen Funktion nach [Mad84b] dargestellt.

Die Meßdaten zeigen zwischen 500 und 1200nm, also unterhalb der Bandlücke des TiO₂ eine Transmission zwischen 25 und 35%. Der Stapel aus planaren Schichten, der der gezeigten Simulation zugrunde gelegt wurde, ist in Abb. 6.7 als Modell A bezeichnet.

Als dielektrische Funktion für das TiO₂ wurde zunächst die Funktion aus [Mad84b] verwen-

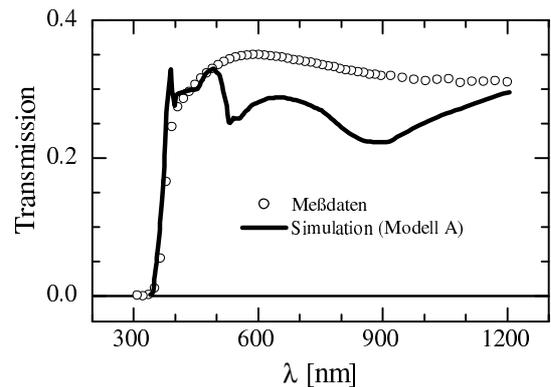


Abb. 6.6: Transmission von mikroporösem TiO₂ auf SnO₂-beschichtetem Glas. Mit eingezeichnet ist eine Simulation unter Verwendung von Literaturdaten für Anatas nach [Mad84b]

det³. In Abb. 6.6 ist deutlich zu erkennen, daß selbst unter Annahme einer viel zu niedrigen Schichtdicke von 400nm das Transmissionsspektrum zwar in die Größenordnung der gemessenen Daten kommt, diese jedoch bezüglich der Form nicht wiedergeben kann. Die in der Simulation auftretende Struktur des Spektrums ist auf die verwendete dielektrische Funktion zurückzuführen. Die starken Abweichungen der Simulation von den Meßdaten selbst unter Annahme einer viel zu geringen Schichtdicke sind in erster Linie auf die sehr hohen Werte für k unterhalb der Bandlücke zurückzuführen. Daher wurde ausgehend von den optischen Daten nach [Tan95], die an Anatas-Einkristallen gemessen wurden, die dielektrische Funktion so lange angepaßt, bis die gemessenen Spektren gut wiedergegeben werden konnten, wie Abb. 6.8 zeigt.

Dieses Vorgehen rechtfertigt sich in der unzureichenden Berücksichtigung von Streueffekten im verwendeten Simulationsprogramm, so daß diese über eine Veränderung der dielektrischen Funktion aufgefangen werden müssen. Mit der sukzessive erarbeiteten dielektrischen Funktion des TiO₂, die in Abb. 6.8 für die Simulation verwendet wurde, lassen sich die gemessene Transmission und Reflexion gut wiedergeben. Die dar-

³Die Daten gehen zurück auf Messungen an elektrochemisch präparierten Filmen [Blo77].

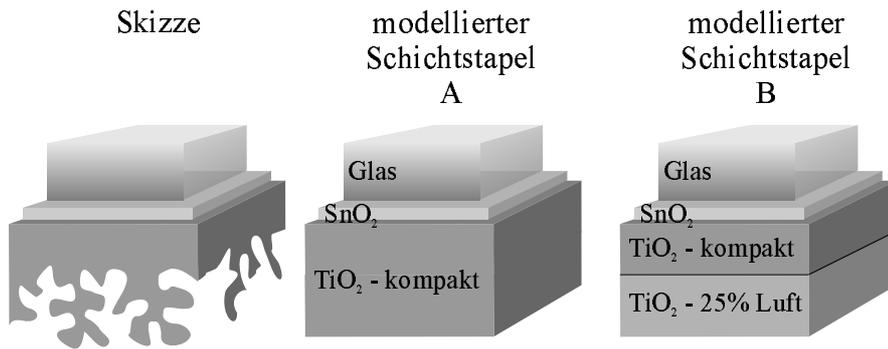


Abb. 6.7: Verschiedene Modelle zur optischen Simulation der mikroporösen TiO_2 -Schichten auf SnO_2 -Glas.

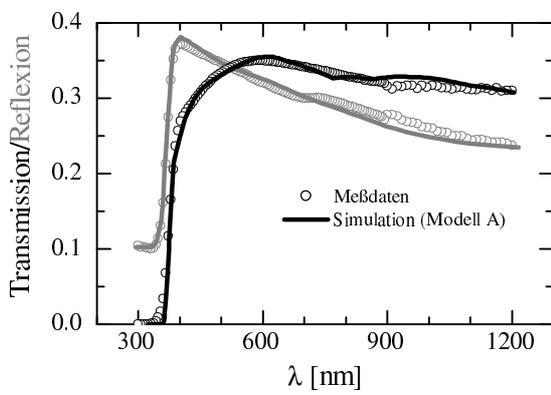


Abb. 6.8: Transmission und Reflexion von mikroporösem TiO_2 auf SnO_2 -beschichtetem Glas. Die Simulation erfolgte mit einer dielektrischen Funktion modifizierten dielektrischen Funktion, ausgehend vom Brechungsindex aus [Tan95]. Die verwendete Schichtdicke beträgt $2\mu\text{m}$.

gut wiedergeben, wie Abb. 6.9 zeigt.

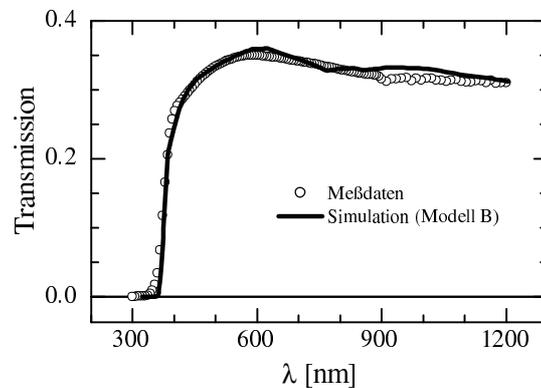


Abb. 6.9: Vergleich einer Simulation unter Verwendung von Modell B mit der gleichen dielektrischen Funktion wie in Abb. 6.8. Hier betrug die Schichtdicke des TiO_2 $4\mu\text{m}$.

gestellte Simulation beruht jedoch noch immer auf Modell A, d.h. einem planaren Schichtaufbau. Um die in Abb. 6.7 skizzierte raue Struktur besser in das für die Simulationen verwendete Modell zu integrieren, wird im weiteren mit Modell B aus Abb. 6.7 gearbeitet. Dieses Modell umfaßt eine kompakte Unterschicht aus TiO_2 und darauf ein TiO_2 /Luft-Gemisch mit einem Luft-Anteil von 25%. Dieses sollte die skizzierte poröse Struktur gut beschreiben⁴. Auch mit diesem Modell läßt sich die gemessene Transmission

Damit sind die optischen Substrateigenschaften bestimmt, so daß später in den optischen Untersuchungen von Absorberschichten darauf zurückgegriffen werden kann. Die für die gezeigten Simulationen verwendeten Daten für n und k für das mikroporöse TiO_2 sind in Abb. 6.10 den Literaturdaten gegenübergestellt.

Die Erhöhung des Brechungsindex gegenüber dem Einkristall aus [Tan95] wurde insbesondere zur Wiedergabe der niedrigen Reflexion zwischen 25 und 35% nötig. Nach [Mar99] läßt sich eine Erhöhung des Brechungsindex auf die Rauigkeit der TiO_2 -Schicht zurückführen: in dieser Arbeit wurde eine 2%ige Erhöhung des Brechungsindex auf eine Rauigkeit von 10nm zurückgeführt.

⁴Zum Vergleich der Skizze mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen sei an dieser Stelle auf Abb. 6.27 in Abschnitt 6.4.1 verwiesen.

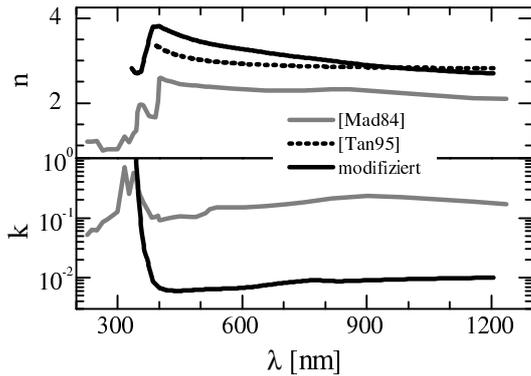


Abb. 6.10: Optische Konstanten n und k für TiO₂, wie er für die in Abb. 6.6 gezeigten Simulationen verwendet wurde, im Vergleich zu Literaturdaten.

Der Absorptionskoeffizient unterhalb der Bandlücke liegt dagegen wesentlich niedriger als der in [Mad84b] angegebene. Er läßt sich aus dem in Abb. 6.10 angegebenen k berechnen gemäß:

$$\begin{aligned} \alpha_{TiO_2}(600nm) &= \frac{2\pi k}{\lambda} \\ &= \frac{2\pi \cdot 0.00684}{600nm} \\ &\approx 1 \cdot 10^3 cm^{-1}. \end{aligned}$$

Damit liegt für das TiO₂ eine signifikante Absorption unterhalb der Bandlückenenergie vor, die im folgenden näher untersucht wird. Da für poröses TiO₂, wie in Kapitel 5 diskutiert wurde, der Transport dispersiv, d.h. über Defektbänder in der Bandlücke bestimmt ist, werden dazu spektral aufgelöste Photostrommessungen an einem TiO₂-Schottkykontakt betrachtet. Photostrommessungen bieten gegenüber Transmissionsmessungen den Vorteil der größeren möglichen Dynamik des Meßsignals. Der gemessene Photostrom setzt sich über die Generationsrate G nach 4.35 zusammen als

$$I_L \propto G(\alpha) \cdot \mu\tau.$$

- α - Absorptionskoeffizient
- μ - Beweglichkeit
- τ - Lebensdauer

Da μ und τ unabhängig von der Photonenenergie sind [Kön00a], wird der spektrale Verlauf des Photostromes vom Absorptionskoeffizienten bestimmt (siehe Abschnitt 4.1.4), sofern unter negativer Vorspannung alle Ladungsträger gesammelt werden⁵. In Abb. 6.11 ist der Photostrom eines TiO₂/Au-Schottkykontaktes unter negativer Vorspannung dargestellt.

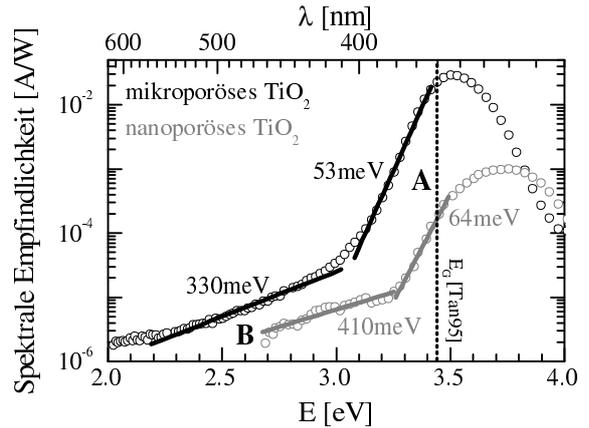


Abb. 6.11: Photostrom unter $U=-1V$ für einen TiO₂/Au-Schottkykontakt: deutlich zu erkennen ist der Photostrombeitrag unterhalb der Bandlücke von $E_G=3.42/3.46eV$.

Im Photostrom zeigt sich, daß man auch unterhalb der Bandlücke einen deutlichen Beitrag enthält. Dieser Beitrag setzt sich aus zwei exponentiellen Verläufen A und B mit unterschiedlicher Steigung zusammen. Nach der Abhängigkeit eines solchen Urbach-Verlaufes gemäß 4.36, also

$$\alpha(E) = \alpha_0 \cdot e^{-\frac{E_G-E}{E_U}},$$

- α - Absorptionskoeffizient
- α_0 - Konstante
- E_U - Urbach-Energie
- E_G - Bandlücke

läßt sich daraus die zugehörige Urbach-Energie E_U bestimmen (siehe dazu auch Abschnitt 4.1.4). Sie beträgt für den Verlauf A bei höheren Photonenenergien $E_U^A=53meV$ und für den Verlauf B

⁵Unter negativer Vorspannung wird die Rekombination unterdrückt.

bei niedrigeren Photonenenergien $E_U^B=330\text{meV}$. Ähnliche Bandausläufer wurden auch schon in der Literatur sowohl für nanoporöse Schichten als auch für Einkristalle (A-Ausläufer) beschrieben. Tab. 6.4 zeigt die gemessenen und Literaturwerte im Vergleich.

Tab. 6.4: Aus Abb. 6.11 bestimmte Urbach-Energien E_U im Vergleich zu Literaturwerten.

TiO ₂	E_U^A	E_U^B	Quelle
mikrop.	53meV	330meV	Abb. 6.11
nanop.	64meV	410meV	Abb. 6.11
nanop.	78meV	200meV	[Kön00b]
nanop.	120meV ¹	300meV ¹	[Wei98]
nanop.	<120meV	-	[Wei98]
Kristall	40meV	-	[Tan95]

¹bei 6mbar O₂-Partialdruck gemessen

Die in dieser Arbeit bestimmte Urbach-Energie für Verlauf A E_U^A ist etwas größer als die für Einkristalle bestimmte, die ca. $E_U=40\text{meV}$ beträgt [Tan95], liegt aber in guter Übereinstimmung mit den an nanoporösen Schichten gemessenen Werten. Der bei 6mbar O₂-Partialdruck gemessene Wert aus [Wei98] ist höher als die bei Raumdruck gemessenen, was vermuten läßt, daß sie auf Sauerstoffvakanz zurückzuführen sind. Die Tatsache, daß der A-Ausläufer auch im Einkristall beobachtet wurde und auch bei tiefen Temperaturen auftritt [Tan95], läßt darauf schließen, daß er auf strukturelle Unordnung im Anatas Gitter, vermutlich durch Verzerrung der TiO₆ Oktaeder, zurückzuführen ist.

Die zweite Urbachenergie E_U^B wird im Einkristall nicht beobachtet, sie tritt jedoch in nanoporösen Filmen ebenfalls auf. Wahrscheinlich läßt sie sich also auf Effekte der hohen Oberfläche zurückführen. Auch der B-Ausläufer ist eine Funktion des O₂-Partialdruckes und wird durch Verzerrungen der Kristallitoberfläche erklärt [Wei98]. In [Wei98] wird für nanoporöses TiO₂ gezeigt, daß der dort gemessene Wert $E_U^B=270\text{meV}$ eine Funktion des O₂-Partialdruckes und somit ein Oberflächeneffekt

ist. Dort werden die Bandausläufer Verzerrungen des Kristallgitters an der Oberfläche aufgrund von Sauerstoffvakanz zugeschrieben. Der hier gemessene Wert für das mikroporöse TiO₂ zeigt für E_U^B gute Übereinstimmung mit den an nanoporösem TiO₂ gemessenen Werten.

Zusammenfassung: Poröse TiO₂-Schichten

Der Vergleich zwischen nanoporösem und mikroporösem TiO₂ ergibt, daß beide zwar aus Kristalliten von 20 bis 30nm Größe der Modifikation Anatas bestehen, diese aber im mikroporösen TiO₂ zu einer deutlich größeren Morphologie agglomerieren. Es zeigte sich in optischen Messungen, daß Transmissionsmessungen an mikroporösem TiO₂ nicht unter Verwendung der dielektrischen Funktion nach [Mad84b] widergegeben werden konnten. Stattdessen wurde es notwendig, eine eigene dielektrische Funktion für das TiO₂ zu entwickeln, in der neben niedrigerer Defektabsorption unterhalb der Bandlücke ein höherer Brechungsindex u.a. zur Beschreibung der Streueffekte eingeht, die mit dem verwendeten Simulationsprogramm nicht modelliert werden können. Die Tendenz zu höheren Werten als $n=2.5$ zeigt sich allerdings auch schon in Messungen am Einkristall [Tan95] und an neueren Messungen an polykristallinen Filmen [Mar99], so daß das gewählte Vorgehen plausibel erscheint. Trotz der zur Wiedergabe der Spektren nötigen Erniedrigung von k liefert die erstellte dielektrische Funktion unterhalb der Bandkante des TiO₂ immer noch signifikant hohe Werte für den Absorptionskoeffizienten von $\alpha \approx 1 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$. Damit liegt bei den mikroporösen Schichten signifikante Defektabsorption in der Bandlücke vor, die sich auf die Einkopplung der einfallenden Strahlung in das CdTe negativ auswirken sollte.

Die Simulation der optischen Daten wurde mit zwei Modellen vorgenommen, von denen Modell A auf einem kompakten Schichtstapel beruht. Ein anderes vorgeschlagenes Modell B versucht der realen Schichtstruktur durch die Einführung eines TiO₂/Luft-Gemisches als zweiter Schicht gerecht

zu werden. Auch mit diesem Modell konnten die Meßdaten zufriedenstellend angepaßt werden, so daß für die weiteren optischen Untersuchungen auf Modell B aufgebaut wird, da dieses die reale Morphologie besser wiedergibt.

Die Defektabsorption des TiO_2 unterhalb der Bandlücke wird auch in den elektronischen Eigenschaften deutlich: beim mikroporösen TiO_2 wurden neben den auch beim Einkristall beobachteten Bandausläufern mit charakteristischen Energien von 50meV weitere Bandausläufer mit größerer charakteristischer Energie etwa 300meV beobachtet. Diese konnten in ähnlicher Form auch beim nanoporösen TiO_2 festgestellt werden und stehen im Einklang mit in der Literatur berichteten Werten. Der Vergleich der elektronischen Eigenschaften von mikro- und nanoporösem TiO_2 zeigt, daß sowohl nano- als auch mikroporöses TiO_2 eine ähnlich hohe Störstellenkonzentration in der Bandlücke besitzen, die nicht nur zu Sub-Bandlücken-Absorption, sondern auch zur Photoleitung beitragen. Es kann also davon ausgegangen werden, daß sich mikro- und nanoporöses TiO_2 sich im Wesentlichen durch ihre Morphologie unterscheiden.

6.3 Schichtwachstum des Absorbers

In diesem Abschnitt wird ein Modell für das Wachstum des Absorbers CdTe auf dem porösen Substrat TiO_2 entwickelt. Der besondere Schwerpunkt liegt dabei auf den Unterschieden zwischen den Depositionsprozessen auf planaren und auf porösen Substraten. Insbesondere der Ort der Keimbildung und die anschließende Ausbildung einer zusammenhängenden Schicht sowie deren Morphologie und Kristallinität ist dabei von Interesse. Neben der Elektrodeposition des CdTe in der porösen TiO_2 -Struktur wird außerdem eine CdCl_2 -Nachbehandlung der Absorberschichten vorgestellt, die sowohl auf Morphologie und Kristallinität als auch auf die elektrischen Eigenschaften des CdTe Einfluß nimmt.

6.3.1 Aspekte der Elektrodeposition auf porösen TiO_2 -Substraten

Die Elektrodeposition auf porösen Substraten unterscheidet sich von der Elektrodeposition auf planaren Substraten: die wichtigsten Unterschiede stellen der ortsabhängige Potentialabfall auf dem Substrat und die in der porösen Struktur behinderte Diffusion der zu reagierenden Spezies in der Elektrolytlösung dar. Zunächst wird der Potentialabfall an der Elektrode diskutiert, der sich im einfachsten Fall linear beschreiben läßt:

$$U = I \cdot \rho \cdot \frac{d}{A} \quad (6.3)$$

- I - Abscheidestrom
- ρ - spezifischer Widerstand der Elektrode
- d - Dicke der leitfähigen Schicht
- A - stromdurchflossene Fläche

Das SnO_2 stellt mit seiner Ladungsträgerkonzentration von 10^{20}cm^{-3} bei den verwendeten Probengrößen von 1-4 cm^2 für den Spannungsverlauf nahezu eine Äquipotentialfläche dar⁶. Damit steht bei Abscheidung auf diesem planaren Substrat überall auf der zu beschichtenden Fläche nahezu das gleiche Potential für die Reaktion zur Verfügung. Dies ändert sich, wenn das zu beschichtende Material einen deutlichen Schichtwiderstand R_s besitzt. Ist das Material außerdem noch porös wie in dem hier diskutierten Fall, so wird das an der Oberfläche zur Verfügung stehende Potential aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicke des porösen Substrates eine Funktion des Ortes x (siehe Abb. 6.12).

Der lineare Potentialabfall aufgrund von R_s stellt nur die nullte Näherung dar, da bei dieser Überlegung der Elektrolyt und die sich ausbildende Verarmungszone im Elektrolyten noch nicht in Betracht gezogen wurde. Eine genauere Betrachtung dazu findet sich in [Fer99]. Sie ist hier jedoch nicht nötig, da die einfache Abschätzung eine hinreichend genaue Beschreibung der Potentialverhältnisse liefert.

⁶Die Spannungsdifferenz auf dem SnO_2 -Substrat ΔU beträgt bei einem Depositionsstrom von 0.5mA/cm² etwa 10mV

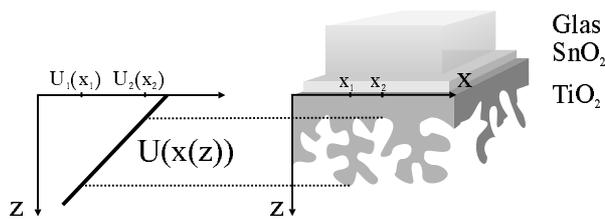


Abb. 6.12: Schematische Darstellung des Potentialabfalls in einem rauhen Substrat: an den äußeren Regionen der porösen Struktur liegt ein geringeres Potential U_1 an als an näher zum SnO_2 gelegenen Stellen, wo das Potential U_2 anliegt.

Die unterschiedlichen Potentiale an der Elektrodenoberfläche können zur Kontrolle des Wachstumsortes benutzt werden, da die Reaktionen in der Elektrodeposition eine Spannungsabhängigkeit aufweisen. Dieser Schwellwert kann mit U_1 schon erreicht werden, während U_2 noch darunter liegt. So kann das Wachstum gezielt tief im Inneren der porösen Struktur initiiert und ein Auffüllen derselben erreicht werden, wie es für CuSCN in nanoporösem TiO_2 demonstriert wurde [Ros00, Ros99a]. Das Auffüllen einer porösen Struktur per Elektrodeposition setzt jedoch voraus, daß die in der Lösung vorhandene Spezies durch das ganze poröse Substrat hindurch in ausreichender Menge zur Verfügung steht, was nur bei entsprechend hohen Konzentrationen wie es beim CuSCN gewährleistet ist⁷.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten CdTe -Elektrodeposition nach [Pan78] ist es im Unterschied zur CuSCN -Abscheidung notwendig, daß die Cd -Komponente im deutlichen Überschuß zu der Te -Komponente vorliegt (siehe Abschnitt 4.2.5). Da mit einer 10^{-4}M Te -Lösung gearbeitet wird, heißt das, daß die Diffusion in der porösen Struktur gehemmt ist und damit für die verwendeten $1\text{-}2\mu\text{m}$ Schichtdicke des TiO_2 auffüllendes Wachstum nicht möglich ist.

