

direkte, durch Leitungselektronen vermittelte Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen vor, sondern es kommt zu einer direkten Wechselwirkung durch eine, wenn auch schwache, Überlappung der Wellenfunktionen. Eine direkte Wechselwirkung, die schon von PETER<sup>14</sup> als Ursache des Magnetismus in CeRu<sub>2</sub>-Mischkristallen vorgeschlagen wurde, entspricht sicher nicht der gewohnten Vorstellung. Doch ist anzunehmen, daß bei hinreichend kleiner Aus-

tauschwechselwirkung zwischen lokalem Spin und Leitungselektronenspin der direkte Austausch zwischen den lokalen Spins zum Tragen kommt. Dann erscheint auch eine Koexistenz von Supraleitung und magnetisch geordnetem Zustand nicht mehr als so problematisch, desgleichen der Unterschied zwischen  $J_{eff}$ , ermittelt aus magnetischen Daten bzw. aus der Grenzkonzentration  $c_0$  für die Supraleitung und aus der  $g$ -Verschiebung.

## Über CdTe-Schichten und -Solarzellen

H. KAASE und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 26 a, 1691—1698 [1971]; eingegangen am 12. Juli 1971)

CdTe-Schichten wurden auf verschiedene Weise hergestellt und elektrische und photoelektrische Eigenschaften untersucht. Durch Verdampfen der Verbindung hergestellte Schichten zeigten den Hochvolt-Photovoltaik-Effekt, die höchsten Spannungen traten für In-dotierte Schichten auf. Durch gleichzeitiges Verdampfen der Komponenten Cd und Te (Dreitemperaturverfahren) erhaltene Schichten zeigten diesen Effekt nicht. Die günstigsten Herstellungsparameter wurden ermittelt. Durch gleichzeitiges Verdampfen von In oder Nachbehandlung der Schichten im Cd-Dampf wurden die elektrischen Widerstände durch Donatordotierung herabgesetzt. Gleichzeitige Dotierung mit Cd und In lieferte die niedrigsten Widerstände. Aus auf Molybdän-Substraten durch Komponentenverdampfung erhaltenen CdTe-Schichten wurden durch Bildung von n-CdTe—p-Cu<sub>2</sub>Te-Heteroübergängen Solarzellen hergestellt. Dabei wurde der Einfluß verschiedener Dotierung mit Cd, In oder Cd+In untersucht.

### 1. Einleitung

Als Material für Dünnschicht-Solarzellen wurde in den letzten Jahren besonders das CdS untersucht<sup>1, 2</sup>. Daneben liegen aber auch Untersuchungen an anderen Verbindungen vor. So erschienen besonders auch einige Arbeiten über die weitere II—VI-Verbindung CdTe<sup>2, 3</sup>, eine Verbindung, die nach der Theorie für eine Sperrsichtphotozelle (p—n-Übergang) im Gegensatz zum CdS sogar einen optimalen Bandabstand als Material für Solarzellen aufweist<sup>4, 5</sup>. Ein optimaler Bandabstand ergibt sich für eine gewünschte maximale Ausgangsleistung bekanntlich dadurch, daß eine große Energiebandlücke zwar eine hohe Spannung, aber wegen der gegebenen Energieverteilung im Sonnenspektrum nur einen kleinen Strom zuläßt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. SCHNEIDER, Institut für Technische Physik der Technischen Universität, D-3300 Braunschweig, Mendelsohnstraße 1 B.

<sup>1</sup> F. A. SHIRLAND, Adv. Energy Conv. 6, 201 [1966].

<sup>2</sup> D. M. PERKINS, Adv. Energy Conv. 7, 265 [1967].

<sup>3</sup> D. A. CUSANO, Solid-State Electronics 6, 217 [1963].

### 2. Durch Verdampfen der Verbindung hergestellte CdTe-Schichten

#### 2.1. Herstellung der Schichten

Das zu verdampfende CdTe wurde durch Zusammenschmelzen der stöchiometrisch eingewogenen Komponenten Cd und Te von 99,999% Reinheit mit eventuell zugegebener In-Dotierung hergestellt, und zwar erfolgte das Schmelzen bei etwa 1160 °C in mit Kohlefilm auskleideten, evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampullen. Röntgen-Strukturuntersuchungen ergaben, daß es sich bei dem so hergestellten Material um kubisches CdTe handelte. Die erhaltenen Proben waren leitend mit spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten zwischen 10 und 15 ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup> und Thermokräften von —280 bis —350  $\mu\text{V}/\text{Grad}$ .

Die Schichten wurden durch Verdampfen des CdTe aus einer rohrförmigen Tantalquelle<sup>6</sup> in einer CVC-Hochvakuumaufdampfanlage CV-18 hergestellt, mit der

<sup>4</sup> J. J. LOFERSKI, J. Appl. Phys. 27, 777 [1965].

<sup>5</sup> P. RAPPAPORT u. J. WYSOCKI, in: S. LARACH (editor), Photoelectronic Materials and Devices, D. van Nostrand, Princeton 1965, S. 239.

<sup>6</sup> W. MÖHLE, Diplomarbeit, Braunschweig 1968.

ein Vakuum von  $10^{-6}$  mm Hg erreicht werden konnte. Die Achse der Tantalquelle stand senkrecht zur Substratoberfläche (Duranglas); es war maximal ein Winkel von  $15^\circ$  zwischen Molekularstrahl und Verdampfungsquellenachse möglich. Der Abstand zwischen Quellennmaterial und Substrat betrug etwa 15 cm. Die Verdampfungsquellenentfernung  $T_Q$  war während der ersten halben Stunde  $550^\circ\text{C}$  und während der folgenden Aufdampfzeit  $600^\circ\text{C}$ <sup>7,8</sup>. Die Substrattemperatur wurde im Bereich von  $140$  bis  $180^\circ\text{C}$  variiert. Die nach der Wägemethode gemessenen Schichtdicken lagen zwischen  $0,5$  und  $5\ \mu\text{m}$ .

