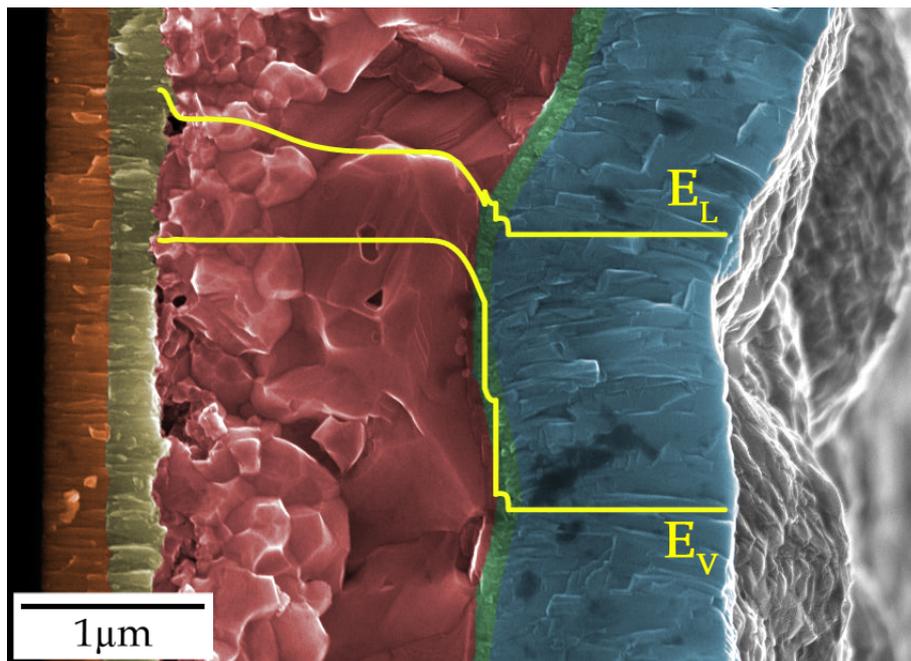


Charakterisierung und Simulation von  
sequentiell prozessierten CIGSSe-Solarzellen  
mit chemisch gradierter Absorberschicht

-

Möglichkeiten und Einschränkungen eines  
eindimensionalen Ansatzes



Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von  
Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)

angenommene Dissertation

von Herrn Jan Keller

geboren am 20.09.1982 in Osnabrück.

Erstgutachter: Prof. Dr. Jürgen Parisi  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten Agert

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2012

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Physikalische Beschreibung der Solarzelle . . . . .	5
2.1.1	Der pn-Übergang . . . . .	6
2.1.2	Numerische Lösung der Halbleitergleichungen: SCAPS 1-D . . . . .	10
2.1.3	Analytische Lösung der Halbleitergleichungen: Die Shockley-Gleichung . . . . .	14
2.2	Der Halbleiter $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ . . . . .	16
2.2.1	Struktur . . . . .	17
2.2.2	Bandlückenabhängigkeit . . . . .	18
2.2.3	Elektronische Defekte . . . . .	20
2.2.4	Herstellungsverfahren . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Charakterisierung der einzelnen Funktionsschichten der CIGSSe-Solarzelle</b>	<b>27</b>
3.1	Der Molybdän-Rückkontakt . . . . .	27
3.1.1	Elektronische Eigenschaften und Struktur . . . . .	27
3.1.2	Optische Eigenschaften . . . . .	28
3.2	Der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Absorber . . . . .	30
3.2.1	Effektive Schichtdicke . . . . .	30
3.2.2	Chemische Inhomogenitäten und Gradienten . . . . .	31
3.2.3	Morphologie, Struktur und Wachstum . . . . .	37
3.3	Die CdS-Pufferschicht . . . . .	40
3.4	Der $\text{i-ZnO/ZnO:Al}$ -Frontkontakt . . . . .	42
3.4.1	Elektronische Eigenschaften und Struktur . . . . .	43
3.4.2	Optische Eigenschaften . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Elektrooptische Eigenschaften der CIGSSe-Solarzelle</b>	<b>47</b>
4.1	Charakterisierung der Raumladungszone . . . . .	47
4.1.1	Kapazitäts-Spannungs-Messungen . . . . .	47
4.1.2	Admittanzspektroskopie . . . . .	49
4.1.3	Transiente Störstellenspektroskopie . . . . .	51
4.2	Strom-Spannungs-Charakteristik @ STB . . . . .	53
4.3	Temperatur- und beleuchtungsstärkeabhängige Strom-Spannungs-Messungen . . . . .	55
4.4	Spektrale Quantenausbeute . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Aufbau des Simulationsmodells</b>	<b>61</b>
5.1	Abbildung der elektronischen Struktur . . . . .	61
5.1.1	Elektroden und CdS-Puffer . . . . .	61
5.1.2	CIGSSe-Absorber . . . . .	62
5.2	Abbildung der optischen Struktur . . . . .	64
5.2.1	Elektroden und CdS-Puffer . . . . .	64

5.2.2	CIGSSe-Absorber . . . . .	64
5.3	Vergleich der Simulation mit experimentellen Eigenschaften der Baseline-Zelle . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Verifizierung des Simulationsmodells bei variierten Zelleigenschaften</b>	<b>71</b>
6.1	Steigerung der Leerlaufspannung . . . . .	71
6.1.1	Einbringen von Ga in die Raumladungszone . . . . .	71
6.1.2	Steigerung der S-Konzentration am Heterokontakt . . . . .	76
6.2	Steigerung der Kurzschlussstromdichte . . . . .	78
6.2.1	ZnO:Al Dickenreduktion . . . . .	79
6.2.2	Reduktion der ZnO:Al-Dotierkonzentration . . . . .	83
6.3	Zusammenfassung der Ansätze zur Effizienzsteigerung . . . . .	86
<b>7</b>	<b>Diskussion des eindimensionalen Ansatzes</b>	<b>87</b>
7.1	Lichtbrechung an rauen Grenzflächen . . . . .	87
7.2	Wechselwirkung mit Nanopartikeln . . . . .	90
7.3	Chemische Inhomogenität . . . . .	93
7.4	Korngrenzen . . . . .	94
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>101</b>
	<b>Anhang</b>	<b>115</b>

# 1 Einleitung

Genesis. Ein expandierender Teilchenzoo fügt sich zu Atomen zusammen aus denen Sonnen und Planeten wie unsere Erde entstehen. Später wird tote zu lebendiger Materie und der Evolutionsprozess beginnt. Pflanzen können die Energie der Sonne speichern und bilden über mehrere Erdzeitalter fossile Energieträger. Etwa 3,5 Milliarden Jahre nach Auftreten der ersten Lebensformen entwickelt sich der Mensch. Soziale Strukturen und das Streben nach Wohlstand führen hin zur Industrialisierung. Innerhalb weniger Jahrzehnte wird hier der Großteil der globalen fossilen Energieträger verheizt. Der Energiehunger bleibt der immer stärker beschleunigten und wachsenden Gesellschaft jedoch eingepreist. Unser blauer Planet ist bald erschöpft und kann diesen Hunger nicht mehr stillen. . .

Neben der fossilen Rohstoffknappheit gibt es viele weitere Aspekte, die die Forschung an regenerativen Energiequellen motivieren. Primär zu nennen ist hier sicherlich die Abschwächung des Klimawandels, dessen Folgen starke Auswirkungen auf das Ökosystem Erde haben. Auch bei schnellem und gemeinschaftlichem Handeln wird dieser eines der großen Themen des 21. Jahrhunderts bleiben. Zudem könnten politische Spannungen und Abhängigkeiten, welche durch die Jagd auf fossile Energieträger und deren Handel entstehen, abgebaut werden. Dabei ist das Feld der erneuerbaren Energien (EE) überaus vielfältig. Bis auf Gezeitenkraftwerke, welche die Gravitation des Mondes nutzen und geothermische Anlagen, die sich der gespeicherten Erdwärme bedienen, wird hierbei die gesamte Energie direkt oder indirekt aus der Sonne gewonnen. Als indirekte Quellen gelten Wind- und Wasserkraft, sowie das Verbrennen von Biomasse. Solarthermische Kraftwerke wandeln Sonnenenergie zunächst gezielt in Wärmeenergie, um später elektrische Energie zu generieren. Durch Sonnenkollektoren kann diese Wärme auch direkt genutzt werden z.B. zum Heizen von Gebäuden. Die Photovoltaik (PV) ist die einzige Energieform, bei der das Licht der Sonne ohne weiteren Zwischenschritt in die entropisch wertvolle, elektrische Energie transformiert wird.

Laut Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) deckten die erneuerbaren Energien im Jahr 2010 gut 17 % des gesamten Bruttostromverbrauchs in Deutschland ab [1]. Mit 6 % leistet der Strom aus Windenergie hier den größten Beitrag. Die Photovoltaik zeigt zwar das größte Wachstum (70 % aller Gesamtinvestitionen für EE-Anlagen flossen 2010 in die PV), kommt aber bisher gerade einmal auf knapp 2 %. International steht sie noch schlechter dar, wenn man bedenkt, dass Deutschland (beschleunigt durch das “Erneuerbare-Energien-Gesetz”) mit Abstand die größte installierte PV-Leistung weltweit vorzuweisen hat [2]. Ein Grund für den noch eher geringen Anteil ist die eingeschränkte Verfügbarkeit in Verbindung mit bisher wenig effizienten Speichermedien. Ausserdem sind die Kosten des PV-Stromes pro erzeugter Leistung (€/kWh) in Deutschland noch über dem Niveau von fossilen Brennstoffen. Studien ergeben jedoch, dass bei insgesamt steigenden Energiepreisen und sinkenden Modulkosten die Preisniveaus schon zwischen 2013 und 2016 angeglichen sind (“Grid-Parity”) [3]. Für Länder wie Spanien mit hoher Einstrahlung und hohen Energiepreisen ist dies teilweise schon jetzt der Fall.

Wafer-basierte Solarzellen aus kristallinem Silizium beherrschen mit einem Anteil von ca. 88 % (davon knapp 60 % polykristallin; Stand 2011/2012) noch immer den PV-Markt [4]. Die restlichen 12 % teilen sich vor allem Dünnschichttechnologien, mit Absorbern aus mikro- bis nano-kristallinem ( $\mu\text{c}/\text{nc}$ ) oder amorphem Silizium, sowie polykristallinem CdTe und  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGSSe). Aufgrund des hohen, technologieinhärenten Kosteneinsparpotentials erwartet man ein weiteres Ansteigen des relativen Marktanteils der Dünnschichtphotovoltaik (DSPV) [5]. Der im Vergleich zu kris-

tallinem Silizium über weite Bereiche des Sonnenspektrums höhere Absorptionsgrad [6] ermöglicht eine Schichtdickenreduktion um etwa zwei Größenordnungen. Dies begründet deutliche Materialeinsparungen und bietet zudem die Möglichkeit der monolithischen Serienverschaltung. Durch diese entweder mechanisch oder per Laser geschriebene Strukturierung können Abschattungsverluste und elektrisch inaktive Bereiche in Modulen minimiert werden [7]. Ein weiterer Vorteil der DSPV besteht in der möglichen Verwendung von flexiblen Substraten wie Edelstahl oder Polyimid-Folie [8,9]. Zum Einen eröffnen sich durch flexible Solarmodule neue Anwendungsgebiete auf gekrümmten Oberflächen und zum Anderen erhofft man sich beim Übergang zur Rolle-zu-Rolle-Prozessierung einen deutlich erhöhten Durchsatz in der Produktion.

Das eigentliche Solarmodul macht nur etwa die Hälfte der Gesamtkosten einer PV-Anlage aus, wobei sich der Rest auf die Peripherie ("Balance of system": BOS), Installation und Wartung, sowie den Profit des Herstellers verteilt [10]. Damit ist klar, dass eine Kostensenkung des PV-Moduls nur Sinn macht, wenn auch ein hoher Wirkungsgrad ( $\eta$ ) erhalten bleibt. Hierzu zeigt Abb. 1.1 einen Überblick über die Entwicklung der Rekordwirkungsgrade aller relevanten PV-Technologien [11]. Von

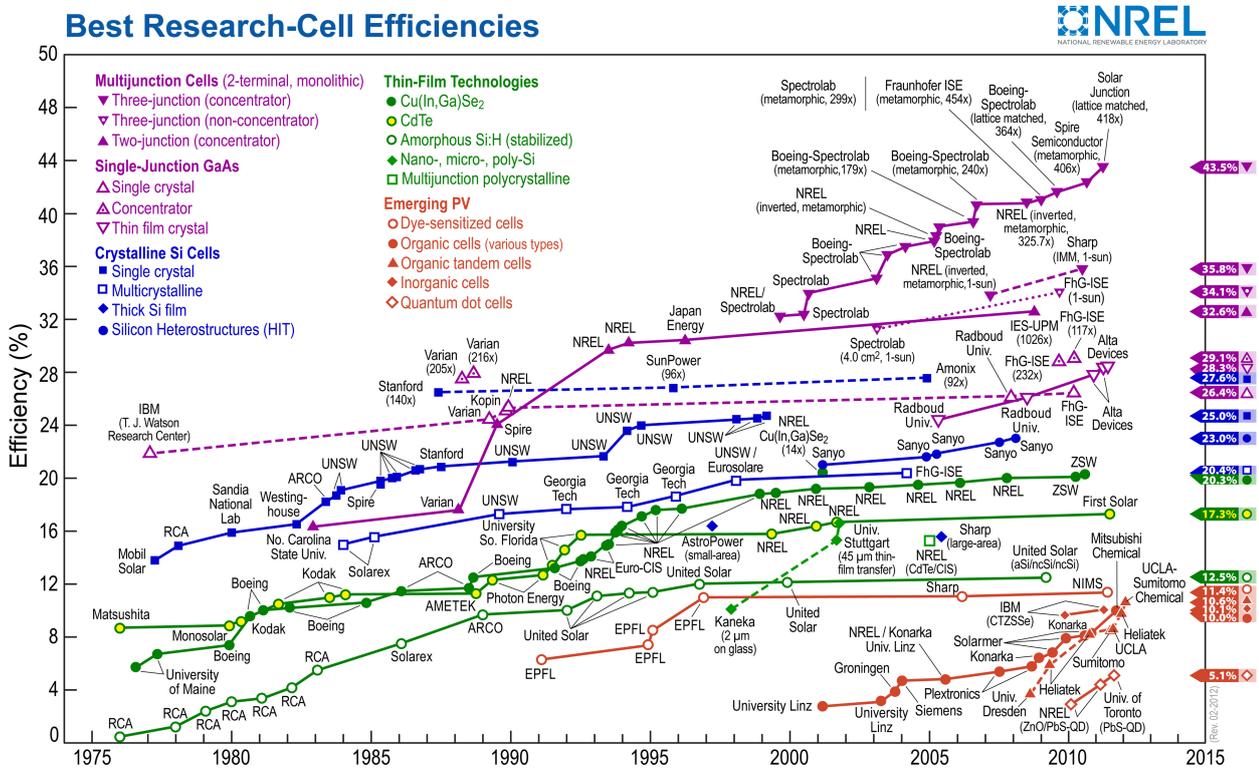


Abbildung 1.1: Chronologie der Rekordwirkungsgrade der relevantesten Solarzellen-Typen aus [11].

allen Dünnschichtvarianten (grüne und orangene Symbole) weisen Solarzellen basierend auf dem Chalkopyrit-Halbleiter Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> die höchsten Labor-Effizienzen auf. Mit  $\eta = 20,3\%$  liegt man hier mittlerweile auf dem Niveau von polykristallinem Silizium. Ausser CIGSse zeigt bisher nur noch CdTe Spitzenwirkungsgrade welche eine Modulproduktion auch ökonomisch motivieren. Genau in dieser Aufskalierbarkeit der gezeigten Wirkungsgrade auf kommerzielle Modulgrößen ( $A \geq 1 \text{ m}^2$ ) liegt jedoch noch ein großes Problem. Während der Übergang vom  $\text{cm}^2$ - in den  $\text{m}^2$ -Bereich bei poly-Si nur 2,2 %-Punkte für Rekordmodule kostet, verliert man im Moment noch ca. 4,5 %-Punkte an Effizienz für CIGSse- und CdTe-Module [12]. Durchschnittliche Wirkungsgrade aus der Massenproduktion liegen nochmals einige Prozentpunkte tiefer [13]. Dhery *et al.* fassen die Gründe für

---

diese Diskrepanz am Beispiel von CIGSSe zusammen [14]. Um die Moduleffizienzen zu steigern, ist ein umfassendes Verständnis der internen physikalischen Verlustprozesse erforderlich. Als geeignetes Hilfsmittel bedient man sich hier immer stärker der Vorhersage von Solarzellencharakteristika durch Computersimulationen. So können nicht nur neue Wege zur Effizienzsteigerung aufgezeigt, sondern auch Kosten durch Minimierung der Versuchsanzahl (s.g. “trial and error”) reduziert werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Solarzellen-Parameter von industriell produzierten CIGSSe-Modulen in einer Simulation abzubilden und so elektrooptische Eigenschaften vorhersagen und interpretieren zu können. Dazu wird das vorliegende Zellsystem zunächst möglichst präzise charakterisiert und auf eine eindimensionale Struktur reduziert. Dieser erste, aber durchaus schon komplexe Ansatz, soll später als Grundlage für mehrdimensionale Simulationen dienen, welche die in lateraler und vertikaler Richtung vorliegenden Inhomogenitäten berücksichtigen. Anhand des gefundenen Modells werden Entwicklungsvorschläge motiviert und mit entsprechend hergestellten Zellvariationen verglichen. Gewonnene Erkenntnisse und Schlussfolgerungen werden primär als Fallstudie für den hier untersuchten Zelltyp diskutiert und beziehen sich weniger auf allgemeine Fragestellungen. Der didaktische Aufbau dieser Arbeit lässt sich wie folgt beschreiben:

- i) **Grundlagen:** Im ersten Teil wird die Physik der Solarzelle sowie der  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Halbleiter beschrieben. Dabei sollen alle erforderlichen Informationen zum Verständnis der später diskutierten Ergebnisse kurz und prägnant dargelegt werden.
- ii) **Was liegt vor?** Es folgt die separate Beschreibung der Funktionsschichten der CIGSSe-Solarzelle. Hier werden Messungen an den verschiedenen Elementen der CIGSSe-Solarzelle vorgestellt, aus denen für eine Simulation relevante Eigenschaften extrahiert werden können. Besonderes Augenmerk gilt dabei der chemischen Charakterisierung des Absorbers.
- iii) **Wozu führt das?** Nun wird die Solarzelle als Ganzes betrachtet und die Standard-Konfiguration (Baseline-Fall) elektrooptisch charakterisiert. Dies liefert einerseits weitere Zell-Parameter und zum Anderen die Messungen, an welche die Simulation später angepasst wird.
- iv) **Wie kann das modelliert werden?** Anhand der zuvor präsentierten Erkenntnisse wird hier das Schichtsystem für die eindimensionale elektrische Simulation aufgebaut und die gefundenen Parameter eingepflegt. Nicht messbare Größen gehen als Variablen zur Anpassung an die Messergebnisse in die Simulation ein. Als Software dient der frei erhältliche eindimensionale Simulator SCAPS-1D (englisch für: **S**olar **C**ell **C**apacitance **S**imulator in 1 **D**imension) [15]. Unter anderem macht die mögliche Implementierung von gradierten Strukturen [16] SCAPS zu einem populärem Werkzeug zur theoretischen Betrachtung von Chalkopyrit-Solarzellen [17–19].
- v) **Kann das Modell die Auswirkungen variiertes Schichteigenschaften vorhersagen?** Nach dem Aufstellen eines akkuraten Modells zur Beschreibung des Standard-Zelltyps, soll dieses an Zellvariationen verifiziert werden. Die Variationen sind dabei gezielt mit Blick auf potentielle Effizienzsteigerungen gewählt worden.
- vi) **Diskussion des eindimensionalen Simulations-Ansatzes:** Hier wird diskutiert, in welchem Maße eine eindimensionale Simulation die zuvor gefundenen heterogenen Strukturen der Zelle beschreiben kann, und welche Effekte eventuell nur durch eine Erweiterung auf mehrdimensionale Berechnungen abbildbar sind.
- vii) **Was wurde geleistet?** Abschließend erfolgt eine kurze Darstellung der Vorgehensweise und der Kernaussagen dieser Arbeit.



## 2 Theoretische Grundlagen

Im ersten Teil dieses Kapitels soll kurz die Physik der Solarzelle erläutert und darauf basierend die Funktionsweise des in dieser Arbeit verwandten PV-Simulationsprogrammes SCAPS-1D vorgestellt werden. Der zweite Teil dient der Einführung des Halbleiters  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  und fasst die wichtigsten, für die Diskussion der später gezeigten Ergebnisse relevanten, Informationen zusammen.

### 2.1 Physikalische Beschreibung der Solarzelle

Die Funktion einer Solarzelle ist es, durch Absorption von Licht Ladungsträger zu erzeugen, diese räumlich zu trennen und so eine elektrische Potentialdifferenz (oder Spannung) aufzubauen. Diese kann dann einen Strom durch einen angeschlossenen Verbraucher induzieren.

Wurde durch Photonenabsorption ein Elektron-Loch Paar erzeugt, müssen diese, um effektiv getrennt zu werden, lang genug existieren bevor sie rekombinieren. Das heißt, es muss eine hohe Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  der Minoritäten vorliegen. Aufgrund der kontinuierlichen Zustandsverteilung ist diese in Metallen sehr gering, da angeregte Ladungsträger sehr schnell thermalisieren und ihre Energie sukzessive in Form von gequantelten Gitterschwingungen (Phononen) abgeben können. Halbleiter besitzen nun eine Energielücke  $E_g$  zwischen dem bei  $T = 0\text{K}$  voll besetzten

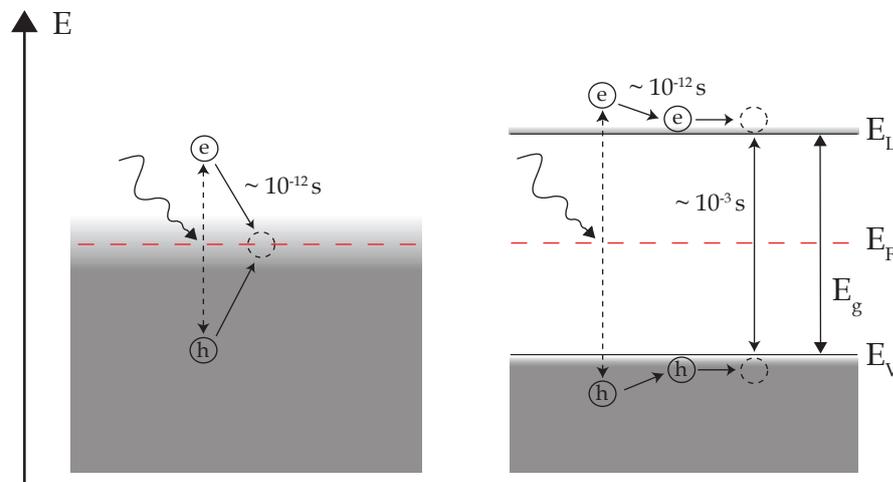


Abbildung 2.1: Illustration der unterschiedlichen Ladungsträgerlebensdauern in Metallen (links) und Halbleitern (rechts).

Valenzband (Energieband  $\hat{=}$  Kontinuum an elektronischen Zuständen) und dem unbesetzten Leitungsband. Wird nun ein Ladungsträgerpaar durch Absorption eines Photons der Energie  $E_{ph} > E_g$  erzeugt, thermalisiert dieses zunächst an die Bandkanten. Da die Energiedifferenz zum nächsten Zustand (zum anderen Band oder zu einem Störstellenzustand in der Bandlücke) deutlich höher ist als innerhalb eines Bandes, ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang stark verringert (Fermi's goldene Regel). Somit steigt die Lebensdauer der Ladungsträger um mehrere Größenordnungen, bis in den Bereich von  $\tau \sim \text{ms}$  an [20]. Dies ist dann die Zeit in der es zu einer räumlichen Trennung kommen muss.



knüpft ( $k_B \hat{=}$  Boltzmannkonstante,  $T \hat{=}$  Temperatur)

$$D_{n,p} = \mu_{n,p} \cdot \frac{k_B T}{e}. \quad (2.2)$$

Die diffundierten Ladungen hinterlassen nun (in den vorher neutralen Bereichen) ionisierte Atomrümpfe, so dass sich im n-Halbleiter bis in eine Tiefe  $w_n$  eine positive, und im p-Halbleiter bis in eine Tiefe  $w_p$  eine negative Raumladung aufbaut. Diese ladungsträgerfreie Zone wird als Raumladungszone (RLZ) bezeichnet und ist der *Motor* des pn-Übergangs. Das entstandene elektrische Feld

$$F = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{V_{bi}}{w_{RLZ}} \quad (2.3)$$

ist der Diffusion entgegengerichtet und bringt diese fast vollständig zum Erliegen. Hierin ist  $V_{bi}$  die sich intern aufgebaute Spannung ("built-in") und  $w_{RLZ}$  die Weite der Raumladungszone. Bei  $T \neq 0$  K (z.B. Raumtemperatur) werden jedoch Ladungsträger thermisch generiert, welche dann durch das elektrische Feld getrennt werden. Die resultierende Driftstromdichte wird als Sperr-Sättigungs-Stromdichte  $J_0$  bezeichnet und bedingt einen stetigen kleinen Diffusionsstrom in die entgegengesetzte Richtung. Liegt keine Spannung an, gleichen sich diese beiden meist sehr kleinen Ströme im Detail aus, und es fließt kein Nettostrom über den pn-Übergang. Das Fermi-niveau hat sich auf beiden Seiten angeglichen und das System ist im thermodynamischen Gleichgewicht.

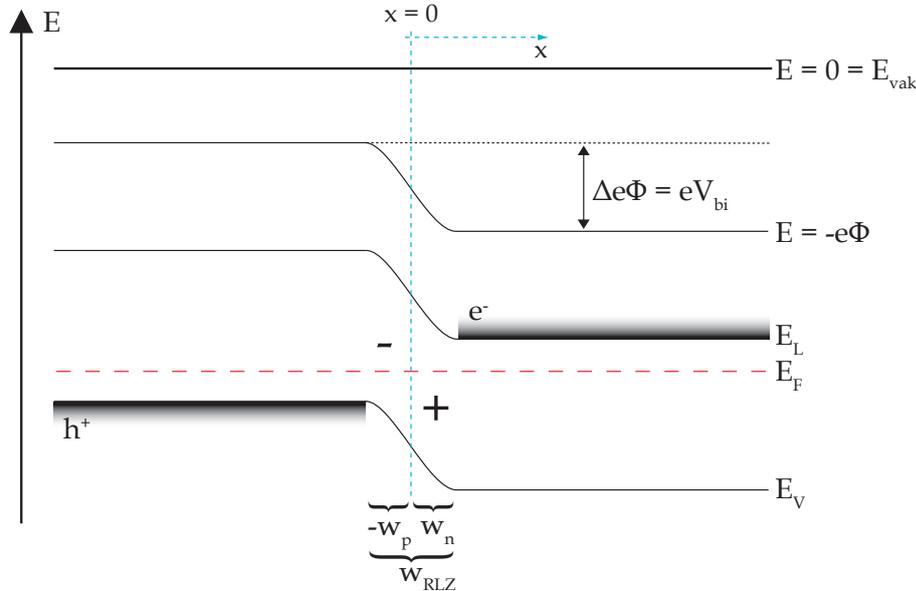


Abbildung 2.3: Energieschema eines pn-Überganges im Gleichgewicht.

### Beschreibung der Raumladungszone

Um die Ladungsverteilung und damit das elektrische Feld in der Raumladungszone zu beschreiben, betrachten wir die Poisson-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}. \quad (2.4)$$

Hierin ist  $\rho$  die Gesamtladung in dem infinitesimalen Intervall  $\partial x$ ,  $\epsilon_r$  die Dielektrizitätszahl und  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante. Unter der Annahme einer kompletten Ladungsträgerverarmung in der RLZ und vollständiger Ionisation der Dotieratome ergibt sich die Ladungsdichte in den verarmten Gebieten aus der Summe der Dotierdichte und der Dichte ionisierter Defektzustände  $N_t^{+/-}$

$$\rho = e \cdot (\pm N_{D/A} \pm N_t^{+/-}) = \pm e \cdot N_{D/A}^{eff}, \quad (2.5)$$

so dass folgt

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \cdot \begin{cases} N_A^{eff} & \text{für } -w_p < x < 0, \\ -N_D^{eff} & \text{für } 0 < x < w_n. \end{cases} \quad (2.6)$$

Wobei  $N_{D/A}^{eff}$  die effektive Nettodichte von ionisierten, ortsfesten Ladungen im n- bzw. p-Gebiet beschreibt. Mit der Randbedingung, dass das gesamte elektrische Potential an den Rändern der RLZ abfällt

$$\Phi = \begin{cases} 0 & \text{für } x = -w_p, \\ V_{bi} & \text{für } x = w_n, \end{cases}$$

lässt sich nach zweifacher Integration von (2.6) und der Stetigkeitsbedingung für  $F$  am Übergang ( $x = 0$ ) die Weite der Raumladungszone herleiten

$$w_{RLZ} = w_p + w_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0}{e} \left( \frac{1}{N_A^{eff}} + \frac{1}{N_D^{eff}} \right) V_{bi}}. \quad (2.7)$$

Nehmen wir an, dass eine Seite deutlich stärker dotiert ist (hier  $N_D^{eff} \gg N_A^{eff}$ ), erstreckt sich die RLZ nach

$$w_p = \frac{N_D^{eff}}{N_A^{eff}} \cdot w_n \quad (2.8)$$

beinahe vollständig in den p-Halbleiter und man kann vereinfacht schreiben

$$w_{RLZ} \approx w_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0}{e N_A^{eff}} \cdot V_{bi}}. \quad (2.9)$$

Wird eine Spannung  $V$  (Polung: + an p- und – an n-Halbleiter) angelegt, ändert sich die elektrische Potentialdifferenz über dem pn-Übergang mit  $\Delta\Phi = (V_{bi} - V)$  und die RLZ-Weite wird spannungsabhängig

$$w_{RLZ} \approx \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0}{e N_A^{eff}} \cdot (V_{bi} - V)}. \quad (2.10)$$

Der Verarmungszone lässt sich nun eine Kapazität  $C$  zuordnen. Dazu wird diese idealisiert durch einen Plattenkondensator genähert, dessen Plattenabstand  $w_{RLZ}$  entspricht und dessen Ladung durch die Gesamtladung  $Q$  der RLZ gegeben ist (in diesem Fall  $Q = e N_A^{eff} \cdot w_{RLZ} \cdot A$ )

$$\frac{C}{A} = \frac{d(Q/A)}{dV} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{w_{RLZ}} = \sqrt{\frac{e \epsilon_r \epsilon_0}{2} \cdot \frac{N_A^{eff}}{V_{bi} - V}}. \quad (2.11)$$

Hierbei ist  $d(Q/A)$  die Änderung der Ladung pro Fläche  $A$  unter Änderung der angelegten Spannung  $dV$ .

### Der beleuchtete pn-Übergang

Bisher haben wir den pn-Übergang nur im Dunkeln und damit als einfache Diode betrachtet. Hier soll nun auf die Auswirkungen der Ladungsträgergeneration durch externe Lichtanregung eingegangen werden. Im Dunkeln und ohne Ladungsträgerinjektion war das Gesamtsystem im Gleichgewicht und es galt das Massenwirkungsgesetz

$$np = n_i^2 = N_L N_V \exp(-E_g/k_B T). \quad (2.12)$$

Wobei  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerdichte durch thermische Generation und  $N_L$  bzw.  $N_V$  die effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband beschreibt. Durch die Absorption von Photonen werden nun jedoch zusätzliche Überschussladungsträger  $\Delta n$  und  $\Delta p$  erzeugt und (2.12) kann nicht länger gelten. Das System ist nicht mehr im Gleichgewicht. Die Ladungsträgerdichten  $n$  und  $p$  lassen sich nun nicht mehr durch nur eine Fermienergie ausdrücken. Für deren Beschreibung werden die so genannten Quasi-Fermienergien  $E_{Fn}$  und  $E_{Fp}$  definiert, so dass man innerhalb der Boltzmann-Näherung ( $|E_{L/V} - E_{Fn/Fp}| > 3kT$ ) schreiben kann

$$n = N_L \exp\left(\frac{E_L - E_{Fn}}{k_B T}\right), \quad (2.13)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_{Fp} - E_V}{k_B T}\right). \quad (2.14)$$

Das Produkt der Ladungsträgerdichten ist somit jetzt abhängig von der *Aufspaltung* der Quasi-Fermienergien, welche lokal der chemischen Energie des Elektron-Loch-Paares entspricht und die maximal umwandelbare Energie definiert

$$np = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{k_B T}\right). \quad (2.15)$$

Es lässt sich zeigen (siehe z.B. [21]), dass die Stromdichte  $J_{n/p}$  am Ort  $x$  proportional zur Änderung

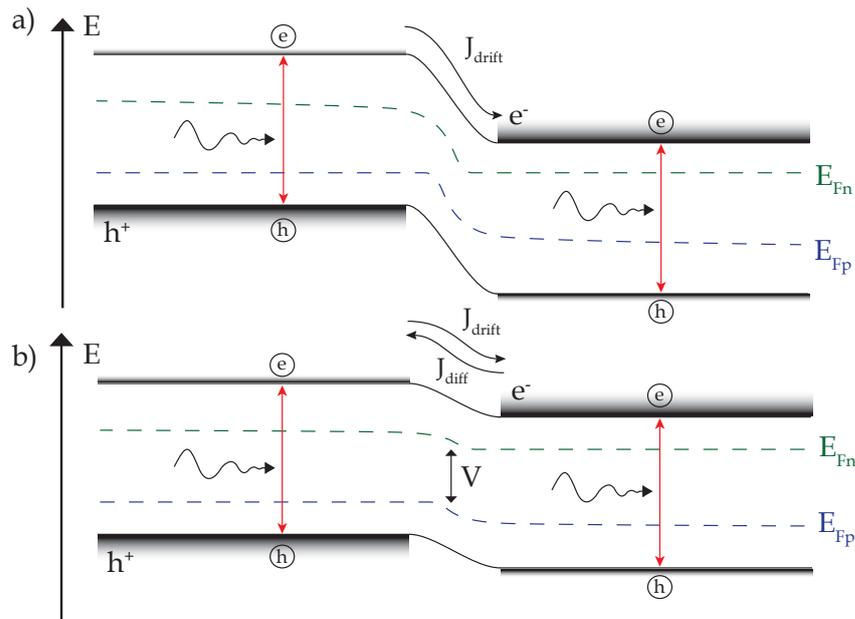


Abbildung 2.4: Energieschema eines pn-Übergangs unter Beleuchtung im Kurzschlussfall (a) und bei zusätzlich angelegter Spannung  $V$  in Vorwärtsrichtung (b).

der jeweiligen Quasi-Fermienergie und zur Ladungsträgerdichte ist

$$J_n(x) = \mu_n n \frac{dE_{Fn}}{dx}, \quad (2.16)$$

$$J_p(x) = \mu_p p \frac{dE_{Fp}}{dx}. \quad (2.17)$$

Unter Verwendung der Definitionen der Quasi-Fermienergien lässt sich weiterhin schreiben

$$J_n(x) = eD_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \left( -e \frac{d\Phi}{dx} - \frac{d\chi}{dx} - k_B T \frac{d \ln N_L}{dx} \right), \quad (2.18)$$

$$J_p(x) = -eD_p \frac{dp}{dx} + \mu_p p \left( -e \frac{d\Phi}{dx} - \frac{d\chi}{dx} - \frac{dE_g}{dx} + k_B T \frac{d \ln N_V}{dx} \right). \quad (2.19)$$

Man erkennt, dass durch Gradienten in der Elektronenaffinität, der Bandlücke oder der Zustandsdichte, zusätzlich zum elektrostatischem Feld  $F = -\frac{d\Phi}{dx}$  ein *effektives* elektrisches Feld auftreten kann. Liegen keine Variationen in der Zusammensetzung des Halbleiters vor (homogenes Material), lässt sich vereinfacht schreiben

$$J_n(x) = eD_n \frac{dn}{dx} - e\mu_n n \frac{d\Phi}{dx}, \quad (2.20)$$

$$J_p(x) = -eD_p \frac{dp}{dx} - e\mu_p p \frac{d\Phi}{dx}. \quad (2.21)$$

In dieser Darstellung sind die beiden treibenden Kräfte der Ladungsträger klar zu unterscheiden. Der erste Summand drückt räumliche Unterschiede in der Teilchenkonzentration (Diffusionsstrom) und der zweite in der Ladungsverteilung (Driftstrom) aus. Die Netto-Gesamtstromdichte an jedem Punkt  $x$  ergibt sich dann aus der Summe von Elektronen- und Löcherstromdichte

$$J_{ges}(x) = J_n(x) + J_p(x). \quad (2.22)$$

Mit diesem Wissen können wir nun das Prinzip des Stromflusses in einer Solarzelle beschreiben. Abbildung 2.4 zeigt schematisch den Verlauf der Quasi-Fermienergien bei Beleuchtung (a) und bei zusätzlich angelegter Spannung  $V$  (b). Der erste Fall stellt die Situation im Kurzschluss dar ( $J = J_{sc} \hat{=} \text{Kurzschlussstromdichte}$ ). Die Krümmung im Verlauf der Quasi-Fermienergien ist in der RLZ am stärksten und wird durch das eingebaute elektrische Feld  $eV_{bi}$  verursacht. Werden Ladungsträger in einem Abstand unterhalb der Diffusionslänge  $L_{n,p}$  von der RLZ generiert, können diese durch diesen Gradienten getrennt werden. Durch Anlegen einer Spannung verringert sich der Gradient der Quasi-Fermienergien und der Gesamtstrom in Driftrichtung sinkt. Im vorherigen Terminus bleibt der Driftstrom (bis auf Verluste in der Einsammelwahrscheinlichkeit durch die Verringerung der Raumladungszonenweite) nahezu konstant, während der Diffusionsstrom ansteigt. Die Spannung, bei der gerade kein (Gesamt-) Strom mehr fließt, wird Leerlaufspannung  $V_{oc}$  genannt.

### 2.1.2 Numerische Lösung der Halbleitergleichungen: SCAPS 1-D

An dieser Stelle soll kurz die Physik des in dieser Arbeit verwendeten PV-Simulationsprogramms SCAPS 1-D dargelegt werden.

