

Vervaardiging en karakterisering van $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -dunlagiesonelle

V. Alberts en S. Zweigart*

Departement Fisika, Randse Afrikaanse Universiteit, Posbus 524, Auckland Park, 2006

Ontvang 11 Februarie 1997; aanvaar 4 Maart 1997

UITTREKSEL

Doeltreffende dunlagiesonelle is vervaardig met CuInSe_2 -absorpsielagies wat verkry is deur die selenisering (in $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$ -atmosfeer) van InSe/Cu - en $\text{InSe}/\text{Cu}/\text{InSe}$ -metaalalloeie. Die materiaaleienskappe van die CuInSe_2 -lagies en die doeltreffendheid van voltooide toestelle is kritiek beïnvloed deur die aard van die metaalalloeie voor die seleniseringstap. Optimale materiaaleienskappe is verkry wanneer $\text{InSe}/\text{Cu}/\text{InSe}$ -alloeie geseleniseer is in $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$ terwyl die temperatuur tussen 200 °C en 400 °C verhoog is. Die strukturele, optiese en elektriese eienskappe van die CuInSe_2 -absorpsielagies is deur die stoïgiometrie van die lagies bepaal. Fotoluminesensie(PL)-studies het skerp oorgange (volwydte by halfmaksimum waardes ongeveer 10 meV) aangetoon vir Cu-ryk lagies in vergelyking met breë emissielyne (volwydte by halfmaksimum waardes ongeveer 80 meV) in die geval van In-ryk lagies. Hierdie gedrag is in ooreenstemming met die strukturele eienskappe van Cu-ryk (groot korrels met lae defekdigtheid) en In-ryk (klein, hoogs defekte korrels) lagies. Elektriese metinge het draerkonsentrasies tussen 10^{14} cm^{-3} en 10^{19} cm^{-3} vir In-ryk en Cu-ryk lagies onderskeidelik aangetoon. $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -dunlagiesonelle is vervaardig en omsettingsdoeltreffendhede bokant 10% (totale area) is verkry.

ABSTRACT

Fabrication and characterization of $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ thin film solar cells

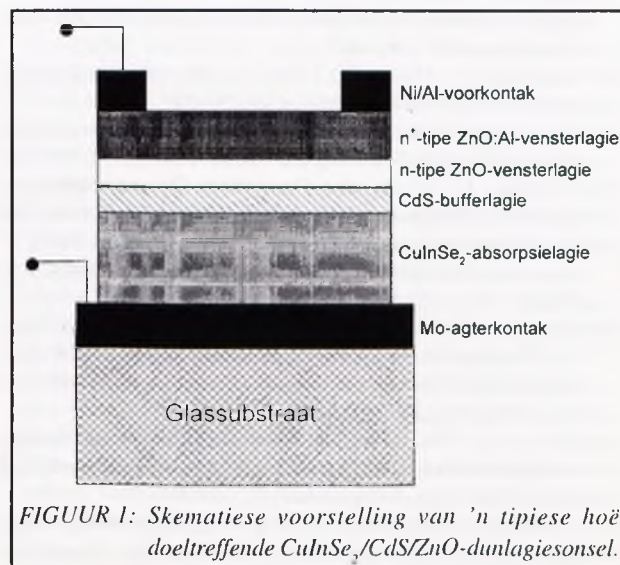
Efficient thin film solar cells were fabricated using CuInSe_2 absorber films obtained from the selenization (in $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$ atmosphere) of InSe/Cu and $\text{InSe}/\text{Cu}/\text{InSe}$ metallic alloys. The material properties of the CuInSe_2 layers and efficiencies of completed devices were critically influenced by the nature of the metallic alloys before the selenization step. Optimum material properties were obtained when $\text{InSe}/\text{Cu}/\text{InSe}$ alloys were selenized in $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$ while ramping the temperature between 200 °C and 400 °C. The structural, optical and electrical properties of the CuInSe_2 absorber films were determined by the stoichiometry of the films. Photoluminescence (PL) studies indicated sharp transitions (full width at half maximum about 10 meV) for Cu-rich thin films compared to broad emission lines (full width at half maximum about 80 meV) for In-rich films. This behaviour is in sound agreement with the observed structural properties of Cu-rich (large grains with low defect densities) and In-rich (small, highly defected grains) films. Electrical measurements indicated carrier densities between 10^{14} cm^{-3} and 10^{19} cm^{-3} for In-rich and Cu-rich films, respectively. $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ solar cells were fabricated and conversion efficiencies above 10% (total area) were obtained.

