

- ¹ F. G. HOUTERMANS, Z. Phys. **41**, 140, 619 [1927].
- ² LANDOLT-BÖRNSTEN, I. Bd., 2. Teil, Springer-Verlag, Berlin 1951.
- ³ F. L. ARNOT u. J. C. MILLIGAN, Proc. Roy. Soc. London A **153**, 359 [1936].
- ⁴ K. L. TAN u. A. V. ENGEL, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) **1**, 258 [1968].
- ⁵ H. L. WITTING u. E. P. GYFTOPOULOS, J. Appl. Phys. **36**, 1328 [1965].
- ⁶ D. H. POLLOCK u. A. O. JENSEN, J. Appl. Phys. **36**, 3184 [1965].
- ⁷ L. P. HARRIS, J. Appl. Phys. **36**, 1543 [1965].
- ⁸ J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951].
- ⁹ M. PAHL, Z. Naturforsch. **14a**, 239 [1959].
- ¹⁰ M. PAHL, Z. Naturforsch. **18a**, 1276 [1963].
- ¹¹ R. FUCHS u. W. KAUL, Z. Naturforsch. **15a**, 108 [1960].
- ¹² R. S. BERGMAN u. L. M. CHANIN, J. Appl. Phys. **42**, 4208 [1971].
- ¹³ A. V. PHELPS u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **86**, 102 [1952].
- ¹⁴ H. J. OSKAM, Philips Res. Rep. **13**, 401 [1958].
- ¹⁵ D. SMITH u. M. J. COPSEY, J. Phys. B **1**, 650 [1968].
- ¹⁶ J. P. GAUR u. L. M. CHANIN, Phys. Rev. **182**, 167 [1969].
- ¹⁷ K. WOJACZEK u. A. RUTSCHER, Beitr. Plasmaphys. **3**, 217 [1963].
- ¹⁸ A. J. ANISHIN, Sov. Phys. Uspeki **66**, 113 [1958].
- ¹⁹ M. NOVÁK u. G. WAIMANN, Z. Angew. Phys. **31**, 300 [1971].
- ²⁰ M. PAHL, Z. Naturforsch. **12a**, 632 [1957].
- ²¹ M. SCHMIDT, Beitr. Plasmaphys. **6**, 147 [1966].
- ²² L. M. CHANIN u. M. A. BIONDI, Phys. Rev. **107**, 1219 [1957].
- ²³ G. HINZPETER, Ann. Phys. **17**, 343 [1966].
- ²⁴ W. WALCHER, Z. Phys. **122**, 62 [1944].
- ²⁵ M. SCHMIDT, Beitr. Plasmaphys. **6**, 147 [1966].
- ²⁶ E. C. BEATY, Proc. V-th Int. Conf. Ioniz. Phen. in Gases, Munich 1961, North-Holland, Amsterdam 1962, Vol. I, p. 183.
- ²⁷ H. J. OSKAM u. V. R. MITTELSTAEDT, Phys. Rev. **132**, 1435 [1963].
- ²⁸ H. S. W. MASSEY, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Vol. III, At the Clarendon Press, Oxford 1971, p. 1959.
- ²⁹ W. VERWEY, Philips Res. Rep. Suppl. Nr. 2 [1960].
- ³⁰ M. A. BIONDI, Phys. Rev. **90**, 730 [1953].
- ³¹ J. POLMAN u. P. C. DROP, J. Appl. Phys. **43**, 1577 [1972].
- ³² M. A. CAYLESS, Brit. J. Appl. Phys. **10**, 186 [1959].
- ³³ G. FRÖHLICH u. K. H. SEWING, Z. Phys. **234**, 42 [1970].
- ³⁴ M. A. CAYLESS, Proc. V-th Int. Conf. Ioniz. Phen. in Gases, North-Holland, Amsterdam 1961, Vol. I, p. 262.
- ³⁵ M. KOEDAM u. A. A. KRUTHOF, Physica **28**, 80 [1962].
- ³⁶ F. R. KOVAR, Phys. Rev. A **133**, 681 [1964].

Untersuchungen an CdS-Dünnschicht-Solarzellen

L. KÜFE und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **27a**, 1286—1294 [1972]; eingegangen am 23. Mai 1972)

Investigations on CdS Thin Film Solar Cells

CdS thin film solar cells with a p-Cu₂S—n-CdS-heterojunction were made by vacuum evaporation of CdS films on Mo substrates and dipping of these films into Cu⁺-ion solution. The influence of various annealing times and repeated dipping into Cu⁺-ion solution were investigated and discussed. Etching the CdS films with various etchants gave different results. In this way the solar cells yielded efficiencies up to 5.2%. The influence of interfaces of Ag and Zn between the Mo-substrate and the CdS film was studied.

1. Einleitung

Der Untersuchung von Dünnschicht-Solarzellen ist wegen der Vorteile geringer Herstellungskosten, geringer Gewichte und großer mechanischer Flexibilität in den letzten Jahren einige Aufmerksamkeit geschenkt worden. Dabei galten hier die meisten Untersuchungen der Dünnschicht-Solarzelle auf CdS-Basis mit einem p-Cu₂S—n-CdS-Heteroübergang¹⁻⁴. Die in dieser Anordnung im einzelnen ablaufenden Vorgänge erscheinen dabei noch nicht ganz geklärt, zumal die Herstellungsgänge der Zellen wohl z. Tl. auch unterschiedlich sind und entscheidende Einzel-

heiten der Herstellung nicht immer mitgeteilt werden. Es wird notwendig sein, neben optischen, elektrischen und analytischen Untersuchungen an fertigen Zellen auch zu versuchen, durch gezielte Variation und Vergleiche verschiedener Herstellungsgänge den Aufbau der Zellen und die ablaufenden Vorgänge weiter zu studieren.

2. Herstellungsgang der Solarzellen

2.1. Substrate und Zwischenschichten

Als Substrate für das Aufdampfen der CdS-Schicht wurden Molybdänplättchen mit den Abmessungen (10 × 20 × 0,2) mm³ verwendet. Zur Reinigung wurden die Substrate mit Salpetersäure leicht angeätzt und die sich bildenden Oxidschichten mit Salzsäure abgelöst.

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Schließlich erfolgte Spülen mit destilliertem Wasser⁵.

