

# Kapitel 2

## Einfluß der Herstellung der ZnSe-Pufferschichten auf die Solarzelle

Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit den Auswirkungen der thermischen Belastungen bei der Deposition der ZnSe-Pufferschicht auf die Solarzellen. Aus den in Abschnitt 1.4 vorgestellten Experimenten ergibt sich die Frage, welche der gezeigten Änderungen der Solarzellenparameter aufgrund von veränderten Wachstumsprozessen entstehen (Abschnitte 1.1.1, 1.1.2) und welche das Resultat von Diffusionsprozessen zwischen den Schichten während der Deposition sein können.

Zur Klärung ist im Rahmen dieser Arbeit eine Studie in Anlehnung an diese Experimente durchgeführt worden, die die temperaturbedingten Einflüsse aufklären soll. Dabei galt das Interesse insbesondere den Fragen nach einer Veränderung der effektiven Sammlungslänge und einer Änderung der möglichen Rekombinationsprozesse in der Solarzelle.

### 2.1 Experimentelle Bedingungen zur thermischen Nachbehandlung von ZnSe / CIGSSe-Solarzellen

Die in Abschnitt 1.4 beschriebenen Experimente zeigen eine Verschlechterung aller Solarzellenparameter bei Erhöhung der Substrattemperaturen über 280°C während der Deposition von ZnSe auf Shell-Camarillo Absorbern. Die gleichartigen Temperaturabhängigkeiten der beiden Meßreihen der mit zwei unterschiedlichen Abscheideverfahren hergestellten ZnSe-Pufferschichten deuten auf ähnliche Modifikationen des Puffers oder des oberflächennahen Absorberbereiches hin.

Bei beiden Methoden der Pufferabscheidung erhöht sich allerdings auch die Depositionsrate der Pufferschicht mit steigender Temperatur, so daß die resultierende Schichtdicke des Puffers  $d_P$  bei gleicher Depositionsdauer zunimmt. Auch dies beeinflußt die Funktion der Solarzellen (Abschnitt 1.2.1), kann aber im Gegensatz

zu Diffusionsprozessen durch Variation der Depositionsdauer vollständig ausgeglichen werden.

Bei Erhöhung der Depositionstemperatur ändert sich zudem die Zusammensetzung der Gasphase, aus der stöchiometrische ZnSe-Schichten abgeschieden werden können, so daß sich auch die Kontamination der Pufferschicht über die Gasatmosphäre ändern kann. Dies könnte die Solarzellenparameter ebenfalls beeinflussen.

Im Fall der CVD-Methode verändert sich das Verhältnis des Gasgemisches aus Jod und Wasserstoff und damit die Partialdrücke der Ausgangsstoffe in der Gasphase [Rum01]. Bei der MOCVD-Methode muß das Verhältnis der metallorganischen Ausgangsstoffe zueinander angepaßt werden [Sie02]. Die dabei auftretenden Veränderungen bei den Verunreinigungen der resultierenden Pufferschichten wird in Abschnitt 6.2 mit Hilfe von ERDA-Untersuchungen diskutiert.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Solarzellenparameter separat zu untersuchen, wurden deshalb auf mehreren Teilen eines CIGSSe-Absorbers unter gleichen Depositionsbedingungen mit der MOCVD-Methode ZnSe-Pufferschichten aufgebracht. Dabei wurden die Depositionsparameter verwendet, bei denen mit dem MOCVD-Prozeß im Vorfeld die besten Resultate für Solarzellen erzielt wurden. Das heißt, die Schichten wurden in 3 Minuten bei einer Temperatur von 280°C abgeschieden. Die Schichten wurden zur Vermeidung von Änderungen durch den Einfluß von reaktiven Gasen in inerte Umgebung aufbewahrt ( $N_2$ -Box am Reaktor). Die Nutzung der MOCVD-Methode zur Abscheidung des Puffers wurde gewählt, da sich daraus homogenere Bedeckungen der Absorber durch die Pufferschichten als bei der CVD-Methode ergeben. Zudem sind die Aufheiz- und Abkühlzeiten der Probe im MOCVD-Reaktor kürzer, was bei kurzen Temperungszeiten vorteilhaft ist. Aus der gleichartigen Herstellung resultieren für alle Proben gleiche Pufferschichtdicken  $d_p$  und gleiche Verunreinigungen in der Pufferschicht.