## 2.2. Eigenschaften der Schichten

Die auf diese Weise hergestellten Schichten zeigten den Hochvolt-Photovolt-Effekt, wie er von PENSAK<sup>9</sup> und GOLDSTEIN<sup>10,11</sup> gefunden wurde. Die aus undotiertem CdTe gedämpften Schichten zeigten Photospannungen bis  $8\text{ V}$  pro cm Schichtlänge. Für  $85\%$  der aus mit In dotiertem CdTe gedämpften Schichten ergab sich eine Photospannung über diesem Wert; die maximale Photospannung lag bei etwa  $200\text{ V/cm}$  bei einer Bestrahlungsstärke von  $30\text{ mW/cm}^2$ . Abbildung 1 zeigt in doppeltlogarithmischer Darstellung eine typische Abhängigkeit von Hochvolt-Photospannung  $U_{\text{ocv}}$  und Kurzschlußstrom  $I_{\text{sc}}$  als Funktion der Bestrahlungsstärke  $E$  einer Projektorlampe. Die Photospannung hat eine Sättigungstendenz, während für den Kurzschlußstrom die

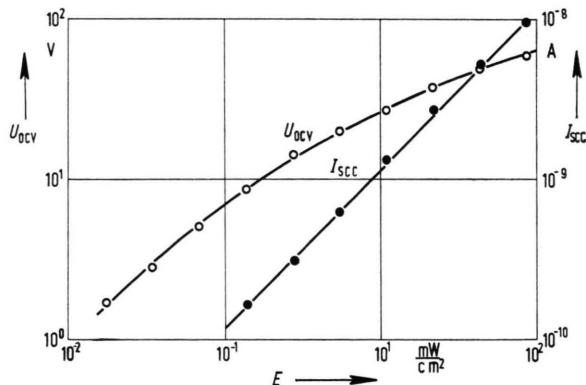


Abb. 1. Leerlauf-Photospannung  $U_{\text{ocv}}$  und Kurzschlußstrom  $I_{\text{sc}}$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke  $E$  (Beispiel für den Hochvolt-Photovolt-Effekt).

mischer Darstellung eine typische Abhängigkeit von Hochvolt-Photospannung  $U_{\text{ocv}}$  und Kurzschlußstrom  $I_{\text{sc}}$  als Funktion der Bestrahlungsstärke  $E$  einer Projektorlampe. Die Photospannung hat eine Sättigungstendenz, während für den Kurzschlußstrom die

Beziehung  $I_{\text{sc}} \sim E^x$  mit  $x = 1 \pm 0,1$  ermittelt wurde. Bei Beleuchtung der Rückseite der Schicht zeigte sich ein gleiches Verhalten von Leerlaufspannung und Kurzschlußstrom in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke. Dabei wurde weiter festgestellt, daß sich bei Beleuchtung der Rückseite wohl der Betrag der Spannung, bei den meisten Schichten aber nicht die Polarität änderte. Das steht z. Tl. im Widerspruch zu anderen Untersuchungen<sup>12</sup>.

Die Schichten zeigten Ohmsches Verhalten bei von außen angelegter Spannung mit und ohne Beleuchtung. Das entspricht den Ergebnissen, wie sie ausführlich in den Arbeiten von GOLDSTEIN und PENSAK<sup>10,11</sup> mitgeteilt werden, die diese Eigenartigkeiten bei vorhandenen p-n-Übergängen weiter diskutieren.

Die spektrale Empfindlichkeit für den Hochvolt-Photovolt-Effekt an diesen CdTe-Schichten zeigt Abb. 2 im Wellenlängenbereich von  $500$  bis  $900\text{ nm}$ . Die Beleuchtung der Rückseite lieferte eine gleiche spektrale Verteilung. Die gemessenen Kurven sind vergleichbar mit den Ergebnissen von ADIROVICH

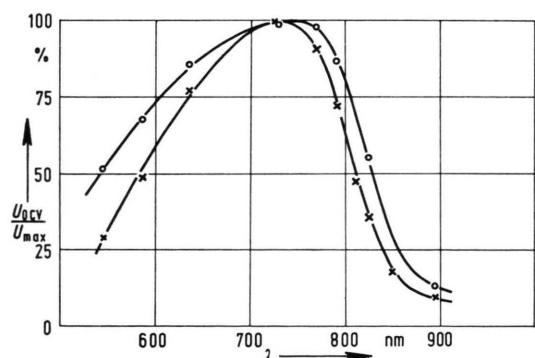


Abb. 2. Spektrale Empfindlichkeit des Hochvolt-Photovolt-Effekts für zwei CdTe-Schichten.

und Mitarbeitern<sup>13</sup> und liegen im Bereich der spektralen Empfindlichkeit von einkristallinen CdTe-Sperrsichtphotozellen<sup>14</sup> und stimmen etwa auch mit den Kurven der spektralen Verteilung für die Photoleitung von CdTe-Schichten überein<sup>15</sup>.

<sup>7</sup> L. RICHTER, Diplomarbeit, Braunschweig 1970.

<sup>8</sup> R. GLANG, J. G. KREN u. W. J. PATRICK, J. Electrochem. Soc. **110**, 407 [1963].

<sup>9</sup> L. PENSAK, Phys. Rev. **109**, 601 [1958].

<sup>10</sup> B. GOLDSTEIN, Phys. Rev. **109**, 601 [1958].

<sup>11</sup> B. GOLDSTEIN u. L. PENSAK, J. Appl. Phys. **30**, 155 [1959].

<sup>12</sup> V. M. LYUBIN u. G. A. FEDOROVA, Sov. Phys.-Solid State **4**, 1486 [1963].