Vor dem Aufdampfen von CdS wurden gewöhnlich Metall-Zwischenschichten auf das Molybdän aufgedampft². So hat Ag großen Einfluß auf die kristalline Struktur der CdS-Schichten⁶. Da Ag nur schlecht auf Molybdän haftet, wird vorher eine dünne Titan-Schicht auf die Mo-Substrate gedampft. Das nacheinander erfolgende Aufdampfen der Ti- und Ag-Schichten geschah in einer Hochvakuum-Aufdampfanlage ohne zwischenzeitliches Belüften. Als Verdampfungsquellen dienten elektrisch direkt beheizte Molybdänschiffchen.

2.2. CdS-Schicht

Die Quelle zum Verdampfen von CdS entspricht in etwas abgeänderter Form dem von HEYERDAHL und Mitarbeitern⁷ entworfenen Typ und ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus einem Molybdänrohr mit einem passend eingesetzten Quarzglasiegel. Die tief heruntergezogenen Schlaufen der oberen Stromzuführung bewirken infolge größeren Wärmewiderstandes eine bessere Erwärmung des Quellenoberteils einschließlich der Quarzwolle, um Kondensation und Sprühen des CdS zu vermeiden. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Nickel-Chromnickel-Thermoelement.

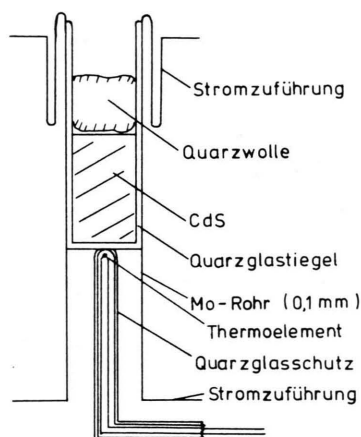


Abb. 1. Verdampfungsquelle für CdS (schematisch).

Etwa 15 cm über der Quellenöffnung befindet sich die heizbare Substrathalterung mit einer Fläche von $(10 \times 10) \text{ cm}^2$, an der über eine entsprechende Maske 12 Substrate gleichzeitig befestigt und bedampft werden können.

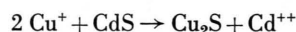
Zunächst wurde die Glocke der CVC-Aufdampfanlage auf etwa 10^{-6} Torr evakuiert. Dann wurden die Substrathalterung und schließlich die Quelle auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der dabei auf einige 10^{-5} Torr ansteigende Druck fiel anschließend wieder auf etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Nun erst wurde die Blende zwischen Quelle und Substrat entfernt und nach abgelaufener Aufdampfzeit wieder zurückgedreht. Die Quellen- bzw. Substrattemperaturen betrugen 900 bzw. 200 bis 250 °C. Nach dem Aufdampfen kühlten die 40 bis

50 µm dicken CdS-Schichten langsam im Hochvakuum ab.

Röntgen-Strukturuntersuchungen ergaben eine bevorzugte Orientierung der Schichtkristallite mit der *c*-Achse senkrecht zum Substrat.

2.3. Sperrschichtherstellung

Die Herstellung der Sperrschicht erfolgte durch Tauchen der CdS-Schicht in eine Cu^+ -Ionen-Lösung², wobei die Reaktion



abläuft und sich der Heteroübergang n-CdS—p- Cu_2S bildet. Die hier benutzte Lösung hatte die Zusammensetzung: 500 ml destilliertes Wasser, 0,4 g Kupfer(I)-chlorid und 0,5 g Hydrazinchlorid. Das Tauchen erfolgte bei einer Lösungstemperatur von 75 °C. Anschließend wurde bei 250 °C an Luft getempert. Nach dieser Wärmebehandlung kann die Sperrschicht noch weiteren Tauch- und Temperprozessen unterworfen werden. Auf die Cu_2S - bzw. $\text{Cu}_2\text{-xS}$ -Schicht wurde schließlich ein palladiniertes Cu-Gitter aufgedrückt, so daß sich der in Abb. 2 dargestellte Aufbau ergab.

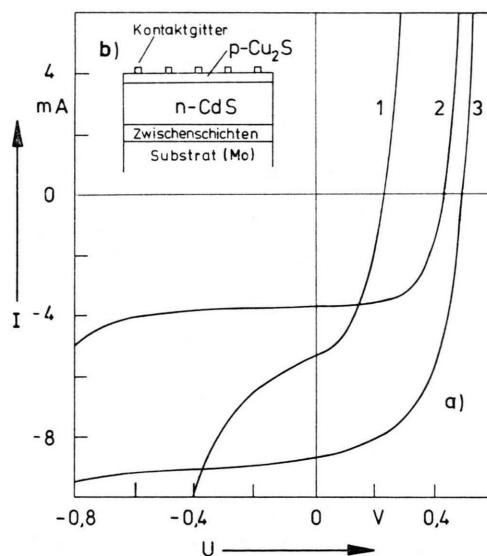


Abb. 2. a) Strom-Spannungs-Charakteristiken für CdS-Solarzellen bei verschiedenen Tauch- und Wärmebehandlungen: 1: 8 s getaucht, 2: 8 s getaucht, dann 200 s getempert, 3: 8 s getaucht, dann 200 s getempert, dann 1 s getaucht. b) Schema des Schichtenaufbaus.

Abbildung 2 zeigt an einem Beispiel die bei Beleuchtung gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien, wie sie sich nach den einzelnen Schritten der Sperrschichtherstellung ergeben. Der beim primären Tauchen entstandene pn-Übergang hat nur geringe Sperrfähigkeit (Kurve 1). Erst nach einem Tempern

an Luft bei 250 °C bildet sich die für einen pn-Übergang charakteristische Kennlinie (Kurve 2) aus. Leerlaufspannung und Wirkungsgrad der Solarzelle sind angewachsen, der Kurzschlußstrom hat dagegen abgenommen. Nochmaliges kurzes Tauchen (1 sec) hat ein starkes Ansteigen des Kurzschlußstromes und damit auch des Wirkungsgrades zur Folge (Kurve 3). In den meisten Fällen verschlechtert sich dabei der Füllfaktor. Durch eine weitere Wärmebehandlung läßt sich der Füllfaktor wieder vergrößern und der Wirkungsgrad weiter steigern, obwohl der Kurzschlußstrom dabei leicht absinkt.

