

Kapitel 4

(Zn,Mg)O in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen

Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen bestehen aus unterschiedlichen Schichten verschiedener Halbleitermaterialien. Zur Gruppe der Chalkopyrite gehört auch das in dieser Arbeit verwendete $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Absorbermaterial (CIGSSe). Die herkömmliche Struktur der Solarzellen basierend auf diesem Absorbermaterial beinhaltet eine nass-chemisch abgeschiedene CdS-Pufferschicht. Dies hat ökologische und ökonomische Nachteile. Eine Substitution dieser Schicht ist ein Ziel der aktuellen Forschung, die auf die physikalische Funktionsweise solcher Heterostrukturen gerichtet ist.

Eine Möglichkeit eines alternativen Schichtmaterials ist die Legierung aus Zinkoxid und Magnesiumoxid, die hier erstmals ohne eine CdS-Pufferschicht in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen eingesetzt wird. Das Verhalten dieser (Zn,Mg)O-Legierung in der Heterostruktur wird ausführlich untersucht.

4.1 Aufbau der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle

Anders als bei herkömmlichen Si-Solarzellen, in denen sich ein p/n-Homoübergang ausbildet [178], formiert sich bei den auf Chalkopyriten basierenden Solarzellen zwischen n-leitender Fenster- und p-leitender Absorberschicht ein p/n-Heteroübergang.

Zur Veranschaulichung des Aufbaus einer solchen Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle ist in Abbildung 4.1 die Schichtreihenfolge der herkömmlichen Heterosolarzelle dargestellt. Als Träger wird ein Glassubstrat mit einer ca. 500 nm dicken Molybdän-Schicht als metallischem Rückkontakt verwendet. Im Folgenden sollen die einzelnen Schichten, deren Funktionsweise und Herstellungsprozess kurz erläutert werden.

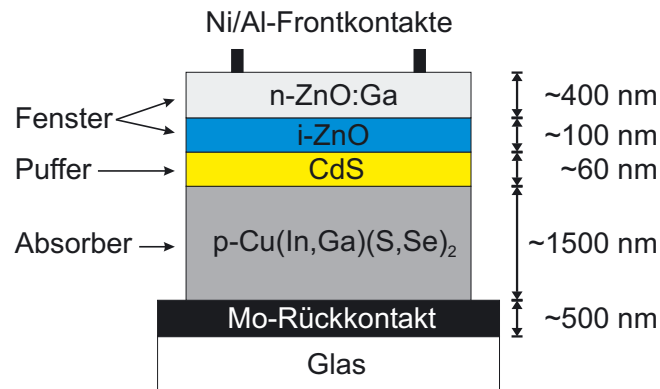


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau einer herkömmlichen Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle mit *p*-dotiertem Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -Absorber, CdS-Pufferschicht und der Doppelfensterschicht aus undotiertem *i*-ZnO und *n*-dotiertem ZnO:Ga.

Absorber: Auf den Molybdän-Rückkontakt wird der *p*-leitende Halbleiter des Chalkopyrit-Systems Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe) aufgebracht. Als direkter Halbleiter zeichnet sich diese Verbindung durch ein hohes Absorptionsvermögen für Licht mit einer Energie oberhalb der Bandlücke aus [154]. Die optische Bandlücke dieses Material-Systems kann über das In/Ga- und S/Se-Verhältnis von $E_g \approx 1$ eV (CuInSe_2) bis $E_g \approx 2.5$ eV (CuGaS_2) variiert werden [137, 148]. Typische Schichtdicken dieses so genannten Absorbers liegen im Bereich von $1.5 \mu\text{m}$. Details über einige industriell verwendeten Herstellungsprozesse sind zu finden in [89, 127, 131, 132].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein CIGSSe-Absorber aus einer industriellen Pilot-Linie (Shell Solar GmbH, www.shell.com) verwendet. Dieser Absorber wird in einem RTP-Prozess (**R**apid **T**hermal **P**rocess) aus einer gesputterten metallischen Legierung und einer Selen-Deckschicht in einer Schwefel-Atmosphäre hergestellt. Der Anteil der einzelnen Elemente im Absorber ist nicht homogen über die Schichtdicke verteilt. In der Nähe des Rückkontaktes ist die Struktur des Absorbers eher feinkörnig und reich an Schwefel bzw. Gallium. Zur Oberfläche hin nimmt die Korngröße zu und der Gallium-Gehalt der Schicht ab. Die Schwefelkonzentration erreicht ein Minimum in der Mitte des Absorbers. Das Material hat im Mittel eine optische Bandlücke von $E_g \approx 1.1$ eV. Nähere Details über den Herstellungsprozess und die charakteristischen Eigenschaften sind bei Bär [9], Probst *et al.* [132] und Palm *et al.* [127] zu finden.

Puffer: Zur Optimierung der Solarzellen hinsichtlich Wirkungsgrad, Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität wird eine CdS-Pufferschicht auf den Absorber aufgebracht. Sie wird typischerweise in einem nass-chemischen Prozess mit einer Schichtdicke von ~ 60 nm abgeschieden (**C**hemical **B**ath **D**eposition, CBD). Sie hat nominelle *n*-leitende Eigenschaften und eine Bandlücke von $E_g(\text{CdS}) = 2.48$ eV [95]. Nähere Angaben zu dem verwendeten Prozess finden sich bei Schuler [152].

Die Funktion der CdS-Pufferschicht wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Neben einer Passivierung von Eigendefekten der Absorberoberfläche [116] und einer Wiederherstellung positiv geladener Donatoren an der Absorberoberfläche [137] wird eine bessere Gitteranpassung von CdS zum Chalkopyrit-Absorber im Vergleich zum ZnO angenommen [115]. Desweiteren hat die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_C an der Heterogrenzfläche einen wesentlichen Einfluss auf die Solarzellenparameter (vgl. Abschnitt 2.2.2). Durch den Einbau der CdS-Pufferschicht kann dieser Bandversatz verringert werden [59, 150]. Weiterhin wird die Bildung einer Inversionsschicht an der Heterogrenzfläche durch den CdS-Abscheideprozess diskutiert [134, 142].

Neben CdS werden außerdem diverse alternative Puffermaterialien untersucht. Vergleichbare Ergebnisse liefern beispielsweise die in einem CBD-Prozess abgeschiedenen ZnSe und ZnS-Pufferschichten [29, 160]. Ebenfalls vergleichbare Solarzellenparameter liefern In_2S_3 -, Zn(O,S)- oder Al_2O_3 -Pufferschichten, die in einem trockenen ALD-Prozess (Atomic Layer Deposition) auf den Absorber aufgebracht werden [19, 179, 180, 52]. Der wesentliche Nachteil des ALD-Prozesses ist die hohe Abscheidezeit ($\approx 0.3 \text{ \AA/s}$) im Vergleich zum CBD-Abscheideprozess ($\approx 1.5 \text{ \AA/s}$).