Die fotovoltaiiese bedryf word tans beskou as een van die snel-groeiendste tegnologieë en hou baie voordele vir ontwikkelende lande soos Suid-Afrika en die res van Afrika in. Die standaard silikontegnologie wat tans in Suid-Afrika beskikbaar is, is egter nie vir die meeste mense bekostigbaar nie. Aangesien hierdie tegnologie alreeds optimaal ontwikkel is, word geen beduidende verlaging in koste verwag nie. Onlangse studies¹ het verder getoon dat die doeltreffendhede van silikonsonelle ($\eta \sim 17\%$) in goeie ooreenstemming is met die van dunlagiesonelle. 'n Aansienlike verlaging in produksiekoste (faktor van ongeveer drie) word egter geprojekeer in die laasgenoemde geval. In die lig van hierdie realiteit is navorsing tans gefokus op die vervaardiging van effektiewe, stabiele en ekonomies regverdige dunlagiesonelle.

Figuur 1 toon 'n skematiese voorstelling van 'n tipiese hoë effektiewe (ongeveer 18%) $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -dunlagiesonnel. Lae koste ($< \$1/W_p$) word verseker deur die gebruik van glassubstrate en selstrukture met totale diktes van slegs 5 μm . Die eerste stap in die vervaardigingsproses behels die deposisie van die molibdeenlagie (ongeveer 1 μm) wat dien as agterkontak van die sonnel. Die kernkomponent van hierdie dunlagiesonnel is die p-tipe CuInSe_2 -absorpsielagie. Hierdie halfgeleiermateriaal is uiters geskik vir fotovoltaiiese toepassing weens die direkte bandgaping ($\sim 1 \text{ eV}$), hoë optiese absorpsiekoëffisiënt

($>10^3 \text{ cm}^{-1}$) en termiese stabiliteit van CuInSe_2 . Die p-n voegvlak word bewerkstellig tussen die p-tipe absorpsielagie en die n/n^+ $\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ -vensterlagie. Ten einde tussenvlaktoestande te beperk, word 'n dun (30-50 nm) CdS-bufferlagie gedeponeer tussen die CuInSe_2 - en ZnO -lagies. Die selstruktuur word voltooi deur die deposisie van Ni/Al-kontakvingers.

Ten spyte van goeie vordering op fundamentele vlak, moet daar nog aandag aan verskeie tegnologiese probleme gegee word



FIGUUR 1: Skematiese voorstelling van 'n tipiese hoë doeltreffende $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -dunlagiesonnel.

* Tans op navorsingsbesoek in bogenoemde Departement vanaf Universiteit Stuttgart

om die grootskaalse benutting van $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -dunlagiesonelle te verseker. Tans is die belangrikste struikelblok die suksesvolle ontwikkeling van groeiprosesse ten einde CuInSe_2 -absorpsielagies met optimale materiaaleienskappe op groot areas ($0,5 \text{ m}^2$) te deponeer. Die mees suksesvolle groeiprosesse wat tans in gebruik is, is die gesamentlike opdamping van alle elemente (Cu, In en Se) asook die selenisering van Cu/In metaalalloeie in seleniumdamp.² 'n Belangrike tegnologiese tekortkoming van beide hierdie vakuumprosesse is dat hoë temperature tussen $600 \text{ }^\circ\text{C}$ en $650 \text{ }^\circ\text{C}$ vereis word om kwaliteit lagies te lewer. In hierdie studie is CuInSe_2 -absorpsielagies met uitstaande strukturele en elektriese eienskappe gekweek deur middel van 'n relatief eenvoudige en reproduceerbare groeiproses. Hierdie tegniek behels die deposisie van verskeie metaalalloeie (InSe/Cu en InSe/Cu/InSe) deur termiese opdamping, gevolg deur selenisering van hierdie alloeie in 'n $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$ -atmosfeer by relatief lae temperature. Die materiaaleienskappe van die verskillende strukture is geëvalueer en gekorreleer teen die werkverrigting van die voltooide selstrukture.

EKSPERIMENTELE PROSEDURE

Die CuInSe_2 -strukture is op goedkoop sodaglassubstrate gekweek. In die geval van toestelvervaardiging, is 'n $1 \mu\text{m}$ molibdeen-agterkontaklagie aangebring deur middel van elektronbundelopdamping. Die eerste stap in die vervaardigingsproses van die absorpsielagie behels die deponering van Cu en In_2Se_3 op die molibdeenbedekte glassubstrate. Hierdie materiale is termies opgedamp vanaf spesiaal ontwerpte grafietverhitters by werksdrukke van $1,33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ terwyl die substraattemperatuur konstant gehou is by $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Dit is belangrik om te noem dat die InSe-lagie ná opdamping 'n amorfie struktuur besit met benaderde komposisie van 51 at.% In en 49 at.% Se. Die diktes van die onderskeie lagies (200 nm Cu en $2 \mu\text{m}$ InSe) is akkuraat beheer met behulp van 'n kwartskristallossillator. Tydens die tweede fase van die proses is die metaalalloeie blootgestel aan 'n mengsel van H_2Se - en Ar-gasse by atmosferiese druk. Die temperatuurprofiel tydens die seleniseringsproses asook reaksietye is geoptimeer ten einde lagies met goeie strukturele eienskappe te verkry. Sonselstrukture is voltooi deur gebruik te maak van 'n standaard CdS/ZnO-vensterlagie-