Die Wirkung der einzelnen geschilderten Behandlungsschritte wurde jeweils in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. So zeigten für das primäre Tauchen Leerlaufspannung und Kurzschlußstrom ein Maximum bei etwa 10 s Tauchzeit. Jedoch erwies sich bei Anwendung weiterer Behandlungsschritte eine primäre Tauchzeit von 5 s als geeigneter für die Erzielung höherer Wirkungsgrade.

Abbildung 3 a zeigt den Einfluß der auf den Tauchprozeß folgenden Wärmebehandlung auf die Strom-Spannungs-Kennlinie mit zunehmender Temperaturzeit, nämlich die Zunahme der Leerlaufspannung, die gleichzeitige Abnahme des Kurzschlußstromes und die Verschiebung des Durchbruchbereichs zu höheren Spannungsbeträgen. Erst bei der Temperaturzeit von 150 s hat sich ein deutliches „cross over“ der Kennlinien mit und ohne Beleuchtung herausgebildet. GILL und BUBE⁸ machten entsprechende Untersuchungen des Einflusses der Wärmebehandlung besonders mit einkristallinem CdS-Ausgangsmaterial.

Nach Abb. 2 bewirkt kurzes Nachtauchen nach dem Tempern besonders ein Ansteigen des Kurzschlußstromes. Daneben wurde nach Abb. 3 b eine Verringerung des „cross over“ beobachtet. Die optimale Dauer des Nachtauchens hängt von der vorhergehenden Behandlung ab. Bei kurzen Tauchzeiten bis etwa 2 s steigt neben dem Kurzschlußstrom auch die Leerlaufspannung etwas an. Weiter wachsende Tauchzeiten bewirken weiteres Ansteigen des Kurzschlußstromes bis zu einem Maximum, jedoch schon unter stetiger Abnahme von Leerlaufspannung und Füllfaktor. Optimale Nachtauchzeiten liegen daher bei 2–3 s. Wird im Anschluß an das Nachtauchen nochmals getempert, so sind etwas längere Zeiten günstiger. Es wurden auf diese Weise bei Leerlaufspannungen bis zu 500 mV Wirkungsgrade der Solarzellen bis zu 3,8% erreicht.

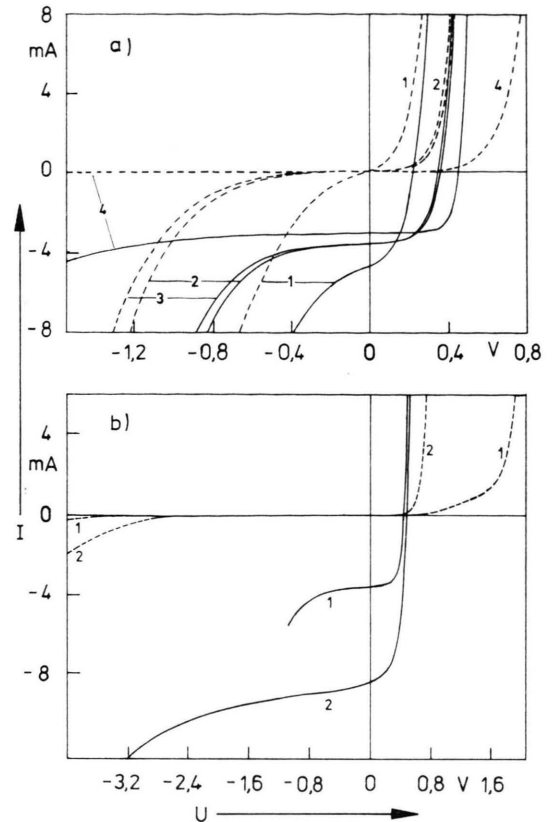


Abb. 3. Strom-Spannungs-Charakteristiken im beleuchteten (ausgezogene Kurven) und unbeleuchteten (gestrichelte Kurven) Zustand; a) für verschieden lange Temperbehandlung: 1: ungetempert, 2 bis 4: 30 bzw. 60 bzw. 150 s getempert; b) ohne (Kurven 1) und mit (Kurven 2) Nachtauchen (zuvor 8 s getaucht und 200 s getempert).

3. Oberflächenbehandlung der CdS-Schicht

Als Oberflächenbehandlungen ungetauchter CdS-Schichten wurden mechanisches Polieren und chemisches Ätzen untersucht. Polieren auf einer Poliermaschine mit Aluminiumoxid erzeugte hochglänzende CdS-Oberflächen; durch die CdS-Schicht hindurch war die Struktur der Ag-Zwischenschicht und damit der Substrate zu erkennen. Nach dem anschließenden Tauchprozeß in Cu⁺-Ionen-Lösung haben die Oberflächen einen metallisch dunkelgrauen Glanz, der nach längerer Tauchzeit einen noch dunkleren Farbton annimmt. Die Substratstruktur ist bei üblichen Tauchzeiten um 5 s fast ebenso gut wie bei ungetauchten Schichten zu erkennen, erst bei Bildung dickerer Schichten bei Tauchzeiten um 40 s ist das nicht mehr der Fall. Es treten hier für die polierten Schichten für kurze primäre Tauchzeiten verhältnis-

mäßig hohe Leerlaufspannungen von etwa 530 mV auf; der Wirkungsgrad beträgt jedoch nur 3,0% gegenüber 3,8% bei unpolierten, sonst entsprechend behandelten Vergleichszellen.

Weiterhin wurde der Einfluß von 6 verschiedenen Ätzlösungen untersucht. Die Dichromatbeize (B_1), die aus 0,5-mol. $K_2Cr_2O_7$ in 16-n. H_2SO_4 besteht, bildet bei Einkristallen bei ca. 95 °C auf B-Oberflächen Versetzungsgruben und auf A-Oberflächen flache Vertiefungen⁹. Bei Einwirkung auf mechanisch polierte CdS-Schichten ergab sich hier nach ca. 4 min für die Oberfläche etwa eine Struktur wie für die ungeätzten, unpolierten Schichten. Außerdem war die Oberfläche mit kleinen 2–3 μ tiefen Narben bedeckt. Die in der Literatur angegebene polierende Wirkung der Lösung wurde durch den starken Angriff der Beize an den Korngrenzen überdeckt. Die so geätzten Schichten hatten ein samtartiges rotes Aussehen, das schon nach kurzem Tauchen in die Cu^+ -Ionen-Lösung in ein samtartiges tiefes Schwarz

umschlug. Das Ätzen mit dieser Ätzlösung hatte bei unpolierten CdS-Schichten kaum einen Einfluß auf den Wirkungsgrad der damit hergestellten Solarzellen. Für die polierten Schichten stellte sich bei kurzen Ätzzeiten eine weitere Verschlechterung, bei längeren Ätzzeiten etwa der Wirkungsgrad der unpolierten Zellen ein.