Bestimmend für die CdTe -Abscheidung auf porösen TiO_2 -Schichten ist die Potentialvertei-

lung in der porösen TiO_2 -Struktur: bei einem angenommenen spezifischen Widerstand des TiO_2 von $\approx 1 \cdot 10^6 \Omega\text{cm}^8$ fällt bei einer typischen Stromdichte von $1\text{mA}/\text{cm}^2$ über $1.5\mu\text{m}$ eine Spannung von 150mV ab. Da die CdTe -Abscheidung, wie in Abschnitt 4.2.5 gezeigt wurde, in einem großen Potentialbereich möglich ist, gilt es, ein geeignetes Potential zu finden, bei dem durch die gesamte Struktur hindurch CdTe abgeschieden werden kann. Dazu wird der Vergleich der Voltammogramme auf planarem SnO_2 - und auf porösem TiO_2 -Substrat in Abb. 6.13 herangezogen.

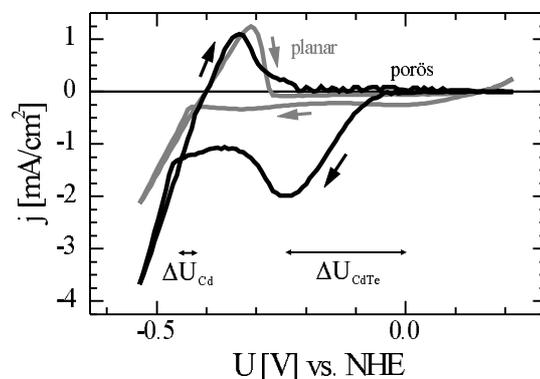


Abb. 6.13: Voltammogramm in einer CdTe -Lösung auf mikroporösem TiO_2 im Vergleich zu einem Spannungsdurchlauf auf planarem SnO_2 -Substrat.

Die gezeigten Voltammogramme unterscheiden sich deutlich in den gemessenen Stromdichten. Insbesondere das Maximum bei kleineren Spannungen, welches die CdTe -Abscheidung kennzeichnet, ist auf dem porösen TiO_2 um etwa einen Faktor 8 höher als auf dem planaren Substrat. Dies unterstützt die Annahme einer um einen Faktor 10 höheren Oberfläche des TiO_2 gegenüber einem planaren Substrat (siehe Abschnitt 6.1. Neben den höheren Stromdichten ist sowohl eine Verschiebung des Strommaximums, welches die CdTe -Abscheidung kennzeichnet, um ΔU_{CdTe} , als auch des Einsatzes der Cd -Abscheidung um ΔU_{Cd} festzustellen. Diese

⁸Der spezifische Widerstand des TiO_2 im Elektrolyten muß nicht notwendigerweise mit Wert übereinstimmen, der mit Metallkontakten gemessen wird.

⁷Für die CuSCN -Abscheidung wird mit Konzentrationen von $\approx 0.5\text{-}1\text{M}$ gearbeitet.

Verschiebung zu höheren Spannungen ist auf den Spannungsabfall durch das widerstandsbehaftete TiO_2 zurückzuführen. Auffällig ist dabei, daß ΔU_{Cd} deutlich kleiner ist als ΔU_{CdTe} , weil sich bei einem Spannungsabfall aufgrund des Substratwiderstandes das Voltammogramm um einen festen Spannungsbetrag zu höheren Spannungen verschieben sollte. Erklären läßt sich dies dadurch, daß das Cd offensichtlich nicht nur auf dem TiO_2 , sondern aufgrund der hohen Konzentration der Cd-Ionen im Elektrolyten, parallel auch auf dem freiliegenden SnO_2 abgeschieden wird. Daher ist das Voltammogramm der TiO_2 -Oberfläche mit dem der SnO_2 -Oberfläche überlagert und ΔU_{Cd} fällt kleiner aus als ΔU_{CdTe} .

Um in der Elektrodeposition p-leitendes CdTe abzuschneiden, muß das Abscheidungspotential nach Tab. 4.1 zwischen -420mV und -540mV liegen. Damit über die gesamte TiO_2 -Schicht in der gesamten Dicke von $d_{\text{TiO}_2} = 2\mu\text{m}$ CdTe abgeschieden werden kann, wird in der Hälfte der Schicht ein Depositionspotential von $U_{dep}^* = -280\text{mV}$ gefordert. Damit ergibt sich das zu wählende Potential U_{dep} zu⁹:

$$\begin{aligned} U_{dep} &= U_{dep}^* - \frac{1}{2} \Delta U_{CdTe} & (6.4) \\ &= -280\text{mV} - 110\text{mV} \\ &= -390\text{mV}. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die Potentialverteilung in der porösen TiO_2 -Elektrode das in Abb. 6.14 skizzierte Bild.

Mit $U_{dep} = -390\text{mV}$ ist also durch die gesamte poröse TiO_2 -Struktur die Abscheidung von CdTe möglich. Die Stöchiometrie ist jedoch aufgrund des Spannungsabfalls im TiO_2 abhängig von der Depositionstiefe: während an den äußeren Regionen aufgrund des niedrigen Potentials U_{dep}^{**} Te-reiches, also p-leitendes Material abgeschieden wird, wird nahe am SnO_2 , wo zur Abscheidung U_{dep} zur Verfügung steht, eher n-leitendes Material deponiert. Die Bedeckung des TiO_2 mit CdTe

⁹Das zu wählende Potential ist das, welches am Potentiostaten gewählt wird und daher auf der SnO_2 -Oberfläche zur Verfügung steht: siehe Abb. 6.14.

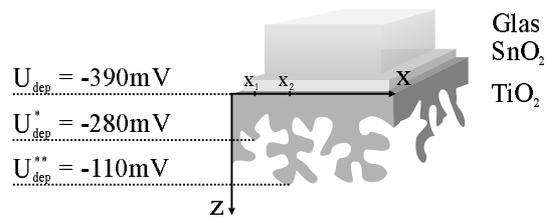


Abb. 6.14: Potentialverhältnisse in der porösen TiO_2 -Elektrode unter Annahme eines linearen Spannungsabfalles im TiO_2 .

zeigt sich in den Elektronenmikroskopaufnahmen in Abb. 6.15.

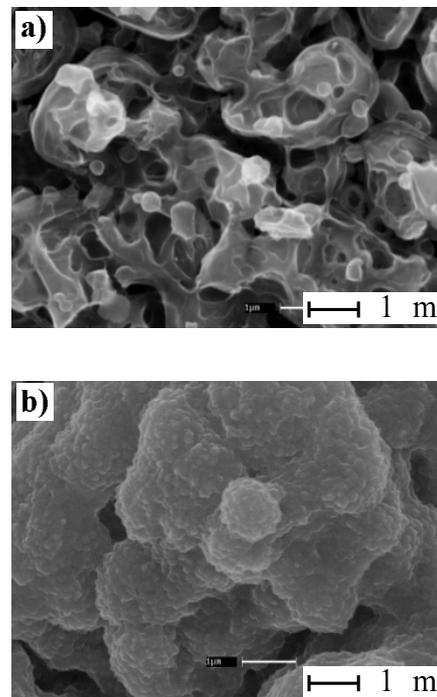


Abb. 6.15: Elektronenmikroskopieaufnahmen von $\mu\text{p-TiO}_2$: a) vor der Bedeckung mit CdTe und b) nach der Beschichtung mit $1.5\mu\text{m}$ CdTe

Die Elektronenmikroskopieaufnahmen zeigen, daß nach der Deposition einer CdTe-Schicht auf mikroporösem TiO_2 die grobe Struktur des TiO_2 nach wie vor gut zu erkennen ist. Auch sind keine Stellen erkennbar, an denen das TiO_2 -Substrat noch freiliegt. Vielmehr zeigen alle Regionen unabhängig von der Depositionstiefe die Oberflächenstruktur des deponierten CdTe. Kleinere Hohlräume werden während der Deposition vom

CdTe aufgefüllt. Damit ist die angestrebte konformale Bedeckung der porösen TiO_2 -Struktur mit CdTe mit dem gewählten Depositionspotential von $U_{dep} = -390\text{mV}$ realisiert.

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum der Elektrodeposition ist die einfache Möglichkeit, über die umgesetzte Ladungsmenge und die Elektronenbilanz in den Reaktionen 4.47-4.49 die abgeschiedene Materialmenge zu bestimmen. Zur Deposition eines CdTe-Moleküls werden danach 6 Elektronen benötigt, so daß sich die makroskopische Dicke des CdTe D_{mak} bestimmen läßt aus:

$$d_{mak} = f \cdot \frac{a^3}{4 \cdot 6 \cdot q} \cdot \frac{Q}{A_{mak}} \quad (6.5)$$

- | | |
|-----------|-------------------------------|
| a | - Gitterkonstante |
| q | - Elementarladung |
| f | - Faradaysche Effizienz |
| Q | - umgesetzte Ladungsmenge |
| A_{mak} | - makroskopische Probenfläche |

Zur genauen Berechnung der Dicke nach 6.5 ist es notwendig, daß Nebenreaktionen, die in den Ladungsumsatz ebenfalls eingehen würden, ausgeschlossen werden können und der Faktor für die Faradaysche Effizienz f möglichst gleich eins gesetzt werden kann. Dafür muß die berechnete Dicke d_{mak} mit der tatsächlich abgeschiedenen Dicke $d_{gemessen}$ verglichen werden, wie es in Abb. 6.16 gezeigt ist.

Für die Bestimmung der Dicke wurden die CdTe-Filme, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, aufgelöst und die komplett abgeschiedene Masse anschließend mit induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektroskopie (ICP-MS) bestimmt. Aus der Auftragung $d_{berechnet}$ gegen d_{mak} erhält man einen linearen Zusammenhang mit der Steigung 1, d.h. daß während der Abscheidung des CdTe keine Nebenreaktionen ablaufen und die umgesetzte Ladung vollständig für die Bildung von CdTe verwendet wird. Damit läßt sich während der Deposition die abgeschiedene totale CdTe-Dicke sehr genau bestimmen.

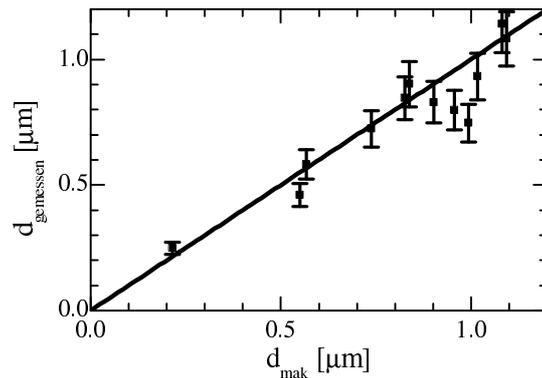


Abb. 6.16: Zusammenhang zwischen berechneter und gemessener Dicke auf porösen Proben (aus [Feh96]).

6.3.2 Verbesserung des Absorbermaterials durch Nachbehandlung

Untersuchungen zur Struktur

In der Literatur wird CdTe zur Verwendung in Solarzellen immer einer Nachbehandlung unterzogen. Sie dient zum einen der Verbesserung der Kristallinität durch Rekristallisation [Mou95, Mou97, Qi96] und des Transports durch Störstellenpassivierung [AA96]. Zum anderen kann bei der Elektrodeposition n-leitend abgeschiedenes Material in p-CdTe umgewandelt werden [Bas85]. Die Nachbehandlung besteht aus dem Aufbringen von CdCl_2 mit anschließendem Tempern für 15 Minuten bei 400°C an Luft. In dieser Arbeit wird die CdCl_2 -Schicht durch Eintauchen in eine siedende, mit CdCl_2 gesättigte Lösung in Methanol aufgebracht.

Zunächst soll der Effekt der Rekristallisation an planaren Filmen untersucht werden. Daher sind in Abb. 6.17 Röntgendiffraktogramme für CdTe-Filme gezeigt, die auf SnO_2 -Glas deponiert wurden.

Die Filme zeigen nach der Abscheidung eine starke (111)-Orientierung, andere Orientierungen treten innerhalb der Meßgenauigkeit nicht auf. Erst nach der Nachbehandlung verschwindet diese Vorzugsorientierung und auch andere Reflexe wie (220) und (311) treten auf. Außerdem zeigt der (111)-Reflex eine deutlich verringerte

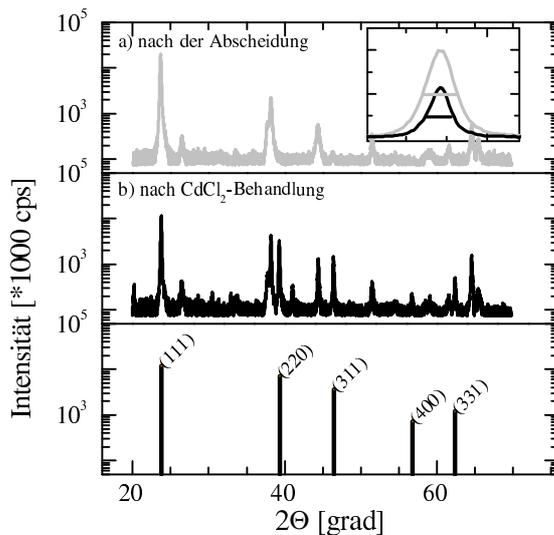


Abb. 6.17: Röntgendiffraktogramm von elektrodeponiertem CdTe auf SnO_2 -Substrat: a) nach der Elektrodeposition, b) nach CdCl_2 -Nachbehandlung. Die Referenz für kubisches CdTe ist im unteren Graphen gegeben; der Ausschnitt zeigt den (111)-Reflex in Vergrößerung.

Halbwertsbreite, d.h. die Kristallite werden durch die Nachbehandlung nicht nur restrukturiert, sondern auch von 75nm auf 100nm vergrößert.

Auf den porösen Substraten zeigt sich nach der Abscheidung diese Vorzugsorientierung nicht. Hier sind aufgrund der unterschiedlichen Neigungswinkel der Wachstumsflächen sämtliche Kristallorientierungen vorhanden. In Abb. 6.18 sind schon vor der Nachbehandlung außer dem (111)-Reflex andere Reflexe zu sehen. Allerdings zeigen auch die Filme auf porösem Substrat die Verringerung der Halbwertsbreite des 111-Reflexes und damit eine Vergrößerung der Kristallite.

Die Verringerung der Halbwertsbreite des (111)-Reflexes als Funktion der Schichtdicke d_{mak} beinhaltet Informationen darüber, wie sich die CdTe-Schicht in der porösen Struktur verteilt. Deshalb ist in Abb. 6.19 die Kristallitgröße vor und nach der Nachbehandlung für Filme verschiedener makroskopischer Dicke aufgetragen.

Direkt nach der Abscheidung weisen die CdTe-

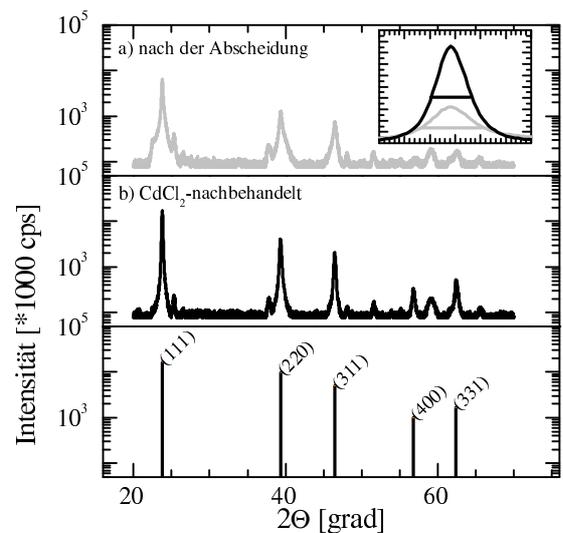


Abb. 6.18: Röntgendiffraktogramm von $1.6\mu\text{m}$ elektrodeponiertem CdTe auf $\mu\text{p-TiO}_2$ vor (a) und nach (b) der CdCl_2 -Nachbehandlung; der Ausschnitt zeigt den (111)-Reflex in Vergrößerung.

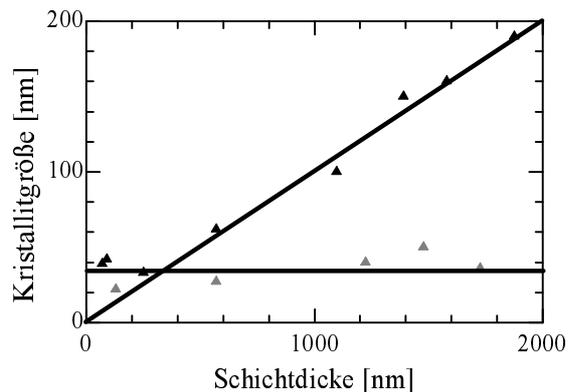


Abb. 6.19: Aus der Halbwertsbreite des (111)-Reflexes des CdTe bestimmte Kristallitgrößen als Funktion der makroskopischen Schichtdicke bei Proben direkt nach der Elektrodeposition (graue Dreiecke) und bei CdCl_2 -nachbehandelten Proben (schwarze Dreiecke)

Schichten unabhängig von ihrer Dicke eine mittlere Kristallitgröße von $\approx 40\text{nm}$ auf. Nach der Nachbehandlung zeigen sich zwei unterschiedliche Bereiche: unterhalb von 400nm Schichtdicke ist keine wesentliche Veränderung der Kristallitgröße feststellbar, während oberhalb von 400nm die Kristallitgröße linear ansteigt. Verur-

sacht wird dieser Effekt durch die Kornverteilung auf der vergrößerten Wachstumsfläche.

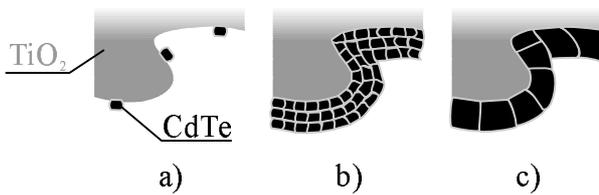


Abb. 6.20: Skizze zur Kristallitverteilung in der porösen Struktur: a) ohne Kontakt untereinander, b) mit Kontakt untereinander ohne CdCl_2 -Nachbehandlung und c) mit CdCl_2 -Nachbehandlung.

Offensichtlich haben die Kristallite bis zu einer makroskopischen Schichtdicke von 400nm keinen Kontakt untereinander, so daß bei der Nachbehandlung keine Möglichkeit zum Kristallitwachstum besteht, wie es in Abb. 6.20a) dargestellt ist. Bei Erhöhung der Schichtdicke wird nur die Dichte der Kristallite auf der TiO_2 -Oberfläche erhöht. Erst wenn oberhalb von 400nm Schichtdicke die Kristallite untereinander Kontakt haben (Abb. 6.20b)), steht genug Material für deren Vergrößerung während der CdCl_2 -Nachbehandlung zur Verfügung (Abb. 6.20c)). Die Steigung des linearen Anwachsens der Kristallitgröße in Abb. 6.20 ist demnach ein Maß für die Oberflächenvergrößerung. Sie beträgt bei dem verwendeten mikroporösen TiO_2 in Übereinstimmung mit der Abschätzung in Abschnitt 6.1 und den Stromdichten in der CdTe-Elektrodeposition in Abschnitt 6.3.1 in etwa 10.

Nach den ausgeführten Überlegungen ist bei dickeren CdTe-Schichten zwischen 1 und $2\mu\text{m}$ die TiO_2 -Struktur von einzelnen, nebeneinanderliegenden 100-200nm großen Kristalliten bedeckt. Diese Kristallitbedeckung bestätigt sich in der in Abb. 6.21 gezeigten Elektronenmikroskopaufnahme.

Ein weiterer Effekt der Nachbehandlung ist die Wirkung als Flußmittel [Lev96], die auch auf den porösen Substraten gut beobachtet werden kann.

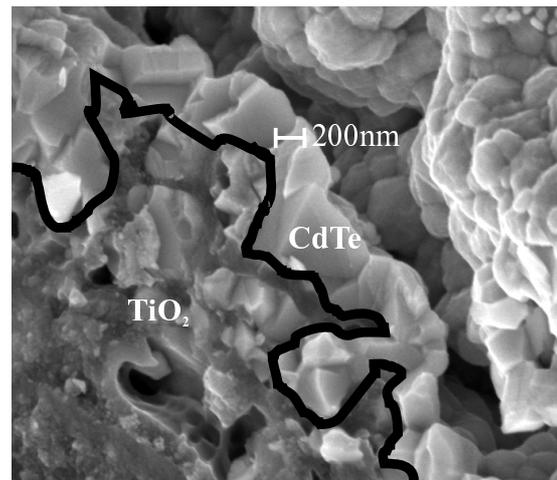


Abb. 6.21: Elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme der TiO_2/CdTe -Grenzfläche. Die makroskopische Schichtdicke der deponierten CdTe-Schicht beträgt etwa $1.6\mu\text{m}$.

Während vor der Nachbehandlung die Kristallite in Abb. 6.22 sehr scharfkantig wirken, zeigt die Oberfläche nach der Nachbehandlung deutlich geglättete Formen. Da diese Glättung bei reinem Tempern an Luft nicht erzielt werden konnte, ist dieser Effekt auf die Verwendung des CdCl_2 zurückzuführen. Neben der Glättung der Oberfläche ist in Abb. ?? noch einmal gut die Vergrößerung der Kristallite durch die CdCl_2 -Nachbehandlung zu erkennen. Ohne Anwesenheit von CdCl_2 ist bezüglich der Kristallitgröße kein Effekt auszumachen.

Optische und elektrische Untersuchungen

Zur Durchführung der optischen Charakterisierung wurden verschieden dicke CdTe-Schichten auf SnO_2 -Glas präpariert. Die mit Hilfe der Ullbrich-Kugel gemessene Transmission dieser Schichten ist in Abb. 6.23 dargestellt.

Die gezeigten Daten lassen sich mit Hilfe des in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Simulationsprogrammes anpassen. Dabei wird der gesamte Schichtstapel Glas/ SnO_2 /CdTe optisch simuliert. Als Ausgangsdaten für die dielektrische Funktion des CdTe wurden ϵ_1 und ϵ_2 aus [Pal91] verwendet, die auf Messungen sowohl am Einkri-

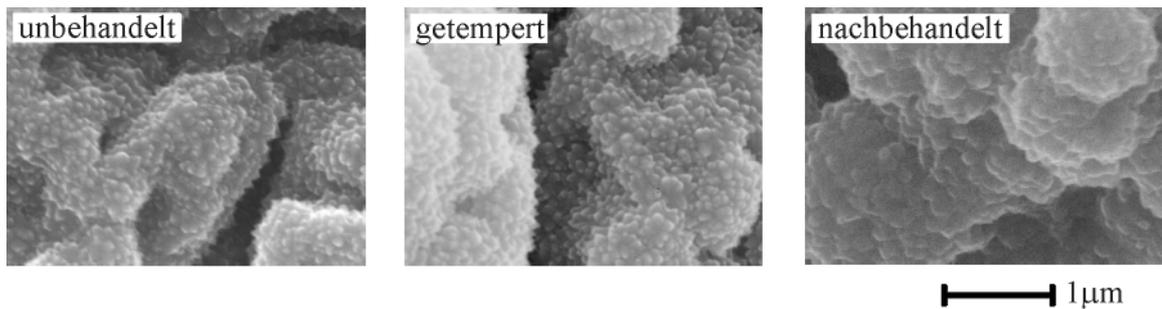


Abb. 6.22: CdTe auf mikroporösem TiO₂ direkt nach der Elektrodeposition, nach Erhitzen in Luft ohne CdCl₂ und nach Erhitzen in Anwesenheit von CdCl₂ bei gleichen Bedingungen.