Fenster: Zur Ausbildung der n^+ /p-Heterostruktur folgt nach der Pufferschicht eine $\approx 100 \text{ nm}$ dicke ZnO-Schicht ohne gezielte Fremddotierung (i-ZnO) und eine $\approx 400 \text{ nm}$ dicke hoch n^+ -dotierte ZnO-Schicht (ZnO:Ga). Die nicht gezielt dotierte i-ZnO-Schicht wird zwar als i-ZnO, also als intrinsisch bezeichnet, weist aber bereits durch Eigendefekte in der Regel eine hohe Ladungsträgerdichte auf. Diese transparenten und leitfähigen Materialien werden allgemein als TCO (Transparent Conductive Oxide) bezeichnet [54]. Die in dieser Arbeit verwendeten TCO-Fensterschichten werden in einem rf-Sputterprozess (radio frequency) von jeweils einem undotiertem und einem Ga-dotiertem ZnO-Target aufgesputtert [30, 54, 71, 74].

Einige Funktionen der i-ZnO-Schicht sind noch nicht abschließend geklärt. Klein *et al.* [82] und Rau *et al.* [136] haben berichtet, dass durch die i-ZnO-Schicht die Defektbildung aufgrund der Ausbildung der Heterogrenzfläche an der Absorberoberfläche reduziert wird. Bis jetzt konnte jedoch eine gesteigerte Defektbildung an der Absorberoberfläche ohne i-ZnO nicht nachgewiesen werden. Ein weiteres Modell zur Erklärung der Funktionsweise von i-ZnO wurde ebenfalls von Rau *et al.* [136] vorgestellt. Demnach gleicht die i-ZnO-Schicht elektrische Inhomogenitäten des Absorbers durch ein erhöhten lateralen Serienwiderstand aus. Bereiche mit erhöhter Rekombination, also höherer Defektdichte, werden daran gehindert, die Leerlaufspannung zu dominieren. In einigen Veröffentlichungen [28, 143, 162] wurde bereits gezeigt, dass an der Chalkopyrit-Absorberoberfläche Potentialvariationen im Bereich von $\approx 200 \text{ mV}$ auftreten können.

Anders als bei der i-ZnO-Schicht sind bei der n⁺-dotierten ZnO:Ga-Schicht die Funktion und damit die Anforderungen genau definiert. Es geht im wesentlichen darum, einen Kompromiss zwischen hoher Transparenz und höchster Leitfähigkeit zu finden. In den in dieser Arbeit verwendeten Solarzellen wurde Gallium dotiertes ZnO verwendet. Die sehr viel höhere Dotierung der ZnO:Ga-Schicht ($n \approx 1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [71]) bewirkt im Vergleich zur Dotierung des Absorbers ($p \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [9, 29]) ein asymmetrisches Dotierungsprofil in der Solarzelle und damit, unter Vernachlässigung von Grenzflächenladungen, eine fast vollständige Verlagerung der Raumladungszone in den Absorber (vgl. Abschnitt 2.2.2).

4.2 (Zn,Mg)O als Substitut für CdS / i-ZnO

In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit untersucht, sowohl die nass-chemisch abgeschiedene CdS-Pufferschicht wie auch die i-ZnO-Schicht durch einen trockenen Prozess, das Sputtern von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, zu ersetzen. Dies hat den Vorteil, dass einerseits zur Herstellung von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen ein Prozessschritt weniger nötig ist und andererseits ein vollständig trockener Prozess, der besser in eine Produktionslinie integrierbar ist, verwendet werden kann.

Durch den Einbau von MgO in ZnO kann die Bandlücke der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Legierung nahezu linear mit dem Magnesium-Gehalt x von $E_g = 3.24 \text{ eV}$ ($x = 0\%$, ZnO) bis $E_g = 7.0 \text{ eV}$ ($x = 100\%$, MgO) aufgeweitet werden [72, 108, 109, 128]. Minemoto *et al.* [105, 106, 107, 118, 117] konnten für Cu(In,Ga)Se₂ basierte Solarzellen zeigen, dass die Verwendung von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ mit einem Magnesium-Gehalt von $x = 17\%$ eine Verbesserung der Solarzellenparameter (V_{OC} und FF) gegenüber der Standard-Struktur mit i-ZnO bewirkt. Bei diesen Experimenten wurde jedoch weiterhin eine CdS-Pufferschicht bzw. eine Cd-Vorbehandlung des Absorbers verwendet.

Eine weitere Möglichkeit, die CdS / i-ZnO-Schichten zu ersetzen, bietet das ILGAR-Verfahren [113]. Dort wird eine dünne ZnO-Schicht als Substitution der CdS / i-ZnO-Schichten in einem nass-chemischen Prozess aufgebracht. Dieser Prozess bewirkt bessere Solarzellenparameter als das direkt auf den Absorber gesputterte i-ZnO [10, 113].

Es gibt jedoch wenige Ansätze für komplett trocken hergestellte und pufferfreie Solarzellen. Beispielsweise kann mittels ALD¹, direkt auf den Absorber undotiertes i-ZnO aufgebracht werden [130]. Die im Vergleich zum Sputtern von i-ZnO verbesserten Solarzellenparameter werden durch eine Optimierung der Leitungsbanddiskontinuität ΔE_C (vgl. Abschnitt 2.2.2) aufgrund der verbesserten Schichtqualität erklärt.

¹Pro Zyklus wird in diesem ALD-Prozess etwa 1 Monolage ZnO abgeschieden, so dass Wachstumsraten im Bereich von $\approx 0.3 \text{ \AA/s}$ üblich sind [165].

4.2.1 Präparation und Eigenschaften von (Zn,Mg)O

Der Standard-Sputterprozess zur Präparation von i-ZnO- und ZnO:Ga-Schichten kann auch auf die Herstellung von $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Schichten übertragen werden. Anders als bei den Arbeiten von Minemoto *et al.* [108] wurde in dieser Arbeit nicht von zwei separaten ZnO- und MgO-Kathoden gesputtert, sondern eine Mischkathode aus ZnO und MgO verwendet. Zur Verfügung stand je eine Mischkathode mit einem Magnesium-Gehalt von $x = 15\%$ und $x = 30\%$ (Herstellerangaben).

Zum Sputtern der TCO-Schichten wurde ein leistungsgeregelter rf-Sputterprozess mit 99.5% reinem Argon verwendet. Der Abstand zwischen Sputterkathode und Probenoberfläche betrug ≈ 45 mm. Nähere Einzelheiten zum Sputterprozess im Allgemeinen sind zu finden bei Ellmer *et al.* [30].

Tabelle 4.1: Standard-Sputterparameter für die i-ZnO-, $Zn_{1-x}Mg_xO$ - und n^+ -dotierten ZnO:Ga-Schichten.

	i-ZnO	$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$	$Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$	ZnO:Ga
Druck, Arbeitsgas (μbar)	8	8	5	5
Sputterleistung (W)	175	175	175	200
Sputterzeit (s)	140	140	560	480
Schichtdicke (nm)	100	80	130	370
Target-Dotierung (Gew.-%)	0	0	0	Ga_2O_3 : 5.7

In Tabelle 4.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Standard-Sputterparameter zusammengestellt. Die angegebenen Werte wurden bezüglich der resultierenden Solarzellenparameter optimiert.