Eine weitere Ätzlösung (B_2) aus 37-proz. Salzsäure und Eisessig im Verhältnis 1 : 2 erzeugte bei polierten Oberflächen zunächst Korngrenzen markierende Linien, die mit längerer Ätzdauer zu tieferen und unregelmäßigen Gruben wurden^{2,4}. Für unpolierte Schichten hatte diese Lösung zunächst eine einbrennende Wirkung unter Bildung vieler kleiner Narben; dann jedoch nahm die Rauigkeit der Oberfläche stark zu. Abbildung 4 zeigt die Abhängigkeit des Wirkungsgrades, Serienwiderstandes, Kurzschlußstromes und der Leerlaufspannung von der Ätzdauer für unpolierte Schichten. Danach existiert eine optimale Ätzzeit zwischen 40 und 60 s. Durch nochmaliges kurzes Tauchen und Tempern ist eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades auf 4,2% möglich. Die Dauer des primären Tauchens (3 s für Abb. 4) kann für die geätzten Schichten wieder optimiert werden, wenn man mit möglichst wenigen Tauch- und Temperbehandlungen möglichst hohe Wirkungsgrade erzielen will. Nach Abb. 5 liegen für die hier untersuchten CdS-Schichten mit Ag-Zwischenschicht (gekennzeichnet durch \times) und einer Ätzzeit von 120 s optimale Tauchzeiten in Cu^+ -Ionen-Lösungen bei etwa 20 s. Mit der hier untersuchten Ätzlösung war gegenüber ungeätzten Zellen eine Verbesserung des Wirkungsgrades η um 30 bis 50% möglich. Die besten Werte lagen bei $\eta = 5,2\%$.

Eine Ätzlösung B_3 , die Kaliumpermanganat (0,2-mol.) in 96-proz. Schwefelsäure enthält^{10,11}, führte bei einer Ätztemperatur von 20 °C zur Bildung von kleinen Narben auf polierten CdS-Oberflächen. Jedoch kam es nicht zu dem starken Aufrauen der Oberfläche wie bei der Ätzlösung B_2 . Für die Solarzellenherstellung ergab sich mit einer geringen Abnahme des Serienwiderstandes und einer Erhöhung des Kurzschlußstromes eine Verbesserung des Wirkungsgrades um maximal 10% verglichen mit den Werten bei ungeätzten Schichten.

Eine Ätzlösung B_4 der Zusammensetzung von 46,2 Vol-% Eisessig, 46,2 Vol-% rauchender HNO_3 und 7,6 Vol-% deionisiertem Wasser erzeugt hexagonale Gruben auf B-Oberflächen^{9,12}. Sie zeigte eine ähnliche Wirkung auf die Schichtoberflächen

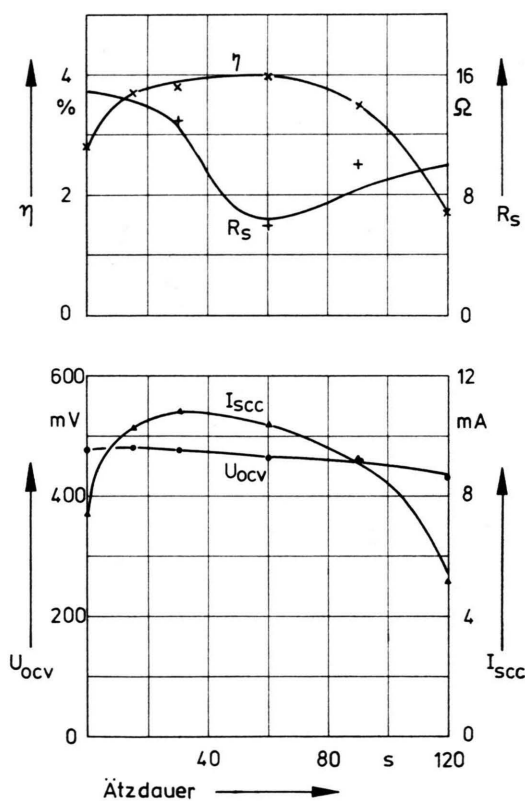


Abb. 4. Leerlaufspannung U_{ocv} , Kurzschlußstrom I_{sc} , Serienwiderstand R_S und Wirkungsgrad η in Abhängigkeit von der Ätzdauer in Ätzlösung B_2 .

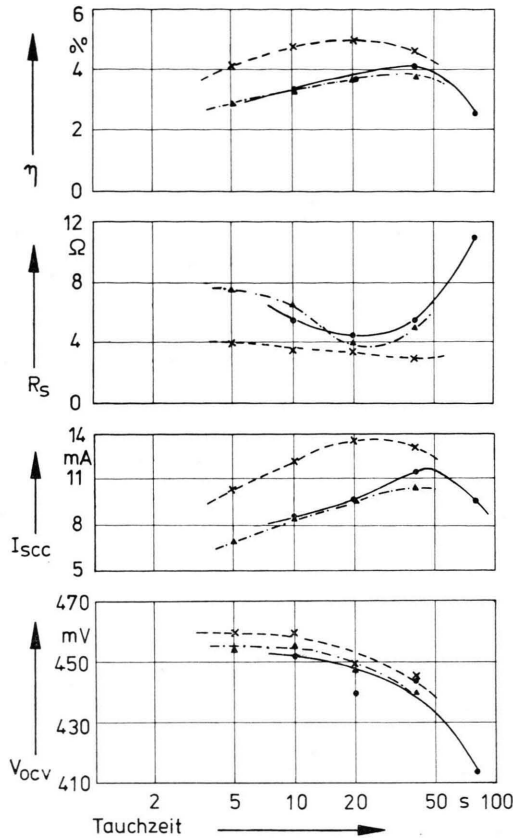


Abb. 5. Leerlaufspannung U_{ocv} , Kurzschlußstrom I_{sc} , Serienwiderstand R_s und Wirkungsgrad η in Abhängigkeit von der primären Tauchzeit: \times Fe—Ag-Zwischenschicht, CdS-Oberfläche 120 s in B2 geätzt; \bullet Fe—Ag—Zn-Zwischenschicht, CdS-Oberfläche 120 s in B2 geätzt; \blacktriangle Fe—Ag—Zn-Zwischenschicht, CdS-Oberfläche 90 s in B2 geätzt.

wie die Ätzlösung B₃. Jedoch ergab sich für die damit hergestellten Solarzellen eine Abnahme von Leerlaufspannung, Kurzschlußstrom und Wirkungsgrad mit wachsender Ätzdauer.