<sup>13</sup> E. I. ADIROVICH, V. M. RUBINOV u. Yu. M. YUABOV, Sov. Phys.-Solid State **6**, 2540 [1965].

<sup>14</sup> Yu. A. VODAKOV, G. A. LOMAKINA, G. P. NAUMOV u. Yu. P. MASLAKOVETS, Sov. Phys.-Solid State **2**, 1 [1960].

<sup>15</sup> K. K. VALACKA u. V. B. TOLUTIS, Trudy AN Litovskoj SSR B **1** (28), 51 [1962].

Die An- bzw. Abklingvorgänge für die Hochvolt-Photospannung  $U$  mit der Zeit  $t$  lassen sich gut durch die Gesetze<sup>16</sup>

$$U = U_0(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

bzw.  $U = U_0 e^{-k't}$

mit Relaxationszeiten zwischen 1 und 80 s beschrieben ( $U_0$  Gleichgewichtswert der Spannung,  $k$ ,  $k'$  Konstanten).

### 2.3. Diskussion des Hochvolt-Photovolt-Effektes

Für die Erklärung des Hochvolt-Photovolt-Effektes sind einige Modelle vorgeschlagen worden<sup>17</sup>. So diskutieren GOLDSTEIN und PENSAK<sup>9-11</sup> den Effekt für CdTe-Schichten als Hintereinanderschaltung vieler p-n-Übergänge, die Anlaß zur Addition vieler Einzelspannungen zur Hochvolt-Photospannung geben. MERZ<sup>18</sup> führt einen entsprechenden Effekt am ZnS auf asymmetrische Sperren zwischen kubischen und hexagonalen Bereichen zurück. SEMILETOV<sup>19</sup> konnte eine entsprechende Fehlordnung durch den Wechsel solcher Bereiche für CdTe-Schichten nachweisen.

Neben diesem Bild der Aneinanderreihung von Mikro-Sperrsichten besteht die Vorstellung, daß die Photospannung in diesen Mikro-Photoelementen bei einigen Halbleitern durch den Dember-Effekt zu stande kommt<sup>20</sup>. Speziell diskutieren ZHADKO und ROMANOV<sup>21</sup> diesen Effekt im Zusammenhang mit natürlicher und künstlicher Anisotropie der Leitfähigkeit. Allerdings fordert die letzte Erklärung eine Umkehr des Vorzeichens der Spannung bei rückwärtiger Beleuchtung der Schicht, was z. Tl. auch gefunden wurde<sup>12</sup>. Andere Arbeiten sowie die hier vorliegenden Untersuchungen ergaben jedoch nicht immer eine Umkehr. Interessant erscheint nun in diesem Zusammenhang die Untersuchung von BENDA und SVOBODA<sup>22</sup>, die auf die Möglichkeit zweier gleichzeitig vorhandener Quellen für den Hochvolt-Photovolt-Effekt hinweisen. Andererseits wird die hier in Abb. 1 gezeigte Sättigung der Photospan-

nung oft als Unterstützung für die Hypothese der Hintereinanderschaltung vieler p,n-Übergänge gebracht, da für die Leerlaufspannung des Sperrschicht-Photoeffektes gilt<sup>5</sup>

$$U_{ocv} = (kT/e) \ln(1 + I_{sec}/I_0) \quad (2)$$

oder da der Kurzschlußstrom  $I_{sec}$  proportional der Bestrahlungsstärke  $E$  ist (s. Abb. 1) und der Sättigungsstrom in Sperrrichtung  $I_0$  wenig von  $E$  abhängt

$$U_{ocv} = (kT/e) \ln(1 + \alpha E). \quad (3)$$

Gleichung (2) folgt aus der Strom-Spannungs-Gleichung für den Sperrschicht-Photo-Effekt:

$$I = I_{sec} - I_0[\exp\{eU/kT\} - 1]. \quad (4)$$

Jedoch versuchen KORSUNSKII und Mitarbeiter<sup>23</sup> zu zeigen, daß entsprechendes für die Erklärung durch Photodiffusion (Dember) möglich ist, was allerdings wieder von ADIROVICH und Mitarbeitern<sup>24</sup> anders diskutiert wird.

Eine ganz andere Interpretation des Hochvolt-Photovolt-Effektes wird von BRANDHORST und POTTER<sup>16</sup> gegeben, die die ganze Schicht als ein einziges Hochvolt-Photoelement behandeln, dessen anomale Eigenschaften von Traps herrühren, die einen Konzentrationsgradienten in der Minoritätsladungsträgerdichte auf diesen Trap-Niveaus hervorrufen. Die bei den hier vorliegenden Untersuchungen festgestellte Tatsache, daß der Effekt besonders in den Indotierten Schichten auftritt, könnte zunächst für dieses Modell mit inhomogenen verteilten Störstellen sprechen. Andererseits werden jedoch z. B. auch in einer Erweiterung des Merzschen Modells von TAUC<sup>25</sup> solche Störstellen-Gradienten herangezogen. Weiterhin wurde in anderen Arbeiten festgestellt, daß die Größe des Effektes von der Größe der Leitfähigkeit der Materialien abhängig ist<sup>11, 12, 16</sup>, ungleichmäßige Verteilung von Störstellen in hochohmigen Materialien führt zu größeren Effekten<sup>26</sup>.

Dann müßte allerdings das Indium bei den hier vorliegenden Untersuchungen kompensierende Eigenschaften haben. LYUBIN und FEDEROVA<sup>12</sup> stellten

<sup>16</sup> H. W. BRANDHORST u. A. E. POTTER, J. Appl. Phys. **35**, 1997 [1964].

<sup>17</sup> P. GÖRLICH, Photoeffekte III, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1966.