Als elektrische Kenngröße lässt sich an einer Solarzelle die resultierende Stromdichte bei einer angelegten Spannung, und die im Falle eines zeitlich modulierten Signals auftretende Phasendifferenz beider Größen ermitteln. Weitere Parameter, wie zum Beispiel die Kapazität der Raumladungszone  $C$ , lassen sich dann (unter Modellannahmen) aus diesen Messwerten bestimmen. Um elektrische Messungen zu simulieren, genügt es, den Gesamtstrom unter den gegebenen Bedingungen zu berechnen. So zum Beispiel unter verschiedenen angelegten Spannungen (Strom-Spannungs-Kennlinie) oder für unterschiedliche Wellenlängen des einfallenden Lichtes (Quanteneffizienzspektrum).

Es gilt also nach einer Lösung für  $J_{ges}(x)$  (2.18 & 2.19) an jedem Punkt  $x$  zu suchen. Wurde erst einmal ein Halbleiter mit bestimmten Materialeigenschaften ( $\chi$ ,  $N_{L/V}$ ,  $N_{D/A}$ ,  $E_g$  usw.) definiert, bleiben für die Lösung nur noch die drei unbekanntenen Variablen  $\Phi$ ,  $n$  und  $p$  zu finden. Diese sind über drei Differentialgleichungen gekoppelt

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left[ -n(x) + p(x) - N_A(x) + N_D(x) \pm N_t^{+/-}(x) \right], \quad (2.23)$$

$$\frac{dn(x)}{dt} = G_n(x) - R_n(x) + \frac{1}{e} \frac{dJ_n(x)}{dx}, \quad (2.24)$$

$$\frac{dp(x)}{dt} = G_p(x) - R_p(x) + \frac{1}{e} \frac{dJ_p(x)}{dx}, \quad (2.25)$$

welche auch als *Halbleitergleichungen* bezeichnet werden. Die Poisson-Gleichung haben wir für den Spezialfall in der RLZ schon kennengelernt. Gleichungen (2.24 & 2.25) sind die Kontinuitätsgleichungen für Elektronen und Löcher. Da Solarzellen im stationärem Betrieb arbeiten, wird häufig (wie auch in SCAPS) nur der stationäre Fall betrachtet, was zu einer Vereinfachung der Kontinuitätsgleichungen führt ( $\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = 0$ ).  $G_{n/p}(x)$  beschreibt die Generationsrate für Elektronen/Löcher und ist bei nicht zu geringen Einstrahlungen (thermische Generationsrate  $G_{th}$  zu vernachlässigen) durch die Anzahl der durch Licht generierten Ladungsträger am Ort  $x$  gegeben. Da für jedes absorbierte Photon ein Elektron und ein Loch generiert werden, gilt außerdem  $G_n = G_p$ . In SCAPS wird  $G(x)$  nach dem Modell von Lambert-Beer direkt aus dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  gewonnen

$$G_n = G_p = G(\lambda, x) = b(\lambda)\alpha(\lambda, x) \cdot \exp(-\alpha(\lambda, x) \cdot x). \quad (2.26)$$

Darin ist  $b$  die einkommende Photonenflussdichte nach Reflektion an der Oberfläche. Gibt man also ein einfallendes Photonenspektrum (z.B. AM 1.5G [22]) vor und hat zu jedem Punkt  $x$  und jeder Wellenlänge  $\lambda$  einen Absorptionskoeffizienten definiert, ergibt sich daraus das Generationsprofil. Für die Lösung der Kontinuitätsgleichung muss nun noch eine Beziehung zwischen den Rekombinationsraten für Elektronen/Löchern  $R_{n/p}(x)$  und den Ladungsträgerdichten hergeleitet werden.  $R_{n/p}(x)$  ist hierbei abhängig von dem vorliegenden Rekombinationsmechanismus. Hier unterscheidet man zwischen vier grundlegenden Mechanismen, welche im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

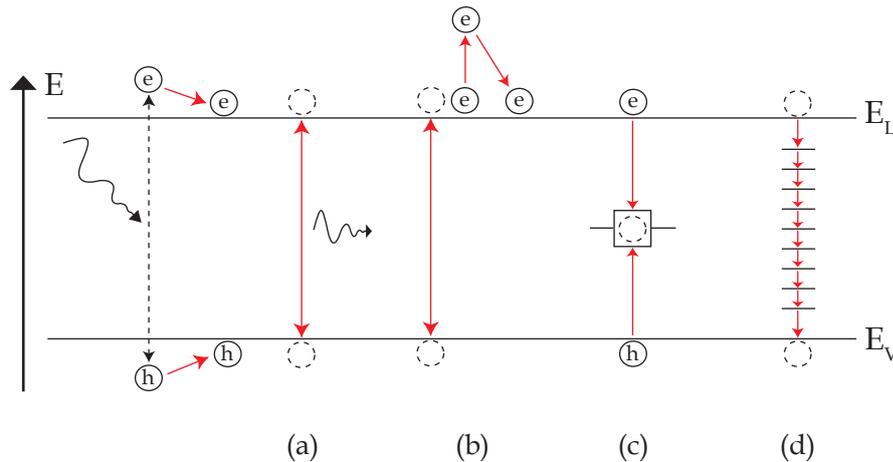


Abbildung 2.5: Illustration der unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen in einem Halbleiter nach Abgabe der kinetischen Energie ( $\Delta E = E_{ph} - E_g$ ) an das Kristallgitter. Strahlende Band-Band Rekombination (a), Auger-Rekombination (b), SRH-Rekombination (c) und Grenzflächenrekombination (d).

Bei der **strahlenden Band-zu-Band Rekombination** (Abb. 2.5 (a)) relaxiert ein Elektron aus dem Leitungsband direkt in das Valenzband und emittiert dabei ein Photon mit  $E_{ph} = E_g$ . Diese tritt vor allem in sehr defektarmen und direkten Halbleitern in Erscheinung. Für die Rekombinationsrate erhält man

$$R_{str}(n, p) = B_{str}(np - n_i^2). \quad (2.27)$$

Wobei der strahlende Rekombinationskoeffizient  $B_{str}$  eine Materialkonstante und damit unabhängig von  $n$  und  $p$  ist. Für p-dotierte Halbleiter lässt sich vereinfacht schreiben (analog für n-Typ)

$$R_{str}(n) = N_A B_{str} \Delta n, \quad (2.28)$$

so dass  $R_{str}$  nur noch von der Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n$  abhängt.

In indirekten Halbleitern mit kleiner Bandlücke und hohen Ladungsträgerdichten (z.B. kristallines Si oder Ge) muss die **Auger-Rekombination** berücksichtigt werden (Abb. 2.5 (b)). Hier wird die durch die Rekombination freiwerdende Energie in Form kinetischer Energie an ein zweites Elektron (oder Loch) im Leitungsband (Valenzband) übertragen. Wird die Energie an ein Elektron abgegeben gilt

$$R_{aug}(n, p) = A_p(n^2 p - n_0^2 p_0), \quad (2.29)$$

wird sie an ein Loch übertragen

$$R_{aug}(n, p) = A_n(p^2 n - p_0^2 n_0). \quad (2.30)$$

Dabei ist  $A_{p/n}$  der Auger-Rekombinationskoeffizient und  $p_0/n_0$  die Gleichgewichtskonzentrationen für Löcher/Elektronen.

In der Realität lassen sich Solarzellen nicht vollkommen *fehlerfrei* herstellen und es kommt zu Störungen des periodischen Kristallgitters. So existieren z.B. schon intrinsisch im thermischen Gleichgewicht nicht besetzte Gitterplätze (Leerstellen oder “vacancies” V) [23]. Neben diesen können zudem noch interstitielle (Atome auf Zwischengitterplätzen) und substitutionelle (Fremdatome auf Gitterplätzen) Defekte auftreten. Diese können nun elektronische Zustände innerhalb der Bandlücke bilden, welche einen potentiellen Rekombinationspfad darstellen oder die Dotierung beeinflussen können (Abb. 2.5 (c)). Ein Elektron kann somit schrittweise durch Phonongeneration ins Valenzband relaxieren, was deutlich wahrscheinlicher ist als ein direkter Band zu Band Übergang. Die so genannte **Störstellenrekombination** ist in realen Halbleitern, und damit auch in Dünnschichtsolarzellen wie CIGSSe, der dominierende Rekombinationsmechanismus. Sie wird durch die statistische Shockley-Read-Hall Theorie (SRH) [24, 25] beschrieben und daher auch SRH-Rekombination genannt. Man unterscheidet hier mit dem Einfang und der Emission von Elektronen und Löchern vier Elementarprozesse. Damit es zu einer Rekombination kommen kann, darf es zwischen den dazu jeweils benötigten Einfangprozessen des Elektrons und des Lochs nicht zur Emission des zuerst gefangenen Ladungsträgers kommen. Die Emissionsrate  $e_n$  der Elektronen ist hierbei thermisch aktiviert und abhängig von der energetischen Lage des Störstellenniveaus  $E_t$  (analog für Löcher)

$$e_n = \sigma_n \nu_{th,n} N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_t}{k_B T}\right), \quad (2.31)$$

$$e_n \propto \sigma_n T^2 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right). \quad (2.32)$$

Dabei beschreibt  $\sigma_n$  den Einfangquerschnitt und  $\nu_{th,n}$  die thermische Geschwindigkeit für Elektronen. Der Zusammenhang folgt aus der Annahme, dass im thermischen Gleichgewicht gleich viele Elektronen emittiert wie eingefangen werden (Prinzip des detaillierten Gleichgewichts, siehe z.B. [26]). Unter der Näherung  $N_L \propto T^{3/2}$  und  $\nu_{th,n} \propto T^{1/2}$  folgt die Proportionalität aus (2.32). Man erkennt, dass je näher die Störstelle an der Bandkante liegt (kleine Aktivierungsenergie  $E_A$ ), die Emission von Elektronen exponentiell ansteigt und somit die Wahrscheinlichkeit für deren Rekombination sinkt. *Flache* Störstellen (oder auch Fallenzustände) setzen daher durch ständige Einfang- und Emissionsprozesse eher die Beweglichkeit herab, während *tiefe* Störstellen eher als Rekombinationszentrum auftreten können. Neben der Aktivierungsenergie beeinflusst zudem der Einfangquerschnitt die Besetzungsdynamik eines Defektes. Dieser ist z.B. bei einem Donator (Ladungszustand positiv oder neutral) aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung mit dem positiv geladenen Defekt höher für Elektronen als für Löcher. Bei sehr unterschiedlichen  $\sigma_{n,p}$  ist eine Rekombination somit unwahrscheinlicher. Anhand obiger Überlegungen lässt sich folgender Ausdruck

für die Rekombinationsrate über einen Defekt finden

$$R_{SRH}(n, p) = \frac{\sigma_n \sigma_p \nu_{th} (pn - n_i^2) N_t}{\sigma_n \left[ n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right] + \sigma_p \left[ p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \right]}. \quad (2.33)$$

Hier ist  $E_i$  das intrinsische Fermi-niveau im Gleichgewicht, welches nahe der Bandmitte liegt. Nimmt man vereinfachend an, dass die Einfangquerschnitte sehr ähnlich sind ( $\sigma_n \approx \sigma_p$ ), folgt der kompakte Ausdruck

$$R_{SRH}(n, p) = \sigma \nu_{th} N_t \frac{(pn - n_i^2)}{n + p + 2n_i \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right)}. \quad (2.34)$$

Die Rekombinationsrate hat ihr Maximum somit für  $E_t = E_i$ . Weiterhin lässt sich herleiten, dass  $R_{SRH}$  für  $n = p$  maximal wird ( $E_L - E_{Fn} \approx E_{Fp} - E_V$ ) [21]. Zusammenfassend führen also gerade Defekte nahe der Bandmitte, an Stellen mit ähnlicher Ladungsträgerdichte (was in der Regel nur in der Raumladungszone gegeben ist) zu großen Rekombinationsverlusten. Bei geringer Ladungsträgerinjektion (kleinen Spannungen) ergibt sich abschließend für einen p-Halbleiter die einfachste Form der Rekombinationsrate

$$R_{SRH}(n) = \frac{\Delta n}{\tau_n}, \quad (2.35)$$

$$\tau_n = \frac{1}{\sigma_n \nu_{th} N_t}. \quad (2.36)$$

Dabei ist  $\tau_n$  die Lebensdauer der Elektronen. Ist die Beweglichkeit  $\mu_n$  bekannt, lässt sich unter Verwendung von (2.2) die Diffusionslänge berechnen

$$L_n = \sqrt{D_n \cdot \tau_n}. \quad (2.37)$$

Neben den soeben diskutierten Punktdefekten (0D) treten in realen Halbleitern auch mehrdimensionale Defekte, wie z.B. Versetzungen (1D), Korngrenzen, Materialübergänge oder Oberflächen (alle 2D) auf. An diesen Stellen kommt es aufgrund von fehlenden Gitteratomen zu unabgesättigten (s.g. dangling bonds) oder nichtperiodischen Bindungen. Zudem aggregieren gerade in diesen Gebieten bevorzugt Fremdatome. Somit ergibt sich hier eine große Fülle an potentiellen Defektzuständen, die über einen breiten Bereich in der Bandlücke verteilt sein können. Gelangt nun ein Elektron an eine solche Grenzfläche, kann dieses über mehrfache Phononengeneration sukzessive ins Valenzband relaxieren und rekombinieren (Abb. 2.5 (d)). Die **Grenzflächenrekombination** kann bei inkohärenten Grenzflächen der limitierende Prozess in einer Solarzelle sein. Die Rekombinationsrate im infinitesimal kleinen Abstand  $\partial x$  zur Grenzfläche wird durch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{n,p}$  beschrieben. So erhält man, bei einer Dichte von  $N_{gf}$  Defekten pro Einheitsfläche und einer Elektronendichte  $n_{gf}$  an der Grenzfläche, für einen p-Halbleiter

$$R_{gf}(n) \partial x \approx \underbrace{\sigma_n \nu_{th, n} N_{gf}}_{S_n} (n_{gf} - n_0). \quad (2.38)$$

Nun haben wir für jeden möglichen Mechanismus die Rekombinationsrate durch die Ladungsträgerdichten  $n$  und  $p$  ausgedrückt. Somit sind die drei Halbleitergleichungen unter Einbeziehung der Gleichungen für die Stromdichten (2.16 & 2.17) jeweils nur noch Funktionen von  $\Phi$ ,  $n$  und  $p$ . In SCAPS werden diese Gleichungen nun an jedem der  $N$  Knotenpunkte eines zuvor gewählten Netzwerks numerisch gelöst (siehe Abb. 2.6). Hierbei ist die Knotendichte an den Grenzflächen aufgrund der stärkeren Änderung der Parameter höher als im Volumen. Für die Lösung werden die  $3N$  Differentialgleichungen zunächst zu algebraischen Formeln genähert. In einem ersten Ansatz werden dann geeignete Startwerte ( $\Phi_{st}, n_{st}, p_{st}$ ) zur Lösung des el. Potentials  $\Phi$  aus (2.23) *geschätzt*. Dieses

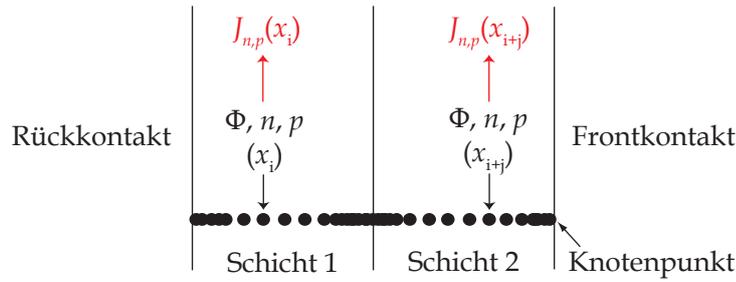
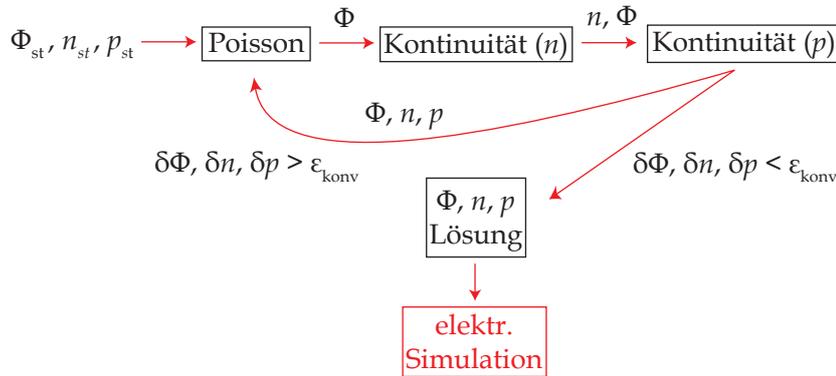


Abbildung 2.6: Schema eines eindimensionalen Simulationsnetzwerks.

$\Phi$  und  $p$  gehen dann in (2.24) zur Berechnung von  $n$  ein, um anschließend wiederum das soeben bestimmte  $n$  und  $\Phi$  in (2.25) zur Bestimmung von  $p$  zu stecken. Das Verfahren wird iterativ so lange durchlaufen bis ein zuvor festgelegtes Konvergenzkriterium  $\epsilon_{konv}$  erfüllt ist (siehe Abb. 2.7). Liegen


 Abbildung 2.7: Schema der einzelnen numerischen Schritte zur Lösung von  $\Phi$ ,  $n$  und  $p$ .

nun die gesuchten Werte für  $\Phi$ ,  $n$  und  $p$  vor, kann die Gesamtstromdichte  $J_{ges}$  der Solarzelle für unterschiedliche Spannungen berechnet ( $J(V)$ ) und somit jede elektrische Messung simuliert werden. Für eine detaillierte Beschreibung der numerischen Methoden [27] und der physikalischen Modelle in SCAPS [15, 28] sei auf die Literatur verwiesen. In dieser Arbeit wird die Solarzelle teilweise aus Schichten mit gradierten Eigenschaften (z.B. Bandlückenvariation innerhalb eines Halbleiters) aufgebaut. Diese seit der SCAPS-Version 2.8.2 verfügbare Option interpoliert über definierbare Randparameter und Funktionen die Schichteigenschaften an jedem Knotenpunkt der Simulation. Auch hier sei bei tiefergehendem Interesse auf Veröffentlichungen der Programm-Entwickler verwiesen [16, 29].

### 2.1.3 Analytische Lösung der Halbleitergleichungen: Die Shockley-Gleichung

Um die Halbleitergleichungen analytisch lösen zu können, müssen verschiedene Vereinfachungen gemacht werden. Die (ideale) Diode wird dazu mit der Raumladungszone und den beiden neutralen Bahngebieten ("quasi neutral region" QNR) in drei Bereiche eingeteilt. In den weit ausgedehnten (p/n-Region  $\gg L_{n/p}$ ) neutralen Gebieten wird eine konstante Zusammensetzung und Dotierung angenommen, so dass hier kein elektrisches Feld vorhanden ist ( $F = 0$ ). Es fließt also ein reiner Diffusionsstrom  $J_{diff}$ . Zudem werden die Kontinuitätsgleichungen wieder für den stationären Fall betrachtet. Unter Einbeziehung der Randbedingungen an den Grenzen der Raumladungszone und der neutralen Bereiche  $x = -x_p$  (analog für die n-Seite)

$$n - n_0 = \frac{n_i^2}{N_A} \left( \exp \left( \frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right) \quad x = -w_p, \quad (2.39)$$

$$D_n \frac{dn}{dx} = S_n(n - n_0) \quad x = -x_p, \quad (2.40)$$

lässt sich die Stromdichte in den neutralen Gebieten herleiten (siehe z.B. [30])

$$J_{diff}(V) = J_{diff,0} \left( \exp \left( \frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right), \quad (2.41)$$

$$J_{diff,0} = qn_i^2 \left( \frac{D_n}{N_A L_n} + \frac{D_p}{N_D L_p} \right). \quad (2.42)$$

Gleichung (2.41) wird auch Shockley-Gleichung genannt und gibt die Abhängigkeit der Stromdichte von der angelegten Spannung für eine ideale Diode an. Zum Diffusionsstrom addiert sich jedoch im Allgemeinen noch der Strom aus der Raumladungszone  $J_{RLZ}$ . Falls SRH-Rekombination über diskrete Defekte in der Bandlückenmitte der dominierende Rekombinationsmechanismus in der Raumladungszone ist, erhält man

$$J_{RLZ}(V) = J_{RLZ,0} \left( \exp \left( \frac{qV}{2k_B T} \right) - 1 \right), \quad (2.43)$$

$$J_{RLZ,0} = qn_i \frac{w_n + w_p}{\sqrt{\tau_n \tau_p}}. \quad (2.44)$$

Man erkennt die unterschiedlichen Spannungs-Abhängigkeiten der beiden Teilströme. Die Gewichtung der jeweiligen Ströme hängt nun vom Ausmaß der Rekombination in der Raumladungszone ab. Häufig tragen beide Bereiche zum Strom bei, so dass diese zusammengefasst werden

$$J_{diode}(V) = J_0 \left( \exp \left( \frac{qV}{mk_B T} \right) - 1 \right). \quad (2.45)$$

Hierin ist  $J_0$  die oben beschriebene Sperr-Sättigungsstromdichte. Der Idealitätsfaktor  $m$  nimmt bei Raumtemperatur Werte zwischen 1 (Strom aus neutralen Bereichen oder Rekombination über sehr flache Störstellen in der RLZ) und 2 (Rekombination über tiefe Störstellen in der RLZ) an [31–33]. Ein Idealitätsfaktor von 1 ist also eine notwendige Bedingung für QNR-Rekombination, während  $m > 1$  eine hinreichende Bedingung für RLZ-Rekombination ist. Durch tunnelunterstützte Besetzung von Defektzuständen kann es bei tiefen Temperaturen jedoch auch zu Idealitätsfaktoren  $> 2$  kommen [34]. In der Praxis sind niedrige Idealitätsfaktoren wünschenswert, da diese zu einem höheren Füllfaktor führen. Für die Beschreibung der Stromdichte in einer Solarzelle geht man nach dem Superpositionsprinzip vereinfacht von einer Überlagerung des Dioden- und Photostroms aus

$$J_{ges}(V) = J(V) = J_0 \left( \exp \left( \frac{qV}{mk_B T} \right) - 1 \right) - J_{ph}(V). \quad (2.46)$$

Die Photostromdichte  $J_{ph}$  wird hierbei als spannungsunabhängig angenommen ( $J_{ph}(V) = J_{sc}$ ), was nur bedingt richtig ist, und die verringerte Einsammelwahrscheinlichkeit durch eine verkleinerte RLZ-Weite ausser Acht lässt. Stellt man (2.46) für den Fall  $V = V_{oc}$  um

$$V_{oc} \approx \frac{mkT}{q} \ln \frac{J_{sc}}{J_0}, \quad (2.47)$$

erkennt man, dass  $V_{oc}$  bei gegebener Einstrahlung durch  $J_0$  (und  $m$ ) bestimmt wird. Der Sperr-Sättigungsstrom bildet den Rekombinations- und somit den gesamten Diffusionsstrom ab. Wird  $J_0$  größer, so gleicht der Diffusionsstrom schon bei kleineren Spannungen den Photostrom aus und  $V_{oc}$  sinkt. Da die Kurzschlussstromdichte näherungsweise proportional zur einkommenden Photonenflussdichte ist, steigt  $V_{oc}$  zudem logarithmisch mit der Beleuchtungsintensität an.

In realen Bauteilen kann es nun aufgrund der Widerstände der Kontakte und der Halbleiterschichten

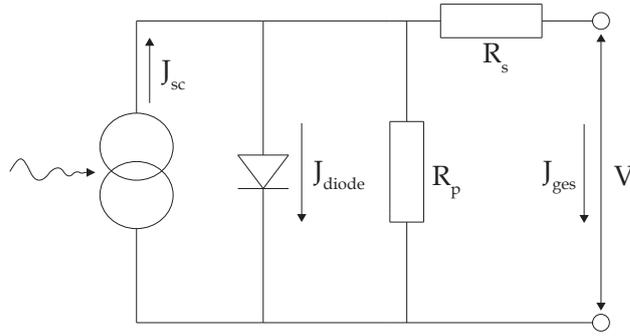


Abbildung 2.8: Ersatzschaltbild mit parasitären Widerständen.

selbst sowie lokaler Kurzschlüsse (z.B. metallische Überbrückung des pn-Übergangs) zu Leistungsverlusten kommen. Diese können durch einen in Serie ( $R_s$ ) und einen parallel ( $R_p$ ) zur Solarzelle geschalteten Widerstand beschrieben werden (siehe Abb. 2.8). Die über dem pn-Übergang abfallende Spannung verringert sich durch den Serienwiderstand um  $JR_s$  und die Stromdichte am Verbraucher durch den Parallelwiderstand um  $\frac{V-JR_s}{R_p}$

$$J(V) = J_0 \left( \exp \left( \frac{q(V - JR_s)}{mk_B T} \right) - 1 \right) + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_{sc}. \quad (2.48)$$

Der Wirkungsgrad  $\eta$  einer Solarzelle entspricht nun dem Verhältnis der maximalen elektrischen Leistung  $P_{max}$  zur einkommenden Lichtleistung  $P_l$ . Dabei sind  $J_{sc}$  und  $V_{oc}$  über den Füllfaktor  $FF$  mit  $P_{max}$  verknüpft

$$P_{max} = FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc} \quad (2.49)$$

und es folgt:

$$\eta = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_l}. \quad (2.50)$$

## 2.2 Der Halbleiter Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>

Das notwendige Kriterium eines Halbleiters für den Einsatz als absorbierendes Material in einer Solarzelle ist eine dem Sonnenspektrum angepasste Bandlücke. Hier gilt es, die optimale Balance zwischen hoher Kurzschlussstromdichte (kleine Bandlücke) und hoher Leerlaufspannung (große Bandlücke) zu finden. Nach dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes haben Shockley und Queisser einen Zusammenhang zwischen der Bandlücke und der maximal erreichbaren Effizienz eines pn-Übergangs unter Einstrahlung des AM 1.5 Spektrums errechnet [35]. Hier wird von einer optimalen Einsammelwahrscheinlichkeit ausgegangen und die Oberflächenreflektion vernachlässigt, so dass alle Photonen mit  $E_{ph} > E_g$  ein Elektron-Loch-Paar erzeugen, welches zu  $J_{sc}$  beiträgt. Die Bandlücke stellt nun eine obere Schranke für die Leerlaufspannung dar (genauer gilt:  $E_g/e > V_{bi} > V_{oc}$ ), kann diese jedoch aufgrund von Rekombinationsprozessen nicht erreichen. Nach (2.47) legt  $J_0$  die Leerlaufspannung fest. Bei ausschließlich strahlender Rekombination und im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung ist dessen kleinstmöglicher Wert ( $J_{0,min}$ ) durch die Absorption der Wärmestrahlung bei 300K ( $b_{300K} \hat{=} \text{Photonenflussdichte}$ ) gegeben

$$J_{0,min} = 2e \int_{E_g}^{\infty} b_{300K} dE.$$

Es ergibt sich der in Abb. 2.9 gezeigte Zusammenhang zwischen der maximal möglichen Effizienz und der Bandlücke des Absorbers. Gerade im Bereich  $E_g = 1-1,5 \text{ eV}$  können somit sehr hohe Effizienzen erreicht werden, was den Einsatz von z.B. Si ( $E_g = 1,11 \text{ eV}$ ) oder GaAs ( $E_g = 1,42 \text{ eV}$ )

als hocheffiziente Absorbermaterialien rechtfertigt. Wie in Kapitel 2.2.1 noch näher beschrieben wird, lässt sich die Bandlücke des uns vorliegenden Halbleiters Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> durch Variation des Kationen- (Ga/(Ga+In)) und Anionenverhältnisses (S/(S+Se)), zwischen 1,04 eV und 2,42 eV gezielt steuern [29]. Neben dem Erreichen des Bereiches optimaler Bandlücke können so auch günstige interne Felder durch Kompositionsgradienten kreiert werden [12,36]. Im Gegensatz zu Silizium zeichnet CIGSSe außerdem der hohe Absorptionsgrad aus ( $\alpha > 10^6 \text{ m}^{-1}$  für  $E_{ph} > E_g$  [37,38]), was aus der Eigenschaft als direkter Halbleiter folgt. So reichen schon sehr dünne Schichten (ca.  $2 \mu\text{m}$ ), um einen Großteil des einfallenden Lichtes zu absorbieren und Produktionskosten durch Materialeinsparungen zu verringern.

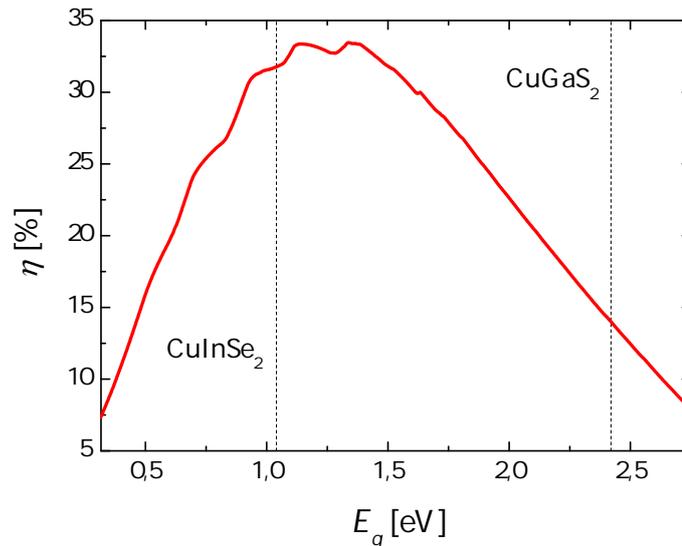


Abbildung 2.9: Theoretische Bandlückenabhängigkeit der maximalen Effizienz eines pn-Übergangs unter AM 1.5-Beleuchtung (nach [35]). Die gestrichelten Linien zeigen die minimale (CuInSe<sub>2</sub>) und maximale (CuGaS<sub>2</sub>) Bandlücke des Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> Halbleiters.

### 2.2.1 Struktur

Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> ist ein Verbindungshalbleiter bestehend aus Elementen der I. (Cu) III. (Ga,In) und VI. (S,Se) Hauptgruppe. Er folgt somit der Regel, dass die Zahl aller Valenzelektronen im Mittel vier ergibt, wie es auch bei III-V (z.B. GaAs) und II-VI Halbleitern (z.B. CdS) oder dem verwandtem Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> (I-II-IV-VI) der Fall ist. Eine wichtige Eigenschaft der Verbindungshalbleiter ist die Bildung von Mischkristallen beim Austausch von Elementen der gleichen Hauptgruppe (z.B. S ↔ Se) unter Erhaltung der Gitterstruktur.

Um die Struktur und Phasenbildung des vorliegenden CIGSSe-Absorbers zu verstehen, wird hier zunächst das leichter zugängliche und am besten erforschte (siehe [39]), ternäre System CuInSe<sub>2</sub> diskutiert, aus dem sich dann die Eigenschaften bei Gallium- und Schwefelzugabe ableiten lassen. Es hat sich erwiesen, dass bei üblichen Prozessbedingungen vor allem Phasen auf der Verbindungslinie von Cu<sub>2</sub>Se und In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> entstehen [31,33]. Hierzu zeigt Abb. 2.10 (a) das quasibinäre Phasendiagramm dieser Verbindungen. Das System kristallisiert für nahstöchiometrische Zusammensetzungen (d.h. Konzentrationen:  $c_{Cu,In} \approx 25 \text{ at.-%}$  und  $c_{Se} \approx 50 \text{ at.-%}$ , siehe rot schattierter Bereich) und unterhalb von 800 °C in die so genannte Chalkopyritstruktur der  $\alpha$ -Phase. In dieser Struktur weist der Halbleiter die erforderlichen Eigenschaften als Absorbermaterial auf. Jedoch kommt es bereits bei kleinen Abweichungen zu unerwünschten Nebenphasen. So bildet sich z. B. bei Cu-reichem Wachstum Cu<sub>2</sub>Se, wohingegen bei Cu-armer Komposition die  $\beta$ -Phase CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> entsteht. In dieser Form

des Chalkopyrits besetzen geordnete  $2V_{Cu} + In_{Cu}$  Defektkomplexe Plätze im Kationenuntergitter. Sie wird oft auch “ordered defect compound” (ODC) oder “ordered vacancy compound” (OVC) genannt [33]. Im Bereich der Prozesstemperatur  $T \approx 550\text{ °C}$  lässt die  $\alpha$ -Phase, vor allem für Cu-arme Zusammensetzungen, die breiteste Kompositionstoleranz zu, was eine defektarme Herstellung begünstigt.

Die Chalkopyritstruktur lässt sich mit einer tetragonalen Einheitszelle beschreiben, wie sie in Abb.

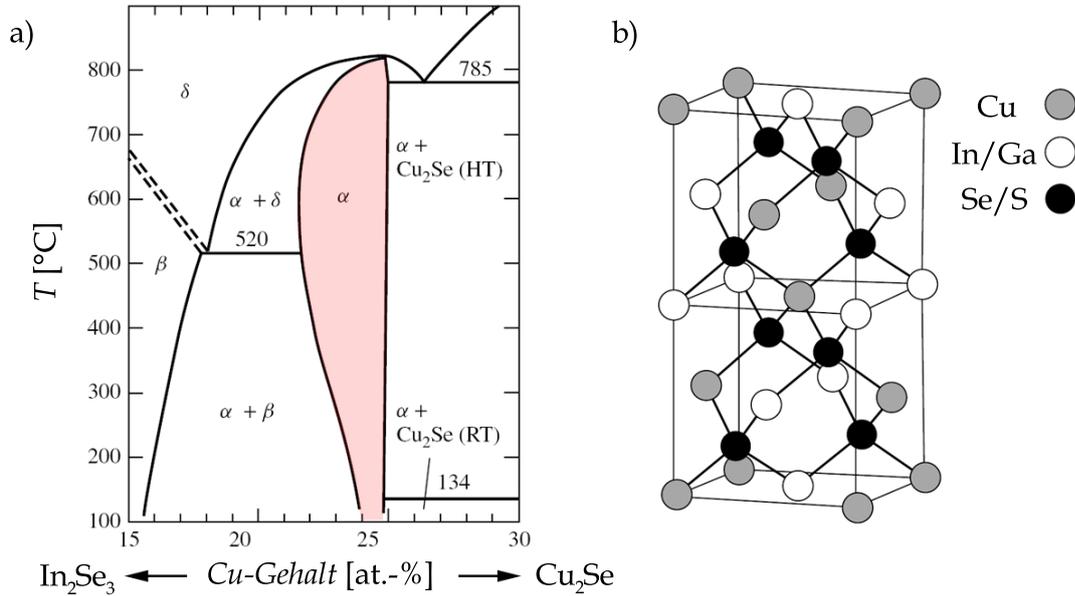


Abbildung 2.10: Quasibinäres Phasendiagramm des  $Cu_2Se-In_2Se_3$  Systems (a) und CIGSSe in der Chalkopyrit-Struktur (b) aus [33].

2.10 (b) dargestellt ist. Für reines  $CuInSe_2$  liegt das Verhältnis der beiden Gitterparameter knapp über dem ideal tetragonalen Wert  $c/a = 2$  [40]. Bei substitutionellem Austausch von Indium durch Gallium und Selen durch Schwefel wird das Verhältnis  $c/a$  geringfügig reduziert [40]. Zudem verringern sich stetig beide Gitterkonstanten, was sich durch die jeweils kleineren Ionenradien von Ga und S und der damit verbundenen stärkeren coulombschen Wechselwirkung mit den Nachbaratomen erklären lässt. Nach der Vegardschen Regel existiert ein linearer Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Konstituenten eines substitutionellen Mischkristalls und deren Gitterkonstante, wobei die Konstituenten denselben Strukturtyp aufweisen müssen [41]. Dieses empirisch bestimmte Gesetz wurde auch für die Systeme  $Cu(Ga_{1-x},In_x)Se_2$  [42] und  $CuIn(S_{1-y},Se_y)_2$  näherungsweise bestätigt [43]. So ergeben sich z.B. Gitterkonstanten von

$$a = (5,77 - 0,25x) \quad , \quad c = (11,73 - 0,67x)$$

für  $Cu(Ga_{1-x},In_x)Se_2$  beim Austausch von Indium durch Gallium (Einheiten in  $\text{Å}$ ).

### 2.2.2 Bandlückenabhängigkeit

Mit sinkender Gitterkonstante kommt es zur stärkeren Überlappung der äußeren Orbitale benachbarter Gitteratome und damit größeren Aufspaltung der Energiezustände. Die Zugabe von Gallium und Schwefel führt somit zur Aufweitung der Bandlücke. Abbildung 2.11 (a) zeigt hierzu die Bandlücken der vier möglichen ternären Verbindungen von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  in Abhängigkeit des Gitterparameters  $a$  (Werte aus [42–44]). Die eingezeichneten Verbindungslinien geben nur ungefähre Verläufe der Bandlücke an, da diese sich, wie unten beschrieben wird, nicht exakt linear mit der Gitterkonstante ändert. Durch Austausch der Kationen ( $In \rightarrow Ga$ ) lässt sich eine etwas

stärkere Aufweitung der Bandlücke erzielen (1,04 eV → 1,68 eV) als durch Substitution von Selen durch Schwefel (1,04 eV → 1,53 eV). Experimentelle Untersuchungen von Turcu *et al.* [45] bestätigen “first-principle” Berechnungen von Wei *et al.* [46], wonach die Zugabe von Ga fast ausschließlich die Leitungsbandkante zu höheren Energien verschiebt (auch gemeinsame Anionen Regel genannt) und Schwefel-Beimischung zu nahezu gleichen Teilen die Valenzbandkante absenkt und die LBK anhebt (gemeinsame Kationen Regel). Hierzu zeigt Abb. 2.11 (b) eine schematische Darstellung der errechneten Bandlückenaufweitungen nach [46].

