

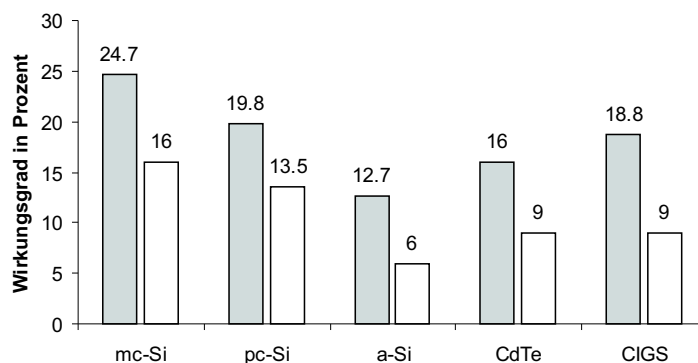
# Kapitel 1

## Einleitung

'So dünn wie ein Haar' lautet ein oft gebrauchter Vergleich, um die Größenverhältnisse von Chalkopyritdünnschichtsolarzellen zu illustrieren. Und tatsächlich beläuft sich die Dicke des photoaktiven Bereichs der Dünnschichtsolarzelle nur auf einige Mikrometer. Die direkte Bandlücke und der hohe Absorptionskoeffizient von Chalkopyritmaterialien, deren gebräuchlichste Vertreter  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  sind, ermöglichen eine Begrenzung auf diese Schichtdicke. Aufgrund des dadurch bedingten niedrigen Materialverbrauchs bieten Dünnschichtsolarzellen im Vergleich zu herkömmlichen Siliziumsolarzellen eine vielversprechende Alternative.

Darüberhinaus sinkt die sog. 'Energierückzahlzeit', d.h. die Zeit zur Rückgewinnung der für die Herstellung benötigten Energie, die in der Vergangenheit immer wieder als Argument gegen die Solarenergie benutzt wurde, bei einem Einsatz von Chalkopyritmaterialien in Solarzellen im Vergleich zu multikristallinem Silizium von ca. fünf auf zwei Jahre [Fuh00]. Der vergleichsweise geringe Energieaufwand bei der Herstellung von Chalkopyritdünnschichtsolarzellen erklärt sich zum einen aus dem erwähnten geringeren Materialverbrauch, zum anderen aus dem relativ einfach durchzuführenden Herstellungsprozeß und der niedrigen Prozeßtemperatur von ca.  $550^\circ\text{C}$  [Rau99c, Kar01].

Die besten Chalkopyritdünnschichtsolarzellen im Labormaßstab bestehen aus dem quaternären Materialsystem  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) mit einer Bandlücke zwischen 1.1 eV und 1.2 eV und einem Spitzenwirkungsgrad von 18.8 % [Con99]. Ein Vergleich mit den Wirkungsgraden anderer Solarzellentypen zeigt, daß für Dünnschichtsolarzellen Chalkopyritmaterialien die höchsten Wirkungsgrade liefern (vgl. CIGS in Abbildung 1.1 mit a-Si und CdTe). Aber auch den Vergleich mit polykristallinen Siliziumsolarzellen müssen Chalkopyritsolarzellen nicht scheuen. Die entsprechenden Spitzenwirkungsgrade unterscheiden sich nur um 1% (vgl. pc-Si und CIGS). Bedingt durch den hohen erreichbaren Wirkungsgrad bei gleichzeitig einfachen Herstellungsprozessen mit niedrigen Temperaturen und einem geringen Materialaufwand werden Chalkopyritdünnschichtsolarzellen interessant für eine technologische Anwendung. Seit 1998 sind Module auf der Basis von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGSS) kommerziell erhältlich (Shell Solar, Kalifornien). Flankiert von dem Inkrafttreten des 'Erneuerbare-Energien-Gesetz' (EEG) im April 2000 begannen weitere Firmen die Entwicklung für eine großtechnische Herstellung von



**Abbildung 1.1:** Vergleich von Laborwirkungsgraden (dunkel) und Produktionswirkungsgraden einiger Solarzellentypen (Quelle: [Gre01] und Photon International 4/2000). mc-Si und pc-Si bezeichnet herkömmliche monokristalline bzw. polykristalline Siliziumsolarzellen mit einer Dicke einiger hundert  $\mu\text{m}$ . a-Si, CdTe und CIGS sind Dünnschichtsolarzellen, die eine Dicke von wenigen  $\mu\text{m}$  besitzen. Die Produktionswirkungsgrade liegen aufgrund von Verschaltungsverlusten und technologisch bedingten Inhomogenitäten unter den Laborwirkungsgraden.