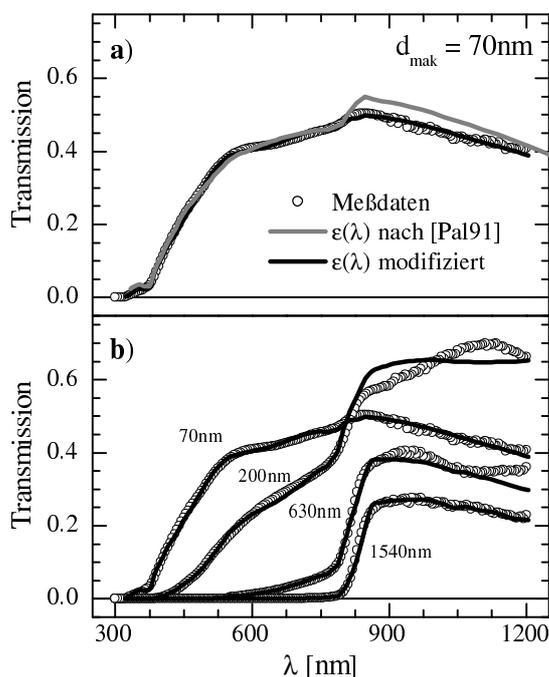


Abb. 6.23: Transmissionsdaten von CdTe auf SnO₂-Substrat für eine 70nm dicke Schicht und Anpassungen mit verschiedenen dielektrischen Funktionen (a) und für verschiedene Schichtdicken (b); für die Schichtdicke wurde dabei für die Simulation 70nm, 200nm, 700nm und 1670nm angenommen.

stall als auch an polykristallinen Filmen beruhen. Es zeigt sich, daß diese Literaturdaten den Verlauf der Transmission unterhalb der Bandkante bis 825nm sehr gut wiedergeben können. Oberhalb der Bandkante treten jedoch Abweichungen vom gemessenen Verlauf auf, so daß für diesen Bereich ϵ_1 und ϵ_2 modifiziert werden müssen. Die

so erhaltene dielektrische Funktion ermöglicht eine gute Simulation der Transmission sowohl der dünnen als auch der dickeren Schichten, wie sie in Abb. 6.23b) dargestellt ist¹⁰. Für 630 und 1540nm mußte die Schichtdicke für die Simulation geringfügig auf 700 bzw. 1670nm heraufgesetzt werden, um eine gute Wiedergabe der Spektren zu erreichen.

Aus der angepaßten dielektrischen Funktion $\epsilon(\lambda)$ läßt sich gemäß 4.4 der Absorptionskoeffizient des elektrodeponierten CdTe bestimmen, wie er in Abb. 6.24 gezeigt ist.

Die Modifikation der dielektrischen Funktion unterhalb der Bandkante, die für eine Anpassung der in Abb. 6.23 gezeigten Spektren notwendig ist, wirkt sich im Absorptionskoeffizienten in einem flacheren Verlauf oberhalb von 825nm verglichen mit der Literaturkurve aus. Zwar läßt sich der direkte Übergang mit $E_G=1.50\text{eV}$ noch gut bis 817nm durch die theoretische Beschreibung eines direkten Überganges mit Hilfe von Gl. 4.5

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{\sqrt{h\nu - E_G}}{h\nu}$$

anpassen, oberhalb von 820nm verläuft der Absorptionskoeffizient allerdings deutlich flacher als die Literaturkurve und läßt sich über einen exponentiellen Verlauf nach Gl. 4.36 anpassen.

¹⁰In [Kam95a] wurde gezeigt, daß der Absorptionskoeffizient von elektrodeponiertem CdTe keine Funktion der Kristallitgröße ist und damit die Annahme einer dielektrischen Funktion für die Simulation von Spektren mit unterschiedlicher Schichtdicke gerechtfertigt ist

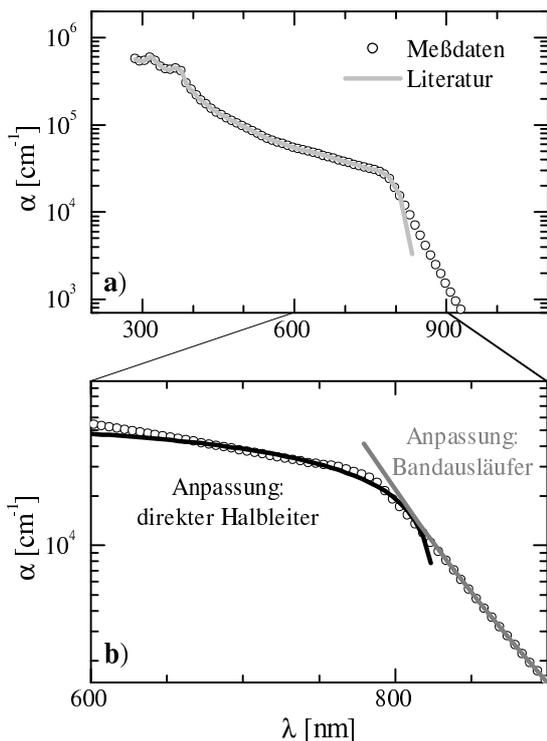


Abb. 6.24: a) Absorptionskoeffizient α von elektrodeponiertem CdTe im Vergleich mit Literaturdaten nach [Pal91]. b) Bandkantennaher Bereich: Anpassung des Absorptionskoeffizienten nach Gl. 4.5 mit $E_g=1.50\text{eV}$ und eines Bandausläufers mit $E_U=64\text{meV}$.

Die charakteristische Urbach-Energie beträgt $E_U=64\text{meV}$. Solche Bandausläufer, die auf eine erhöhte Defektdichte zurückzuführen sind, werden insbesondere für CdTe-Filme beobachtet, die bei niedrigen Substrattemperaturen ($\approx 150^\circ$) hergestellt wurden und damit gegenüber bei höheren Temperaturen prozessierten Filmen eine erhöhte Dichte von Eigendefekten aufweisen [Mye81, Gla63].

Da sich die Nachbehandlung in Transmissionsmessungen nicht auswirkt, werden Photolumineszenzmessungen wie sie in Abb. 6.25 dargestellt sind, herangezogen, um den Einfluß der CdCl_2 -Nachbehandlung auf Defekte im Material festzustellen.

Bei Filmen auf glattem Substrat bildet sich erst durch die Nachbehandlung ein in der Lite-

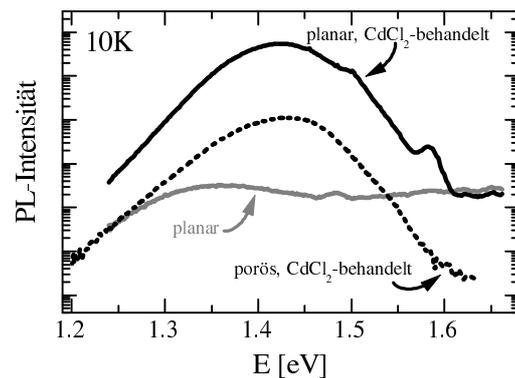


Abb. 6.25: Photolumineszenz-Spektren (bei 10K) von elektrodeponiertem CdTe: dargestellt ist der Einfluß der CdCl_2 -Nachbehandlung auf planaren und porösen Substraten.

ratur häufig diskutiertes Defektband zwischen 1.3 und 1.5eV aus, das durch den Chloreinbau in die Filme hervorgerufen wird. Neben dem Defektband tritt bei planaren Filmen nach der Nachbehandlung auch ein bandkantennaher Übergang bei 1.58eV ¹¹ auf. Dieser Übergang verschwindet, wenn man zu Schichten übergeht, die auf porösem TiO_2 abgeschieden wurden, während das breite Defektband nach wie vor erhalten bleibt.

Die Zusammensetzung des nach der CdCl_2 -Behandlung auftretenden Defektbandes konnte bisher in der Literatur noch nicht letztendlich geklärt werden. Es werden im wesentlichen die Rollen von Cd-Vakanzen V_{Cd} und Cl auf Te-Plätzen Cd_{Te} diskutiert [Shi98, Mey92]. Der bandkantennahe Übergang wird der Rekombination eines an einen neutralen Akzeptors gebundenen Exzitons zugeschrieben [Shi98]. Das deutliche hervortreten dieser beiden hochenergetischen Lumineszenzen erst nach der CdCl_2 -Behandlung ist ein Zeichen dafür, daß ohne Nachbehandlung ein Großteil der Rekombination bei deutlich kleineren Energien bzw. nichtstrahlend verläuft. Dies deutet auf eine deutlich höhere Defektdichte der unbehandelten Schichten im Vergleich zu den CdCl_2 -behandelten Schichten hin. Nach [Sch86,

¹¹Bei 10K beträgt die Bandlücke des CdTe 1.59eV [Mad84a].

Fen88] ist auch das Verhältnis der bandkanten-nahen Lumineszenz zum Defektband ein Maß für die Störstellendichte im Material. Da dieses Verhältnis beim Übergang vom planaren zum porösen Substrat deutlich kleiner wird, kann davon ausgegangen werden, daß CdTe auf porösem TiO₂ trotz der CdCl₂-Nachbehandlung eine höhere Störstellendichte aufweist, als auf planarem Substrat deponierte CdTe-Schichten.

Zusammenfassung: CdTe-Abscheidung auf porösen Substraten und Nachbehandlung der Schichten

Durch das große Spannungsfenster für die CdTe-Deposition ist es bei geeigneter Wahl der Abscheidespannung möglich, poröses TiO₂ mit CdTe konformal zu beschichten. Die Abscheidung erfolgt dabei gleichmäßig in der gesamten porösen Struktur. Kleinere Strukturen werden vom CdTe aufgefüllt, ohne daß jedoch die vom TiO₂ vorgegebene große Struktur verloren geht. In der Elektrodeposition bilden sich zunächst unabhängig von der Schichtdicke etwa 40nm große Kristallite, deren Größe erst durch eine CdCl₂-Nachbehandlung gesteigert werden kann. Dabei wird das Wachstum in einen Sub-Kontaktbereich unterhalb von 400nm makroskopischer Schichtdicke und in einen Kontaktbereich oberhalb von 400nm Schichtdicke unterteilt. Im Sub-Kontaktbereich befinden sich isolierte Kristallite auf der TiO₂-Oberfläche. Im Kontaktbereich ist die TiO₂-Oberfläche dagegen von einer Lage nebeneinanderliegender CdTe-Kristallite bedeckt, deren Größe etwa um einen Faktor 10 unter der makroskopischen Schichtdicke liegt. Damit konnte die Oberflächenvergrößerung des mikroporösen TiO₂ von etwa 10 bestätigt werden.

Optische und photoelektrische Messungen ergeben, daß schon die auf planarem Substrat deponierten CdTe-Filme sowohl vor als auch nach der Nachbehandlung eine erhebliche Dichte von Eigendefekten aufweisen, die zu Bandausläufern im Absorptionskoeffizienten mit einer charakteri-

stischen Urbach-Energie von $E_U=64\text{meV}$ führen. In Photolumineszenzmessungen zeigt sich, daß die CdCl₂-Behandlung die Defektdichte im CdTe herabsetzt, wobei die Messungen darauf hindeuten, daß auf porösem Substrat deponiertes CdTe eine leicht höhere Defektdichte zeigt, als auf planarem Substrat deponiertes Material.

6.4 TiO_2/CdTe -Kontakt

In diesem Abschnitt wird die TiO_2/CdTe -Grenzfläche eingehender untersucht. Hauptaugenmerk gilt dabei zunächst den optischen Eigenschaften und der Frage, inwieweit sich die Absorption im Absorber durch das poröse Substrat aufgrund von Streuprozessen erhöht. Dazu werden Meßdaten mit Simulationen eines entsprechenden Schichtstapels ohne Berücksichtigung der Streuung verglichen, um Aussagen über eine eventuelle Erhöhung der optischen Schichtdicke gegenüber der makroskopischen Schichtdicke und damit einen Faktor für die Erhöhung der optischen Weglänge im CdTe zu erhalten. Zweiter zentraler Punkt ist die Bandanpassung zwischen TiO_2 und CdTe. Dazu werden in diesem Abschnitt Photoemissionsmessungen an TiO_2/CdTe -Heterostrukturen diskutiert und die Bandanpassung mit der Anpassung aus Literaturdaten verglichen.

6.4.1 Lichteinkopplung

Die zentrale Frage zur Lichteinkopplung ist, inwieweit sich die Lichtstreuung im TiO_2 auf die Absorption im Absorbermaterial CdTe auswirkt. Zu erwarten ist nach den Ausführungen in Kapitel 3.1, daß sich die Absorption im CdTe durch die Streuung deutlich erhöhen sollte. Das Prinzip des Strahlenganges durch die TiO_2/CdTe -Heterostruktur ist in Abb. 6.26 dargestellt.

Ohne Berücksichtigung von Streueffekten sollte sich das Absorptionsverhalten des CdTe zwischen planarem und porösem Fall bei gleicher makroskopischer Schichtdicke nicht unterscheiden. In beiden Fällen muß, da gleich viel Material abgedeckt wurde, die gleiche Menge von Material vom Licht durchdrungen werden (Abb. 6.26a) und b)). Erst, wenn zusätzlich Streuung im TiO_2 berücksichtigt wird, ergibt sich ein anderes Bild: beim Eintritt in das TiO_2 verliert ein Großteil des Lichts seine ursprüngliche Einfallrichtung. Dadurch treten zusätzlich zu den Strahlen mit nahezu senkrechtem Einfall

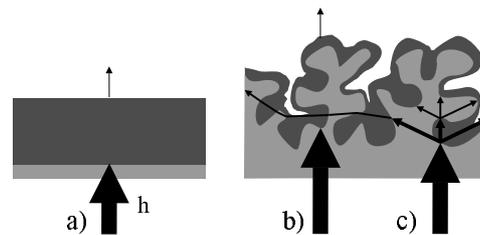


Abb. 6.26: Schematische Skizze des zu erwartenden Strahlengangs in der CdTe/ TiO_2 -Heterostruktur: a) bei einem planaren CdTe-Film, b) im porösen Fall ohne Streuung und c) im porösen Fall mit Streuung. Reflexion wurde hier zur Verdeutlichung der anderen Effekte nicht berücksichtigt.

auch verstärkt Strahlen mit sehr flachem Einfallswinkel auf. Verfolgt man solche Strahlen durch die Struktur der η -Solarzelle, wie es in Abb. 6.26c) exemplarisch demonstriert ist, so ergibt sich ein deutlich längerer Weg durch das Absorbermaterial CdTe als für den senkrechten Einfall. Die optische Weglänge, die sich durch das Integral über alle Strahlen ergibt, sollte also bei Transmissionsmessungen aufgrund der Streuung erhöht sein. Die in Abschnitt 3.1 durchgeführte Überlegung für sphärische Kugeln eines Absorbermaterials in einer ideal streuenden, nicht absorbierenden Matrix ergab schon mit einem einfachen Modell eine Verlängerung der optischen Weglänge gegenüber der makroskopischen Dicke der Absorberschicht von etwa 2.

Die optische Weglänge in einer CdTe-Schicht auf porösem TiO_2 , d.h. wieviel Material effektiv durchstrahlt wurde, wurde mit Hilfe des in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Simulationsprogrammes ermittelt. Da das Programm nur mit planaren Schichtstrukturen arbeitet und keine Morphologie berücksichtigen kann, muß ein möglichst realitätsnahes Schichtmodell der η -Solarzelle zugrunde gelegt werden. Für die durchgeführten Simulationen wurde mit dem in Abb. 6.27 gezeigten Modell gearbeitet, das auf dem in Abschnitt 6.2 vorgestellten Modell B für die Simulation der reinen TiO_2 -Spektren aufbaut.

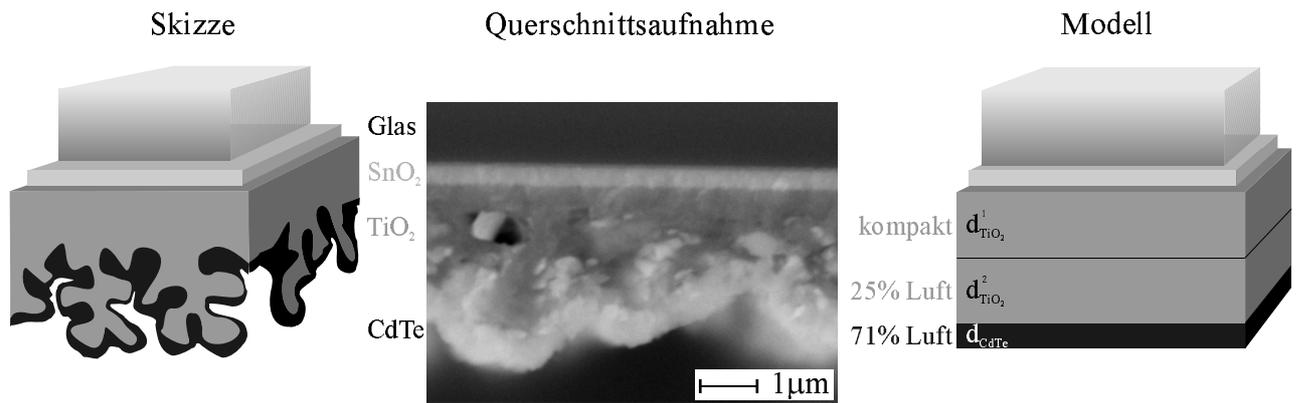


Abb. 6.27: Optisches Modell zur Anpassung der Transmission einer η -Solarzelle ohne Rückkontakt: das Modell arbeitet mit einer kompakten TiO₂-Schicht der Dicke $d_{TiO_2}^1$, einer verdünnten Schicht der Dicke $d_{TiO_2}^2$ und einer verdünnten CdTe-Schicht der Dicke d_{CdTe} .

Dargestellt ist neben einer Skizze, die die Morphologie verdeutlicht, auch eine Elektronenmikroskopaufnahme eines Querschnittes der TiO₂/CdTe-Grenzfläche. Die Struktur wirkt insgesamt in der Nähe des SnO₂ (helle Linie in Abb. 6.27b)) deutlich dichter, als weiter unten, wo sich ein Großteil des CdTe befindet. Dieser Tatsache wird im Modell dadurch Rechnung getragen, daß die TiO₂-Schicht aus zwei Schichten zusammengesetzt wurde, wobei eine kompakte Schicht und eine 25%ige Verdünnung des Materials mit Luft analog zu Abb. 6.7 angenommen wurde. Das CdTe bedeckt die Morphologie des TiO₂ mit einer sehr dünnen Schicht und weist noch einen deutlich höheren Luftanteil auf. Im Modell wird daher eine 71%igen Verdünnung des CdTe-Filmes mit Luft angenommen. Die letztendlich aus der Simulation ermittelten Schichtdicken, die im Folgenden diskutiert werden, sind um diese Verdünnung jeweils korrigiert und damit auf die effektive Materialmenge umgerechnet. Die Notwendigkeit zur Arbeit mit verdünnten Schichten ergab sich in ersten Simulationen, wobei die konkreten Werte durch einen iterativen Anpassungsprozeß an die Daten ermittelt wurden.

Für die Simulationen werden sowohl für das TiO₂ als auch für das CdTe die dielektrischen Funktionen verwendet, die für beide Materialien in Abschnitt 6.2 bzw. 6.3 separat bestimmt

wurden. Für die Schichtdicke des TiO₂ wurde im wesentlichen die in Abschnitt 6.2 bestimmte Schichtdicke verwendet. Im Vergleich der Simulation mit gemessenen Transmissionskurven, wie in Abb. 6.28 dargestellt, zeigt sich, daß zur guten Wiedergabe der Spektren die optische Weglänge durch das CdTe gegenüber der makroskopischen Schichtdicke deutlich erhöht werden muß.

Die in Abb. 6.28 verwendeten optischen Weglängen für das CdTe sind in Tab. 6.5 den makroskopischen Schichtdicken gegenübergestellt.

Tab. 6.5: Übersicht über die in Abb. 6.28 verwendeten optischen Weglängen d_{Sim} des CdTe im Vergleich zur makroskopischen Schichtdicke d_{mak} .

d_{mak}	d_{Sim}
80nm	380nm
290nm	480nm
590nm	820nm
1500nm	1560nm

Trotz der guten Wiedergabe der Meßdaten oberhalb von einer Wellenlänge von 600nm zeigt sich auch für die gewählten Parametersätze im kurzwelligen Bereich unterhalb von 600nm (Abb. 6.28b)), daß die simulierten Kurven durch-

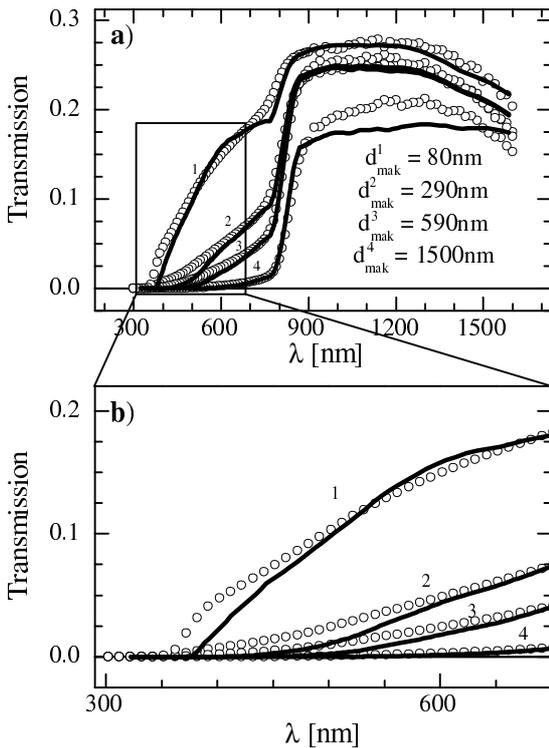


Abb. 6.28: Vergleich der Simulation von Transmissionskurven mit Meßdaten. Die makroskopischen Schichtdicken des CdTe sind mit angegeben, während die für die Simulation verwendeten optischen Weglängen in Tab. 6.5 angegeben sind.

weg eine um einige % geringere Transmission zeigen als die Meßdaten. Dieser Effekt läßt sich durch eine laterale Dickeninhomogenität des CdTe erklären, die auch in der Querschnittsaufnahme in Abb. 6.27 deutlich erkennbar ist. Damit setzt sich die Transmission, die über eine Fläche A gemittelt wird, aus unterschiedlichen Anteilen zusammen, die mit verschiedenen großen Flächen gewichtet werden:

$$T_{integral} = \sum_i \frac{A_i}{A} \cdot T(d_i) \quad (6.6)$$

mit

$$T(d_i) = e^{-\alpha_{CdTe} \cdot d_i} \quad (6.7)$$

Da eine laterale Schichtdickeninhomogenität im verwendeten Simulationsprogramm nicht berücksichtigt werden kann, ist der Einfluß einer solchen Inhomogenität in Abb. 6.29 exemplarisch für 290nm CdTe-Schichtdicke berechnet.