Die Ätzlösung B₅ mit 25 Vol-% konzentrierter Salzsäure und 75 Vol-% einer 10-proz. Thioharnstofflösung^{9,13} bewirkt bei 60 °C nach einer Ätzdauer von 15 s ein Einebnen der CdS-Schichtoberfläche unter Bildung weniger kleiner Narben. Nach einer Einwirkungszeit von 30 bis 60 s waren die Narben dichter und größer geworden, nach ca. 90 s erschien die Oberfläche stärker aufgeraut. Abbildung 6 zeigt für die entsprechenden Solarzellen den Kurzschlußstrom, den Serienwiderstand und den Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Ätzdauer. Eine Steigerung von Kurzschlußstrom und Wirkungsgrad ist so möglich, der Serienwiderstand und die Leerlaufspannung nehmen geringfügig ab.

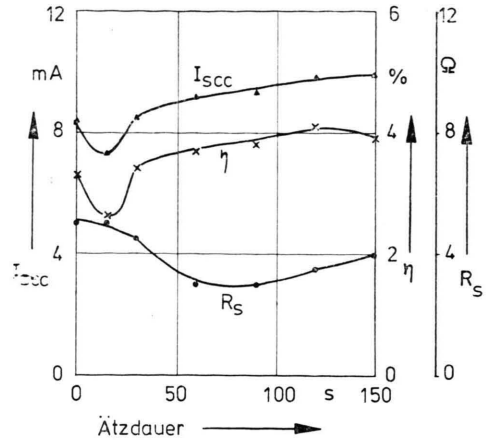


Abb. 6. Kurzschlußstrom I_{sc} , Serienwiderstand R_s und Wirkungsgrad η in Abhängigkeit von der Ätzdauer in Ätzlösung B5.

Schließlich wurden CdS-Schichten in einer kochenden Lösung B₆ aus gleichen Volumenteilen 80-proz. H_3PO_4 , 30-proz. HCl und destilliertem Wasser geätzt, in kochendem Wasser gespült und getrocknet^{9,14}. Nach einer Ätzdauer von 10 s waren die Oberflächen stark aufgeraut. Der Wirkungsgrad der Solarzellen konnte auf 4,2% erhöht werden gegenüber 3,2% einer ungeätzten Zelle bei gleicher Tauch- und Temperbehandlung. Durch wiederholte Tauch- und Temperbehandlung waren 4,7% Wirkungsgrad erreichbar. Tauch- und Temperbehandlung müssen danach auf jede Ätzlösung und Ätzzeit erneut abgestimmt werden.

4. Einfluß von Zwischenschichten

In den vorhergehenden Abschnitten wurden schon CdS-Schichten beschrieben, bei denen sich auf dem Molybdänsubstrat eine Ag-Zwischenschicht bzw. Ti-Ag-Zwischenschicht befand. Derartige Solarzellen zeigten Verbesserungen gegenüber Zellen ohne Ag-Schicht, und zwar von etwa 1% auf 3 bis 3,8% Wirkungsgrad (ohne Ätzen).

Verschiedene Arbeitsgruppen^{2,4} berichten von guten Ergebnissen, die sie für CdS-Solarzellen mit Zink-Zwischenschicht infolge guter Ohmscher Kontakte erzielt haben. Versuche, Molybdänsubstrate direkt galvanisch zu verzinken, hatten keinen Erfolg, da der Zinkniederschlag infolge starker Blasenbildung unbrauchbar war. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurden Molybdänsubstrate vor dem Verzinken mit verschiedenen anderen Materialien be-

dampft. Als geeignet erwies sich eine Ti-Ag- bzw. Fe-Ag-Zwischenschicht.

Auf dieses Ag aufgedampfte Zn-Schichten hatten ein hellgraues, mattes Aussehen, sie wuchsen mäßig orientiert auf. Der Grad der Kristallitorientierung und der Oberflächengestalt der darauf aufgedampften CdS-Schichten ändert sich gegenüber direkt auf die Ag-Schicht aufgedampftem CdS nicht. Allerdings schlug das hellrote Aussehen der CdS-Schicht zu einem dunkleren, graueren Farbton um. Bei nicht geätzten CdS-Schichten ergab sich dann ein Wirkungsgrad für die Solarzellen von z. B. 1,8% gegenüber 3,3% bei fehlender Zn-Schicht. Ein Ätzen mit Lösung B_2 ergab eine Verbesserung auf 3% (zu vergleichen mit 5% ohne Zn-Schicht). Der kleinere Wirkungsgrad bei vorhandener Zn-Zwischenschicht ist besonders auf den Abfall des Kurzschlußstromes zurückzuführen, während Leerlaufspannung und Füllfaktor F in etwa erhalten bleiben (vgl. Tab. 1).

Ein galvanisches Verzinken der Substrate wurde in dem von der Schering AG erhältlichen zyanidischen Hochleistungs-Glanzzinkbad „Neorapid“ vorgenommen. Diese galvanisch verzinkten Substrate waren hochglänzend. Nach dem Verzinken wurden die Substrate mit Wasser gespült, in Salpetersäure geätzt, dann mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

Die aufgedampften CdS-Schichten zeigten ein helleres Rot als Proben mit alleinigen Ti-Ag-Zwischenschichten. Das orientierte Aufwachsen der CdS-Kristallite wurde nicht wesentlich verändert. Die Wirkung dieser galvanisch aufgetragenen Zn-Zwischen-

schicht für die damit hergestellten Solarzellen ist die gleiche wie bei aufgedampften Zn-Schichten: ein Rückgang des Wirkungsgrades besonders infolge verringerter Stromstärke (s. Tab. 1).