Zur Charakterisierung von Struktur und Zusammensetzung der $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Schichten wurden Energiedispersive-Röntgenanalyse- (EDX), Röntgen-Diffraktometrie- (XRD), optische Transmissions- und Absorptions- sowie Leitfähigkeits-Messungen durchgeführt. Dazu wurden die Schichten mit den Standard-Sputterparametern (vgl. Tabelle 4.1) auf Glas- bzw. Quarzglas-Substraten abgeschieden.

Die XRD-Analyse von i-ZnO, $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ und $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$ hat ergeben, dass die verwendeten Schichten eine einphasig hexagonale Struktur mit einer (002) Vorzugsrichtung aufweisen. Die Untersuchungen konnten die Ergebnisse von Minemoto *et al.* [108], Ohtomo *et al.* [122] sowie Sharma *et al.* [153] bestätigen. Details zu den hier durchgeführten Messungen sind zu finden bei Glatzel *et al.* [43, 46].

Die EDX-Messungen ergaben einen Magnesium-Anteil von 14% und 35% in den untersuchten $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ - und $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$ -Schichten. Die Werte stimmen mit den no-

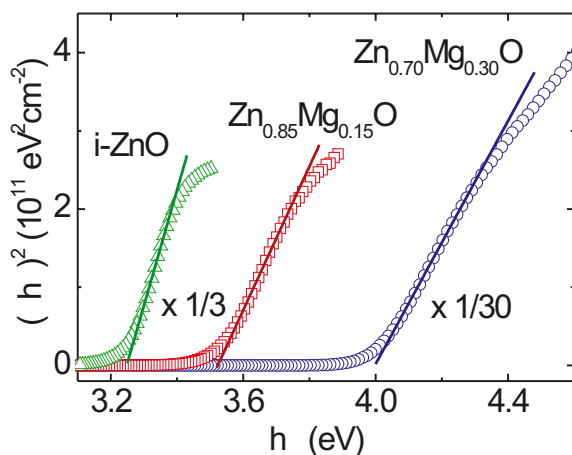


Abbildung 4.2: Optische Transmissions- und Absorptions-Messungen der $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$ -, der $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$ - und der $i\text{-ZnO}$ -Schicht. Aus der Auftragung von $(\alpha h\nu)^2$ als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ kann die optische Bandlücke bestimmt werden.

minellen Magnesium-Konzentrationen der zur Abscheidung verwendeten Sputter-Kathoden überein ($x = 15\%$ und $x = 30\%$). Im Weiteren werden zur Unterscheidung der beiden Legierungen weiterhin die nominellen Magnesium-Konzentrationen der verwendeten Kathoden verwendet.

Optische Transmissions-Messungen [122, 153, 169] und Photolumineszenz-Messungen [122, 123] von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ Schichten haben gezeigt, dass sich die Bandlücke E_g mit ansteigender Magnesium-Konzentration zu größeren Werten verschiebt. Dieses Verhalten konnte mit den in dieser Arbeit hergestellten Schichten bestätigt werden. Abbildung 4.2 zeigt die Variation von $(\alpha h\nu)^2$ der $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$ und $i\text{-ZnO}$ -Schicht als Funktion der Photonenenergie $h\nu$. α entspricht dem Absorptionskoeffizienten der untersuchten Materialien. Aus der linearen Extrapolation der Absorptionskante und dem Schnittpunkt mit der Abszisse lässt sich die optische Bandlücke von $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$ ($E_g = (4.00 \pm 0.2)$ eV), von $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$ ($E_g = (3.52 \pm 0.05)$ eV) und von $i\text{-ZnO}$ ($E_g = (3.25 \pm 0.05)$ eV) bestimmen. Der relativ große Fehler der Schicht mit 30% Magnesium-Gehalt resultiert aus mehreren Messungen, in denen die optische Bandlücke des Materials von 3.8 eV bis 4.2 eV variiert. Es hat sich gezeigt, dass die Eigenschaften dieser Schicht stark von den Sputterbedingungen, d.h. von der Kondition des Sputterkathode, dem Sputterdruck und der Sputterleistung abhängen.

Die optische Bandlücke der dotierten $\text{ZnO}:\text{Ga}$ Schicht ($E_g = (3.55 \pm 0.05)$ eV) wurde ebenfalls bestimmt und ist aufgrund der Entartung des Materials durch die so genannte Burstein-Moss-Verschiebung größer als die des reinen $i\text{-ZnO}$.

Ein weiterer wichtiger Parameter für den Einsatz der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Legierung in

Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen ist die elektrische Leitfähigkeit. In i-ZnO wird die Leitfähigkeit durch stöchiometrische Abweichungen verursacht. Die freien n-Typ-Ladungsträger resultieren einerseits aus flachen donatorartigen Zuständen und andererseits aus Sauerstoff-Fehlstellen und Zink auf Zwischengitterplätzen [54]. Auch akzeptorartige Zustände können durch Zink-Fehlstellen und zusätzlichen Sauerstoff entstehen [49]. Unabhängig von der Herstellungsmethode sind die elektrischen Eigenschaften der i-ZnO-Schichten über einen längeren Zeitraum hinweg instabil. Dieser Effekt resultiert aus einer Reduzierung der Oberflächen-Leitfähigkeit durch Desorption und Chemisorption von Sauerstoff [49]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Leitfähigkeit von $\text{Zn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Sie lag bei Raumtemperatur bei $4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und damit geringfügig unter der des reinen i-ZnO ($20 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

4.3 Verhalten von (Zn,Mg)O in der Heterostruktur

Im Folgenden werden die makroskopisch und photovoltaisch relevanten Eigenschaften von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen mit $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ / ZnO:Ga-Fensterschicht vorgestellt. Durch die Verwendung einer $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Legierung können wesentlich effizientere pufferfreie Solarzellen als mit reinem i-ZnO hergestellt werden. Im Vergleich zur Referenz-Solarzelle mit CdS-Pufferschicht zeigen die pufferfreien Solarzellen mit $\text{Zn}_{0,70}\text{Mg}_{0,30}\text{O}$ in etwa gleichwertige Parameter.

4.3.1 Solarzellenparameter

Zum Vergleich der Solarzellenparameter der neuen Cd-freien, also komplett trocken prozessierten CIGSSe-Solarzellen mit denen der herkömmlichen Referenz-Solarzelle mit CdS-Pufferschicht werden Strom-Spannungs-Kennlinien sowie Quanteneffizienz-Messungen analysiert (vgl. Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2). Dazu werden vier verschiedene Schichtstrukturen, definiert in Tabelle 4.2, hergestellt und untersucht.

Tabelle 4.2: Bezeichnung der Proben und Aufbau der Heterostruktur für die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen.