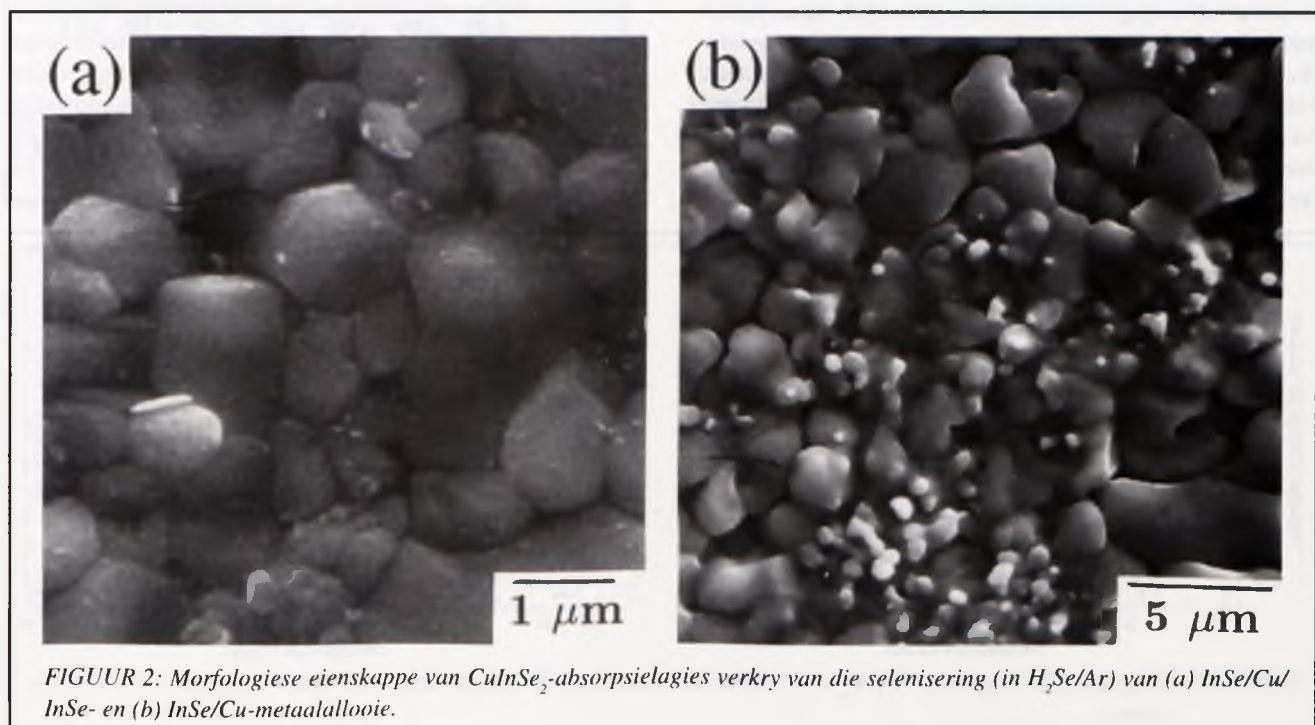
tegnologie.³ Hierdie proses behels kortliks die deposisie van 'n dun (50 nm) CdS-bufferlagie deur middel van 'n chemiese proses. Die ZnO(50 nm)/ZnO:Al(500 nm)-vensterlagie is deur RF-verstuwing aangebring. Ni/Al-metaalvingers is laastens deur middel van elektronbundelopdamping op die ZnO-lagies neergeslaan ten einde ohmiese kontak te bewerkstellig.

RESULTATE

Materiaaleienskappe van CuInSe_2 -absorpsielagies

Die optimering van die strukturele, optiese en elektriese eienskappe van die CuInSe_2 -absorpsielagie is 'n kritieke voorvereiste vir die suksesvolle vervaardiging van hoë effektiewe $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -dunlagiesonelle. In 'n onlangse studie⁴ is aangetoon dat absorpsielagies van relatief goeie kwaliteit gekweek kan word deur die selenisering van Cu/In/Cu-metaalalloeie in 'n $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$ -atmosfeer. Hierdie proses gaan egter gepaard met onbeheerde volume-uitsetting weens vinnige seleniuminkorporasie wat lei tot adhesieprobleme tussen die molibdeen-agterkontak en CuInSe_2 -absorpsielagie. 'n Verdere tekortkoming van hierdie proses is In-verlies en die vorming van tussentoe-standfases (byvoorbeeld Cu_2Se , In_2Se_3 en CuIn) tydens die seleniseringsproses, wat die kwaliteit van die finale lagies kritiek beïnvloed.⁴