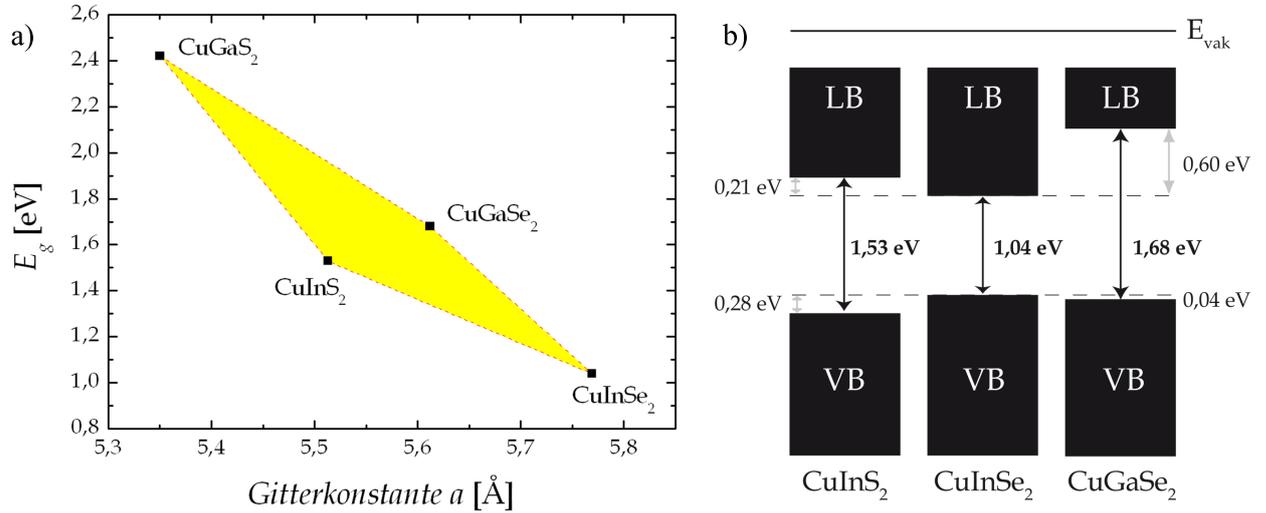


Abbildung 2.11: Gitterparameter  $a$  gegen die Bandlücke der ternären Verbindungen von Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (a) und schematische Darstellung der nach [46] berechneten Bandverschiebungen durch Kationen- und Anionenaustausch (b).

Da im quinären System Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> vor allem Mischkristalle mit Gitterkonstanten und Bandlücken innerhalb der durch die rein ternären Systeme gesteckten Grenzen (siehe näherungsweise gelber Bereich in Abb. 2.11) auftreten, ist eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung und der Bandlücke erforderlich. Eine Erweiterung der oben beschriebenen Vegardschen Regel verknüpft die Bandlücke mit der Konzentration der ausgetauschten Konstituenten eines Mischkristalls. Am Beispiel von Cu(In<sub>1-x</sub>,Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> ergibt sich

$$E_g^{CIGSe}(x) = (1-x)E_g^{CISe} + x \cdot E_g^{CGSe} - bx(1-x). \quad (2.51)$$

Hierbei gibt der so genannte optische Krümmungsfaktor  $b$  die Abweichung vom linearen Zusammenhang an. Bär *et al.* haben die Abhängigkeit aus Gleichung 2.51 auf das quinäre System Cu(In<sub>1-x</sub>,Ga<sub>x</sub>)(Se<sub>1-y</sub>,S<sub>y</sub>)<sub>2</sub> erweitert, wobei sich die Berechnung durch Vernachlässigung des Krümmungsfaktors beim ausschließlichen Austausch von Schwefel und Selen (experimentell  $b \approx 0$  [46]) vereinfacht [47]

$$E_g^{CIGSSe}(x,y) = (1-y)[(1-x)E_g^{CISe} + x \cdot E_g^{CGSe} - b^{CIGSe}x(1-x)] + y[(1-x)E_g^{CIS} + x \cdot E_g^{CGS} - b^{CIGS}x(1-x)]. \quad (2.52)$$

Setzt man nun noch die gefundenen Werte für die Bandlücken der vier ternären Systeme und die Mittelwerte der Krümmungsfaktoren aus [46] ( $b^{CIGSe} = 0,13$  und  $b^{CIGS} = 0,21$ ) ein, lässt sich die Bandlücke des quinären Chalkopyrits direkt aus den Verhältnissen von Gallium zu Indium ( $GGI = x$ ) und Schwefel zu Selen ( $SSSe = y$ ) bestimmen

$$E_g^{CIGSSe}(x,y) = (1-y)[(1-x)1,04eV + x \cdot 1,68eV - 0,13eVx(1-x)] + y[(1-x)1,53eV + x \cdot 2,42eV - 0,21eVx(1-x)]. \quad (2.53)$$

Abbildung 2.12 stellt den Zusammenhang nochmals graphisch dar. Die verwendeten experimentell bestimmten Krümmungsfaktoren  $b$  zeigen jedoch eine recht breite Verteilung [45,46,48], so dass leichte Abweichungen von den tatsächlich vorliegenden Werten auftreten können. Heinrich *et al.* empfehlen daher eine vergleichende direkte Bestimmung der Bandlücke (z.B. durch Photolumineszenz-Messungen), um etwa Bandlückenprofile zu ermitteln [49].

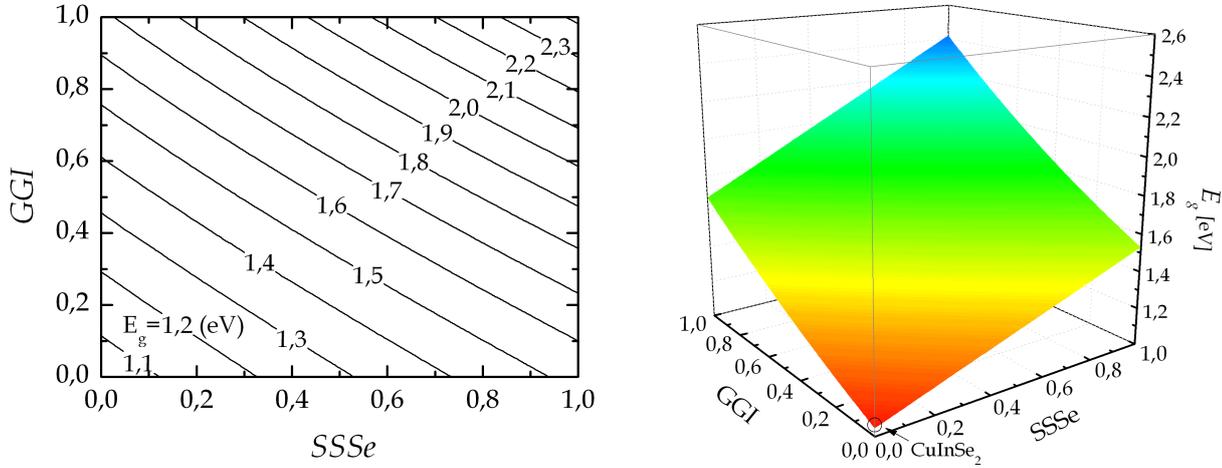


Abbildung 2.12: Graphische Darstellung der Bandlückenabhängigkeit vom GGI und SSSe nach Gleichung 2.53.

### 2.2.3 Elektronische Defekte

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, beeinflussen elektronische Defektzustände in der Bandlücke die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters, wie z.B. die Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  und -beweglichkeit  $\mu$ . Durch die Menge der beteiligten Elemente existiert im quinären System  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  eine Vielzahl an möglichen intrinsischen Defektzuständen. Die bisherigen Berechnungen zur energetischen Lage dieser Zustände beschränken sich jedoch noch größtenteils auf die ternären Systeme, weshalb hier wieder exemplarisch die Erkenntnisse für die  $\text{CuInSe}_2$ -Struktur diskutiert werden. Abbildung 2.13 fasst die theoretisch berechneten Übergangsenergien der möglichen intrinsischen Punktdefekte (rote Linien) in  $\text{CuInSe}_2$  zusammen [50–53]. Interstitielle Kation-Anion Austauschdefekte sind aufgrund der sehr hohen Bildungsenthalpie nicht berücksichtigt [54,55]. Der flache  $V_{\text{Cu}}$ -Defekt ( $E_A \approx E_V + 20 \text{ meV}$ ) weist eine sehr geringe und bei Cu-armem Wachstum sogar negative Bildungsenthalpie auf, was zur spontanen Formation schon bei Raumtemperatur führt [53]. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Kupfer-Vakanzen verantwortlich für die p-Dotierung des Absorbers sind. Während sich  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuInS}_2$  auch intrinsisch n-leitend herstellen lassen [58,59], ist dies durch Eigendefekte für  $\text{CuGaSe}_2$  nicht möglich [60]. Hier kommt es zur spontanen Entstehung von kompensierenden Kupferleerstellen, was ein weiteres Ansteigen der Fermienergie verhindert (man spricht auch vom “Haften” von  $E_F$ ; engl. “Fermi Level Pinning”) [61]. Als Donator mit geringer Aktivierungsenergie wurde der  $\text{In}_{\text{Cu}}$ -Defekt identifiziert, welcher somit als möglicher Kandidat für die n-Dotierung gilt und die p-Leitfähigkeit durch Kupferleerstellen kompensieren kann. Hingegen tritt die Selenvakanz  $V_{\text{Se}}$  nicht, wie früher angenommen [56], als kompensierender flacher Donator auf, sondern bildet eine Donator-Akzeptor Anomalie aus. Der Donatorzustand  $V_{\text{Se}}(2+/0)$  liegt nur knapp oberhalb des Valenzbandes und der Akzeptorzustand  $V_{\text{Se}}(0/-)$  nahe der Leitungsbandkante, so dass keine Dotierung zu erwarten ist. Aufgrund der hohen Konzentration von  $V_{\text{Cu}}$  und der negativen Bindungsenergie des  $(V_{\text{Cu}}+V_{\text{Se}})$ -Defektpaares wird davon ausgegangen, dass  $V_{\text{Se}}$  hauptsächlich in diesen metastabilen Komplexen auftritt [31,52]. Potentiell besonders

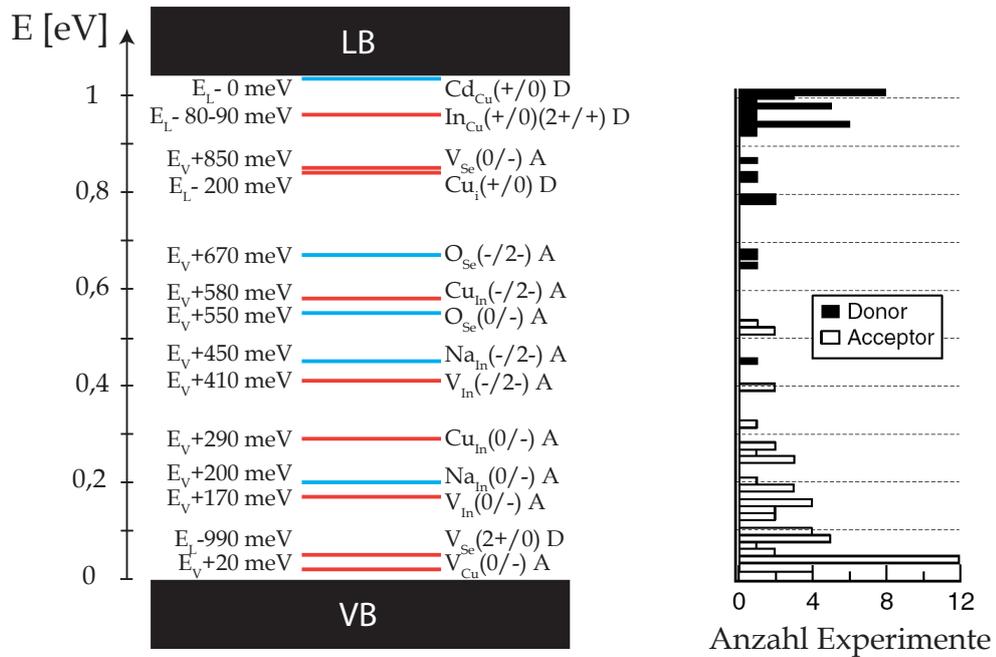


Abbildung 2.13: Aktuelle Zusammenstellung der möglichen intrinsischen (rot) und häufig relevanten, extrinsischen (blau) Punktdefekte in CuInSe<sub>2</sub> nach [50–53, 56, 57]. Die rechte Abbildung zeigt die bisher experimentell gefundenen Aktivierungsenergien (aus [31]).

kritische Defekte sind  $\text{Cu}_{\text{In}}$  und  $\text{V}_{\text{In}}$ , welche Zustände nahe der Bandlückenmitte erzeugen und Rekombinationszentren ausbilden (siehe Kap. 2.1.2).

Neben den intrinsischen Defekten können durch produktionsbedingte Eindiffusion von Fremdatomen auch extrinsische Defekte entstehen (blaue Linien in Abb. 2.13 aus [56, 57]). Wie später noch gezeigt wird, sind hier vor allem Cadmium (aus dem verwendeten CdS-Puffer), Natrium (als vorsätzlich hinzugefügtes Element) und Sauerstoff (aus dem Glassubstrat, der ZnO-Fensterschicht oder der Atmosphäre) von Interesse. Als elektrisch aktiv wurden hier Natriumatome auf Indiumplätzen und Sauerstoffatome auf Selenplätzen berechnet. Cadmium auf einem Kupferplatz bildet einen sehr flachen Donator und kann somit die Typinversion am Heterokontakt unterstützen [62–64].

Es sei in dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die theoretisch berechneten Übergangsenergien häufig mit und ohne Korrekturen (wie die Bildladungs- oder Makov-Payne-Korrektur) veröffentlicht wurden [52, 57] und die Werte gelegentlich aktualisiert werden (siehe  $E_A^{V_{\text{Se}}}$  aus [56] und [52]), so dass hier ein gewisser Fehler nicht ausgeschlossen wird.

Die rechte Grafik in Abb. 2.13 zeigt die experimentell gefundenen Aktivierungsenergien [31]. Man erkennt, dass vor allem sehr flache Defekte nachgewiesen werden konnten. Die populärsten experimentell gefundenen Signale wurden N1 und N2 genannt, wobei hierzu vielfältige Theorien zum physikalisch-chemischen Ursprung veröffentlicht wurden [32]. Für die Aktivierungsenergie des etwas flacheren N1-Defektes lässt sich eine breite Verteilung in der Literatur finden und es existiert keine Zuordnung zu den intrinsischen Defekten [31]. Zudem variiert diese nach dem Tempern an Luft [65, 66]. Die Quelle dieses Signals wird kontrovers diskutiert und reicht vom Grenzflächen- [66] oder Volumendefekt [67], über den Effekt einer Rückkontaktbarriere [17, 68], bis hin zum Ausfrieren der Ladungsträgermobilität [69]. Der N2-Defekt liegt bei  $E_A = E_V + 250-300$  meV [32] und stellt somit eher ein potentielles Rekombinationszentrum dar. Die Aktivierungsenergie ist hierbei unabhängig vom Gallium-Anteil und verschiebt sich bei Schwefelzugabe zu höheren Energien [45]. Hanna *et al.* konnten einen Anstieg der N2-Defektkonzentration in Zusammenhang mit  $V_{\text{oc}}$ -Verlusten bringen

[70]. In “state of the art”-Solarzellen mit hohen Effizienzen ( $> 15\%$ ) wurden jedoch keine N<sub>2</sub>-Signale mehr gefunden, so dass hier andere Verlustprozesse die Leistung limitieren [17, 69].

### 2.2.4 Herstellungsverfahren

In diesem Kapitel sollen mit der Koverdampfung und der Selenisierung und/oder Sulfidierung von zuvor aufgetragenen Schichtstapeln die beiden etablierten Prozessierungsarten von Chalkopyritabsorbieren vorgestellt werden. Die nötigen Schritte zur fertigen Solarzelle (zum Modul) werden am Beispiel des sequentiellen Prozesses erläutert, da dieser auch der Herstellung der in dieser Arbeit betrachteten Zellen diene.

Im Labor lassen sich aktuell die höchsten Effizienzen für CIGS-Zellen per Koverdampfung herstellen ( $\eta = 20.3\%$  bei  $A \approx 0,5\text{ cm}^2$  [71]), jedoch zeigen Module im industriellen Maßstab für beide Methoden ähnliche Werte von maximal knapp  $16\%$  [12, 72]. Optische Verluste aufgrund der für Module erforderlichen dickeren Fensterschichten (i), elektrisch inaktive Bereiche (Strukturlinien) sowie ein Ansteigen des Serienwiderstandes bei der monolithischen Serienverschaltung (ii) und vor allem Schwierigkeiten im Aufskalieren der Homogenität und kristallinen Qualität des Absorbers (iii) sind die Hauptgründe für diese Diskrepanz [73]. Die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen wurden in einer industriellen Pilotanlage hergestellt, so dass hier vor allem auf die großskaligen in-line Depositionen eingegangen wird.

Alternative nicht vakuumbasierte Herstellungsmethoden wie die Elektrodeposition, das Drucken von Nanopartikelintinten oder das Aufbringen von Lösungen, wurden von Hibberd *et al.* zusammengefasst [74]. Hier scheint derzeit die Elektrodeposition mit Zell-Effizienzen von knapp  $14\%$  der vielversprechendste Kandidat zu sein [75].

#### Koverdampfung

Bei diesem Prozess werden die beteiligten Elemente (Cu, In, Ga und Se) simultan mit dynamisch eingestellten Flussraten thermisch verdampft, um während des Abscheidens auf dem geheizten Substrat den Absorber zu formen. Hierbei können entweder Punktquellen oder Linienquellen, wie in Abb. 2.14 gezeigt ist, verwendet werden. Man unterscheidet zwischen zwei möglichen Konfigurationen. Wird das Substrat von unten beschichtet, spricht man von der so genannten “bottom-up” Konfiguration, welche an Temperaturen unter  $510\text{ }^\circ\text{C}$  gebunden ist, da sich ansonsten das Glassubstrat durch Gravitation deformiert [73]. Erfolgt die Beschichtung von oben (“top-down”), können zwar höhere Temperaturen erreicht werden, jedoch besteht die Gefahr von herabfallenden Fragmenten der Quellen [31]. Die Chronologie des Koverdampfungsprozesses verlief vom 1-Stufen, über den 2-Stufen,

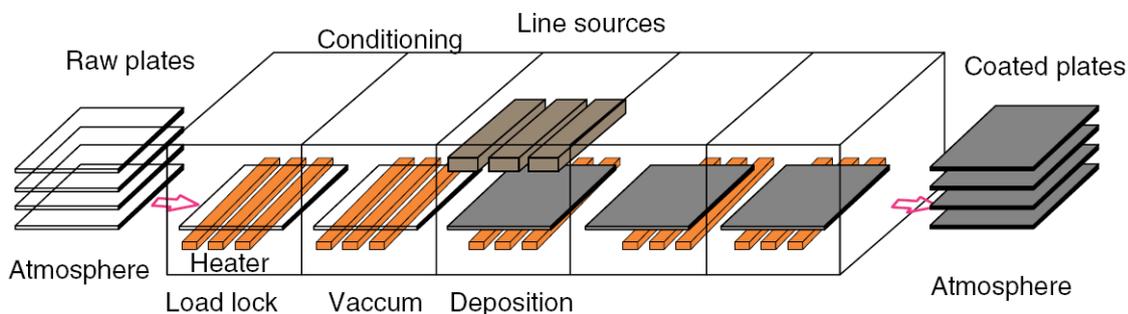


Abbildung 2.14: Skizze der Absorberdeposition durch Koverdampfung von Linienquellen aus [31].

bis hin zum 3-Stufen Prozess. Zunächst wurden alle Elemente gleichzeitig verdampft [76]. Es zeigt sich jedoch, dass deutlich größere CIGSSe-Körner ( $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ) bei anfänglich Cu-reichem Wachstum

entstehen, anschließend aber ein zusätzlicher Cu-armer Schritt nötig ist, um hohe Effizienzen zu erreichen [77]. Deshalb wurde der 2-Stufen Prozess (oder auch Boeing-Prozess) entwickelt bei dem zu Beginn Cu-reiche und zum Ende Cu-arme Bedingungen herrschen. Die höchsten Effizienzen wurden dennoch erst später per 3-Stufen Prozess erzielt [71]. Hier wird zunächst bei niedriger Temperatur gar kein Kupfer mitverdampft, gefolgt von einem Kupfer-Überschuss bei nun höheren  $T$  und abschließender Cu-Armut [78]. Die Oberflächenrauheit bei Absorbern aus dem 3-Stufen Prozess ist zudem geringer als beim 2-Stufen Prozess [31]. Ein Nachteil der Deposition durch Koverdampfung ist der relativ geringe Durchsatz durch die limitierten Wachstumsraten.

### Selenisierung oder Sulfidierung von Schichtstapeln

Diese Prozessvariante unterteilt die Elementdeposition und Absorberformation in zwei Schritte. Zunächst werden bei geringen Temperaturen elementare Schichten oder Verbindungen von Cu, In und Ga auf das Substrat aufgebracht (z.B. durch Sputtern oder Elektrodeposition). Dem Schichtstapel fehlt nun noch das Chalkogen (Se und/oder S) für die Bildung von CIGSSe. Dieses kann entweder direkt während des Heizens in einer Chalkogen-haltigen Atmosphäre ( $H_2Se$  oder  $H_2S$ ) oder vor der Absorberformation z.B. durch thermisches Aufdampfen auf den Schichtstapel hinzugefügt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde folgende Variante eingesetzt [13]:

Abbildung 2.15 (a) skizziert, wie in einem ersten Schritt die Elemente Kupfer, Indium, Gallium und Natrium in Form von Legierungen bzw. reinen Metallen als Schichtstapel aufgesputtert (DC-Magnetron) werden. Daraufhin wird das flüchtige Selen in leichtem Überschuss thermisch aufgedampft. Die Absorberformation erfolgt anschließend durch schnelles Heizen (“rapid thermal processing” = RTP) in einer schwefelhaltigen Atmosphäre. Die Schwefelzugabe dient hier vor allem der Steigerung der Leerlaufspannung [79]. Durch den schnellen RTP-Schritt kann ein hoher Durchsatz an Modulen erreicht und eine Entnetzung des aufgetragenen Selen minimiert werden [78].

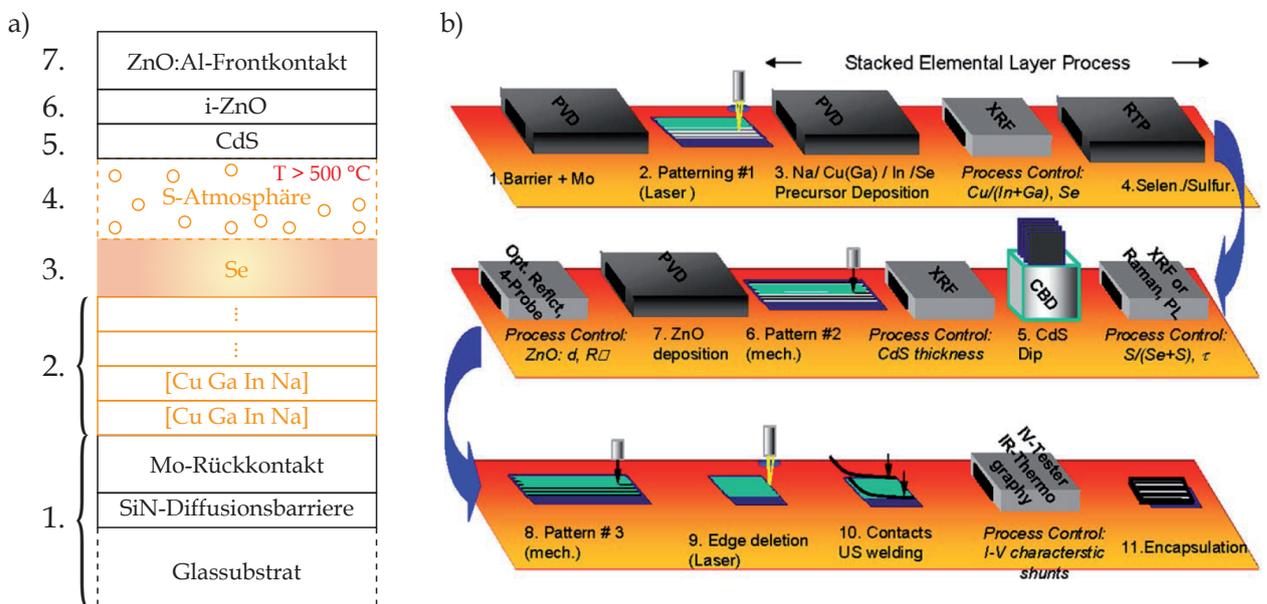


Abbildung 2.15: Chronologie der Zellprozessierung unter Anwendung des RTP-Verfahrens. Abbildung (a) skizziert die Schichtfolge der beteiligten Elemente und (b) zeigt die Prozesskette vom Substrat zum fertigen Solarmodul [13].

Vorteile dieser Methode gegenüber dem Koverdampfen ergeben sich zum Beispiel durch Materialeinsparungen oder mögliches Recycling der nicht-kontaminierten Sputter-Targets. Ausserdem lassen

sich schon bei geringen Schichtdicken qualitativ gute Absorber herstellen [73]. Jedoch ist dieses Verfahren schwieriger zu kontrollieren, da die CIGSSe-Formation durch komplizierte Diffusions- und Reaktionsprozesse bestimmt wird. So kommt es zum Beispiel häufig zur Anreicherung von Gallium am Rückkontakt. Dies lässt sich als Folge der schnelleren Bildung der CuInSe<sub>2</sub>-Körner im Vergleich zu CuGaSe<sub>2</sub>-Körnern und der initialen Rekristallisation von oben (später Übergang zum Frontkontakt) erklären. Hohe Temperaturen sind insbesondere nötig, um daraufhin eine Ga-Diffusion zum Heterokontakt zu aktivieren [31].

Bisher wurde ausschließlich auf die Absorberabscheidung eingegangen. Im Folgenden soll kurz beschrieben werden wie auf dieser Grundlage die in dieser Arbeit untersuchte Solarzellenstruktur entsteht. Hierzu zeigt Abb. 2.15 (b) die Prozesskette der Pilotanlage vom Substrat bis hin zum fertigen Modul. Als Substrat dient hier Float-Glas, was im großskaligen, kommerziellen Maßstab zu den besten und kostengünstigsten Modulen führt. Allerdings werden auch Lösungen auf flexiblen Substraten wie Edelstahl oder Polyimid-Folien erforscht [8, 9], wovon man sich Kostensenkungen durch eine kontinuierliche Rolle-zu-Rolle-Prozessierung und eine Verbreiterung des Einsatzgebietes von CIGSSe-Photovoltaikmodulen (Installation auf gewölbten Flächen) erhofft. Eine auf das Glassubstrat gesputterte Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Diffusionsbarriere soll ein undefiniertes Austreten von Natrium und anderen Fremdstoffen aus dem Trägermaterial verhindern. Daraufhin wird der Rückkontakt aus Molybdän aufgesputtert (DC-Magnetron). Molybdän hat sich hier als leitfähiges und kostengünstiges Material etabliert. Als geeignete Alternativen für Mo wurden Wolfram oder Tantal identifiziert [80]. Mit dem Schreiben der P1-Linien folgt der erste von drei Strukturierungsschritten für die monolithische Serienverschaltung. Standardmäßig wird ein gepulster Infrarot-Laser eingesetzt, um das Molybdän zu strukturieren.

Natrium wird als Teil der Precursor-Deposition eingeführt. Im Vergleich zur häufig ausgenutzten Eindiffusion aus dem Glassubstrat kann hierbei die Na-Verteilung im Absorber exakter kontrolliert werden. Es hat sich gezeigt, dass eine geringe Na-Zugabe zum CIGSSe-Absorber vor allem den Füllfaktor und die Leerlaufspannung der Solarzelle verbessern. Allerdings kann zu viel Natrium diese Eigenschaften wieder stark verschlechtern [81]. Praktisch alle "state-of-the-art" CIGSSe-Solarzellen mit hohen Effizienzen beinhalten einen gewissen Anteil von Natrium. Mikroskopische Gründe für den so genannten "Na-Effekt" werden kontrovers diskutiert. Eine Theorie geht von der direkten ( $\text{In}_{\text{Cu}} \rightarrow \text{Na}_{\text{In}_{\text{Cu}}}$ ) und indirekten (über Katalyse von  $V_{\text{Se}}$  zu  $\text{O}_{\text{Se}}$ ) Passivierung von kompensierenden Donatoren [56, 82, 83] durch Natrium aus. Messungen ergeben tatsächlich eine höhere Ladungsträgerdichte bei Na-Zugabe [84]. Beobachtet wurden auch Auswirkungen auf die Korngrößen- und die Wachstumsrichtung (Textur), wobei der Trend hier keineswegs eindeutig ist [85, 86]. Eine kompakte Zusammenfassung einiger Mythen und Fakten zum "Na-Effekt" findet sich in [31].

Nach der oben beschriebenen Abfolge der CIGSSe-Formation wird nun eine dünne (ca. 50 nm) CdS-Schicht durch chemische Badabscheidung deponiert und somit die Vakuumkette unterbrochen. Das n-leitende CdS stellt aufgrund der guten Gitteranpassung zum Absorber [87] und energetisch günstiger Bandanordnung mit Absorber und Fensterschicht [88] einen geeigneten Partner zur Bildung des Heteroübergangs dar. Dieser realisiert den in Kapitel 2.1.1 geforderten pn-Übergang zur Trennung der generierten Ladungsträger. Ausserdem wird davon ausgegangen, dass durch Cd-Eindiffusion in den CIGSSe Absorber eine oberflächennahe Typinversion hervorgerufen wird (siehe  $\text{Cd}_{\text{Cu}}$ -Defekt in Abb. 2.13), wodurch Verluste durch Grenzflächenrekombination am Heterokontakt verringert werden [64, 89]. Zur Zeit werden die besten Zellwirkungsgrade mit CdS-Puffer erzielt, jedoch ist man aufgrund der Toxizität von Cd und der recht hohen parasitären Absorption [90] bestrebt alternative Puffermaterialien einzubinden. Als aussichtsreichste Materialien gelten im Moment In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Zn(O,S) und ZnMgO [91].

Im nächsten Prozessschritt werden mechanisch die P2-Linien geritzt, welche den Absorber und

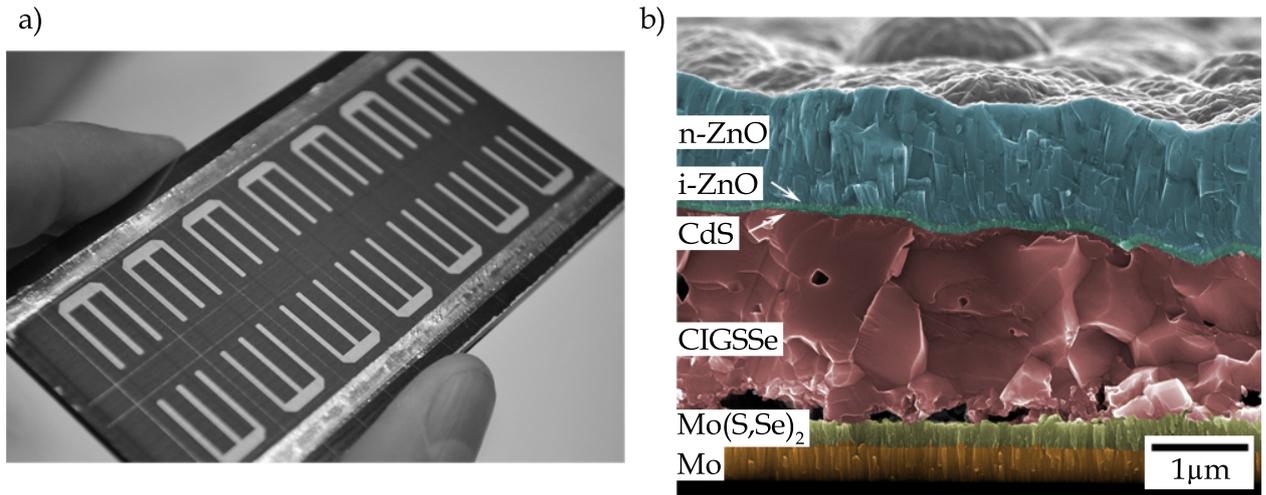


Abbildung 2.16: Photographie eines Teststreifens nach Prozessierung in der RTP-Pilotanlage und Strukturierung in 16 gleichgroße Solarzellen mit  $A = 1,65 \text{ cm}^2$  (a). In Abb. (b) ist eine Rasterelektronenmikroskopie- (REM) Aufnahme des Querschnitts einer CIGSSe-Solarzelle aus dem so genannten Baseline-Prozess dargestellt.

die CdS-Schicht strukturiert. Anschließend wird eine dünne, intrinsische ZnO-Schicht aufgesputtert (RF-Magnetron), dessen Effekt nicht vollkommen verstanden bzw. nachgewiesen ist. Das i-ZnO scheint vor allem die Wahrscheinlichkeit und das Ausmaß von lokalen Kurzschlüssen bei großflächigen Beschichtungen zu minimieren [92]. Nach intrinsischem wird nun Aluminium-dotiertes n-ZnO als transparentes, hochleitfähiges Oxid (TCO) aufgesputtert (DC-Magnetron). Dieses dient dem lateralen Abführen der getrennten Elektronen zu den Kontakten. Hierbei muss die ZnO:Al-Dicke für eine optimale Balance zwischen hoher lateraler Leitfähigkeit (vor allem wichtig bei Modulen) und geringer parasitärer Absorption eingestellt werden. Nach der Abscheidung des n-ZnO wird die monolithische Serienschaltung durch einen weiteren mechanischen Schnitt (P3), welcher bis hinunter auf das Molybdän alle Schichten trennt, vollendet. Die Kantenisolation, das Anbringen der äußeren Kontakte und die Verkapselung komplettieren das CIGSSe-Modul.

Wie Anfangs motiviert, soll diese Studie die photoelektrischen Eigenschaften von Solarzellen mit modulnahen Absorbern beschreiben und adäquat in einer Simulation abbilden. Um für die untersuchten Solarzellen möglichst ähnliche Prozessbedingungen und damit eine vergleichbare Absorberformation wie im Modulprozess zu gewährleisten, hat jeweils ein kleines Substratglas (Teststreifen) den Modulweg in der RTP-Pilotanlage begleitet (siehe Abb. 2.16 (a)). Die P1- bis P3-Linien wurden hierbei ausgelassen. Für spätere elektrooptische Messungen wurden anschließend 16 gleichgroße ( $A = 1,65 \text{ cm}^2$ ) Einzelzellen durch mechanische Strukturierung definiert und mit Ni/Al-Gridfingern zur Kontaktierung und Stromsammmlung bedampft. Die REM-Aufnahme in Abb. 2.16 (b) zeigt die einzelnen Schichten einer fertig prozessierten Standard-Testzelle im Querschnitt, welche im nächsten Kapitel näher charakterisiert werden sollen.



# 3 Charakterisierung der einzelnen Funktionsschichten der CIGSSe-Solarzelle

Dieses Kapitel stellt die elektrisch und optisch relevanten Elemente der untersuchten CIGSSe-Solarzelle vor. Obwohl die experimentell ermittelten Schichteigenschaften später einer eindimensionalen Simulation dienen, werden auch mehrdimensionale Strukturen innerhalb der Schichten und an vorhandenen Grenzflächen beschrieben. Dies ist nötig um Vereinfachungen der Dimensionsreduzierung und deren Einschränkungen zu diskutieren. Außerdem können so gewonnene Erkenntnisse in nachfolgenden Arbeiten zur 2D/3D-Simulation berücksichtigt werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf den Standard-Zelltyp (Baseline), wie er zu Beginn dieser Arbeit vorlag.

## 3.1 Der Molybdän-Rückkontakt

### 3.1.1 Elektronische Eigenschaften und Struktur

Aus elektronischer Sicht ist die Aufgabe des Rückkontaktes, die Majoritätsladungsträger des Absorbers (hier also Löcher) möglichst verlustfrei abzuleiten. Um einen ohmschen Kontakt zu erreichen, sollte die Austrittsarbeit des Rückkontaktes  $W_{RK}$  größer sein als die von CIGSSe ( $W_{CIGSSe} > 5 \text{ eV}$  [93]). Molybdän weist nun mit  $W_{Mo} = 4,6 \text{ eV}$  [94] einen geringeren Wert auf, so dass ein ungewollter Schottky-Kontakt zu erwarten ist. Es zeigt sich jedoch, dass sich durch Interdiffusionsprozesse während der Absorberformation eine  $Mo(S_x, Se_{1-x})_2$ -Zwischenschicht ausbildet [95]. Diese ergibt wiederum einen ohmschen Kontakt [96], weshalb sich Mo als Rückkontakt für CIGSSe-Solarzellen etablieren konnte. Die optischen Bandlücken der indirekten Halbleiter  $MoSe_2$  und  $MoS_2$  werden mit etwa 1,1 eV bzw. 1,3 eV angegeben [97, 98]. Die Bandlücke der hier betrachteten  $Mo(S, Se)_2$ -Verbindung kann somit durch den geringen Schwefelanteil (aus EDX-Analyse, hier nicht gezeigt) zu ca. 1,15 eV abgeschätzt werden.

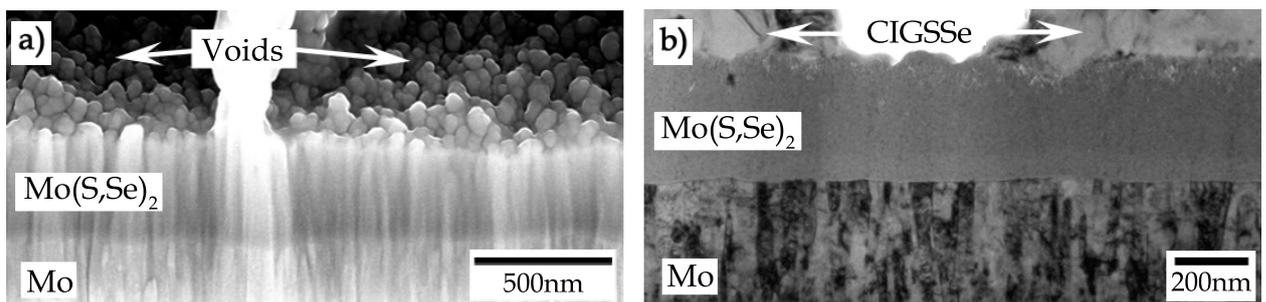


Abbildung 3.1: REM-Aufnahme der Mo- und  $Mo(S, Se)_2$ -Schicht unter  $38^\circ$  Kippungswinkel nach FIB-Präparation (a) und TEM-Aufnahme des Übergangs  $Mo/Mo(S, Se)_2/CIGSSe$  (b).

