

# Teil I

## Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen

# Kapitel 1

## Herstellung und Charakterisierung von Solarzellen

Das erste Kapitel dieser Arbeit präsentiert die Grundlagen zur Herstellung von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen mit Zinkselenid-Puffer sowie zu deren optischer und elektrischer Charakterisierung. Dabei wird insbesondere der Einfluß der Zinkselenid-Pufferschichten beschrieben, der von entscheidender Bedeutung für die Funktion dieses Solarzellentyps ist. Dies wird in Abschnitt 1.4 anhand der Auswirkungen modifizierter Pufferschichten auf die Funktion der Solarzelle gezeigt.

Im ersten Abschnitt - 1.1 wird der Aufbau der für diese Arbeit relevanten Solarzellen und deren Herstellungsverfahren beschrieben. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Beschreibung der Modifikationen von Pufferschichten, bei denen im Vorfeld dieser Arbeit Auswirkungen auf die Solarzelle festgestellt wurden. Da als Ursache hierfür durch die Herstellung eingebrachte Verunreinigungen oder Diffusionsprozesse zwischen benachbarten Schichten vermutet werden, wird in diesem Abschnitt besonders auf alle Aspekte eingegangen, die damit in Verbindung stehen könnten.

Der zweite Abschnitt - 1.2 erklärt die Funktionsweise der verwendeten Solarzellen. Anhand des Banddiagrammes werden die grundlegenden Prozesse erläutert, die für die Funktionsweise der Solarzelle von Bedeutung sind. Die Darstellungen beschränken sich dabei auf die für das Verständnis der weiteren Arbeit notwendigen Aspekte und verweisen ansonsten auf Referenzen.

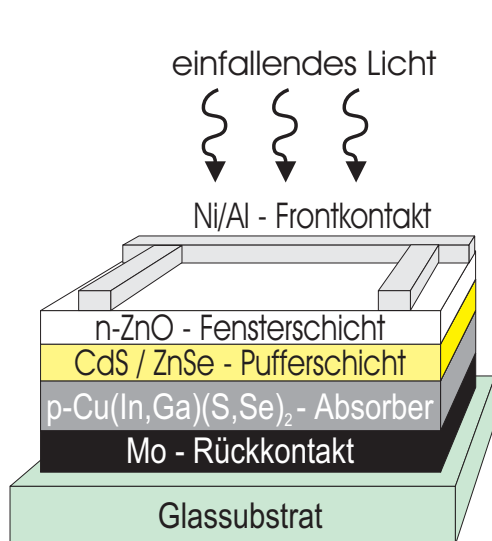
Der dritte Abschnitt - 1.3 geht auf die in dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden zur optischen und elektrischen Charakterisierung der Solarzellen ein. Die Auswahl der Methoden erfolgte so, daß sich aus ihnen möglichst viele Aussagen über die Auswirkungen der Modifikationen der Pufferschicht auf die Solarzelle erzielen lassen. Zur Untersuchung der Generation und der Separation der durch Photonen im Absorber erzeugten Elektronen-Loch-Paare werden die Quanteneffizienzmessungen eingeführt. Zur Untersuchung der Diodeneigenschaften der Solarzellen werden IU-Messungen verwendet.

Der vierte Abschnitt - 1.4 faßt schließlich die bisher vorhandenen Erkenntnisse über den Einfluß der Präparation der Pufferschicht auf die Leistungsfähigkeit der Solarzelle zusammen. Die Frage nach den Ursachen für die Beeinflussung der Solarzelle durch die Bedingungen bei der Abscheidung der Pufferschicht bildet den Ausgangspunkt für die weitere Arbeit.

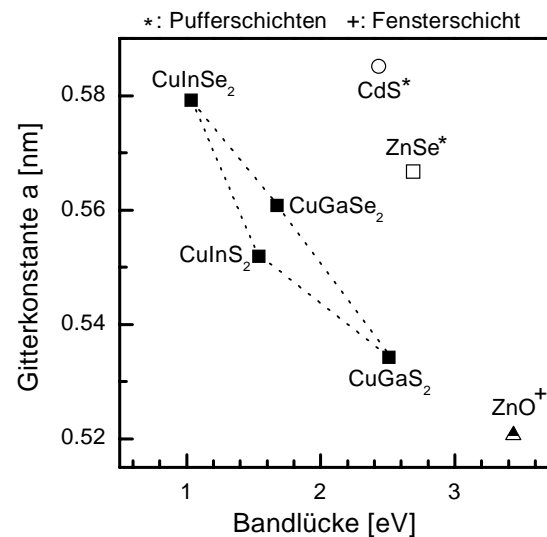
## 1.1 Aufbau und Herstellung der Chalkopyrit-Solarzellen

Der schematische Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Auf einem ausschließlich als Trägermaterial verwendeten Glassubstrat werden 4 Schichten aufgebracht, die den aktiven Bereich der Solarzelle bilden. Aufgrund der geringen Gesamtdicke der Schichten von wenigen Mikrometern spricht man von Dünnschicht-Solarzellen. Die für die Absorption des Lichtes verwendete Verbindung aus Kupfer, Indium, Gallium, Schwefel und Selen kristallisiert in der Chalkopyrit-Struktur [Sha72] und gibt den resultierenden Solarzellen ihren Namen.

Durch die Verwendung eines p-dotierten Absorbers und einer hoch n-dotierten Fensterschicht wird ein p-n-Übergang erzeugt, dessen Raumladungszone sich weit in den Absorber erstreckt. Dadurch werden die im Absorber generierten Elektronen-Loch-Paare getrennt und erzeugen ein Photostrom. Die Kontakte dienen dem Abtransport des Stromes. Die kritischste Stelle der Solarzelle stellt der Bereich zwischen Absorber und Fensterschicht aufgrund der hohen Generationsrate von Elektronen-Loch-Paaren in der Nähe der Absorberoberfläche sowie der veränderten Position der Bandkanten und der Störstellen relativ zum Fermi-niveau dar, was die Rekombinationsrate in diesem Bereich erhöhen kann (siehe Abschnitt 1.2.3). Deshalb ist die Pufferschicht für die Funktion der Solarzelle von entscheidender Bedeutung.



**Abb. 1.1:** Schematische Darstellung des Aufbaus einer Solarzelle auf Basis eines Chalkopyrit-Absorbers (Schichtdicken nicht maßstabgetreu)



**Abb. 1.2:** Bandlücken und Gitterkonstanten der Halbleiter in der Solarzelle

Das **Glassubstrat** der Solarzelle dient als Trägermaterial für die Solarzelle. Es ist ein preiswerter und gut zu verarbeitender Werkstoff mit einer glatten Oberfläche, die

chemisch gut zu reinigen ist. Die bei der Herstellung von Solarzellen verwendeten Gläser sind bis zu Temperaturen von ca. 600°C mechanisch stabil und erlauben dementsprechende maximale Prozeßtemperaturen. Die maximale Geschwindigkeit von Temperaturänderungen beim Aufheizen bzw. Abkühlen der Proben ist durch die Ausbildung von Spannungen oder Rissen bei zu starken Temperaturschwankungen innerhalb des Glases begrenzt. Die Verwendung von Natrium- bzw. Kaliumhaltigen Gläsern wirkt sich positiv auf die Wachstumsprozesse der Absorberschichten insbesondere auf die Kristallbildung aus ([Nak97], [Gra00]).

**Der metallische Rückkontakt** aus Molybdän wird direkt auf das Glassubstrat gesputtert oder aufgedampft [Rau99a]. Die Schichtdicke liegt bei ungefähr einem Mikrometer. Molybdän zeichnet sich durch die Bildung eines zufriedenstellenden ohmschen Kontakts zum Absorber und durch eine gute Stabilität während der Abscheidung der Absorberschicht aus. Allerdings können chemische Elemente aus dem Glassubstrat durch den Rückkontakt in den Absorber eindiffundieren, z.B. Natrium und Sauerstoff [Rus03].