<sup>18</sup> W. J. MERZ, Helv. Phys. Acta **31**, 625 [1958].

<sup>19</sup> S. A. SEMILETOV, Sov. Phys.-Solid State **4**, 909 [1962].

<sup>20</sup> E. I. ADIROVICH, M. V. RUBINOV u. YU. M. YUABOV, Sov. Phys.-Dokl. **11**, 512 [1966].

<sup>21</sup> I. P. ZHADKOV u. V. A. ROMANOV, Phys. Stat. Sol. **28**, 797 [1968].

<sup>22</sup> M. BENDA u. J. SVOBODA, Phys. Stat. Sol. (a) **1**, K 57 [1970].

<sup>23</sup> M. I. KORSUNSKII, M. M. SOMINSKII u. B. A. ZUBAREV, Sov. Phys.-Dokl. **13**, 420 [1968].

<sup>24</sup> E. I. ADIROVICH u. N. SHAKIROV, Sov. Phys.-Semicond. **3**, 1087 [1970].

<sup>25</sup> J. TAUC, J. Phys. Chem. Solids **11**, 345 [1959].

<sup>26</sup> L. SOSNOVSKI u. B. ORLOVSKI, Phys. Stat. Sol. (a) **3**, 117 [1970].

im Gegensatz zu den vorliegenden Ergebnissen fest, daß in In-dotierten CdTe-Schichten der Hochvolt-Photovolt-Effekt gerade verschwindet, was aber evtl. auf eine noch stärkere In-Dotierung und verstärkte n-Leitung zurückgeführt werden könnte.

### 3. Durch Verdampfen der Komponenten hergestellte CdTe-Schichten

#### 3.1. Herstellung der Schichten

Um geeignete niederohmige CdTe-Schichten ohne Hochvolt-Photovolt-Effekt für die Herstellung von CdTe-Solarzellen zu bekommen, wurde ein weiteres Verfahren der Schichtherstellung herangezogen. CdTe zerfällt beim Verdampfen nach der Beziehung



und reagiert erst unter günstigen Bedingungen auf dem Substrat unter Bildung von CdTe<sup>8,27</sup>. Es muß also ebenso möglich sein, CdTe-Schichten durch gleichzeitiges Verdampfen der Komponenten zu bekommen<sup>28,29</sup>. Dabei sind drei Temperaturen, die zwei Verdampfer- und die Substrattemperatur, kritisch einzuregeln.

Drei Verdampfungsquellen für das simultane Verdampfen von Cd, Te und eventuell auch eines Dotiermaterials wurden nach HEYERDAHL und HARVEY<sup>28</sup> so angeordnet, daß sich die Achsen der drei mit Kohletiegeln ausgekleideten Molybdänheizrohre knapp unterhalb des Substrats schneiden (Abstand Substrat – Mitte zum Kohletiegel etwa 15 cm). Es wurden immer 9 gut gereinigte Duran-Gläser der Abmessung  $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$  oder Molybdänbleche von  $15 \times 10 \times 0,2 \text{ mm}^3$  gleichzeitig in die Substrathalterung eingelegt.

Der Aufdampfprozeß erfolgte in der CVC-Hochvakuumaufdampfanlage. Nach mehrmaligem Spülen mit nachgereinigtem Stickstoff wurde während der Temperatureinstellung im Hochvakuum von etwa  $4 \times 10^{-6}$  Torr zunächst gegen die Blende gedampft. Nachdem die Temperaturkonstanz der Verdampfungsquellen erreicht war, wurde die Blende geöffnet und die Schicht konnte auf dem Substrat wachsen. Die nach dieser Methode der komponentenweisen Verdampfung hergestellten CdTe-Schichten waren undurchsichtig, löcherfrei und hafteten gut auf dem Substrat. Die Schichtdicken variierten zwischen 5 und 30  $\mu\text{m}$ .

#### 3.2. Variation der Aufdampfparameter

Zur Ermittlung günstiger Aufdampfbedingungen zur Herstellung von Schichten mehr oder weniger stöchiometrischer Zusammensetzung wurden die Quellen- und Substrattemperaturen variiert, speziell

zur Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit wurde aus einer dritten Quelle In verdampft bzw. wurden die Schichten einer Nachbehandlung unterzogen. Die Schichten wurden röntgenographisch und auf ihre elektrische bzw. photoelektrische Leitfähigkeit hin untersucht.

Abbildung 3 a zeigt einige Ergebnisse für die Zusammensetzung der Schichten in Abhängigkeit von den beiden Verdampfungsquellentemperaturen  $T_{\text{Te}}$  und  $T_{\text{Cd}}$  bei einer konstanten Substrattemperatur  $T_s = 250^\circ\text{C}$ , wie sie im wesentlichen auch von

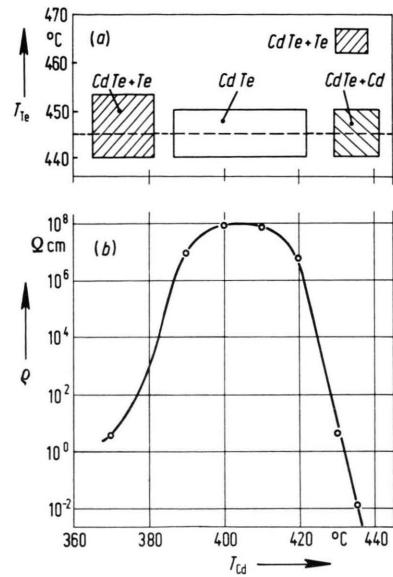


Abb. 3. a) Schichtzusammensetzung bei verschiedenen Te- und Cd-Verdampfungsquellentemperaturen  $T_{\text{Te}}$  und  $T_{\text{Cd}}$  bei einer Substrattemperatur von  $T_s = 250^\circ\text{C}$ . b) Spezifischer Widerstand  $\rho$  der CdTe-Schichten in Abhängigkeit von der Cd-Verdampfungsquellentemperatur  $T_{\text{Cd}}$  ( $T_{\text{Te}} = 445^\circ\text{C}$ ,  $T_s = 250^\circ\text{C}$ ).