CdS-Schichten mit Fe-Ag-Zn-Zwischenschichten wurden 120 bzw. 90 s mit B_2 geätzt und dann die für die Sperrschichtherstellung optimale primäre Tauchzeit ermittelt. In Abb. 5 sind die Ergebnisse neben den schon geschilderten für CdS-Schichten mit Fe-Ag-Zwischenschicht, die 120 s geätzt wurden, eingetragen. Der hier mit Zn-Zwischenschicht erreichte geringere maximale Wirkungsgrad ist besonders auf einen herabgesetzten Kurzschlußstrom im Bereich noch nicht zu stark mit wachsender Tauchzeit abgefallener Leerlaufspannung zurückzuführen; daneben ist die Leerlaufspannung im ganzen Tauchzeitbereich etwas abgesunken, der Serienwiderstand gestiegen. Für verzinkte Substrate ist die optimale Tauchzeit zu längeren Zeiten verschoben infolge des weiter ansteigenden Kurzschlußstromes. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen erscheint die Fe-Ag-Zwischenschicht geeigneter als die Fe-Ag-Zn-Zwischenschicht. Auch durchgeführte Variationen der Zn-Schichtdicke verbunden mit verschiedener Wärmebehandlung führte zu keiner Verbesserung der Solarzeleigenschaften.

Nach Untersuchungen von SHIOZAWA und Mitarbeitern² bilden sich bei bestimmten Temperaturen in einer Ag-Zn-CdS-Zwischenschicht Ag-Zn-Verbindungen, die einen guten Ohmschen Kontakt mit der CdS-Schicht ergeben. Zur weiteren Untersuchung wurde so auf die galvanisch aufgetragenen Zn-

Tab. 1.

Nr.	Zwischenschicht	Ätzen des CdS	U_{ocv} [mV]	I_{sc} [mA]	F [%]	R_s [Ω]	η [%]
1	Ti-Ag	—	456	8,9	63	7	3,3
2	Ti-Ag	mit B2	445	13,7	63	4,5	4,9
3	Ti-Ag-Zn (aufged.)	—	432	4,6	68	7	1,8
4	Ti-Ag-Zn (aufged.)	mit B2	438	7,7	68	5	3,0
5	Fe-Ag	—	490	7,7	69	5	3,4
6	Fe-Ag-Zn (galv.)	—	460	4,8	69	8	2,0

Tab. 2.

Nr.	Zwischenschicht	Tempern im Vakuum	U_{ocv} [mV]	I_{sc} [mA]	F [%]	R_s [Ω]	η [%]
7	Fe-Ag	—	454	12,9	65	4,5	4,9
8	Fe-Ag	ja	464	13,0	66	4,0	5,2
9	Fe-Ag-Zn (galv.)	—	442	9,9	66	4,5	3,8
10	Fe-Ag-Zn (galv.)	ja	408	6,0	67	5,0	2,2
11	Fe-Ag-Zn (galv.) - Ag	—	448	12,5	66	3,5	4,8
12	Fe-Ag-Zn (galv.) - Ag	ja	448	10,0	68	4,5	4,0

Schichten nochmals eine dünne Ag-Schicht von $0,5 \mu$ aufgedampft. Einige Proben wurden vor dem Tauchen in Cu^+ -Ionenlösung einer Wärmebehandlung im Vakuum über 2 Stunden bei 200°C unterzogen. Alle CdS-Schichten wurden 90 s lang mit B_2 geätzt und dann wiederholt in Cu^+ -Ionenlösung getaucht und getempert. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt. Durch die dünne Ag-Schicht über dem Zn wurden etwa die Ergebnisse der Zellen mit Fe-Ag-Zwischenschicht erreicht. Eine Wärmebehandlung hat hier einen negativen Einfluß bei vorhandenem Zn, bringt dagegen eine geringe Verbesserung bei einer Fe-Ag-Zwischenschicht.

5. Diskussion der Meßergebnisse

In Abb. 7 a ist schematisch das Clevite-Bändermodell dargestellt². Zwischen dem p-Cu₂S und dem n-CdS bildet sich infolge Diffusion von Cu ins CdS und seiner kompensierenden Wirkung eine i-CdS-Schicht, für die auf Grund ihrer Photoleitungseigenschaften mit bzw. ohne Beleuchtung die gestrichelten bzw. ausgezogenen Bandkantenverläufe im Kurzschlußfall gelten und die für das „cross over“ verantwortlich ist z. B. auf Grund der Änderung des Serienwiderstandes R_s in der Kennliniengleichung¹⁵

$$I = I_s - I_0 \left(\exp \frac{e(U - I R_s)}{A k T} - 1 \right) - \frac{U - I R_s}{R_{sh}}$$

(I_s Kurzschlußstrom, I_0 Sättigungsstrom, U Spannung, R_s Serienwiderstand, R_{sh} Shunt-Widerstand, e Elementarladung, k Boltzmann-Konstante, T Temperatur, A Konstante).

In einem weiteren von GILL und BUBE⁸ vorgeschlagenen Modell wirkt nach Abb. 7 b ein Leitungsband-Spike als Schwelle für die durch das Licht angeregten Elektronen, die vom Cu₂S-Leitungsband zum CdS-Leitungsband tunneln. Dabei wird die Breite der Schwelle bestimmt durch im CdS-Übergangsbereich vorhandene Störstellen (E_1 und E_2 , kompensierende Akzeptoren), deren Besetzung durch das Licht verändert wird (gestrichelter Bandverlauf).