**Die Absorberschicht** der Solarzelle besteht aus einer multinären Verbindung von chemischen Elementen der ersten Nebengruppe (Kupfer), der dritten Hauptgruppe (Indium, Gallium) und der sechsten Hauptgruppe (Schwefel, Selen), die sich zur tetragonalen I-III-VI<sub>2</sub> Chalkopyritstruktur verbinden. Entsprechend des Verhältnisses der chemischen Elemente zueinander läßt sich die Bandlücke des resultierenden Halbleiters zwischen 1.0eV (CuInSe<sub>2</sub>) und 2.5eV (CuGaS<sub>2</sub>) variieren. Die dabei auftretenden Änderungen der Gitterkonstanten (in Abbildung 1.2 für  $a$  angegeben) haben aufgrund des polykristallinen Wachstums der dünnen Schichten keine Auswirkungen auf die Funktion der Solarzellen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Absorbern handelt es sich um p-leitende Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Absorber (CIGSSe-Absorber) mit einer effektiven Bandlücke von  $E_G=1.03\text{eV}$ . Aufgrund der hohen optischen Absorption<sup>1</sup> des Materials für Photonen mit Energien oberhalb  $E_G$  erfolgt die Generation von Elektronen-Loch-Paaren im Absorber innerhalb weniger hundert Nanometer.

Die in dieser Arbeit untersuchten Absorber haben typische Dicken von zwei bis drei Mikrometern und werden mittels sequentiellm Sputtern der metallischen Komponenten Kupfer, Indium sowie Gallium und Selenisierung / Sulfurisierung hergestellt. Die Herstellung umfaßt mehrere Schritte mit Substrattemperaturen zwischen 500°C und 600°C und variierenden Anteilen der chemischen Ausgangsstoffe. Die Absorber bestehen im wesentlichen aus CuInSe<sub>2</sub> mit geringen Anteilen von Gallium am Rückkontakt und mit im Mittel weniger als 10% Schwefel.

Alternative Verfahren zur Herstellung des Absorbers beruhen auf simultaner Verdampfung der chemischen Elemente, sequentiellm Aufdampfen bzw. Aufputtern binärer Ausgangsstoffe oder Molekularstrahlepitaxie. Einen Überblick über die am HMI untersuchten Absorber gibt [LS00]. Die bei diesen Methoden während der Herstellung eingebrachten Verunreinigungen werden für eine Auswahl aktuell am HMI relevanter Absorber im Teil III dieser Arbeit diskutiert.

**Die Pufferschicht** wird direkt auf den Absorber aufgebracht. Die maximale Dicke dieser Schicht liegt bei einigen 10 Nanometern. Die höchsten Wirkungsgrade wurden

---

<sup>1</sup>Absorption wellenlängenabhängig, Daten siehe [Top98]

bisher bei der Verwendung von Kadmiumsulfid (CdS) erreicht, welches im chemischen Bad abgeschieden wird [Con02]. Mit der gleichen Methode kann auch Zinksulfid (ZnS) oder Zinkselenid (ZnSe) abgeschieden werden. In Abhängigkeit von der Auswahl der Prozeßparameter kommt es zu einer gleichzeitigen Abscheidung weiterer Phasen wie z.B.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und der Einlagerung von Wasser aufgrund der naßchemischen Abscheidung. Am stärksten beeinflussen dabei der pH-Wert des chemischen Bades und dessen Temperatur, die zwischen Raumtemperatur und  $80^\circ\text{C}$  variiert wird, die resultierende Schicht. Außerdem hat der Ablauf der Deposition und die anschließende Lagerung erheblichen Einfluß auf die Funktion der Solarzellen, so daß der Aufwand zur zuverlässig reproduzierbaren Abscheidung dieser Schichten sehr hoch ist. Die Integration dieses naßchemischen Prozeßschrittes in den ansonsten trockenchemischen Gesamtprozeß der Solarzellenherstellung ist mit zusätzlichen prozeßtechnischen Problemen verbunden.

Pufferschichten können auch mit Hilfe von chemischen Prozessen aus der Gasphase auf den Absorber abgeschieden werden. Die Perspektiven einer besseren Integration in die Herstellungsprozesse und stabilerer Abscheidebedingungen machen diese Verfahren besonders interessant. Allerdings erreichen die mit diesen Puffern hergestellten Absorber noch nicht die gleichen Wirkungsgrade wie bei der Nutzung von naßchemischen Abscheidungen. Deshalb werden in dieser Arbeit die äußeren Einflüsse während der Deposition dieser Schichten auf die Funktionsweise der Solarzellen untersucht. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluß von Verunreinigungen und Interdiffusionsprozessen während der Deposition der Pufferschichten. Deshalb wird auf die Abscheidung der Zinkselenid-Pufferschichten mit Hilfe der chemischen Gasphasendeposition (CVD - engl.: chemical vapor deposition) und der metallorganischen chemischen Gasphasendeposition (MOCVD - engl.: metal organic chemical vapor deposition) in den nächsten beiden Abschnitten (1.1.1 und 1.1.2) vertiefend eingegangen.

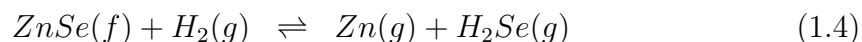
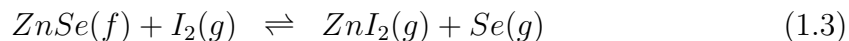
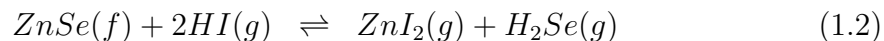
**Die Fensterschicht** aus Zinkoxid (ZnO) wird mittels Sputtertechnik in zwei Schritten hergestellt. Zuerst wird eine ca. 100 Nanometer dicke ZnO-Schicht ohne zusätzliche Dotierung aufgebracht (oft als "i-ZnO" bezeichnet). Daran schließt sich eine ca. 400 Nanometer dicke Zinkoxid-Schicht mit einer starken n-Dotierung an, die durch einen zusätzlichen Aluminium- bzw. Gallium-Anteil im ZnO erzeugt wird. Das Zinkoxid wird mit Hilfe des Sputtergases Argon innerhalb einiger Minuten auf dem Substrat abgeschieden. Die Substrattemperatur erhöht sich bei den verwendeten Schichten durch den Sputterprozeß auf maximal  $80^\circ\text{C}$ . Die Transparenz (Absorption  $\alpha < 5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$  und Reflexion  $R < 10\%$  für  $1050\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$ ) und die Leitfähigkeit (Flächenwiderstand  $0.4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ; Mobilität der Elektronen  $10 \text{cm}^2/(\text{Vs})$ ; Netto-Dotierkonzentration  $4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ) der resultierenden Schicht ist so gut, daß über 95% der Photonen des Sonnenspektrums in den Absorber eindringen [JW98]. Auf die Fensterschicht werden zur besseren Stromableitung dünne Frontkontakte aus Nickel/Aluminium aufgedampft.

### 1.1.1 Chemische Gasphasendeposition

Die chemische Gasphasendeposition CVD ist eine der beiden erfolgreichsten Herstellungsmethoden von Zinkselenid für Chalkopyrit-Solarzellen. Das Prinzip beruht auf dem chemischen Transport des zu deponierenden Materials über die Gasphase mit Hilfe von Trägergasen. Die Einführung dieses Verfahrens am HMI, bei dem als Transportgase Jod und Wasserstoff verwendet werden, beschreibt die Arbeit von [Rum01]. Bei diesem Prozeß wird Zinkselenid mit Hilfe der Transportgase, die durch ein Reaktorrohr strömen, von einem Quell- in den Depositionsbereich transportiert. Der schnelle, energie- und kostengünstige Einsatz für die großflächige Produktion von Solarzellen macht diese Art der Herstellung besonders interessant.