Bezeichnung	Aufbau der Heterostruktur
Mg 30%	CIGSSe / $\text{Zn}_{0,70}\text{Mg}_{0,30}\text{O}$ / ZnO:Ga
Mg 15%	CIGSSe / $\text{Zn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}$ / ZnO:Ga
i-ZnO	CIGSSe / i-ZnO / ZnO:Ga
CdS	CIGSSe / CdS / i-ZnO / ZnO:Ga

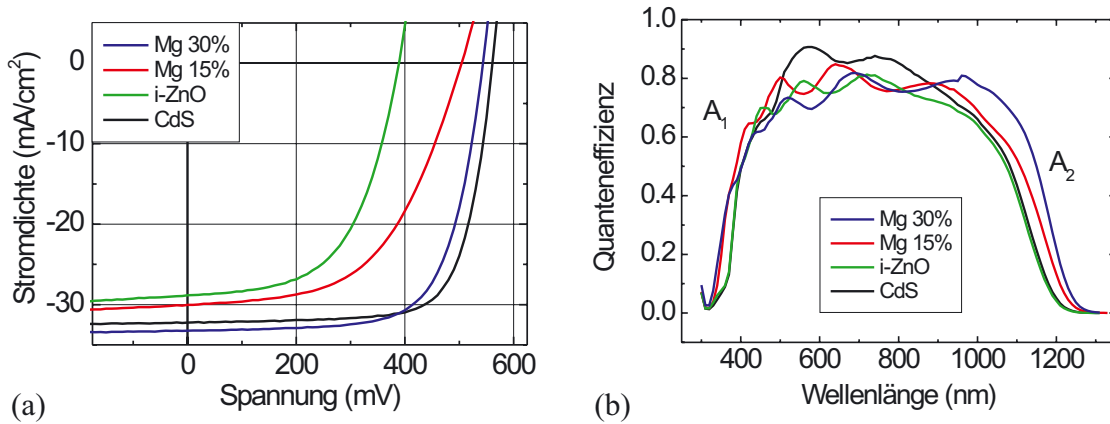


Abbildung 4.3: IV-Kennlinien unter Beleuchtung (AM1.5) (a) und Quanteneffizienzen (b) der pufferfreien Solarzellen Mg 30%, Mg 15% und i-ZnO im Vergleich zur CdS-Referenz-Solarzelle (vgl. Tabelle 4.2). Die aus den Graphen ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Abbildung 4.3(a) zeigt die IV-Kennlinien unter Beleuchtung (AM1.5) der aus diesen vier Heterostrukturen hergestellten Solarzellen. Die dazu gehörigen Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Es befinden sich jeweils acht Solarzellen auf einem Substrat; die in Abbildung 4.3 dargestellten Kurven und in Tabelle 4.3 angegebenen Werte entsprechen jeweils der Solarzelle mit dem besten Wirkungsgrad. Die Wirkungsgrad-Variationen zwischen den acht Solarzellen eines Substrates liegen im Bereich von 10%. Bei der Bestimmung der Kurzschlussstromdichte J_{SC} wurde die gesamte Fläche ($\approx 0.5 \text{ cm}^2$) einer Solarzelle berücksichtigt. Es zeigt sich, dass durch die Verwendung der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Legierung die Leerlaufspannung V_{OC} und damit auch der Wirkungsgrad η der pufferfreien Solarzellen zunimmt. Mit einem Magnesium-Gehalt von 30% wird fast die Leerlaufspannung der Referenz-Solarzelle mit CdS-Pufferschicht erreicht. Limitierend wirkt sich der etwas kleinere Füllfaktor FF aus. Es ist jedoch bemerkenswert, dass durch den Einsatz von $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$ auf eine nass-

Tabelle 4.3: IV- und QE-Parameter der vier untersuchten Schichtstrukturen (vgl. Tabelle 4.2), ermittelt aus den IV-Kennlinien unter Beleuchtung (AM1.5) und den Quanteneffizienzen aus Abbildung 4.3.

Bezeichnung	IV-Messung				QE-Messung		
	V_{OC} (mV)	J_{SC} ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)	FF (%)	η (%)	J_{SC} ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)	A_1 (eV)	A_2 (eV)
Mg 30%	544	33.2	69	12.5	33.1	3.58	1.05
Mg 15%	504	29.2	64	9.5	32.9	3.52	1.06
i-ZnO	389	28.8	57	6.3	30.8	3.26	1.10
CdS	561	32.2	73	13.2	33.5	3.26	1.09

chemische Behandlung des Absorbers verzichtet werden kann, ohne den Wirkungsgrad der Solarzellen wesentlich zu reduzieren.

In Abschnitt 3.3.2 wurde die Möglichkeit vorgestellt, die spektrale Empfindlichkeit von Solarzellen über Quanteneffizienz-Messungen zu analysieren. In Abbildung 4.3(b) sind die externen Quanteneffizienzen der zuvor vorgestellten Solarzellen dargestellt. Die CdS-Referenz-Solarzelle zeigt im zentralen Absorptionsbereich (500 – 1000 nm) gegenüber den anderen Solarzellen eine höhere Quanteneffizienz. Die jeweiligen energetischen Positionen der Absorptionskanten² für die hier untersuchten Solarzellen sind im rechten Teil von Tabelle 4.3 dargestellt. Durch die Substitution der CdS- und i-ZnO-Schichten durch die $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schicht ist eine leichte Verschiebung der Absorptionskante A_1 des Spektrums für die Mg 15% und Mg 30%-Solarzelle zu beobachten. Diese Absorptionskante im kurzwelligen Bereich (300 – 400 nm) des Spektrums resultiert aus der einsetzenden Absorption der Fensterschichten. Wie in Abschnitt 4.2.1 dargestellt besitzt die i-ZnO-Schicht die kleinste Bandlücke im Vergleich mit $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ und ZnO:Ga. Daher liegt die Absorptionskante A_1 bei der CdS und i-ZnO-Solarzelle energetisch im Bereich der Bandlücke von i-ZnO ($E_g(\text{i-ZnO}) = 3.25 \text{ eV}$). Durch die Verwendung der $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Legierungen mit einer höheren Bandlücke (vgl. Abschnitt 4.2.1) verschiebt sich die Absorptionskante A_1 bis sie durch die Absorption in der ZnO:Ga-Schicht ($E_g(\text{ZnO:Ga}) = 3.55 \text{ eV}$) limitiert wird.

Auffällig in den Quanteneffizienz-Spektren ist die deutliche Variation der Kurven im langwelligen Bereich ($\geq 1100 \text{ nm}$), der hauptsächlich durch die Bandlücke des Absorbers bestimmt wird. Alle hier verwendeten Solarzellen, ausgenommen der Mg 15%-Solarzelle, wurden mit Absorbermaterial aus einem Prozess hergestellt. Dennoch sind die beobachteten Variationen der Absorptionskante A_2 auf unterschiedliche Zusammensetzungen des Absorbermaterials zurückzuführen. Auch in anderen Experimenten wurden Variationen der Bandlücke des hier verwendeten CIGSSe-Absorbermaterials von $1.05 \text{ eV} < E_g < 1.2 \text{ eV}$ festgestellt [9].