Auswertungen an Querschnittsaufnahmen der Proben (siehe z.B. Abb. 2.16 (b)) ergaben durchschnittliche Schichtdicken von  $d_{Mo} = (345 \pm 18) \text{ nm}$  und  $d_{Mo(S, Se)_2} = (313 \pm 77) \text{ nm}$ , was einem Verhältnis von ca. 1,2:1 entspricht. An der hohen Standardabweichung erkennt man, dass die  $Mo(S, Se)_2$ -Schichtdicke hierbei deutlich stärker variiert. Wie Bär *et al.* zeigen, wächst diese Zwischenschicht

bei schwefelfreien Absorbern ( $\text{MoSe}_2$ ) schneller als bei Vorhandensein von Schwefel an der Grenzfläche ( $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ ), so dass die Dickenvariation durch chemische Inhomogenitäten bedingt sein könnte [99]. Zudem nimmt die relative Schichtdicke (bezogen auf reines Mo) mit der Substrattemperatur zu [100]. Abbildung 3.1 (b) zeigt die Struktur nach Querschnittspräparation durch einen fokussierten Ionenstrahl (engl. “focussed ion beam”: FIB). An dieser Stelle hat sich der Absorber während der Formation von der Grenzfläche gelöst und zwei Hohlräume (“Voids”) sind entstanden, so dass die Oberfläche der  $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ -Schicht aufgedeckt wird. Diese weist eine hohe Rauheit mit lateralen Strukturen im Bereich von 50 nm auf. Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie- (TEM) Aufnahme in Abb. 3.1 (c) zeigt den Übergang  $\text{Mo}/\text{Mo}(\text{S,Se})_2/\text{CIGSSe}$ . Deutlich zu beobachten sind die lamellar gewachsenen Körner des Molybdäns, während keine Kristalle in der  $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ -Schicht zu erkennen sind.

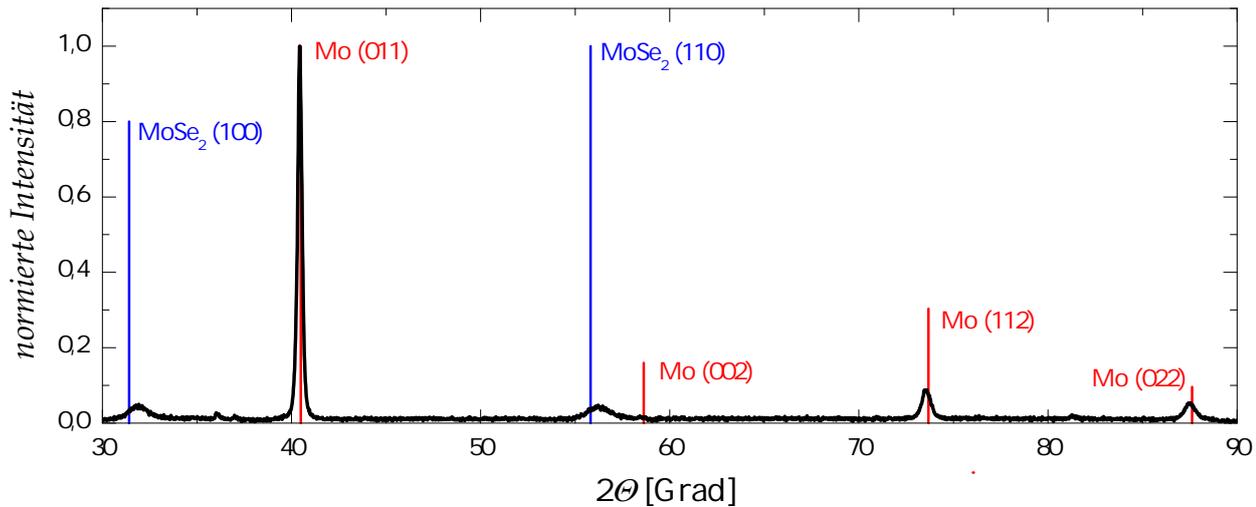


Abbildung 3.2: Auf  $\text{Mo}(011)$  normiertes Röntgenspektrum des  $\text{Mo}/\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ -Rückkontaktes. Die roten ( $\text{Mo}$ ) und blauen ( $\text{MoSe}_2$ ) Linien zeigen die theoretischen Intensitäten der jeweiligen Pulverproben nach [101] bzw. [102].

Um die Kristallstruktur des Rückkontaktes zu charakterisieren, wurden die darüberliegenden Schichten mit einer dem Königswasser ähnlichen Säure ( $3\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  molar nach [103]) selektiv abgeätzt. Die anschließende Analyse mittels Röntgenbeugung (engl. “x-ray diffraction”: XRD) zeigt die für kubisch raumzentriertes Molybdän zu erwartenden Signaturen (siehe Abb. 3.2). Ein Vergleich mit dem theoretischen Pulverspektrum ergibt eine signifikante Erhöhung des (011)-Reflexes, was ein texturiertes Wachstum in diese Richtung vermuten lässt [101]. Für das  $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$  konnten nur der (100)- und (110)-Reflex der vorliegenden hexagonalen Struktur gefunden werden [102]. Diese liegen durch die Beimischung von Schwefel knapp über den zu erwartenden  $2\theta$ -Werten von  $\text{MoSe}_2$ . Insgesamt sind die  $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ -Signale deutlich breiter (mittlere Halbwertsbreiten:  $\text{FWHM}_{\text{Mo}(\text{S,Se})_2} = 0,8^\circ$  und  $\text{FWHM}_{\text{Mo}} = 0,4^\circ$ ), was auf eine kleinere Korngröße hindeutet und somit mit der in Abb. 3.1 (b) dargestellten amorphen Struktur vereinbar ist.

### 3.1.2 Optische Eigenschaften

Um den effektiven optischen Weg energiearmer Photonen durch den Absorber zu vergrößern, ist eine hohe Reflexion am Rückkontakt wünschenswert. Hier ergaben Messungen an purem Molybdän von Orgassa *et al.* eine nahezu konstante Reflexion von ca. 60 % im sichtbaren Bereich und monoton ansteigende Werte für  $\lambda > 800$  nm [80]. Zur Bestimmung des Einflusses der vorhandenen  $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ -Verbindung wurden die übrigen Schichten nach Abschrecken im Stickstoffbad mit selbstklebendem

Streifen abgelöst. Der zurückbleibende Mo/Mo(S,Se)<sub>2</sub>-Rückkontakt verweilt dabei unbeschadet. Jedoch bleiben an manchen Stellen Absorberfragmente haften (Abb. 3.3 (a)). An drei beliebigen Stellen auf diesen Proben wurden nun die totale und diffuse (> 10° Streuwinkel) Reflexion in einer Ulbricht-Kugel vermessen. Wie in Abb. 3.3 (b) zu sehen, ähnelt der spektrale Reflexionsverlauf sehr dem (oben beschriebenen) von reinem Molybdän, ist aber um ca. 40 %-Punkte erniedrigt. Dieser starke Reflexionsverlust könnte durch parasitäre Absorption im Mo(S,Se)<sub>2</sub> und dessen eben gezeigte hohe Oberflächenrauheit auftreten. Letztere bewirkt wiederum auch den vorteilhaften hohen Anteil der Diffusreflexion (> 50 %), was den optischen Weg der reflektierten Strahlung durch den Absorber verlängert (“light trapping”). Die gemessenen Werte entsprechen jedoch nicht der Reflexion an

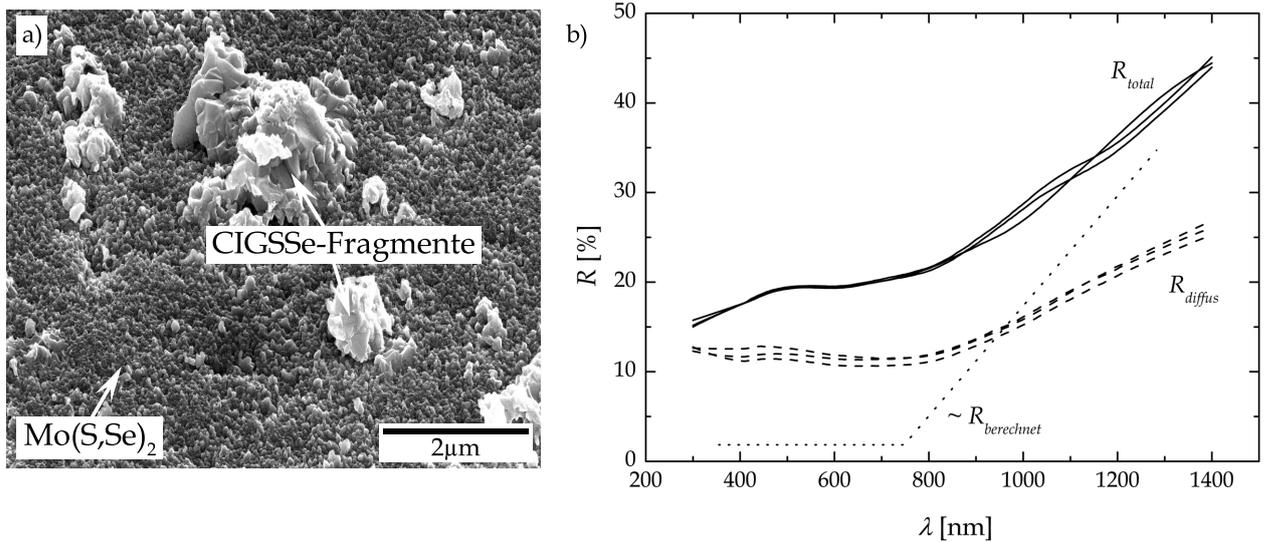


Abbildung 3.3: Mo(S,Se)<sub>2</sub>-Oberfläche nach Abreißen der darüberliegenden Schichten (a) und wellenlängenabhängige Reflexionsmessungen an drei beliebigen Stellen dieser Proben (b). Die gepunktete Linie zeigt schematisch den errechneten Verlauf für die Grenzfläche Mo/Mo(S,Se)<sub>2</sub>/CIGSSe aus [94].

der Grenzfläche CIGSSe/Rückkontakt. Hier müssen die unterschiedlichen komplexen Brechungsindizes  $\tilde{n}_i$  von Luft und CIGSSe berücksichtigt werden. Die Reflexion an einer Grenzfläche wie z.B. Mo(S,Se)<sub>2</sub>/CIGSSe lässt sich nach der Fresnel-Formel berechnen

$$R = \left| \frac{\tilde{n}_{Mo(S,Se)_2} - \tilde{n}_{CIGSSe}}{\tilde{n}_{Mo(S,Se)_2} + \tilde{n}_{CIGSSe}} \right|^2 \quad (3.1)$$

mit

$$\tilde{n} = n - i\kappa. \quad (3.2)$$

Der Realteil  $n$  beschreibt hierbei die Lichtbrechung, und der Imaginärteil, oder auch Extinktionskoeffizient  $\kappa$  die Dämpfung der einfallenden elektromagnetischen Welle. Durch Ellipsometriemessungen lassen sich diese Materialparameter für die einzelnen Schichten bestimmen. Darauf basierende Studien von Kao *et al.* zeigen, dass sich die Reflexion von Mo/CIGSSe im Gegensatz zu Mo/Luft deutlich verringert (ca. 40 %-Punkte). Die tatsächliche Mo/Mo(S,Se)<sub>2</sub>/CIGSSe-Grenzfläche weist im sichtbaren Bereich sogar ein zu vernachlässigendes  $R < 5\%$  auf. Im relevanten langwelligen Bereich  $800 \text{ nm} < \lambda < 1240 \text{ nm}$  (kurzwelliges Licht erreicht RK nicht) steigt die berechnete Reflexion dann, wie schematisch in Abb. 3.3 (b) skizziert, nahezu linear auf ca. 35 % an [94].

Durch die Bildung der bereits angedeuteten Grenzflächen-Hohlräume besteht jedoch nicht überall Kontakt zwischen dem Absorber und der Mo(S,Se)<sub>2</sub>-Schicht. Zur Abschätzung des kontaktbildenden

Flächenanteils wurden mehrere FIB-Querschnitte, wie in Abb. 3.4 (a), präpariert und vermessen. Aus elf solcher Aufnahmen (Gesamtlänge ca. 130  $\mu\text{m}$ ) an zufällig verteilten Probenstellen ergibt sich, dass nur an  $(52 \pm 9) \%$  der Zellfläche ein  $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2/\text{CIGSSe}$ -Kontakt besteht. Abbildung 3.4 (b) illustriert dazu eine mögliche laterale Verteilung der vorliegenden Grenzflächeverhältnisse (weiß = kein Kontakt, schwarz = Kontakt). Aufgrund dieser Erkenntnisse ist die resultierende effektive Gesamt-

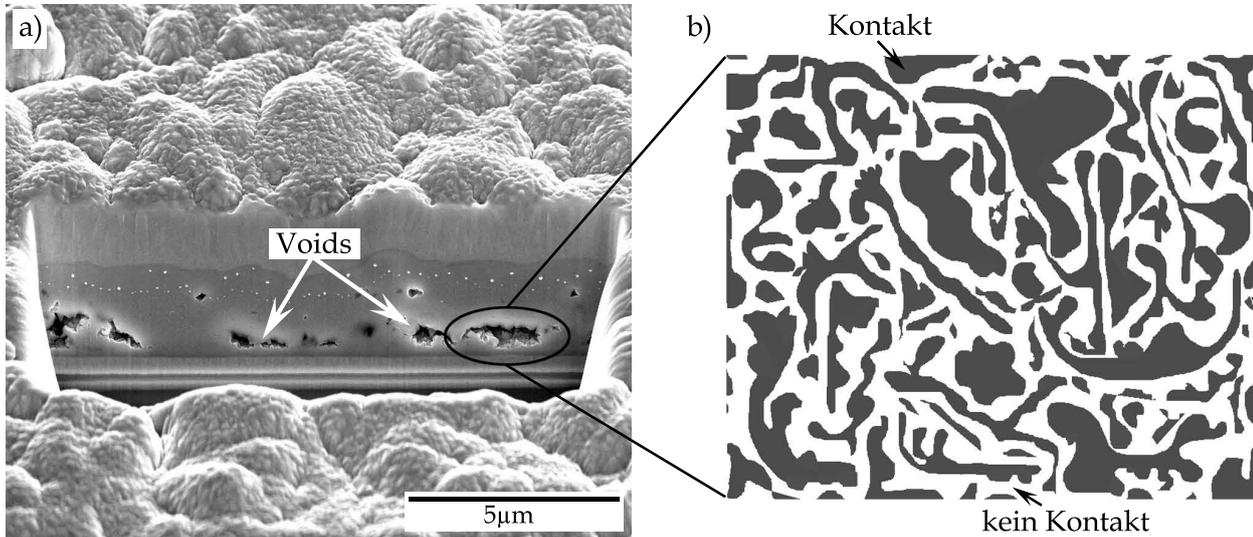


Abbildung 3.4: Mit der FIB präparierter Zell-Querschnitt zur Charakterisierung der Grenzfläche zum Rückkontakt (a) und mögliche, laterale Verteilung der so bestimmten 52% Kontaktfläche (b).

reflexion an der komplexen Struktur des Rückkontaktes nur sehr schwer zu beschreiben. Die an  $\text{Mo}/\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2/\text{Luft}$  gemessene Reflexion liefert hier nicht mehr als eine Abschätzung des Maximalwertes, da im Falle eines Hohlraums die Rückreflexion vom CIGSSe in Richtung Rückkontakt nicht einbezogen wird. Daher geht die Reflexion am Rückkontakt als Variable in die spätere Simulation ein, wobei der Wert hier im relevanten Wellenlängenbereich  $R = 30 \%$  nicht überschreiten sollte. Den gewünschten Effekt eines hocheffizienten Photonenspiegels, wie ihn z.B. Gold darstellen würde [94], kann der vorliegende Rückkontakt somit nicht liefern.

## 3.2 Der $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -Absorber

Aufgrund der herausragenden Bedeutung für die Charakteristika der Solarzelle und somit auch deren Simulation, folgt nun eine detaillierte Beschreibung des CIGSSe-Absorbers.

### 3.2.1 Effektive Schichtdicke

Die Photostromdichte ergibt sich aus der Generationsrate  $G$  der Ladungsträger und der Wahrscheinlichkeit, dass diese auch die Raumladungszone erreichen  $\eta_c$  (auch Einsammelwahrscheinlichkeit genannt)

$$J_{ph}(\lambda) = q \cdot \int_0^{W_{abs}} G(x, \lambda) \cdot \eta_c(x) dx. \quad (3.3)$$

Als unbekannte Parameter tauchen hier die Absorptionskonstanten  $\alpha(\lambda)$  (in  $G$ ), die Minoritätendifusionslänge  $L_n$  und Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeiten  $S_{i,n}$  (in  $\eta_c$ ), sowie die Dicke des Absorbers  $W_{abs}$  auf. Der am leichtesten zugängliche Parameter ist hierbei sicherlich die Absorberdicke. Diese sollte so präzise wie möglich bestimmt werden, um die Unschärfe der anderen Parameter

für die spätere Kalibration der Simulation auf den Kurzschlussstrom zu minimieren. Hierzu dienen wiederum mit der FIB präparierte Querschnittsaufnahmen, auf denen die Übergänge zum CdS-Puffer und Rückkontakt gut zu erkennen sind (Abb. 3.5 (a)). Die auf den Bildern beobachtbaren Strukturen wurden mit Hilfe eines selbstgeschriebenen MatLab-Programms digitalisiert, um somit nach Abzug des Untergrunds das Höhenprofil und dessen Standardabweichung ( $\hat{=}$  Rauheit  $R_{RMS}$  für hohe Anzahl an Messpunkten) zu bestimmen. Abbildung 3.5 (b) zeigt hierzu exemplarisch das gemessene Absorberprofil aus Bild (a). Neben den schon besprochenen Grenzflächen-Voids verringern auch Hohlräume im Volumen, wie sie in Abb. 3.5 (a) zu sehen sind, die effektive Absorberdicke. Diese ‐Aussparungen‐ wurden ebenfalls quantifiziert und müssen vom Mittelwert des gemessenen Höhenprofils subtrahiert werden. Es ergibt sich ein Flächenanteil der Hohlräume von  $(4,7 \pm 0,6) \%$  an der Grenzfläche und von  $(1,2 \pm 0,1) \%$  im Volumen, so dass insgesamt nur  $(94,1 \pm 0,7) \%$  des gemittelten Höhenprofils die effektive Absorberdicke ausmachen. Tabelle 3.1 zeigt hierzu die gemessene mittlere Profilhöhe, mittlere Rauheit und die korrigierte effektive Absorberdicke.

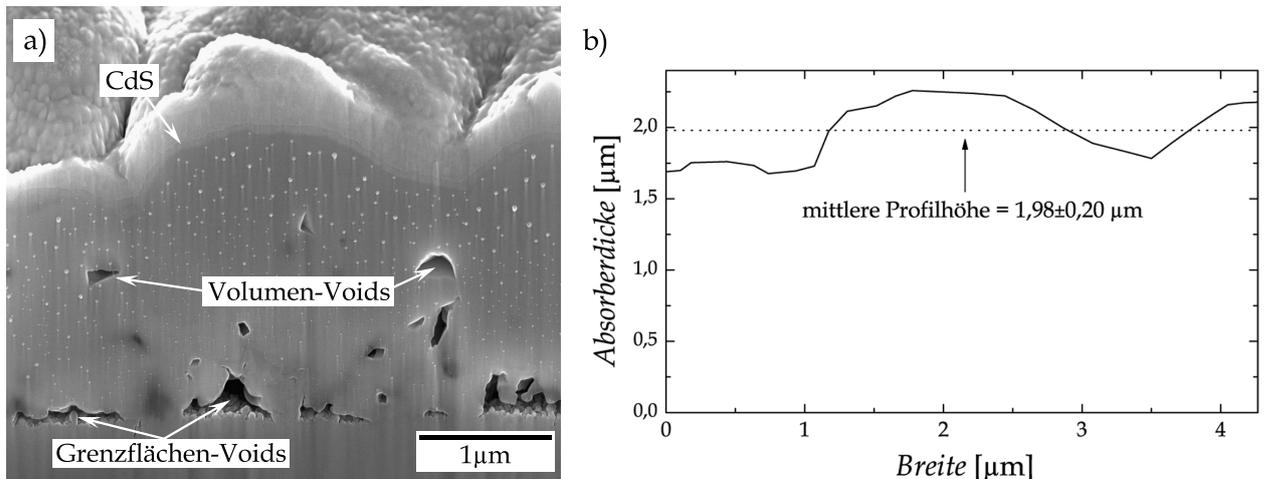


Abbildung 3.5: Mit der FIB präparierter Zell-Querschnitt zur Bestimmung der Absorberdicke (a) und Digitalisierung des Höhenprofils (b).

Parameter	Wert [nm]
mittlere Profilhöhe	$1995 \pm 107$
mittleres $R_{RMS}$	$160 \pm 23$
<b>korrigierte Absorberdicke <math>W_{abs}</math></b>	<b><math>1877 \pm 115</math></b>

Tabelle 3.1: Aus FIB-Querschnitten bestimmte mittlere Profilhöhe, Rauheit und um Hohlräume korrigierte Absorberdicke des Baseline-Absorbers.

### 3.2.2 Chemische Inhomogenitäten und Gradienten

Die elektrischen und optischen Eigenschaften des Absorbers hängen insbesondere von dessen Zusammensetzung ab. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, definiert diese vor allem die Bandlücke und Elektronenaffinität. Auf der einen Seite wird somit durch Variation der atomaren Verhältnisse das Absorptionsspektrum verändert und auf der anderen Seite auch die Bewegung der Ladungsträger durch interne Felder beeinflusst (siehe (2.18) & (2.19)). Zudem legt die relative Lage der Bandkanten noch die Wechselwirkung mit Defekten fest und hat so z.B. Einfluss auf die Rekombinationsraten

und Diffusionslängen. Von primärem Interesse für die Simulation ist also das Bandlückenprofil, welches aus den GGI- und SSSe-Verhältnissen folgt. Für die eindimensionale Simulation ist es besonders wichtig, nicht nur die Bandlücke exakt zu bestimmen, sondern dieser auch eine möglichst präzise Absorbiertiefe zuordnen zu können. Zur chemischen Analyse wurden mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zwei unterschiedliche Verfahren angewandt.

### Sekundärionen-Massenspektrometrie

Bei der SIMS werden durch Primärionenbeschuss (Analysestrahl) Teilchen aus der Probenoberfläche gelöst. Der hiervon als Ion zerstäubte Anteil (nur ca. 1 %) wird anschließend durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Daraufhin lassen sich z.B. durch Bestimmung der Flugzeit (engl. "time-of-flight": TOF-SIMS) auf einer feldfreien Strecke die Masse-zu-Ladung Verhältnisse ermitteln und so die Elemente zuordnen. Um Tiefeninformationen zu erhalten trägt ein weiterer Ionenstrahl (Sputterstrahl) zwischen den Analysezeiten sukzessive die Probe ab. Für die hier gezeigten Messungen wurde ein gepulster Primärstrahl aus Ga-Ionen ( $U_{ion} = 15 \text{ kV}$ ,  $I_{ion} = 3,5 \text{ pA}$ ) über eine Analysefläche von ca.  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  gerastert. Ein Strahl aus Cs-Ionen ( $U_{ion} = 3 \text{ kV}$ ,  $I_{ion} = 45 \text{ nA}$ ) sorgte zwischen den Analysezeiten auf einer Fläche von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  für den Probenabtrag.

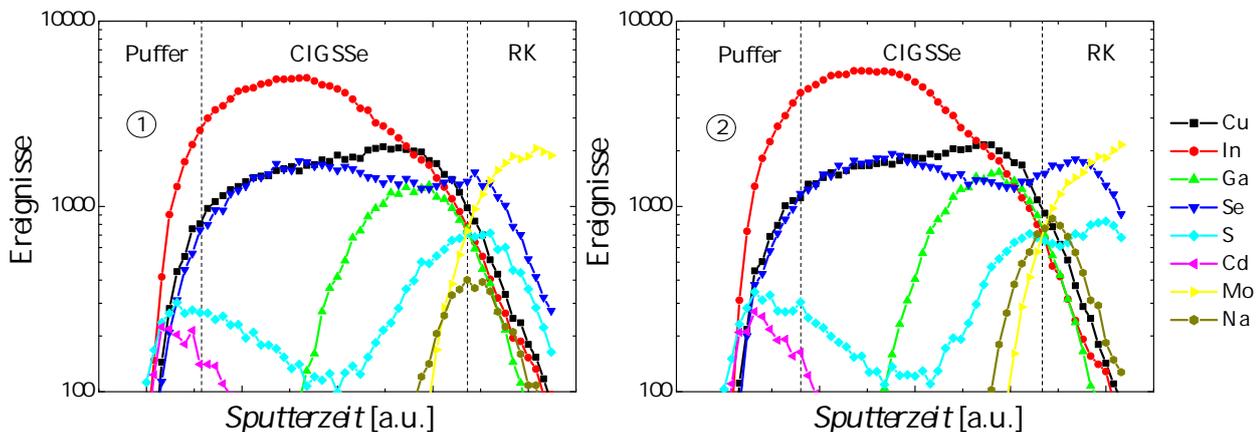


Abbildung 3.6: SIMS-Tiefenprofile von zwei Baseline-Zellen (links Probe 1, rechts Probe 2)

Die Ergebnisse von SIMS-Messungen an zwei Zellen des Baseline-Typs sind in Abb. 3.6 dargestellt. Zur Übersicht werden dabei nur die Signale der (als Kation detektierten) CIGSSe-Elemente und des Natriums gezeigt und z.B. das Zn und O aus der Fensterschicht nicht. Um den Übergang zum Puffer und Rückkontakt auszumachen sind ausserdem die Cd- und Mo-Ereignisse eingezeichnet. Durch die zuvor beschriebene Oberflächenrauheit des Absorbers verschmieren die Tiefenprofile stark, so dass z.B. noch Cadmium zu Zeiten detektiert wird, zu denen die Signale der CIGSSe Matrixatome bereits signifikant ansteigen. Dieser Effekt setzt sich bis zum Rückkontakt fort, an dem eine ähnliche Unschärfe erkennbar wird. Als CdS/CIGSSe-Übergang wurde hier der Bereich der beginnenden S-Abnahme (in Richtung des Absorbers) und als CIGSSe/Mo(S,Se)<sub>2</sub>-Übergang die Stelle, an der das Indium- und Mo-Signal identisch sind, definiert (siehe gestrichelte Linien in Abb. 3.6). Neben der Oberflächenrauheit erschweren zusätzlich die unterschiedlichen Abtragsraten der einzelnen Schichten eine eindeutige Übersetzung der Sputterzeit in die Absorbiertiefe. Eine weitere Herausforderung der SIMS-Analyse ist die Quantifizierung der Elementverhältnisse. Hier ergeben sich Probleme durch die unterschiedlichen Ionisationswahrscheinlichkeiten der nachzuweisenden Elemente, welche wiederum von der chemischen Umgebung abhängen (Matrixeffekt). So zeigt sich z.B. ein im Vergleich zur CIGSSe-Stöchiometrie deutlich überhöhtes In-Signal. Anhand der hier durch-

geführten SIMS-Messungen kann somit nur der qualitative Verlauf der Zusammensetzung in der Tiefe beschrieben werden.

Insgesamt lässt sich eine heterogene Verteilung beobachten. Der über die Atmosphäre im RTP-Schritt eingebrachte Schwefel zeigt eine starke Agglomeration an den Grenzflächen. Basol *et al.* haben gezeigt, dass dieser Effekt vorwiegend in sulfidierten CIGSSe-Absorbern mit Cu-armer Stöchiometrie auftritt, während das S-Profil für Cu-reiches Wachstum deutlich homogener ist. Ausserdem steigt der Schwefelgehalt am Rückkontakt mit dem Galliumanteil [104]. Im Absorbervolumen (d.h. fern der Kontakte) fällt der S-Gehalt zwar stark ab, jedoch ist über die gesamte Tiefe Schwefel vorhanden. Anders verhält es sich mit Gallium. Im Bereich nah des Heterokontaktes ist der Absorber vollkommen Ga-frei, während ab einer gewissen Tiefe stetig mehr Indium durch Gallium ersetzt wird. Die Segregation von Gallium in Richtung Rückkontakt wurde ebenfalls häufig als Folge des Sulfidierungs- bzw. Selenisierungsprozesses beobachtet [81].

Die oben angesprochene Ionisationswahrscheinlichkeit für die gemessenen Kationen hängt von der Ionierungsenergie des jeweiligen Elementes ab. Da diese für Schwefel und Selen (10,4 eV zu 9,8 eV) bzw. Gallium und Indium (6 eV zu 5,8 eV) sehr ähnlich sind, sollten zumindest die GGI- und SSSe-Verhältnisse näherungsweise den tatsächlichen Werten entsprechen. Abbildung 3.7 (a) zeigt hierzu die sich aus den SIMS-Messungen ergebenden Verläufe. Aus diesen lassen sich nun die Tiefenprofile der Bandlücke nach Gl. 2.53 errechnen (siehe Abb. 3.7 (b)). Probe 2 zeigt einen leicht höheren Gallium-Gehalt zum Rückkontakt, wohingegen die qualitativen Verläufe beider Proben sehr ähnlich sind. Am Heterokontakt ist die Bandlücke aufgrund des Schwefelgehalts auf Werte zwischen 1,15 eV und 1,17 eV aufgeweitet und fällt dann um 80-100 meV in Richtung Absorbervolumen ab. Die starke Bandlückenzunahme Richtung Rückkontakt auf ca. 1,55 eV ist neben dem wieder steigenden SSSe ( $\approx 0,3$ ), vor allem durch den anwachsenden Galliumanteil bedingt. Dieser nimmt stetig bis auf einen GGI von ca. 0,5 (d.h.  $c_{\text{Ga}} \approx c_{\text{In}}$ ) zu.

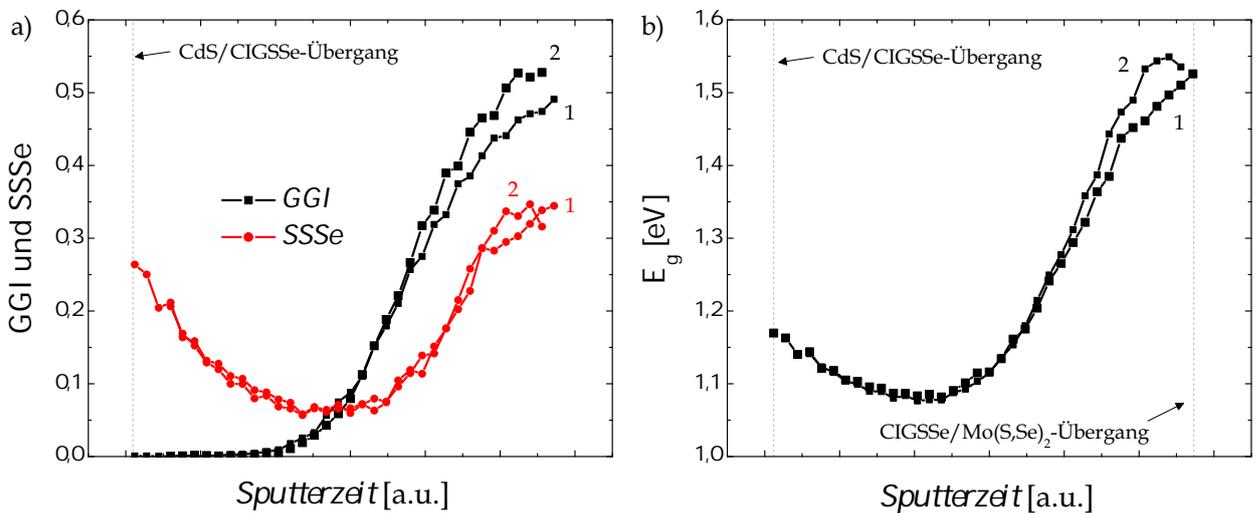


Abbildung 3.7: Aus den SIMS-Messungen folgende GGI- und SSSe-Tiefenprofile der Proben 1 & 2 (a) und daraus berechneter Bandlückenverlauf (b) des Absorbers.

Die SIMS-Messungen können als integrale Methode qualitative Tiefenprofile über ein relativ großes Analysevolumen ermitteln. Jedoch wird für die elektrische Simulation eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung in der exakten Absorbertiefe benötigt, was die SIMS-Methode aus den angesprochenen Gründen nicht leisten kann.

### EDX-Analyse

Dieses Verfahren nutzt die, nach externer Anregung durch einen Elektronenstrahl emittierte, charakteristische Röntgenstrahlung eines Elementes zu dessen chemischer Identifikation. Ein Vorteil der EDX-Methode ist die lokale Bestimmung der chemischen Eigenschaften bei gleichzeitiger präziser Zuordnung der untersuchten Probenstelle durch das REM-Bild. Allerdings beschränkt sich das analysierte Volumen nicht nur auf die Oberfläche, sondern enthält auch Informationen aus einem Gebiet (Anregungsbirne) darunter. Für CIGSe wird die räumliche Ausdehnung dieses Volumens mit  $130 \text{ nm} < R < 270 \text{ nm}$  abgeschätzt [105]. Um das Problem der limitierten räumlichen Auflösung zu umgehen, wurden Querschnittslamellen der Zellen mit Dicken  $< 100 \text{ nm}$  per FIB präpariert. Nach dem Anhaften an einen Mikromanipulator wurden diese aus der Zelle entfernt (“Lift out”) und an einen Mo-Halter angebracht. An diesen elektronentransparenten Proben konnten dann im Raster-TEM (engl. “scanning-TEM”: STEM) Modus EDX-Analysen durchgeführt werden, so dass sich die Tiefeninformation zumeist auf ein einzelnes Korn beschränkt. Abbildung 3.8 (a) zeigt ei-

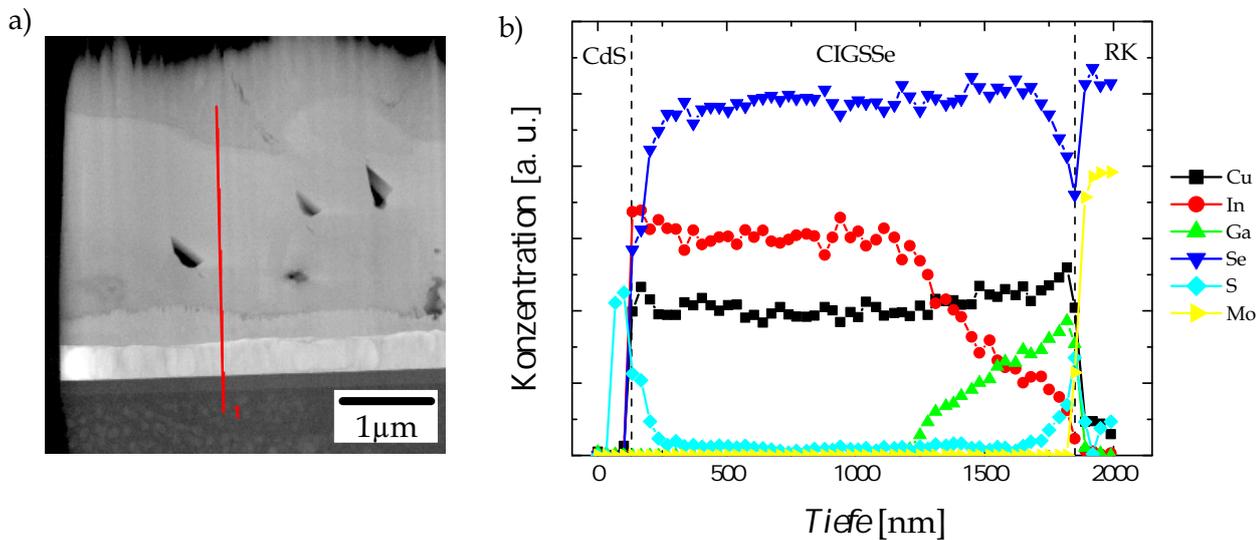


Abbildung 3.8: TEM-Aufnahme einer Querschnittslamelle aus der CIGSSe-Zelle mit eingezeichnetem EDX-Linienscan (a) und daraus gewonnenes Tiefenprofil der relevanten Elemente (b).

ne TEM-Aufnahme einer solchen Probe. Die rote Linie entspricht der Position der durchgeführten EDX-Analysespur (Linescan). Die Ergebnisse der Messung sind in Abb. 3.8 (b) dargestellt. Im Gegensatz zu den SIMS-Profilen lassen sich die Übergänge zu den Kontakten recht exakt lokalisieren. Als CdS/CIGSSe-Grenze wurde die Tiefe definiert, an der die Signale der CIGSSe Matrix-Atome abrupt ansteigen. Der Übergang zur Mo(S,Se)<sub>2</sub>-Schicht ist z.B. durch das sprunghafte Ansteigen von Selen auszumachen. Es zeigt sich eine signifikant stärkere Segregation des Schwefels zu den Grenzflächen als dies die SIMS-Messungen vermuten ließen. Am Heterokontakt fällt der S-Gehalt ( $c_S^{HK}$ ) innerhalb von etwa 100 nm ( $d_S^{HK}$ ) auf einen konstant bleibenden, geringen Anteil im CIGSSe-Volumen  $c_S^{Vol} \approx \frac{1}{6} \cdot c_S^{HK}$  ab. Ungefähr 200 nm vor dem Rückkontakt ( $d_S^{RK}$ ) steigt er schließlich wieder an. Im unteren Drittel des Absorbers zeigt sich die auch in den SIMS-Messungen beobachtete, stetig anwachsende In-Substitution durch Gallium. Insgesamt weist der Absorber eine, bis auf einen kleinen Bereich nahe des Rückkontaktes, deutlich kupferarme Zusammensetzung ( $c_{Cu} < 25 \text{ at.-%}$ ) auf. Als Folge der Einbindung des Selen in die Mo(S,Se)<sub>2</sub>-Phase ist der Bereich am RK stark Selenreduziert. Dieses Defizit wird dabei nicht vollkommen durch den Schwefel-, sondern auch durch einen weiteren Galliumanstieg kompensiert (deutlicher in später diskutierter Abb. 7.12 erkennbar).