Die in Abb. 2 gezeigte Kennlinie nach dem ersten Tauchen zeigt eine verhältnismäßig niedrige Leerlaufspannung und einen schlechten Füllfaktor; zum Teil ergaben sich bei anderen Zellen hier noch niedrigere Leerlaufspannungen und nahezu geradlinige Kennlinienverläufe. Diese niedrige Spannung deutet auf geringe Shuntwiderstände hin². Dabei wäre zunächst an Kurzschlußbildung zum Substrat während

der Cu₂S-Schichterzeugung zu denken. Der sich auch bei dickeren CdS-Schichten und verschiedenen langen Tauchzeiten wenig ändernde Shuntwiderstand und die Vergrößerung dieses Widerstandes durch anschließendes Tempern sprechen jedoch nicht für diese Erklärung. Vielleicht sollte man hier mehr an

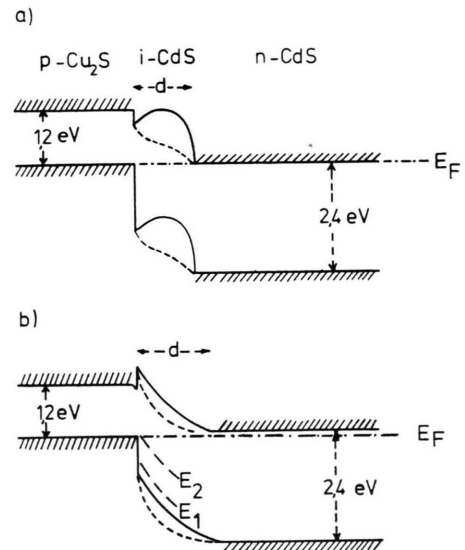


Abb. 7. Bändermodell für den p-Cu₂S-n-CdS-Heteroübergang a) nach Shiozawa (Clevite), b) nach Gill und Bube.

Kurzschlüsse infolge von Tunnelprozessen, jetzt allerdings zwischen dem Valenzband des Cu₂S und dem Leitungsband des CdS denken, wie sie von GILL, LINDQUIST und BUBE¹¹ bei entsprechenden Untersuchungen von Wärmebehandlungen besonders an einkristallinen CdS-Zellen oder von SHIOZAWA² vorgeschlagen wurden. Dieses eventuell lokal begrenzte Tunneln^{2, 11} ist besonders groß bei dem gestrichelten Bandverlauf, der nicht nur für den Fall der Beleuchtung der getemperten Zelle, sondern auch für die unbeleuchtete ungetemperte Zelle in etwa gilt. Dieser abrupte pn-Übergang begünstigt Tunnelprozesse zwischen den genannten Bändern, speziell wenn man dazu noch annimmt, daß an den entsprechenden Stellen das Cu₂S stark entartet ist, d. h. das Fermi-Niveau im Valenzband verläuft¹⁶. Durch das Tempern und die damit erfolgende Kompensation wird der pn-Übergang verbreitert, ein Tunneln wird dann weniger wahrscheinlich; der Shuntwiderstand nimmt zu und die Leerlaufspannung steigt. In diesem Zusammenhang ist der Vergleich der gestrichelten Kurven in Abb. 3 a mit entsprechenden Kurven für den Metall-Halbleiter-Kontakt interessant, bei

dem für wachsende Halbleiterdotierung eine entsprechende Kurvenschar von 4 nach 1 durchlaufen wird¹⁷: Der Durchbruchbereich wird zu immer kleineren Spannungen verschoben; das schließlich in beiden Stromrichtungen mögliche Tunneln ergibt exponentiell ansteigende Ströme für beide Richtungen. Bei entsprechend gut leitendem Cu_2S wird bei der CdS-Solarzelle die verschiedene Leitfähigkeit des Halbleiters CdS durch verschieden starke Kompensation infolge Cu-Eindiffusion (Tempern) in die CdS-Schicht erreicht.

Nach Abb. 2 ist eine Verbesserung der CdS-Solarzellen nicht nur durch Wärmebehandlungen, sondern auch durch weitere Tauchprozesse möglich. Dieser Einfluß könnte durch eine Erhöhung der Leitfähigkeit z. B. auch im Gebiet der i-CdS-Schicht durch Abbau dieser Schicht infolge weiterer Bildung von ungetempertem Cu_2S erklärt werden, womit sich weiter eine Optimierung der i-CdS-Schicht und der Cu_2S -Schicht ergibt. Es wäre z. B. an eine bessere optische Absorption und auch an ein besseres Tunneln durch den Leitungsbandspike (Abb. 7 b) zu denken, während die lokalen Tunnelprozesse zwischen Cu_2S -Valenzband und CdS-Leitungsband nicht wieder gesteigert werden. Es sei ferner auf die Ergebnisse von PALZ⁴ verwiesen, wonach bei hochohmigerem CdS-Material keine Wärmebehandlung nötig war, sondern die Zellen gleich nach dem Tauchen einen guten Wirkungsgrad zeigten. Eventuell gibt es eine Parallele zum hier durchgeführten nochmaligen Tauchprozeß, der eine Cu_2S -Bildung an hochohmigerem (durch das vorhergehende Tempern kompensiertem) CdS bewirkt.

CdS-Zellen, deren CdS-Schicht vor dem Tauchen poliert wurde, zeigten besonders bei kurzen Tauchzeiten verhältnismäßig hohe Leerlaufspannungen bis 534 mV. Nimmt man nun an, daß die CdS-Schichten bevorzugt mit der c-Achse senkrecht zum Substrat aufwachsen, so wird durch das Polieren besonders die (0001)-Ebene an der Oberfläche liegen, im Gegensatz zur rauen Schicht, bei der verschiedene Kristallebenen die gesamte Oberfläche bilden. Über-

trägt man nun die auch beim CdTe nachgewiesene Tatsache, daß die Größe der Leerlaufspannung von der kristallographischen Richtung abhängig ist, in der sich die Sperrschicht bildet¹⁸, so wird verständlich, daß polierte Zellen eine höhere Leerlaufspannung zeigen können. Daß länger getauchte polierte Zellen in ihren Eigenschaften den unpolierten Vergleichszellen ähnlich werden, liegt dann daran, daß durch das Tauchen z. B. durch stärkeres Angreifen der Tauchlösung an den Korngrenzen die ausgezeichnete Cu_2S -CdS-Grenzflächenorientierung wieder aufgehoben wird.

Geätzte Schichten zeigten bei aufgerauhten Oberflächen z. Tl. bessere Wirkungsgrade. Die damit verbundene stärkere Absorption infolge Vielfachreflexion und scheinbare Erhöhung der Cu_2S -Schichtdicke für das Licht unter Beibehaltung der Sperrschichttiefe für die erzeugten Minoritätsladungsträger führt zu größeren Stromstärken². Die optimale Tauchzeit war für durch Ätzen aufgerauhte Schichten länger als für polierte, was entsprechend mit verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten der Cu_2S -Schicht in verschiedenen Kristallrichtungen zusammenhängen dürfte, da z. B. die Wachstumsgeschwindigkeit auf der (0001)-Ebene besonders groß ist². Einige Ätzlösungen ergaben nur eine geringe oder keine Verbesserung für den Wirkungsgrad. Auffallend ist, daß diese Ätzlösungen kein HCl enthielten.