Je nach Temperatur und Anteil des Jods in der Gasphase bildet sich ein Gasgemisch aus Wasserstoff, Jodwasserstoff und Jod (Gleichung 1.1). Im Quellenbereich der CVD-Anlage reagiert das Gasgemisch bei Temperaturen von (500 – 600)°C mit pulverförmigem Zinkselenid (Gleichungen 1.2 bis 1.4). Dabei erfolgt eine Sättigung der Gasatmosphäre mit den gasförmigen Reaktionsprodukten.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Depositionsprozessen dominieren die Endprodukte der in den Gleichungen 1.2 und 1.3 beschriebenen chemischen Reaktionen in der Gasphase. Der Anteil der chemischen Verbindungen nach Gleichung 1.3 nimmt dabei mit sinkender Temperatur zu. Gegenüber einer Reaktion mit reinem Wasserstoff nach Gleichung 1.4 erhöht sich die Umsetzung des ZnSe in gasförmige Komponenten zwischen 450°C und 600°C erheblich (40mg/h (H<sub>2</sub>-Transport) auf 380mg/h (I<sub>2</sub>+HI+H<sub>2</sub>-Transport) bei 525°C im Quellenbereich; Flußrate des Gasgemisches 500ml/min; Druck 200mbar; Jod-Temperatur 60°C [Rum00]).




---

(f) -fest            (g) - gasförmig

Während das gesättigte Gasgemisch vom Quell- in den Depositionsbereich strömt, kühlt es auf Temperaturen von (280 – 400)°C ab. Dadurch kommt es zu einer Übersättigung der Gasphase und ZnSe wird aus der Gasphase auf das Substrat abgeschieden. Die resultierende Wachstumsrate der Zinkselenid-Schichten skaliert somit linear mit den in der Gasphase transportierten Ausgangsstoffen und der Depositionszeit. Für die Herstellung von Solarzellen, für die Dicken der ZnSe-Pufferschicht von einigen Nanometern ausreichen, können Wachstumszeiten von wenigen Minuten gewählt werden.

Für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Schichten mit Hilfe von ERDA-Messungen wurden aufgrund der Rauigkeiten der Absorber (Tabelle 6.2) ZnSe-Schichtdicken von einigen hundert Nanometern benötigt. Dafür ergaben sich Depositionszeiten von bis zu drei Stunden.

Untersuchungen von deponierten ZnSe-Pufferschichten in [Rum01] mittels Röntgenbeugung (XRD) zeigt bei Depositionstemperaturen von 400°C nur den (111)-Reflex der kubischen ZnSe-Phase, woraus auf das Wachstum einer einphasigen ZnSe-Schicht geschlossen wurde. Bei geringeren Temperaturen sieht man zusätzlich einen (102)-Reflex der tetragonalen ZnI<sub>2</sub>-Phase, der mit sinkender Temperatur zunimmt. Für Substrattemperaturen von 350°C werden rund 0.2At% und für 300°C rund 0.3At% Jod in der ZnSe-Schicht bestimmt. Im Vergleich dazu werden mit Hilfe von ERDA-Messungen in gleichartig hergestellten Strukturen um eine Größenordnung höhere Jod-Anteile festgestellt (Tabelle 6.4; Diskussion Abschnitt 6.2).

### 1.1.2 Metallorganische CVD

Die zweite im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Depositionsmethode für Zinkselenid ist die metallorganische chemische Gasphasendeposition (MOCVD), die in den Arbeiten von [Kam98] und [Sie02] vorgestellt wurde. Bei dieser Methode werden organische Verbindungen als Ausgangsstoffe verwendet, die bei möglichst geringen Temperaturen dissoziieren. Durch die Nutzung von Di-tert-butyl-selenid (DtBSe) als Selen-Quelle und von Di-Methyl-Zink-Triethylamin (DMZn-TEN) als Zink-Quelle kann eine Deposition des Zinkselenids durch Aufbrechen der metallorganischen Verbindungen bereits bei Temperaturen im Bereich von 265°C bis 400°C erreicht werden.

Bei Temperaturen unterhalb von 320°C wird die Depositionsrate durch die Dissoziation des Zink-haltigen Ausgangsmaterials limitiert. Sowohl die Wachstumsgeschwindigkeit als auch die Schichtqualität sinken bei geringeren Temperaturen drastisch. Zur Erhöhung der Wachstumsraten bei geringeren Temperaturen, d.h. zwischen 265°C und 350°C, wird deshalb die Methode des photoassistierten Wachstums (PAG) angewendet [Hah97]. Mit Hilfe einer 75W Xenon-Lampe wird die Oberfläche der Proben bestrahlt, woraus sich eine zusätzliche Energiezufuhr von ca. 0.1mW/cm<sup>2</sup> durch Photonen mit Energien oberhalb der Energie der Bandlücke des Zinkselenids ergeben. Diese Photonen erhöhen die ansonsten kinetisch limitierte Wachstumsrate um einen Faktor 2.5. Diese ist dabei unabhängig von der Art des Substrates.

Das Verhältnis der Ausgangsgase für eine stöchiometrische Deposition ändert sich mit der Temperatur. Für Depositionstemperaturen von 340°C ohne PAG ergibt sich ein optimales Wachstum für ein Verhältnis der Ausgangsstoffe von Selen und Zink von 1.2. Bei 280°C mit PAG liegt das Verhältnis bei 2.7. Für die Abscheidung von Zinkselenidschichten für den Absorber liegen die optimalen Depositionszeiten bei 3 Minuten. Für die Untersuchung der Schichten mittels ERDA (Teil III der Arbeit) wurden aus dem gleichen Grund wie bei der CVD-Methode, den Oberflächenrauigkeiten des Absorbers, Depositionszeiten von bis zu 3 Stunden gewählt.

## 1.2 Funktionsweise von Chalkopyrit-Solarzellen

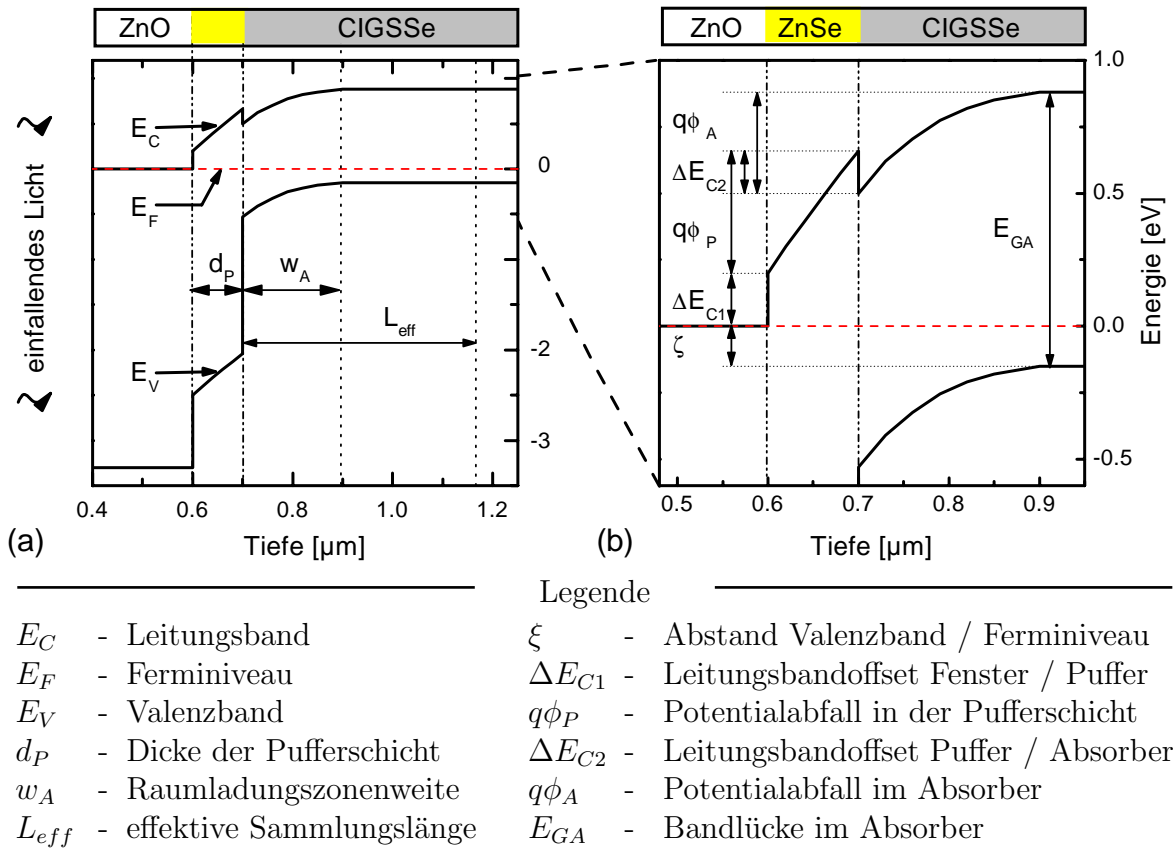
Bei den in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen handelt es sich um Heterostrukturen. Zwischen der n-leitenden ZnO-Fensterschicht und dem p-leitenden CIGSSe-Absorber

