

Kapitel 11

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Struktur und Funktionsweise von Pufferschichten auf der Basis von $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ in Chalkopyritdünnschichtsolarzellen, die als Alternative zu dem bisher verwendeten Material CdS dienen sollen. Die Pufferschichten wurden mittels chemischer Baddeposition (CBD) auf industriell hergestellten $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -Absorbern abgeschieden. Da im chemischen Bad eine Vielzahl von Reaktionen ablaufen, die die Oberflächeneigenschaften des Absorbers beeinflussen können und letztendlich Einfluß auf die Eigenschaften der Solarzellen haben, wurden die CIGSS-Absorber unterschiedlichen Vorbehandlungen unterzogen. Dadurch war es möglich, den Einfluß der verschiedenen Reaktionen im chemischen Bad auf die Solarzelleneigenschaften zu trennen. Hauptsächlich wurde neben der Deposition der vollständigen Pufferschicht als Vorbehandlung hierbei die sog. Zink-Vorbehandlung durchgeführt, bei welcher der Absorber in eine wässrige Ammoniak-Hydrazin-Zinksulfat-Lösung getaucht wird.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit der Zusammensetzung, Morphologie und Struktur der durch die Zink-Vorbehandlung aufwachsenden Schicht, der $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht und des Absorbersubstrats. Darüberhinaus wurde eine Analyse des in der Lösung des chemischen Bades ausfallenden Niederschlags durchgeführt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die elektrischen Eigenschaften von Solarzellen auf der Basis von CIGSS untersucht und numerisch simuliert. Verglichen wurden hauptsächlich Solarzellen ohne Pufferschicht, mit einer Zink-Vorbehandlung des Absorbers und mit einer $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung sowie mit einer CdS -Pufferschicht.

Folgende neue Erkenntnisse konnten anhand dieser Arbeit gewonnen werden:

- Aufwachsen einer $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schicht während der Zink-Vorbehandlung.
- Zusammensetzung und Struktur der im chemischen Bad abgeschiedenen $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht.
- Bestätigung einer erhöhten Oberflächenbandlücke des Absorbers.
- Modell für die Oberflächenmodifikationen während der Zink-Vorbehandlung und Modell für den Wachstumsprozeß von CBD- $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschichten.

- Erstmaliges Aufstellen eines umfassenden Modells für die Veränderungen der Solarzellenparameter durch eine Zink-Vorbehandlung des Absorbers und Deposition einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht.
- Erstmaliges Aufstellen eines umfassenden Modells zur Erklärung der lichtinduzierten Effekte in alternativen Pufferschichten auf der Basis von Zn(Se,OH).

Zusammenfassend ergaben sich folgende Ergebnisse:

Zusammensetzung und Struktur der Pufferschicht

Anhand von PES-, NRA-, REM- und TEM-Messungen wurde festgestellt, daß schon während der Zink-Vorbehandlung eine **amorphe Zn(OH)₂/ZnO-Schicht** auf das CIGSS-Absorbersubstrat aufwächst, die eine Dicke von einigen nm aufweist und nicht geschlossen ist.

Durch die Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht wird eine **geschlossene, homogen bedeckende, ca. 20 nm dicke Pufferschicht** auf dem Absorber abgeschieden. Als Bestandteile der Pufferschicht wurden **hexagonale und kubische ZnSe-Nanokristallite** mit einer Größe ≤ 10 nm gefunden, die in amorphe Bereiche eingebettet sind, von denen angenommen wird, daß sie aus **Zinkhydroxid** bestehen. Der Anteil von Wasserstoff und Sauerstoff in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht beläuft sich auf ≥ 10 %.

Wachstumsprozeß

Aus der Analyse des während der Pufferschichtdeposition ausfallenden Niederschlags, der aus 'Clusteragglomeraten' von ZnSe-Nanokristalliten mit einer Größe ≤ 10 nm und ZnO besteht, geht hervor, daß der dominante Wachstumsprozeß für Zn(Se,OH)-Pufferschichten ein **homogener Wachstumsprozeß** ist. Dabei bilden sich ZnSe-Kristallite in Lösung und lagern sich entweder auf der Substratoberfläche an oder bilden 'Agglomerate' und fallen in Lösung aus.