Unabhängig von der Verschiebung der Absorptionskante A_2 ist die Quanteneffizienz der Mg 30%-Solarzelle im Bereich zwischen 900 – 1100 nm größer als die der anderen Proben. Dieser Bereich der Quanteneffizienz wird hauptsächlich durch die effektive Sammlungslänge L_{eff} beeinflusst [84]. Diese setzt sich zusammen aus der Summe der Diffusionslänge L_{diff} des Absorbers und der Weite der Raumladungszone W_{SCR} . Die ausgeprägtere Quanteneffizienz der Mg 30%-Probe deutet auf eine ausgedehntere Raumladungszone oder größere Diffusionslänge hin. Dies zeigt sich auch im kurzwelligen Bereich der Messungen. Die pufferfreien Solarzellen (i-ZnO, Mg 15% und Mg 30%) zeigen eine geringere Blauempfindlichkeit, die möglicherweise im Zusammenhang mit einer stärkeren Inversion der Grenzfläche steht.

²Die energetische Position der Absorptionskanten entspricht der Position des jeweiligen Wendepunkts in den Spektren der Quanteneffizienz in Abbildung 4.3(b).

In Tabelle 4.3 ist die aus den Quanteneffizienzen berechnete Kurzschlussstromdichte J_{SC} aufgelistet. Sie bezieht sich in diesem Fall auf die aktive Fläche der Solarzelle und ist somit etwas größer als die aus den IV-Kennlinien bestimmten Werte.

Im Folgenden wird nur noch die Mg 30%-Solarzelle betrachtet, da sie bessere Parameter im Vergleich zur Mg 15%-Solarzelle aufweist.

4.3.2 Solarzellen mit (Zn,Mg)O im Stabilitätstest

Eine wesentliche Voraussetzung dafür, dass (Zn,Mg)O in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen eingesetzt werden kann, ist die Stabilität der Solarzelle unter normalen atmosphärischen Bedingungen über einen langen Zeitraum hinweg. Um vergleichbare Aussagen über die Stabilität zu bekommen, wurde ein Standard-Test zur beschleunigten Alterung, der sogenannte Damp-Heat-Test (DH-Test), verwendet [22, 151]. Dabei werden die unverkapselten Solarzellen einer Luftfeuchtigkeit von 85% und einer Temperatur von 85°C für 100h ausgesetzt.

Eine detaillierte Diskussion der Auswirkungen auf die Parameter der CIGSSe-Solarzellen durch den Damp-Heat-Test ist zu finden bei Bär *et al.* [11] und Deibel *et al.* [22]. Die wesentlichen Effekte sollen hier kurz zusammengefasst werden. Die Degradation der CIGSSe-Solarzellen wird hauptsächlich durch eine Verringerung der Nettodotierung des Absorbers und der damit verbundenen Aufweitung der Raumladungszone verursacht [9, 151]. Zusätzlich kann eine niedrigere Konzentration an tiefen Akzeptorzuständen im Absorber kombiniert mit einer geringeren Leitfähigkeit der Fensterschicht eine Vergrößerung des Abstandes vom Leitungsbandminimum zum Fermi-Niveau an der Absorber / Fenster-Grenzfläche bewirken. In Simulationen wurde gezeigt [22, 151], dass dieser Effekt hauptsächlich für die Verringerung der Leerlaufspannung (V_{OC}) verantwortlich ist, wohingegen die Reduzierung des Füllfaktors (FF) durch eine Verringerung der Grenzflächenzustandsdichte erklärt werden kann. Quanteneffizienz-Messungen [9] haben gezeigt, dass die Fermi-Energie aufgrund von Grenzflächenzuständen an der Absorber / Fenster-Grenzfläche fixiert ist. Der Damp-Heat-Test bewirkt eine Reduzierung dieser Zustände und damit eine Verschiebung der Fermi-Energie [22, 151].

In Abbildung 4.4 sind die IV-Kennlinien und Quanteneffizienzen vor und nach einem solchen Test für die Mg 30%-, i-ZnO- und die CdS-Solarzelle (vgl. Tabelle 4.2) dargestellt. Die aus den Kurven bestimmten Parameter sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Der Wirkungsgrad der untersuchten Solarzellen verringert sich durch den Damp-Heat-Test um 27% (Mg 30%), 55% (i-ZnO) und 18% (CdS). Diese Degradation beruht hauptsächlich auf der Reduzierung der Leerlaufspannung (V_{OC}) und einer etwas geringeren Reduzierung des Füllfaktors (FF). Die Kurzschlussstromdichte (J_{SC}) aller drei Solarzellen verändert sich