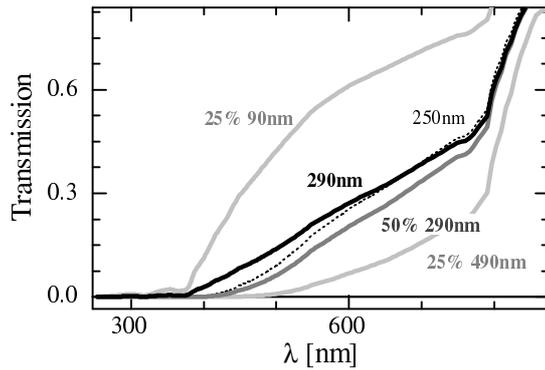


Abb. 6.29: Demonstration des Einflusses von lateralen Schichtdickeninhomogenitäten auf den kurzwelligen Anteil der Transmission bei Annahme von drei verschiedenen Dicken einer isolierten CdTe-Schicht¹².

In Abb. 6.29 wurde davon ausgegangen, daß nur auf der Hälfte der makroskopischen Fläche eine Schichtdicke von 290nm vorliegt. Ein Viertel der Fläche ist dagegen mit 90nm bzw. 490nm Absorber bedeckt. Die Transmissionskurven für die einzelnen Schichtdicken sind in Abb. 6.29 grau eingezeichnet, während die Summenkurve in schwarz dargestellt ist. Die Transmission der inhomogenen Bedeckung liegt deutlich über der Kurve für eine homogene Bedeckung, d.h. es wird bei inhomogener Bedeckung mehr Licht durchgelassen. Mit eingezeichnet ist die Transmissionskurve für eine etwas dünnere, 250nm dicke homogene Bedeckung: diese gibt den Kurvenverlauf der Mischkurve oberhalb von 600nm gut wieder, weicht aber unterhalb von 600nm um einige % ab. Dieses Verhalten wird auch in Abb. 6.28 beobachtet. Für die in der Simulation ermittelten Schichtdicken für das CdTe heißt das, daß sie aufgrund der Annahme einer lateral homogenen Schichtdicke um etwa 20% zu geringe Werte für die optische Dicke des CdTe liefern, was aber in die Bestimmung der Verlängerung des optischen Weges hier nicht eingeht.

¹²Dieser Demonstration liegt eine einfache Rechnung nach Gl. 6.6 für eine freitragende CdTe-Schicht zugrunde.

Aus den in Tab. 6.5 aufgeführten Werten läßt sich eine Verlängerung des optischen Weges V_{opt} als Funktion der Schichtdicke ermitteln:

$$V_{opt} = \frac{d_{Sim}}{d_{mak}} \quad (6.8)$$

Die Verlängerung des optischen Weges V_{opt} ist in Abb. 6.30 dargestellt.

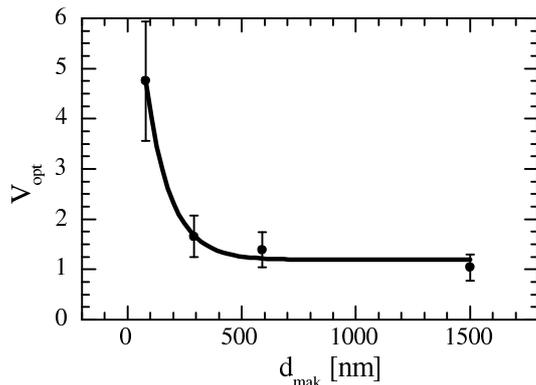


Abb. 6.30: Verlängerung des optischen Weges im CdTe in einer η -Solarzelle mit eingezeichneter Trendlinie.

Es zeigt sich deutlich, daß mit zunehmender Dicke des CdTe die Verlängerung der optischen Weglänge von fast 5 bei dünnen Schichten von 80nm auf 1 bei 1500nm makroskopischer Dicke zurückgeht. D.h. für die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten makroskopischen Schichtdicken zwischen 1.2 und 1.6 μm ist die Erhöhung der Absorption gegenüber planaren CdTe-Filmen unerheblich. Offensichtlich kann sich nur für dünne Schichten unterhalb von 500nm die Streuung des Substrates deutlich bemerkbar machen. Für dickere Schichten wird beim ersten Durchgang durch den Absorber offensichtlich schon so viel Licht absorbiert, daß die Streueffekte an der TiO₂/CdTe-Grenzfläche keine signifikante Verlängerung des optischen Weges im CdTe mehr hervorrufen können.

Zusammenfassung: Lichteinkopplung

Die Simulationen eines an das Modell B in Abb. 6.7 angelehnten Schichtstapels aus

Glas/SnO₂/TiO₂/CdTe konnten gemessene Transmissionkurven von CdTe auf porösem TiO₂ wiedergeben. So war es möglich, den optischen Weg im CdTe als Funktion der makroskopischen Schichtdicke zu bestimmen. Dabei konnte eine Verlängerung des optischen Weges für dünne CdTe-Schichten bis zu einer makroskopischen Schichtdicke von 500nm festgestellt werden. Dabei beträgt die Verlängerung des Weges im CdTe etwa einen Faktor 1.3-5. Insbesondere für dünne Schichten konnte der in Abschnitt 3.1 mit theoretischen Überlegungen abgeschätzte Wert größenordnungsmäßig bestätigt werden. Für dickere Schichten wird ein Großteil des Lichts offensichtlich schon beim ersten Durchgang durch den Absorber so weit absorbiert, daß die Streueffekte nur noch eine untergeordnete Rolle spielen.

6.4.2 Bandanpassung

Als erste Näherung für eine Bandanpassung zwischen TiO₂ und CdTe können die aus der Literatur bekannten Materialkonstanten beider Materialien zur Konstruktion eines Banddiagrammes benutzt werden. Eine Übersicht über die in Abschnitt 5 eingeführten wichtigen elektronischen und optischen Parameter ist in Tabelle 6.6 gegeben¹³.

Mit den in Tab. 6.6 angegebenen Werten läßt sich das Banddiagramm einer TiO₂/CdTe-Heterogrenzfläche nach dem Anderson-Modell konstruieren. Die Ausdehnung der Raumladungszone W im CdTe beträgt dabei

$$W_{CdTe} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon N_A + N_D}{q N_A \cdot N_D} \cdot \left(U_{bi} - \frac{2kT}{q} \right)}, \quad (6.9)$$

ϵ - Dielektrizitätskonstante
 U_{bi} - eingebaute Spannung

wobei sich die eingebaute Spannung U_{bi} aus der Bandlücke abzüglich des Abstands der Fermienergie von Leitungs- bzw. Valenzband E_V

¹³Für die entsprechenden Referenzen sei hier auf Kapitel 5 verwiesen.

Tab. 6.6: Übersicht über die Materialparameter für CdTe und TiO₂ bei Raumtemperatur: E_V und Φ wurden dabei aus den angegebenen Literaturdaten berechnet.

Material	CdTe	TiO ₂
E_g [eV]	1.5	3.46
χ [eV]	4.3	4.4
ϵ	10	40
N_A [cm ⁻³]	$2 \cdot 10^{16}$	
N_D [cm ⁻³]		$3 \cdot 10^{16}$
N_{VB} [cm ⁻³]	$7.6 \cdot 10^{18}$	
N_{LB} [cm ⁻³]	$1.3 \cdot 10^{18}$	$3.3 \cdot 10^{20}$
BE_V [eV]	0.15	3.19
Φ [eV]	5.65	4.43

- χ - Elektronenaffinität
- ϵ - Dielektrizitätskonstante
- $N_{A/D}$ - Akzeptor- bzw. Donatordichte
- $N_{VB/LB}$ - Zustandsdichte im Valenz- bzw. Leitungsband
- BE_V - Abstand Fermi-niveau - Valenzbandmaximum
- Φ - Austrittsarbeit

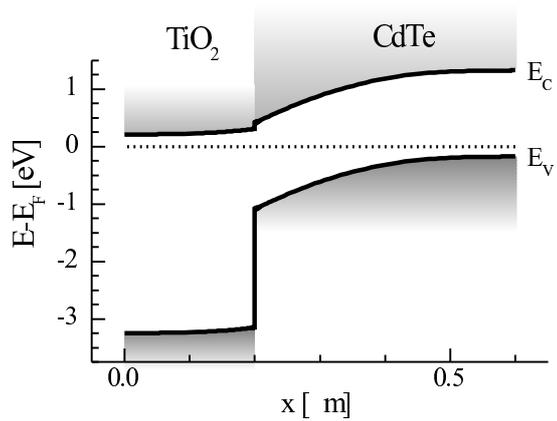


Abb. 6.31: Bandverlauf in einer planaren TiO₂/CdTe-Heterostruktur, nach dem Anderson-Modell auf Grundlage der Literaturdaten berechnet.

der Bindungen zu Abweichungen führen, wie es sich in jüngsten Untersuchungen angekündigt hat [Tie01].

Photoelektronenspektroskopie

Zur Bestimmung der Bandanpassung zwischen TiO₂ und CdTe wurden mikroporöse TiO₂-Schichten in die UHV-Meßkammer eines Photoelektronenspektroskopie-Aufbaus gebracht. In der UHV-Kammer bestand die Möglichkeit, per MBE¹⁴ CdTe auf das TiO₂ aufzubringen und ohne Transfer durch Luft die Bindungsenergien der Rumpfniveaus und die Valenzbandspektren des CdTe während des Schichtwachstums zu verfolgen. Die Bindungsenergien für Te- und Cd 3d-Niveaus sind in Abb. 6.32 für verschiedene Wachstumsstadien des CdTe gezeigt.

In Abb. 6.32 ist deutlich zu sehen, daß sowohl die Cd- als auch die Te-3d-Peaks sich zu Beginn der Deposition in Richtung kleinerer Bindungsenergien verschieben. Nach Prozeßschritt 3 ist dann ein stationärer Zustand erreicht, d.h. im Weiteren erfolgt das Wachstum von CdTe mit konstanten Bindungsenergien. Ähnlich verhalten sich die Substrat-Rumpfniveaus des TiO₂. Die ermit-

¹⁴MBE = Molecular Beam Epitaxy

ergibt:

$$qU_{bi} = E_G^{CdTe} - (BE_V^{CdTe} + BE_V^{TiO_2}). \quad (6.10)$$

Damit beträgt die Ausdehnung der Raumladungszone im CdTe 310nm. Das auf Grundlage dieser nach Anderson angestellten Überlegungen berechnete Banddiagramm ist in Abb. 6.31 dargestellt.

Die berechnete Leitungsbanddiskontinuität ΔE_L^{An} ist nach

$$\begin{aligned} \Delta E_L^{An} &= \chi^{TiO_2} - \chi^{CdTe} \\ &= 0.1eV \end{aligned}$$

sehr gering, da die Elektronenaffinitäten beider Materialien sehr dicht beieinander liegen. Zu Überprüfen ist nun, ob das verwendete einfache Modell der Elektronenaffinitäten nach Anderson in der Praxis auf das TiO₂/CdTe-System anwendbar ist oder ob Wechselwirkungen der Atome an der Oberfläche aufgrund der Polarität

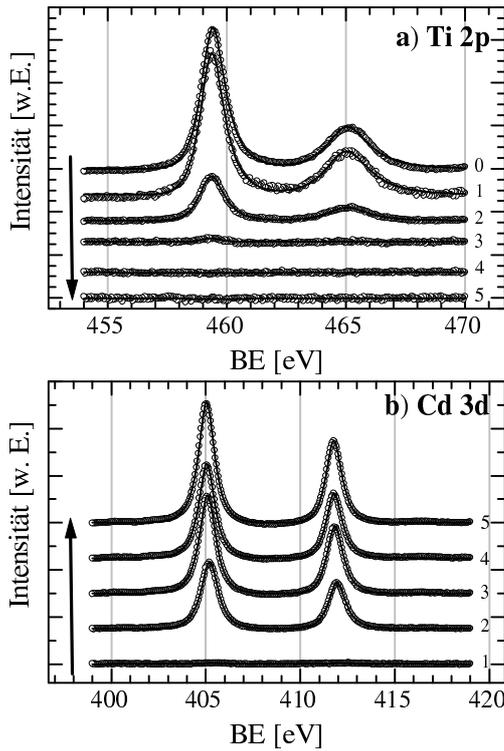


Abb. 6.32: Rumpfniveaus von Ti, Cd und Te beim sukzessiven Aufbringen von CdTe auf eine TiO₂-Oberfläche (Prozessschritte 0-5): eingezeichnet sind die Meßdaten (Kreise) und eine Anpassung mit einem Gauß-Lorentz-Profil).

telten Bindungsenergien sind zur Verdeutlichung in Abb. 6.33 dargestellt.

Die Verschiebung der Rumpfniveaus ist in diesem Falle auf eine Bandverbiegung im Material zurückzuführen: eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien z.B. beim CdTe bedeutet, daß das Rumpfniveau und ebenso das Valenzband mit wachsender Schichtdicke näher an das Fermi-niveau heranrückt und sich damit die Bänder zum TiO₂ hin erwartungsgemäß nach unten biegen. Die Bandverbiegung im CdTe beträgt

$$\begin{aligned} qU_{BV}^{CdTe} &= BE_{Cd3d}^1 - BE_{Cd3d}^5 \\ &= 0.35\text{eV} \end{aligned}$$

und analog für das TiO₂:

$$qU_{BV}^{TiO_2} = 0.1\text{eV}.$$

Die Bandverbiegung drückt sich auch in der Vergrößerung der Differenz der Valenzbandmaxima

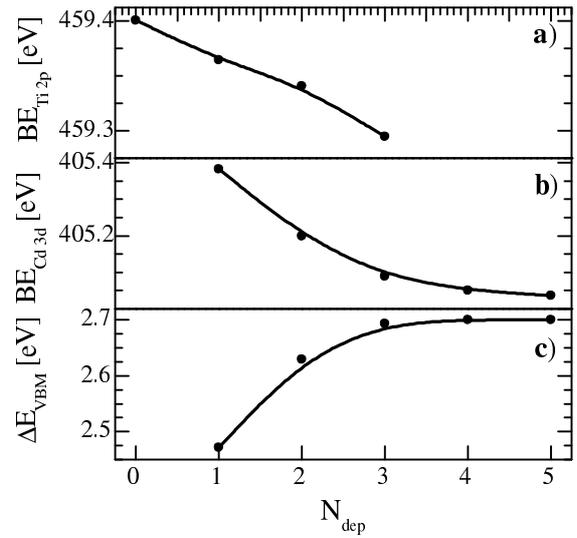


Abb. 6.33: Aus Abb. 6.32 bestimmte Bindungsenergien sowohl für das Substrat TiO₂ als auch für das CdTe während der CdTe-Deposition. Ebenfalls dargestellt ist die nach Gl. 4.14 berechnete Differenz der Valenzbandmaxima ΔE_{VBM} .

ΔE_{VBM} mit wachsender CdTe-Schichtdicke aus, die in Abb. 6.33 ebenfalls als Funktion des CdTe-Wachstums dargestellt ist. Die zur Berechnung nach Gl. 4.14

$$\begin{aligned} \Delta E_{VBM}(d) &= \Delta BE_{RN}^{TiO_2/CdTe}(d) \\ &\quad + (BE_{RN}^{TiO_2} - BE_V^{TiO_2}) \\ &\quad - (BE_{RN}^{CdTe} - BE_V^{CdTe}) \end{aligned}$$

benötigte Lage des Valenzbandmaximums BE_V für TiO₂ und CdTe wurde jeweils aus den stationären Anfangs- (0) und Endzuständen (5), also für TiO₂- und CdTe-Oberfläche, ermittelt. Die zugehörigen Valenzbandspektren sind in Abb. 6.34 gezeigt.

Deutlich ist in Abb. 6.34a) der Übergang vom TiO₂ mit einer niedrigen Austrittsarbeit zum CdTe mit einer vergleichsweise hohen Austrittsarbeit zu erkennen: die Sekundärkante verschiebt sich zu kleineren Bindungsenergien. Auch die Position des Valenzbandmaximums bezüglich des Fermi-niveaus verschiebt sich beim Übergang von TiO₂ zu CdTe deutlich zu kleineren Werten. Wie in Abschnitt 4.1.3 ausgeführt wurde, läßt sich

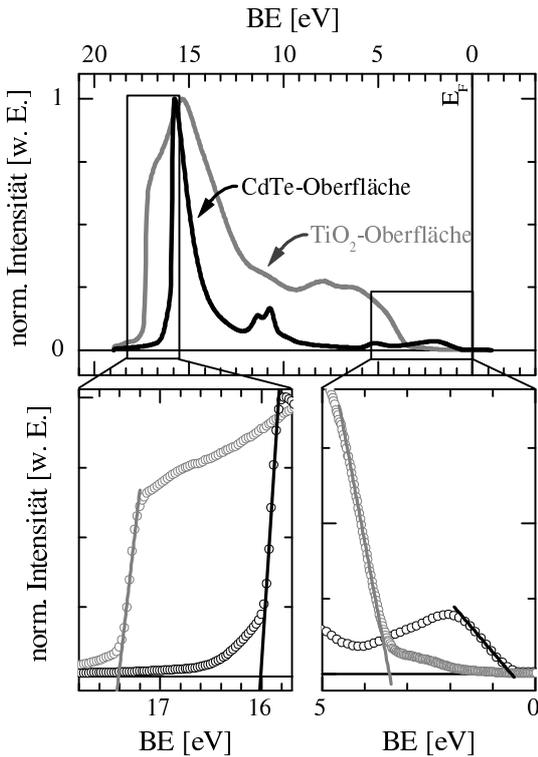


Abb. 6.34: a) Valenzbandspektren einer TiO₂-Oberfläche und der durch Erreichen von konstanten Bindungsenergien im CdTe gekennzeichneten Endsituation einer CdTe-Oberfläche. b) Bestimmung der Sekundärkante E_{sek} und des Valenzbandmaximums BE_V aus den Valenzbandspektren.

aus den Valenzbandspektren durch lineare Extrapolation der hochenergetischen Spektrenkante die Austrittsarbeit Φ bestimmen, wie es in Abb. 6.34b) exemplarisch für den Anfangs- und Endzustand, also weit von der Grenzfläche entfernt, gezeigt ist. Die mit eingezeichneten Zwischenzustände geben den Übergang während des CdTe-Wachstums an. Die lineare Extrapolation der niederenergetischen Kante liefert die Position des Valenzbandmaximums BE_V bezüglich des Fermi-niveaus E_F . Die aus der Extrapolation erhaltenen Werte für die verschiedenen Wachstumsschritte sind zusammen mit den nach Gl. 4.14 ermittelten Werten für die Differenz der Valenzbandmaxima ΔE_{VBM} in Tab. 6.7 zusammengefaßt.

Tab. 6.7: Übersicht über die Sekundärkante E_{sek} , das Valenzbandmaximum BE_V , die daraus resultierende Austrittsarbeit Φ und die Differenz der Valenzbandmaxima ΔE_{VBM} während des Aufbringens einer CdTe-Schicht auf mikroporöses TiO₂. Alle Energieangaben haben die Einheit eV.

N	BE_V	E_{sek}	Φ	$\Delta BE_{RN}^{I/II}$	ΔE_{VBM}
0	3.43	17.42	3.8	-	-
1	-	-	-	53.98	2.5
2	0.66	16.07	5.1	54.14	2.6
3	0.60	16.02	5.2	54.21	2.7
4	0.59	16.02	5.2	-	2.7
5	0.59	16.03	5.2	-	2.7

Für die Wachstumsschritte 4 und 5, also den stationären Endzustand, wurde die Differenz der Valenzbandmaxima nicht nach Gl. 4.14, sondern aus der Differenz der Lagen der Valenzbandmaxima im Anfangs- und Endzustand berechnet:

$$\Delta E_{VBM}^5 = \underbrace{BE_V^0}_{TiO_2\text{-Oberfläche}} - \underbrace{BE_V^5}_{CdTe\text{-Oberfläche}}$$

Man sieht insbesondere in Abb. 6.33c) deutlich, daß die Berechnung über die Rumpfniveaus die Differenz der Valenzbandmaxima der separaten Halbleiter mit Bandverbiegung als Grenzwert liefert.

Zur Konstruktion des Banddiagrammes, wie es in Abb. 6.35 gezeigt ist, werden außer den Werten aus Tab. 6.7 und den Bandverbiegungen im TiO₂ und im CdTe lediglich die Bandlückenenergien E_G benötigt.

Mit Kenntnis der Bandlücken für TiO₂ und CdTe erhält man eine Diskontinuität in den Leitungsbändern für minimale Bedeckung der Oberfläche mit CdTe, also Prozeßschritt 1, von

$$\begin{aligned} \Delta E_L &= \Delta E_V^1 - (E_G^{TiO_2} - E_G^{CdTe}) \\ &= 2.5\text{eV} - (3.42\text{eV} - 1.5\text{eV}) \\ &= 0.6\text{eV}. \end{aligned}$$

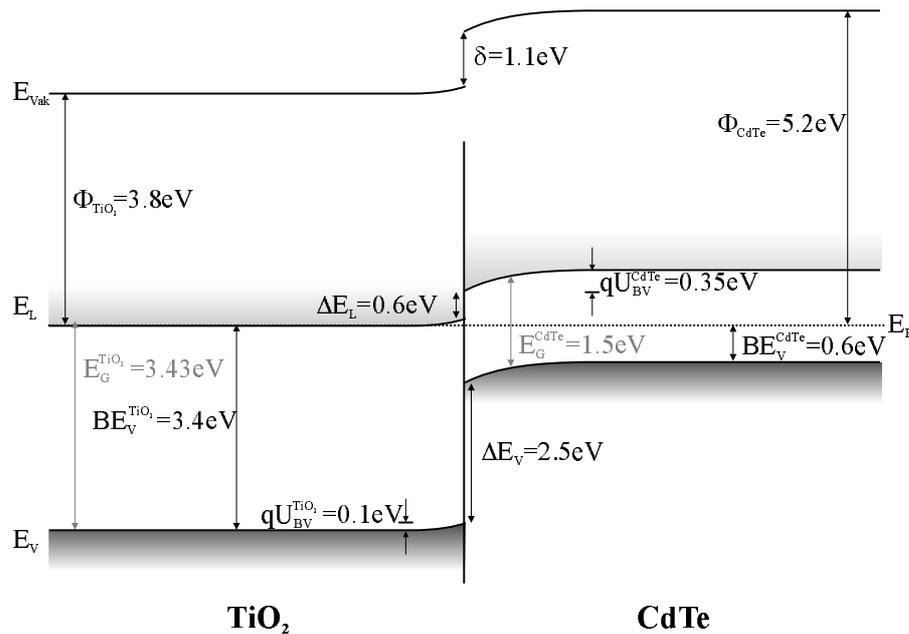


Abb. 6.35: Nach den in Tab. 6.7 angegebenen Werten konstruiertes Banddiagramm einer TiO₂/CdTe-Grenzfläche: Nur die Werte für die Bandlücke E_G sind Literaturdaten, alle anderen Werte sind aus den Messungen bestimmt.

Für das Vakuumniveau ergibt sich eine Diskontinuität an der Grenzfläche von

$$\begin{aligned}\delta &= \Delta E_L - (\chi_{TiO_2} - \chi_{CdTe}) \\ &= 0.6 - (3.8 - 4.3) \\ &\approx 1.1 \text{ eV}.\end{aligned}$$

mit

$$\chi = \Phi + BE_V - E_G.$$

Das in Abb. 6.35 dargestellte Banddiagramm weist jedoch neben der Leitungsbanddiskontinuität und dem Grenzflächendipol einige Abweichungen von den am Anfang des Abschnittes diskutierten Literaturdaten auf, die im Folgenden diskutiert werden.