In hierdie studie is hoofsaaklik aandag gegee aan die ontwikkeling en optimering van 'n groeitegniek wat bogenoemde probleme effektief kon uitskakel. Ten einde die alloeiproses te optimeer, is verskeie groeiprosesse ondersoek. In die eerste proses is die InSe-lagie direk op die molibdeen gedeponeer gevolg deur die Cu-lagie (InSe/Cu-struktuur). In die volgende proses is hierdie orde omgekeer (Cu/InSe-struktuur). Die adhesie-eienskappe in die laasgenoemde proses is aansienlik verbeter deur 'n dun ($\sim 0,1 \mu\text{m}$) InSe-lagie tussen die Mo- en Cu-lagie te deponeer (InSe/Cu/InSe-struktuur). In 'n standaard seleniseringsproses wat in ons laboratorium ontwikkel is,⁴ is die metaalalloeie stadig (~ 10 minute) verhit tot $200 \text{ }^\circ\text{C}$ en vir ten minste 15 minute by hierdie temperatuur gehou. Daarna is die alloeie by $200 \text{ }^\circ\text{C}$ vir 20 minute geseleniseer (10% H_2Se in Ar), gevolg deur 'n stadige toename (~ 20 minute) in die temperatuur tot by $400 \text{ }^\circ\text{C}$, terwyl dieselfde seleniserings-

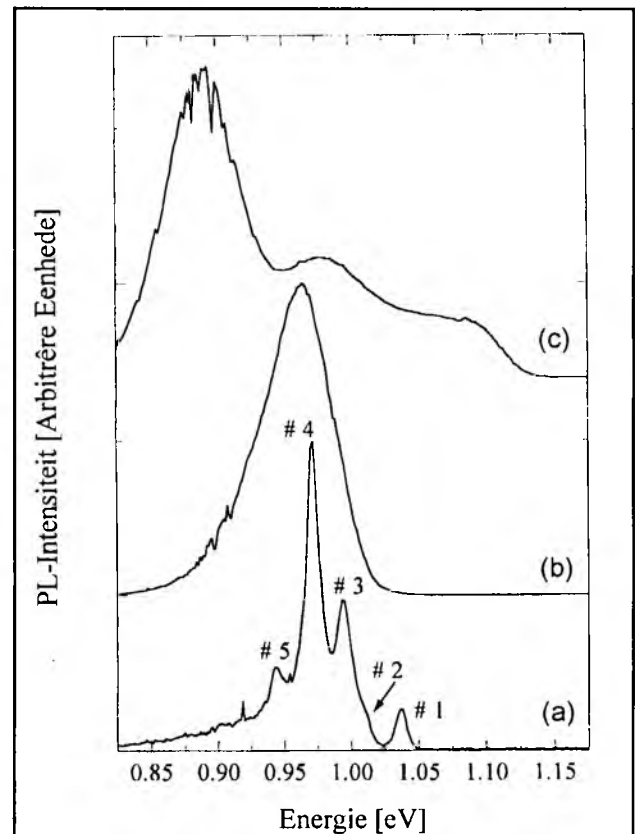


FIGUUR 2: Morfologiese eienskappe van CuInSe_2 -absorpsielagies verkry van die selenisering (in $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$) van (a) InSe/Cu/InSe- en (b) InSe/Cu-metaalalloeie.