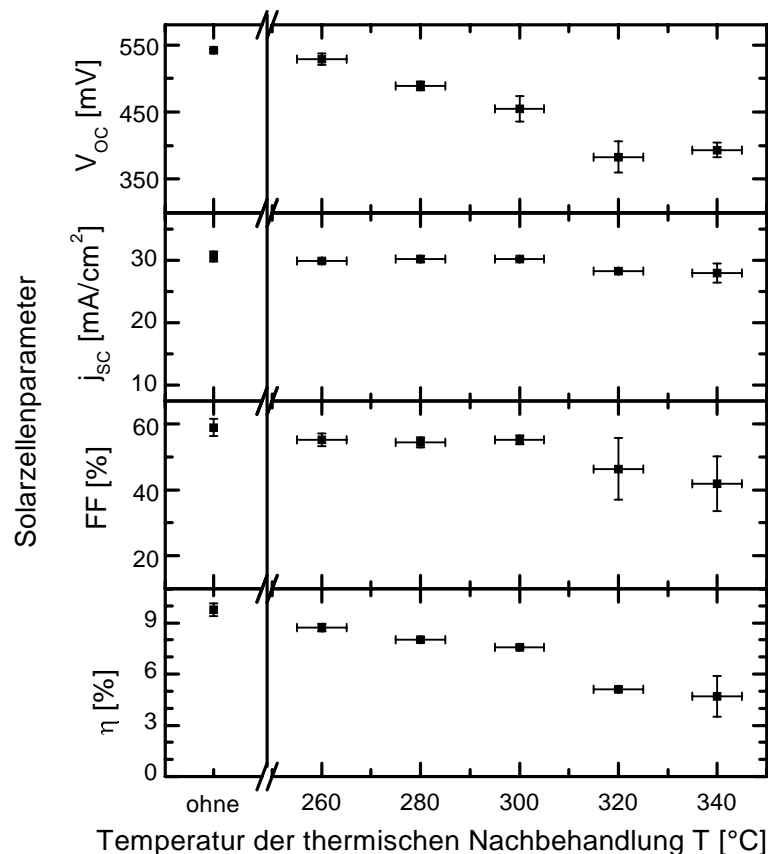
Im Anschluß an die Herstellung wurden die Proben im MOCVD-Reaktor für weitere 3 Minuten bei Temperaturen zwischen 260°C und 340°C thermisch nachbehandelt. Die Zeiten und die Temperaturen wurden so ausgewählt, daß sie den Bereich der technologisch relevanten Parameter abdecken. Zudem wurde auf die Möglichkeit des Vergleiches mit den in Abschnitt 1.4 vorgestellten Experimenten (Abbildungen 1.7, 1.8) geachtet.

Im Anschluß an diese zusätzliche thermische Belastung wurden die Proben mit einer ZnO-Fensterschicht und Frontkontakten versehen, so daß aus einer Probe der Größe von einem Quadrat-Inch (2.54cmx2.54cm) 8 Solarzellen mit einer Größe von je 0.5cm<sup>2</sup> hergestellt wurden. Dadurch konnten statistische Schwankungen der Solarzellenparameter bestimmt werden. Durch den Vergleich der Zellen untereinander konnten auch lokale Störungen in einzelnen Zellen, z.B. Kurzschlüsse, erkannt und Rückschlüsse auf die Stabilität der entstandenen Strukturen gezogen werden.

An einem AM1.5 Sonnensimulator wurden die IU-Kennlinien aller Solarzellen mit und ohne Beleuchtung gemessen. Während der Messungen wurde die Probe dabei auf einer Temperatur von 23°C gehalten und ohne vorhergehende Langzeitbeleuchtung vermessen. Die Kennlinien wurden in einem Spannungsbereich von -0.5V bis 0.75V ermittelt. Die maximale Stromdichte wurde auf 0.4A/cm<sup>2</sup> festgesetzt, um Beschädigungen der Zellen zu verhindern. Die Kontaktwiderstände lagen in allen Fällen an den Frontkontakten bei ca. 1.5Ω und an den Rückkontakten bei ca. 1.2Ω.

## 2.2 Abhängigkeit der Solarzellenparameter von der Temperatur der thermischen Nachbehandlung

Aus den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Beleuchtung nach AM1.5 wurden die offene Klemmenspannung  $V_{OC}$ , die Kurzschlußstromdichte  $J_{SC}$ , der Füllfaktor  $FF$  und der Wirkungsgrad  $\eta$  der Solarzellen bestimmt. Abbildung 2.1 zeigt die gemittelten Solarzellenparameter, wobei die offensichtlich kurzgeschlossen Zellen nicht berücksichtigt wurden. Die Auftragung erfolgte in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während der dreiminütigen thermischen Nachbehandlung im MOCVD-Reaktor unter Stickstoff-Atmosphäre. Der systematische Fehler der Temperaturmessung beträgt dabei  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Bei den Fehlern der Solarzellenparameter handelt es sich um den aus der Mittelung der Parameter von je 8 Solarzellen bestimmten Fehler. Als Referenz sind die Werte für eine gleichzeitig hergestellte Referenzprobe ohne Nachtemperung dargestellt.



**Abb. 2.1:** Solarzellenparameter  $V_{OC}$ ,  $j_{sc}$ ,  $FF$  und  $\eta$  von Solarzellen auf der Basis von Shell-Camarillo Absorbern mit im MOCVD-Prozeß bei  $280^\circ\text{C}$  in 3 Minuten abgeschiedenen ZnSe-Schichten als Funktion der Temperatur der thermischen Nachbehandlung für 3 Minuten. Die Fehlerbereich der Solarzellenparameter wurden mittels statistischer Mittelung bestimmt. Der Fehlerbereich der Temperatur entspricht dem Fehler bei der Temperaturmessung.