Die Wirkungen der Zn-Zwischenschicht äußerten sich in einer stärkeren Abnahme des Kurzschlußstromes und einem geringen Rückgang der Leerlaufspannung, der Füllfaktor sowie der Serien- und Shuntwiderstand waren etwa gleich geblieben. Die ungünstige Wirkung des Temperns (Tab. 2) weist eventuell auf Diffusionsvorgänge und den Einbau von Zn in die Zellschichten hin.

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

¹ F. A. SHIRLAND, Adv. Energy Conv. **6**, 201 [1966].

² L. R. SHIOZAWA, G. A. SULLIVAN, F. AUGUSTINE, J. M. SMITH u. W. R. COOK, Clevite Corp. Report, Contract AF 33 (615)-5224 [1969].

³ H. W. BRANDHORST, Proc. 7-th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. **33** [1968].

⁴ W. PALZ, G. COHEN SOLAL, J. VEDEL, J. FREMY, D. T. NGUYEN u. J. VALERIO, Proc. 7-th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. **54** [1968].

⁵ D. A. CUSANO, Rev. Phys. Appl. **1**, 195 [1966].

⁶ J. DRESNER u. F. V. SHALLCROSS, J. Appl. Phys. **34**, 2390 [1963].

⁷ N. E. HEYERDAHL u. D. J. HARVEY, ARL Technical Documentary Report 65-111, 1965.

⁸ W. D. GILL u. R. H. BUBE, J. Appl. Phys. **41**, 3731 [1970].

⁹ A. F. BOGENSCHÜTZ, Ätzpraxis für Halbleiter, Hanser-Verlag, München 1967.

- ¹⁰ J. E. ROWE u. R. A. FORMAN, J. Appl. Phys. **39**, 1917 [1968].
¹¹ W. D. GILL, P. F. LINDQUIST u. R. H. BUBE, Proc. 7-th Photovoltaic Spec. Conf. **47** [1968].
¹² E. P. WAREKOIS, M. C. LAVINE, A. N. MARIANO u. H. C. GATOS, J. Appl. Phys. **33**, 1917 [1962].
¹³ R. S. BEBRICK u. W. W. SCANLON, J. Chem. Phys. **27**, 607 [1957].
¹⁴ W. J. WÖSTEN, J. Appl. Phys. **33**, 246 [1962].
¹⁵ M. B. PRINCE, J. Appl. Phys. **26**, 1 [1955].
¹⁶ A. E. POTTER u. R. L. SCHALLA, Proc. 6-th Photovoltaic Conf. I, **24** [1967].
¹⁷ C. A. MEAD, in: B. SCHWARTZ (editor), Ohmic Contacts to Semiconductors, The Electrochemical Society, New York 1969, S. 3.
¹⁸ R. W. ALDRICH u. D. A. CUSANO, Technical Report AFAPL-TR-65-8, 1965.

Minimal Basis Set *ab initio* LCGO Calculations

PATRICIA A. CLARK * and H. PREUSS

Institut für Theoretische Chemie, D-7000 Stuttgart, Relenbergstraße 32

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1294—1299 [1972]; received 19 May 1972)

ab initio calculations using a minimal basis set of Gauss functions have been carried out on the molecules CH₄, C₂H₂, C₂H₄, N₂, HCN and CH₃NH₂ in order to test the usefulness of the basis set in predicting properties such as charge distributions and dipole moments in large molecules.

Introduction

As interest in *ab initio* calculations grows to include the investigation of the electronic structures of increasingly larger molecules, it becomes necessary to find more efficient Gaussian-type orbital (GTO) basis sets in order for the calculation to be practicable in terms of the amount of computer time necessary. Preuß has introduced and extensively studied the use of pure Gaussian functions as basis sets ¹⁻⁴ and has developed a basis set of 5 GTO's for the description of the core configuration (1s)² (2s)² for the second-row elements ⁴. HARTMANN ⁵ has subsequently used these in an investigation of the geometry of the methylammonium ion.

POPLE and coworkers ⁶⁻¹⁰ have reported extensive studies on Gaussian expansions of Slater-type orbitals (STO) and on energy-minimized, minimal GTO basis sets. Another approach which has been used in order to obtain greatest accuracy with a minimum number of functions is to add Gaussian lobes in the bond regions ^{3, 5, 11, 12}.

In the present investigation on some simple molecules, each hydrogen atom is represented by one Gaussian function ¹³ and each carbon and nitrogen atom by three Gaussian functions ¹⁴ for the configuration (1s)² (2s)² and two Gaussian functions for each of the 2p_x, 2p_y, and 2p_z atomic orbitals. The p-type functions have been optimized for the carbon atom and for the nitrogen cation and anion, respec-

tively. Values for the exponents η in the Gaussian functions

$$\varphi_{\lambda}(\mathbf{r}_{\lambda}, \eta_{\lambda}) = \left(\frac{2\eta_{\lambda}}{\pi}\right)^{3/4} \exp\{-\eta_{\lambda}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\lambda})^2\}$$

are given in Table 1. All calculations reported here have been carried out using the closed-shell MOLPRO system ¹⁵.

Table 1. Exponents η for energy-optimized Gaussian functions for H, C, and N.

s-type		p-type		E_{total}
H	0.283 ¹³			
C ²⁺	47.9 ¹⁴	C	0.2920	— 36.14991
	6.90			
	0.39			
N ³⁺	68.5	N ⁺	0.6275	— 51.69437
	9.90	N ⁻	0.3085	— 51.55100
	0.59			

Results and Discussion

The basis functions described above have been used to calculate the total energies, dipole moments, and charge distributions for CH₄, C₂H₂, C₂H₄, N₂, NH₃, HCN and CH₃NH₂. In addition, the exponents of the p-type GTO's have been varied in each molecule in order to determine which values give minimum energies for the various types of bonding. It has been found that the p-type functions optimized to give a minimum energy for the atoms do

Reprint requests to Prof. Dr. H. PREUSS, Institut für Theoretische Chemie, D-7000 Stuttgart, Relenbergstraße 32.

* Permanent address: Department of Chemistry, Vassar College, Poughkeepsie, New York.