Für die Modifikation der Absorberoberfläche während Zink-Vorbehandlung wird in dieser Arbeit ein Modell vorgeschlagen, bei dem davon ausgegangen wird, daß die an der Absorberoberfläche befindliche Oxidschicht durch den Hydrazinanteil im chemischen Bad entfernt wird. Dadurch wird die **positive Oberflächenladung**, die durch ionisierte Selenfehlstellen an der Oberfläche bedingt ist, wieder hergestellt. An die Oberfläche lagern sich nun OH⁻-Ionen an, wobei die Oberfläche positiv geladen bleibt.

Struktur des CIGSS-Absorbers

Mittels ERDA-Messungen und anhand von temperaturabhängigen I-U-Messungen wurde in dieser Arbeit eine **vergrößerte Oberflächenbandlücke** des Absorbers gefunden und somit deren Existenz bestätigt. Das Volumen des Absorbers teilt sich in zwei Bereiche: Bis in eine Tiefe von ca. 1100 nm wird ein homogenes Tiefenprofil der Elemente Cu, In, S und Se mit einer Bandlücke von ca. 1.08 eV nachgewiesen, zum Rückkontakt existiert ein ca. 600 nm dicker Bereich mit erhöhtem Gallium- und Schwefelanteil sowie einer Bandlücke ≥ 1.17 eV.

Elektrische Eigenschaften

Als Hauptgrund für die hohen Rekombinationsverluste in CIGSS-Solarzellen ohne Pufferschicht, die eine niedrige Leerlaufspannung von ca. 350 mV und einen Wirkungsgrad von ca. 5% bedingen, konnte eine **hohe Dichte akzeptorischer Zustände** an der Grenzfläche zum Absorber ausgemacht werden. Dadurch wird die Inversion der Grenzfläche reduziert. Die dominante Rekombination findet an der Grenzfläche statt, ist tunnelunterstützt und thermisch aktiviert. Ein Teil der eingebauten Spannung fällt über dem ZnO ab, so daß die Raumladungszonenweite auf unter 300 nm und damit einhergehend die Diffusionsspannung auf ca. 400 mV begrenzt ist.

Eine Zink-Vorbehandlung ändert die Solarzellenparameter wesentlich. Am stärksten steigt die Leerlaufspannung auf ca. 550 mV an, so daß Wirkungsgrade $\geq 10\%$ erreicht werden können. Der Hauptgrund für die Veränderungen ist die **starke Inversion der Grenzfläche ZnO/Absorber** bedingt durch **donatorische Grenzflächenzustände**, die zu einer positiven Oberflächenladung führen und eine Verringerung der Dichte der akzeptorischer Grenzflächenzustände. Die dominante Rekombination bleibt jedoch tunnelunterstützt, thermisch aktiviert und findet weiterhin an der Grenzfläche statt. Die eingebaute Spannung fällt nun weitgehend über dem Absorber ab, sodaß die Raumladungszonenweite um ca. 70 nm und die Diffusionsspannung um ca. 400 mV erhöht werden. Beim Anlegen einer Vorspannung zeigte sich, daß die Raumladungszonenweite nahezu unverändert bleibt, da sie aufgrund der hohen Dichte der donatorischen Oberflächenzustände ebenso wie die Position des Fermi-niveaus weitgehend vom Ladungsneutralitätsniveau bestimmt ist.

Mit der Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht nimmt die Leerlaufspannung noch einmal auf fast 600 mV zu, wobei Wirkungsgrade über 15 % erreicht werden können. Die Verbesserung der Solarzellenparameter wird durch **vollständige Bedeckung** des Absorber mit der Zn(Se,OH)-Pufferschicht und der weiteren Reduktion der Dichte akzeptorischer Grenzflächenzustände erreicht. Dadurch wird die dominante Rekombination, die thermisch aktiviert ist, von der Grenzfläche weg in die Raumladungszone verlegt. **Rekombinationsverluste sind minimiert**. Die Weite der Raumladungszone und die Höhe der Diffusionsspannung liegen in gleicher Größenordnung wie in der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung. Eine Variation der Raumladungszonenweite unter Vorspannung ist nur in geringem Maß möglich, da die Weite der Raumladungszone und das Fermi-niveau von der Position des Ladungsneutralitätsniveaus bestimmt werden.