Man erkennt eine deutliche Abnahme der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$  mit zunehmender Temperatur. Dem gegenüber steht eine im Rahmen der Meßfehler fast konstante Kurzschlußstromdichte  $J_{SC}$ . Der Füllfaktor  $FF$  bleibt bis zu Temperaturen von 300°C konstant. Aufgrund der bei Temperaturen oberhalb von 300°C zunehmenden Fehler beim Füllfaktor kann nicht eindeutig beurteilt werden, ob der Füllfaktor in diesem Bereich abnimmt. Nach [Gre82] wird dies bei sinkender offener Klemmenspannung  $V_{OC}$  empirisch vorhergesagt. Der Wirkungsgrad  $\eta$  nimmt im Wesentlichen durch die Verringerung der offenen Klemmenspannung ab.

Bei den Proben, die Temperaturen von 320°C bzw. 340°C ausgesetzt wurden, fällt zudem eine deutlich stärkere Schwankung der Parameter auf. Außerdem erhöht sich die Anzahl der Zellen mit ohmschem Verhalten der Dunkelkennlinien. Dies läßt auf insgesamt instabilere Solarzellen schließen.

Das erste wesentliche Ergebnis der durchgeführten Experimente ist, daß die Kurzschlußstromdichte  $J_{SC}$  bei der thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen zwischen 280°C und 340°C konstant bleibt. Dies ist ein signifikanter Unterschied zu den in Abschnitt 1.4 vorgestellten Experimenten. Die Abbildungen 1.7 und 1.8 zeigen in beiden Fällen eine Verringerung von  $J_{SC}$  mit zunehmender Depositionstemperatur. Die Ursache der Verringerung der Kurzschlußstromdichte in diesen Fällen liegt demzufolge in der temperaturabhängigen Depositionsgeschwindigkeit der ZnSe-Schichten. Daraus folgt in den Experimenten von [Sie02] und [Rum01] eine Erhöhung der deponierten Schichtdicke  $d_P$  der ZnSe-Schicht bei gleicher Depositionszeit. Die Resultate der Arbeit von [Kam98] zeigen, daß mit einer Zunahme der Schichtdicke der Serienwiderstand  $R_S$  von Solarzellenstrukturen wächst und die Kurzschlußstromdichte  $J_{SC}$  sinkt.

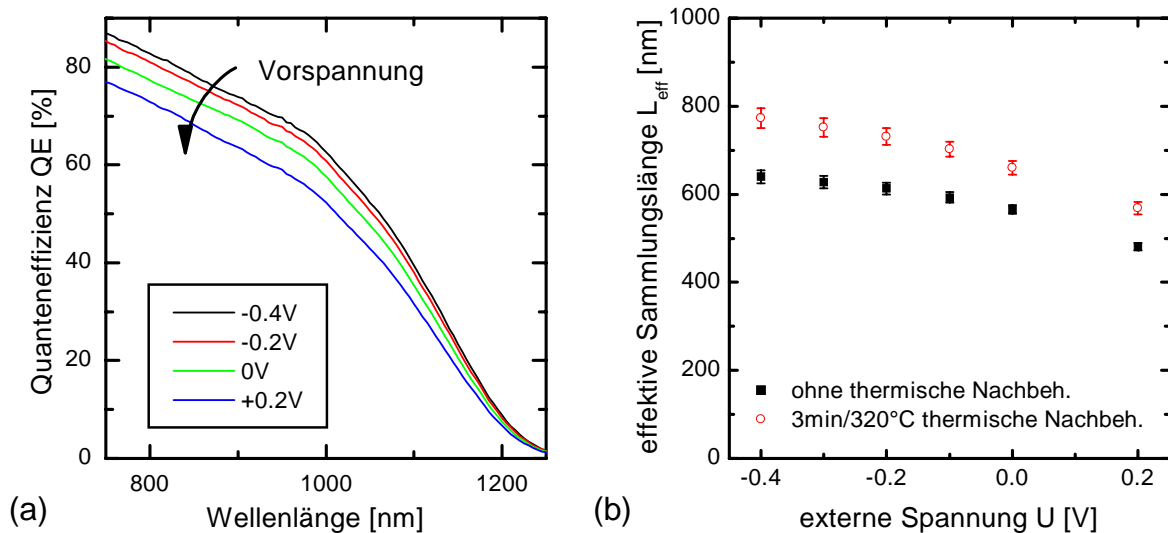
Das zweite wesentliche Ergebnis ist die Verringerung der offenen Klemmenspannung mit zunehmender Substrattemperatur. Da dies auch bei der thermischen Nachbehandlung von vorher gleich hergestellten Proben beobachtet wird, und somit kein Resultat der unterschiedlichen Herstellung der Pufferschicht sein kann, muß dies ein Resultat der thermischen Einflüsse auf die Pufferschicht und den Absorber während der Deposition sein. Die möglichen Ursachen dafür sollen in den nächsten Abschnitten (2.3-2.5) diskutiert werden.