bildet sich eine Diodenstruktur aus. Aufgrund der großen Bandlücken der Fensterschicht und der Pufferschicht wird das auf die Solarzelle einfallende Sonnenlicht erst in der CIGSSe-Schicht absorbiert. Dabei werden durch den inneren lichtelektrischen Effekt Elektronen-Loch-Paare im Absorber gebildet. Diese werden durch die am pn-Übergang der Diode vorhandene Potentialdifferenz getrennt.

Die Funktionsweise der Ausbildung der Diodenstruktur, der Absorption des Lichtes und des Stromtransportes der Ladungsträger wird in den nächsten 3 Abschnitten (1.2.1-1.2.3) erklärt.

### 1.2.1 Banddiagramm der Solarzelle

Die Ausbildung des pn-Übergangs zwischen der Fensterschicht und dem Absorber läßt sich auf der Grundlage der von Shockley [Sho49] entworfenen Theorie zur Strom-Spannungs-Charakteristik an pn-Übergängen beschreiben, die in vielen Standardwerken wie z.B. [Sze81] beschrieben wird. Zusätzlich muß allerdings der Einfluß des "i-ZnO" und der Pufferschicht berücksichtigt werden, der z.B. in [Rau99a] erklärt wird. Daraus resultierend ergibt sich das Banddiagramm der Schichtstrukturen senkrecht zu den Schichten, wie es in Abbildung 1.3 dargestellt ist.



**Abb. 1.3:** Schematisches Banddiagramm von CIGSSe-Solarzellenstrukturen ohne externe Spannung nach [Rau01]/[Kle01] (a) - Überblick über den Querschnitt des aktiven Bereichs der CIGSSe-Solarzellen (b) - Detailansicht der Übergänge von Fenster/Pufferschicht und Pufferschicht/CIGSSe-Absorber



Unter Berücksichtigung externer Spannungen an der Diodenstruktur ergeben sich aus der Summe der Potentialdifferenzen am pn-Übergang die Gleichungen 1.5 und 1.6.

$$\xi + \Delta E_{C1} + \overbrace{q\phi_P} + \Delta E_{C2} + \overbrace{q\phi_A} = E_{GA} - qU \quad (1.5)$$

$$\xi + \Delta E_{C1} + \frac{qQ_n d_p}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{q^2 N_P d_p^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r} + \Delta E_{C2} + \frac{q^2 N_A w_A^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r} = E_{GA} - qU \quad (1.6)$$

---

$Q_n$	- Grenzflächenladungen Fenster / Puffer
$N_P / N_A$	- Dotierkonzentration in der Pufferschicht / Absorberschicht
$q$	- Elementarladung $1.602 \cdot 10^{-19} \text{As}$
$\epsilon_0$	- Elektrische Feldkonstante $8.85 \cdot 10^{-12} \text{As/(Vm)}$
$\epsilon_r$	- Dielektrizitätszahl (Gleichstromwert; für Puffer und Absorber $\sim 10$ )
$U$	- extern angelegte Spannung

Aufgrund der Gesamtladungsneutralität am pn-Übergang [Rau99a] muß außerdem die Summe der Ladungen an der Grenzfläche zwischen Fenster und Pufferschicht  $Q_n$ , der Ladungen in der verarmten Pufferschicht  $q d_p N_p$ , der Ladungen an der Grenzfläche zwischen Puffer und Absorber  $-Q_i$  und der Ladungen im Absorber  $-q w_A N_A$  zusammen Null ergeben.

$$Q_n + q d_p N_p - Q_i - q w_A N_A = 0 \quad (1.7)$$

---

$Q_i$	- Grenzflächenladungen Puffer / Absorber
-------	--

Wenn man Gleichung 1.7 in Gleichung 1.6 einsetzt und mittels quadratischer Ergänzung nach  $w_A$  umstellt sowie  $\Delta E_{C1}$  und  $\Delta E_{C2}$  zu  $\Delta E_C$  zusammenfaßt, erhält man für die Raumladungszonenweite:

$$w_A = -d_p + \sqrt{d_p^2 + \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r}{q^2 N_A} \left( E_{GA} - \xi - \Delta E_C - \frac{q Q_i d_p}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{q^2 N_P d_p^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r} - qU \right)} \quad (1.8)$$

Die Raumladungszonenweite  $w_A$  ist somit wie beim abrupten pn-Übergang nach [Sze81] wurzelförmig von der Spannung abhängig. Die Netto-Dotierung in der Pufferschicht und die Dicke des Puffers sowie die Grenzflächenladungsdichten beeinflussen den Absolutwert von  $w_A$  zusätzlich. Wie im nächsten Abschnitt - 1.2.2 gezeigt wird, ist die Raumladungszone im Absorber und ihre Weite  $w_A$  für die Sammlung der photogenerierten Elektronen-Loch-Paare entscheidend. Zur Bestimmung der Raumladungszonenweite kann die Meßmethode der Quanteneffizienz benutzt werden, die in Abschnitt 1.3.1 beschrieben wird.

## 1.2.2 Ladungsträgergeneration

Die Generation von Ladungsträgerpaaren erfolgt durch den inneren lichtelektrischen Effekt. Durch den Übertrag der Energie eines Photons wird ein Elektron des Valenzbandes in das Leitungsband gehoben. Voraussetzung dafür ist, daß die Energie des beteiligten Photons ausreicht, den zustandsfreien Energiebereich der Bandlücke  $E_G$  zu überbrücken. Aufgrund der großen Bandlücken der ZnO-Fensterschicht und der Pufferschicht (Abbildung 1.2 auf Seite 5) wird der größte

Teil des Sonnenspektrums (Abbildung 1.4(a) auf Seite 14) in der Chalkopyrit-Schicht absorbiert. Die wellenlängenabhängige Photonenflußdichte des Sonnenlichts in der Absorberschicht läßt sich mit Hilfe des Absorptionsgesetzes beschreiben.

$$\phi(\lambda, x) = \phi_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) \cdot x) \quad (1.9)$$