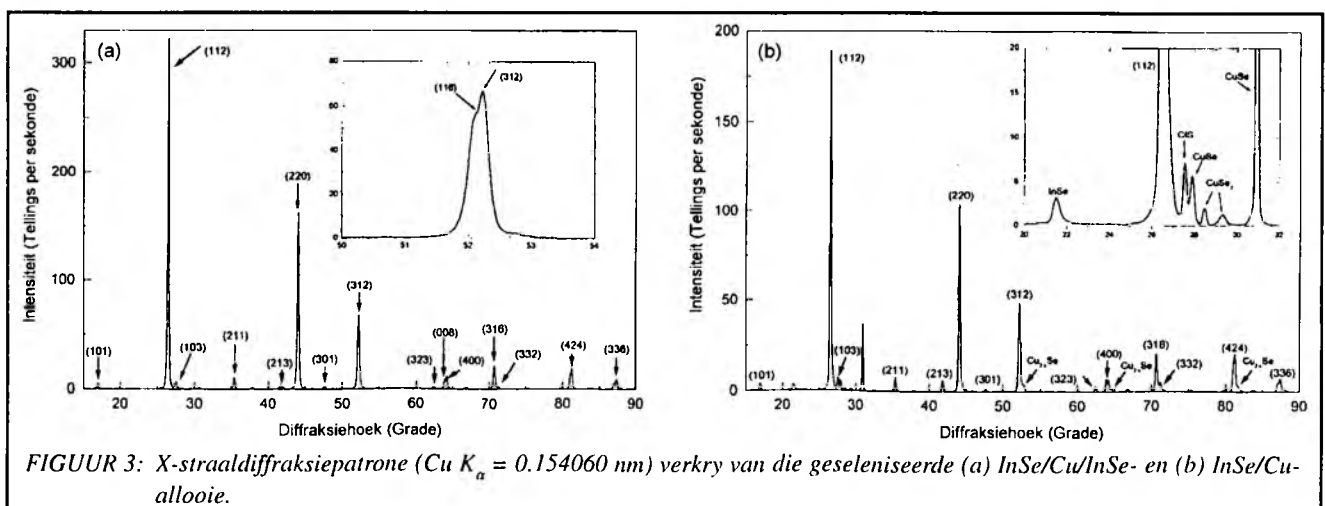
toestande gehandhaaf is. Die allooie is laastens by 400 °C vir 20 minute geseleniseer voordat dit tot by kamertemperatuur afgekoel is. Aftaselektronmikroskopie(SEM)-studies (fig. 2(a) en (b)) het aangetoon dat die morfologiese eienskappe van die CuInSe₂-absorpsielagies kritiek beïnvloed word deur die wyse waarop die metaalallooie voorberei is. Selenisering van InSe/Cu/InSe-allooie het in die algemeen relatief uniforme en digte lagies met hoë kristallyne kwaliteit opgelewer (fig. 2(a)). Verskeie korrels groter as 2 μm met 'n gemiddelde korrelgrootte van 1 μm, is in hierdie spesifieke lagies waargeneem. 'n Dramatiese verandering in die morfologiese eienskappe is waargeneem in die geval van geseleniseerde InSe/Cu-allooie. Hierdie proses (fig. 2(b)) het polikristallyne lagies met groot (2-5 μm), onreëlmatige gevormde korrels opgelewer. 'n Verdere belangrike eienskap van hierdie lagies is die superponering van kleiner (ongeveer 0,2 μm) korrels op die groter gevormde matriks. Hierdie morfologiese eienskappe is waargeneem ongeag die algemene komposisie van die lagies. Akkurate energiedispersie-spektrometrie (EDS)-metings het verder aangetoon dat die klein korrels, sigbaar in figuur 2(b), feitlik geen indium besit nie. Hierdie verskynsel impliseer dus die formasie van binêre Cu_xSe sekondêre fases in hierdie spesifieke lagies. Die uitstaande strukturele eienskappe van die geseleniseerde InSe/Cu/InSe-strukture is bevestig deur X-straaldiffraksiestudies (fig. 3(a)). Slegs die verwagte refleksies vanaf die CuInSe₂-struktuur met (112) voorkeuroriëntasie is sigbaar.⁴ Die hoë kristallyne kwaliteit van hierdie spesifieke lagies is gedemonstreer deur die nou volwydte by halfmaksimum (vwhm) van die X-straalpieke en tetragonale splitsing (sien invoegsel in fig. 3(a)) van die 116/312 pieke.⁵ Daarenteen het X-straaldiffraksie-analises aangetoon (fig. 3(b)) dat geseleniseerde InSe/Cu-strukture verskeie sekondêre fases (CuSe, CuSe₂ en Cu_{2-x}Se) besit wat in goeie ooreenstemming met die morfologiese eienskappe van hierdie lagies is.

Die strukturele, optiese en elektriese eienskappe van die absorpsielagies is kritiek beïnvloed deur die stoïgiometriese verhouding van die CuInSe₂-lagies. In 'n vorige studie⁶ het ons met behulp van transmissie-elektronmikroskopie (TEM) aangetoon dat Cu-ryk (Cu/In atoomverhouding >1) lagies gekenmerk word deur groot (1-3 μm) korrels met relatief lae defekdigtheid. In teenstelling met Cu-ryk lagies besit In-ryk (Cu/In atoomverhouding = 0,5-0,8) lagies klein (0,5-1 μm) korrels met 'n hoë digtheid van kristaldefekte. Kapasitansie-spanning-(C-V-) en Hall-metings het aangetoon dat die draerkonsentrasie van die p-tipe CuInSe₂-absorpsielagies varieer tussen 10¹⁴ cm⁻³ en 10¹⁹ cm⁻³ vir In-ryk (Cu/In- atoomverhouding ~ 0,5) en Cu-ryk (Cu/In- atoomverhouding ~ 1,1) lagies onderskeidelik. In die geval van naby-stoïgiometriese (Cu/In- atoomverhouding =