Chalkopyritdünnschichtsolarzellen wie z.B. Solarion, CIS Solartechnology und Würth Solar [Pow01].

Chalkopyritdünnschichtsolarzellen werden als Heterosolarzellen realisiert, in welchen zur Bildung des p-n-Übergangs Halbleiter mit unterschiedlichen Bandlücken verwendet werden (eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus der Solarzelle findet sich in Kapitel 2.1). Der p-n-Übergang in Chalkopyritdünnschichtsolarzellen wird durch einen p-leitenden Halbleiter, der in dieser Arbeit aus  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  besteht, und einer n-leitenden ZnO-Schicht gebildet. Die Absorption des Lichts und die Generation von Elektron-Loch Paaren findet vorwiegend im p-Halbleiter statt, weshalb diese Schicht als Absorber bezeichnet wird. Aufgrund der hohen Bandlücke des ZnO von 3.3 eV [JW99] wird von dieser Schicht auch als Fenster gesprochen, da sie für das Licht des Sonnenspektrums weitgehend transparent ist.

Das direkte Aufbringen der ZnO-Schicht auf den Absorber führt nicht zu effizienten Dünnschichtsolarzellen [Can00]. Deshalb wird dazwischen eine zusätzliche Schicht, die sog. Pufferschicht aufgebracht, die zu deutlichen Effizienzsteigerungen führt [Can00]. Bislang wird hierfür CdS verwendet, das im chemischen Bad abgeschieden wird (engl.: chemical bath deposition (CBD)). Für eine großtechnische Produktion von Chalkopyritdünnschichtsolarzellen wäre es jedoch wünschenswert, CdS durch ein Cd-freies Material zu ersetzen. Als Alternative zu CdS bietet sich z.B. ZnSe an. ZnSe besitzt im Vergleich zu CdS eine geringere Gitterfehlpassung zu dem hier verwendeten  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Absorbermaterial (Kapitel 3) und bietet aufgrund der höheren Bandlücke von 2.7 eV im Vergleich zu CdS ( $E_g = 2.4 \text{ eV}$ ) eine größere Transparenz für Licht im kurzwelligen Bereich, was eine erhöhte Lichtabsorption im Chalkopyrit erwarten läßt. Der Einsatz von Zn(Se,OH)-Pufferschichten, die im chemischen Bad abgeschieden werden, führt so auf exzellente Wirkungsgrade in Chalkopyritdünnschichtsolarzellen [Enn01]. Im

weiteren wird in dieser Arbeit für naßchemisch abgeschiedene Schichten die Nomenklatur Zn(Se,OH)-Pufferschicht verwendet.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Pufferschicht auf der Basis von Zn(Se,OH) für die Verwendung in Chalkopyritdünnschichtszell. Dabei wird zum einen Fragen nach der Zusammensetzung, Struktur und dem Wachstum der Zn(Se,OH)-Pufferschicht während des Depositionsprozesses im chemischen Bad nachgegangen. Zum anderen stellt sich die Frage nach der Funktionsweise der Pufferschicht bzw. nach dem Einfluß der Pufferschicht auf die Solarzeleigenschaften, die in der Literatur unterschiedlich diskutiert wird [Ram98, Rau99c, Kro00, Kle01].

Da während der Deposition der Pufferschicht im chemischen Bad viele unterschiedliche Reaktionen gleichzeitig ablaufen, die Einfluß auf das Wachstum der Pufferschicht und die Eigenschaften der Solarzelle haben können, wurde die Abscheidung im chemischen Bad in verschiedene Schritte unterteilt bzw. vorzeitig abgebrochen. Zunächst wurde die Zusammensetzung und die Bindungsstruktur der nach jedem Schritt erhaltenen Schicht analysiert. Daran schloßen sich Untersuchungen hinsichtlich Morphologie und Kristallstruktur an. Im Rahmen dieser Arbeit konnte aus diesen Messungen und mittels einer Analyse der Lösung des chemischen Bades ein Modell für das Wachstum von Zn(Se,OH)-Pufferschichten und für die an der Absorberoberfläche stattfindenden Modifikationen im chemischen Bad gefunden werden.