SURYANARAYANAN und PAPARODITIS<sup>29</sup> mitgeteilt wurden. Außerhalb des mittleren Rechtecks ergibt sich mehr oder weniger Te- oder Cd-Überschuß. Die CdTe-Schichten stöchiometrischer Zusammensetzung weisen zwei Phasen auf (kubisch und hexagonal), wobei Cd-Überschuß die Bildung der hexagonalen Phase begünstigt<sup>29–31</sup>. Schichten mit Tellur- oder Cadmium-Überschuß zeigen eine geringere Vorzugsrichtung der Kristallite [(111)-Ebene parallel Substrat].

<sup>27</sup> D. DE NOBEL, Philips Res. Rep. **14**, 361, 430 [1959].

<sup>28</sup> N. E. HEYERDAHL u. D. J. HARVEY, ARL Technical Documentary Report 65–111, 1965.

<sup>29</sup>

R. SURYANARAYANAN u. C. PAPARODITIS, C. R. Acad. Sci. Paris **265**, 498 [1967].

I. SPINULESCU-CARNARU, Phys. Stat. Sol. **15**, 761 [1966].

K. V. SHALIMOV A. E. N. VORONKOV, Sov. Phys.-Solid State **9**, 1169 [1967].

In Abb. 3 b ist für dieselbe konstante Substrattemperatur ( $T_s = 250^\circ\text{C}$ ) und eine konstante Te-Verdampfungsquellentemperatur ( $T_{\text{Te}} = 445^\circ\text{C}$ ) der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Cd-Verdampfertemperatur  $T_{\text{Cd}}$  aufgetragen (gestrichelter Schnitt in Abb. 3 a), und zwar für auf Duranglas gedampfte Schichten. Es ergibt sich ein steiler Abfall des elektrischen Widerstandes unterhalb von  $T_{\text{Cd}} \approx 390^\circ\text{C}$  (Te-Überschuß) und oberhalb etwa  $T_{\text{Cd}} \approx 420^\circ\text{C}$  (Cd-Überschuß).

Die Größe der Kristallite hängt von der Substrattemperatur ab, und zwar konnte durch mikroskopische Aufnahmen eine stetige Zunahme der Kristallitgröße mit wachsender Substrattemperatur zwischen 200 und 400 °C festgestellt werden. Die Oberflächenbeweglichkeit der adsorbierten Teilchen nimmt mit wachsender Substrattemperatur zu und die Zahl der adsorbierten Teilchen ab, die Keimbildung wird verringert und es können größere Kristallite wachsen<sup>32</sup>. Für Temperaturen  $T_{\text{Cd}}$  außerhalb des stöchiometrischen Bereiches ist die Größe der Kristallite wesentlich kleiner.

Ein Hochvolt-Photovoltaik-Effekt trat für diese aus den Komponenten gedämpften Schichten beim Beleuchten nicht auf.

### 3.3. Herstellung und Eigenschaften dotierter Schichten

Zur Herstellung von gut leitendem Basismaterial für Solarzellen ist allerdings die Leitfähigkeit über die Wahl von  $T_{\text{Cd}}$  infolge des steilen Abfalls des Widerstandes mit wachsendem  $T_{\text{Cd}}$  (s. Abb. 3 b) schwer reproduzierbar einzustellen. Außerdem nimmt die Größe der Kristallite für  $T_{\text{Cd}}$  außerhalb des stöchiometrischen Bereiches ab.

Die Herstellung n-leitender Schichten größerer Leitfähigkeit wurde einmal durch Dotierung mit In, zum anderen durch Wärmebehandlung der Schichten in gesättigtem Cd-Dampf untersucht<sup>28</sup>.

Cd-Atome wirken auf Zwischengitterplätzen als Donatoren<sup>8, 27, 33</sup>. Zur Wärmebehandlung im Cd-Dampf wurden die bei einer Substrattemperatur von 400 °C ( $T_{\text{Te}} = 450^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Cd}} = 410^\circ\text{C}$ ) auf Duranglas aufgedampften, 15 μm dicken CdTe-Schichten zusammen mit einem Stück Cd in evakuierten, abgeschmolzenen Glasampullen bei einer Temperatur

von 350 °C gehalten. Abbildung 4 zeigt den so erhaltenen Dunkelwiderstand und den zugehörigen Widerstand bei Beleuchtung mit  $E = 50 \text{ mW/cm}^2$  in Abhängigkeit von der Temperzeit. Nach einem zu-

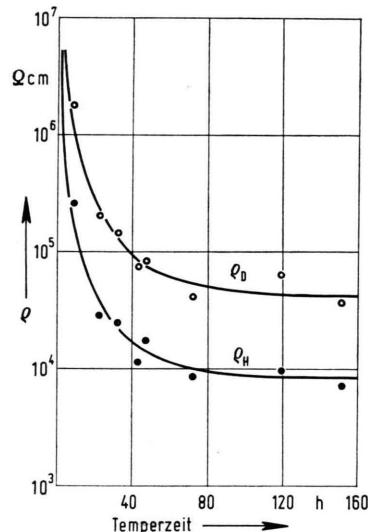


Abb. 4. Spezifischer Dunkelwiderstand  $\Omega_D$  und Widerstand bei Beleuchtung  $\Omega_H$  in Abhängigkeit von der Temperzeit im Cd-Dampf bei 350 °C.

nächst steilen Abfall des Widerstandes beginnt sich nach etwa 50 Stunden Temperzeit eine Sättigung abzuzeichnen. Der Dunkelwiderstand fällt von  $10^8$  auf etwa  $5 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ . Entsprechende Untersuchungen teilen auch TOLUTIS und ŠIMULITE<sup>34</sup> allerdings für aus der Verbindung gedämpfte CdTe-Schichten mit.