0,85 - 0,9) lagies wat in die algemeen gebruik word vir die vervaardiging van hoogs doeltreffende sonelle is die tipiese draerkonsentrasie 2-3 x 10¹⁶ cm⁻³. Die variasie in strukturele eienskappe (as funksie van komposisie) word duidelik weerspieël in laetemperatuur-fotoluminisensie(PL)-studies. Figuur 4 toon die PL-spektra afkomstig vanaf 'n tipiese Cu-ryk, naby-stoïgiometriese en In-ryk lagies. Hierdie spektra toon duidelike verskille ten opsigte van piekintensiteite, volwydte by halfmaksimum waardes en energieposisies. In die geval van Cu-ryk lagies (fig. 4(a)) word skerp, fyn gedefinieerde oorgange (vwhm-waardes ~10 meV) waargeneem in vergelyking met breë (vwhm-waardes ~ 80 meV) emissiepeke in die geval van lagies met oormaat indium. Die toename in die volwydte by halfmaksimum waardes van die PL-pieke in die geval van In-ryk lagies is in goeie ooreenstemming met die strukturele eienskappe van die lagies (teenwoordigheid van kleiner korrels met hoër defekdigtheid). Dit is egter belangrik om daarop te let dat



FIGUUR 4: PL-spektra afkomstig van tipiese (a) Cu-ryk, (b) naby-stoïgiometriese en (c) In-ryk CuInSe₂-absorpsielagies.



FIGUUR 3: X-straaldiffraksiepatrone (Cu K_α = 0.154060 nm) verkry van die geseleniseerde (a) InSe/Cu/InSe- en (b) InSe/Cu-allooie.

die intensiteit van emissielyste afkomstig van In-ryk lagies heelwat hoër is as in die geval van Cu-ryk lagies. Hierdie verskynsel kan verklaar word deur die teenwoordigheid van sterker nie-stralingsherkombinasieprosesse in Cu-ryk lagies. Hierdie aanname word versterk deur die feit dat Cu-ryk lagies gekenmerk word deur hoë draerkonsentrasies (10^{19} - 10^{20} cm⁻³) en gevolglik kan Auger-herkombinasieprosesse in hierdie materiale domineer. In die algemeen word Cu-ryk materiale gekarakteriseer deur vier relatief skerp emissielyste (1,039 eV / 0,993 eV / 0,971 eV / 0,942 eV) en 'n skouer by 1,008 eV (aangetoon deur #2 in fig. 4) wat in goeie ooreenstemming met die gerapporteerde waardes vir enkelkristallyne MBE-gekweekte CuInSe₂ is.⁷ In die geval van naby-stoigiometriesse materiale (fig. 4(b)) word slegs een breë emissielyste waargeneem by 0,964 eV. Hierdie oorgang skuif na hoër energieë (0,957 eV - 0,964 eV) met toenemende laserintensiteit vanaf 0,4 tot 40 mW (nie getoon). Hierdie gedrag is tipies vir donor-akseptorpaar-oorgange met V_{sc} en V_{cu} (Se-en Cu-leemtes) as die mees waarskynlike donor- en akseptorvlakke in hierdie materiaal. Die PL-respons vanaf In-ryk (Cu/In-atoomverhouding ~ 0,5) lagies word gedomineer deur drie relatief breë emissielyste by 1,10 eV, 0,975 eV en 0,89 eV. Die hoë-energie-oorgang (by 1,10 eV) dui op 'n verskuiwing in die bandgaping van CuInSe₂ na hoër energieë (fig.4(c)) met toenemende indium-konsentrasie. Hierdie resultaat is bevestig met standaard transmissie- en refleksie-spektrofotometriemetinge. Intensiteitsafhanklike PL-metinge het weereens aangetoon dat al drie hierdie emissielyste toegeskryf kan word aan donor-akseptorpaar-oorgange. Die spektra wat waargeneem is, is verklaar aan die hand van die komposisie van die lagies en formasie-energieë van die defekte.⁸ Teen hierdie agtergrond word In_{cu} (In in Cu-roosterposisie), V_{cu} (Cu-leemte), Se_{cu} (Se in Cu-roosterposisie) en In_i (In tussenuitruimtelike atoom) beskou as die mees waarskynlike intrinsieke defekte in In-ryk lagies.