## 2.3 Effektive Sammlungslänge in CIGSSe-Solarzellen in Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung

Mit spannungsabhängigen Quanteneffizienzmessungen wurde die effektive Sammlungslänge  $L_{eff}$  für die im Abschnitt 2.2 beschriebenen Solarzellen, d.h. für Solarzellen mit Camarillo-Absorber und MOCVD-ZnSe-Pufferschicht, mit dem in Abschnitt 1.3.1 zusammengefaßten Verfahren bestimmt. Mit dem Modell von [Kle94] und den optischen Absorptionsdaten von [Tob99] wurden die effektiven Sammlungslängen aus den Quanteneffizienzdaten im Wellenlängenbereich  $\lambda > 800\text{nm}$  bestimmt (Gleichung 1.19).

Abbildung 2.2(a) zeigt den anzupassenden Bereich der QE-Messung für eine der thermisch nicht nachbehandelten Solarzellen für verschiedene externe Spannungen. Mit zunehmender Vorspannung nimmt die Quanteneffizienz wegen der Verringerung

der Raumladungszonenweite  $w_A$  und damit der effektiven Sammlungslänge  $L_{eff}$  ab. In Abbildung 2.2(b) sind die mit dem Modell von [Kle94] aus den QE-Messungen bestimmten effektiven Sammlungslängen als Funktion der externen Spannung für zwei Zellen aufgetragen. Es handelt sich dabei um die thermisch nicht behandelte Solarzelle, deren QE-Meßkurven Abbildung 2.2(a) zeigt, und eine für drei Minuten bei 320°C nachgetemperte Probe aus der Serie der Proben von Abschnitt 2.2. Die dargestellten Fehler resultieren aus der Anpassung der QE-Messungen an das Modell.



**Abb. 2.2:** (a) - gemessene Quanteneffizienzspektren einer thermisch nicht nachbehandelten CIGSSe-Solarzelle der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Zellen, deren Solarzellenparameter in Abbildung 2.1 gezeigt wurden, als Funktion einer extern angelegten Spannung im Bereich der Anpassung für die effektive Sammlungslänge (b) - aus den QE-Messungen bestimmte effektive Sammlungslängen von zwei der in Abschnitt 2.2 beschriebenen MOCVD-ZnSe / Shell-Camarillo Solarzellen, eine nicht thermisch nachbehandelte Zelle und eine für 3 Minuten bei 320°C thermisch nachbehandelte Zelle

Aus dem Vergleich der effektiven Sammlungslängen der nicht thermisch nachbehandelten und der bei für 3 Minuten bei 320°C nachbehandelten Probe ergibt sich im Mittel eine Erhöhung der effektiven Sammlungslänge von 20%. Da die zu Grunde liegenden Absorptionsdaten für die Absorber mit relativ großen Unsicherheiten behaftet sind, ist die Bestimmung weiterer Parameter, wie der Diffusionslänge  $L_{Diff}$  nicht sinnvoll. Wenn man eine konstante Diffusionslänge annimmt, was für den Fall gilt, daß die tieferen Bereiche des Absorbers nicht von der thermischen Nachbehandlung beeinflusst werden (Abbildung 1.3), deutet die Zunahme der effektiven Sammlungslänge auf eine Zunahme der Raumladungszonenweite  $w_A$  und damit einer Abnahme der Dotierung  $N_A$  im Absorber in der Nähe der Grenzfläche (Gleichung 1.8) hin. Eine plausible Erklärung dieses Phänomens sind Diffusionsprozesse zwischen dem Absorber und der Pufferschicht während der thermischen Nachbehandlung. Diffusionsprozesse bei den Temperaturen der thermischen Nachbehandlung bzw. bei der Abscheidung des ZnSe werden in Kapitel 6 mit Hilfe von ERDA-Messungen untersucht.

## 2.4 Rekombinationsmechanismen in CIGSSe-Solarzellen mit ZnSe-Pufferschichten

### 2.4.1 Anpassung der Dioden-Modelle an die IU-Messungen von CIGSSe-Solarzellen

Zur Ermittlung der Rekombinationsprozesse in den CIGSSe-Solarzellen wurden IU-Messungen im Dunkeln durchgeführt. Die resultierenden Kennlinien wurden mit Hilfe der in Abschnitt 1.3.2 vorgestellten Dioden-Modelle angepaßt (Gleichung 1.21).

Für die Beschreibung der IU-Messungen der thermisch nachbehandelten CIGSSe-Solarzellen mit MOCVD-Pufferschichten (Abschnitt 2.1), die im nächsten Abschnitt (2.4.2) vorgestellt werden, muß das 2 Dioden-Modell verwendet werden. Die Anpassung dieser Meßdaten mit einem 1 Dioden-Modell führt bei diesen Proben zu Abweichungen des Modelles im Bereich niedriger Vorwärtsströme ( $J_D < 10^{-3} \text{A/cm}^2$ ). Ansonsten entspricht sie im Wesentlichen den Anpassungen der zweiten Diode im 2-Dioden-Modell.