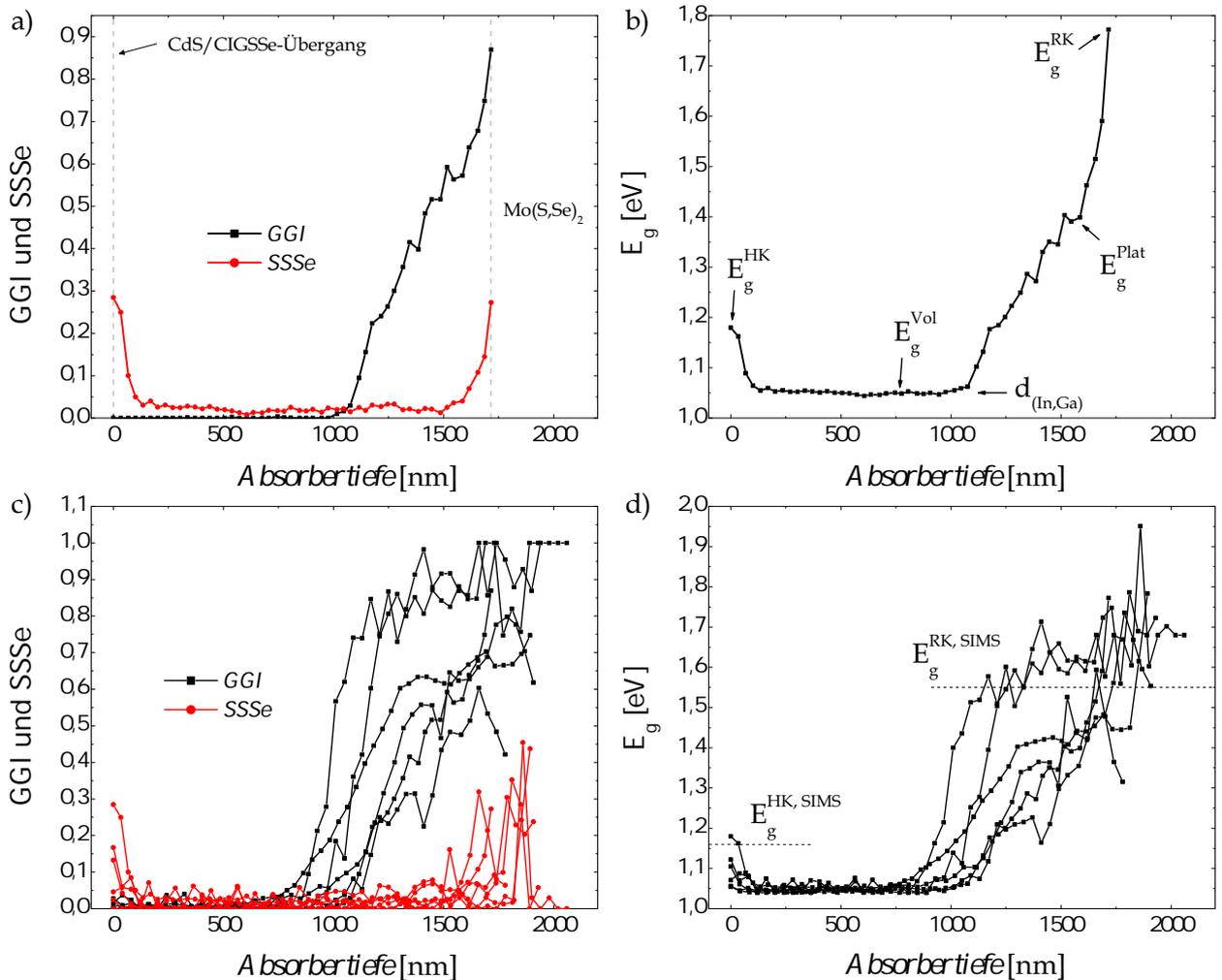


Abbildung 3.9: Aus der in Abb. 3.8 gezeigten STEM-EDX-Messung folgende GGI- und SSSe-Tiefenprofile (a) und daraus berechneter Bandlückenverlauf (b) des Absorbers. In (c) und (d) sind die jeweiligen Verläufe für alle sechs durchgeführten Linescans zusammengefasst.

Aus den STEM-EDX Profilen lassen sich nun wieder die Gallium- und Schwefelanteile, sowie der daraus folgende Bandlückenverlauf bestimmen (siehe Abb. 3.9 (a & b)). Die Bandlücke am Heterokontakt ( $E_g^{HK}$ ) zeigt mit 1,18 eV einen ähnlichen Wert, wie ihn die SIMS-Messungen ergaben. Nach dem beschriebenen Abfall des Schwefels bleibt diese bis in eine Absorbiertiefe von ca. 1100 nm konstant bei ca. 1,05 eV ( $E_g^{Vol}$ ), was der Bandlücke von reinem CuInSe<sub>2</sub> bei minimaler Schwefelzugabe entspricht. Durch den Galliumanstieg nimmt der Wert dann stetig auf ein Plateau von ca. 1,4 eV zu ( $E_g^{Plat}$ ), um auf den letzten 200 nm aufgrund des erhöhten GGI und SSSe am Rückkontakt nochmals sprunghaft bis auf knapp 1,8 eV anzusteigen ( $E_g^{RK}$ ).

Die STEM-EDX Methode liefert somit die geforderte, chemische Tiefenprofilanalyse des Absorbers mit klar erkennbaren Signaturen der Grenzflächen. Jedoch entspricht jeder Linescan nur einer sehr lokalen Stichprobe der Zusammensetzung. Um die laterale Streuung des Bandlückenprofils abzuschätzen, wurden an fünf weiteren Proben EDX-Linescans aufgenommen. Bei diesen Messungen waren allerdings die Übergänge zu den Kontakten (Bereiche des Schwefelanstiegs) nicht eindeutig zu definieren, so dass der Bandlückenverlauf hier nicht auswertbar ist. Die Ergebnisse aller durchgeführten Messungen sind in Abb. 3.9 (c & d) dargestellt. Vor allem die Tiefe des beginnenden

(In,Ga)-Austausches ( $d_{In,Ga}$ ) und dessen Ausmaß variieren signifikant. Tendenziell ergibt sich nach dem unterschiedlich steilen Anstieg, zunächst ein Plateau mit nahezu konstantem GGI. Wie der Vergleich in Abb. 3.9 (d) zeigt, streuen die gefundenen Bandlückenwerte der EDX-Analyse Richtung Rückkontakt im Bereich des durch SIMS ermittelten Wertes ( $E_g^{RK,SIMS} \approx 1,55$  eV). Um die signifikanten Parameter herauszustellen, fasst Tabelle 3.2 die wichtigsten, jeweils aus den einzelnen Messungen in Abb. 3.9 (b) bestimmten Daten als Mittelwerte zusammen. Aufgrund der variierenden Absorberdicke sind die Längenangaben auf prozentuale Anteile der Gesamtdicke berechnet. Die Bandlücke ist in der oberen Hälfte des Absorbers sehr genau definiert, während diese in der unteren Hälfte aufgrund der inhomogenen, lateralen Ga-Verteilung stark schwankt (vgl. Abb. 3.11). Ab-

$E_g^{HK}$ [eV]	$E_g^{Vol}$ [eV]	$E_g^{Plat}$ [eV]	$E_g^{RK}$ [eV]	$d_S^{HK}$ [%]	$d_S^{RK}$ [%]	$d_{(In,Ga)}$ [%]
1,18*	$1,05 \pm 0,01$	$1,45 \pm 0,14$	1,77*	6*	12*	$49,5 \pm 9,6$

Tabelle 3.2: Mittelwerte der aus den STEM-EDX Analysen gewonnenen Parameter.

Abbildung 3.10 zeigt das zunächst auf die zuvor gefundene effektive Absorberdicke ( $W_{abs} = 1877$  nm) normierte, dann interpolierte und schließlich gemittelte Bandlückenprofil der sechs STEM-EDX Messungen. Hierbei wurde die Zusammensetzung am Heterokontakt, aus oben genannten Gründen, ausschließlich der Messung aus Abb. 3.8 entnommen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der Messserie und erlauben somit eine Abschätzung der lateralen GGI-Variation. Durch die Mittelung über verschiedene Messungen bei unterschiedlichen Absorberdicken sind die zuvor beschriebenen Bereiche, wie das Ga-Plateau und der starke Bandlückenanstieg nahe des Rückkontaktes nur noch schwach ausgeprägt.

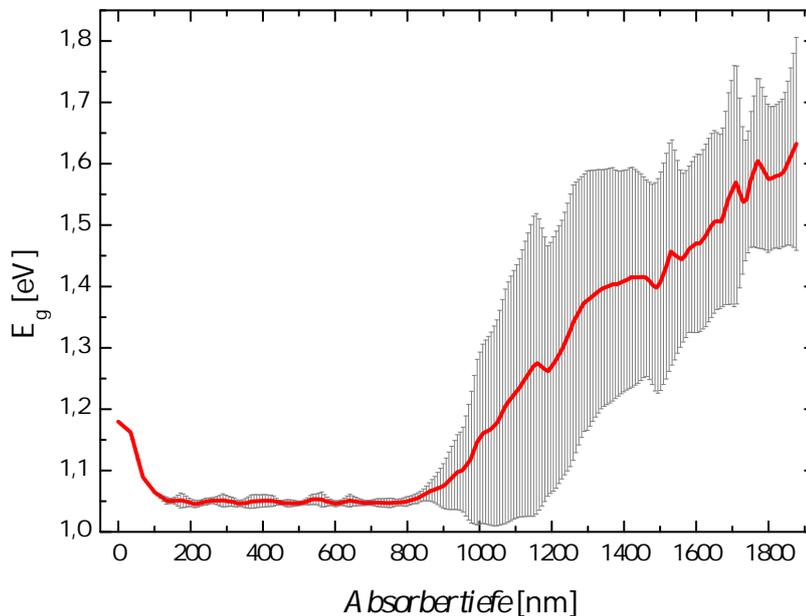


Abbildung 3.10: Gemitteltes, interpoliertes und auf die effektive Absorberdicke normiertes Bandlückenprofil.

Zur Illustration der räumlichen Bandlückenvariation zeigt Abb. 3.11 (a) Elementverteilungsbilder (EDX-Mapping) von Zn, In, Ga und Mo über einen FIB-präparierten Querschnitt. Hierin nimmt

\*Hier nur ein Scan aus Abb. 3.8 zur Bestimmung des Wertes verwendbar.

jedes Bildpixel die Farbe des zugehörigen Elementes mit der jeweils höchsten atomaren Konzentration an. Somit gilt in den grünen Bereichen  $c_{\text{In}} > c_{\text{Ga}}$  und in den gelben Bereichen dementsprechend  $c_{\text{In}} < c_{\text{Ga}}$ . Man erkennt deutlich, dass der grün/gelb-Übergang ( $\text{GGI} = 0,5$ ) keineswegs in einer konstanten Absorbertiefe liegt, sondern stark variiert. So erstrecken sich vereinzelt Bereiche mit Indium-reichen Körnern bis zum Rückkontakt. Um die laterale Inhomogenität großflächig zu charakterisieren, wurde der Absorber auf eine Restdicke von ca. 500 nm geätzt (siehe schematisch rote Linie in Querschnitts-Mapping). Das EDX-Mapping der so entstandenen Oberfläche lässt eine Segregation des Galliums in Netzwerkstrukturen erkennen, was die variierenden GGI-Tiefenprofile der STEM-EDX-Analysen erklärt.

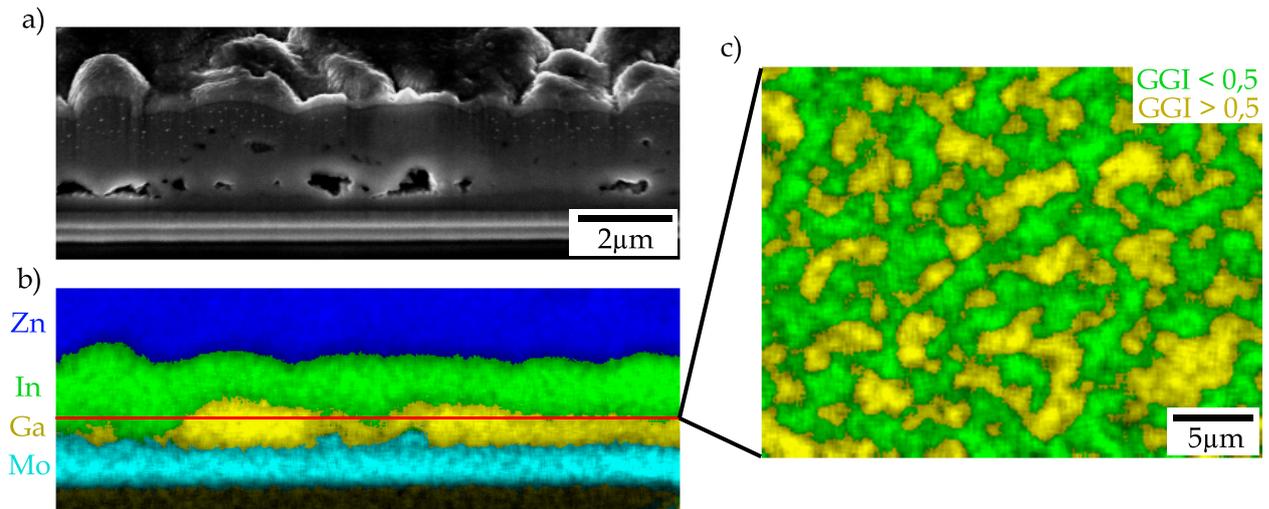


Abbildung 3.11: REM-Bild (a) und EDX-Mapping (b) des Zellquerschnitts und laterale Ga- und In-Verteilung (auch EDX) der Absorberoberfläche nach Tiefenätzung auf eine Restdicke des Absorbers von ca. 500 nm (c).

### 3.2.3 Morphologie, Struktur und Wachstum

Anhand von REM-Untersuchungen an mehreren Querschnittsproben konnte eine komplexe Mikrostruktur ausgemacht werden. Hierzu zeigen Abb. 3.12 (a & b) die Bruchkanten zweier Proben. Da die Zelle primär an Korngrenzen bricht (mögliche Risskeime), sind einzelne Körner zu erkennen. Während die Korngröße im oberen Bereich bei ca. 1 µm liegt, lassen sich in der unteren Hälfte deutlich kleinere Körner ( $\sim 200$  nm) finden. Allerdings wachsen vereinzelt auch große Körner bis nah an den Rückkontakt (siehe Abb. 3.12 (a)). Die ähnliche Zweiteilung des chemischen Tiefenprofils und der Mikrostruktur lässt eine Korrelation der Korngröße mit dem Ga-Gehalt vermuten. Untermauert wird diese Annahme durch STEM-EDX Analysen. Abbildung 3.13 (a) zeigt hierzu den GGI-Verlauf von einem großen Korn am Heterokontakt zu einem kleinerem Korn tiefer im Absorber (gekennzeichnet durch rote Linie in TEM-Aufnahme in Abb. 3.13 (b)). Es ergibt sich ein signifikanter Galliumanstieg vom großen zum kleinen Korn. Weitere Messungen bestätigten diese Beobachtung, was darauf schließen lässt, dass die Dichte der Korngrenzen ab der Tiefe des Gallium-Plateaus deutlich zunimmt.

Abbildung 3.14 zeigt das auf den (112)-Reflex normierte XRD-Spektrum der CIGSSe-Zelle nach selektivem Entfernen der Fensterschichten (mit 5 vol.-% HCl). Zum Vergleich entsprechen die roten Linien der theoretischen Signal- und Intensitätsverteilung einer Pulverprobe von reinem  $\text{CuInSe}_2$  [101]. Neben den Absorber-Reflexen treten aufgrund der hohen Eindringtiefe der Anregung die schon diskutierten Signale vom Rückkontakt auf. Bei einem zum CIGSSe (112)-Reflex leicht höheren  $2\theta$ -Wert

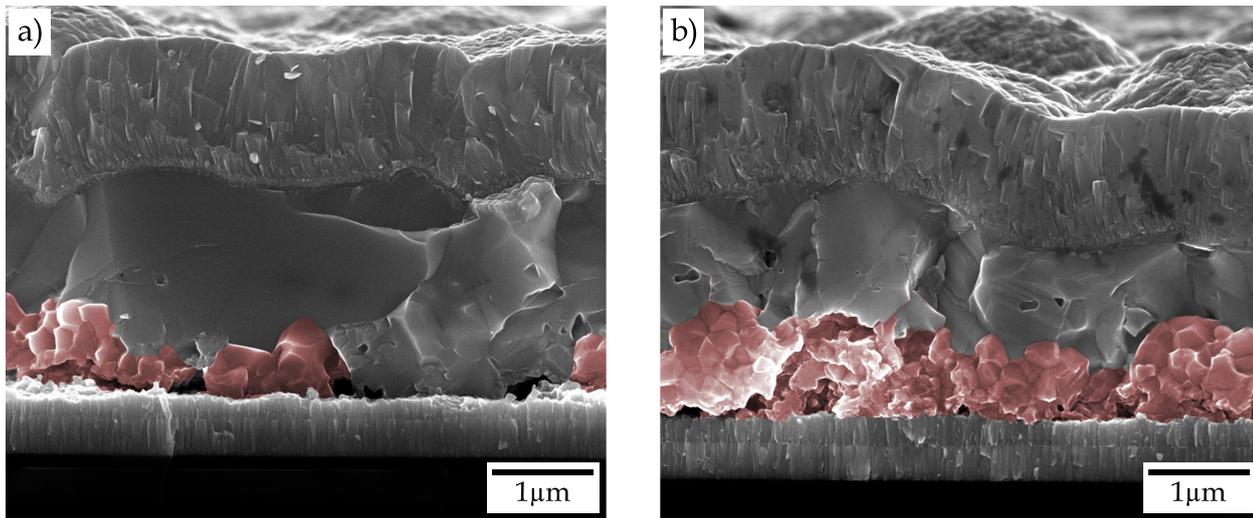


Abbildung 3.12: REM-Aufnahmen von zwei Zell-Bruchkanten. Die kleinen, Ga-haltigen Körner wurden zur Illustration rot eingefärbt.

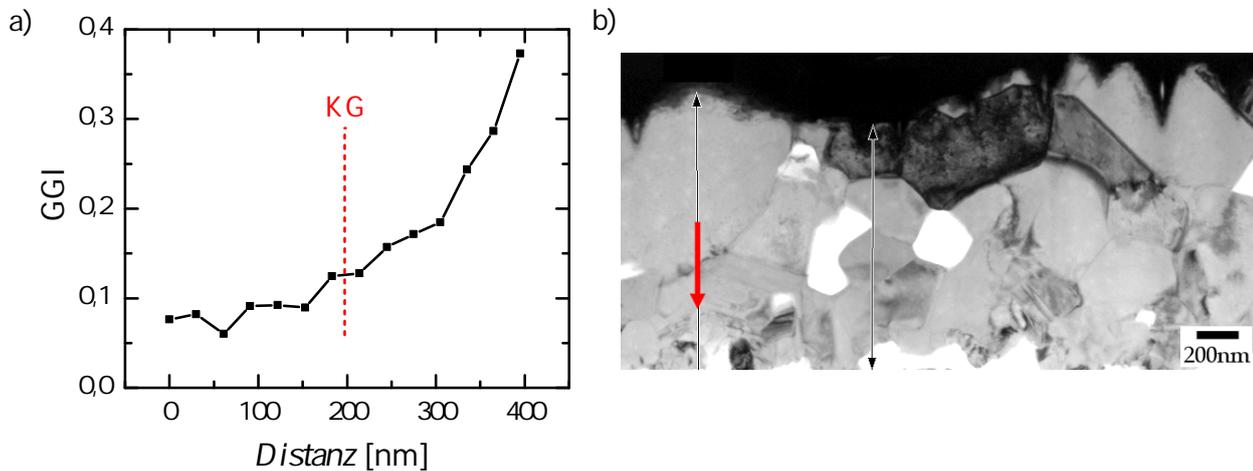


Abbildung 3.13: STEM-EDX Linescan über die Grenze eines großen, Ga-armen Korns am Heterokontakt zu einem kleinerem Ga-reichen Korn Richtung RK (a). Die Scan-Position ist im TEM-Bild dargestellt (b).

(ca.  $27,5^\circ$ ) zeigt sich ein weiteres Signal. Dieses lässt sich dem (112)-Peak eines Gallium-haltigen Absorbers, wie er hier in der unteren Absorberhälfte vorliegt, zuordnen (siehe Kap. 2.2.1). Um daraus Aussagen über das chemische Tiefenprofil zu generieren, wurden XRD-Scans im Bereich der beiden (112)-Reflexe vor und jeweils nach zwei Ätzschritten durchgeführt. Nach dem letzten Schritt betrug die Absorberdicke noch etwa 500 nm (dieselbe Probe wie in Abb. 3.11 (b)). In Abb. 3.15 sind neben den Ergebnissen für die unterschiedlichen Ätzdauern die theoretischen (112)-Peakpositionen für verschiedene Galliumanteile eingezeichnet [101]. Die scharfe Trennung und die geringe Halbwertsbreite der beiden Signale deutet auf eine strikte Zweiteilung in eine Ga-freie und eine Ga-haltige Phase mit relativ konstantem GGI ( $\hat{=}$  wahrscheinlich GGI-Plateauwert) hin. Durch den geringen, aber konstanten S-Gehalt im Absorber ist der “linke” (112)-Reflex im Vergleich zu reinem CIGSe zu leicht höheren Winkeln verschoben. Das Signal der Ga-haltigen Phase entspricht einem GGI von über 60 %, was nur bei 2 von 6 STEM-EDX Linescans (vgl. Abb. 3.9) gemessen werden konnte. Als Folge der Tiefenseparation nimmt das (112)-Signal der CISSe-Phase mit zunehmender Ätzdauer signifikant ab, während das (112)-Signal der CIGSSe-Phase eher ansteigt. Bei einer Restdicke von

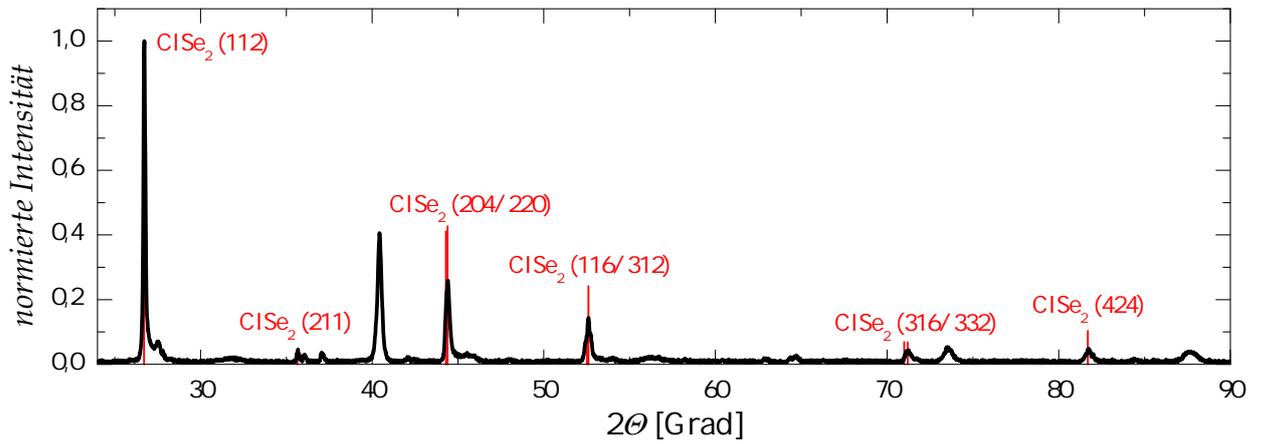


Abbildung 3.14: XRD-Spektrum der CIGSSe-Zelle nach selektivem Entfernen der Fensterschichten.

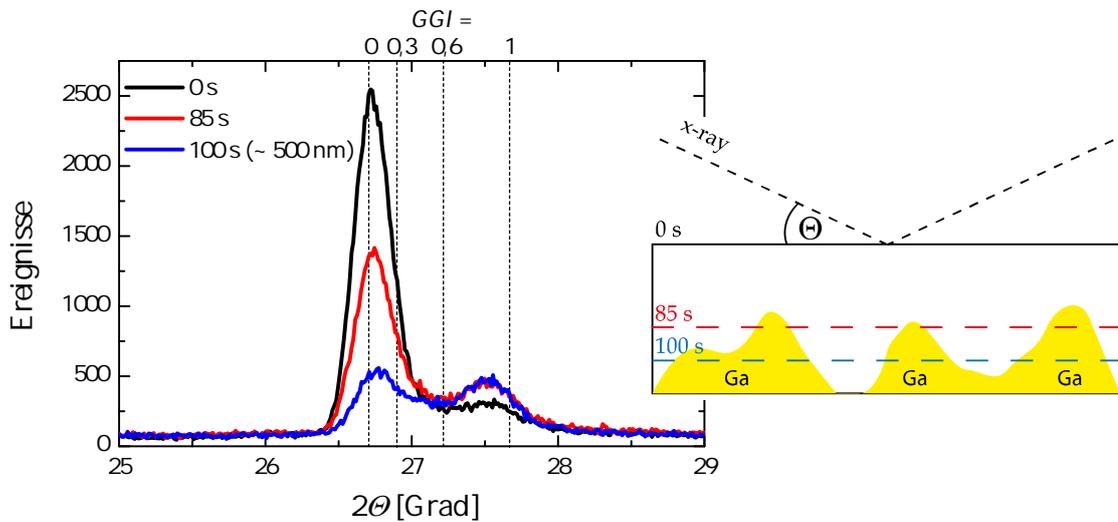


Abbildung 3.15: Verlauf der (112)-Reflexe der nahezu Ga-freien und stark Ga-haltigen Phasen mit zunehmender Ätzdauer (suksessiver Absorberabtrag).

etwa 500 nm sind beide Signale in etwa gleich groß, was bei gleicher Textur auf ähnliche Volumenanteile dieser beiden Phasen hindeutet. Diese, über einen großen Bereich integrierende Methode (ca.  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ), bestätigt damit die im EDX-Mapping in dieser Tiefe gefundene Netzwerkstruktur der Galliumverteilung in Abb. 3.11 (b) (auch hier ähnliche Volumenanteile).

Die Überhöhung des (112)-Reflexes und die Analyse von entsprechenden Polfiguren (hier nicht gezeigt) unterstreichen eine ausgeprägte (112)-Textur des Absorbers. Berechnungen von Jaffe *et al.* ergaben, dass die (112)-Ebene die kleinste Oberflächenenergie aufweist [106], so dass ein Wachstum in  $\langle 112 \rangle$ -Richtung begünstigt sein sollte. Abbildung 3.16 (a) zeigt die nach selektivem Entfernen der Fensterschichten freigelegte CIGSSe-Oberfläche. Es lässt sich eine stark facettierte Oberflächenstruktur ausmachen. Das terrassenartige Schichtwachstum, welches die Topographie bestimmt, folgt aus dem Bestreben, die Oberflächenenergie durch Bildung von (112)-orientierten Flächen zu minimieren. Diese hohe Mikrorauheit führt zur Verringerung der Reflexion an der CdS/CIGSSe-Grenzfläche und lässt eine Verlängerung des optischen Weges im Absorber vermuten. Messungen der Topographie mittels eines Raster-Kraft-Mikroskopes (AFM) ergaben Stufenhöhen im Bereich von 20 nm (siehe Abb. 3.16 (b)). Die RMS-Rauheit (bei Welligkeit = 0) ergibt sich aus den AFM-Messungen zu  $(169 \pm 21) \text{ nm}$ , was sehr gut im Bereich des durch die Auswertungen der FIB-Schnitte bestimmten  $R_{RMS}$ -Wertes liegt.

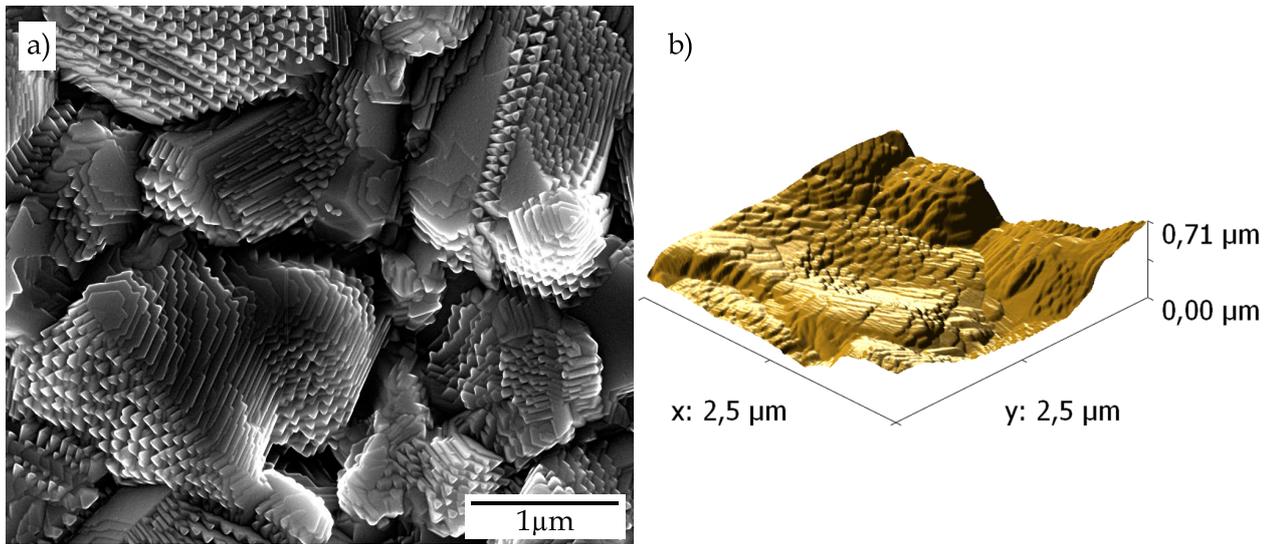


Abbildung 3.16: REM- (a) und AFM-Aufnahme (b) der Absorberoberfläche nach selektivem Entfernen der Fensterschichten.

Die vorliegende (112)-Textur ist jedoch nicht unbedingt wünschenswert. Contreras *et al.* fanden, dass für CIGSSe-Zellen aus dem Koverdampfungsprozess die höchsten Effizienzen bei möglichst hohem Anteil an  $\langle 220/204 \rangle$ -Orientierung zu erreichen sind [107]. Dafür darf allerdings ein kritischer Na-Level nicht überschritten werden (siehe Abschnitt 2.2.4). Zudem beeinflussen die Eigenschaften des Molybdäns und die Prozesstemperatur die Textur [108]. Kathodolumineszenz- (CL) und Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie-Messungen (KPFM) deckten eine signifikant erhöhte elektrische Aktivität in Korngrenzen von (112)-texturierten CIGSSe-Absorbern auf [93, 109], was einen möglichen Verlustmechanismus erklären könnte.

Zusammenfassend weist der Absorber eine stark heterogene Struktur auf. Dies gilt zum einen für die Morphologie, aber vor allem auch für die räumliche Verteilung der CIGSSe Matrix-Atome. Insgesamt lässt sich eine Zweiteilung in einen nahezu Ga-freien oberen und einen Ga-reichen Bereich am Rückkontakt ausmachen. Hier zeigen unterschiedliche Methoden (SIMS, EDX und XRD) ähnliche Tendenzen, jedoch jeweils ein leicht unterschiedliches, absolutes Ga-Niveau. Zudem ist die Bandlücke nahe den Kontakten nochmals signifikant erhöht.

### 3.3 Die CdS-Pufferschicht

Das hier verwendete CdS ist ein Verbindungshalbleiter mit einer Bandlücke von ca. 2,4 eV [110]. Er dient zum einen der Gitteranpassung zur Fensterschicht und stellt zum anderen den n-leitenden Heterokontakt-Partner des Absorbers dar. Es zeigt sich, dass die Effizienz von CIGSSe-Solarzellen bei Verwendung dieser so genannten Pufferschicht durch Erhöhung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors deutlich verbessert werden kann [111]. Eine mögliche Erklärung ist hier die verringerte Rekombination an der sonst inkohärenten und damit defektreichen ZnO/CIGSSe-Grenzfläche. Aufgrund der geringen Einsammelwahrscheinlichkeit für im CdS generierte Ladungsträger, verringert sich jedoch mit zunehmender Schichtdicke der Kurzschlussstrom im Bereich der spektralen CdS-Absorption ( $E_{ph} > 2,4 \text{ eV}$ ). Andererseits lässt sich die Gesamtreflexion im Bereich des relevanten CIGSSe-Absorptionsspektrums bis zu einer Schichtdicke von ca. 70 nm signifikant reduzieren, was die Verluste im Kurzschlussstrom aber nicht aufwiegen kann [90]. Es gilt somit, eine für das vorliegende System optimale Schichtdicke zu finden. Mit Blick auf die Simulation ist es nötig, diese möglichst exakt zu bestimmen (ähnlich wie bei der Charakterisierung des Absorbers). Da die Dicke

der Pufferschicht anhand der REM-Aufnahmen nicht eindeutig quantifizierbar ist, wird hierzu ein STEM-EDX Linescan über diesen Bereich betrachtet. Abbildung 3.17 zeigt den zugehörigen Konzentrationsverlauf der Elemente. Der CdS-Bereich ist durch die starke Ausprägung des Cadmium-Signals deutlich auszumachen. Die Halbwertsbreite ergibt sich zu 64 nm (gestrichelte Linien), was hier die Pufferdicke definieren soll. Allerdings muss an dieser Stelle sicherlich die elektronische von der optischen Dicke unterschieden werden, da aufgrund der beschriebenen Oberflächenrauheit des CIGSSe-Absorbers der optische Weg durch das CdS verlängert ist.

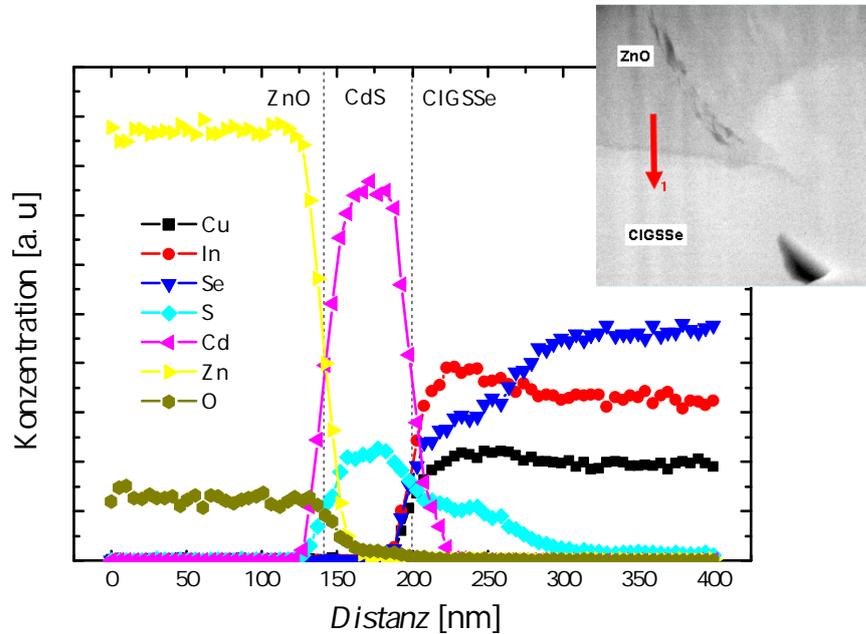


Abbildung 3.17: STEM-EDX Linescan über CdS-Pufferschicht (Inset zeigt Scan-Linie im TEM-Bild).

Durch die hohe räumliche Auflösung in Abb. 3.17 lässt sich der Übergang zum Absorber gut erkennen. Der Schwefelgehalt und die Eindringtiefe (ca. 100 nm) an der CdS/CIGSSe-Grenzfläche entsprechen den zuvor bestimmten Werten. Ein häufig diskutiertes Merkmal ist die Ausbildung einer dünnen, n-leitenden  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ -Defektphase (Cu-arme ODC-Schicht, siehe Kap. 2.2.1) am Übergang. Durch die resultierende Absenkung der Valenzbandkante und die hierdurch verstärkte Typinversion ( $p \rightarrow n$ ) kann die Löcher-Dichte am Heteroübergang reduziert und somit die Rekombination an der Grenzfläche verringert werden [28, 53]. Dies führt vor allem zur Erhöhung der Leerlaufspannung. Während die ODC-Schicht z.B. von Schmid *et al.* identifiziert wurde [112], konnten andere Autoren diese Phase am Heteroübergang nicht beobachten [64, 113]. Auch für den hier vorliegenden Zelltyp kann keine Kupferarmut an der Grenzfläche festgestellt werden. Wie bereits angesprochen, kann es neben dem gerade diskutierten Modell noch durch den Austausch von Cu und Cd an der Grenzfläche zur Unterstützung der gewünschten Typinversion kommen ( $\text{Cd}_{\text{Cu}} \hat{=} \text{flacher Donator}$ ) [64, 89]. Innerhalb der räumlichen Auflösungsgrenze der STEM-EDX Messungen lässt sich jedoch auch keine Substitution von Kupfer und Cadmium feststellen. Eine Typinversion durch eine Defektphase oder Cd-Dotierung der Oberfläche wird daher für die Simulationen nicht weiter betrachtet.

Aufgrund der kleineren Elektronenaffinität des CdS (Werte in Literatur reichen von 4,0 eV [114, 115] bis 4,45 eV [116]) im Vergleich zu CIGSSe und ZnO (beide ca. 4,5 eV [116]) entsteht eine Stufe im Leitungsband (LB-Offset). Diese Diskontinuität stellt eine Barriere für den Elektronentransport dar und wurde als Ursache für die experimentell vielfach beobachteten Anomalien in IV-Kennlinienverläufen identifiziert [117, 118]. So werden Injektions- und Driftstrom im Dunkeln

oder unter Belichtung mit langwelligem Licht (abhängig von der Bandkrümmung, d.h. von angelegter Spannung) signifikant reduziert (Abb. 3.18 (a)). Dieser Effekt verstärkt sich mit abnehmender Temperatur, da nach der Theorie der thermionischen Emission weniger Elektronen die Barriere überwinden können. Es zeigt sich jedoch, dass sich der LB-Offset unter Belichtung verkleinert und somit bei Raumtemperatur keine Effizienzverluste auftreten [118]. Dies führt unter anderem zum Überschneiden von Hell- und Dunkelkennlinie (engl. “cross-over”) und somit zur Verletzung des Superpositionsprinzips in (2.46).