Solarzellen mit CdS-Pufferschicht unterscheiden sich hinsichtlich der Solarzellenparameter nicht wesentlich von Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht. Der dominante Rekombinationsmechanismus ist derselbe. Für Solarzellen mit CdS-Pufferschicht ergibt sich jedoch ein Überkreuzen der Hell- und Dunkelkennlinien, eine Überhöhung der Quantenausbeute aufgrund der Photoleitung des CdS und eine starke Abnahme der Quantenausbeute unter positiver

Vorspannung. Diese Charakteristika können auf akzeptorische Zustände im CdS zurückgeführt werden, die unter Beleuchtung besetzt werden.

Lichtinduzierte Effekte in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht

Die in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht festgestellte, lichtinduzierte Veränderung der Solarzellenparameter, insbesondere 'Knick' in der Hellkennlinie bzw. **reduzierter Füllfaktor vor längerer Beleuchtung** konnte durch **akzeptorische Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht** erklärt werden. Sie kompensieren donatorische Zustände und setzen die Inversion der Grenzfläche Absorber/Pufferschicht herab. Die dominante Rekombination findet an der Grenzfläche statt und ist thermisch aktiviert. Es kommt zu einem Spannungsabfall über der Zn(Se,OH)-Pufferschicht, der die Raumladungszonenweite und die Diffusionsspannung im Vergleich zum Zustand nach längerer Beleuchtung reduziert.

Nach einer Beleuchtung von 20 Minuten unter dem AM1.5-Spektrum kommt es zu einem **persistenten Einfang** photogenerierter Ladungsträger in akzeptorischen Zuständen. Das Fermi-niveau wird an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber in die Nähe des Leitungsbandes geschoben. Die dominante Rekombination wird in die Raumladungszone verlagert und die eingebaute Spannung fällt nun hauptsächlich über dem Absorber ab, so daß Raumladungszonenweite und Diffusionsspannung zunehmen.

Funktion der Pufferschicht

Die Funktion der Pufferschicht kann mit den Ergebnissen dieser Arbeit nun erläutert werden und wird mit der in Kapitel 2.2 diskutierten Rolle verglichen:

Der entscheidende Einfluß bei der Deposition der Pufferschicht im chemischen Bad geht von dem **Aufbringen einer positiven Oberflächenladung bzw. von donatorischen Grenzflächenzuständen auf die Absorberoberfläche** aus, die für die wichtige Inversion der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber sorgen. Darüberhinaus ist es notwendig, die Dichte akzeptorischer Zustände zu reduzieren. Diffusionsprozesse, die zu einer n-Dotierung der Absorberoberfläche führen, spielen nicht die entscheidende Rolle für die Grenzflächeninversion.

Die Bandanpassung durch die Deposition einer Pufferschicht und die dadurch entstehende Stufe im Leitungsband kann zu einer weiteren Reduktion der Rekombinationsverluste führen.

Eine gute Gitteranpassung hat trotz ähnlicher Gitterkonstanten von ZnSe und CIGSS hier keinen Einfluß auf die Verbesserung der Solarzellenparameter.

Ausblick

Durch die hier vorgelegte Arbeit konnten wichtige, die Pufferschicht in Chalkopyritdünnschichtsolarzellen betreffende Fragen geklärt werden. Einiges bleibt jedoch offen. Der Mechanismus des Ladungsträgertransports in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht wäre ein wichtiger Wissensbaustein, um die Eigenschaften dieser Solarzellen noch besser zu verstehen und um den Widersprüchen zwischen dem hohen gemessenen Leitungsbandversatz und den fehlenden Hinweisen auf Tunnelbeiträge zum Transport der photogenerierten Ladungsträger

nachzugehen.

Weitere Untersuchungen müssen hinsichtlich der lichtinduzierten, metastabilen Effekte durchgeführt werden, die darauf abzielen sollten, daß eine längere Beleuchtung vermieden werden kann, um den Füllfaktor zu erhöhen. Dies schließt Untersuchungen zur Langzeitstabilität und Belastungstests unter Feuchtigkeit ein, die zu Veränderungen der Solarzellen, metastabilen Effekten und der Notwendigkeit einer langen Beleuchtung zum Erreichen hoher Wirkungsgrade führen können.

Aufgrund der vorliegenden Messungen zeigte sich jedoch, daß die im chemischen Bad abgeschiedenen Zn(Se,OH)-Pufferschichten hinsichtlich ihrer Eigenschaften in CIGSS-Solarzellen in Zukunft als vollwertiger Ersatz für CdS dienen können.