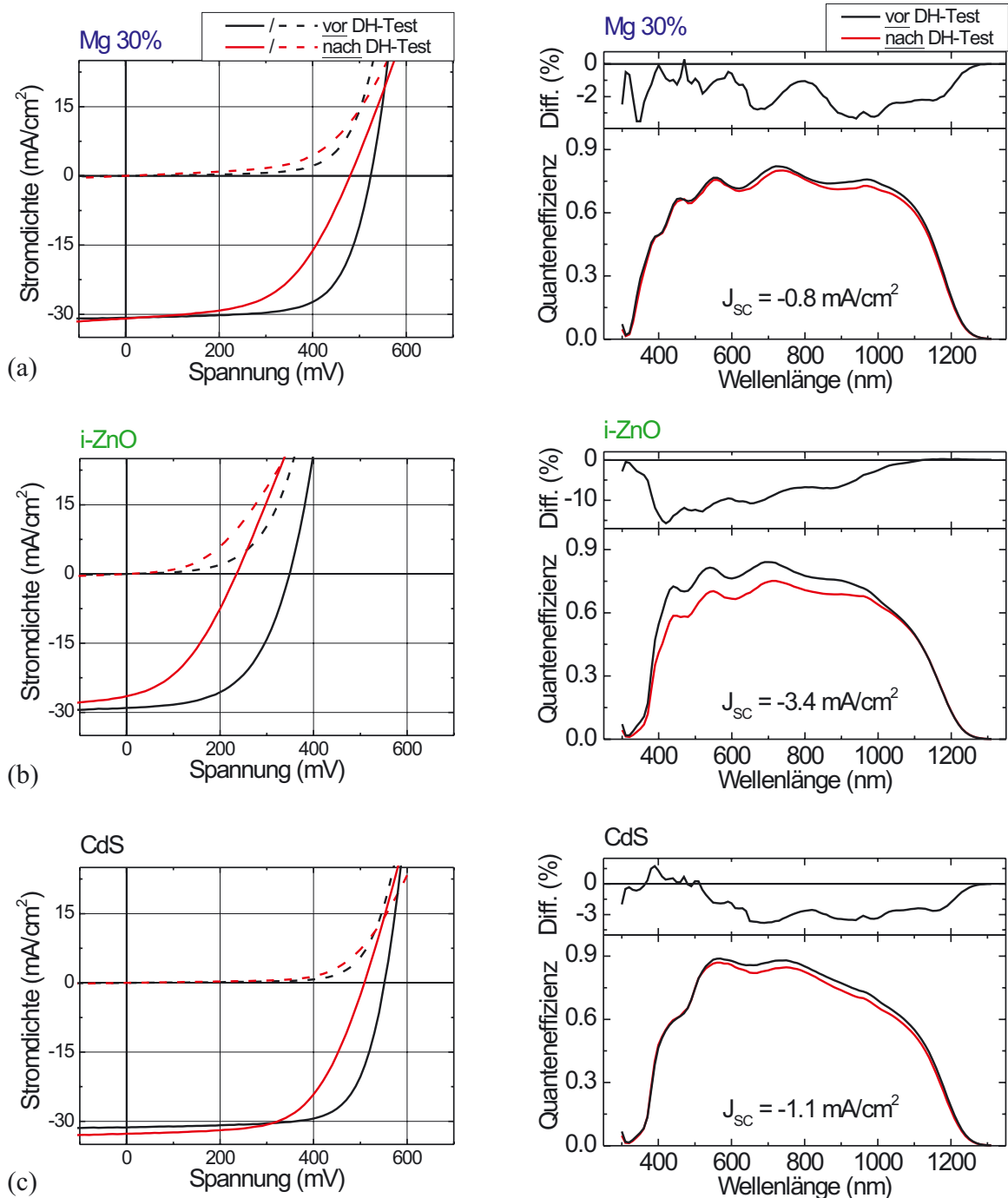


Abbildung 4.4: IV-Kennlinien (links) unter Beleuchtung (durchgezogen) und im Dunkeln (gestrichelt) sowie Quanteneffizienzen (rechts) vor und nach einem Damp-Heat-Test. Im oberen Abschnitt der Graphen auf der rechten Seite ist jeweils die Differenz der QE-Spektren vor und nach dem Damp-Heat-Test dargestellt. Es wurden die unverkapselten Solarzellen (Mg 30% (a), i-ZnO (b) und CdS (c)) mit der in Tabelle 4.2 angegebenen Struktur verwendet. Die aus den Messungen ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Parameter der unverkapselten Mg 30%-, i-ZnO- und CdS-Solarzellen (vgl. Tabelle 4.2) vor und nach einem Damp-Heat-Test. Die Werte wurden aus den IV-Kennlinien aus Abbildung 4.4 ermittelt.

vor dem Damp-Heat-Test				
Probe	$V_{OC}(mV)$	$J_{SC}(\frac{mA}{cm^2})$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
Mg 30%	524	30.8	68	11.0
i-ZnO	349	29.0	54	5.5
CdS	551	31.4	71	12.3
nach dem Damp-Heat-Test				
Mg 30%	480	31.0	54	8.0
i-ZnO	235	26.6	39	2.5
CdS	509	32.6	61	10.1

nur minimal. Bei den IV-Kennlinien unter Beleuchtung ist ein leichter Anstieg der Kurzschlussstromdichte festzustellen, wohingegen aus den Quanteneffizienzen, im rechten Teil von Abbildung 4.4, ein Abfall der Kurzschlussstromdichten nach dem Damp-Heat-Test zu beobachten ist. Möglicherweise beruht dieser Unterschied auf der Kalibrierung des Sonnensimulators. Unabhängig davon kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass sich die Kurzschlussstromdichte der Solarzellen im Damp-Heat-Test nur sehr geringfügig ändert.

Auf der rechten Seite in Abbildung 4.4 sind die Quanteneffizienzen der jeweiligen Solarzellen vor und nach dem Damp-Heat-Test aufgetragen. Im oberen Teil befindet sich jeweils die prozentuale Abweichung der Kurven. Eine negative Abweichung entspricht einer geringeren Quanteneffizienz nach dem Damp-Heat-Test. Die drei untersuchten Solarzellen verhalten sich recht unterschiedlich. Die Mg 30%- und die CdS-Solarzelle verlieren hauptsächlich im Spektralbereich zwischen 700 – 1200 nm, wohingegen die i-ZnO-Solarzelle stärker im kurzwelligen Bereich des Spektrums abfällt.

In Kelvinsondenkraftmikroskopie-Messungen an Solarzellen mit gleichem Absorbermaterial konnte gezeigt werden, dass der Damp-Heat-Test eine Aufweitung der Raumladungszone bewirkt [9, 11] und damit qualitativ den Verlust der Quanteneffizienzen im langwelligen Bereich erklärt. Eine Erklärung für die stärkere Degradation der i-ZnO-Solarzelle ist möglicherweise die Bildung einer defektreichen Schicht an der Oberfläche des Absorbers. Durch den Damp-Heat-Test nimmt die Defektdichte in dieser Schicht zu, so dass dort auch die Rekombinationswahrscheinlichkeit steigt. Kurzwellige Photonen werden in oberflächennahen Bereichen absorbiert und tragen daher stärker zum Rekombinationsstrom bei. Möglicherweise tritt dieser Effekt bei der Mg 30%-Solarzelle aufgrund der aufgeweiteten Raumladungszone nicht so stark in Erscheinung. Durch eine CdS-Pufferschicht können die Defekte durch Cd- oder S-Diffusion passiviert werden [82, 114, 119].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die beobachtete Degradation insbesondere der Leerlaufspannung und des Füllfaktors die zuvor dargestellten Untersuchungen bestätigen [9, 22, 151]. Desweiteren hat sich gezeigt, dass im Rahmen des Dampf-Heat-Tests die pufferfreien Mg 30%-Solarzellen in etwa eine vergleichbare Degradation wie die CdS-Referenz-Solarzellen mit CdS-Pufferschicht zeigen.

4.3.3 Rekombinationsprozesse in Solarzellen mit (Zn,Mg)O

Die dominierenden Rekombinationsmechanismen in Solarzellen werden durch die Messung der IV-Kennlinien bei variierten Temperaturen und Beleuchtungsintensitäten identifiziert (vgl. Abschnitt 3.3.1). Zu diesem Zweck werden die Temperaturabhängigkeit der Diodenqualitätsfaktoren und die Aktivierungsenergien der Sperrsättigungsstromdichten aus den IV(T)-Kennlinien extrahiert. Eine detaillierte Beschreibung der Messmethode und der Auswertung der Kennlinien ist bei Reiß zu finden [138].

Für die Messungen wurden die pufferfreien Mg 30%- und i-ZnO- sowie die CdS-Referenz-Solarzelle verwendet (vgl. Tabelle 4.2).

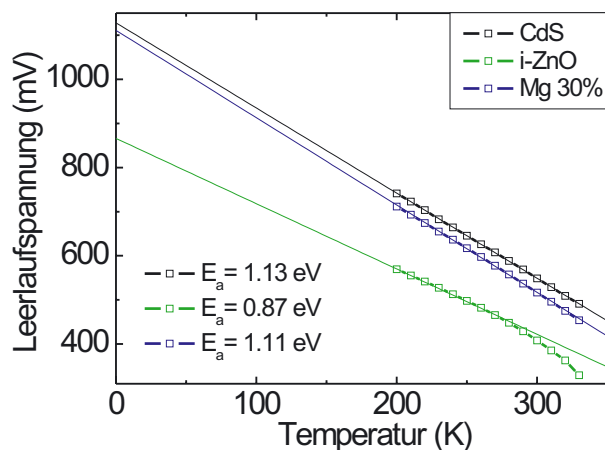


Abbildung 4.5: Leerlaufspannung V_{OC} in Abhängigkeit von der Temperatur T der untersuchten Solarzellen mit der jeweiligen linearen Extrapolation der Leerlaufspannung zu $T = 0$ K.