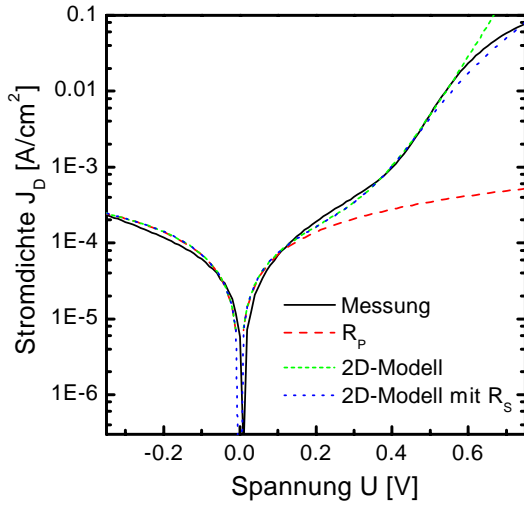
Die Anpassung der IU-Messungen mit dem 2 Dioden-Modell wird im folgenden an einer Referenzprobe<sup>1</sup> - ohne thermische Nachbehandlung - erklärt. Abbildung 2.3 zeigt die IU-Kennlinie dieser Probe und die schrittweise Anpassung des 2 Dioden-Modelles.

Die gemessene IU-Kennlinie wird in Teilbereichen angepaßt, da die Bestimmung der Parameter des Modelles (Tabelle 2.1) sich sonst zu stark gegenseitig beeinflussen (Gleichung 1.21). Der Parallelwiderstand  $R_P$  läßt sich aus dem Bereich negativer Spannungen bestimmen ( $-0.3\text{V} < U < 0\text{V}$ , lang gestrichelte, rote Linie in Abbildung 2.3). Im Anschluß daran wird die erste Diode im Bereich kleiner Stromdichten angepaßt ( $J_D \leq 10^{-3} \text{A/cm}^2$ ), in dem die Diode mit dem größeren Diodenfaktor dominiert (Diode 1 mit  $J_{01, n_1}$ ). Die zweite Diode wurde im Bereich mittlerer Stromdichten ( $10^{-3} \text{A/cm}^2 \leq J_D \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{A/cm}^2$ , kurz gestrichelte, grüne Linie in Abbildung 2.3) angepaßt, in dem der Einfluß des Serienwiderstandes noch nicht wieder zur Verringerung des Anstiegs der Meßdaten führt. Als letztes folgt die Anpassung des Serienwiderstandes  $R_S$  (gepunktete, blaue Linie in Abbildung 2.3).

Tabelle 2.1 gibt die mittleren Parameter für das 2 Dioden-Modell an, die aus den IU-Messungen aller im nächsten Abschnitt - 2.4.2 diskutierten Proben bestimmt wurden (Abbildung 2.4). Der Parallelwiderstand  $R_P$  liegt im Mittel bei  $(1.8 \pm 0.2) \text{k}\Omega \text{cm}^2$ . Für den ersten Diodenfaktor  $n_1$  ergibt sich für alle Messungen der gleiche Wert, der allerdings in Abhängigkeit von der Wahl des Strombereiches zwischen  $3.1 \pm 0.1$  ( $10^{-3} \text{A/cm}^2 \leq J_D \leq 1 \cdot 10^{-2} \text{A/cm}^2$ ) und  $2.5 \pm 0.1$  ( $10^{-3} \text{A/cm}^2 \leq J_D \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{A/cm}^2$ ) variiert. Unabhängig davon ergibt sich für die 2. Diode ein Diodenfaktor  $n_2$  von  $2.0 \pm 0.1$ . Der Serienwiderstand der Proben liegt bei  $(1.0 \pm 0.4) \Omega \text{cm}^2$ . Die Sperrsättigungsstromdichte der 1. Diode  $J_{01}$  bleibt bei allen Solarzellen mit  $(5 \pm 0.2) \mu\text{A/cm}^2$  konstant, während die Sperrsättigungsstromdichte der 2. Diode  $J_{02}$  eine deutliche Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung der Proben zeigt. Darauf geht der nächste Abschnitt - 2.4.2 ein.

---

<sup>1</sup>Beschreibung der Herstellung siehe Abschnitt 2.1



**Abb. 2.3:** Schrittweise Anpassung des 2 Dioden-Modelles an die IU-Kennlinie der Referenzprobe (Abschnitt 2.1) einer Solarzelle mit einem Camarillo-Absorber und einer MOCVD ZnSe-Pufferschicht. schwarze Linie - Messung; lang gestrichelte, rote Linie - Anpassung  $R_p$ ; kurz gestrichelte, grüne Linie - Anpassung der beiden Dioden; gepunktete, blaue Linie - Anpassung  $R_s$

Parameter	Mittelwert
$R_p$	$(1.8 \pm 0.2)k\Omega cm^2$
$J_{01}$	$5\mu A/cm^2$
$n_1$	$(3.1 \pm 0.1$ bis $2.5 \pm 0.1$
$J_{02}$	siehe Abschnitt 2.4.2
$n_2$	$2.0 \pm 0.1$
$R_s$	$(1.0 \pm 0.4)\Omega cm^2$

**Tab. 2.1:** Mittlere Parameter für das 2 Dioden-Modell, bestimmt aus den IU-Messungen aller im Abschnitt - 2.4.2 diskutierter Proben einschließlich der Referenzprobe, die in Abbildung 2.3 gezeigt wird.