Hierzu zeigt Abb. 3.18 (a) IV-Kennlinien des Baseline-Zelltyps unter Verwendung unterschiedlicher Tiefpassfilter bei  $T = 180\text{ K}$ . Beginnend mit der Dunkelkennlinie im relaxierten Zustand wurde sukzessive der Wellenlängenbereich zu kleineren Werten verschoben und die (Schwach-) Lichtintensität jeweils auf einen konstanten Kurzschlussstrom geregelt. Es zeigt sich, dass für Photonenenergien oberhalb der Bandlückenenergie des CdS ( $\lambda \approx 515\text{ nm}$ ) keine Anomalien durch die Transportbarriere mehr auftreten und die Kennlinien in die Hellkennlinie unter Weißlicht übergehen. Nach

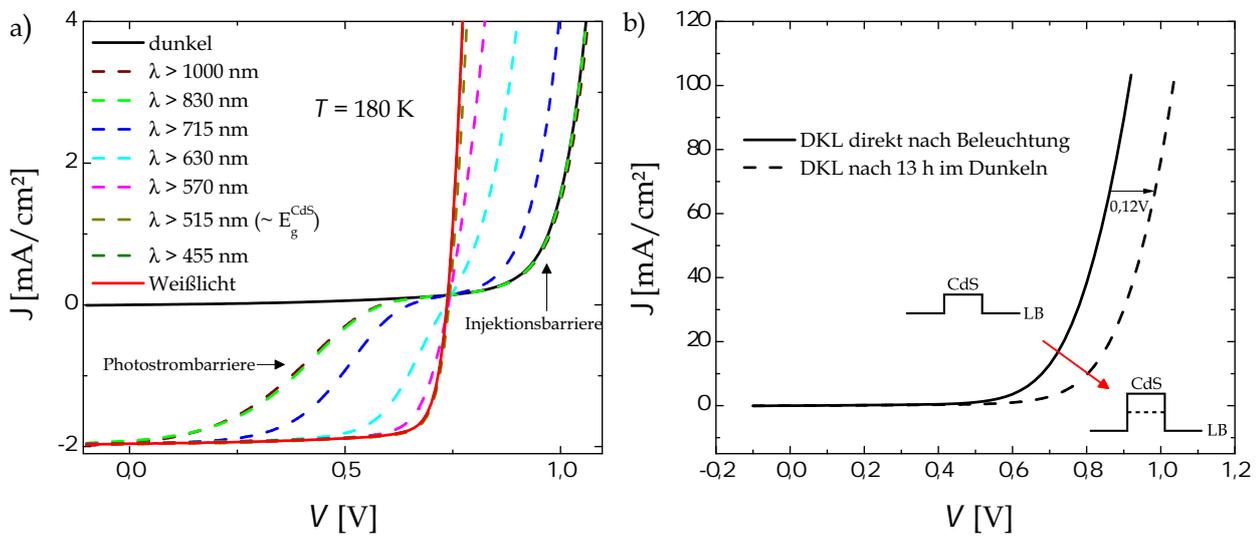


Abbildung 3.18: IV-Kennlinien der Baseline-Zelle bei  $T = 180\text{ K}$  unter variiertem Abschneiden der kurzwelligen Strahlung (a) und Dunkelkennlinie direkt bzw. 13 Stunden nach Beleuchtung (b).

Abschalten der Beleuchtung ergibt sich dann ein transientes Verhalten der Kennlinien zurück in den relaxierten Zustand (hohe Barriere). Dies zeigt sich z.B. im Versatz der Dunkelkennlinien nach unterschiedlichen Zeiten ohne Belichtung (Abb. 3.18 (b)). Eine Modell zur Erklärung dieses Effekts geht von einer hohen Konzentration von tiefen, kompensierenden Akzeptorzuständen im CdS aus, welche zunächst die n-Dotierung reduzieren. Bei Lichtabsorption im Puffer werden aufgrund des höheren Einfangquerschnitts primär Löcher eingefangen ( $\sigma_p > \sigma_n$ ), was zu einer Photodotierung führt. Durch die höhere Ladungsträgerdichte “wandert” das Fermi-niveau an die LB-Kante und die effektive Elektronen-Barriere sinkt [118].

### 3.4 Der i-ZnO/ZnO:Al-Frontkontakt

Die Fensterschicht besteht aus einem Stapel einer sehr dünnen ( $\sim 70\text{ nm}$ ), intrinsischen und einer  $1200\text{ nm}$  dicken hoch n-leitfähigen ZnO-Schicht. Aufgrund der geringen Bedeutung von i-ZnO für die elektrooptischen Eigenschaften der Zelle wird dieses Element hier nicht weiter beschrieben. Wie der Name schon sagt, sind die Anforderungen an das hochleitfähige, transparente Oxid ein geringer lateraler Schichtwiderstand zur Ableitung der Elektronen zur nächsten Zelle (im Modul)

und eine hohe Transmission im aktiven Spektrum des Absorbers. Diese Parameter sollen für das hier vorliegende ZnO:Al charakterisiert werden.

### 3.4.1 Elektronische Eigenschaften und Struktur

Der direkte Halbleiter ZnO kristallisiert in die hexagonale Wurtzit-Struktur. Hierzu zeigt Abb. 3.19 (a) das normierte XRD-Spektrum von ZnO auf Glas. Der Vergleich mit der theoretischen Intensitätsverteilung von ZnO-Pulver (rote Linien [101]) deutet aufgrund der deutlichen Überhöhung des (002)-Reflexes auf eine stark ausgeprägte Texturierung hin. Bestätigt wird dies durch ein scharfes Maximum im Zentrum der ebenfalls dargestellten Polfigur, welche die Intensitätsverteilung des (002)-Peaks unter verschiedenen Kippwinkeln ( $-90^\circ < \varphi_{x/y} < 90^\circ$ ) zeigt. Das gefundene Wachstum in Richtung der *c*-Achse (001) ist erwünscht, da die laterale Leitfähigkeit proportional zum Anteil der (002)-orientierten Körner ist [119,120]. Die charakteristischen ZnO-Reflexe lassen sich im XRD-Spektrum der CIGSSe-Zelle wiederfinden (Abb. 3.19 (b)). Jedoch fällt auf, dass z.B. der (103)-Peak im Verhältnis deutlich ansteigt und auch die Polfigur des (002)-Reflexes verbreitert ist, was auf eine verringerte (002)-Textur des ZnO hinweist. Zu erklären ist dies durch die höhere Rauheit des "Substrates" (hier der CIGSSe-Absorber). Die hohe Al-Dotierung ( $n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) und die vorliegende (002)-Textur ergeben geringe ZnO:Al-Schichtwiderstände. Der spezifische Widerstand des hier vorliegenden TCOs auf Glas wurde nach der 4-Punkt Methode zu  $\rho = (1017 \pm 3) \mu\Omega\text{cm}$  bestimmt.

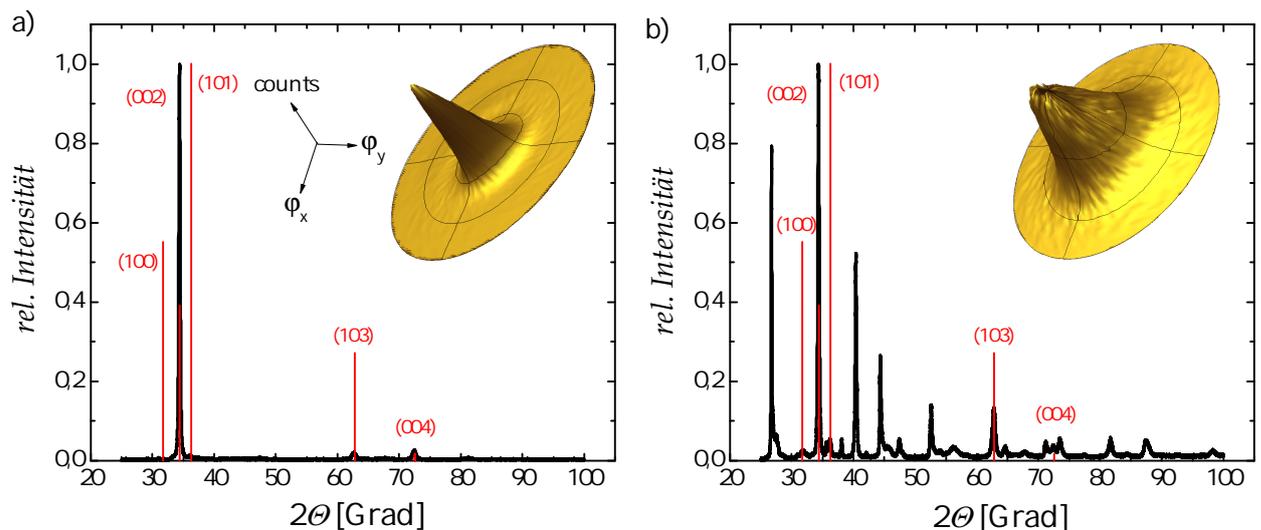


Abbildung 3.19: XRD-Spektrum von ZnO auf Glas (a) und XRD-Spektrum der kompletten CIGSSe-Zelle (b). Die roten Linien illustrieren theoretische Intensitätsverteilung von ZnO-Pulver [101].

### 3.4.2 Optische Eigenschaften

Aufgrund der hohen Exzitonenbindungsenergie ( $E_{exz,bi} = 65 \text{ meV}$  [121]) können im ZnO generierte Ladungsträger nicht getrennt werden und tragen somit nicht zum Photostrom bei. Eine verlustarme, effektive Absorption von Photonen findet somit ausschließlich im CIGSSe statt, was eine hohe Transparenz des TCOs erforderlich macht. Diese ist aufgrund der großen Bandlücke für ZnO:Al gegeben. Abhängig von der Dotierung variiert der Wert zwischen  $E_{g,ZnO} \approx 3,3 \text{ eV}$  (intrinsisch) und leicht höheren Werten für ansteigende Al-Konzentrationen [122]. Die Verschiebung der optischen Bandlücke durch zunehmende Entartung des Halbleiters (Fermi-Niveau liegt im Leitungsband) wird

auch Burstein-Moss shift genannt [123]. Das Potential einer verringerten parasitären Absorption durch eine weitere Steigerung der TCO-Bandlücke ist eher gering und lässt sich für das AM 1.5G-Spektrum zu maximal  $\Delta J_{sc} < 1 \text{ mA/cm}^2$  berechnen.

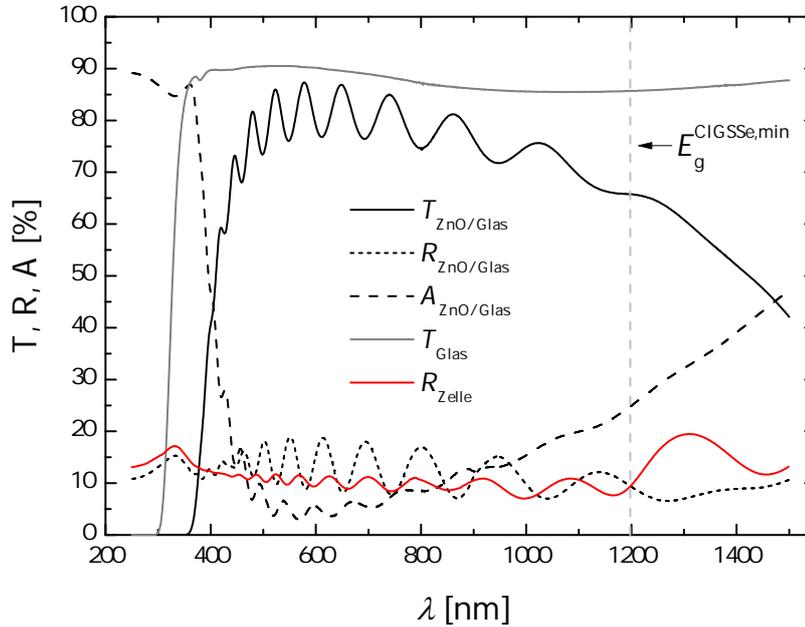


Abbildung 3.20: Optische Parameter  $T$ ,  $R$  und  $A$  von ZnO auf Glas sowie die resultierende Gesamtreflexion an der Oberfläche der CIGSSe-Zelle.

Abbildung 3.20 zeigt die, in einer integrierenden Ulbricht-Kugel gemessenen, optischen Parameter von ZnO (Dicke 1200 nm) auf Glas. Aufgrund optischer Verluste durch das Substrat (graue Linie) erreicht der Schichtstapel eine maximale Transmission von lediglich 80 %. Die Modulationen der Kurven entstehen durch Interferenzen von Wellen, die an der ZnO-Oberfläche und an der ZnO/Glas-Grenzfläche reflektiert werden. Aus der Transmission  $T$  und Reflexion  $R$  ergibt sich die Absorption  $A$  des Stapels. Für Energien unterhalb von  $E_{g,ZnO}$  nimmt diese innerhalb weniger Nanometer auf ca. 5 % ab. Jedoch zeigt sich für  $\lambda > 600 \text{ nm}$  ein erneutes Ansteigen von  $A$ , was auf die Lichtabsorption durch freie Ladungsträger (FLA) im Leitungsband des ZnO zurückzuführen ist. Der Energieübertrag bei diesem Prozess lässt sich nach dem Lorentzoszillator-Modell beschreiben. Hiernach induziert die einfallende elektromagnetische Welle eine kollektive Schwingung des Elektronengases im Festkörper (nur für Metalle oder hochdotierte Halbleiter gültig). Diese Oszillation nimmt dabei gequantelte Energiezustände an, welche als Plasmonen bezeichnet werden. Die Frequenz der Ladungsträgerschwingung wird daher auch Plasmonenfrequenz  $\omega_{pl}$  (oder Eigenfrequenz des Fermigases) bezeichnet und ist proportional zur Wurzel der Ladungsträgerdichte  $\omega_{pl} \propto \sqrt{n}$ . Mit zunehmender Dotierung wird somit die FLA des TCOs immer stärker in den sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben, was zu optischen Verlusten im langwelligen Spektrum und damit zur verringerten Ladungsträgergeneration im Absorber führt. Die Berechnung des Absorptionskoeffizienten ergibt sich aus den oben gezeigten Messungen näherungsweise aus dem Lambert-Beerschen Gesetz (ohne Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen):

$$\alpha = -\ln \left( \frac{T_{ZnO/Glas} \cdot (1 - R_{Glas})}{T_{Glas} \cdot (1 - R_{ZnO/Glas})} \right) \cdot \frac{1}{1200 \text{ nm}} \quad (3.4)$$

Das so erhaltene Spektrum  $\alpha(\lambda)$  ist in Abb. 3.21 (a) (schwarze Linie) gezeigt. Aufgrund des leichten Versatzes von  $T$  und  $R$  zeigen sich in der halblogarithmischen Darstellung leichte Modu-

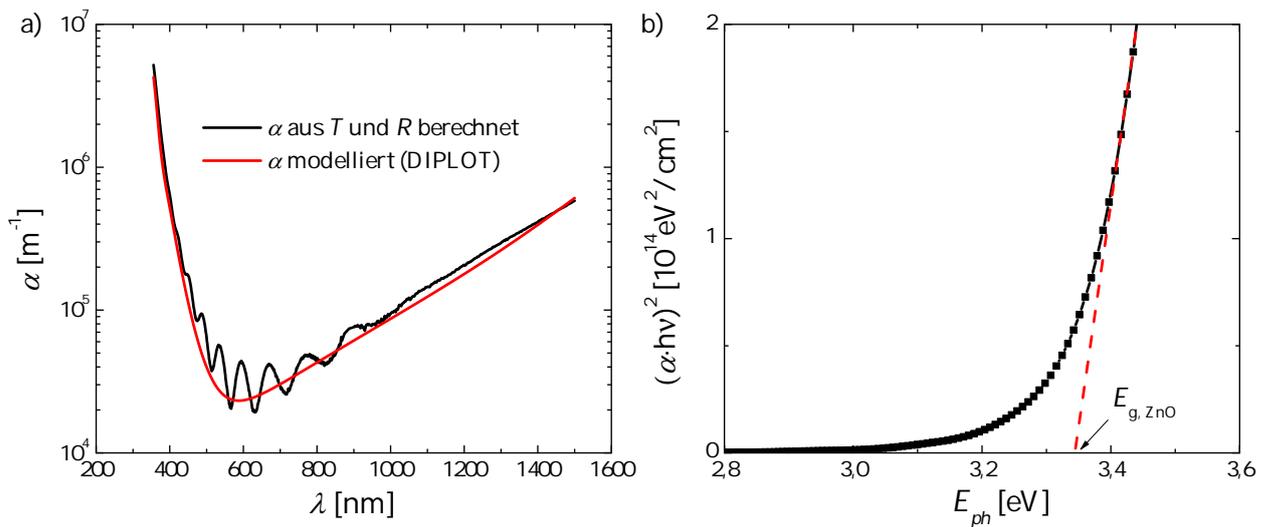


Abbildung 3.21: Berechnete und modellierte Absorptionsspektren (a) und daraus folgende Bestimmung der optischen Bandlücke von ZnO (b).

lationen. Der Absorptionsgrad ist hier durch die Nicht-Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen vor allem im Bereich des minimalen  $\alpha$  überschätzt. Neben der direkten Berechnung wurde der Absorptionskoeffizient über die Software DIPlot 5.1.1 [124] extrahiert. Hier wird unter Anwendung des Transfermatrix-Formalismus die dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega)$  für das Schichtsystem ZnO/Glas modelliert. Diese beschreibt die Abschwächung des inneren E-Feldes eines Mediums in Abhängigkeit der Frequenz des äußeren elektrischen Feldes (hier elektromagnetische Welle). Daraus ergeben sich dann  $n$  und  $\alpha$ , welche die dielektrische Funktion bestimmen. Neben der Band-zu-Band Absorption, liefert auch die freie Ladungsträger-Absorption einen Beitrag zu  $\epsilon(\omega)$  (Drude-Lorentz-Term). Nach der Parameteroptimierung für die Anpassung des Modells an die Transmissionsdaten ergibt sich der in Abb. 3.21 (a) gezeigte Verlauf für  $\alpha(\lambda)$  (rote Linie), welcher in etwa den berechneten Werten entspricht. Die Bandlücke des n-ZnO ergibt sich aus der Extrapolation des linearen Bereiches in Abb. 3.21 (b) zu 3,34 eV, wobei die Achsenauftragung aus dem Zusammenhang  $\alpha \propto (E - E_g)^\gamma/h\nu$ , mit  $\gamma = 1/2$  für direkte Halbleiter, folgt. Die im Vergleich zu intrinsischem ZnO zu leicht höheren Energien verschobene Bandlücke resultiert, wie beschrieben, aus der hohen Dotierung.

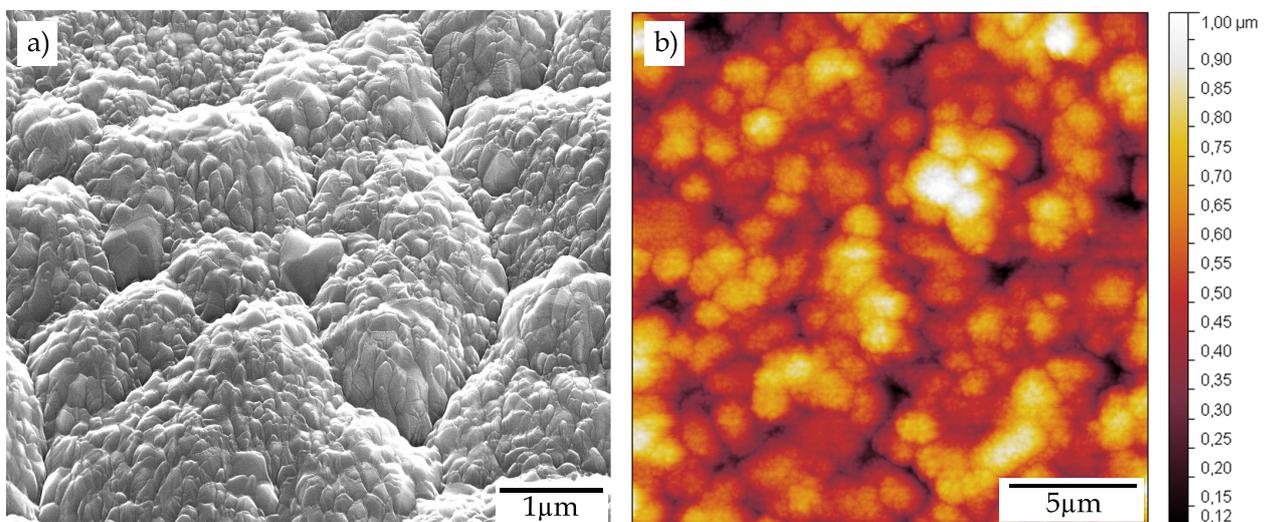


Abbildung 3.22: REM- (a) und AFM-Bild (b) der ZnO-Oberfläche als TCO in der CIGSSe-Zelle.

Neben der geringen Absorption ist auch eine geringe Reflexion des TCOs wünschenswert. Hier fällt auf, dass die mittlere Reflexion der Zelloberfläche im relevanten Bereich deutlich geringer ist als für ZnO auf Glas (siehe Abb. 3.20). Dies lässt sich durch die signifikant höhere Oberflächenrauheit begründen. Wie in FIB-Querschnittsaufnahmen zu erkennen ist (siehe z.B. Abb. 3.4 (a)), bildet die TCO-Schicht die Welligkeit des darunter liegenden Absorbers ab. Dazu zeigt Abb. 3.22 REM- (a) und AFM-Aufnahmen (b) der Zell-Oberfläche. Die Stufen der CIGSSe-Topographie sind nicht mehr zu erkennen, jedoch liegt die aus AFM-Messungen bestimmte Rauheit mit  $R_{RMS} = (132 \pm 16)$  nm nur unwesentlich unter dem für die CIGSSe-Oberfläche bestimmten Wert ( $R_{RMS} = (169 \pm 21)$  nm). Insgesamt wird also durch die raue Topographie des Absorbers eine günstige ZnO-Strukturierung erzeugt, wodurch Reflexionsverluste minimiert werden können.

# 4 Elektrooptische Eigenschaften der CIGSSe-Solarzelle

Nachdem im vorigen Kapitel die einzelnen Funktionsschichten beschrieben wurden, wird die CIGSSe-Zelle nun als Ganzes betrachtet. Verschiedene Methoden der Kapazitätsspektroskopie, sowie temperatur- und spannungsabhängige IV-Messungen sollen zunächst den Zugang zur vorliegenden Defektverteilung ermöglichen. Um die aus allen Einzelheiten resultierende Effizienz der Solarzelle zu bestimmen, werden unter Standard-Testbedingungen (STB) gemessene IV-Kennlinien diskutiert und die statistische Schwankung abgeschätzt. Anschließend gezeigte Messungen der externen Quanteneffizienz (EQE) dienen der Analyse von Verlusten im Kurzschlussstrom.

## 4.1 Charakterisierung der Raumladungszone

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, lässt sich der Raumladungszone eine Kapazität zuordnen, welche von dessen Ausdehnung  $w_{RLZ}$  abhängt. Für den experimentellen Zugriff auf die Kapazität wird die Solarzelle im Dunkeln als Kondensator mit parallel geschaltetem Widerstand ( $R_p$ - $C_p$ -Glieder) genähert. Durch das Anlegen einer kleinen Wechselspannung wird ein phasenverschobener Wechselstrom induziert. Aus der gemessenen Impedanz  $Z$  (beinhaltet  $V$ ,  $I$  und die Phasenverschiebung  $\varphi$ ) lassen sich dann die theoretischen Werte für  $C_p$  und  $R_p$  berechnen

$$Z(\omega) = \frac{1}{1/R_p(\omega) + i\omega C_p(\omega)}. \quad (4.1)$$

Ab hier soll der Einfachheit halber  $C_p = C$  geschrieben werden. Bei zu hohem Serienwiderstand der Zelle  $R_s$ , oder zu hoher Induktivität  $L$  durch zusätzliche Elemente des Stromkreises (wie z.B. Kabel), verliert das Modell für hohe Frequenzen seine Gültigkeit. Messungen an CIGSSe-Zellen werden daher bei Frequenzen von  $f < 300$  kHz empfohlen [125]. Hier werden nun mit Kapazitäts-Spannungs- (CV) und DLTS-Messungen (engl. “Deep Level Transient Spectroscopy”), sowie der Admittanzspektroskopie (AS) drei Verfahren der Defektspektroskopie ausgewertet. Erstere erlaubt dabei vor allem die Bestimmung der Dotierdichte ( $\hat{=}$  el. Defekt), sowie der Raumladungszonenweite. Die beiden anderen Methoden dienen der Aufdeckung tieferer Defekte.

### 4.1.1 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Die CV-Messungen wurden bei Raumtemperatur und unter 4 Punkt-Geometrie mittels eines *HP 4194A* Impedanzanalyzers aufgenommen. Amplitude und Frequenz des Abtastsignals lagen bei  $v_{ac} = 30$  mV bzw.  $f = 35$  kHz. Letztere liegt somit tief genug, um Effekte von  $R_s$  und  $L$  auszuschließen, und hoch genug, um den Kapazitätsbeitrag von anderen Defekten zu minimieren. Im Folgenden wird deshalb mit  $N_A^{eff} \approx N_A^{CIGSSe}$  für  $V = 0$  V die Dotierkonzentration in der RLZ des CIGSSe-Absorbers approximiert.

Unter Annahme der totalen Ladungsträgerverarmung in der RLZ und eines abrupten  $n^+$ -p- bzw. Schottky-Überganges, ergibt sich durch Umstellen von (2.11) ein linearer Zusammenhang zwischen

$1/C^2$  und der angelegten Spannung  $V$

$$\left(\frac{A}{C}\right)^2 = \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0 \cdot N_A^{CIGSSE}} \cdot (V_{bi} - V). \quad (4.2)$$

Eine Variation der Bias-Spannung (hier  $-1 \text{ V} < V < 0,5 \text{ V}$ ) und die gleichzeitige Bestimmung der Kapazität durch das Abtastsignal erlauben somit die Ermittlung der Dotierkonzentration  $N_A^{CIGSSE}$ . Diese ergibt sich aus der inversen Steigung bei  $V = 0 \text{ V}$  im so genannten Mott-Schottky-Plot, welcher für die 16 Zellen des Baseline-Typs in Abb. 4.1 (a) dargestellt ist. Man erkennt, dass die Messungen leicht vom theoretischen, linearen Verlauf abweichen, was häufig auf eine Tiefenvariation von  $N_A^{eff}$  zurückgeführt wird. Um dieses Profil zu extrahieren lässt sich jeder angelegten Bias-Spannung über (2.11) eine Distanz zum (theoretisch) abrupten Übergang und über die Steigung am jeweiligen Punkt eine effektive Dotierkonzentration zuordnen. Abbildung 4.1 (b) zeigt den über alle 16 Zellen gemittelten Verlauf, wobei sich die Fehlerbalken aus der Standardabweichung ergeben. Die Tiefe wird hierbei als Abstand zur RLZ-Weite des unbelasteten pn-Übergangs ( $w_{0,RLZ}$ ) dargestellt, welche sich in der Verarmungs-Näherung aus  $w_{0,RLZ} = \epsilon_0\epsilon_r A/C_{(V=0V)}$  errechnen lässt. Das Ansteigen von  $N_A^{eff}$  in Richtung des Rückkontaktes wird dem Kapazitätsbeitrag tiefer Defekte zugeordnet. Während deren Kinetik der hier hochfrequenten Wechsellspannung nicht folgen kann, beeinflusst die angelegte Gleichspannung den Ladungszustand der Defekte, was die gemessene Kapazität beeinflusst. Bei Vorhandensein eines Defektes der Dichte  $N_t$  lässt sich näherungsweise schreiben [126]

$$N_A^{eff} \approx N_A^{CIGSSE} + N_t \cdot \left(1 - \frac{w_{0,RLZ}}{w_{RLZ}}\right). \quad (4.3)$$

Nimmt man die Differenz des Plateauwertes von  $N_A^{eff}$  und  $N_A^{CIGSSE}$  erhält man mit  $N_t \geq 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  eine Abschätzung der unteren Schranke für die Defektdichte. Das erneute Ansteigen von  $N_A^{eff}$  Richtung Heterokontakt könnte auf den Einfluss der beginnenden Ladungsträgerinjektion zurückzuführen sein.

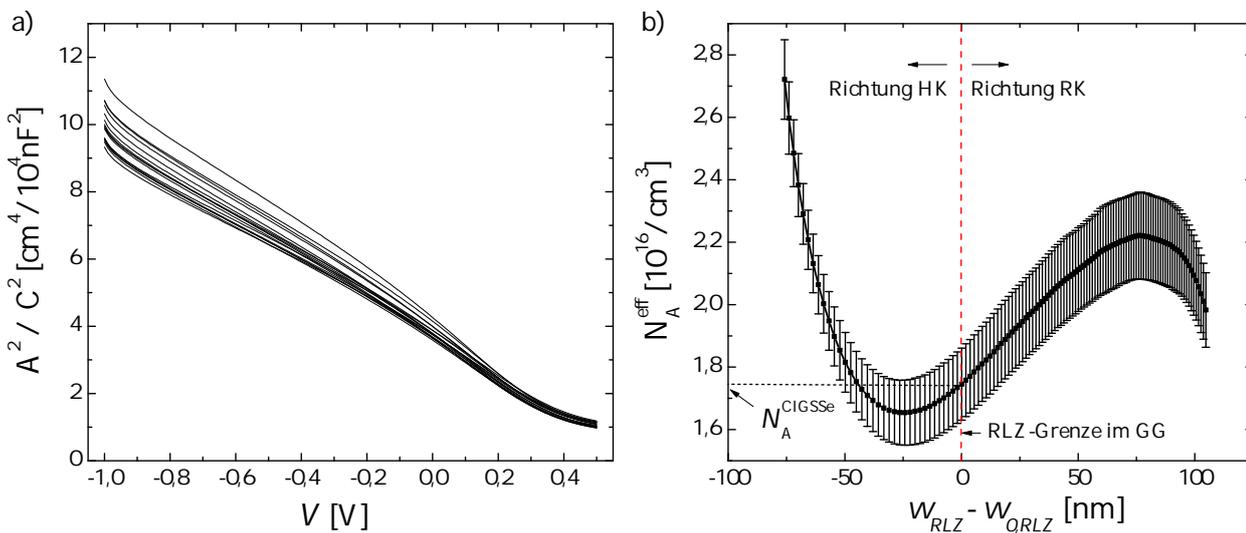


Abbildung 4.1: Mott-Schottky-Plots aller 16 Baseline-Zellen (a) aus denen das gemittelte  $N_A^{eff}$ -Tiefenprofil bestimmt wurde (b).

Bedingt durch die nur leicht höhere n-Dotierung des CdS ( $N_D^{CdS} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [127–129]) im Vergleich zur p-Dotierung des Absorbers, erstreckt sich die RLZ für das vorliegende System teilweise in den Puffer, was die Näherung eines abrupten  $n^+$ -p-Überganges nur sehr bedingt rechtfertigt. Die aus den CV-Messungen gewonnenen Mittelwerte für die Dotierkonzentration und die RLZ-Weite in Tabelle 4.1 gelten daher nur als Abschätzung.

$N_A^{CIGSSe}$ [ $10^{16} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	$w_{0,RLZ}$ [nm]
$1,75 \pm 0,15$	$204 \pm 5$

Tabelle 4.1: Mittelwerte der aus CV-Messungen bestimmten effektiven Nettodotierung und Raumladungszonenweite.

#### 4.1.2 Admittanzspektroskopie

Der limitierende, elektrische Verlustmechanismus in CIGSSe-Zellen ist die Rekombination über Defektzustände. Um die in Kap. 2.1.2 diskutierten SRH-Rekombinationsraten  $R_{n/p}$  zu bestimmen, müssen die verantwortlichen Defekte über die Aktivierungsenergie  $E_A$ , die Dichte  $N_t$  und die Einfangquerschnitte  $\sigma_{n/p}$  eindeutig definiert werden.

Die Admittanzspektroskopie nutzt den Kapazitätsbeitrag von Defektumladungen zu deren Charakterisierung. Eine Störstelle besitzt eine endliche Emissionsrate  $e_{n,h}$  von Ladungsträgern. Nach (2.32) sinkt diese mit zunehmendem  $E_A$  und sinkender Temperatur. Im Folgenden werden die Auswirkungen eines räumlich homogen verteilten Defektes auf die Kapazitätsmessung betrachtet. Wird wie oben eine kleine Abtast-Wechselspannung mit  $f < e_{n,h}$  (i) angelegt, kommt es im Bereich des Schnittpunktes der (Quasi-) Fermienergie und der Defektenergie  $E_t$  zur Emission gefangener Ladungsträger in das korrespondierende Energieband und damit zur Umladung des Defektes. Da die Ladungsantwort im Abstand  $w_t < w_{0,RLZ}$  induziert wird, verkleinert sich die effektive RLZ-Weite  $w_{RLZ}$ , was zum Ansteigen der gemessenen Kapazität  $C_{mes}$  führt (siehe Abb. 4.2 (a)). Für  $f > e_{n,h}$  (ii) kann der gefangene Ladungsträger der externen Anregung nicht mehr antworten, so dass die Kapazität sinkt, wie Abb. 4.2 (b) illustriert. Wird nun also die Frequenz des Abtastsignals über einen großen Bereich variiert, tritt bei  $f_c = e_{n,h}$  eine Defekt-induzierte Kapazitätsänderung auf, welche den direkten Zugang zur Emissionsrate liefert. Um nun die Aktivierungsenergie möglicher

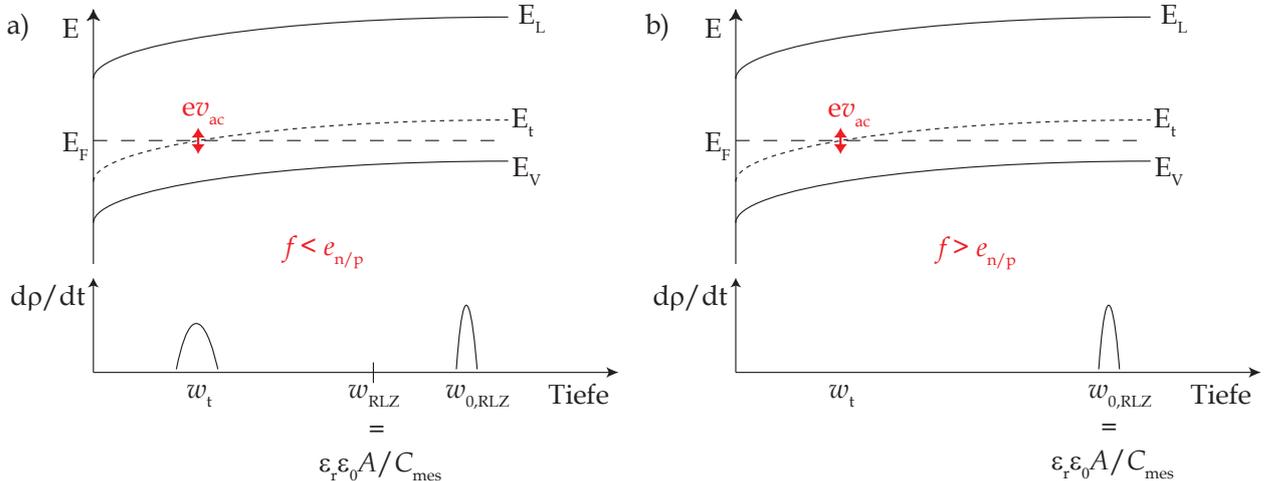


Abbildung 4.2: Skizze der ortsabhängigen Ladungsänderung in einem p-Halbleiter unter Anlegen einer kleinen Wechselspannung  $v_{ac}$  mit Frequenzen unterhalb (a) und überhalb (b) der Emissionsrate des vorhandenen Defektes.

Defekte zu extrahieren werden die kritischen Frequenzen  $f_c$  für verschiedene Temperaturen ermittelt. Abbildung 4.3 (a) zeigt hierzu die, an der Baseline CIGSSe-Zelle gemessenen,  $C(f)$ -Spektren für  $T = 50-100$  K in Schritten von 10 K. Es lässt sich deutlich ein Einbruch der Kapazität erkennen, welcher sich für höhere Temperaturen zu höheren Frequenzen verschiebt. Für hohe  $f$  nähert sich

$C$  der geometrischen Kapazität, welche sich aus der zuvor bestimmten Absorberdicke  $W_{abs}$  (über  $C_{geo} = \epsilon_0 \epsilon_r A / W_{abs}$ ) zu  $C_{geo} = 4,72 \text{ nF/cm}^2$  berechnen lässt. Die kritische Frequenz wird nun als Punkt maximaler Kapazitätsänderung definiert, was einem Maximum der 1. Ableitung entspricht. Diese ist abhängig von der Frequenz und der Temperatur in Abb. 4.3 (b) dargestellt. Im für das angenommene RC-Glied gültigen Bereich  $f < 100 \text{ kHz}$  zeigt sich ein stark ausgeprägtes Maximum (Defekt) bei  $T < 150 \text{ K}$ . Die neben dem signifikanten Signal auszumachende Schulter lässt eine weitere Störstelle vermuten, welche aber nicht auszuwerten ist.

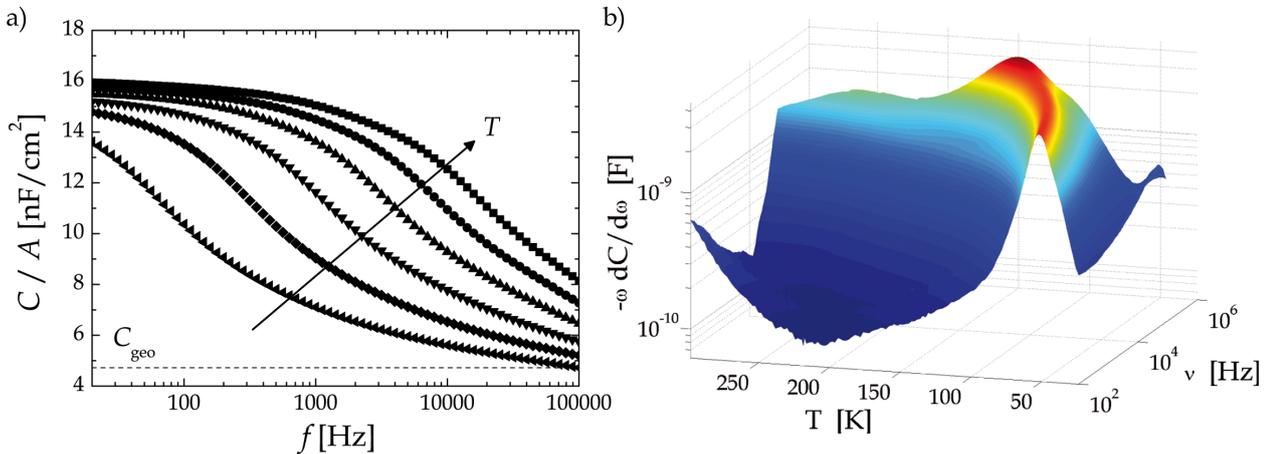


Abbildung 4.3:  $C(f)$ -Spektren von 50-100 K in 10 K Schritten (a) und Kapazitätsableitung in Abhängigkeit der Frequenz und Temperatur (b).