Abbildung 4.5 zeigt die Leerlaufspannungen in Abhängigkeit von der Temperatur $V_{OC}(T)$ der drei Solarzellen. Die lineare Extrapolation der Leerlaufspannung zu $T = 0$ K führt für die pufferfreie Mg 30%- und die CdS-Referenz-Solarzelle zu Aktivierungsenergien von $E_a = 1.11$ eV und $E_a = 1.13$ eV. Sie entsprechen sehr gut der Bandlücke $E_g \approx A_2 \approx 1.08$ eV des CIGSSe-Absorbers (vgl. auch Tabelle 4.3). Für die pufferfreie i-ZnO-Solarzelle ergibt die Extrapolation des linearen Bereiches der Kurve eine wesentlich gerin-

gere Aktivierungsenergie von $E_a = 0.87$ eV. Dies ist auf die Abweichungen der Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannungen von der Geraden zurückzuführen und kann verschiedene Gründe haben. Einerseits kann eine Abweichung durch eine Temperaturabhängigkeit der Kurzschlussstromdichte J_{SC} hervorgerufen werden [57]. Andererseits ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung nur dann eine Gerade, wenn der Diodenqualitätsfaktor nicht oder nur schwach temperaturabhängig ist. Für stärker temperaturabhängige Diodenqualitätsfaktoren lässt sich die Aktivierungsenergie aus den korrigierten Sperrsättigungsstromdichten ermitteln [138]. Daher wurden IV-Kennlinien bei variierten Temperaturen und Beleuchtungsintensitäten gemessen und ausgewertet.

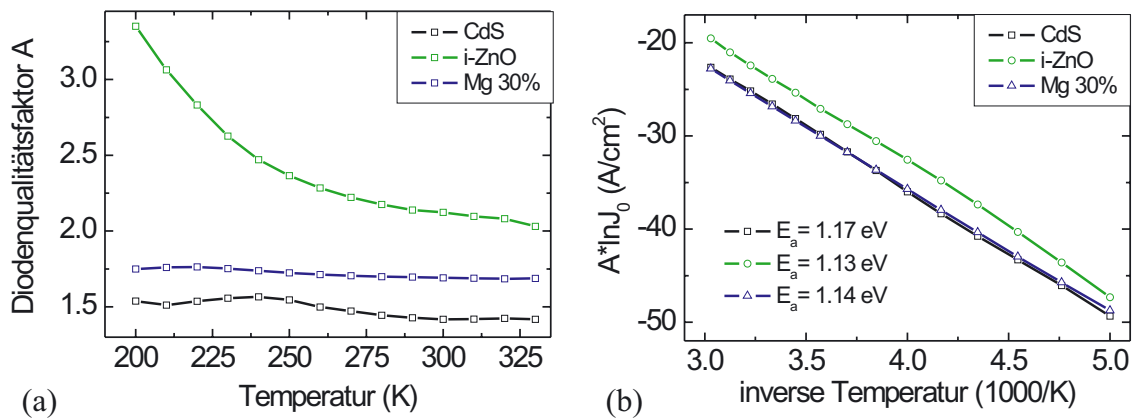


Abbildung 4.6: (a) Temperaturabhängigkeit der Diodenqualitätsfaktoren $A(T)$ bestimmt aus der Analyse der IV-Kennlinien im Dunkeln mit Kurvenanpassungen nach Gleichung 3.21. (b) zeigt eine Arrhenius-Darstellung der um die Diodenqualitätsfaktoren korrigierten Sperrsättigungsstromdichten J_0 über der inversen Temperatur mit den aus den Steigungen ermittelten Aktivierungsenergien E_a als Parameter.

Die aus der Analyse der Kennlinien gewonnenen Diodenqualitätsfaktoren sind in Abbildung 4.6 (a) dargestellt. Die zu vernachlässigende Temperaturabhängigkeit der Diodenqualitätsfaktoren der Mg 30%- und CdS-Referenz-Solarzelle bei Werten nahe $A = 1.7$ und $A = 1.5$ deutet auf einen dominierenden thermisch aktivierten Rekombinationsmechanismus hin. Der starke Anstieg der Diodenqualitätsfaktoren mit sinkenden Temperaturen für die i-ZnO-Solarzelle ist auf einen Tunnelbeitrag zum dominierenden Rekombinationsmechanismus zurückzuführen. Mit der Kenntnis von $A(T)$ und der Sperrsättigungsstromdichte $J_0(T)$ können die Aktivierungsenergien unabhängig von $V_{OC}(T)$ bestimmt werden. Dafür trägt man die, um die jeweiligen Diodenqualitätsfaktoren korrigierten Sperrsättigungsstromdichten in einer Arrhenius-Darstellung auf. In der Auftragung $A \cdot \ln J_0$ über der inversen Temperatur sollte eine Gerade entstehen, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie auch für temperaturabhängige Diodenqualitätsfaktoren ergibt [138].

Tabelle 4.5: Aus temperatur- und intensitätsabhängigen IV-Messungen (Abbildung 4.6(b) und 4.7) bestimmte Aktivierungsenergien für den seriellen $E_a(R_S)$ und den parallelen Widerstand $E_a(R_P)$ und die IV-Kennlinien im Dunkeln $E_a(\text{dunkel})$ und unter Beleuchtung $E_a(\text{hell})$.

IV(T)	330 – 200 K	Mg 30%	i-ZnO	CdS
$E_a(R_S)$	(meV)	55	51	51
$E_a(R_P)$	(meV)	118	131	148
$E_a(\text{dunkel})$	(eV)	1.14	1.13	1.17
$E_a(\text{hell})$	(eV)	1.09	1.10	1.14

In Abbildung 4.6(b) sind die korrigierten Sperrsättigungsstromdichten über der inversen Temperatur aufgetragen. Ebenso wie bei der Temperaturabhängigkeit der Diodenqualitätsfaktoren weisen weder die Mg 30%- noch die CdS-Solarzelle einen Unterschied in der Temperaturabhängigkeit der Sperrsättigungsstromdichten mit und ohne Beleuchtung auf (vgl. Tabelle 4.5). Die Steigungen ergeben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Extrapolationen der Leerlaufspannungen (Abbildung 4.5) für beide Solarzellen Aktivierungsenergien in Höhe der Bandlücke des Absorbers. Für die i-ZnO-Solarzelle ergibt sich jetzt ebenfalls eine Aktivierungsenergie von $E_a(\text{dunkel}) = 1.13$ eV in diesem Bereich.

Für den dominierenden Rekombinationsmechanismus ergibt sich nun folgendes Bild: Für alle drei Solarzellen liegt die Aktivierungsenergie im Bereich der Bandlücke des Absorbers. Damit wird der Rekombinationsstrom durch Elektronen und Löcher dominiert, die über Störstellen innerhalb der Raumladungszone rekombinieren. Für die Mg 30%- und CdS-Solarzelle ist der Diodenqualitätsfaktor unabhängig von der Temperatur und damit der Transport der Ladungsträger an den Ort der Rekombination thermisch aktiviert.