Im wesentlichen weist das konstruierte Banddiagramm in drei Punkten Unterschiede zu den in Tab. 6.6 angeführten Literaturdaten auf:

- Das Fermi-niveau des CdTe liegt etwas unterhalb der Mitte der Bandlücke, d.h. es liegt nahezu intrinsisches Material vor. Im Gegensatz dazu sollte das Fermi-niveau laut

Tab. 6.6 150 meV oberhalb der Valenzbandkante liegen.

- Auch das Fermi-niveau des TiO₂ liegt deutlich höher als nach Literaturangaben zu vermuten ist. Es liegt nahe an der Leitungsbandkante und nicht 230 meV davon entfernt.
- Die Austrittsarbeit des TiO₂ liegt mit $\Phi_{TiO_2} = 3.8 \text{ eV}$ deutlich unter den erwarteten 4.4 eV.

Die Position des Fermi-niveaus im CdTe resultiert aus der Tatsache, daß es sich bei den untersuchten Filmen um stöchiometrische Filme [Tie01] ohne CdCl₂-Nachbehandlung handelt. Die stärkere Dotierung durch den Chlor-Einbau führt nach Abb. 4.9 zu einer Verschiebung des gesamten Valenzbandspektrums um ΔE_{dot} zu niedrigeren Energien hin. Für die in Tab. 6.6 angegebene Position des Fermi-niveaus 150 meV oberhalb der Valenzbandkante würde das bedeuten, daß sich im wesentlichen die Bandverbiegung im CdTe um 0.6-0.15 eV auf

$$qU_{BV} = 0.35 \text{ eV} + 0.45 \text{ eV} = 0.8 \text{ eV}$$

vergrößert.

Die Position des Fermi-niveaus im TiO_2 erklärt sich aus der Desorption von Sauerstoff im UHV [Wei98] die entstehenden Sauerstoff-Fehlstellen erfolgt eine Dotierung, die zu einer stark erhöhten Leitfähigkeit führt [Tan95]. Sie wird nicht nur an Einkristallen und polykristallinen planaren Schichten, sondern auch an nanoporösen Schichten beobachtet [Wei98]. Für die in der η -Solarzelle verwendeten TiO_2 -Schichten ist damit zu rechnen, daß das Fermi-niveau eher weiter Richtung Bandmitte verschoben ist. Dabei ist, wie in Kapitel 5 diskutiert wurde, sogar mit einem Pinning des Fermi-niveaus durch die Dominanz der Störstellendotierung gegenüber der Dotierung durch freie Ladungsträger zu rechnen, so daß das Fermi-niveau etwa 0.8eV unterhalb der Leitungsbandkante erwartet wird. Damit würde im ungünstigsten Fall kaum eine Bandverbiegung sowohl im CdTe als auch im TiO_2 möglich sein.

Die Banddiagramme der beiden vorgestellten Szenarien sind in Abb. 6.36 gezeigt.

In Abb. 6.36a) ist die Bandverbiegung im CdTe gegenüber dem in Abb. 6.31 dargestellten Fall mit geringerer Leitungsbanddiskontinuität geringfügig verringert. Im Vergleich zu dem in Abb. 6.35 skizzierten, gemessenen Banddiagramm führt die höhere Dotierung des CdTe jedoch zu einer stärkeren Bandverbiegung als die gemessenen 350mV . Abb. 6.36b) zeigt gleiche Dotierungen für CdTe und TiO_2 , jedoch wurde hier für die Berechnung das Fermi-niveau 0.8eV unterhalb des Leitungsbandes fixiert, wie es in der Literatur beschrieben wird [Kön94b, Wei98]. In diesem Fall kehrt sich die Bandverbiegung im CdTe sogar leicht um. Man kann sich leicht vorstellen, daß sich in Abb. 6.36b) der gezeigten Bandstruktur unter positiver Vorspannung¹⁵ eine Barriere für Elektronen an der TiO_2/CdTe -Grenzfläche ausbildet. Die Barriere sollte sich in der Sammlung von photogenerierten Ladungsträgern in der Solarzelle deutlich bemerkbar machen.

¹⁵Also in der Situation, in der sich eine Solarzelle unter Leistungsentnahme befindet.

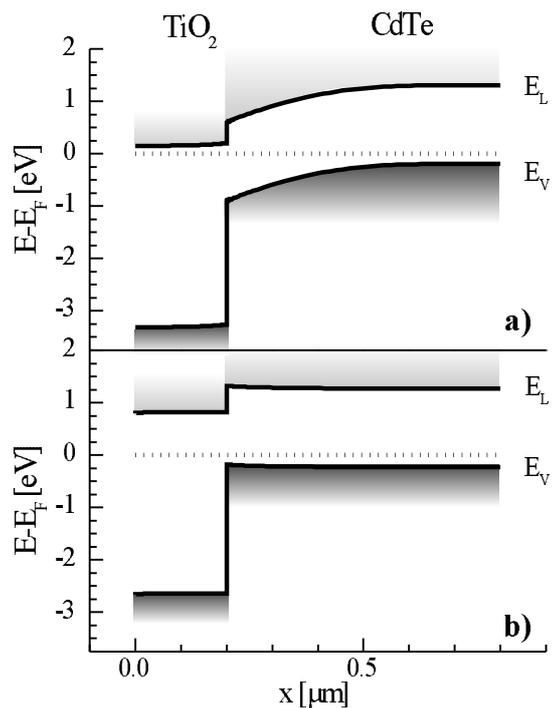


Abb. 6.36: Berechnete Banddiagramme unter Berücksichtigung der gemessenen Leitungsbanddiskontinuität von $\Delta E_L=0.6\text{eV}$: a) unter Annahme von Dotierungen wie in Tab. 6.6, b) unter Annahme der Festlegung des Fermi-niveaus im TiO_2 0.8eV unterhalb des Leitungsbandes.

Als letztem Punkt ist die Abweichung der Austrittsarbeit für das TiO_2 von dem Literaturwert zu erklären. Hier bringt ein Vergleich von UHV-präparierten mit den gemessenen mikroporösen TiO_2 Klärung, da diese eine Austrittsarbeit in Übereinstimmung mit dem Literaturwert zeigen [Tie01]. In Abb. 6.37 sind O 1s-Rumpfniveaus für beide Schichten dargestellt.

Im Vergleich zeigt sich deutlich eine zusätzliche Schulter bei $BE=533\text{eV}$, die in der Literatur chemisorbiertem Sauerstoff oder adsorbiertem H_2O zugeschrieben wird [Tan95]. Wie in der Literatur beschrieben verschwindet diese Schulter, wenn man die Schichten im UHV auf 400° erhitzt. Offensichtlich führen diese Adsorbate zu einer deutlich verringerten Austrittsarbeit des TiO_2 , was auch in der Literatur beobachtet wird [Kön00a].

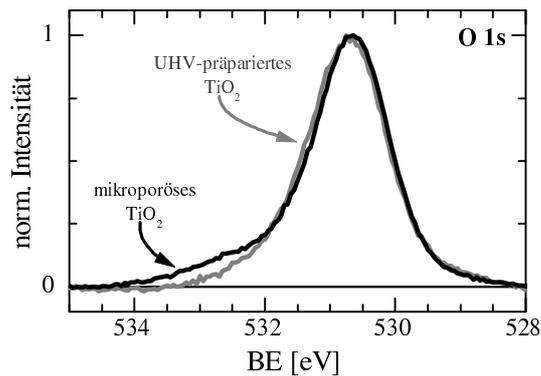


Abb. 6.37: Sauerstoff-Rumpfniveau von mikroporösem TiO_2 im Vergleich zu UHV-präpariertem TiO_2 .

Zusammenfassung: Bandanpassung der TiO_2/CdTe -Grenzfläche

Abweichend von der Bandanpassung nach dem Anderson-Modell wurde durch Photoelektronenspektroskopiemessungen eine Leitungsbanddiskontinuität von $\Delta E_L = 0.6 \text{ eV}$ gegenüber $\Delta E_L^{\text{An}} = 0.1 \text{ eV}$ nach dem Anderson-Modell für eine Grenzfläche von mikroporösem TiO_2 und CdTe festgestellt. Die Größe des Dipols an der Grenzfläche von $\delta = 1.1 \text{ eV}$ resultiert neben der Leitungsbanddiskontinuität auch aus Oberflächenadsorbaten auf der TiO_2 -Oberfläche in Form von H_2O , das zu einer Verschiebung der Bindungsenergien der O 1s-Rumpfniveaus führt. Die Oberflächenadsorbate sind für die gemessene niedrige Austrittsarbeit des TiO_2 von $\Phi = 3.8 \text{ eV}$ gegenüber $\Phi^{\text{UHV}} = 4.4 \text{ eV}$ verantwortlich zu machen. Ein Grenzflächendipol dieser Größenordnung kann bei II-VI-Halbleitern durchaus strukturbedingt auftreten, wie Messungen gezeigt haben: in [Löh95] wurde abgeschätzt, daß sich für CdTe die Elektronenaffinitäten der verschiedenen Spaltflächen um etwa 0.8 eV unterscheiden können. Zusätzlich zur Ionizität der Bindungen im CdTe handelt es sich bei dem untersuchten Substratmaterial TiO_2 ebenfalls um einen sehr polaren Halbleiter, so daß ein Dipol dieser Größenordnung durchaus realistisch erscheint.

Für die Solarzelle bedeutet ein Leitungsbanddiskontinuität von $\Delta E_L = 0.6 \text{ eV}$ eine Verringerung

des elektrischen Feldes im CdTe gegenüber dem Banddiagramm nach Literaturdaten. Allerdings wurde darauf hingewiesen, daß die für die Solarzelle präparierten Materialien aller Wahrscheinlichkeit nach eine andere Position des Fermi-niveaus in der Bandlücke aufweisen. Da die Bandverbiegung insbesondere im CdTe stark von der Dotierung sowohl im CdTe als auch im TiO_2 abhängt, wurden verschiedene Szenarien für die Bandstruktur in der Solarzelle diskutiert. Als Extremfall erhält man für eine Position des Fermi-niveaus von 0.8 eV unterhalb der Leitungsbandkante im TiO_2 nahezu flache Bänder im CdTe. Unter Anlegen einer positiven Vorspannung wird dann die Ausbildung einer spannungsabhängigen Barriere für Elektronen am TiO_2/CdTe -Kontakt erwartet, die die Sammlung der photogenerierten Ladungsträger in der Solarzelle beeinträchtigen kann.

6.5 Realisierung der η -Solarzelle

In diesem Abschnitt wird die komplette TiO_2/CdTe - η -Solarzelle vorgestellt und ihre Funktionsweise zunächst anhand des Vergleiches zu einer planaren Zellkonfiguration mit gleichen Materialien erläutert. Dabei werden die Hauptvorteile und Hauptverlustmechanismen dieser Zelle aufgezeigt. Im Anschluß daran wird das beobachtete Phänomen der stark spannungsabhängigen Photostromsammlung erklärt, wobei verschiedene Ursachen wie Grenzflächenrekombination und spannungsabhängige Barrieren in Betracht gezogen werden. Die verschiedenen Ansätze werden separat überprüft, so daß am Ende eine konsistente Erklärung der beobachteten Phänomene auf der Basis des derzeitigen Wissensstands erfolgen kann.

Zur Realisierung der η -Solarzelle wird die TiO_2/CdTe -Heterostruktur mit einem metallischen Rückkontakt kontaktiert, wie in Abb. 6.38

dargestellt ist.

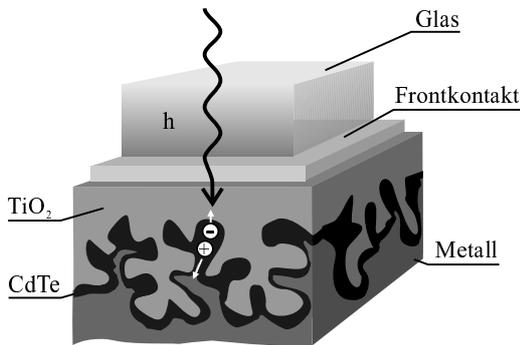


Abb. 6.38: Schematische Skizze der CdTe- η -Solarzelle

Unter dem elektrischen Aspekt sollte der Metallkontakt das Absorbermaterial idealerweise homogen belegen, um so eine komplette Kontaktierung des Absorbermaterials zu gewährleisten. Eine homogene Belegung oder sogar ein Auffüllen der noch verbleibenden porösen Struktur, wie es in Abb. 6.38 dargestellt ist, hat jedoch den Nachteil, daß durch das Metall Abschattungseffekte bei Mehrfachdurchgang des Lichts durch den Absorber auftreten können. Für eine detaillierte Untersuchung des Rückkontaktes sei an dieser Stelle auf Abschnitt 6.5.2 verwiesen.

Auch die η -Solarzelle zeigt einen deutlichen Einfluß der CdCl_2 -Nachbehandlung auf den Photostrom, wie er auch im planaren Fall beobachtet wird [Rin91]. Dies ist in Abb. 6.39 mit Hilfe der Quantenausbeute einer CdTe- η -Solarzelle vor und nach der in Abschnitt 6.3 diskutierten Nachbehandlung gezeigt.

In Abb. 6.39 führt die CdCl_2 -Nachbehandlung zu einer deutlichen Steigerung der Quantenausbeute um einen Faktor 50. Da dieser Anstieg gleichmäßig über den gesamten Spektralbereich erfolgt, läßt er sich im Wesentlichen auf die verbesserte Kristallinität der CdTe-Schicht zurückführen. Wie in Abschnitt 6.3 diskutiert wurde, besteht die Bedeckung des TiO_2 mit CdTe nach der Nachbehandlung aus nebeneinander angeordneten Kristalliten. Für den Transport der photogenerierten Minoritätsladungsträger im CdTe zur TiO_2 -Grenzfläche heißt das, daß sie

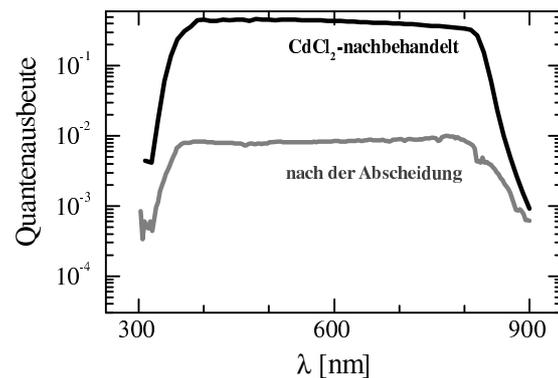


Abb. 6.39: Quantenausbeute einer CdTe- η -Solarzelle vor und nach der CdCl_2 -Nachbehandlung.

nach der Rekristallisation beim Transport im CdTe keinerlei Korngrenzen passieren müssen¹⁶. Somit werden die Verluste der Minoritätsladungsträger über Rekombination an Korngrenzen innerhalb des CdTe durch die Nachbehandlung minimiert. Im weiteren werden nur noch CdTe-Solarzellen diskutiert, die einer CdCl_2 -Nachbehandlung unterzogen wurden.

6.5.1 Vergleich zwischen planarer und poröser TiO_2/CdTe -Heterostruktur

Um die optimale Absorberdicke für die η -Solarzelle zu ermitteln, sind in Abb. 6.40 die offenen Klemmspannungen U_{oc} und die Kurzschlußstromdichten j_{sc} als Funktion der mikroskopischen Schichtdicke d_{mik} aufgetragen. Die mikroskopische Schichtdicke bestimmt in der η -Solarzelle die Transportdistanz. Zusätzlich sind im Anschluß die Daten für die gleiche Heterostruktur in planarer Konfiguration dargestellt. Im planaren Fall ist die mikroskopische Dicke d_{mik} und somit die Transportdistanz identisch mit der makroskopischen CdTe-Schichtdicke d_{mak} .

Die offene Klemmspannung ist für planare als auch für poröse Solarzellen nur schwach von

¹⁶Siehe dazu Abb. 6.20: Vor der Nachbehandlung sind einzelne kleinere Kristallite auf dem TiO_2 übereinander gestapelt.

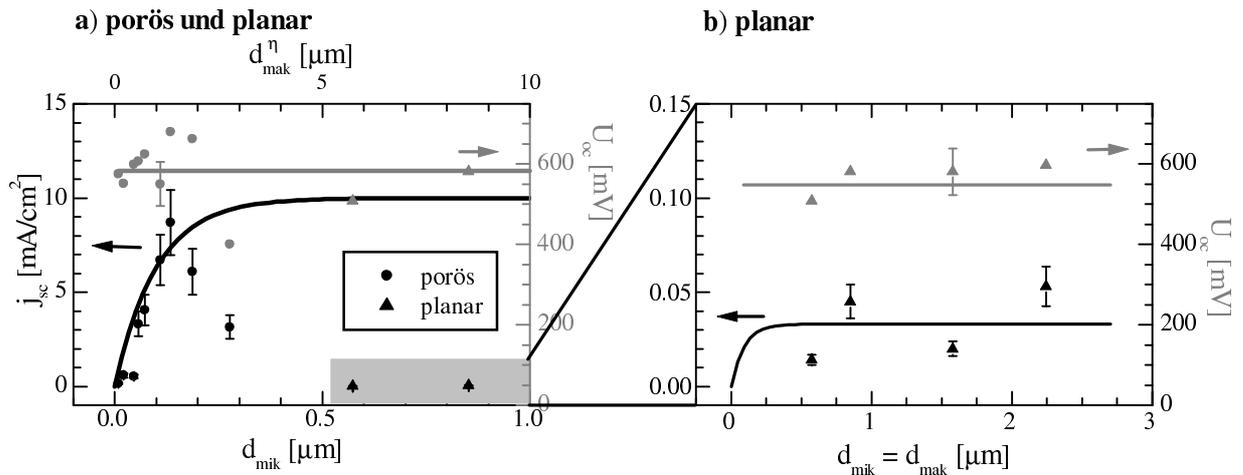


Abb. 6.40: Dickenabhängigkeit der offenen Klemmenspannung U_{oc} und des Kurzschlußstromes j_{sc} von der mikroskopischen Dicke für η -Solarzellen und planare $TiO_2/CdTe$ -Heterostrukturen: Eingezeichnet sind die theoretischen Abhängigkeiten für einen Absorptionskoeffizienten von $\alpha=1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ nach Gl. 4.26 und 6.7.

der Schichtdicke des Absorbers abhängig, was nach Gl. 4.26 auch zu erwarten ist:

$$U_{oc} = \frac{nkT}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_s}{I_L(d_{mik})} + 1\right).$$

Die offene Klemmenspannung U_{oc} zeigt eine logarithmische und damit geringe Abhängigkeit vom Photostrom I_L . Der Photostrom I_L wird über die Absorption nach Gl. 6.7 von der Schichtdicke bestimmt:

$$I_L(d_{mik}) \propto A_{CdTe} \propto 1 - I_0 \cdot e^{-\alpha_{CdTe} \cdot d_{mik}}. \quad (6.11)$$

In Abb. 6.40 sind einfache Kurvenverläufe nach Gl. 4.26 und 6.7 dargestellt, die die Dickenabhängigkeit der Solarzellenparameter veranschaulichen.

Die geringe Sammlungslänge der Minoritätsträger im elektrodeponierten CdTe definiert also eine optimale mikroskopische Schichtdicke von ca. 130nm, was bei einer Oberflächenvergrößerung von etwa 10 einer makroskopischen Schichtdicke von 1.3μm entspricht.

Die geringe Sammlungslänge zeigt sich insbesondere in spektral aufgelösten Messungen des Photostromes im Vergleich zwischen einer η -Solarzelle und einer planaren Solarzelle gleicher makroskopischer Dicke: Zu erwarten ist, daß

aufgrund der geringen Sammlungslänge in der planaren Zelle bei Wellenlängen, die tiefer als 130nm in das CdTe eindringen, ein deutlicher Einbruch der Quantenausbeute auftreten sollte. In Abb. 6.41 ist die Quantenausbeute einer planaren und einer porösen Zelle für die optimale makroskopische Schichtdicke von 1.3μm gezeigt.

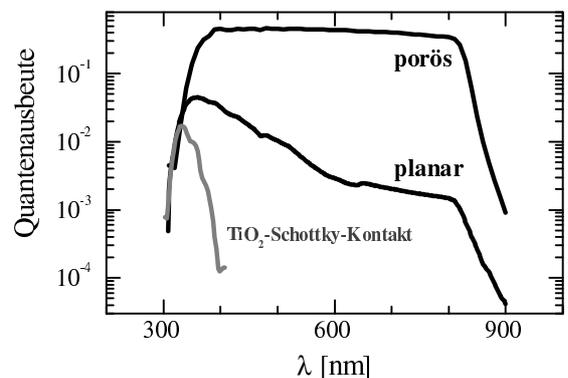


Abb. 6.41: Vergleich der externen Quantenausbeuten von 1.3 μm CdTe in poröser und planarer Zellkonfiguration (schwarze Kurven). Mit eingezeichnet ist die Quantenausbeute eines TiO_2 -Schottky-Kontakts (graue Kurve).

Die Grenzen für die Quantenausbeute werden bei beiden Zellen einmal durch die Absorptionskante des Glases bei 315nm im hoch-

energetischen Teil und durch die Bandlücke des CdTe bei 825nm im niederenergetischen Teil vorgegeben. Während die 1.3 μ m dicke CdTe-Schicht in der η -Solarzelle zu einer gleichmäßigen Sammlung von 40% über den gesamten Wellenlängenbereich führt, fällt die Quantenausbeute der planaren Struktur mit gleicher makroskopischer Schichtdicke wie erwartet zum roten Spektralbereich deutlich ab. In der planaren Zelle wird die größte Sammlung mit etwa 14% bei 350nm erreicht. Die Position dieses Maximums ist ein deutliches Zeichen dafür, daß auch in der planaren Konfiguration ein Hauptteil des Photostromes im CdTe generiert wird: der Photostrom einer TiO₂-Schottkydiode, der in Abb. 6.41 ebenfalls dargestellt ist, erreicht sein Maximum schon bei 330nm, bevor die Bandkante des TiO₂ die Absorption begrenzt. Im langwelligen Spektralbereich oberhalb von 600nm beträgt die Sammlungseffizienz der planaren TiO₂/CdTe-Solarzelle nur noch etwa 1%.

Die auftretenden Formen der Quantenausbeute stützen die Annahme einer geringen Diffusionslänge im CdTe, wie sie aus integralen Photostrommessungen in Abb. 6.40 geschlossen wurde. Kurzwelliges Licht, das aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten direkt an der Grenzfläche absorbiert wird, trägt in der planaren Zelle noch zur Sammlung bei. Die von Licht langer Wellenlänge tief im Absorber generierten Ladungsträger rekombinieren jedoch und verursachen den in Abb. 6.41 gezeigten Abfall in der Quantenausbeute zu langen Wellenlängen hin. In der η -Solarzelle beträgt dagegen die maximale Transportdistanz entsprechend der mikroskopischen Dicke lediglich 130nm und so kann über den gesamten Spektralbereich gleichmäßig gesammelt werden.