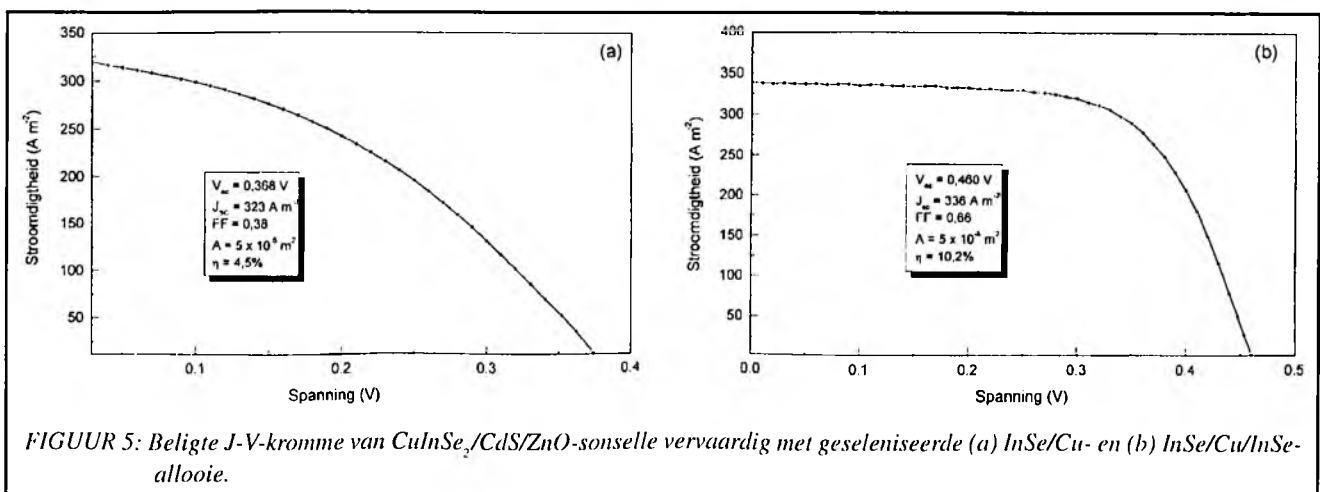
CuInSe₂/CdS/ZnO-toesteleienskappe

Eksperimentele sonselle met totale areas van 5×10^{-5} m² is vervaardig en geëvalueer onder gesimuleerde AM 1.5 beligting (1000 W m^{-2}) by 25 °C. Die toesteleienskappe van die sonselle is vergelyk met die materiaaleienskappe van die onderskeie absorpsielagies (dit is geseleniseerde InSe/Cu- en InSe/Cu/InSe-metaalalloeie). Figuur 5(a) toon 'n tipiese stroomdigtheid-spanning(J-V)-kromme van 'n sonsel vervaardig met 'n geseleniseerde InSe/Cu-alloeie. Ten spyte van die teenwoordigheid van groot korrelgroottes in die absorpsielagies (getoon in fig. 2(b)) is die doeltreffendheid (η) van hierdie spesifieke sonselle beperk tot slegs 4,5% met relatiewe klein oopbaan-

spannings (V_{oc}) rondom 0,360 V en vultfaktore (FF) van ongeveer 40%. Redelik hoë kortsluitstroomdigthede (J_{sc}) tussen 300 en 350 A m⁻² is verkry van selle met optimum komposisie. Die relatief lae doeltreffendheid van hierdie selle is in ooreenstemming met die waargenome strukturele eienskappe (fig. 2(b) en 3(b)) van die geseleniseerde InSe/Cu-strukture (segregasie van Cu-ryk sekondêre fases op oppervlakke van absorpsielagies). Die J-V-karakteristieke van 'n sonsel vervaardig met 'n geseleniseerde InSe/Cu/InSe-alloeie word in figuur 5(b) getoon. Die struktuur van hierdie spesifieke absorpsielagie met komposisie 22,3 at.% Cu, 27,3 at.% In en 50,4 at.% Se word in figuur 2(a) getoon. Die tipiese parameters van hierdie sonselle is: $V_{oc} = 0,460$ - $0,490$ V, $J_{sc} = 330$ - 350 A m⁻² en FF = 64-66%. Die doeltreffendheid ($\eta > 10\%$) van hierdie toestelle word hoofsaaklik beperk deur die relatief lae vultfaktore. Die vultfaktorverliese word toegeskryf aan relatief groot serieweerstande teenwoordig in die selle. In 'n onlangse studie⁹ het ons deur middel van Auger-elektron-spektroskopie(AES)-studies aangetoon dat die molibdeen-agterkontak tydens die seleniseringsproses deur Se gepenetreer word. Die relatief lae vultfaktore (met geassosieerde groot serieweerstande) van hierdie selle kan dus verklaar word deur die formasie van MoSe_x met 'n hoë kontakweerstand. Dit is egter belangrik om te meld dat die oopbaanspannings- (ongeveer 0,5 V) en kortsluitstroomdigthede (ongeveer 350 A m⁻²) wat van hierdie spesifieke selle verkry is, in goeie ooreenstemming is met die beste resultate wat tot dusver gerapporteer is. Die vervaardiging van die CuInSe₂-absorpsielagies by die lae prosesseringstemperature (400 °C in plaas van 600 °C wat algemeen gerapporteer word) is 'n verdere belangrike tegnologiese voordeel van hierdie groeitegniek.