Darüberhinaus wurden die elektrischen Eigenschaften von Solarzellen mit einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht untersucht. Dabei zeigte sich, daß durch Beleuchtung induzierte, metastabile Effekte in diesen Solarzellen auftreten. In dieser Arbeit wurde anhand der elektrischen Messungen vor und nach einer längeren Beleuchtung der Solarzellen zum ersten Mal ein Modell für die lichtinduzierten Effekte in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschichten aufgestellt, das mit numerischen Simulationen verifiziert werden konnte.

Zusätzlich wurden Solarzellen ohne Pufferschicht, Solarzellen, bei denen der Depositionsprozeß im chemischen Bad vorzeitig abgebrochen wurde und Solarzellen mit einer CdS-Pufferschicht untersucht. Aus einem Vergleich der Eigenschaften dieser Solarzellen mit Solarzellen, die eine Zn(Se,OH)-Pufferschicht enthalten, konnte ein Modell für die Funktionsweise und die Bedeutung der Zn(Se,OH)-Pufferschicht in Dünnschichtszell auf der Basis von Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> aufgestellt werden, das anhand von numerischen Simulationen bestätigt wird.

Durch das Zusammentragen der Ergebnisse verschiedener, sich ergänzender Untersuchungsmethoden wird es anhand dieser Arbeit zum ersten Mal möglich, zu einem umfassenden Verständnis von Pufferschichten allgemein und im besonderen von Pufferschichten auf der Basis von Zn(Se,OH) in CIGSS-Solarzellen zu gelangen.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 2 wird zunächst die Herstellung und der Aufbau der hier verwendeten Chalkopyritdünnschichtszell beschrieben. Anhand des Banddiagramms werden einige wichtige Eigenschaften der Solarzelle aufgezeigt und die in der Literatur diskutierten Modelle für die

---

Wirkung der Pufferschicht erläutert. Abschließend werden die Eigenschaften des Absorbermaterials besprochen.

In Kapitel 3 wird das Material ZnSe vorgestellt. Die Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht erfolgt im chemischen Bad. Der Ablauf des Depositionsprozesses und die im chemischen Bad stattfindenden Reaktionen werden beschrieben.

Kapitel 4 und 5 beschäftigen sich mit der Bindungsstruktur und der Zusammensetzung verschiedener Schichten aus dem chemischen Bad und der Zn(Se,OH)-Pufferschicht sowie des Absorbers. Anfangs wird jeweils eine kurze Einführung in die Meßmethoden gegeben, wobei die Photoelektronenspektroskopie, die  $^{15}\text{N}$ -Methode und die elastische Rückstreuunganalyse verwendet werden.

Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie geben in Kapitel 6 Aufschluß über Morphologie und Struktur der Zn(Se,OH)-Pufferschicht und des Absorbers.

In Kapitel 7 wird nach Untersuchung der Abscheidelösung des chemischen Bades ein Modell für das Wachstum der Zn(Se,OH)-Pufferschicht und für die während des chemischen Bades an der Oberfläche des Absorbers stattfindenden Modifikationen aufgestellt.

Kapitel 8 beschäftigt sich mit den elektrischen Eigenschaften von Solarzellen mit verschiedenen Pufferschichten. Zur Untersuchung wurden dabei Strom-Spannungsmessungen bei Raumtemperatur, temperaturabhängige Strom-Spannungsmessungen, spannungsabhängige Quantenausbeute- und Kapazitätsmessungen verwendet. Anhand dieser Messungen konnte auf die Diodeneigenschaften, die dominierenden Rekombinationsmechanismen, den Einfluß von Grenzflächenzuständen, die Raumladungszonenweite, die Diffusionsspannung und das Dotierungsprofil der jeweiligen Solarzellen geschlossen werden.

Lichtinduzierte Effekte sind in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschichten ein oft beobachtetes, jedoch nur wenig untersuchtes Phänomen. In Kapitel 9 werden die Ergebnisse von Messungen der elektrischen Eigenschaften von Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung vorgestellt. Mittels Simulationsrechnungen konnten diese Ergebnisse verifiziert werden und ein Modell für die Veränderung der Solarzelleneigenschaften unter Beleuchtung aufgestellt werden.

Anhand der vorliegenden Meßergebnisse und numerischer Simulationen wird in Kapitel 10 abschließend ein Modell für die Bedeutung und Funktionsweise der Zn(Se,OH)-Pufferschicht in Solarzellen auf der Basis von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  aufgestellt und diskutiert.