Der Sachverhalt der geringen Sammlungslänge im CdTe wird im folgenden genauer quantifiziert. Um Aussagen über die Sammlungslänge aus der Quantenausbeute treffen zu können, sind eine Reihe von Annahmen nötig, die nur für eine planare Zellkonfiguration zutreffend sind. Daher wird im folgenden Abschnitt die planare

TiO₂/CdTe-Solarzelle genauer analysiert und im Anschluß aus diesen Ergebnissen auf die poröse Zellkonfiguration geschlossen.

Unter bestimmten Voraussetzungen läßt sich die Quantenausbeute analytisch beschreiben:

- Die Ausdehnung der Raumladungszone ist deutlich geringer als die Absorberdicke, so daß ein feldfreier Bereich entsteht.
- In der Raumladungszone findet keine Rekombination statt. Alle Ladungsträger, die in die Raumladungszone gelangen tragen somit zum Photostrom bei.
- Im feldfreien Bereich des Absorbers wird der Transport durch die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L_D^{min} bestimmt.

Unter den genannten Annahmen läßt sich die Quantenausbeute schreiben als (siehe Gl. 4.33):

$$Q(\lambda) = K(1 - e^{-L_{eff} \cdot \alpha_{CdTe}(\lambda)}).$$

K - Konstante
 L_{eff} - effektive Sammlungslänge

An dieser Stelle ist es sinnvoll eine effektive Sammlungslänge L_{eff} einzuführen, die sich aus der Raumladungszonenweite W und der Diffusionslänge L_D^{min} zusammensetzt:

$$L_{eff} \approx W + L_D^{min}. \quad (6.12)$$

Diese ist über die Raumladungszonenweite spannungsabhängig und zwar nach

$$L_{eff} \propto W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon N_A + N_D}{q N_A \cdot N_D} \cdot \left(U_{bi} - U_B - \frac{2kT}{q} \right)}, \quad (6.13)$$

ϵ - Dielektrizitätskonstante
 U_{bi} - eingebaute Spannung

d.h. die effektive Sammlungslänge folgt als Funktion der an die Zelle angelegten Spannung einem wurzelförmigen Verlauf.

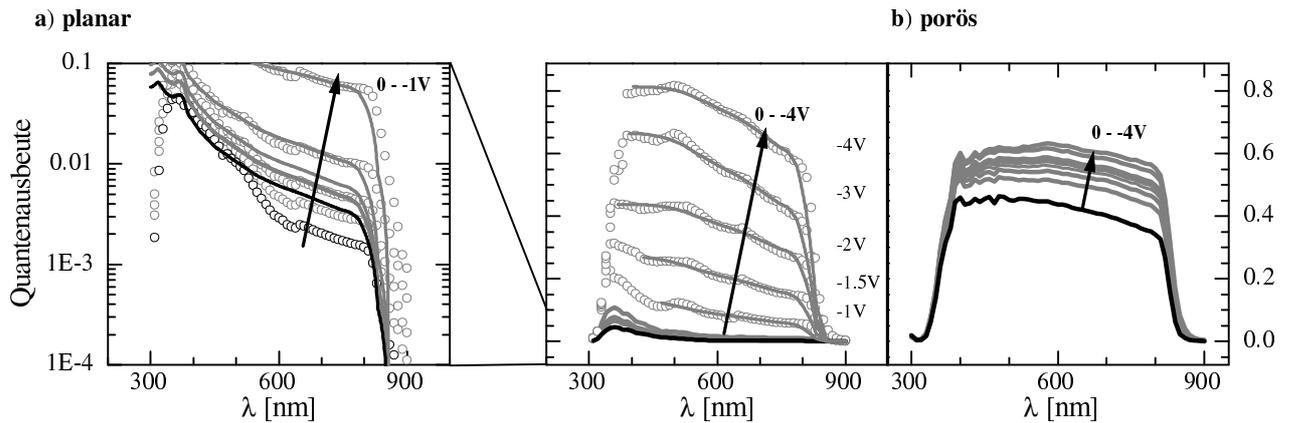


Abb. 6.42: Spannungsabhängige Quantenausbeute einer TiO_2/CdTe - η -Solarzelle (a) und einer planaren TiO_2/CdTe -Solarzelle (b) unter Kurzschluß-Bedingungen (schwarze Kurven) und unter Vorspannungen zwischen 0V und -4V (graue Kurven) für $d_{\text{mak}}=1.3\mu\text{m}$. Für die planare Zelle sind die Meßdaten als Kreise dargestellt, die Linien repräsentieren eine Anpassung nach Gl. 4.33.

In Abb. 6.42 sind sowohl für die poröse als auch für die planare Zelle die Quantenausbeuten mit angelegter Sperrspannung dargestellt. Für die planare Zelle sind zusätzlich die Anpassungen nach Gl. 4.33 mit eingezeichnet.

Die in Abb. 6.42a) dargestellte Quantenausbeute einer planaren TiO_2/CdTe -Solarzelle im Kurzschlußstromfall zeigt die schon bekannte stark wellenlängenabhängige Sammlung. Unter Sperrspannung steigt die Quantenausbeute zunächst über alle Wellenlängen gleichmäßig an, bis sie bei etwa -0.5V beginnt, ihre Form zu ändern. Für $|U_B| \geq |-0.5\text{V}|$ erfolgt mehr und mehr Sammlung auch im roten Spektralbereich, bis bei $U_B=-4\text{V}$ die Sammlung bei etwa 80% liegt und nur noch ein geringer Abfall zu langen Wellenlängen zu verzeichnen ist. Die poröse Zelle dagegen zeigt von Anfang an gleichmäßige Sammlung über den gesamten Spektralbereich, die unter Anlegen einer Sperrspannung noch wellenlängenunabhängig geringfügig ansteigt. Bei $U_B=-4\text{V}$ wird eine Sättigung bei etwa 65% Quantenausbeute erreicht.

Die in Abb. 6.42a) ebenfalls gezeigten Anpassungen gemäß Gl. 4.33 können die Form der Quantenausbeute für Sperrspannungen $|U_B| > |-0.5\text{V}|$ gut wiedergeben. Für kleinere Sperrspannungen weichen die Anpassungen jedoch stark

von den gemessenen Kurvenverläufen ab. Diese Beobachtung äußert sich auch in der bestimmten effektiven Sammlungslänge L_{eff} , die in Abb. 6.43 als Funktion der angelegten Spannung dargestellt ist.

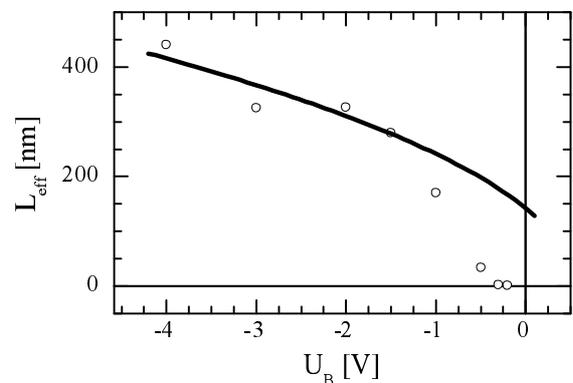


Abb. 6.43: Effektive Sammlungslänge als Funktion der angelegten Spannung, aus den in Abb. 6.42 gezeigten Quantenausbeuten für eine planare Zelle nach Gl. 4.33 bestimmt. Mit eingezeichnet ist eine Anpassung gemäß Gl. 6.13.

Zusätzlich zur effektiven Sammlungslänge aus den Anpassungen in Abb. 6.42a) ist ein theoretischer Verlauf nach Gl. 6.13 mit angegeben. Für große Sperrspannungen werden die ermittelten effektiven Sammlungslänge gut wiedergegeben, für kleine Sperrspannungen weichen die effektiven Sammlungslängen jedoch deutlich von dem

Kurvenverlauf ab. Da man in diesem Bereich unphysikalisch kleine Werte für die effektive Sammlungslänge erhält, sind hier offensichtlich die Annahmen, die für die Anpassung gemacht wurden, nicht mehr zutreffend. Es könnte sich bei diesem Effekt bei kleinen Sperrspannungen um Rekombination in der Raumladungszone handeln, die für das Modell nicht in Betracht gezogen ist. Für große Sperrspannungen wird die Rekombination mehr und mehr reduziert und die Quantenausbeute wird über Gl. 4.33 beschreibbar.

Da die η -Solarzelle keine wellenlängenabhängige Veränderung der Quantenausbeute unter Sperrspannung zeigt, ist dieser Rekombinationsmechanismus hier offensichtlich schwächer. Daher ist es zulässig, in Abb. 6.43 die effektiven Sammlungslängen für hohe Sperrspannungen auf $U_B=0V$ zu extrapolieren, wodurch man einen Wert von

$$L_{eff}(0V) \approx 150nm$$

für die effektive Sammlungslänge erhält. Dieser Wert bestätigt die 150-200nm, die in Abb. 6.40 als optimale mikroskopische Schichtdicke in der η -Solarzelle bestimmt wurden. Damit trägt in der porösen Zelle die gesamte mikroskopische Schichtdicke zur Sammlung bei. Das unter Sperrspannung gleichmäßige Ansteigen der Quantenausbeute in der η -Solarzelle deutet auf Grenzflächenrekombination als dominierendem Rekombinationspfad hin. Von der Grenzflächenrekombination sind wellenlängenunabhängig alle photogenerierten Ladungsträger betroffen, da sie für die Sammlung die Grenzfläche passieren müssen. Während sich jedoch in der planaren Zelle die Quantenausbeute durch entsprechend hohe Sperrspannung bis auf nahezu 80% steigern läßt und sie dann nur über L_D^{min} begrenzt wird, zeigt die poröse Zelle eine Sättigung bei knapp 65%. Die Erklärung findet sich aller Wahrscheinlichkeit in der Tatsache, daß nicht genügend Licht in das CdTe eingekoppelt werden kann, was sich auf Ergebnissen aus Abschnitt 6.1 und 6.2 begründet. Das mikroporöse TiO_2 zeigt im Gegensatz zu planaren TiO_2 -Schichten eine hohe

Defektabsorption unterhalb der Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich. In Abschnitt 6.1 wurde abgeschätzt, daß die Absorption bei 600nm in etwa 20% beträgt. Dieses Licht ist für die Ladungsträgergeneration im CdTe verloren.

Unter Beleuchtung mit ca. $100mW/cm^2$ zeigen poröse und planare $TiO_2/CdTe$ -Heterostrukturen die in Abb. 6.44 dargestellten Kennlinien.

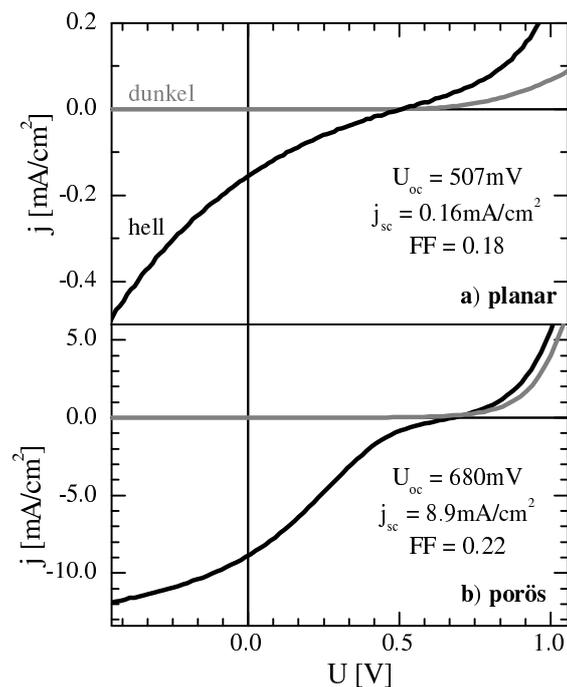


Abb. 6.44: Dunkel- (grau) und Hellkennlinie (schwarz) einer planaren $TiO_2/CdTe$ -Solarzelle und einer $TiO_2/CdTe$ - η -Solarzelle.

Die planare Zelle zeigt eine offene Klemmenspannung von etwa 500mV, die poröse Zelle eine um etwa 170mV höhere. Der Kurzschlußstrom der planaren Zelle liegt entsprechend der geringeren Sammlung in der planaren Zelle (Abb. 6.41) erwartungsgemäß etwa einen Faktor 50 unter dem der porösen Zelle¹⁷. Am Auffälligsten ist jedoch, daß sowohl die Kennlinie der porösen als auch der planaren Heterostruktur einen sehr geringen Füllfaktor <0.25 zeigen¹⁸. Der Grund dafür ist auf

¹⁷Aus der Integration der Quantenausbeuten in Abb. 6.41 wäre ein Faktor 40 zu erwarten gewesen.

¹⁸ $FF=0.25$ wäre eine Gerade zwischen j_{sc} und U_{oc} .

alle Fälle im Photostrom zu suchen, da die mit eingezeichneten Dunkelkennlinien keine solche Spannungsabhängigkeit zeigen. Die Kennlinien zeigen unter Beleuchtung in beiden Fällen einen Schnittpunkt mit der Kennlinie ohne Beleuchtung, wobei im porösen Fall beide Kennlinien oberhalb von 0.8V parallel verlaufen. In Sperrichtung ist für beide Zellen der bereits in der spannungsabhängigen Quantenausbeute in Abb. 6.42 festgestellte Anstieg des Photostromes zu verzeichnen, wobei dieser für die planare Zelle wie diskutiert deutlich stärker ausfällt. Der geringe Füllfaktor sowohl in der planaren als auch in der porösen Zelle ist Ausdruck einer spannungsabhängigen Sammlung der im CdTe photogenerierten Ladungsträger für positive Durchlaßspannungen. Diese kann verschiedene Ursachen haben:

- Rekombinationsprozesse über Grenzflächenzustände
- eine spannungsabhängige Barriere für Elektronen an der TiO_2/CdTe -Grenzfläche (z.B. durch die in Abschnitt 6.4.2 diskutierte Leitungsbanddiskontinuität)
- eine spannungsabhängige Barriere für Löcher am CdTe/Metall-Rückkontakt

Die Rekombination über Grenzflächenzustände kann aufgrund der bisher angestellten Untersuchungen als Ursache nahezu ausgeschlossen werden: aufgrund der höheren Oberfläche in der porösen Zelle, sollte dann der Füllfaktor im porösen Fall deutlich niedriger sein, was nicht beobachtet wird. Die Tatsache, daß die Rekombination an der Grenzfläche mit deren Größe skaliert, findet auch sich im Sperrsättigungsstrom der Dunkelkennlinien bestätigt, die im folgenden Abschnitt betrachtet werden. Die Annahme einer spannungsabhängigen Barriere am Rückkontakt wird aus Untersuchungen in [Mit79] abgeleitet und in Abschnitt 6.5.2 überprüft. Eine genauere Analyse des spannungsabhängigen Photostromes selbst erfolgt in Abschnitt 6.5.3, nachdem geklärt wurde, welche von den drei aufgeführten

Möglichkeiten ausgeschlossen werden kann.

Um eine Vorstellung von den dominierenden Transportmechanismen der untersuchten TiO_2/CdTe -Heterostrukturen zu bekommen, werden die in Abb. 6.45 dargestellten Dunkelkennlinien der TiO_2/CdTe -Heterostrukturen eingehender untersucht.

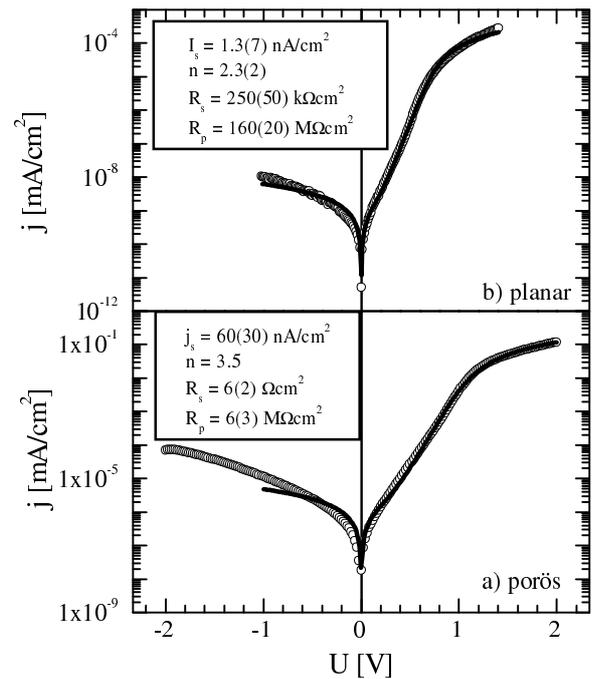


Abb. 6.45: Dunkelkennlinien einer planaren TiO_2/CdTe -Heterostruktur (a) und einer porösen TiO_2/CdTe - η -Solarzelle (b); die Meßdaten werden durch offene Kreise repräsentiert, die schwarze Linie stellt eine Anpassung an die Daten nach Gl. 4.22 dar.

Beide Kennlinien zeichnen sich durch einen eindeutig exponentiellen Anstieg zwischen 0.2 und 1.0V im porösen bzw. 0.2 und 0.8V im planaren Fall aus. Bei höheren Spannungen wird bei beiden Dioden ein Abknicken des Stromes aufgrund des Serienwiderstandes beobachtet. Der Serienwiderstand beider Zellen unterscheidet sich um einen Faktor 40, wobei die poröse Zelle mit $6\Omega\text{cm}^2$ den deutlich geringeren Serienwiderstand aufweist. Dies liegt höchstwahrscheinlich in erster Linie an der geringen Leitfähigkeit des planaren TiO_2 im Vergleich zu dem

porösen TiO_2 ¹⁹. In Sperrichtung fließt ein geringfügig mit negativer Spannung ansteigender Strom, der durch einen Parallelwiderstand hervorgerufen wird. Der aus den Anpassungen ermittelte Parallelwiderstand von $R_p=6\text{M}\Omega\text{cm}^2$ für die poröse bzw. $R_p=160\text{M}\Omega\text{cm}^2$ für die planare Zelle zeigt, daß trotz der porösen Struktur nur ein geringer Einfluß von parallelen Strompfaden auf die Kennlinie festzustellen ist. Diese Feststellung ist insofern wichtig, als beim Aufbringen des Metall-Rückkontaktes aufgrund der Porosität durchaus die Möglichkeit der Durchkontaktierung zum Frontkontakt besteht. Dies ist jedoch offensichtlich nicht der Fall.

Für den Bereich des exponentiellen Stromanstieges wird beobachtet, daß der Diodenfaktor beim Übergang von planaren zu porösen Heterostrukturen von 2.3 auf 3.5 ansteigt (siehe Abschnitt 4.1.4). Dies ist ein Hinweis auf eine steigende Tendenz zu tunneldominierten Rekombinationsprozessen in der porösen Konfiguration. Gleichzeitig steigt der Sperrsättigungsstrom I_s an. Berücksichtigt man die Oberflächenvergrößerung von etwa 10, so erhält man eine Aussage über die Erhöhung der nicht mit der Oberfläche skalierenden Rekombination beim Übergang von der planaren zur porösen Struktur. Der Sperrsättigungsstrom steigt in diesem Falle nicht um den Faktor 46 wie in Abb. 6.45 angegeben, sondern nur um den Faktor 4.6 an. Diese nur geringfügige Erhöhung des Sperrsättigungsstromes im porösen gegenüber dem planaren Fall zeigt, daß der Hauptrekombinationsmechanismus in der porösen Zelle nach wie vor der über Grenzflächenzustände ist. Offensichtlich liegt an der porösen Grenzfläche keine erhöhte Defektdichte vor, da die höhere Dichte von Grenzflächenzuständen zu einer deutlich erhöhten Rekombination führen sollte. Die Grenzflächenrekombination läuft in der η -Solarzelle offensichtlich tunnelunterstützt, da sich parallel zum Sperrsättigungsstrom auch der Diodenqualitätsfaktor n erhöht.

Zusammenfassung: Vergleich zwischen planarer und poröser TiO_2/CdTe -Heterostruktur

Es wurde gezeigt, daß sich planare und poröse TiO_2/CdTe -Heterostrukturen in ihrer Sammlung von photogenerierten Ladungsträgern wesentlich unterscheiden: während die poröse Struktur im wesentlichen von Rekombination über die Grenzfläche bestimmt ist, spielen in der planaren Struktur im Kurzschlußstromfalle andere Rekombinationspfade, wahrscheinlich über Rekombination in der Raumladungszone eine Rolle. Aus dem Verhalten der planaren Zelle für große Sperrspannungen läßt sich eine effektive Sammlungslänge für den Kurzschlußstromfall von etwa 150nm extrapolieren. Dieser Wert wird auch in der porösen Struktur durch die gleichmäßige Sammlung über den gesamten Wellenlängenbereich bestätigt, die für lokale Absorberdicken in der gleichen Größenordnung von $\approx 150\text{nm}$ beobachtet wird. Damit ist die optimale Absorberdicke in der η -Solarzelle durch die effektive Sammlungslänge im CdTe von 150nm bestimmt, was mit dickenabhängigen Messungen des Kurzschlußstromes übereinstimmt. Wie angestrebt erfolgt bei optimaler Absorberdicke die Sammlung also in der gesamten CdTe-Schicht, was eine deutliche Verbesserung insbesondere des Kurzschlußstromes beim Übergang von einer planaren auf eine poröse TiO_2/CdTe -Heterostruktur bedeutet.

Begrenzt ist die Sammlung in einer η -Solarzelle mit optimaler Absorberdicke im Kurzschlußstromfall im Wesentlichen durch die Grenzflächenrekombination an der TiO_2/CdTe -Solarzelle, was sich in spannungsabhängigen Quantenausbeutemessungen zeigt. Auch in Dunkelkennlinien wird der Sperrsättigungsstrom über Grenzflächenrekombination dominiert, die aufgrund des gleichfalls beobachteten erhöhten Diodenqualitätsfaktors wahrscheinlich tunnelunterstützt stattfindet. Die Grenzflächenrekombination, die sich mit der Oberflächenvergrößerung skaliert, ist jedoch aufgrund des Faktors 10 nicht so stark, als daß sie den Gewinn durch eine

¹⁹Bei dem planaren TiO_2 handelte es sich um gesputterte, nahezu isolierende Schichten.

verbesserte Sammlung im Absorber aufwiegen könnte. Neben der Grenzflächenrekombination zeigt sich eine weitere Begrenzung der vorgestellten η -Solarzelle unter hohen Sperrspannungen: offensichtlich wird nicht genügend Licht in den Absorber eingekoppelt, als daß eine Quantenausbeute über $Q=65\%$ erreicht werden könnte. Die verminderte Einkopplung wird über Defektab-sorption im TiO_2 erklärt, die nach Abschnitt 6.1 bei 600nm etwa 20% beträgt. Das im TiO_2 absorbierte Licht kann nicht zum Photostrom beitragen.

Zusätzlich zu der spannungsabhängigen Sammlung des Photostromes aufgrund der Rekombination²⁰ zeigen Kennlinien unter Beleuchtung für beide Solarzellen auch eine spannungsabhängige Sammlung unter Vorwärtspannung: offensichtlich existiert eine spannungsabhängige Barriere, die den Transport der photogenerierten Ladungsträger behindert. Diese Barriere kann entweder durch eine Leitungsbanddiskontinuität zwischen TiO_2 und CdTe , wie sie in Abschnitt 6.4.2 gemessen wurde, oder aber durch eine spannungsabhängige Barriere am Rückkontakt hervorgerufen werden. Ob eine Barriere am Rückkontakt besteht, wird im folgenden Abschnitt näher untersucht.