In-Atome wirken im CdTe auf Cd-Plätzen als Donatoren<sup>8, 27</sup>. Die Dotierung der Schichten mit In erfolgte, indem beim Herstellen der Schichten neben Cd und Te gleichzeitig aus einer dritten Verdampfungsquelle In verdampft wurde. Durch wachsende Temperatur  $T_{\text{In}}$  dieser Quelle ergibt sich wachsende In-Dotierung und damit nach Kurve (a) in Abb. 5 fallender elektrischer Widerstand; Kurve (b) zeigt den zugehörigen Widerstand bei Beleuchtung mit  $E = 50 \text{ mW/cm}^2$ . Die für die höchsten In-Verdampfungsquellentemperaturen erhaltenen Widerstandswerte liegen in der gleichen Größenordnung wie die Sättigungswerte bei Cd-Dampfbehandlung. Eine weitere Verringerung der so erhaltenen Widerstände ist möglich durch anschließende 50-stündige Cd-

<sup>32</sup> K. G. GÜNTHER, Z. Naturforsch. **13 a**, 1081 [1958].

<sup>33</sup> P. M. BORSENBERGER u. D. A. STEVENSON, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1277 [1968].

<sup>34</sup> V. B. TOLUTIS u. E. A. ŠIMULITE, Trudy AN Litovskoj SSR, B 1 (28), 33 [1962].

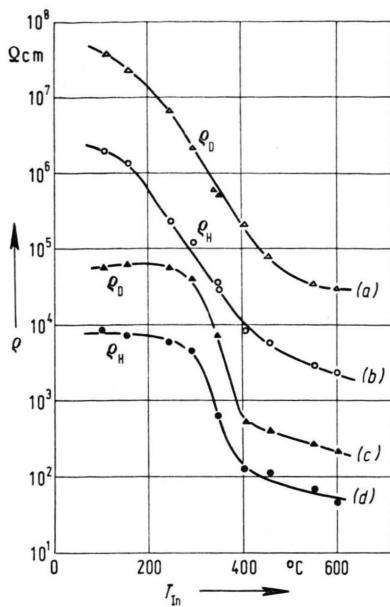


Abb. 5. Spezifischer Dunkelwiderstand  $\rho_D$  und Widerstand bei Beleuchtung  $\rho_H$  in Abhängigkeit von der In-Verdampfungsquellentemperatur  $T_{In}$ , a und b für alleinige In-Dotierung, c und d für zusätzliche Cd-Dampfbehandlung.

Dampfbehandlung bei 350 °C dieser In-dotierten Schichten. Die Kurven (c) und (d) in Abb. 5 zeigen die entsprechenden Ergebnisse. Die hier bei geringen In-Verdampfungsquellentemperaturen  $T_{In}$  erhaltenen Resultate sind praktisch die Sättigungswerte der Cd-Dampfbehandlung (vgl. Abb. 4); der Einfluß des In ist im Verhältnis dazu gering (Unterschiede um Größenordnungen im elektrischen Widerstand von Sättigungswerten laut Abb. 4 und Werten bei niedrigen In-Verdampferquellentemperaturen nach (a) der Abb. 5). Wird der Einfluß von In nach Kurve (a) bei  $T_{In}$  zwischen 300 und 400 °C schließlich nahezu vergleichbar den genannten Sättigungswerten, so setzt nach Kurve (c) ein starker Abfall des Widerstandes ein.

Nach DEKSNIS und Mitarbeitern<sup>35</sup> sind CdTe-In-Systeme sehr kompliziert; beim gleichzeitigen Verdampfen der Verbindung CdTe und In treten auch  $In_2Te_3$  und  $CdIn_2Te_4$  in Erscheinung. Danach sollte allerdings Tempern im Cd-Dampf eine Extraktion des In aus den CdTe-In-Schichten bewirken. Abbildung 5 zeigt mit Kurve (c) eine klare weitere Reduzie-

<sup>35</sup> A. P. DEKSNIS, JN. A. PANKSTE, D. A. SAKALANSKAJTE, V. B. TOLUTIS u. V. V. JASUTIS, Litovskij fiz. Sbornik 6, 387 [1966].

\* Eine Reduzierung des Widerstandes um etwa zwei Zehnerpotenzen.

rung \* durch Temperung im Cd-Dampf bei den höchsten  $T_{In}$ -Werten [verglichen mit Kurve (a) für reine In-Dotierung bei hohem  $T_{In}$  und auch verglichen mit den Sättigungswerten für Cd-Dampfbehandlung nach Abb. 4 bzw. nach Kurve (c) für kleines  $T_{In}$  der Abb. 5], was auch nicht durch eine bloße additive Wirkung der Cd- und In-Donatorwirkung verstanden werden kann. Interessant erscheinen in diesem Zusammenhang auch die Untersuchungen von BORSENBERGER und STEVENSON<sup>33</sup>, daß die Diffusion von Cd in CdTe wesentlich durch gleichzeitige Anwesenheit eines weiteren Donators (z. B. Al) verstärkt werden kann.