Für die Rekombination über nur eine Störstelle in der Mitte der Bandlücke würde man einen Diodenqualitätsfaktor von $A = 2$ und nicht wie beobachtet von $A = 1.7$ bzw. $A = 1.5$ erwarten. Diese Erniedrigung der Diodenqualitätsfaktoren kann mit Hilfe einer exponentiellen Verteilung von Störstellen in der Bandlücke erklärt werden [137]. In beiden Solarzellen dominiert also die thermisch aktivierte Rekombination über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone. Der dominierende Rekombinationsmechanismus der i-ZnO-Solarzelle ist ebenfalls in der Raumladungszone lokalisiert. Zusammen mit dem starken Anstieg des Diodenqualitätsfaktors zu niedrigen Temperaturen, kann die Aktivierungsenergie in Höhe der Bandlücke des Absorbers, wie bei den anderen beiden Solarzellen, mit einer dominierenden Rekombination der Elektronen und Löcher über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone erklärt werden. Im Unterschied zu dem Verhalten der anderen beiden Solarzellen ist dieser Prozess jedoch stark tunnelunterstützt [137, 138]. Nach Gleichung 3.22 ergibt sich für die Anpassung des inversen Diodenqualitätsfaktors der i-ZnO Solarzelle die charakteristische Energie $k_B T^* = (130 \pm 20)$ meV zur Beschreibung der Verteilung der Stör-

stellen. Außerdem erhält man die charakteristische Energie $E_{00} = (22 \pm 1)$ meV, die den Übergang vom tunnelunterstützten Prozess zur rein thermischen Aktivierung beschreibt. In der i-ZnO-Solarzelle dominiert also die tunnelunterstützte Rekombination über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone.

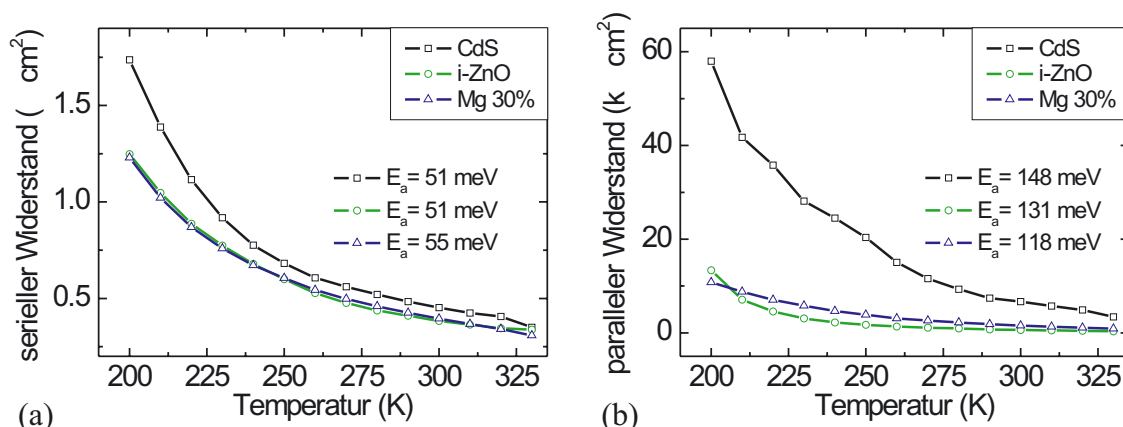


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit des seriellen Widerstandes R_S (a) und des parallelen Widerstandes R_P (b) bestimmt aus der Analyse der IV-Kennlinien im Dunkeln mit Kurvenanpassungen nach Gleichung 3.21.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Auswertung der seriellen R_S und parallelen Widerstände R_P der untersuchten Solarzellen dargestellt. Die jeweiligen IV-Kennlinien im Dunkeln wurden mit Hilfe von Gleichung 3.21 angepasst und die Widerstände in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Wie aus Abbildung 4.7 ersichtlich, steigen sowohl R_S wie auch R_P für alle drei Solarzellen mit abnehmender Temperatur an. Aus der Arrhenius-Darstellung der Daten (nicht abgebildet) lassen sich die Aktivierungsenergien, zusammengefasst im oberen Teil von Tabelle 4.6, bestimmen. Es handelt sich in allen drei Fällen um thermisch aktivierte Prozesse. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den von Reiß [138] ermittelten Werten für CuInS_2 und Cu(In,Ga)S_2 überein. Die dortigen Beobachtungen zeigen, dass hauptsächlich Variationen des Absorbers Änderungen der Aktivierungsenergien des Serienwiderstandes bewirken. Dies kann durch die hier durchgeführten Messungen bestätigt werden, da sich der Serienwiderstand der untersuchten Solarzellen, trotz der stark unterschiedlichen Schichtreihenfolge, nur unwesentlich verändert.

Der Parallelwiderstand wird hauptsächlich durch mikroskopische Kurzschlüsse bei direktem Kontakt der Fensterschicht mit dem Molybdän-Rückkontakt oder über Ladungsträgertransport entlang von Korngrenzen verursacht. Aus den Messergebnissen gemäß Abbildung 4.7(b) ist zu entnehmen, dass die CdS-Solarzelle einen höheren Parallelwiderstand R_P besitzt (ideal: $R_P = \infty$). Dieser Einfluss macht sich aber im Wirkungsgrad und im Füllfaktor der Solarzellen (vgl. Tabelle 4.5) kaum bemerkbar. Dies zeigt sich besonders im Vergleich

der i-ZnO- mit der Mg 30%-Solarzelle. Beide besitzen in etwa den gleichen Parallelwiderstand, haben jedoch völlig verschiedene Solarzellenparameter.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Struktur der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle vorgestellt und die wesentlichen Funktionsweisen der verwendeten Halbleiterschichten diskutiert. Insbesondere wurde eine Möglichkeit vorgestellt, die so genannte Pufferschicht, bestehend aus nass-chemisch abgeschiedenem CdS, sowie die i-ZnO-Fensterschicht durch eine $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schicht zu ersetzen. Mit einem Magnesium-Anteil von $x = 30\%$ erreichen die so hergestellten Solarzellen Parameter im Bereich der herkömmlichen Solarzellen mit CdS-Pufferschicht. Dies entspricht einer Steigerung des Wirkungsgrades um mehr als 50% im Vergleich zur pufferfreien Solarzelle mit einer reinen i-ZnO-Schicht. Untersuchungen im Stabilitätstest (Damp-Heat-Test, 100 h, 85 °C und 85% Luftfeuchtigkeit) haben gezeigt, dass die unverkapselten Solarzellen mit der neuen $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$ -Schicht wesentlich weniger Degradation der Solarzellenparameter zeigen als die pufferfreien Solarzellen mit i-ZnO-Schicht. Die Rekombinationsprozesse in den pufferfreien Solarzellen mit $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$ - und i-ZnO-Schicht sowie der Referenz-Solarzelle mit CdS-Pufferschicht wurden vergleichend analysiert. Es hat sich gezeigt, dass die Effizienz aller drei Solarzellen durch die Rekombination der photogenerierten Ladungsträger innerhalb der Raumladungszone, und nicht an der Absorber / Fenster-Grenzfläche limitiert wird.