- 
- $\phi(\lambda, x)$  - Photonenflußdichte im Absorber
  - $\lambda$  - Wellenlänge
  - $x$  - Eindringtiefe in den Absorber
  - $\phi_0(\lambda)$  - an der Oberfläche des Absorbers eindringende Photonenflußdichte
  - $\alpha(\lambda)$  - Absorptionskoeffizient

Daraus ergibt sich die Generationsfunktion, die die Zahl der erzeugten Ladungsträgerpaaren im Absorber bei einer Generationsrate von Eins angibt.

$$G(x, \lambda) = \phi_0(\lambda) \alpha(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) \cdot x) \quad (1.10)$$

- 
- $G(x, \lambda)$  - Generationsfunktion für Ladungsträgerpaare

Das Gärtner-Modell [Gae59] beschreibt die Sammlungsfunktion  $H(x, \lambda)$  der generierten Ladungsträgerpaare, aus deren Produkt mit der Generationsfunktion die Photostromdichte  $J_P(\lambda)$  berechnet wird.

$$J_P(\lambda) = q \int_{x=0}^{\infty} G(x, \lambda) H(x, \lambda) \quad (1.11)$$

- 
- $H(x, \lambda)$  - Sammlungsfunktion für Ladungsträgerpaare
  - $J_P$  - Photostromdichte

Nach dem Modell tragen alle Elektronen-Loch-Paare, die innerhalb der Raumladungszonenweite  $w_A$  erzeugt werden, zum Stromfluß in der Solarzelle bei ( $H$  gleich 1). Außerdem liefern auch die Paare einen Beitrag zur Stromdichte, bei denen der Minoritätsladungsträger im Bahngebiet in den Bereich der Raumladungszone diffundiert, ohne zu rekombinieren. In diesem Zusammenhang wird die Diffusionsweglänge  $L_{diff}$  definiert, die die mittlere Weglänge der Minoritäten vor der Rekombination beschreibt. Die Gesamtphotostromdichte in der Solarzelle ergibt sich somit aus einem Anteil aus der Raumladungszone  $J_P^{RLZ}$  und einem Anteil aus den angrenzenden Gebieten des Absorbers  $J_P^{Bahn}$ .

$$J_P(\lambda) = \overbrace{q\phi_0(\lambda)(1 - \exp(-\alpha(\lambda)w_A))}^{J_P^{RLZ}} + \overbrace{q\phi_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda)w_A) \frac{L_{diff}\alpha(\lambda)}{1 + L_{diff}\alpha(\lambda)}}^{J_P^{Bahn}} \quad (1.12)$$

$$= q\phi_0(\lambda) \left( 1 - \frac{\exp(-\alpha(\lambda)w_A)}{1 + L_{diff}\alpha(\lambda)} \right) \quad (1.13)$$

- 
- $J_P^{RLZ}$  - Beitrag zur Photostromdichte aus der Raumladungszone
  - $J_P^{Bahn}$  - Beitrag zur Photostromdichte aus dem restlichen Absorber
  - $L_{diff}$  - mittlere Diffusionsweglänge der Minoritäten im Absorber

Die Gesamtphotostromdichte  $J_P = \int_{\lambda} J_P(\lambda)$  ist über die Raumladungszonenweite  $w_A$  von der an die Solarzelle angelegten Spannung  $U$  abhängig. Um den Gesamtbereich zu definieren, aus dem Ladungsträger gesammelt werden können, wird die effektive Sammlungslänge  $L_{eff}$  als Summe von Raumladungszonenweite  $w_A$  und mittlerer Diffusionsweglänge der Minoritäten im Absorber  $L_{diff}$  definiert ( $L_{eff} = w_a + L_{diff}$ ; Gleichung 1.19).

Bei den effektiven Sammlungslängen der in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen (Abbildung 2.2 (b), Seite 25) und den Absorptionskoeffizienten der verwendeten Absorber [Top98] kann die Photostromdichte im Arbeitsbereich der Solarzelle als unabhängig von der externen Spannung angenommen werden.

### 1.2.3 Stromtransport in der Solarzelle

Die Gesamtstromdichte  $J_G$  einer idealen Solarzelle, d.h. ohne Verluste an Serien- oder Parallelwiderständen, ergibt sich aus der Summe von Diodenstromdichte  $J_D$  und Photostromdichte  $-J_P$ , die sich nach [Sho49] wie folgt beschreiben läßt:

$$J_G(U) = J_D(U) - J_P \quad (1.14)$$

$$= J_0 \left( \exp \left( \frac{qU}{nkT} - 1 \right) \right) - J_P \quad (1.15)$$

---

$J_G$	- Gesamtstromdichte der Solarzelle
$J_D$	- spannungsabhängige Diodenstromdichte der Solarzelle
$U$	- an die Solarzelle extern angelegte Spannung
$J_0$	- Sperrsättigungsstromdichte der Diode
$n$	- Diodenfaktor
$k$	- Boltzmannkonstante $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$
$T$	- Temperatur der Solarzelle

Die Spannungsabhängigkeit der Diodenströme wird wesentlich durch den Diodenfaktor bestimmt, welcher seinerseits von den Rekombinationsprozessen der Ladungsträger in der Solarzelle abhängt. Wenn die Rekombination der Ladungsträger im Bahngebiet des Absorbers außerhalb der Raumladungszone erfolgt, ergibt sich nach [Sho49] ein Diodenfaktor von  $n = 1$ . Im Fall von Rekombinationsprozessen in der Raumladungszone nimmt nach [Wal96] der Diodenfaktor in Abhängigkeit der Verteilung der Störstellen, über die die Ladungsträger rekombinieren, Werte zwischen 1 und 2 an. Bei tunnelunterstützten Rekombinationsprozessen in der Raumladungszone oder über den Bereich der Pufferschicht ergeben sich Diodenfaktoren über 2 [Rib66]. Aus der Abhängigkeit des Gesamtstroms von der Spannung lassen sich die **Solarzellenparameter** definieren:

- Kurzschlußstromdichte:  $J_{SC} = |J_G(U = 0V)|$
- offene Klemmenspannung:  $V_{OC} = U(J_G = 0)^a$

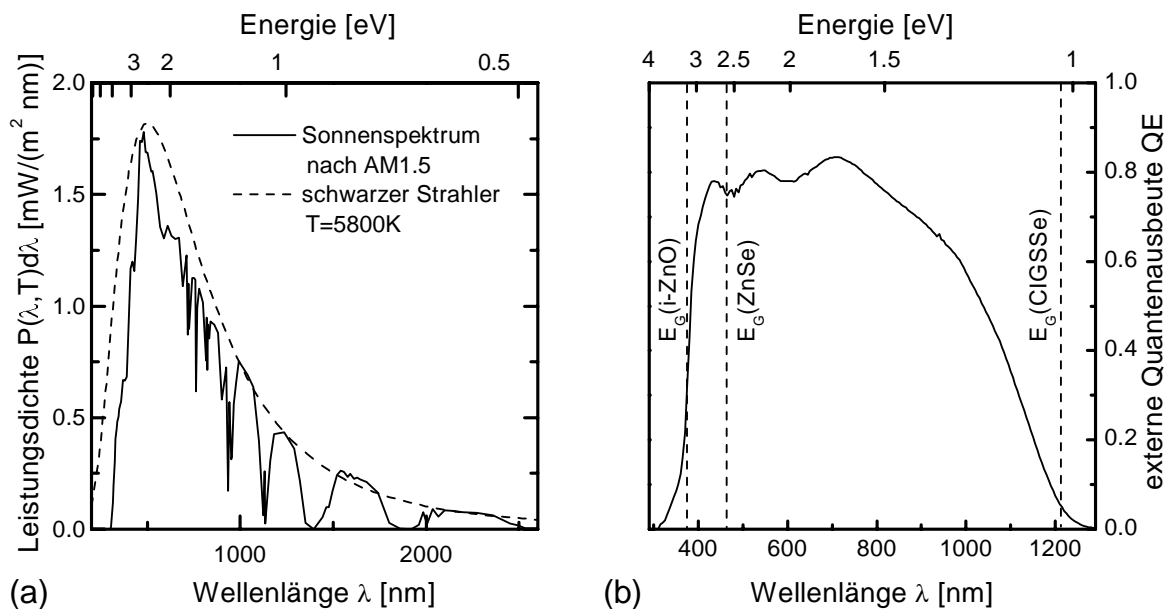
---

<sup>a</sup>Nutzung von  $V_{OC}$  statt  $U_{OC}$ , da Standard bei Beschreibung von Solarzellenparametern