#### 4. CdTe-Solarzellen

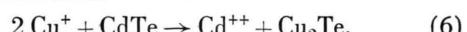
##### 4.1. Bisher erreichte Wirkungsgrade

CdTe kann sowohl im n-Typ als auch p-Typ hergestellt werden. Es ist somit möglich, in diesem Material p-n-Übergänge zu erzeugen. Neben Solarzellen mit solchen p-n-Übergängen in einkristalliner und polykristalliner Form wurden besonders Heteroübergänge mit n-CdTe und p- $Cu_2Te$  erzeugt. Ein solcher Heteroübergang ergibt sich auch, wenn man die n-CdTe-Schicht in eine  $Cu^+$ -Ionenlösung taucht, wie es von CUSANO<sup>36, 37</sup> praktiziert wurde und es vom CdS her bekannt ist. Die folgende Tab. 1 gibt einen Überblick über einige Literatur mit verschiedener Basis- und Sperrschiichtherstellung. In der hier vorliegenden Arbeit wurde in Anlehnung an HEYERDAHL und HARVEY<sup>28</sup> vorgegangen.

##### 4.2. Herstellung der Solarzellen

Für die Herstellung von CdTe-Solarzellen wurde auf die gereinigten Mo-Substrate zunächst eine 10  $\mu m$  dicke CdS-Schicht gedampft und darauf erst die 20  $\mu m$  dicke CdTe-Schicht<sup>36</sup>. Die CdS-Zwischenschicht verringerte den Übergangswiderstand von n-CdTe zum Mo-Substrat.

Die Sperrschiicht wurde durch Tauchen der CdTe-Schicht in eine  $Cu^+$ -Ionenlösung erzeugt, wobei sich auf der n-CdTe-Schicht eine p- $Cu_2Te$ -Schicht von etwa 100 Å Dicke bildete<sup>3, 28, 37</sup>:



Die Zusammensetzung der Tauchlösung war 0,01-mol. CuCl, 0,01-mol.  $N_2H_6Cl_2$ , 0,12-mol. HCl, wie

<sup>36</sup> D. A. CUSANO, Rev. Phys. Appl. 1, 195 [1966].

<sup>37</sup> R. W. ALDRICH u. D. A. CUSANO, Technical Report AFAPL-TR-65-8, 1965.

sie sich bei uns als optimal für CdS-Solarzellen erwiesen hatte. Als Kontakt zur p-leitenden Cu<sub>2</sub>Te-Schicht diente ein angedrücktes vergoldetes Kupfermaschengitter.

Die so hergestellten Solarzellen wurden mit einer 300 W-Projektorlampe durch eine Wasserküvette beleuchtet. Die Kennlinien wurden mit einem X, Y-Schreiber aufgezeichnet und die Bestrahlungstärke mit einer kalibrierten Si-Solarzelle bestimmt.

#### 4.3. Verschiedenes CdTe-Basismaterial

Für in Cd-Dampf über 50 Stunden getemperte CdTe-Schichten auf Molybdänsubstraten als Ausgangsmaterial (vgl. Sättigungswerte in Abb. 4, nun allerdings Mo-Substrate) ergeben sich nach dem Herstellen des p-n-Überganges durch Tauchen die in Abb. 6 dargestellten U, I-Charakteristiken entsprechend der Gl. (4). Als Parameter ist die Tauchzeit in Sekunden angegeben. Für längere Tauchzeiten nehmen Kurzschlußstrom und Leerlaufspannung stark ab (Kurzschlüsse in der Schicht). Auf diese Weise ergab sich maximal ein Wirkungsgrad von  $\eta = 2,7\%$  bei einem Füllfaktor von 60%.

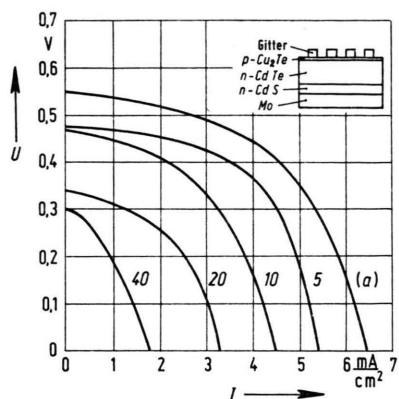


Abb. 6. U, I-Charakteristiken von Solarzellen (55 mW/cm<sup>2</sup> Bestrahlungsstärke) und Schema des Schichtaufbaus (Parameter: Tauchzeit in s).

Durch Temvern der bis 3 sec getauchten Zellen im Vakuum bei 300 °C für 2 min und nochmaliges Tauchen erhöhte sich die Leerlaufspannung von 470 mV auf 550 mV, während der Kurzschlußstrom nach dieser Behandlung meistens nicht wesentlich stieg. Damit ergab sich z. B. ein Wirkungsgrad von  $\eta = 3,4\%$  [Kurve (a) in Abb. 6]. Die höchsten auf

Tab. 1.

CdTe-Basismaterial	Sperrsichtherstellung	$\eta$ [%]	Literatur
aus der Schmelze gez. In- oder Ga-dotierte n-Typ-Einkristalle	Aufbringen von Akzeptormaterial und Wärmebehandlung	{ 4 6	14 38
zonengeschmolzene n-Typ-Einkristalle In-dotierte Einkristalle	Tauchen in Cu <sup>+</sup> -Ionenlösung	{ 7,5 1,7	37 37
n-Typ-Einkristalle (nach Bridgman) dünne In-dotierte Schichten durch Verdampfen von CdTe	Blitzverdampfung von Cu <sub>2</sub> Te	{ 5 1	39 39
dünne n-Typ-Schichten durch Verdampfen von CdTe	p-Typ-CdTe		40
	Tauchen in Cu <sup>+</sup> -Ionenlösung	{ 6 4	36 41
dünne n-Typ-Schichten durch Aufwachsen aus Gasphase	Blitzverdampfung von Cu <sub>2</sub> Te	{ 3 5,5 6	42 43 44
	Aufputtern von Pt		45
dünne n-Typ-Schichten durch gleichzeitiges Verdampfen der Komponenten Cd und Te im Vakuum (wie in der hier vorliegenden Arbeit)	Tauchen in Cu <sup>+</sup> -Ionenlösung	< 1	28

<sup>38</sup> G. P. NAUMOV u. O. V. NIKOLAEVA, Sov. Phys.-Solid State **3**, 2718 [1962].