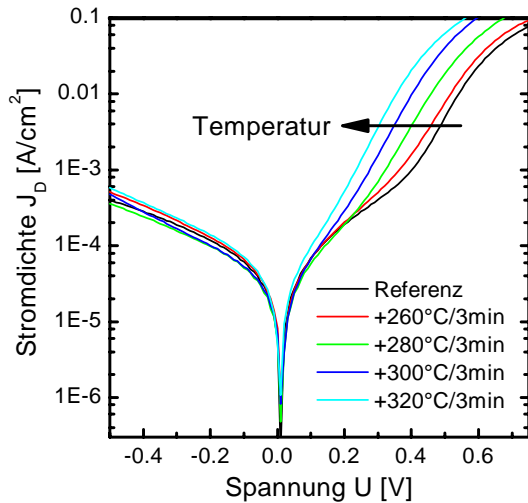
## 2.4.2 Entwicklung der Sperrsättigungsstromdichte $J_{02}$ im 2 Dioden-Modell in Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung

Wie im letzten Abschnitt - 2.4.1 bereits angesprochen, verändert sich die Sperrsättigungsstromdichte der 2. Diodencharakteristik  $J_{02}$  drastisch mit der Temperatur der thermischen Nachbehandlung ( $260^\circ C \leq T \leq 320^\circ C$ ;  $t=3min$ ) der CIGSSe-Solarzellen mit MOCVD ZnSe-Pufferschichten (Abschnitt 2.1). Die Auswirkungen auf die Kennlinien der Stromdichten im Dunkeln zeigt Abbildung 2.4.

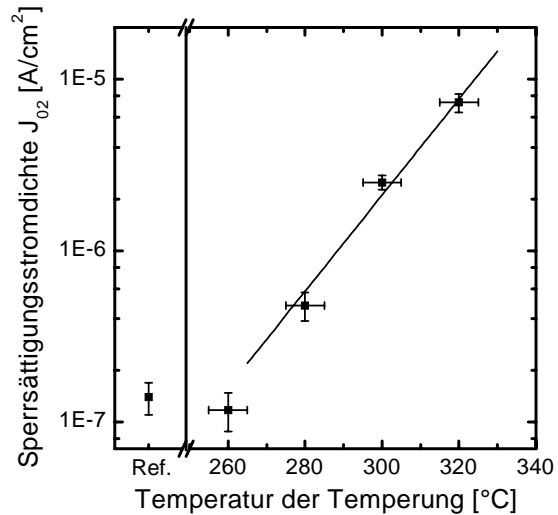
Mit zunehmender Temperatur der thermischen Nachbehandlung verschiebt sich der durch die 2. Diodencharakteristik bestimmte Teil der Kennlinien ( $J_D > 10^{-3} A/cm^2$ ) zu kleineren Spannungen. Dabei bleibt der Anstieg in diesem Bereich, bestimmt durch den Diodenfaktor  $n_2$ , konstant. Daraus folgt eine Zunahme der zugehörigen Sperrsättigungsstromdichte  $J_{02}$ . Deren temperaturabhängige Entwicklung zeigt Abbildung 2.5.

Man erkennt einen exponentiellen Anstieg der Sperrsättigungsstromdichte über 2 Dekaden. Ein Fit der Daten mit der Funktion:

$$J_{02} = 1.34 \cdot 10^{-6} \frac{A}{cm^2} \cdot \exp\left(\frac{T - 293^\circ C}{15.5^\circ C}\right) \quad (2.1)$$



**Abb. 2.4:** IU-Kennlinien von CIGSSe-Solarzellen mit Camarillo Absorber und MOCVD ZnSe-Pufferschichten für verschiedene thermische Nachbehandlungen für 3 Minuten bei Temperaturen zwischen 260°C und 320°C sowie einer Referenzprobe ohne thermische Nachbehandlung



**Abb. 2.5:** Entwicklung der Sperrsättigungsstromdichte  $J_{02}$  der in Abbildung 2.4 dargestellten IV-Kennlinien, bestimmt mit dem 2 Dioden Modell als Funktion der Temperatur der thermischen Nachbehandlung. Alle Solarzellen, einschließlich der Referenzzelle mußten bei der Abscheidung des ZnSe für 3 Minuten 280°C ausgesetzt werden.

beschreibt die Daten im Bereich zwischen 260°C und 320°C gut. Er wird im Abschnitt 2.4.3 zur Beschreibung der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$  in Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung verwendet. Die Referenzprobe zeigt einen Ausgangswert von  $1.4 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ . Da die MOCVD ZnSe-Pufferschichten aller Solarzellen auf den Camarillo Absorbern vor der Nachtemperaturung bei 280°C abgeschieden wurden, sind für kleinere Herstellungstemperaturen theoretisch auch kleinere Sperrsättigungsstromdichten  $J_{02}$  möglich. Eine Variation des Diodenparameters der 1. Diode hat keinen wesentlichen Einfluß auf das exponentielle Entwicklung von  $J_{02}$  und deren Beschreibung mit Hilfe von Formel 2.1.