6.5.2 Diskussion des Einflusses des Rückkontaktes

In der Literatur existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen zum Rückkontakt zu p-leitendem CdTe . Das resultiert aus der Schwierigkeit, die aus der hohen Austrittsarbeit von $\approx 5.65\text{eV}$ resultiert, einen ohmschen Kontakt alleine über die geeignete Wahl eines Metalls mit entsprechender Austrittsarbeit herzustellen [Fah87]²¹. Man behilft sich, indem man normalerweise einen Tunnelkontakt Kontakt verwendet, wie er in Abb. 6.46b) im Vergleich zu einem Schottky-Kontakt in Abb. 6.46a) skizziert ist.

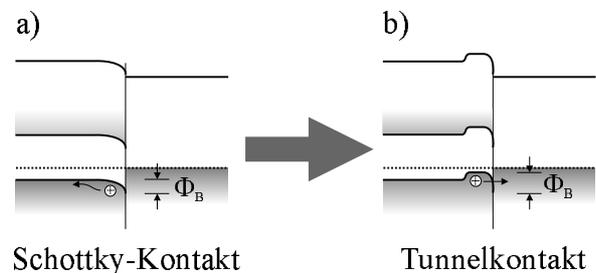


Abb. 6.46: Verschiedene Situationen bei der Kontaktierung eines p-Halbleiters für $\Phi_{\text{Metall}} < \Phi_{\text{HL}}$: (a) Schottky-Kontakt und (b) Tunnelkontakt

Zur Erzeugung eines Tunnelkontaktes wird die oberflächennahe Schicht des CdTe stärker p-dotiert, so daß sich die Breite der zum Metall ausgebildeten Barriere Φ_B verringert und durchtunnelt werden kann. Als Nebeneffekt wird zusätzlich eine Barriere für Elektronen aufgebaut, die diese als Minoritäten vom Metallkontakt fernhält. Wird an die Solarzelle eine positive Spannung angelegt, wird die Barriere am Rückkontakt erhöht, da diese Diode, die mit der Solarzelle in Reihe geschaltet ist, dann in Sperrichtung betrieben wird. Solange die Barriere schmal genug ist, wirkt sich die Barrierenerhöhung nur unwesentlich auf den Transport in der Solarzelle aus, da sie durchtunnelt werden kann. Liegt jedoch anstelle des Tun-

²⁰Die Rekombination ist von anderen Effekten am einfachsten unter Sperrspannungen zu trennen.

²¹Platin besitzt eine Austrittsarbeit von 5.6eV, so daß auch hier die Bedingung für einen ohmschen Kontakt $\Phi_{\text{Metall}} > \Phi_{\text{HL}}$ nicht erfüllt ist.

nelkontaktes ein Schottkykontakt vor, macht sich ab einer gewissen positiven Spannung die Barriere durch eine Strombegrenzung, ähnlich dem Effekt eines Serienwiderstandes bemerkbar. Die Auswirkung einer Schottky-Barriere am Rückkontakt ist in Abb. 6.47 mit Hilfe einer Simulation eines pn-Überganges mit sperrendem Metall-Rückkontakt gezeigt.

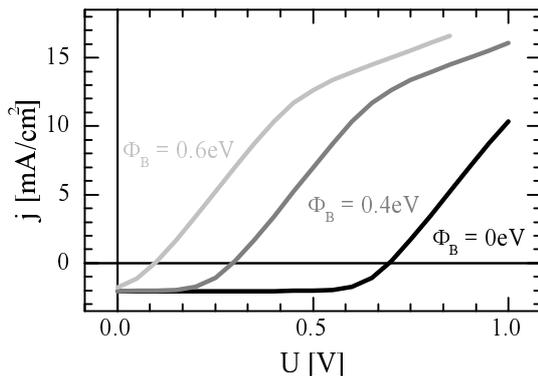


Abb. 6.47: Simulation des Einflusses der Barrierenhöhe am Rückkontakt Φ_B auf den Verlauf der Hellkennlinie eines pn-Überganges.

Die Kennlinien zeigen bei positiver Spannung mit steigender Barrierenhöhe Φ_B eine deutliche Strombegrenzung, die umso früher eintritt, je größer die Barriere ist. Ein solches Verhalten wird in der Literatur für andere CdTe-Solarzellen beschrieben [Nie97]²². Durch die Spannungsabhängigkeit der Barriere Φ_B wird auch die Sammlung der photogenerierten Ladungsträger und damit I_L spannungsabhängig, was sich in Abb. 6.47 in dem verringerten Füllfaktor äußert. Auch dieser Effekt wurde für Standard-CdTe-Solarzellen schon beobachtet [Sto95]. Bedingt durch die spannungsabhängige Sammlung beobachtet man auch eine deutliche Verringerung der offenen Klemmenspannung U_{oc} mit zunehmender Barrierenhöhe. Die Verringerung der offenen Klemmenspannung und des Füllfaktors sollte im Experiment bei einer Variation der Barrierenhöhe am Rückkontakt festzustellen sein, wenn der

²²In einer Standard-CdTe-Solarzelle wird meist CdS als n-leitendes Fenstermaterial in Verbindung mit p-leitendem CdTe verwendet

Rückkontakt das Kennlinienverhalten dominant bestimmt.

In der Praxis wird die für einen Tunnelkontakt hochdotierte Oberflächenschicht des p-leitenden CdTe durch einen selektiven Ätzprozess vor Aufbringen des Kontakts erreicht. Dabei wird eine tellurreiche, stark p-dotierte Oberflächenschicht erzeugt [Mey95], die in Verbindung mit einem Kontaktmaterial mit genügend hoher Austrittsarbeit einen guten Tunnelkontakt ermöglicht. Als Kontaktmaterial wird meist Au [Mit79, Tew82] oder Graphit [Kur83] verwendet. Für die selektive Ätzbehandlung gibt es ebenfalls verschiedene Methoden, z.B. unter Verwendung von Br-Methanol [Pat78], verdünnter $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ [Mit79] oder LiOH [Lei00]. Alternativ können auch dünne Schichten eines anderen Halbleiters zwischen CdTe und Kontaktmaterial verwendet werden, z.B. Sb_2Te_3 [Lei00], ZnTe [Mon92] oder CuTe [Kur83].

Ein Großteil dieser Methoden wurde für die η -Solarzelle erprobt²³, ohne daß jedoch ein Einfluß auf die Kennlinien festgestellt werden konnte. Sowohl die offene Klemmenspannung als auch der Füllfaktor zeigen sich weitestgehend unabhängig von der Art der Kontaktpräparation, obwohl mit Ag auch bewußt ein Material niedriger Austrittsarbeit getestet wurde, bei dem sich eine Barriere am Rückkontakt besonders bemerkbar machen sollte. Zu vermuten ist, daß aufgrund der geringen lokalen Schichtdicke des CdTe von 130nm die Bandverbiegung im CdTe aufgrund der Kontaktbildung zum TiO_2 die Ausbildung einer Barriere am Rückkontakt verhindert. Allerdings wird dann durch den Rückkontakt das interne Feld im CdTe gegenüber dem unkontaktierten Fall verringert.

Um die Qualität der meistens verwendeten Graphitkontakte²⁴ zu prüfen, wurde eine konven-

²³Eine detailliertere Beschreibung der Kontaktpräparation und der erzielten Ergebnisse findet sich in Anhang D.

²⁴Dieses Material kann als Paste aufgebracht werden und ermöglicht so eine optimale Kontaktierung der auch nach

tionelle CdS/CdTe-Solarzelle auf die gleiche Art und Weise kontaktiert. Die dazugehörige Hellkennlinie ist in Abb. 6.48 gezeigt.

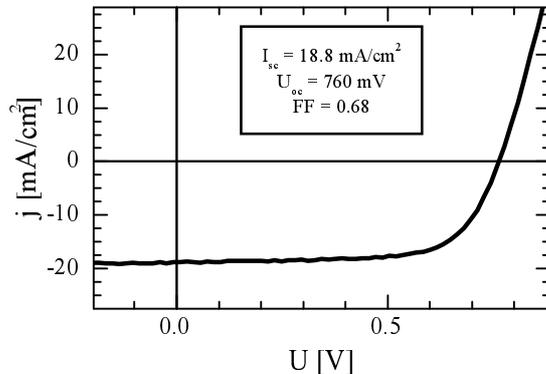


Abb. 6.48: Hellkennlinie einer herkömmlichen CdS/CdTe-Solarzelle mit Graphit-Kontakt²⁵.

Sie zeigt gegenüber einer mit Standard-Rückkontakten versehenen Solarzelle weder eine verringerte offene Klemmenspannung, noch einen verringerten Füllfaktor und auch kein Abknicken des Stromes in Durchlaßrichtung.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß bei der η -Solarzelle ein signifikanter Einfluß einer Barriere am Rückkontakt nicht festgestellt werden konnte.

Eine interessante Aussage über den Rückkontakt in der η -Solarzelle erhält man jedoch, wenn man Quantenausbeutemessungen für CdTe-Schichten unterschiedlicher Dicke miteinander vergleicht, wie sie in Abb. 6.49 dargestellt sind.

Gezeigt sind die internen Quantenausbeuten, bei denen berücksichtigt wird, daß nicht jedes einfallend Photon auch im Absorber absorbiert wird. Vielmehr findet Reflexion an verschiedenen Grenzflächen und vor allen Dingen auch Absorption im Substratmaterial TiO₂ statt (siehe dazu Abschnitt 6.4.1, so daß nur ein Teil der einfallenden Strahlung zum Photostrom beitragen kann.

der CdTe-Beschichtung verbleibenden porösen Oberfläche der η -Solarzelle.

²⁵Die CdTe-Schichtdicke beträgt in einer solchen Zelle in etwa 5 μ m.

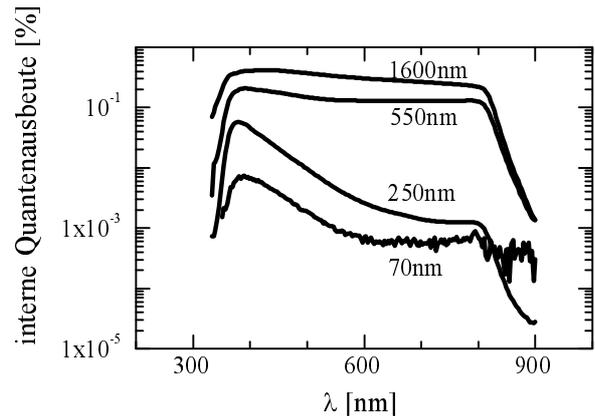


Abb. 6.49: Interne Quantenausbeute von CdTe verschiedener Dicke auf μ p-TiO₂: angegeben ist die makroskopische Dicke des CdTe, die die Absorption der Schichten bestimmt.

Interne und externe Quantenausbeute verknüpfen sich also über die Absorption des CdTe gemäß 4.31:

$$Q_{ext} = A_{CdTe}(\lambda) * Q_{int}$$

$A_{CdTe}(\lambda)$ - Absorption des CdTe

mit

$$A_{CdTe}(\lambda) = 1 - e^{-\alpha_{CdTe}(\lambda) \cdot V_{opt} \cdot d_{mak}}$$

V_{opt} - Verlängerung des optische Weges durch Streuprozesse

Nach Gl. 4.31 kann die externe Quantenausbeute mit Hilfe der in Abschnitt 6.4.1 ermittelten Werte für α und V_{opt} in eine interne Quantenausbeute umgerechnet werden. Im Idealfall sollte jedes absorbierte Photon zum Photostrom beitragen, d.h. die interne Quantenausbeute sollte unabhängig sowohl von der Dicke, als auch der Wellenlänge des Lichts sein. In Abb. 6.49 zeigt sich jedoch eine deutliche Abhängigkeit der internen Quantenausbeute von der Schichtdicke und der Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Auffällig ist die unterschiedliche Form der Spektren unter- und oberhalb von 550nm Schichtdicke. Unterhalb von $d_{mak} \approx 550$ nm ist ein starker Abfall der Quantenausbeute zum

Bereich langer Wellenlängen festzustellen. Zusätzlich wird die Quantenausbeute bei einer Erhöhung der Schichtdicke von 70nm auf 250nm gleichmäßig um etwa einen Faktor 8 angehoben. Oberhalb von 550nm Schichtdicke ist die Quantenausbeute nahezu konstant über den gesamten Wellenlängenbereich: sie wird also beim Übergang von 250nm auf 550nm Schichtdicke insbesondere im Bereich langer Wellenlängen angehoben. Trotz der gleichmäßigen Sammlung für Schichten mit $d_{mak} \geq 550\text{nm}$ tritt bei einer Erhöhung der Schichtdicke von 550nm auf 1600nm noch einmal eine Steigerung der Quantenausbeute um einen Faktor 2 auf.

Die beiden Bereich unterschiedlicher Formen der Quantenausbeute unter- und oberhalb von 550nm Schichtdicke lassen sich mit den in Abschnitt 6.3.2 diskutierten zwei Wachstumsbereichen des CdTe korrelieren. Dort wurde bis 400nm makroskopischer Schichtdicke des CdTe eine immer dichtere Verteilung von kleinen Kristalliten von etwa 40nm Größe festgestellt, die untereinander nicht in Kontakt stehen. Oberhalb von $d_{mak}=400\text{nm}$ treten die einzelnen Kristallite miteinander in Kontakt. Durch eine weitere Erhöhung der Schichtdicke wird nur noch die Anzahl der Korngrenzen entlang der CdTe-Schicht verringert, da größere Kristallite entstehen können. Im Sub-Kontaktbereich ist der Transport der photogenerierten Ladungsträger zu betrachten: die Elektronen als Minoritätsladungsträger sind hier unkritisch, da alle CdTe-Kristallite mit dem n-Halbleiter TiO_2 in Kontakt stehen. Aufgrund der Notwendigkeit des bipolaren Transport, müssen parallel die Löcher zum Metallkontakt gelangen. Offensichtlich ist der Transport der Löcher zum Metallkontakt im Sub-Kontaktbereich nicht gewährleistet, sonst würde sich die Quantenausbeute bei der Erhöhung der Schichtdicke von 70nm auf 250nm nicht nahezu verzehnfachen. Diese Erhöhung läßt nur den Schluß zu, daß der Rückkontakt nicht alle CdTe-Kristallite erreicht, also Kristallite verbleiben, die zwar zur Absorption, aber nicht zur

Sammlung beitragen. Der Rückkontakt kann also nicht komplett flächendeckend sein, was in Abb. 6.50a) und b) schematisch dargestellt ist.

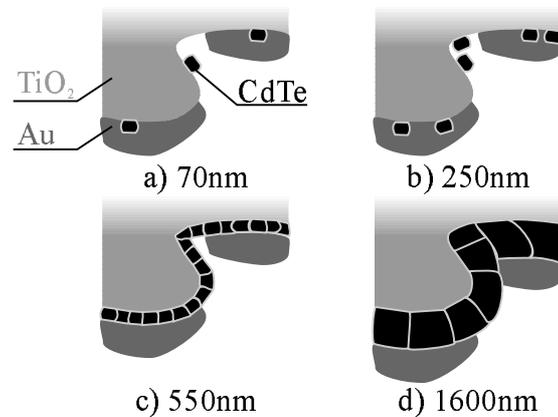


Abb. 6.50: Skizzen zur Kontaktverteilung des metallischen Rückkontaktes auf CdTe verschiedener makroskopischer Dicke; von unten nach oben: TiO_2 , CdTe, Kontakt. Das Licht wird in diesem Falle von unten eingekoppelt.

Eine Erhöhung der Schichtdicke führt zu einer Erhöhung der Kristallitdichte auf der Oberfläche und somit zu mehr Kristalliten, die mit dem Rückkontakt in Verbindung stehen und so zur Sammlung beitragen können. Die starke Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute im Sub-Kontaktbereich kann über den unvollständigen Rückkontakt nicht erklärt werden. Vielmehr ist der Grund für den starken Abfall der Quantenausbeute ab 400nm in der Größe der Kristallite zu suchen. In sehr kleinen Kristalliten²⁶ kann der Transport sehr stark vom Rückkontakt beeinflusst werden. Erfolgt dort starke Rekombination, können nur Ladungsträger zum Strom beitragen, die in der Nähe der TiO_2/CdTe -Grenzfläche erzeugt werden, was vorzugsweise für den blauen Spektralbereich der Fall ist. Für eine genauere Betrachtung des Generationsprofils innerhalb der η -Solarzelle sei an dieser Stelle auf den nächsten Abschnitt verwiesen.

²⁶Die Kristallitgröße im Sub-Kontaktbereich beträgt etwa 40nm.

Sobald man mit der Schichtdicke den Bereich oberhalb von 400nm erreicht, in dem die Kristallite Kontakt untereinander haben, wird lateraler Transport der Majoritätsladungsträger entlang des CdTe-Filmes möglich. Nun können alle Kristallite sowohl zur Absorption als auch zur Sammlung beitragen, so daß die interne Quantenausbeute drastisch ansteigt und nahezu wellenlängenunabhängig wird. Der laterale Transport entlang der CdTe-Schicht wird von den Korngrenzen beeinträchtigt, die in Abb. 6.50 mit eingezeichnet sind. Wachsen die Kristallite, wie es bei einer Erhöhung der Schichtdicke von 550nm auf 1600nm der Fall ist, so verringert sich auch die Anzahl der zu überwindenden Korngrenzen und eine weitere Erhöhung der internen Quantenausbeute ist möglich. Der Rückkontakt spielt auch aufgrund der größeren Kristallite im Kontaktbereich keine so große Rolle mehr, da innerhalb eines einzelnen Kristalliten weniger Elektronen am Rückkontakt generiert werden.

Zusammenfassung: Diskussion des Rückkontaktes

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei der Untersuchung des Rückkontakt sowohl bei porösen als auch bei planaren Zellstrukturen keine Hinweise auf eine sperrende Diode am Rückkontakt zum CdTe gefunden werden konnten. Vielmehr deutet die hohe offene Klemmenspannung der η -Solarzelle von $U_{oc}=680\text{mV}$ darauf hin, daß durch die geringe mikroskopische Schichtdicke des CdTe die Bandverbiegung, die durch das TiO_2 hervorgerufen wird, der Ausbildung einer Barriere am Rückkontakt entgegenwirkt. Die Unabhängigkeit des Füllfaktors von der Art der Oberflächenpräparation und des Kontaktmaterials deutet darauf hin, daß der stark spannungsabhängige Photostrom, der in Abschnitt 6.5.1 festgestellt wurde, nicht auf eine spannungsabhängige Barriere am Rückkontakt zurückzuführen sein kann. Damit gewinnt die These einer spannungsabhängigen Barriere an der TiO_2/CdTe -Grenzfläche aufgrund einer Leitungs-

banddiskontinuität, wie sie in Abschnitt 6.4.2 gemessen wurde, an Bedeutung. Unter diesem Gesichtspunkt wird der spannungsabhängige Photostrom im folgenden Abschnitt näher untersucht.

Spektrale Photostrommessungen verschieden dicker CdTe-Schichten zeigen, daß der Metallrückkontakt die verbleibende poröse Struktur nicht komplett durchdringt. Offensichtlich bleibt CdTe, das tiefer in der porösen Struktur deponiert wurde, unkontaktiert. Damit wird lateraler Transport der Löcher entlang der CdTe-Schicht zum Rückkontakt für die Solarzelle wichtig. Dieser Transport findet umso verlustärmer statt, je dicker die CdTe-Schichten sind, also je größer die Kristallite und damit je geringer die Anzahl der zu passierenden Korngrenzen ist.

6.5.3 Untersuchung des spannungsabhängigen Photostromes in der η -Solarzelle

Im vorherigen Kapitel konnte ein signifikanter Einfluß einer Barriere am Rückkontakt der η -Solarzelle nicht beobachtet werden. Daher wird in diesem Abschnitt geprüft, ob sich die spannungsabhängige Sammlung des Photostromes über eine spannungsabhängige Barriere an der TiO_2/CdTe -Grenzfläche aufgrund einer Leitungsbanddiskontinuität, wie sie in Abschnitt 6.4.2 an einer TiO_2/CdTe -Heterostruktur diskutiert wurde, erklären läßt.

Dazu muß zunächst eine detailliertere Beschreibung der strukturierten Zellstruktur erfolgen, um das beobachtete Sammlungsverhalten besser auf einzelne Zellbereiche zurückführen zu können. Aus diesem Grund werden zunächst innerhalb der porösen Struktur zwei verschiedene Bereiche der gefalteten Heterogrenzfläche herausgegriffen und diese miteinander verglichen.

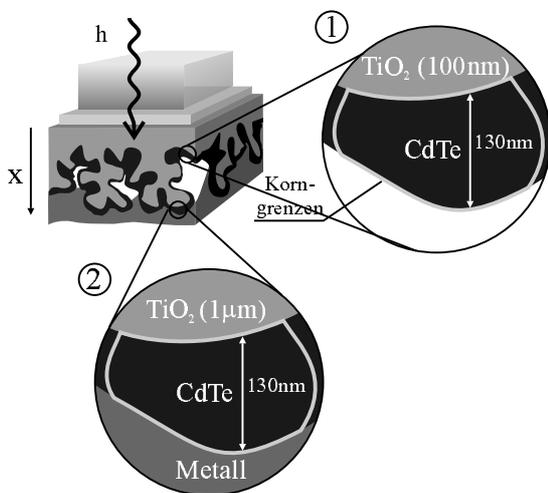


Abb. 6.51: Betrachtung verschiedener Bereiche aus der porösen Struktur: Bereich 1 liegt nahe am Frontkontakt, während sich Bereich 2 in der Nähe des Rückkontaktes befindet.

Die beiden in Abb. 6.51 dargestellten Bereiche der η -Solarzelle unterscheiden sich im Wesentlichen in drei Punkten:

- Dicke des TiO_2 : hier ist für die zwei Bereiche in erster Linie der Transportweg für Elektronen unterschiedlich, aber auch das Potential, welches in den einzelnen Bereichen anliegt.
- Rückkontakt zum CdTe: im Bereich 1 steht das CdTe aller Wahrscheinlichkeit nicht mit dem Metall in Kontakt (siehe vorherige Diskussion), während im Bereich 2 ein CdTe/Metall-Kontakt vorliegt.
- Beleuchtungsspektrum: während im Bereich 1 das gesamte einfallende Spektrum zur Verfügung steht, wird Bereich 2 hauptsächlich vom langwelligeren Anteil des Lichts erreicht²⁷.

Zunächst soll untersucht werden, welches Licht wo in der Zelle absorbiert wird. Dazu ist in Abb. 6.52 das Generationsprofil in einem $1.3\mu\text{m}$ dicken planaren CdTe-Film gezeigt. Dieses läßt sich direkt auf die η -Solarzelle übertragen, da bei makroskopischen Schichtdicken $>1\mu\text{m}$ die Absorptionserhöhung durch Streuung nicht mehr relevant ist, wie in Abschnitt 6.4.1 gezeigt wurde.