SUMMARY

The ternary chalcopyrite semiconductor CuInSe₂ is a promising material for the fabrication of thin film solar cells due to its high absorption coefficient ($\alpha > 10^5$ cm⁻¹), suitable bandgap ($E_g = 1.04$ eV) and good stability. However, the device properties of CuInSe₂-based solar cells are critically influenced by their stoichiometric compositions, defect chemistry and structure which in turn are strongly related to the film growth conditions. Co-evaporation of Cu, In and Se on heated substrates was the first single-stage technique that yielded films of good quality and high efficiency ($\eta > 14\%$) solar cell devices. In spite of this progress, poor material utilization and the difficulty of obtaining uniform Cu and In fluxes over large area substrates are some of the concerns associated with scaling this method to a high



volume production level. In general, two-stage processing of CuInSe_2 is a relatively easy scalable technique which can produce uniform coatings of thin films on large area substrates.

In this study, device quality CuInSe_2 absorber films were produced by a relatively simple, tolerant and reproducible two-stage process. This process involved the preparation of various precursor layers (i.e. InSe/Cu and InSe/Cu/InSe) by thermal evaporation and the subsequent selenization of these precursors in a H_2Se atmosphere to form the compound films. The selenization of InSe/Cu/InSe alloys under optimized conditions produced relatively uniform, well adhering films which exhibited large crystallites of high crystalline quality. In contrast, selenized InSe/Cu alloys were characterized by poor structural properties (i.e. droplet formation and presence of secondary phases). PL studies indicated sharp transitions (fwhm about 10 meV) for Cu-rich thin films compared to rather broad emission lines (fwhm about 80 meV) for In-rich materials. Considering the composition of the samples and formation energy of the defect levels led to the interpretation that In_{Cu} , V_{Se} , Se_{Cu} and In_{I} are the dominant defect levels in In-rich materials. Near-stoichiometric samples were characterized by the presence of only one emission line at 0,964 eV which is associated with a donor (V_{Se})-acceptor (V_{Cu})- pair transition. The PL spectra of Cu-rich films were dominated by four sharp transitions and a weak shoulder which is in good agreement with the reported values for single-crystalline MBE-grown CuInSe_2 . Electrical measurements (C-V and Hall measurements) indicated carrier densities between 10^{14} cm^{-3} and 10^{19} cm^{-3} for In-rich and Cu-rich films, respectively. In the case of near stoichiometric (Cu/In atomic ratio $\sim 0,9$) materials which were used to fabricate high efficiency devices, the carrier densities were typically $2\text{-}3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Preliminary studies indicated that solar cell devices with efficiencies above 10% can be fabricated by this growth technique. This simple and tolerant deposition method is also applicable to large area thin area module fabrication. The use of low processing temperatures around 400 °C (compared to 600 °C required by most other reported techniques) is another impor-

tant technological advantage of this two-stage process. Further optimization of experimental conditions is expected to yield solar cells with device properties in line with the best results reported thus far for CuInSe_2 -based solar cell devices.

BEDANKINGS

Dank is verskuldig aan verskeie medewerkers by die Universiteit Stuttgart en mnr. J.H. Schön (Universiteit Konstanz) met wie nou saamgewerk is tydens hierdie studies. Die metaalalloeie is by die Universiteit Stuttgart gekweek en die voltooide selle is by bogenoemde universiteite geëvalueer. Die volgehoue samewerking met hierdie groepe word waardeur. Die finansiële steun van die SNO word ook met dank erken.

LITERATUURVERWYSINGS

1. Eberspacher, C., Ichikawa, Y., Suntola, T. (1994). *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 962.
2. Schock, H.W. (1994). Solar cells based on CuInSe_2 and related compounds, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 34, 19-26.
3. Hedström, J., Olsen, H., Bodegard, M., Kylner, A., Hariskos, D., Ruckh, M., Schock, H.W. (1993). *Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 364.
4. Alberts, V., Swanepoel, R. (1996). Structural analysis of CuInSe_2 thin films prepared by selenization of Cu-In alloys, *J. Mater. Sci. : Mater. Elect.*, 7, 91-99.
5. Walter, T., Schock, H.W. (1993). Crystal growth and diffusion in Cu(In,Ga)Se_2 chalcopyrite thin films, *Thin Solid Films*, 224, 74-81.
6. Witcomb, M.J., Alberts, V., Swanepoel, R. (1995). *Proc. EMSSA*, 25, 17.
7. Niki, S., Makita, Y., Yamada, A., Obara, A., Misawa, S., Igarashi, O., Aoki, K., Kutsudawa, N. (1994). Sharp optical emission from CuInSe_2 thin films grown by molecular beam epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, L500.
8. Wasim, S.M. (1986). Transport properties of CuInSe_2 , *Solar Cells*, 16, 289.
9. Alberts, V., Swanepoel, R. (1995). *Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1933*.