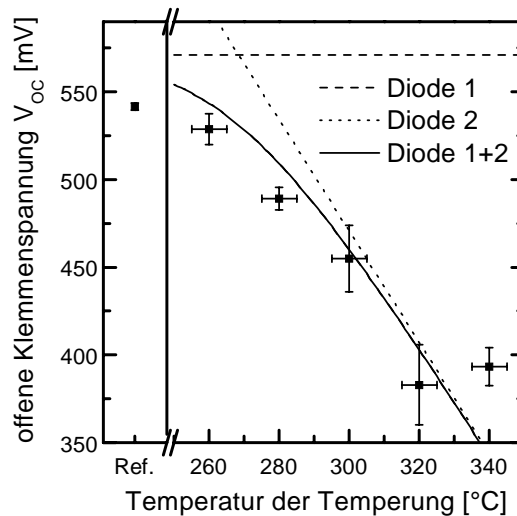
Für Solarzellen bedeutet dies, daß für den Fall ohne Beleuchtung zwei verschiedene Rekombinationswege innerhalb der Solarzelle vorhanden sind. Die beiden Diodenfaktoren  $n_1 = 2.6$  und  $n_2 = 2.0$  lassen auf einen tunnelunterstützten ( $n_2$ ) und einen durch Rekombinationsprozesse in der Raumladungszone oder an der Grenzfläche geprägten Rekombinationsweg ( $n_1$ ) schließen. In Anlehnung an die Publikation von [Rau99b] (Abbildung 1.6) kann es sich dabei um Rekombinationswege in unterschiedlichen lateralen Bereichen der Solarzelle handeln, von denen der zweite Rekombinationsweg ( $n_2 = 2.0y$ ) durch Veränderungen der Pufferschicht, z.B. durch thermisch aktivierte Diffusionsprozesse chemischer Elemente - diskutiert in Kapitel 6, an Einfluß gewinnt.

Die Auswirkungen auf die Solarzellenparameter unter Beleuchtung werden für die offene Klemmenspannung  $V_{OC}$  im nächsten Abschnitt - 2.4.3 simuliert und mit den experimentell beobachteten Werten verglichen.



### 2.4.3 Entwicklung der offenen Klemmenspannung im 2 Dioden-Modell in Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung

Als Konsequenz aus dem letzten Abschnitt - 2.4.2 stellt sich die Frage, ob die Änderung der Solarzellenparameter (Abschnitt 1.2.3) - insbesondere der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$  - die unter Beleuchtung der Solarzelle gemessen werden, eine Folge des Wachstums der Sperrsättigungsstromdichte  $J_{02}$  der 2. Diodencharakteristik ist. Zu diesem Zweck wird mit Hilfe der Gleichung 1.21 die offene Klemmenspannung berechnet und mit den Meßresultaten verglichen. Dies zeigt Abbildung 2.6.



**Abb. 2.6:** Gemessene offene Klemmenspannung  $V_{OC}$  an CIGSSe-Solarzellen mit Camarillo-Absorber und MOCVD-Pufferschicht als Funktion der Temperatur der thermischen Nachbehandlung (Meßpunkte aus Abschnitt 2.1) und Berechnung nach Gleichung 1.21 (Linien) unter Verwendung der Beschreibung der temperaturabhängigen Sperrsättigungsstromdichte  $J_{02}$  nach Formel 2.1

Für Temperaturen der thermischen Nachbehandlung, bei denen in den IU-Kennlinien die Diodencharakteristik einer Diode dominiert, kann die offene Klemmenspannung  $V_{OC}$  unter Vernachlässigung der Beiträge der anderen Diode und des Parallelwiderstandes zur Gesamtsamtstromdichte direkt aus Formel 1.21 für  $J_G = 0$  berechnet werden. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 2.6 für Diode 1 lang gestrichelt und für Diode 2 kurz gestrichelt eingetragen. Als Diodenfaktor für die 1. Diode wurde aus dem in Tabelle 2.1 angegebenen Bereich für  $n_1$  als Wert  $n_1 = 2.6$  angenommen. Die Näherung für die 2. Diode, die kurz gestrichelte Linie in Abbildung 2.6 wurde mit der im letzten Kapitel erarbeiteten Beschreibung für  $J_{02}$  berechnet (Gleichung 2.1).

Die gleichzeitige Berücksichtigung beider Dioden bei der Berechnung der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$  aus Formel 1.21 für  $J_G = 0$  ist analytisch nicht möglich, da die offene Klemmenspannung die Anteile beider Dioden und des Parallelwiderstandes an der Stromdichte ( $J_{D1}$ ,  $J_{D2}$ ,  $J_{RP}$  Gleichung 1.21) beeinflusst.

Die offene Klemmenspannung  $V_{OC}$  in Abbildung 2.6 läßt sich unter Berücksichtigung des 2 Dioden-Modelles nur in Teilbereichen (s.u.) und nur iterativ ermitteln (entspricht

der durchgezogenen Linie in Abbildung 2.6), wobei die Näherungen für die in den Bereichen jeweils dominierende Diode als Startpunkte verwendet werden (gestrichelte Linien in Abbildung 2.6). Die Iteration erfolgt mit Hilfe der entsprechend umgestellten Gleichung 1.21 (Umstellung zur Spannung  $U$  im Term von  $J_1$  bzw.  $J_2$ ).