Das Generationsprofil gibt an, wieviele Ladungsträger von einer bestimmten Wellenlänge innerhalb eines definierten Volumens²⁸ bei einer Beleuchtungsstärke von AM1.5 generiert werden. In Abb. 6.52 wird deutlich, daß nur bis zu einer Zelltiefe von etwa 150 nm über das gesamte Spektrum nennenswert Ladungsträger generiert werden. Dabei wird z.B. für eine Tiefe von 50 nm ein deutlich ausgeprägtes Maximum der Generation bei etwa 500 nm beobachtet, d.h. daß Licht der Wellenlänge unterhalb von 400 nm schon zum größten Teil in den davor liegenden 50 nm des CdTe absorbiert wurde und somit in 50 nm Tiefe Licht z.B. der Wellenlänge 350 nm kaum noch Ladungsträger generieren kann. Damit bildet sich im Generationsprofil

²⁷Der kurzwelligere Anteil wurde schon beim Durchgang durch die vorherigen Absorberschichten absorbiert.

²⁸In diesem Falle wird für das absorbierende Volumen eine Dicke von 10 nm angenommen.

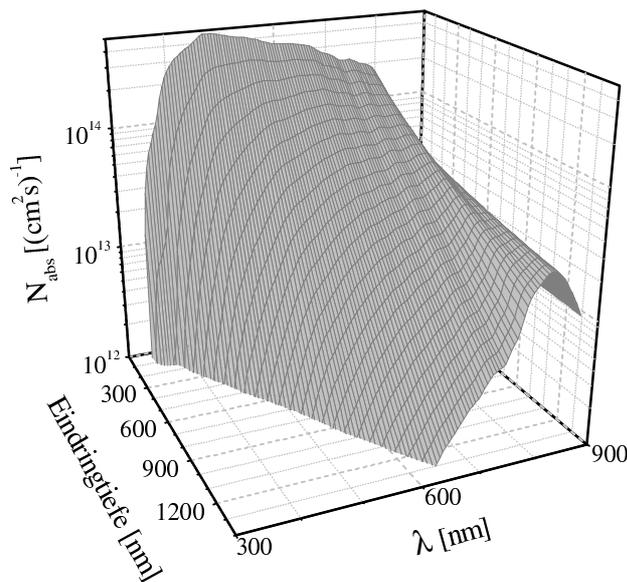


Abb. 6.52: Anzahl der photogenerierten Ladungsträger in planarem CdTe mit $1.3\mu\text{m}$ Dicke als Funktion der Zelltiefe und der Wellenlänge; als Grundlage diente der in Abb. 6.24 gezeigte Absorptionskoeffizient der hier verwendeten CdTe-Schichten.

ein Maximum aus, das mit zunehmender Tiefe zu größeren Wellenlängen schiebt. Kurwelliges Licht bis 500nm Wellenlänge trägt also z.B. ab einer Zelltiefe von etwa 700nm nicht mehr nennenswert zum Photostrom bei.

Für die in Abb. 6.51 gezeigten Bereiche der η -Solarzelle heißt das, daß unter Beleuchtung durch das TiO_2 im Bereich 1 hauptsächlich der Wellenlängenbereich bis 700nm zum Photostrom beiträgt, während längere Wellenlängen für den Photostrom nur eine untergeordnete Rolle spielen. Im Zellbereich 2 trägt fast ausschließlich Licht oberhalb von 700nm , also der bandkanten nahe Wellenlängenbereich, zur Generation bei. Dreht man die Beleuchtungsrichtung um und beleuchtet durch den Metallkontakt hindurch, so kehrt sich das zur Verfügung stehende Spektrum für die einzelnen Zellbereiche entsprechend um. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, die Zelle mit zwei unterschiedlichen Generationsprofilen zu vermes-

sen, so daß sich hierüber Aussagen über den Sammlungsprozeß und die kritischen Parameter in der η -Solarzelle gewinnen lassen.

Um die Beleuchtung von beiden Seiten realisieren zu können, wurde mit einem Au-Rückkontakt von 200nm Dicke gearbeitet: dieser gewährleistet eine elektrisch zusammenhängende Schicht, ohne jedoch einen komplett geschlossenen und damit bei 200nm Schichtdicke lichtundurchlässigen Film auszubilden²⁹. Somit ist es möglich, Licht von beiden Seiten in die Zelle einzukoppeln. Da die Einkopplung über nicht Au-beschichtete Zellbereiche erfolgt, kann davon ausgegangen werden, daß durch die Beleuchtung durch den Metallkontakt hindurch keinerlei Wellenlängenabhängigkeit entsteht. Entsprechende Quantenausbeutemessungen mit Beleuchtung durch den Front- und den Rückkontakt sind in Abb. 6.53 dargestellt.

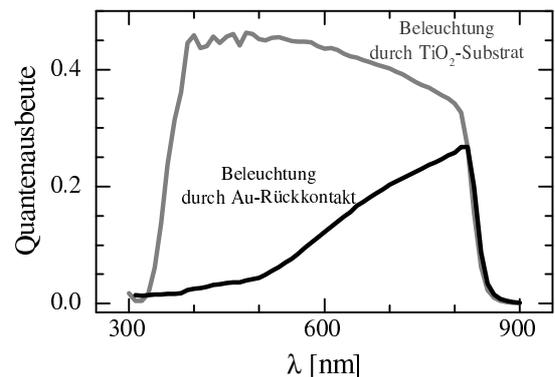


Abb. 6.53: Quantenausbeute unter zwei verschiedenen Beleuchtungssituationen: einmal normale Beleuchtungsrichtung durch das TiO_2 und einmal bei Beleuchtung durch den Au-Rückkontakt hindurch³⁰.

Man sieht deutlich, daß sich die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute dra-

²⁹Eine 200nm dicke Au-Schicht ist lichtundurchlässig, die Einkopplung kann also nur durch freie, nicht bedampfte Zellbereiche erfolgen.

³⁰Diese Kurve wurde im Bandkantenbereich auf die andere Kurve normiert, da keine Aussagen über die Porosität und damit die Transmission des Au-Kontakts gemacht werden können.

stisch ändert, sobald man durch den Au-Kontakt beleuchtet. Die bei Beleuchtung durch das TiO_2 gleichmäßige Sammlung über den gesamten Wellenlängenbereich, die schon in Abschnitt 6.5.1 diskutiert wurde, geht bei Beleuchtung durch den Au-Kontakt verloren und man erhält im wesentlichen Sammlung im Spektralbereich des roten Lichts. Die vom blauen Licht generierten Ladungsträger sind also für den Photostrom zum großen Teil verloren. Anzumerken bleibt, daß sich aufgrund der Inhomogenität des Au-Kontakts keine Aussagen über den Absolutbetrag, sondern ausschließlich über die Form der Quantenausbeute machen lassen.

Erklären läßt sich dieser Effekt, wenn man das Generationsprofil aus Abb. 6.52 hinzuzieht: bis zu einer Wellenlänge von 600nm erfolgt die Generation zum größten Teil bis zu einer Zelltiefe von etwa 400nm, d.h. für diesen Wellenlängenbereich dreht sich bei Umkehr der Beleuchtungsrichtung auch das Generationsprofil in der Zelle um³¹. Damit muß eine Erklärung gefunden werden, warum der jeweils dem Licht zugewandte Bereich der Zelle bei Beleuchtung durch das TiO_2 gute Sammlung gewährleistet, während bei Beleuchtung durch das Metall kaum Ladungsträger gesammelt werden. Die einzigen Unterschiede zwischen Zellbereich 1 und 2 sind in diesem Fall die Dicke des TiO_2 und die Metall/CdTe-Grenzfläche. Der Transportweg der Elektronen durch das TiO_2 kann als Ursache nicht in Frage kommen, da in diesem Fall bei Beleuchtung durch das TiO_2 ein Abfall zu längeren Wellenlängen beobachtet werden sollte, was nicht der Fall ist. Daher kann die Ursache die verminderte Blauempfindlichkeit der Solarzelle nur an der Au/CdTe-Grenzfläche zu finden sein: Nachdem in Abschnitt 6.5.2 eine Barriere am Rückkontakt ausgeschlossen werden konnte, bleibt nur die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an dieser Grenzfläche. Nach [Bar47] ist bei einer Dichte von Oberflächenzuständen von $\geq 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bei einer

Bandlücke um 1.5eV das Fermi-Niveau an der Oberfläche festgelegt. Die Oberflächenzustände bilden Rekombinationszentren, deren Einfluß auf die Rekombination durch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit charakterisiert werden kann. Nimmt man eine sehr hohe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit am Au-Kontakt an, so spielt diese bei Beleuchtung durch den Frontkontakt keine große Rolle, da kaum Elektronen, die zur Rekombination benötigt werden, an der kritischen CdTe/Au-Grenzfläche generiert werden³². Erst wenn durch den Rückkontakt einstrahlt wird, stehen ausreichend Elektronen an der Grenzfläche zur Verfügung, so daß auch verstärkt Rekombination auftreten kann. Die Rekombination betrifft damit hauptsächlich die direkt am Rückkontakt generierten Elektronen, d.h. die von blauem Licht generierten. Die Beleuchtung durch den Rückkontakt führt also dort zu einer vermehrten Rekombination und damit zu einer Absenkung der Quantenausbeute im blauen Spektralbereich, wie es in Abb. 6.53 beobachtet wird.

Nachdem die Prozesse, die zu den in Abb. 6.53 dargestellten Kurvenformen führen, verstanden sind, läßt sich dieser Effekt von der spannungsabhängigen Photostromsammlung, die eigentlich untersucht werden soll, trennen. Damit kann man sich der Frage zuwenden, die in Abschnitt 6.5.1 aufgeworfen, aber bisher noch nicht beantwortet werden konnte: Welcher Effekt führt zu der beobachteten spannungsabhängigen Sammlung des Photostromes und damit zu dem geringen Füllfaktor, den die Kennlinie einer TiO_2/CdTe - η -Solarzelle aufweist?

Dazu wird der Photostrom einer η -Solarzelle spektral aufgelöst unter Durchlaßspannung gemessen und zwar einmal bei üblicher Beleuchtung durch den Frontkontakt und einmal durch den Au-Rückkontakt hindurch. Betrachtet wird die Änderung der Quantenausbeute bezüglich der

³¹Anm.: Für längere Wellenlängen ist die Umkehr des Generationsprofils weniger stark ausgeprägt.

³²Eventuell liegt bei einem Tunnelkontakt sogar eine Barriere für Elektronen vor (siehe Abb. 6.46, die die Minoritäten von der kritischen Grenzfläche fernhält.

Kurzschlußstromsituation, d.h. der Einfluß der Oberflächenrekombination am Rückkontakt ist eliminiert und braucht in der folgenden Diskussion nicht mehr berücksichtigt zu werden. Die auf den Kurzschlußstromfall in Abb. 6.53 normierten Quantenausbeuten unter positiver Vorspannung sind in Abb. 6.54 bzw. 6.55 dargestellt.

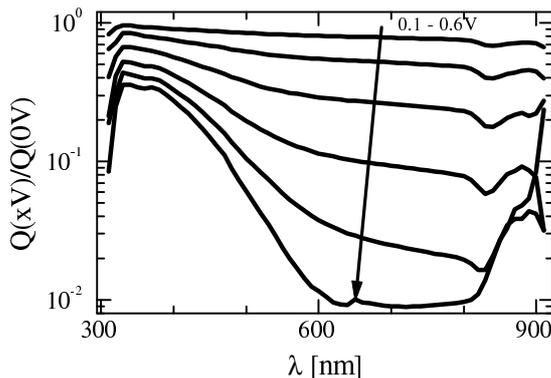


Abb. 6.54: Auf den Kurzschlußstrom normierte Quantenausbeute einer η -Solarzelle bei verschiedenen positiven Vorspannungen unter Beleuchtung durch den Frontkontakt; die entsprechende Kennlinie, die den integralen Photostrom zeigt, ist in Abb. 6.44 dargestellt.

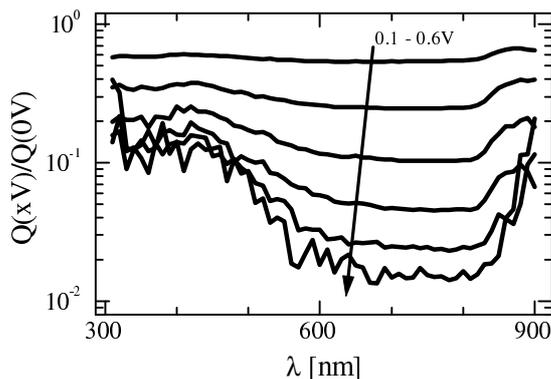


Abb. 6.55: Auf den Kurzschlußstrom normierte Quantenausbeute einer η -Solarzelle bei verschiedenen positiven Vorspannungen unter Beleuchtung durch den Rückkontakt.

Sowohl unter Beleuchtung durch den Front- als auch durch den Rückkontakt zeigt sich ein

ähnliches Verhalten: unterhalb von 450nm fällt das Signal unter Durchlaßspannungen weit weniger stark ab, als oberhalb von 450nm. Oberhalb von 450nm ist für 700nm eine Verringerung um einen Faktor 90 für Beleuchtung durch den Frontkontakt und etwa 30 für Beleuchtung durch den Rückkontakt festzustellen. Für Vorwärtsspannungen $>0.4V$ wird die Änderung der Quantenausbeute für den bandkantennahen Wellenlängenbereich $>815nm$ bei beiden Beleuchtungsrichtungen wieder kleiner.

Dieses weitgehend parallele Verhalten der Änderung der Quantenausbeuten unter Vorwärtsspannung für unterschiedliche Beleuchtungsrichtungen ist zunächst erstaunlich, da es zeigt, daß die spannungsabhängige Photostromsammlung offensichtlich weder von der Dicke des TiO_2 noch vom Transportweg entlang des $CdTe$ abhängig ist. Der Majoritätsladungsträgertransport (von Elektronen im TiO_2 und Löchern im $CdTe$) kann also Ursache für die spannungsabhängige Sammlung ebenso ausgeschlossen werden wie die Potentialverteilung im TiO_2 ³³. Um diesen Effekt zu erklären, muß man sich zunächst noch einmal das in Abb. 6.52 gezeigte Generationsprofil durch die Zelle vergegenwärtigen: Licht unterhalb von 450nm, dessen photogenerierte Ladungsträger in Abb. 6.54 und 6.55 auch unter Vorspannung noch gut gesammelt werden, generiert nahezu ausschließlich Ladungsträger im ersten Kristalliten, auf den das Licht fällt. Der Wellenlängenbereich oberhalb von 450nm dagegen führt in jedem Kristallit unabhängig von der Tiefe in der Struktur näherungsweise zu einem homogenen Generationsprofil. Man muß sich also fragen, was dazu führt, daß die Photostromsammlung für Licht unterhalb von 450nm im ersten Kristallit weniger spannungsabhängig erfolgt, als für Licht oberhalb von 450nm, welches auch tiefer in der Struktur Ladungsträger generiert. Dazu ist es erforderlich, das Generationsprofil im ersten, vom Licht durch-

³³Wäre die Potentialverteilung durch die TiO_2 -Struktur hindurch relevant, sollte sich die Zelle insbesondere bei Anlegen einer Vorspannung anders verhalten, je nachdem, ob sie durch den Front- oder den Rückkontakt beleuchtet wird

strahlten Kristalliten genauer zu betrachten. Dazu ist in Abb. 6.56 die Anzahl absorbiertes Photonen als Funktion der Tiefe in einem einzelnen CdTe-Kristallit exemplarisch für verschiedene Wellenlängen angegeben.

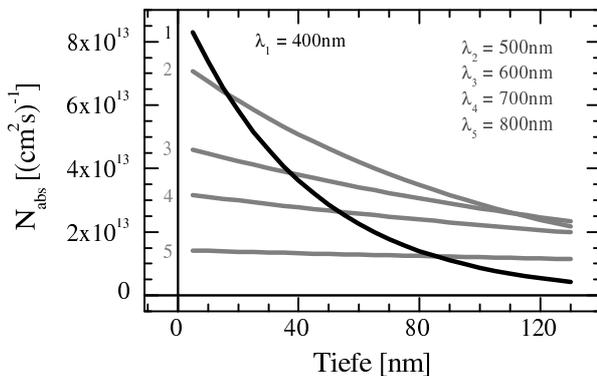


Abb. 6.56: Anzahl der absorbierten Photonen im ersten, vom einfallenden Licht durchstrahlten Kristallit für verschiedene Wellenlängen³⁴.

In Abb. 6.56 ist deutlich zu erkennen, daß vom blauen Licht die Ladungsträger hauptsächlich innerhalb der ersten 60nm generiert werden. Licht größerer Wellenlänge erzeugt ein nahezu konstantes Ladungsträgerprofil durch den gesamten Kristalliten. Was passiert nun mit diesen Ladungsträgern unter Anlegen einer positiven Vorspannung? Beim Anlegen einer positiven Vorspannung wird die Ausdehnung der Raumladungszone, die im Kurzschlußfall für eine feldunterstützte Sammlung durch den gesamten Kristalliten gesorgt hat (siehe Diskussion in Abschnitt 6.5.1), verringert. Aufgrund der vermuteten geringen Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger im CdTe können im hinteren Teil des Kristallits generierte Ladungsträger nun nicht mehr gesammelt werden und gehen durch Rekombination verloren. Der Verlust der Ladungsträger für den Photostrom macht sich dabei zunächst für Licht mit Wellenlängen $>450\text{nm}$ bemerkbar, da diese Wellenlängen für

³⁴Hier wurde für die Dicke des absorbierenden Volumens 1nm angenommen.

ein gleichmäßiges Generationsprofil über den gesamten Kristalliten sorgen. Die Sammlung des blauen Lichts kann aufgrund der Generation innerhalb der ersten 60nm noch bei vergleichsweise hoher positiver Vorspannung erfolgen. Der gesamte Photostrom wird jedoch nicht nur durch den ersten Kristalliten im Strahlengang bestimmt: in Kristalliten, die tiefer in der Struktur liegen, steht zwar kein blaues Licht mehr für die Absorption zur Verfügung, es wird jedoch Licht $>400\text{nm}$ absorbiert, dessen Sammlung ebenso wie im ersten Kristalliten durch die Ausdehnung der Raumladungszone bestimmt ist. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß jeweils, analog zum Bild im ersten Kristalliten aus Abb. 6.56 über die Ausdehnung des Kristalliten ein nahezu konstantes Ladungsträgerprofil erzeugt wird. Damit wird verständlich, warum insbesondere die Sammlung von Ladungsträgern, die durch langwelligeres Licht generiert wurden, stärker von der Ausdehnung der Raumladungszone abhängt, als die Sammlung der durch kurzwelligeres Licht generierten Ladungsträger.

Was ändert sich nun, wenn die Zelle nicht durch den Frontkontakt, sondern durch den Metall-Rückkontakt hindurch beleuchtet wird? Für die durch langwelliges Licht generierten Ladungsträger gilt nach wie vor die analoge Betrachtung. Für die Ladungsträger, die durch kurzwelliges Licht generiert werden, verhält sich nun das Ladungsträgerprofil zur Verringerung der Raumladungszone gegensätzlich (siehe Skizze in Abb. 6.56): unter Anlegen einer positiven Vorspannung erfolgt die stärkste Generation nun außerhalb der Raumladungszone, so daß hier keine Sammlung mehr möglich ist. Für die Quantenausbeute heißt das, daß sich für die Beleuchtung durch den Metallkontakt der Bereich unterhalb von 450nm stärker spannungsabhängig zeigen sollte als für Beleuchtung durch den Frontkontakt. Vergleicht man Abb. 6.54 mit Abb. 6.55, so stellt man fest, daß die Abnahme der Quantenausbeute bei 400nm für Beleuchtung durch den Frontkontakt etwa einen Faktor 3 beträgt, während für Beleuchtung durch den

Rückkontakt ein Faktor 5 beobachtet wird, was mit der vorgestellten Theorie konsistent ist.

Damit ist die spannungsabhängige Photostromsammlung in der η -Solarzelle zurückzuführen auf einen kombinierten Effekt eines geringen Feldes gekoppelt mit einer geringen Diffusionslänge der Elektronen im CdTe: Während im Kurzschlußstromfall die feldunterstützte Sammlung in der Raumladungszone noch eine Sammlung der photogenerated Ladungsträger über den gesamten Wellenlängenbereich gewährleistet, treten bei Verringerung der Ausdehnung der Raumladungszone zunehmend Rekombinationsverluste durch die geringe Diffusionslänge der Elektronen auf, die verstärkt die Sammlung im roten Spektralbereich betreffen und zwar unabhängig von der Beleuchtungsrichtung.

Zusammenfassung

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß am Metallrückkontakt zum CdTe in der η -Solarzelle verstärkt Rekombination stattfindet, sofern dort Elektronen durch Photogeneration zur Verfügung gestellt werden. Trennt man diesen Effekt von der Änderung der Quantenausbeute unter positiver Vorspannung, so zeigte sich der spektrale Verlauf unabhängig von der Beleuchtungsrichtung, was verschiedene Schlüsse für die spannungsabhängige Sammlung, die zu einem geringen Füllfaktor in Abb. 6.44 und damit zur entscheidenden Limitierung der η -Solarzelle führt, zuläßt:

- Die Ursache der spannungsabhängigen Photostromsammlung liegt nicht im Transport der Majoritätsladungsträger sowohl im TiO₂ als auch entlang der CdTe-Schicht.
- Die Zurückführung der spannungsabhängigen Sammlung auf die Potentialverteilung im TiO₂ (einzelne Bereiche "sehen" unterschiedliche Zellspannungen) kann weitestgehend ausgeschlossen werden.

- Der spannungsabhängige Photostrom ist auf ein geringes elektrisches Feld im CdTe kombiniert mit einer geringen Diffusionslänge der Elektronen im CdTe zurückzuführen.

Damit hat sich gezeigt, daß zwar die spannungsabhängige Barriere, die in Abschnitt 6.4.2 diskutiert wurde, in der Quantenausbeute der η -Solarzelle unter Vorwärtsspannung nicht beobachtet werden kann, wohl aber ein geringes elektrisches Feld im CdTe, welches seine Ursache durchaus in der Leitungsbanddiskontinuität zwischen TiO₂ und CdTe finden kann. Kombiniert mit der geringen Diffusionslänge für Elektronen im CdTe führt die nur wenig feldunterstützte Sammlung dazu, daß unter positiver Vorspannung, d.h. verringerter Ausdehnung der Raumladungszone, keine Sammlung durch die gesamten Kristallite hindurch erfolgen kann. Damit wird die Quantenausbeute eine deutliche Funktion der Wellenlänge. Der Effekt des starken Abfalls der Quantenausbeute im roten Wellenlängenbereich sowohl für Beleuchtung durch den Front- als auch den Rückkontakt konnte damit zufriedenstellend erklärt werden.

Die Schlußfolgerung aus den vorgestellten Untersuchungen ist, daß offensichtlich die Kombination von TiO₂ und CdTe mit den vorliegenden Dotierungen und elektronischen Qualitäten zu einer gleichmäßigen Sammlung über den gesamten zu nutzenden Spektralbereich führt. Unter Vorspannung wird die Raumladungszone im CdTe jedoch offensichtlich zu klein, um feldunterstützte Sammlung auch unter positiver Vorspannung zu gewährleisten. Durch die geringe Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger im CdTe, die aufgrund der räumlichen Ausdehnung der CdTe-Schicht zu Größenordnungsmäßig zu $\approx 50\text{nm}$ abgeschätzt werden kann, gewinnen unter positiver Vorspannung Rekombinationsprozesse an Einfluß, die zu einer Limitierung der η -Solarzelle führen.