- Füllfaktor: 
$$FF = \frac{|\min(J_G(U) \cdot U)|}{J_{SC} \cdot U_{OC}}$$
- Wirkungsgrad: 
$$\eta = \frac{J_{SC} U_{OC} FF}{P_{h\nu}}$$

$\min$  - Funktion zur Bestimmung des minimalen Wertes einer Funktion  
 $P_{h\nu}$  - Lichtleistungsdichte

Die standardisierte Lichtleistungsdichte AM1.5, welche das in unseren Breitengraden vorliegende Sonnenspektrum unter Berücksichtigung der Absorption in der Atmosphäre beschreibt, ist in Abbildung 1.4(a) dargestellt. Zum Vergleich dazu ist das Spektrum eines schwarzen Strahlers mit einer Temperatur von 5800K und einem Abstand, der dem mittleren Abstand zur Sonne entspricht, als gestrichelte Linie ebenfalls eingezeichnet.



**Abb. 1.4:** (a) - Leistungsdichte im Sonnenspektrum entsprechend dem Standard AM1.5 als Funktion der Wellenlänge nach [Hen80] (b) - Wellenlängenabhängige Quanteneffizienz einer CIGSSe-Solarzelle mit ZnSe-Puffer

## 1.3 Meßmethoden

### 1.3.1 Quanteneffizienzmessungen

Bei der Messung der Quanteneffizienz  $QE$  wird das Verhältnis des in der Solarzelle generierten Ladungsträgerdichte  $J_P/q$  zur eingestrahelten Photonenflußdichte  $\phi$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  untersucht (Gleichung 1.16). Dazu wird die Solarzelle bei dem hier benutzten Meßaufbau mit monochromatischem, amplitudenmoduliertem

Licht bestrahlt. Der modulierte Anteil des daraus resultierende Photostromes wird mit einem Lock-In Verstärker ermittelt. Während der Messungen kann an die Solarzelle eine zusätzliche Spannung angelegt werden, um die Raumladungszonenweite zu variieren. Aufgrund von Reflexionen von Licht an der Fenster- bzw. Pufferschicht gelangt nur ein Teil der eingestrahlten Photonenflußdichte in den Absorber (Gleichung 1.17). Dies berücksichtigt die interne Quanteneffizienz  $QE_{int}$ . Für den im Rahmen dieser Arbeit relevanten Wellenlängenbereich  $\lambda > 750\text{nm}$  (Abschnitt 2.3) ist die Reflexion allerdings vernachlässigbar [JW98].

$$QE(\lambda) = \frac{J_P(\lambda)}{q\phi_0(\lambda)} \quad (1.16)$$

$$QE_{int}(\lambda) = \frac{QE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (1.17)$$

---

$QE(\lambda)$	- Quanteneffizienz der Solarzelle
$QE_{int}(\lambda)$	- reflexionskorrigierte Quanteneffizienz
$R(\lambda)$	- Reflexion

In Abbildung 1.4(b) ist die Quanteneffizienz einer im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle ohne extern angelegte Spannung dargestellt. Aus dem Produkt der Leistungsdichte der Photonen (Abbildung 1.4(a)) und der Quanteneffizienz ist die Photostromdichte der aktiven Fläche der Solarzelle berechenbar.

Die wellenlängenabhängige Photostromdichte  $J_P$  läßt sich für den langwelligen Bereich der Quanteneffizienz ( $\lambda > 750\text{nm}$ ), der nicht durch Absorptionen des Puffers bzw. der Fensterschicht beeinflußt wird, mit Hilfe von Gleichung 1.13 beschreiben. Dementsprechend kann die Quanteneffizienz in diesem Wellenlängenbereich mit Hilfe der Näherung von [Kle94] simuliert werden.

$$QE(\alpha(\lambda)) = K_{Verl} (1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot L_{eff})) \quad (1.18)$$

$$L_{eff} = w_A + L_{diff} \quad (1.19)$$

---

$K_{Verl}$  - Vorfaktor zur Beschreibung der wellenlängenunabhängigen Verluste

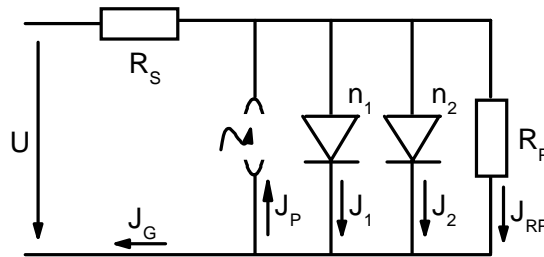
Mit Hilfe dieser Näherung ist die effektive Sammlungslänge  $L_{eff}$  bestimmbar, die sich aus der Summe der Raumladungszonenweite  $w_A$  und der Diffusionslänge der Minoritäten im Absorber  $L_{diff}$  zusammensetzt. Die Unsicherheiten bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten des Absorbers aufgrund der Oberflächenrauigkeiten limitieren dabei allerdings die Genauigkeit bei der Ermittlung der effektiven Sammlungslänge in den untersuchten Proben mit dieser Methode (Abschnitt 2.3).

Aus der Bestimmung der spannungsabhängigen effektiven Sammlungslänge lassen sich die Diffusionslänge, die Netto-Dotierung des Absorbers und der Potentialabfall im Absorber  $\phi_A$  abschätzen (Abbildung 1.3(b)). Allerdings beeinflussen sich die Parameter gegenseitig. Trotzdem liefert die Meßmethode wesentliche Informationen über die inneren Parameter der Solarzelle. Änderungen der Dotierung des Absorbers deuten

auf Verschiebungen der Dotierelemente und somit auf Diffusionsprozesse im Absorber hin. Änderungen des Potentialabfalles des Absorbers sind ein Hinweis auf Änderungen im Bereich der Pufferschicht und der angrenzenden Grenzflächen. Eine Verringerung der Diffusionsweglänge deutet auf geringere Lebensdauern der Minoritäten im Absorber und damit auf zusätzliche Defekte hin.

### 1.3.2 IU-Messungen

Mit der Messung der spannungsabhängigen Stromdichte  $J(U)$  ohne und mit Beleuchtung lassen sich die Solarzellenparameter (Abschnitt 1.2.3) und die Parameter der Diodenstrukturen der Solarzellen bestimmen. Zur theoretischen Beschreibung realer Solarzellenstrukturen müssen dabei zusätzlich Parallel- und Serienwiderstände eingeführt werden, die parallele Strompfade und in Reihe liegende Spannungsabfälle innerhalb der Solarzelle berücksichtigen. Im Fall mehrerer möglicher Rekombinationswege der Ladungsträger in den Solarzellen mit vergleichbarer Rekombinationswahrscheinlichkeit werden diese mit Hilfe mehrerer paralleler Dioden beschrieben.