Nach der Arrhenius-Beziehung in (2.32) ergibt die Steigung einer Auftragung von  $\ln(e_{n,h}/T^2)$  gegen  $1/T$  die gesuchte Aktivierungsenergie (siehe Abb. 4.4). Für das hier gefundene Signal erhält man einen Wert von  $E_A = 32 \text{ meV}$ . Wie oben beschrieben, muss die Fermienergie die Defektenergie irgendwo schneiden um die Störstelle nachzuweisen. Nun wurde im vorangegangenen Kapitel eine starke Typinversion am Heteroübergang ausgeschlossen, so dass die geringe Energie auf einen Akzeptor nahe des Valenzbandes schließen lässt. Der Vergleich mit den möglichen Defektenergien in Abb. 2.13 lässt vermuten, dass die für die Dotierung verantwortliche Kupfervakanz  $V_{Cu}$  dem Signal zuzuordnen ist. Die beschriebenen, häufig in AS-Messungen beobachteten N1- und N2-Signale wurden für die vorliegenden Proben nicht gefunden.

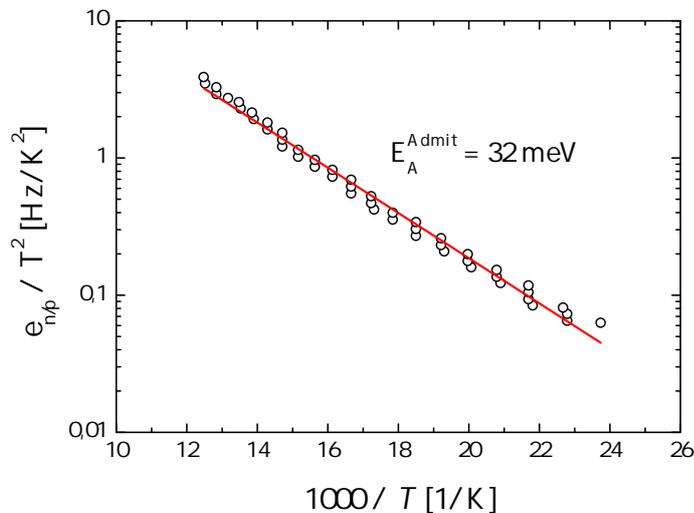


Abbildung 4.4: Arrhenius-Graph zur Bestimmung der Aktivierungsenergie aus Admittanzspektren.

### 4.1.3 Transiente Störstellenspektroskopie

Diese Methode ermittelt die Emissionraten von Störstellen direkt aus Kapazitätstransienten, die sich durch die Umladung von zuvor befüllten Defektzuständen ergeben. Das Messprinzip ist in Abb. 4.5 schematisch für eine Majoritätenstörstelle im p-Halbleiter veranschaulicht. Zunächst wird

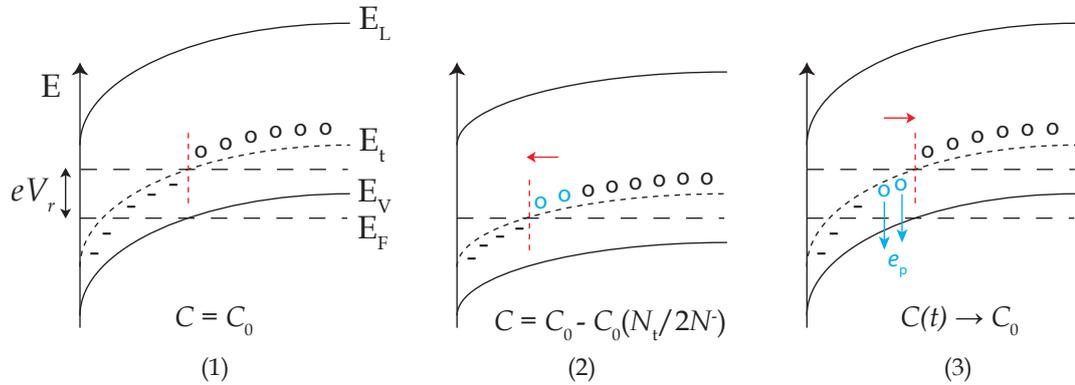


Abbildung 4.5: Schematische Chronologie (1-3) des Defektverhaltens bei einer DLTS-Messung.

die Probe unter einer Rückwärtsspannung  $V_r$  ‐vorgespannt‐. Dadurch werden zusätzliche Defekte der Dichte  $N_t$  tiefer im Absorber geladen, welche zur Kapazität der Raumladungszone beitragen. In diesem Zustand lässt sich die so genannte Quasi-Gleichgewichtskapazität  $C_o$  messen (1). Nun erfolgt ein positiver Spannungspuls  $V_p$  (oder auch Füllpuls). Abhängig davon, ob Minoritäten injiziert werden sollen oder nicht, wird  $V_p > V_r$  bzw.  $V_p \leq V_r$  gewählt. Durch den Füllpuls verschiebt sich der Schnittpunkt des Quasi-Ferminiveaus mit  $E_t$  in Richtung pn-Übergang, so dass zusätzliche Ladungsträger eingefangen werden (hier Löcher). Für den gezeigten Fall einer Majoritätenstörstelle verkleinert sich die Kapazität direkt nach Beenden des Füllpulses um  $C_o \cdot (N_t/2N^-)$  (2). Hierbei ist  $N^-$  die Gesamtdichte der ionisierten Raumladung. Für eine Minoritätenstörstelle vergrößert sich die Kapazität entsprechend. Daraufhin kehrt das System in den Quasi-Gleichgewichtszustand bei  $V = V_r$  zurück. Aufgrund der endlichen Emissionsrate verweilen die gefangenen Ladungsträger eine charakteristische Zeitspanne  $\tau_{n/p} = 1/e_{n/p}$  im Defektzustand, was zu einer zeitlich exponentiellen Annäherung an die initial gemessene Kapazität  $C_o$  führt (3) [26]

$$C(t) = C_o \left[ 1 - \frac{N_t}{2N^-} \exp(-e_p t) \right]. \quad (4.4)$$

Das DLTS-Signal bei einer bestimmten Temperatur ist als Kapazitätsdifferenz zwischen den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ) nach dem Füllpuls, normiert auf die maximale Kapazitätsänderung  $\Delta C_{max}$ , definiert. Dieser Wert wird maximal wenn  $\tau_{n/p}$  gerade dem Ratenfenster  $t_{test}$  entspricht:

$$t_{test} = \frac{t_1 - t_2}{\ln(t_1/t_2)} = \tau_{n/p} = \frac{1}{e_{n/p}}. \quad (4.5)$$

So lässt sich für unterschiedliche Ratenfenster jedem Maximum im DLTS-Signal eine Temperatur und eine Emissionsrate zuordnen. Wertet man die erhaltenen Kapazitätsspektren bezüglich  $e_{n/p}$  für verschiedene Temperaturen aus, lassen sich (wie bei der Admittanzspektroskopie) aus der Arrhenius-Beziehung in (2.32) die Aktivierungsenergien möglicher Defekte bestimmen.

Abbildungen 4.6 (a & b) zeigen repräsentative Ergebnisse mehrerer DLTS-Messungen an den vorliegenden CIGSSe-Zellen. Die Rückwärtsspannung betrug dabei  $V_r = -1$  V, die Pulshöhe  $V_p = +1$  V und die Pulsdauer  $t_p = 10$  ms. Für alle Proben ließen sich zwei signifikante Signale ausmachen. Ein Maximum  $D_1$  ( $\hat{=}$  Minoritätsstörstelle bzw. Donator) bei sehr kleinen Temperaturen  $T < 50$  K und

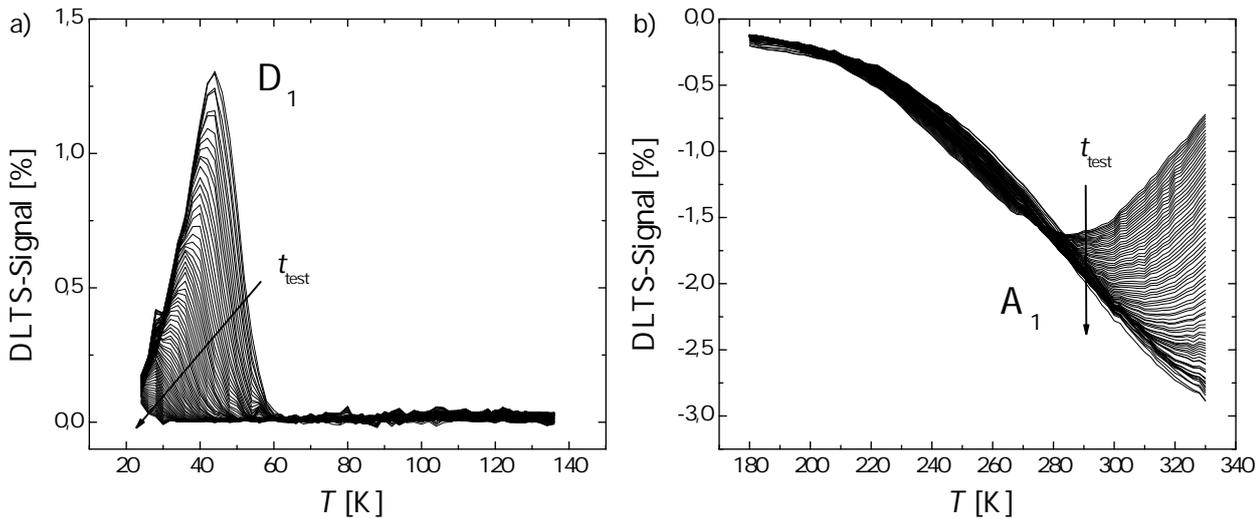


Abbildung 4.6: Aus DLTS-Messungen erhaltene Defektsignaturen bei tiefen (a) und hohen Temperaturen (b).

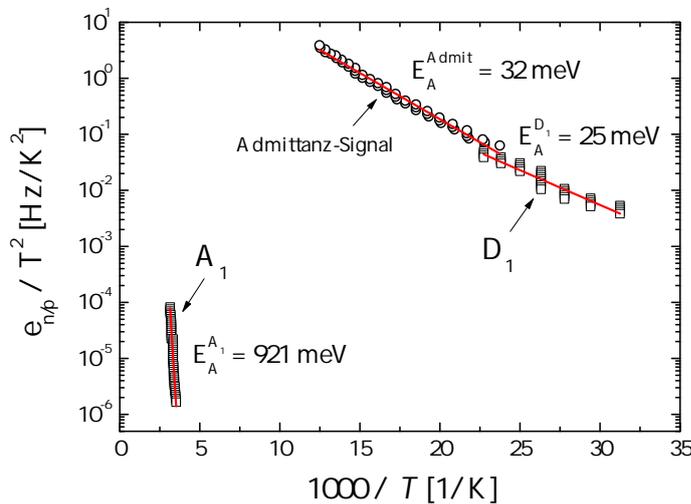


Abbildung 4.7: Arrhenius-Graph zur Bestimmung der Aktivierungsenergien aus DLTS.

ein breites Minimum  $A_1$  ( $\hat{=}$  Majoritätsstörstelle bzw. Akzeptor) um Raumtemperatur. In Abb. 4.7 sind die hieraus gewonnenen  $e_{n/p}(T)$ -Wertepaare zusammen mit dem AS-Signal im Arrhenius-Graph dargestellt. Das Tieftemperatursignal  $D_1$  liegt mit  $E_A = 25$  meV sehr nah an der Aktivierungsenergie des zuvor bestimmten AS-Signals, was vermuten lässt, dass es sich hier um dieselbe Signatur handelt. Jedoch wurde das Admittanz-Signal als flacher Akzeptor-Zustand identifiziert, wobei das positive DLTS-Signal auf einen Donator hindeutet. Nun wurden wiederum keine Minoritäten bei der DLTS-Messung injiziert ( $V_p = V_r$ ), wodurch theoretisch gar kein Donatorniveau detektiert werden dürfte. Diese Ergebnisse machen einen Defekt als Ursache für diese Signatur eher zweifelhaft. Mögliche Erklärungen wären z.B. das ‐Ausfrieren‐ der Ladungsträger (Signatur bei hohen  $f$  und kleinen  $T$ ) [26] oder eine spontane Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit unterhalb einer gewissen Temperatur durch den Übergang zum Transport über lokalisierte Zustände (‐variable range hopping‐) [69, 130]. Ohnehin würde ein derart flacher Defekt nur Einfluss auf die Beweglichkeit des Absorbers nehmen und nicht als Rekombinationszentrum wirken.

Die Aktivierungsenergie des gefundenen Akzeptors  $A_1$  wurde zu  $E_A = 921$  meV bestimmt. Dies deutet auf ein Signal der akzeptorartigen Selen-Vakanz  $V_{Se}$  hin (siehe Abb. 2.13). Die zuvor ge-

fundene Bandlückenaufweitung zum Heterokontakt könnte dabei den leicht höher gemessenen Wert erklären ( $E_A^{th} = 850 \text{ meV}$  in reinem CIGSe). Der Defekt liegt somit zwar etwas tiefer in der Bandlücke, jedoch höchstwahrscheinlich immer noch unter der Demarkationsenergie  $E_d$  des CIGSSe-Absorbers ( $E_C - E_t \approx 150 \text{ meV}$ ), so dass keine Rekombination zu erwarten ist. Auch an anderer Stelle wurde dieser (oder ein ähnlicher) Defekt in CIGSe gefunden ( $E_A = E_V + 940 \text{ meV}$ ), jedoch zeigte sich keine Korrelation mit den Kenngrößen der Solarzelle [131].

Ein Grund warum keine "schädlichen", tiefen Störstellen in den DLTS-Messungen gefunden wurden, könnte deren sehr lokale Verteilung nah am Heterokontakt sein. Dies würde ein mögliches DLTS-Signal stark reduzieren. Insgesamt konnten anhand der Kapazitätspektroskopie keine Defekte identifiziert werden, welche als sinnvolle Eingangsparameter für die Simulation dienen könnten. Allerdings kann der Ort der limitierenden Rekombination über eine Auswertung des Idealitätsfaktors und des Sättigungsstromes bestimmt werden, worauf im Folgenden eingegangen wird.

## 4.2 Strom-Spannungs-Charakteristik @ STB

Um Effizienzbestimmungen durch Strom-Spannungs-Kennlinien (IV-KLen) vergleichen zu können, werden die Messungen unter definierten Standard-Testbedingungen durchgeführt. Das entspricht einer Einstrahlung des AM 1.5-Lichtspektrums bei einer Leistung von  $P_l = 100 \text{ mW/cm}^2$  ( $\cong 1$  Sonne) und einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$ . Die so gemessenen IV-KLen der 16 Baseline-Zellen sind in Abb. 4.8 (a & b) gezeigt. Hier ist der Strom bereits auf die aktive Zelloberfläche von  $A = (1,25 \pm 0,02) \text{ cm}^2$  normiert und als relevante Stromdichte dargestellt. Der relativ große Fehler der Zelloberfläche ergibt sich aus den nur schlecht abzuschätzenden Abschattungsverlusten während der Kontaktierung, woraus die verhältnismäßig hohe Ungenauigkeit der Kurzschlussstromdichte folgt. Tabelle 4.2 fasst die wichtigsten Parameter zusammen. Die Widerstände  $R_s$  &  $R_p$  wurden dabei nach der von Hegedus *et al.* publizierten Methode extrahiert [132]. Während die Kurzschlussstromdichte nur geringfügig mit

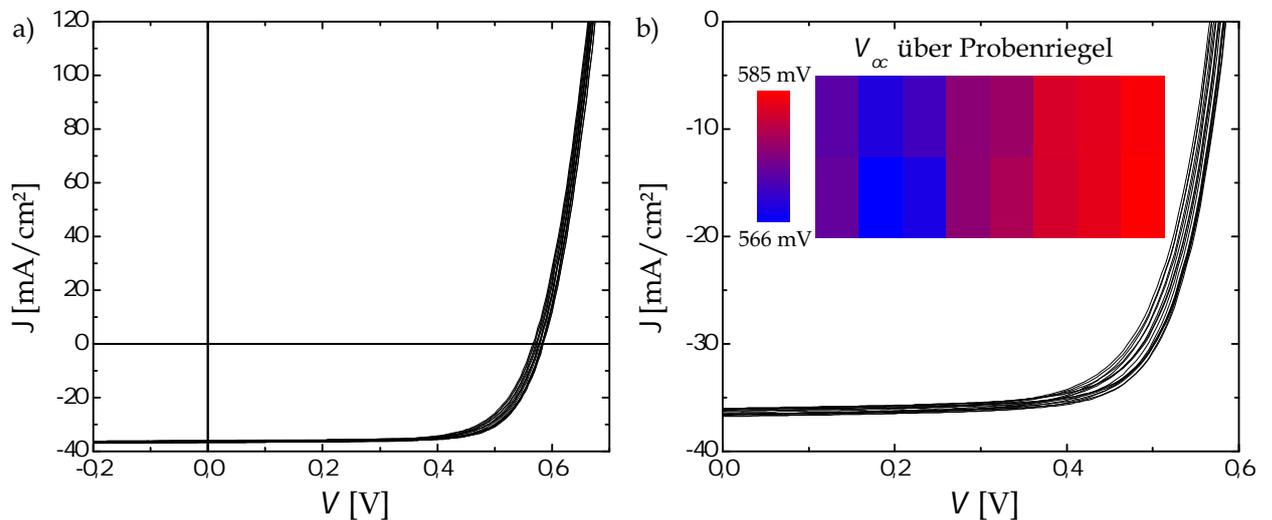


Abbildung 4.8: Gesamte IV-Kennlinien der 16 Baseline-Zellen (a) und Ausschnitt des 4. Quadranten (b). Die eingefügte Grafik in (b) zeigt die  $V_{oc}$ -Inhomogenität über den Zell-Riegel.

der Position auf dem Teststreifen (siehe Schema in Abb. 4.8 (b)) variiert, lassen sich bei nominell gleichem Absorber bereits signifikante Unterschiede in der Leerlaufspannung feststellen. Da hier nicht mit einem Flasher gemessen wurde, sondern unter dauerhafter Beleuchtung mit einem Solarsimulator, ergeben sich durch die Probenerwärmung Probleme bei der Temperaturbestimmung der vermessenen Solarzellen ( $\Delta V_{oc}/\Delta T \approx -2 \text{ mV/K}$ , siehe Kap. 4.3). Der Fehler wird hier zu etwa

$\overline{J_{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{V_{oc}}$ [mV]	$\overline{FF}$ [%]	$\overline{\eta}$ [%]	$\overline{R_s}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$\overline{R_p}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]
$36,4 \pm 0,8$	$577 \pm 6$	$72,2 \pm 1,3$	$15,1 \pm 0,7$	$0,30 \pm 0,03$	$1153 \pm 208$

Tabelle 4.2: Aus den IV-KL in Abb. 4.8 gewonnene, mittlere Zellparameter.

$\Delta T = \pm 2\text{ K}$  abgeschätzt, was die große Diskrepanz jedoch nicht erklärt. Wie die  $V_{oc}$ -Verteilung in 4.8 (b) zeigt, ist vielmehr die laterale Inhomogenität für die Schwankung verantwortlich.

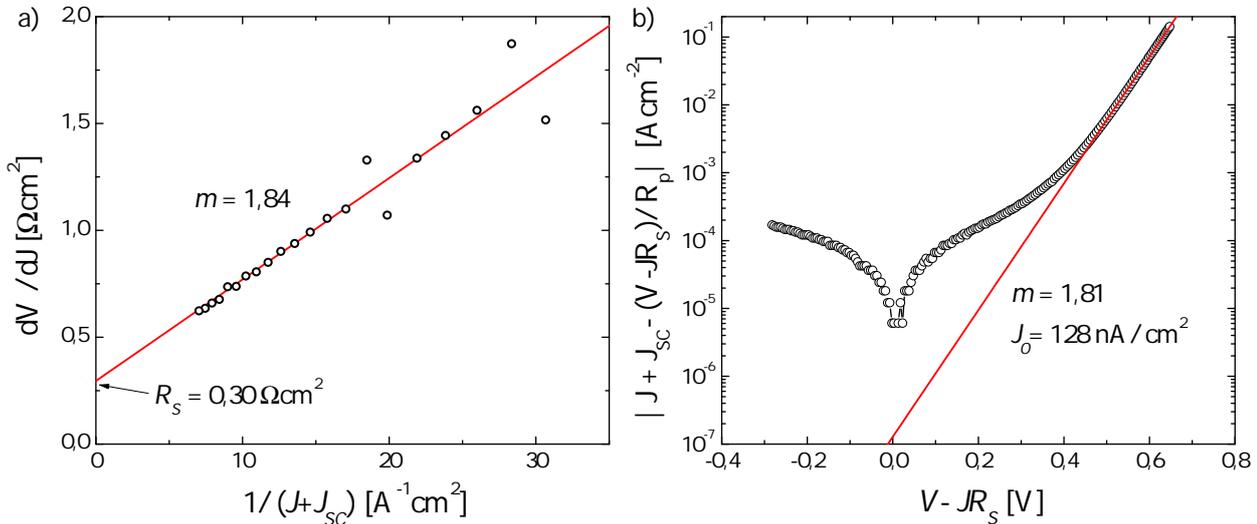
Nach (2.47) legen der Idealitätsfaktor  $m$  und die Sättigungsstromdichte  $J_0$  die Leerlaufspannung fest. Um diese wichtigen Parameter zu bestimmen, werden die Kennlinien über die Widerstandskorrigierte Schockley-Beziehung in (2.48) beschrieben. Den Serienwiderstand und eine erste Abschätzung der Idealitätsfaktors erhält man nach Umstellen und Ableitung von (2.48) für sehr hohe  $R_p$  und  $V$

$$\frac{dV}{dJ} = R_S + \frac{mkT}{q}(J + J_{sc})^{-1}. \quad (4.6)$$

Aus einer Auftragung  $dV/dJ$  gegen  $(J+J_{sc})^{-1}$  lässt sich somit  $R_S$  aus dem extrapolierten Achsenabschnitt und  $m$  aus der Steigung ermitteln. Abbildung 4.9 (a) zeigt dies exemplarisch für eine der 16 Messungen. Die um die Widerstände und den Kurzschlussstrom korrigierte Kennlinie ist halblogarithmisch in Abb. 4.9 (b) dargestellt. Umstellen von (2.48) ergibt

$$\ln(J_0) + \frac{q}{mkT}(V - R_S) = \ln(J + J_{sc} - (V - JR_S)/R_p). \quad (4.7)$$

Aus der Steigung folgt somit  $m$  und aus dem extrapolierten Achsenabschnitt  $J_0$ . Die aus allen Messungen bestimmten Mittelwerte sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Der relativ hohe Fehler ist wiederum der Schwankung über den Probenriegel geschuldet (Zelle mit hohem  $V_{oc}$  zeigt kleinen  $J_0$ - und  $m$ -Wert).


 Abbildung 4.9: Auftragung zur Bestimmung des Serienwiderstands (a), sowie Widerstands- und Photostrom-korrigierte IV-Kennlinie zur Bestimmung von  $m$  und  $J_0$  (b).

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, deutet ein Idealitätsfaktor  $m > 1$  auf eine primär limitierende Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone hin. Der hier gefundene Wert von  $m = 1,71$  liegt etwas unter dem erwarteten Idealitätsfaktor für RLZ-Rekombination über Defekte exakt in der Bandmitte ( $m = 2$ ). Im Gegensatz zu den höchsteffizienten CIGSSe-Rekordzellen ( $m < 1,5$

$m$	$J_0$ [nAcm <sup>-2</sup> ]
$1,71 \pm 0,10$	$76 \pm 69$

Tabelle 4.3: Mittlerer Idealitätsfaktor  $m$  und mittlere Sperrsättigungsstromdichte  $J_0$  (16 Zellen gemessen).

[71, 133]) lässt dies einen oder mehrere Defekte nahe  $E_A \approx E_g/2$  vermuten. Allerdings kann allein über den Idealitätsfaktor nicht zwischen einer primären Rekombination am, “a priori” defektreichen Heteroübergang, und einer limitierenden Rekombination im Volumen der RLZ unterschieden werden [134]. Eine genauere Analyse des Sättigungsstromes soll dies im nächsten Abschnitt leisten.

### 4.3 Temperatur- und beleuchtungsstärkeabhängige Strom-Spannungs-Messungen

Die nach (2.47) die Leerlaufspannung bestimmende Sperrsättigungsstromdichte  $J_0$  ist thermisch aktiviert und lässt sich über folgende Arrhenius-Beziehung ausdrücken

$$J_0 = J_{00} \exp\left(\frac{-E_A^{J_0}}{mkT}\right). \quad (4.8)$$

Der Vorfaktor  $J_{00}$  ist hierbei nur schwach temperaturabhängig [31]. Eine Analyse der Aktivierungsenergie  $E_A^{J_0}$  erlaubt, bei bekanntem Idealitätsfaktor, den Ort des höchsten Rekombinationsstromes (wird durch  $J_0$  abgebildet) zu identifizieren. Dazu soll Abb. 4.10 zunächst die möglichen Rekombinationspfade illustrieren. In der hier vorliegenden Zellgeometrie lassen sich drei mögliche Rekombinationspfade illustrieren.

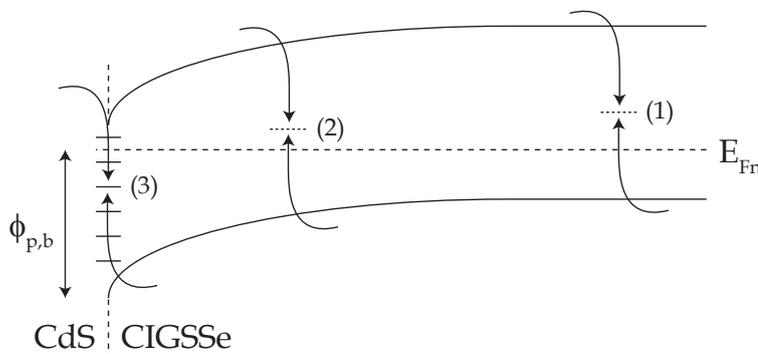


Abbildung 4.10: Schema der möglichen Rekombinationspfade in CIGSSe Solarzellen.

Rekombinationsorte unterscheiden. Die Rekombination im Quasi-neutralen Gebiet (1) würde eine Aktivierungsenergie gleich der Bandlückenenergie ( $E_A^{J_0} = E_g$ ) ergeben, kann aber direkt ausgeschlossen werden, da ein Idealitätsfaktor von  $m \neq 1$  gefunden wurde [31]. Es bleiben die Rekombination in der RLZ (2) und an der Grenzfläche zum CdS-Puffer (3) als mögliche Pfade des Diodenstroms zu diskutieren. Damit es zu einer Rekombination am Heterokontakt kommen kann, müssen Löcher vom Absorber zur Grenzfläche gelangen. Die zu überwindende Energiebarriere  $\phi_{p,b} < E_g$  entspricht in diesem Fall der Aktivierungsenergie des Sättigungsstromes. Nach Rau *et al.* kann somit für eine bestimmte Aktivierungsenergie von  $E_A^{J_0} < E_g$  direkt auf eine Grenzflächenrekombination geschlossen werden [135]. Eine weitere Betrachtung von Scheer *et al.* führt zu dem Schluss, dass  $E_A^{J_0} = \phi_{p,b}$  nur bei einer hohen Dichte an Grenzflächendefekten, welche die energetische Lage des Fermineaus

festsetzen (engl. “fermi level pinning”: FLP) zu erwarten ist [31]. Ohne FLP folgt hiernach wieder eine Aktivierungsenergie, die auch für Grenzflächenrekombination der Bandlückenenergie des Absorbers am HK entspricht. Allerdings ergäbe sich in diesem Fall für den hier vorliegenden, positiven LB-Offset zwischen CIGS<sub>Se</sub> und CdS ( $\chi_{CdS} < \chi_{CIGS_{Se}}$ ) ein Idealitätsfaktor von 1, was bereits ausgeschlossen wurde [134]. Somit lässt sich durch Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A^{J_0}$  über

$$E_A^{J_0} = \begin{cases} \phi_{p,b} < E_g^{CIGS_{Se}} & \Rightarrow \text{Grenzflächenrekombination,} \\ E_g^{CIGS_{Se}} & \Rightarrow \text{RLZ-Rekombination} \end{cases}$$

eindeutig der Ort der limitierenden Rekombination lokalisieren.

Setzt man den Ausdruck für  $J_0$  aus (4.8) in (2.47) ein, ergibt sich folgende Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung (mit  $J_{00} \gg J_{sc}$ )

$$V_{oc}(T) = \frac{E_A^{J_0}}{q} - \frac{mkT}{q} \ln \left( \frac{J_{00}}{J_{sc}} \right). \quad (4.9)$$

Da hier der leistungslose Fall bei  $V = V_{oc}$  betrachtet wird, können die Widerstände vernachlässigt werden. Für  $m \neq m(T)$  sollte die Leerlaufspannung nach dem Maximalwert bei  $T = 0$  K ( $V_{oc} = E_A^{J_0}/q$ ) linear mit der Temperatur sinken. Die Aktivierungsenergie lässt sich also durch Extrapolation der Leerlaufspannung zu  $T = 0$  K bestimmen. Der benötigte  $V_{oc}(T)$ -Verlauf soll an

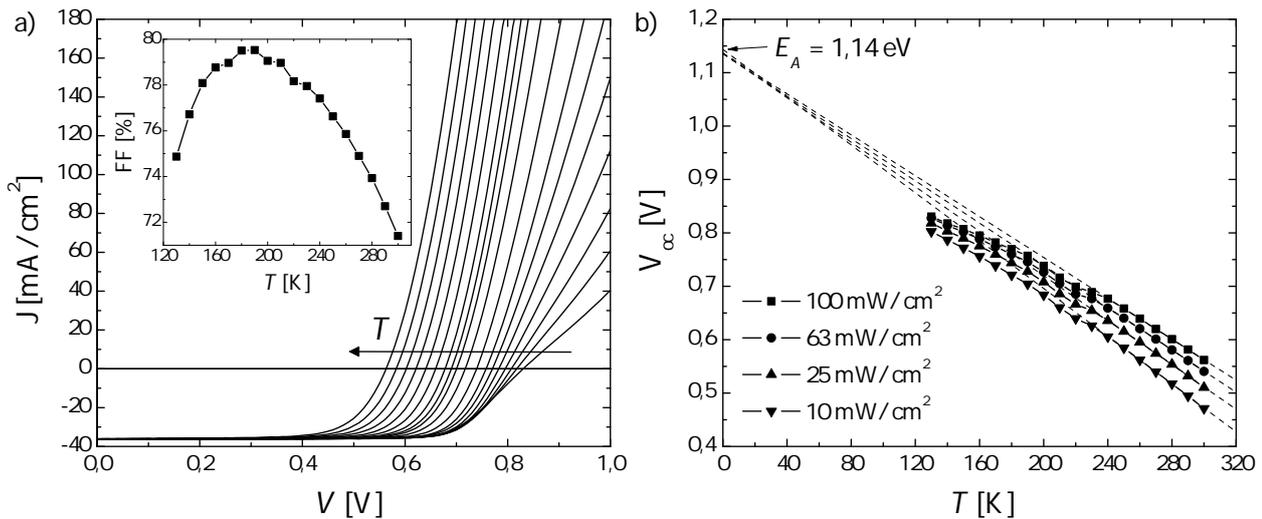


Abbildung 4.11: IV( $T$ )-Kennlinien von 130-300 K bei 1 Sonne mit eingezeichnetem  $FF$ -Verlauf (a) und  $V_{oc}(T)$ -Verlauf für unterschiedliche Beleuchtungsstärken (b).

dieser Stelle aus temperatur- und beleuchtungsstärkeabhängigen IV-Kennlinien gefunden werden. Abbildung 4.11 (a) zeigt hierzu die IV-Hellkennlinien für Temperaturen von 130 K bis 300 K bei  $P_l \approx 100 \text{ mW/cm}^2$ . Mit sinkendem  $T$  ergibt sich die erwartete Verschiebung der Kennlinien zu höheren Spannungen. Jedoch bleibt die Form der Graphen nur bis ca. 240 K erhalten, was auf einen konstanten Idealitätsfaktor bis hierher hinweist. Für tiefere Temperaturen treten als Folge des Leitungsband-Offsets im CdS-Puffer (siehe Kap. 3.3) Anomalien in den Kennlinien auf. Dies zeigt sich für positive Ströme (Injektionsrichtung) im “Abknicken” der Kurven. Im für die Zellparameter relevanten 4. Quadranten resultiert aus der LB-Barriere eine Verringerung des Füllfaktoranstiegs, wie der eingefügte Graph zeigt. Aufgrund der  $V_{oc}$ -Zunahme steigt der  $FF$  zu niedrigen Temperaturen zunächst an. Mit weiter sinkender Temperatur verringert sich jedoch der Photostrom über die Barriere, wodurch der Punkt maximaler Leistung im Vergleich zur Leerlaufspannung weniger

verschoben wird, was schließlich zum  $FF$ -Verlust führt. Eine Beschreibung der Kennlinien über das verwendete 1-Dioden-Modell ist somit für  $T < 240$  K nicht mehr möglich. Die Auswertung beschränkt sich daher ausschließlich auf den Bereich  $T \geq 240$  K.

In Abb. 4.11 (b) sind die Verläufe der Leerlaufspannung für vier verschiedene Beleuchtungsstärken dargestellt. Die Extrapolation der Kurven zu  $T = 0$  K ergibt eine mittlere Aktivierungsenergie von  $E_A^{J_0} = (1,14 \pm 0,01)$  eV. Hierbei steigt der Temperaturkoeffizient von  $\Delta V_{oc}/\Delta T = -1,9$  mV/K für ca. eine Sonne bis zu  $\Delta V_{oc}/\Delta T = -2,2$  mV/K für  $P_l \approx 10$  mW/cm<sup>2</sup>. Dieselben Messungen wurden für insgesamt fünf verschiedene Zellen durchgeführt. Als Mittelwert ergibt sich genau der oben gefundene Wert von  $\bar{E}_A^{J_0} = (1,14 \pm 0,01)$  eV. Der geringe Fehler spricht für die Genauigkeit der Messmethode. Nun liegt der gefundene Wert oberhalb der in Kapitel 3.2.2 bestimmten, minimalen Bandlücke des CIGSSe-Absorbers. Zusammen mit dem gefundenen Idealitätsfaktor von  $m = 1,71$  identifiziert dies die Rekombination über tiefe Defekte im RLZ-Volumen als primären Pfad des Diodenstromes. Über das zuvor ermittelte Bandlückenprofil kann der Ort des höchsten Rekombinationsstromes sogar noch genauer eingegrenzt werden. Hierzu zeigt Abb. 4.12 nochmal den aus STEM-EDX Messungen gemittelten Verlauf mit eingezeichneter Aktivierungsenergie und Raumladungszonenweite. Die maximale Rekombination kann schließlich in einer Absorbertiefe von ca. 50 nm lokalisiert werden.

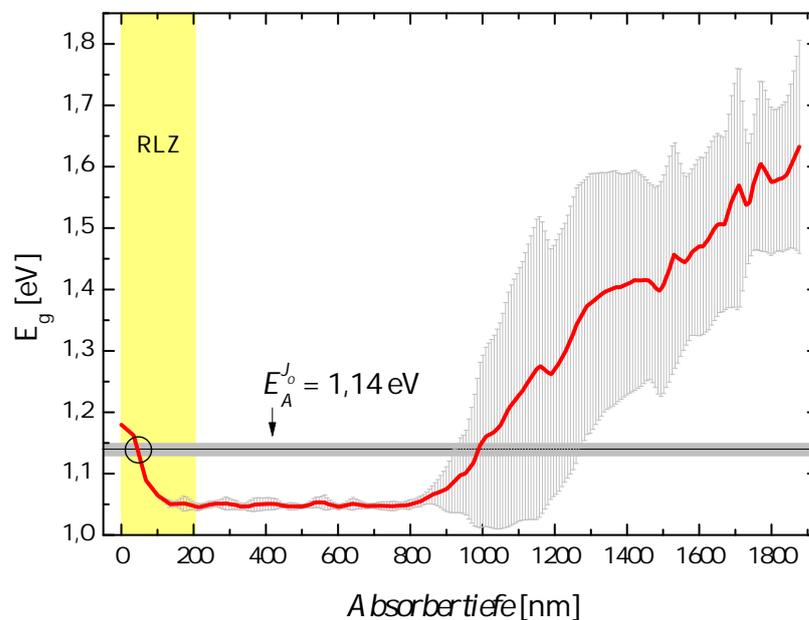


Abbildung 4.12: Gemitteltes EDX-Bandlückenprofil des Absorbers mit eingezeichneter Aktivierungsenergie für  $J_0$  und RLZ.