<sup>39</sup> J. BERNARD, R. LANCON, C. PAPARODITIS u. M. RODOT, Rev. Phys. Appl. **1**, 211 [1966].

<sup>40</sup> A. P. DEKSNIS, V. B. TOLUTIS u. E. A. ŠIMULITE, Litovskij fiz. Sbornik **4**, 509 [1964].

<sup>41</sup> A. P. LANDSMAN u. R. N. TYKVENKO, Radio Engng. Electronic Phys. **12**, 461 [1967].

<sup>42</sup> J. LEBRUN, Rev. Phys. Appl. **1**, 204 [1966].

<sup>43</sup> J. LEBRUN, F. BESCOND u. V. Q. VU, L'onde Electr. **48**, 351 [1968].

<sup>44</sup> J. LEBRUN, Proc. Eighth Photovoltaic Spec. Conf., 33 [1970].

<sup>45</sup> R. W. ALDRICH u. R. E. HALSTED, Proc. Sixth Photovoltaic Spec. Conf. **I**, 188 [1967].

diese Weise erhaltenen Wirkungsgrade liegen nun bei über 4%, worüber demnächst weiter berichtet wird<sup>46</sup>.

Im folgenden seien jedoch weitere vergleichende Untersuchungen für Tauchzeiten von 3 sec ohne Tempern und Nachtauchen wiedergegeben. Für eine entsprechende Behandlung von In-dotierten Schichten als Ausgangsmaterial ergaben sich kleinere Wirkungsgrade, selbst bei den stärksten Dotierungen (hohe In-Verdampfungsquellentemperaturen,  $\varrho_D$  nach Abb. 4 und 5 vergleichbar mit obigen Cd-dotierten Schichten) wurde so nur ein Wirkungsgrad von  $\eta = 1,2\%$  erreicht, wie in Abb. 7 durch (○) dargestellt. In Abb. 7 sind auch Kurzschlußstrom ( $\Delta$ ) und Leerlaufspannung ( $\square$ ) in Abhängigkeit von

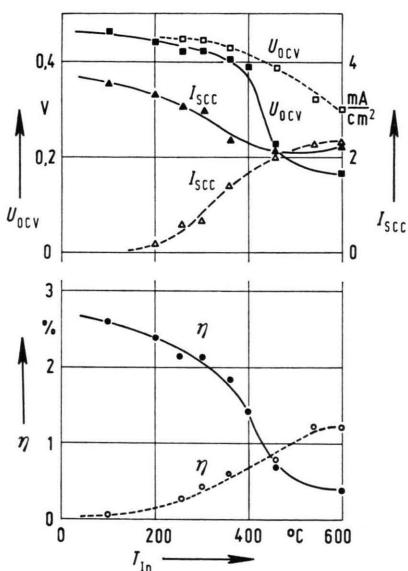


Abb. 7. Leerlaufspannung  $U_{ocv}$ , Kurzschlußstrom  $I_{scc}$  und Wirkungsgrad  $\eta$  von In-dotierten ( $\square$ ,  $\Delta$ ,  $\circ$ ) und In+Cd-dotierten ( $\blacksquare$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\bullet$ ) CdTe-Solarzellen.

<sup>46</sup> E. JUSTI, G. SCHNEIDER u. J. SEREDYNSKI, erscheint demnächst.

der In-Verdampfungstemperatur (d. i. in Abhängigkeit von der Dotierung) eingezzeichnet.

Eine zusätzliche Behandlung der In-dotierten CdTe-Schichten mit Cd-Dampf über 50 Stunden bei  $350^{\circ}\text{C}$  (vgl. Widerstände dieser Schichten in Abb. 5) brachte nach Abb. 7 einen steilen Abfall der Leerlaufspannung ( $\blacksquare$ ) bei  $T_{In} > 400^{\circ}\text{C}$ ; der Kurzschlußstrom ( $\blacktriangle$ ) änderte sich weniger stark. Der Wirkungsgrad ( $\bullet$ ) fällt nach Abb. 7 mit wachsendem  $T_{In}$  stark ab.

Der geringe Wirkungsgrad für In-dotiertes Material röhrt bei niedrigem  $T_{In}$  (geringe In-Dotierung) von dem noch zu hohen elektrischen Widerstand her. Daß bei dem für hohes  $T_{In}$  herabgesetzten Widerstand (Abb. 5) der Wirkungsgrad nur 1,2% erreicht (gegenüber 2,7% bei entsprechend leitenden Cd-dotierten Schichten), müßte auf einen negativen Einfluß des In für die Sperrsichtbildung, auf eventuell stärker herabgesetzte Ladungsträgerlebensdauer oder auf doch vorhandene Unterschiede in den elektrischen Widerständen auf CdS-Molybdän-Substraten zurückgeführt werden, was aber hier im einzelnen nicht weiter entschieden werden kann.

Der für In + Cd-Dotierung vorliegende, mit dem Fall alleiniger Cd-Dotierung vergleichbare Wirkungsgrad bei kleinem  $T_{In}$  röhrt von dem hier überwiegenden Einfluß der Cd-Dampfbehandlung her. Der bei höchstem  $T_{In}$  nun noch weiter abgefallene Wert von  $\eta$  kann einmal mit den eben geschilderten Gründen zusammenhängen, zum anderen aber auch mit dem zu abrupten p-n-Übergang in zu niederohmigem stark dotiertem Material<sup>37, 47</sup>.

Herrn Prof. Dr. E. JUSTI danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen im Institut für Technische Physik der TU Braunschweig, der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für Sachbeihilfen.

<sup>47</sup> D. A. CUSANO u. M. R. LORENZ, Sol. State Comm. **2**, 125 [1964].