**Abb. 1.5:** Schaltbild zum 2-Dioden-Modell

Für die Gesamtstromdichte ergibt sich im Fall von 2 möglichen Rekombinationswegen:

$$J_G(U) = J_1(U) + J_2(U) + J_{RP}(U) - J_P \quad (1.20)$$

$$= \underbrace{J_{01} \left( e^{\frac{q(U-R_S J_G)}{n_1 k T}} - 1 \right)}_{J_1(U)} + \underbrace{J_{02} \left( e^{\frac{q(U-R_S J_G)}{n_2 k T}} - 1 \right)}_{J_2(U)} + \frac{U - R_S J_G}{R_P} - J_P \quad (1.21)$$

$J_{1/2}$  - Dunkelstrom 1./2. Diode

$n_1/n_2$  - Diodenfaktor 1./2. Diode

$J_{01/02}$  - Sperrsättigungsstromdichte 1./2. Diode

$J_{RP}$  - Stromdichte durch den Parallelwiderstand

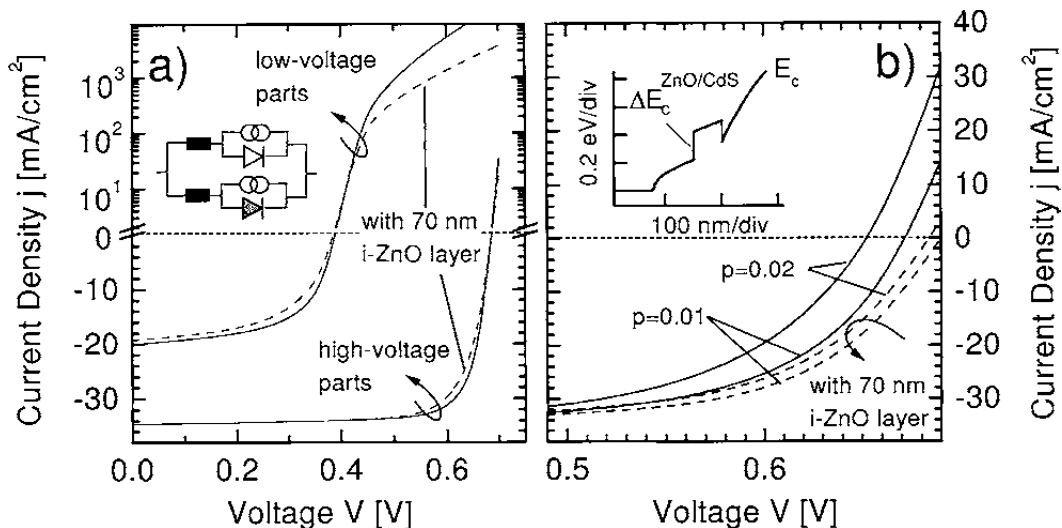
$R_S/R_P$  - Serien- / Parallelwiderstand

Innerhalb des Modelles beschreibt der Faktor  $R_S \cdot J_G$  Spannungsabfälle innerhalb der Solarzelle, wie z.B. am Übergang zwischen Absorber und Rückkontakt. Der Dunkelstrom der Solarzelle setzt sich bei diesem Beispiel aus den Anteilen von 2 Dioden und dem Parallelwiderstand zusammen. Mit der Annahme von spannungsunabhängigen Widerständen  $R_S$ ,  $R_P$  und einer konstanten Photostromdichte  $J_P$  lassen sich

spannungsabhängige Stromdichtekennlinien mit und ohne Beleuchtung beschreiben. Mit der Komplexität der Diodenmodelle erhöht sich der Rechenaufwand für die Berechnung der Solarzellenparameter. Während sich die offene Klemmenspannung im Modell mit einer Diode ohne Widerstände noch analytisch berechnen läßt, sind dafür im 2 Dioden-Modell iterative Methoden notwendig. Zusätzlich korrelieren einige Parameter stark miteinander, was deren Bestimmung aus Anpassungen an Messungen erschwert (Abschnitt 2.4.1).

Das 2 Dioden-Modell ist zur Beschreibung der Gesamtstromdichte notwendig, wenn verschiedene Rekombinationsprozesse den Stromfluß mit vergleichbarer Stärke beeinflussen. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten der Rekombinationswege bestimmt dabei wesentlich die Eigenschaften der resultierenden Solarzellen.

Ein wichtiges Beispiel dafür wird in der Arbeit von [Rau01] dargestellt (Abbildung 1.6). Es zeigt anhand von Simulationen mit dem Programmpaket SCAPS [Bur00] den überproportionalen Einfluß von Bereichen der Absorberoberfläche mit schlechten elektronischen Eigenschaften, d.h. mit veränderter Austrittsarbeit an der Oberfläche oder schlechter elektronischer Leitfähigkeit.



**Abb. 1.6:** SCAPS-Simulation nach [Rau01]: (a) - Spannungsabhängige Stromdichte von Solarzellen mit guten elektronischen Eigenschaften und hoher offener Klemmenspannung sowie mit schlechten elektronischen Eigenschaften und niedriger offener Klemmenspannung; Simulation mit SCAPS [Bur00] (b) - Parallelschaltung der beiden Zellen aus (a) mit einem Flächenanteil  $p=0.01$  bzw.  $p=0.02$  der Solarzellen mit schlechten elektronischen Eigenschaften ohne (durchgezogene Linien) und mit (gestrichelte Linien) funktionierenden i-ZnO/CdS-Schichten.

Abbildung 1.6(a) zeigt sowohl für Solarzellen mit guter als auch mit schlechter Qualität die zugehörigen spannungsabhängigen Stromdichten mit und ohne funktionierende i-ZnO/CdS-Schichten. Abbildung 1.6(b) stellt die Summe der beiden Stromdichten bei einem Flächenanteil von  $p=0.01$  bzw.  $p=0.02$  der Solarzelle mit schlechten elektronischen Eigenschaften dar. Man erkennt eine deutlich überproportionale Verschlechterung der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$  für den Fall ohne funktionierende i-ZnO/CdS-Schichten. Als Folge wird in der Arbeit als

eine der wesentlichsten Aufgaben von i-ZnO und Pufferschicht die Minimierung der Stromdichten in den Bereichen mit schlechten elektronischen Eigenschaften gesehen. Die Bestimmung des spannungsabhängigen Gesamtstroms mit und ohne Beleuchtung liefert somit außer den Solarzellenparametern auch Informationen über Spannungsabfälle und Strompfade innerhalb der Solarzelle. Damit gibt sie die Möglichkeit der direkten Untersuchung des Einflusses der Modifikation von Pufferschichten auf die Solarzelle.

## 1.4 Bekannte Einflüsse der Abscheidetemperatur der ZnSe-Pufferschicht auf die Solarzellenparameter der CIGSSe-Zellen

Bei der Herstellung von Chalkopyrit-Solarzellen ist die Pufferschicht entscheidend für die Effizienz der Solarzellen. Die besten Wirkungsgrade von Solarzellen ohne Pufferschicht auf Basis der in dieser Arbeit verwendeten Absorber liegen bei  $\eta = 6.5\%$ . Dabei werden offene Klemmspannungen von  $V_{OC} = 370mV$  und Kurzschlußstromdichten von  $31mA/cm^2$  erreicht. Auf der anderen Seite wurden mit den gleichen Absorbern und CdS-Puffern, die im chemischen Bad abgeschieden wurden, Wirkungsgrade von 14.5% erreicht [Eis02], mit anderen Chalkopyrit-Absorbern sogar 18.8% [Con02]. Die signifikanteste Änderung war dabei die deutliche Erhöhung der offenen Klemmspannung gegenüber Solarzellen ohne Pufferschicht. Zur Erklärung dieses Phänomens wurden eine Reihe von Theorien entwickelt und diskutiert.