Ausgehend von der Beschreibung für die 1. Diode im 2 Dioden-Modell ergibt sich der Bereich unterhalb von  $265^\circ\text{C}$ . Von der Beschreibung der 2. Diode ausgehend ergibt sich im 2 Dioden-Modell der Bereich oberhalb von  $272^\circ\text{C}$ . Der Temperaturbereich zwischen  $265^\circ\text{C}$  und  $272^\circ\text{C}$  wurde interpoliert.

Die Beschreibung von  $V_{OC}$  unter Berücksichtigung beider Dioden zeigt, daß die Verringerung der offenen Klemmenspannung auf die exponentielle Erhöhung der Sperrsättigungsstromdichte zurückgeführt werden kann (Abbildung 2.5). Daraus folgt, daß die exponentielle Zunahme der Sperrsättigungsstromdichte der zweiten Diode für die Abnahme der offenen Klemmenspannung und damit des Wirkungsgrades der Solarzelle verantwortlich ist.

## 2.5 Ergebnisdiskussion

Die in diesem Kapitel - 2 vorgestellten Ergebnisse zur Abhängigkeit der Solarzellenparameter von der thermische Nachbehandlung ermöglichen eine Diskussion der in Abschnitt 1.4 aus den Arbeiten von [Sie02] und [Rum01] vorgestellten Abhängigkeiten der Solarzellen von der thermischen Belastung während der Deposition der Pufferschichten.

Aus der thermischen Nachbehandlung der Proben, vorgestellt in Abschnitt 2.1, ergibt sich als erstes, daß die Kurzschlußstromdichte  $j_{SC}$  nicht durch thermische Einflüsse bei der Präparation der Solarzelle beeinflusst wird (Abbildung 2.1). Es ist anzunehmen, daß bei den Arbeiten von [Sie02] und [Rum01] die zunehmende Schichtdicke der Pufferschicht bei zunehmender Substrattemperatur und gleicher Depositionszeit zur Abnahme der Kurzschlußstromdichte führt.

Die Verringerung der offenen Klemmenspannung erwies sich hingegen sowohl in den in Abschnitt 1.4 als auch in den in Abschnitt 2.1 vorgestellten Ergebnissen als klar abhängig von der thermischen Belastung des Substrates, unabhängig davon ob diese während der Deposition der ZnSe-Schicht oder anschließend auftrat.

Die Ursache für die Verringerung der offenen Klemmenspannung ließ sich mit Hilfe der Kennlinien unbeleuchteter, thermisch nachbehandelter Solarzellen finden. Unter Berücksichtigung des 2 Dioden-Modelles ergibt sich aus dem exponentiellen Anstieg der Sperrsättigungsstromdichte einer der beiden Dioden direkt die Reduktion der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$ . Der Diodenparameter dieser Diode wurde mit  $n_2 = 2.0$  bestimmt. Die andere, parallel geschaltete Diode im Modell hat eine konstante Sperrsättigungsstromdichte und einen Diodenfaktor von  $n_1 = 2.6$ . Aus den beiden Diodenfaktoren lassen sich direkt Rückschlüsse auf die Rekombinationsprozesse der Ladungsträger in der Solarzelle ziehen.

Diodenfaktoren größer als 2 lassen auf tunnelunterstützte Rekombinationsprozesse schließen [Rib66]. Diodenfaktoren zwischen 1 und 2 sind hingegen typisch für thermisch aktivierte Rekombinationsprozesse [Wal96]. Daraus folgt, daß die zunehmende thermisch aktivierte Rekombination der Ladungsträger im Puffer, Absorber und deren

Grenzfläche in den CIGSSe-Absorbern mit ZnSe-Pufferschichten die Ursache für die Reduktion der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$  ist.

Nach einem Modell von [Rau99b] können die beiden parallelen Dioden im 2 Dioden-Modell als unterschiedliche lokale, laterale Bereiche der Solarzelle aufgefaßt werden. Die Erhöhung der Sperrsättigungsstromdichte der 2. Diode entspricht dabei einem höheren Stromanteil in der Heterostruktur CIGSSe / ZnSe / ZnO, der in der Nähe von Störungen oder Korngrenzen des Absorbers liegen kann. Für die Reduktion der dort fließenden Ströme ist dem Modell folgend die Pufferschicht verantwortlich. Für die Bestätigung dieses Modelles muß zusätzlich zu den in diesem Kapitel vorliegenden Daten noch eine Ursache für die Fehlfunktion der Pufferschicht gefunden werden.

Zu deren Bestimmung wird die Methode der Elastischen Rückstredetektionsanalyse verwendet. Dies ermöglicht Untersuchungen von Diffusionsprozessen chemischer Elemente zwischen Absorber- und Pufferschicht sowie von Einflüssen von Verunreinigungen im Bereich des Übergangs vom Absorber zur ZnSe-Pufferschicht.