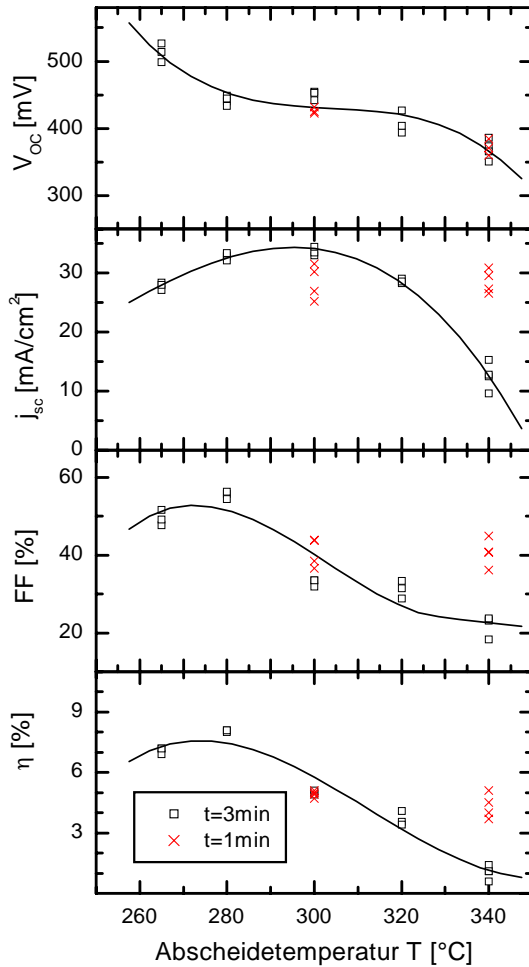
Änderungen der Dotierung des Absorbers sowie Veränderungen der Grenzflächenladungen durch Diffusionsprozesse und - daraus abgeleitet geänderte Bandstrukturen in der Zelle sowie Bandanpassungen zwischen Absorber und Fenster - beschreiben die beobachteten Effekte bisher am besten [Kle01]. Zudem wird eine Beeinflussung der Ladungsträgerdichten der Minoritätsladungsträger durch Veränderungen der relativen Position der Leitungsbandkante zum Fermi-niveau an der Oberfläche diskutiert. Als Folge wird eine Änderung der Rekombinationswahrscheinlichkeiten der Ladungsträger an der Grenzschicht zwischen Absorber und Puffer erwartet [Rau01]. Wie in Abschnitt 1.3.2 gezeigt, wird auch die Veränderung einiger lokal begrenzter Bereiche der Solarzellen diskutiert.

Einflüsse der Pufferschicht auf die Gitteranpassung zwischen Absorber und Fensterschicht oder den Schutz des Absorbers vor Modifikationen durch die Sputterprozesse, mit denen das Zinkoxid aufgebracht wird, werden als Hauptfunktion der Puffer inzwischen ausgeschlossen, da selbst nicht vollständig bedeckende Schichten ähnliche Wirkungen auf die Solarzellenparameter zeigen [Rum01].

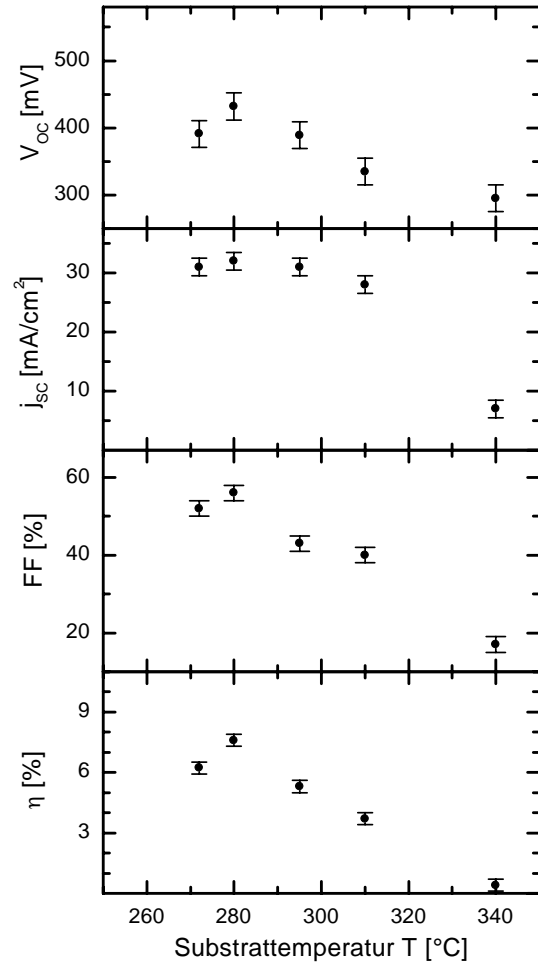
Die am häufigsten verwendete Methode zur Herstellung der Pufferschichten ist bisher die Abscheidung von Kadmiumsulfid im chemischen Bad (CBD). Da Kadmium ein Schwermetall ist, resultieren daraus aufwendigere Sicherheitsmaßnahmen bei der Produktion. Deshalb wird bei der Verwendung der Pufferschichten nach Alternativen gesucht.

Die Herstellung von ZnSe-Pufferschichten mit Hilfe von CVD oder MOCVD (Abschnitte 1.1.1, 1.1.2) ergibt bei geeigneter Wahl der Prozeßparameter ebenfalls gute





**Abb. 1.7:** Solarzellenparameter von Shell-Camarillo Absorbern, auf denen mittels MOCVD-Prozeß 3 Minuten bzw. 1 Minute ZnSe-Pufferschichten abgeschieden wurden als Funktion der Depositionstemperatur bei der Abscheidung dieser Schichten nach [Sie02]



**Abb. 1.8:** Solarzellenparameter von Shell-Camarillo Absorbern, auf denen mittels CVD-Prozeß 3 Minuten ZnSe-Pufferschichten abgeschieden wurden als Funktion der Substrattemperatur des Absorbers während der Deposition nach [Rum01]

Wirkungsgrade bei den Solarzellen (Abbildungen 1.7, 1.8). Dabei zeigt sich allerdings, daß sich die Solarzellenparameter der Zellen mit steigender Depositionstemperatur verschlechtern, obwohl sich die Homogenität und die elektrischen Eigenschaften des Zinkselenids verbessern [Sie02].

Bei den Solarzellen mit den besten Wirkungsgraden wurden die ZnSe-Schichten sowohl mit der CVD- als auch mit der MOCVD-Methode bei 280°C und Wachstumszeiten von 3min hergestellt (Abbildungen 1.7, 1.8). Bei unveränderter Depositionszeit verschlechtern sich alle Solarzellenparameter mit steigender Depositionstemperatur. Eine vergleichende Untersuchung von Solarzellen mit MOCVD-ZnSe-Pufferschichten, deren Depositionszeit nur eine Minute betrug, zeigt eine geringere Abnahme der

Solarzellenparameter mit zunehmender Substrattemperatur (Abbildung 1.7) als im Fall von drei Minuten Depositionszeit. Ein Vergleich der Meßwerte der Depositionen bei 280°C / 3 Minuten und bei 340°C / 1 Minute, die nominell die gleiche Pufferschichtdicke aufweisen, zeigen mit Ausnahme der Kurzschlußstromdichte  $J_{SC}$  ebenfalls verschlechterte Solarzellenparameter. Aus der Summe dieser Beobachtungen wird als Ursache des Wirkungsgradverlustes die "thermische Beschädigung" der Solarzellen vermutet.

Aufgrund der starken Abhängigkeit des Wirkungsgrads von der Depositionstemperatur sollen deshalb insbesondere Diffusionsprozesse zwischen den Schichten des Absorbers und des Puffers und der Einbau von Verunreinigungen in die Schicht während der Deposition untersucht werden. Dabei wird der Einfluß auf die Solarzellenparameter mit Hilfe von thermischen Nachbehandlungen in den Zusammenhang mit Diffusionsprozessen gebracht. Die anschließende Untersuchung dieser Diffusionsprozesse in diesen Strukturen mittels ERDA stehen im Mittelpunkt der Teile II und III der Arbeit.