## 4.4 Spektrale Quantenausbeute

Die bisherigen Messungen in diesem Abschnitt behandelten die Defektphysik des CIGSSe-Absorbers, welche vor allem die Leerlaufspannung der Zelle beeinflusst. Eine mächtige Methode, Verluste im Kurzschlussstrom zu untersuchen, ist die Bestimmung der externen Quantenausbeute. Hier wird die Solarzelle mit monochromatischem Licht des gesamten, relevanten Spektralbereiches beleuchtet und simultan der Kurzschlussstrom gemessen. Dieser ergibt sich für jede Wellenlänge aus der Anzahl der generierten und dann getrennten Ladungsträger pro Zeit. Durch die zuvor, mittels Si- und Ge-Referenzdetektoren bestimmte Photonenflussdichte, lässt sich die Anzahl der eingestrahelten Photonen ins Verhältnis zur Anzahl der getrennten Ladungsträger setzen, was die externe Quan-

teneffizienz ergibt

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{\lambda e} \cdot \frac{J_{sc}(\lambda)}{P_l(\lambda)}. \quad (4.10)$$

Hierin ist  $P_l(\lambda)$  die Energieflussdichte für das jeweilige Wellenlängenintervall. Die EQE ist somit die Wahrscheinlichkeit für die effektive Nutzung von einfallenden Photonen. Aus ihr lässt sich der resultierende Kurzschlussstrom bei Einstrahlung des AM 1.5G-Spektrums errechnen, so dass der Vergleich zu den aus IV-Kennlinien bestimmten  $J_{sc}$ -Werten möglich ist

$$J_{sc} = e \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE \cdot \frac{\lambda}{hc} \cdot P_{l,AM1.5} \cdot d\lambda. \quad (4.11)$$

Abbildung 4.13 (a) zeigt exemplarisch die EQE-Messungen einer Zelle des Baselinetyps. Die Ergebnisse mehrerer anderer Zellen zeigten ausnahmslos ähnliche EQE-Verläufe, mit geringen Variationen vor allem im kurzwelligen Bereich. Die gestrichelte, rote Linie stellt die nach Gl. 4.11 berechnete und mit steigender Wellenlänge aufsummierte Kurzschlussstromdichte dar. Die Steigung dieser Kurve ist ein Maß für den spektralen Beitrag zu  $J_{sc}$ . Durch die konstant hohe EQE im Bereich von  $530 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$ , zeigt sich hier der größte Anstieg. Die beiden Unstetigkeiten der Kurve sind durch die Einbrüche im AM 1.5-Spektrum, aufgrund atmosphärischer Absorptionsbanden zu erklären. Schließlich ergibt sich nach Integration über alle Wellenlängen eine Kurzschlussstromdichte von  $J_{sc} = 36,6 \text{ mA/cm}^2$ . Der Mittelwert aller Messungen liegt unwesentlich tiefer bei  $\overline{J_{sc}} = (36,5 \pm 0,1) \text{ mA/cm}^2$ , was innerhalb der Fehlergrenzen dem aus IV-Messungen bestimmten Wert entspricht. Nun lässt sich die maximal mögliche Kurzschlussstromdichte für die hier vorliegende (minimale) Bandlücke zu  $J_{sc}^{max} = 46,1 \text{ mA/cm}^2$  berechnen. Es müssen also verschiedene Verlustmechanismen vorliegen, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

Wie Abb. 4.13 (b) zeigt, wird die Quanteneffizienz durch die Reflexion an den Fensterschichten (blaue Kurve) über das gesamte Spektrum um ca. 10 %-Punkte reduziert (Region 1). Die grüne Kurve ergibt sich aus der Multiplikation des nicht reflektierten Anteils der einfallenden Strahlung ( $1-R$ ) mit der in Kap. 3.4.2 bestimmten Transmission des ZnO ( $T_{ZnO}$ ). Dies entspricht dem Anteil der den CdS-Puffer erreichenden Photonen. Im kurzwelligen Bereich (Interband-Absorption), sowie für Wellenlängen  $> 700 \text{ nm}$  (Intraband-Absorption, FLA) treten Verluste aufgrund parasitärer Absorption im ZnO auf (Region 2). Wie erwähnt ist auch die Absorption im CdS-Puffer überwiegend parasitär, was zu einer EQE-Abnahme im Bereich von  $360 \text{ nm} < \lambda < 530 \text{ nm}$  führt (Region 3). Die Diskrepanz der grünen Kurve zur gemessenen EQE für lange Wellenlängen ist durch Rekombinationsverluste (nach Gärtner-Modell für  $L_n < W_{abs}$  [136]) und/oder eine zu geringe Absorberdicke zu erklären (Region 4). Oberhalb der minimalen CIGSSe-Bandlückenenergie (zuzüglich der Urbach-Energie durch Bandausläufer) werden keine Photonen mehr absorbiert und die EQE ist gleich Null (Region 5).

Die grüne Kurve gibt die maximal mögliche Quanteneffizienz nach Abzug der TCO-Verluste an, und sollte somit im gesamten Spektrum oberhalb der gemessenen EQE liegen. Die maximale EQE im Bereich von  $\lambda = 600 \text{ nm}$  ist jedoch ausschließlich durch die Reflexionsverluste limitiert (EQE-Werte erreichen blaue Linie), was auf eine vernachlässigbar kleine ZnO-Absorption in dieser Region hinweist. Aufgrund der beschriebenen Nichtberücksichtigung von Mehrfachreflexionen wurden in Kap. 3.4.2 nun aber gerade im Bereich hoher Transmission zu hohe Absorptionskoeffizienten für das TCO bestimmt, so dass die EQE-Werte die eigentlich limitierende grüne Kurve hier übertreffen. Um diese Überschätzung der ZnO-Absorption zu korrigieren, wurden die Absorptionskoeffizienten im Bereich von  $520\text{-}900 \text{ nm}$  empirisch angepasst (siehe Abb. 4.13 (c)). Die resultierende TCO Verlust-Kurve (grüne Kurve) ist in Abb. 4.13 (d) dargestellt. Das so korrigierte Absorptionsspektrum wird in den kommenden Simulationen verwendet.

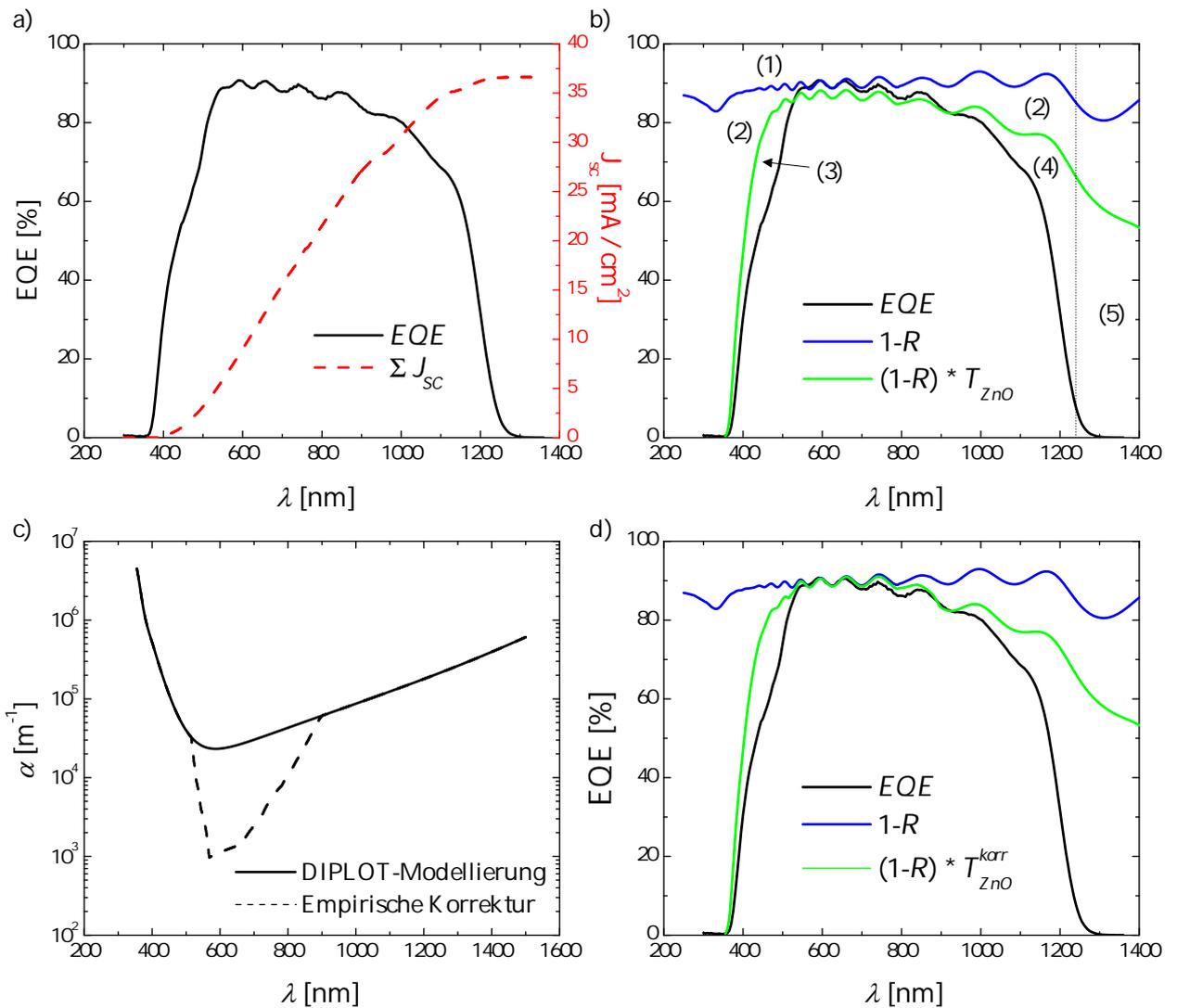


Abbildung 4.13: EQE-Messung und daraus folgender Kurzschlussstrom unter STB (a). In (b) sind neben dem EQE-Verlauf noch der in Kap. 3.4.2 bestimmte Verlust durch die Zell-Reflexion und Transmission des n-ZnO mit eingezeichnet. Die empirische Korrektur der n-ZnO Absorptionsdaten (c) resultiert in einer angepassten ZnO-Verlustkurve (d).

Geht man davon aus, dass sich die Quanteneffizienz im Bereich der optischen Bandlücke des Absorbers linear mit dem Absorptionskoeffizienten verringert (bei geringen Diffusionslängen und Absorberdicken nicht gegeben), lässt sich diese aus den EQE-Messungen bestimmen. Für einen direkten Halbleiter wie CIGSSe folgt dann

$$\alpha^2 \propto E_{ph} - E_g^{CIGSSe} \propto EQE^2.$$

Bei einer Auftragung von  $EQE^2$  gegen die Photonenenergie ergibt sich also aus der linearen Extrapolation der Niederenergie-Flanke auf  $EQE^2 = 0$  die optische Bandlücke des Absorbers. Für das hier vorliegende gradierte Bandlückenprofil ist dies ein Maß für die minimale Bandlücke im CIGSSe. Eine entsprechende Auswertung aller Baseline-Zellen ergibt einen Wert von  $\bar{E}_{g,min} = (1,06 \pm 0,01)$  eV. Genau wie beim zuvor aus der chemischen Analyse gewonnenen Wert ( $E_{g,min}^{EDX} = (1,05 \pm 0,01)$  eV), zeigt sich auch hier die leichte Bandlückenaufweitung durch den konstanten Grundgehalt an Schwefel.



# 5 Aufbau des Simulationsmodells

Nachdem die einzelnen Schichteigenschaften beschrieben und die CIGSSe-Zelle als Ganzes charakterisiert wurde, sollen die Ergebnisse nun in die SCAPS-Simulation einfließen. Hierzu wird zunächst die Abbildung der elektrischen und optischen Struktur unterschieden, um dann die aus dem Modell resultierenden Simulationen mit den Messungen am Baseline-Zelltyp zu vergleichen. Einige Parameter (wie z.B. effektive Zustandsdichten oder Beweglichkeiten) sind experimentell schlecht zugänglich und werden daher als Mittelwerte aus mehreren Literaturstellen eingebunden. Es soll daher keine detaillierte Beschreibung jedes Parameters erfolgen, sondern nur auf die wichtigsten Eigenschaften eingegangen werden. Alle Input-Daten für die Simulation lassen sich im Anhang finden (Tab. A.1). Die Schichtdicken wurden hier jeweils wie in Abschnitt 3 bestimmt, gewählt.

## 5.1 Abbildung der elektronischen Struktur

### 5.1.1 Elektroden und CdS-Puffer

Aufgrund des nachgewiesenen Ohm'schen Charakters des CIGSSe/Mo(S,Se)<sub>2</sub>-Übergangs, welcher sich im geringen  $R_S$  widerspiegelt, wird die Austrittsarbeit des Rückkontaktes mit der Austrittsarbeit des Absorbers gleichgesetzt ( $\hat{=}$  flache Bänder am RK). Da die elektronischen Eigenschaften des CIGSSe/Mo(S,Se)<sub>2</sub>/Mo-Systems ansonsten jedoch nur unzureichend erforscht sind, ist der RK hier nicht weiter als elektronisch aktive Schicht berücksichtigt.

Der intrinsischen und dotierten ZnO-Fensterschicht werden bis auf eine leicht erhöhte Bandlücke (Burstein-Moss shift) und Dotierkonzentration des n-ZnO gleiche Eigenschaften zugeordnet. Da die Simulation in der Boltzmann-Näherung rechnet, darf  $N_D$  im n-ZnO hierbei nicht die Zustandsdichte im Leitungsband übersteigen, so dass diese auf  $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  heruntergesetzt ist (real  $N_D \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Wie beschrieben werden die Ladungsträger im TCO nicht getrennt. Dies wird durch eine hohe Defektdichte und die daraus resultierende, verschwindend geringe Diffusionslänge in den ZnO-Schichten modelliert. Wie im Falle des Rückkontaktes werden auch für den Übergang zum Frontkontakt flache Bänder angenommen. Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten an beiden Kontakten entsprechen im Modell dem maximal möglichen Wert von  $S_{n/p} = v_{th,n/p} = 10^7 \text{ cm/s}$ .

Die elektrischen Eingangsdaten des CdS-Puffers ergeben sich größtenteils aus mittleren Literaturwerten. Einzig die Elektronenaffinität, welche die Höhe des LB-Offsets ( $\Delta E_{LB}$ ) definiert und die Eigenschaften des vorhandenen tiefen Akzeptors wurden auf die Messungen kalibriert. Über diese beiden Parameter lassen sich die in CIGSSe-Zellen beobachteten Kennlinien-Anomalien steuern. Die Einfangquerschnitte des tiefen Defektes sind dabei stark asymmetrisch gewählt ( $\sigma_h/\sigma_e = 10^5$ ), was den beschriebenen Effekt der Photodotierung modelliert. Da SCAPS keine Defektkinetik und somit kein transientes Verhalten von Kennlinien simulieren kann, ist die exakte Höhe der LB-Diskontinuität nur abzuschätzen. Für Hellkennlinien wird eine Elektronenaffinität von  $\chi_{CdS} = 4,27 \text{ eV}$  angenommen, was einem Wert von  $\Delta E_{LB}^{CIGSSe} = 170 \text{ meV}$  zum Absorber und  $\Delta E_{LB}^{ZnO} = 200 \text{ meV}$  zum TCO entspricht. Der relaxierte Zustand von Dunkelkennlinien kann jedoch nur mit weit höheren LB-Offsets abgebildet werden.

### 5.1.2 CIGSSe-Absorber

Ausgangspunkt für die elektrische Modellierung des Absorbers ist dessen chemisches Tiefenprofil, aus dem dann alle weiteren Eigenschaften folgen. Um die vorliegenden gradierten Strukturen zu modellieren, wird auf die in SCAPS verfügbare Option der Interpolation zwischen Stützparametern zurückgegriffen. Hier werden an den Rändern der jeweiligen, gradierten Schicht Materialeigenschaften festgelegt, welche dann über verschiedene Funktionen im "Volumen" variiert werden können. Für die Beschreibung des Absorbers ist dieser in drei Bereiche/Schichten, mit (bis auf Defekteigenschaften) stetigen Übergängen, eingeteilt (siehe z.B. Abb. 5.1). Der erste Bereich (1: CISSe) erstreckt sich vom HK bis zum Rand der RLZ ( $d_1 = 0-200$  nm) und bildet die Schwefel-Zugabe in der Absorberoberfläche ab. Die zweite Region (2: CIGSe) reicht bis zum Ende des Ga-Plateaus ( $d_2 = 200-1600$  nm), wobei die dritte Absorber-Schicht (3: CIGSSe) die Zunahme des SSSe und GGI nah am RK modellieren soll ( $d_3 = 1600-1877$  nm). Da die Änderungen der übrigen elektrischen Parameter bei Ga- oder S-Zugabe nur unzureichend erforscht sind, wurden nur die Bandlückenenergien und Elektronenaffinitäten, sowie die Defekteigenschaften variiert. Hierbei sind die Affinitäten über

$$\chi(x) = \underbrace{\chi_{CISe}}_{= 4,5 \text{ eV}} - (E_g(x) - \underbrace{E_g^{CISe}}_{= 1,04 \text{ eV}}) \quad (5.1)$$

bei ausschließlichem Ga-In Austausch und über

$$\chi(x) = \chi_{CISe} - 0,43 (E_g(x) - E_g^{CISe}) \quad (5.2)$$

bei ausschließlichem S-Se Austausch aus den jeweiligen Bandlückenenergien berechnet. Dies ergibt sich näherungsweise aus den theoretischen Betrachtungen von Wei *et al.* [46], welche in Abb. 2.11 illustriert sind.

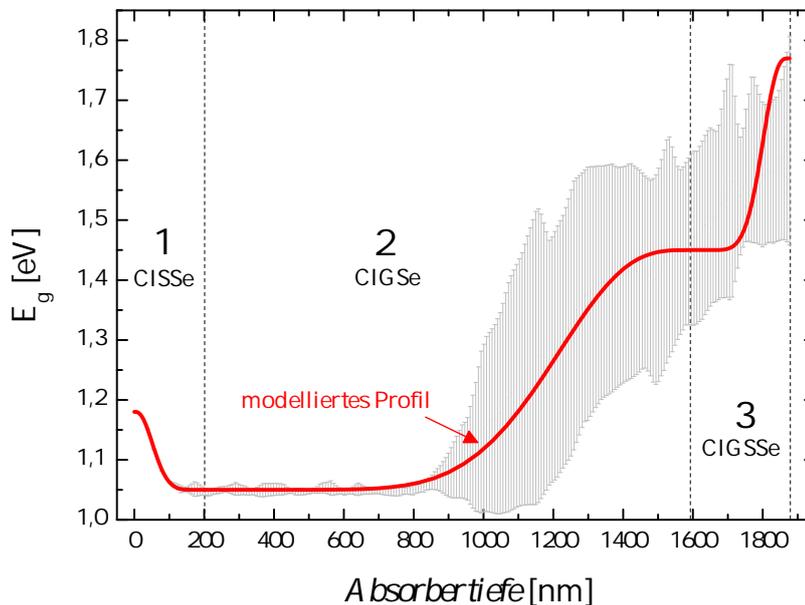


Abbildung 5.1: Aus EDX-Messungen bestimmte Fehlergrenzen des Bandlückenprofils und in SCAPS verwandtes Tiefenprofil. Gestrichelte Linien entsprechen Bereichsübergängen.

Die Interpolationsfunktionen innerhalb der jeweiligen Schichten sind so gewählt, dass das vorliegende Bandlückenprofil wiedergegeben wird. An dieser Stelle erfolgt nun die Reduzierung der räumlich heterogenen Struktur des Absorbers auf eine Dimension. Dazu zeigt Abb. 5.1 das in SCAPS modellierte Tiefenprofil der Bandlücke im Vergleich zu den Fehlergrenzen des aus den EDX-Messungen

bestimmten Verlaufes. Im Absorbervolumen bildet die Modellierung die mittleren Messwerte gut ab. Zu den Kontakten wurde der Verlauf aus genannten Gründen der Messung aus Abb. 3.9 angepasst, weshalb dieser hier minimal die Fehlergrenzen übersteigt.

Aus diesen und den weiteren in Tabelle A.1 angegebenen Parametern ergibt sich für die elektrische Simulation der CIGSSe-Zelle das in Abb. 5.2 gezeigte Banddiagramm. Die Raumladungszone (Region der Bandkrümmung) erstreckt sich bis an den Rand des ersten Absorber-Bereiches. Aus der Galliumzugabe resultiert ein Anheben des Leitungsbandes Richtung Rückkontakt, was nach (2.18) zu einem effektiven elektrischen Feld (engl. “back surface field”: BSF) führt. Elektronen im Gebiet des Affinitätsgradienten werden in Richtung RLZ beschleunigt, so dass die Dichte der Minoritätsladungsträger am defektreichen Rückkontakt ab- und deren Lebensdauer zunimmt. Durch den stark erhöhten Schwefel- und Galliumgehalt nahe des Rückkontaktes erhöht sich die Energiebarriere für Elektronen nochmals. Insgesamt sollte die Passivierung eine signifikante Verringerung der Rekombinationrate am Rückkontakt bewirken.

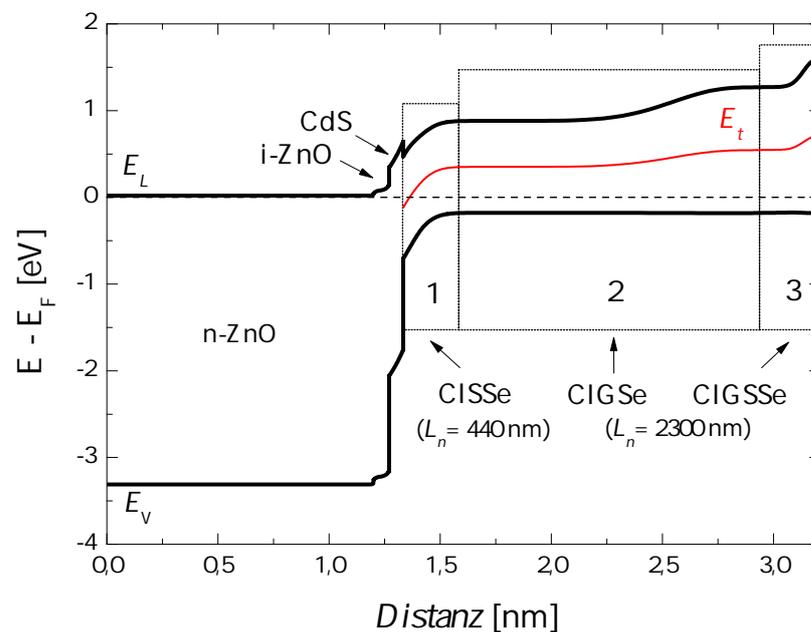


Abbildung 5.2: Modelliertes Banddiagramm bei  $V = 0\text{ V}$  und im Dunkeln zur elektrischen Simulation der CIGSSe-Zelle.

Die vorangegangenen Analysen in Abschnitt 4 konnten quantitativ keine limitierenden Störstellen aufdecken. Jedoch wurde gezeigt, dass der Rekombinationsstrom primär über bandmittennahe Störstellen in der Raumladungszone fließt. Um diese Defektstruktur zu modellieren wurde folgender Ansatz gewählt: Da die genaue energetische Lage der (des) Defekte(s) nicht bekannt ist, wurde über den gesamten Absorber ein Defekt exakt in der Bandmitte eingefügt. Die symmetrischen Einfangquerschnitte sind hierbei konstant gesetzt. Eine Konsequenz dieser Annahme ist die Vereinfachung der Rekombinationsraten-Gleichung (2.35), so dass den Defekteigenschaften direkt die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger zugewiesen werden kann (siehe (2.36) & (2.37)). Die Zustandsdichte der Defekte ist gaußförmig verteilt, mit einer charakteristischen Energie ( $E_{ch} \approx 0,6 \cdot \text{FWHM}$ ) von 100 meV. Aufgrund mangelnder Informationen über den Charakter der Störstelle wird diese als neutral beschrieben, was bedeutet, dass sie nicht zur Raumladung, aber dennoch zur Rekombination beiträgt. Um die erhöhte Rekombination in der RLZ zu simulieren, ist die Defektdichte in diesem Bereich um mehr als eine Größenordnung erhöht angenommen ( $N_t = 0,1 \rightarrow 2,7 [10^{16} \cdot \text{cm}^{-3}]$ ). Somit liegt  $N_t$  in der RLZ überhalb der aus den CV-Messungen abgeschätzten minimalen Defektdichte.

Daraus folgt eine mit  $L_n = 440$  nm deutlich verringerte Elektronen-Diffusionslänge im Gegensatz zu  $L_n = 2300$  nm im restlichen Absorber. Eine hohe Diffusionslänge ( $L_n > 1 \mu\text{m}$ ) in weiten Teilen des CIGSSe-Halbleiters ist erforderlich, um die später gezeigten geringen elektrischen Verluste im langwelligen Bereich abzubilden.

## 5.2 Abbildung der optischen Struktur

Da SCAPS die rein optische Simulation nicht beinhaltet, werden die in den Kontinuitätsgleichungen enthaltenen Generationsraten durch Einbindung von Absorptionsspektren der einzelnen Schichten und Reflexionsdaten des Front- und Rückkontaktes definiert (interne Reflexionen werden nicht berücksichtigt). Diese sollen hier kurz beschrieben werden.

### 5.2.1 Elektroden und CdS-Puffer

Der Rückkontakt wird optisch nur als Photonenreflektor betrachtet. Hierbei soll die zuvor bestimmte Reflexion der  $\text{Mo}(\text{S,Se})_2/\text{Luft}$ -Grenzschicht (siehe Abb. 3.3) zunächst einen groben Maximalwert abschätzen. Durch die Anpassung an die gemessene EQE wird die Reflexion leicht nach unten korrigiert. Die optischen Eigenschaften des CdS werden durch ein von SCAPS angebotenes Absorptionsspektrum ("Cd-base.abs") beschrieben. Für das i-ZnO sind die Absorptionsdaten der Literatur entnommen [137]. Die für die hohe Leitfähigkeit nötige große Dicke des n-ZnO bedingt eine möglichst genaue Kenntnis von  $\alpha(\lambda)$ . In der Simulation wird das empirisch korrigierte Spektrum aus Abb. 4.13 (c) verwendet.

### 5.2.2 CIGSSe-Absorber

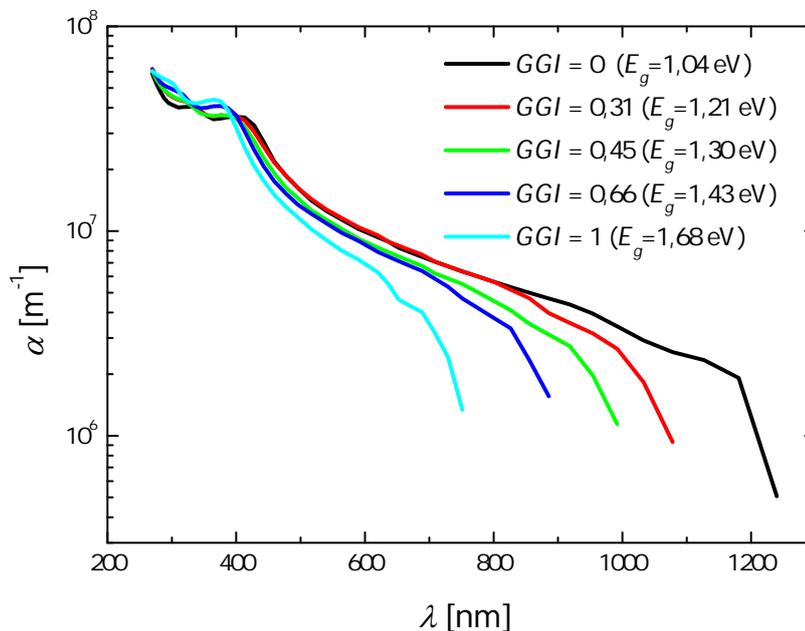


Abbildung 5.3: Aus [38] extrahierte Absorptionsspektren für unterschiedliche GGI-Werte in CIGSe.

Die präzise Abbildung des Generationsprofils im CIGSSe ist von fundamentaler Bedeutung für die Anpassung der Simulation an die Messergebnisse. Dazu müssen dem zuvor beschriebenen, chemischen Tiefenprofil orts- und konzentrationsabhängige Absorptionsdaten zugewiesen werden. Eine adäquate Methode zur Bestimmung der Extinktions- und daraus folgenden Absorptionsspektren von

optisch dichten Proben ist die spektroskopische Ellipsometrie (SE). Für die vorliegende komplexe Absorberstruktur hätte der erforderliche Messaufwand jedoch den Rahmen dieser Arbeit überschritten, weshalb hier auf veröffentlichte Literaturdaten zurückgegriffen wird. Alonso *et al.* publizierten 2001 aus SE-Messungen extrahierte, optische Konstanten der vier möglichen reinen, ternären Systeme von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  [37]. Da es sich bei den Proben um Einkristalle handelte, können diese Konstanten allerdings von den Werten des stark polykristallinen Absorbers abweichen. Deshalb werden die wenig später von Paulson *et al.* veröffentlichten Ergebnisse zur Simulation der CIGSSe-Absorption herangezogen [38]. Hier wurden SE-Untersuchungen für unterschiedliche, aber homogene Ga-Gehalte an polykristallinen  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x},\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ -Absorbern durchgeführt. Diese Daten sind für die GGI-Werte von 0, 0,31, 0,45, 0,66 und 1 in Abb. 5.3 graphisch dargestellt. Aus den Ga-Anteilen lassen sich die entsprechenden Bandlückenwerte berechnen. Durch Interpolation wurden den Rändern der jeweiligen Absorberschicht die zu den modellierten Bandlücken passenden Absorptionsdaten zugeordnet. Diese folgen in SCAPS den zur Abbildung des Bandlückenprofils gesetzten Interpolationsfunktionen. So ergibt sich schließlich zu jeder Absorbertiefe ein der Zusammensetzung entsprechendes Absorptionsspektrum. Hier wurde die Bandlücken-Abhängigkeit von  $\alpha(\lambda)$  für die Gallium- und Schwefelzugabe gleichgesetzt, was aber durch die verhältnismäßig geringe S-Konzentration zu einem vernachlässigbar kleinen Fehler führen sollte.

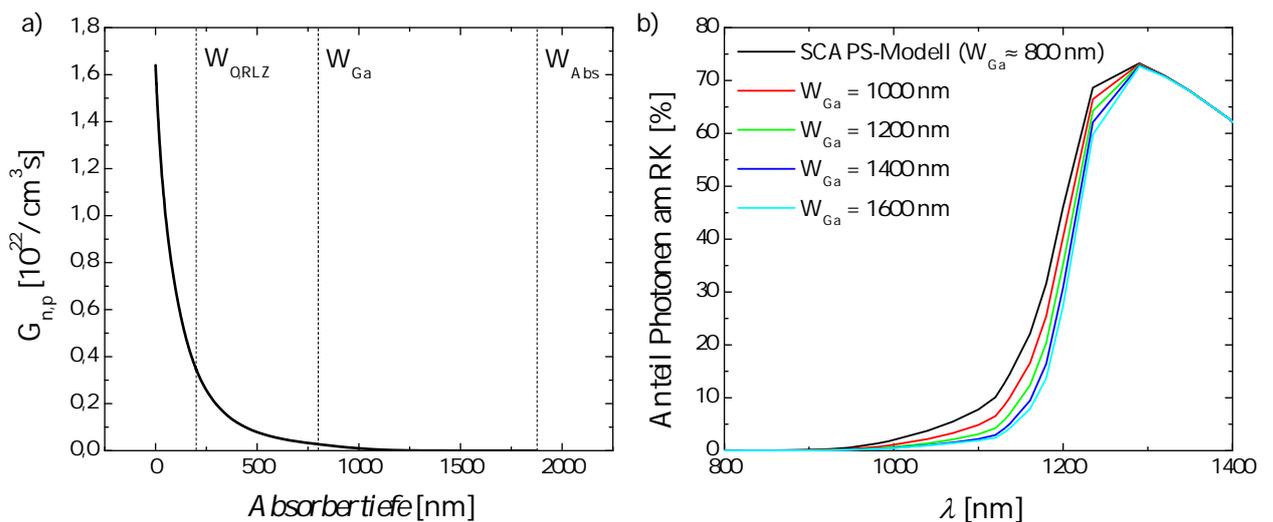


Abbildung 5.4: Aus den Absorptionsdaten folgendes, simuliertes Generationsprofil (a) und Anteil der am RK ankommenden Photonen in Abhängigkeit der Ga-Tiefe (b).

Das gesuchte, aus den optischen Daten resultierende Generationsprofil  $G_{n,p}(x)$  für den Absorber, ist in Abb. 5.4 (a) dargestellt. Der Großteil der Ladungsträger wird bereits innerhalb der RLZ generiert, während der Ga-haltige Bereich beinahe keinen Beitrag mehr liefert. Zur Abschätzung der verbleibenden Absorptionsverluste zeigt Abb. 5.4 (b) den berechneten Anteil der den Rückkontakt erreichenden Photonen (schwarze Kurve). Ab  $\lambda \approx 950$  nm reicht die Ausdehnung des Bereiches minimaler Bandlücke demnach nicht mehr aus, um das gesamte Licht zu absorbieren. Bei Erreichen von  $E_{ph} \approx E_g^{CIGSSe}$  steigt der Anteil dann signifikant an, während er für höhere Wellenlängen aufgrund der FLA im n-ZnO wieder sinkt. Durch die Verschiebung des beginnenden Galliumplateaus ( $W_{Ga}$ ) tiefer in den Absorber ließen sich die Verluste leicht reduzieren, wobei der Absorptionsertrag ab einer Tiefe von  $W_{Ga} = 1200$  nm vernachlässigbar klein wird.

### 5.3 Vergleich der Simulation mit experimentellen Eigenschaften der Baseline-Zelle

Mit der Zuweisung der optischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten ist das Simulationsmodell für den Baseline-Zelltyp komplettiert. An dieser Stelle soll das Modell durch Vergleich mit den zuvor gezeigten Messungen quantitativ evaluiert werden. Im ersten Schritt wurde die Simulation auf die EQE und damit auf den spektralen Kurzschlussstrom kalibriert. Dies ermöglicht eine erste Abschätzung der Defekteigenschaften (bestimmen  $L_n$ ), welche später genauer auf die resultierende Leerlaufspannung und die Diodenparameter in der IV-Simulation abgestimmt wurden. Die Anpassung an den Temperaturverlauf der IV-Kennlinien dient der Kalibrierung der Puffereigenschaften.

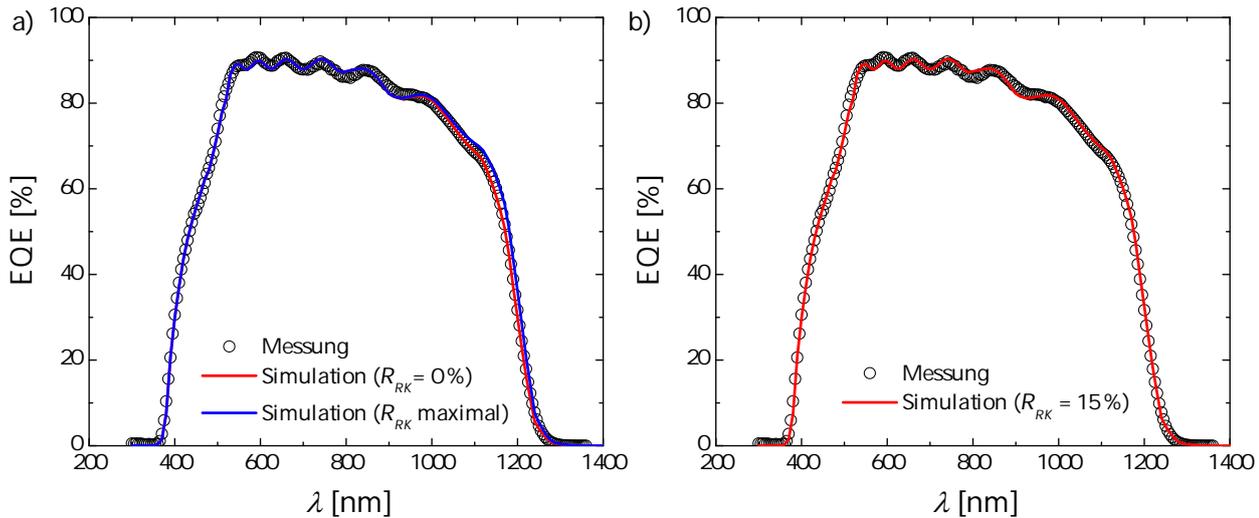


Abbildung 5.5: Vergleich der simulierten und gemessenen EQE ohne Berücksichtigung der Rückkontaktreflexion und bei maximalem  $R_{RK}$  (a). Die in (b) angenommene mittlere Reflexion von  $R_{RK} = 15\%$  wird für die nachfolgenden Simulationen verwendet.

Abbildung 5.5 stellt die gemessene und simulierte EQE gegenüber. Es lässt sich erkennen, dass das Modell die Stromsammmlung der Baseline-Zelle im Kurzschlussfall akkurat beschreiben kann. Der Bereich bis  $\lambda \approx 800$  nm ist hierbei vor allem auf eine korrekte Modellierung des TCOs und des CdS-Puffers zurückzuführen. Die gute Anpassung für  $\lambda > 800$  nm ergibt sich aus der exakten Abbildung der elektrooptischen Eigenschaften des Absorbers. Neben der berücksichtigten FLA bestimmen hier das zuvor definierte Generationsprofil (Abb. 5.4) und die anschließend angepasste Diffusionslänge ( $L_n = 2300$  nm) den Verlauf. Für Wellenlängen  $> 950$  nm kann die EQE zudem durch die Reflexion am RK ( $R_{RK}$ ) gesteigert werden (siehe Abb. 5.4 (b)). Wie erwähnt wird diese hier auf die Messwerte kalibriert. Dazu zeigt Abb. 5.5 (a) die EQE-Simulationen für die minimale ( $R_{RK} = 0$ , rote Kurve) und maximale (gemessen an  $\text{Mo}(\text{S,Se})_2/\text{Luft}$ , blaue Kurve) Reflexion. Bei Einbindung der gemessenen Reflexion ergibt sich eine nur leicht erhöhte EQE im langwelligen Bereich, was einem Gewinn von  $\Delta J_{sc} = 0,3 \text{ mA/cm}^2$  entspricht. Für die weitere Simulation wird ein konstanter Wert von  $R_{RK} = 15\%$  angenommen, wodurch eine gute Anpassung des langwelligen Bereiches zu erreichen ist (siehe Abb. 5.5 (b)). Die simulierte Kurzschlussstromdichte entspricht im Rahmen der betrachteten Genauigkeit exakt dem gemessenen Wert (Abweichung  $\Delta J_{sc}^{sim} = 0,03 \text{ mA/cm}^2$ ).

Um den Effekt des durch den Ga-Gradienten eingeführten “back surface fields” auf die Stromsammmlung zu verdeutlichen, vergleicht Abb. 5.6 den EQE-Verlauf von Solarzellen mit vorliegendem und ohne eingebautes BSF ( $E_g = 1,05$  eV für den gesamten Absorberbereich). Die Elektronenaffinität wurde entsprechend (5.1 & 5.2) angepasst, wobei alle weiteren Parameter unverändert blieben

und somit einzig der elektronische Effekt des BSF betrachtet wird. Bereits ab  $\lambda \approx 600$  nm lässt sich eine verringerte Quanteneffizienz ausmachen. Die Verluste steigen für höhere Wellenlängen aufgrund der größeren Photoneneindringtiefe und der rückkontaktnahen Minoritätengeneration an. Dies führt zu Einbußen in der Kurzschlussstromdichte von insgesamt  $\Delta J_{sc} = 1,7$  mA/cm<sup>2</sup>. Somit liefert der Ga-haltige Bereich zwar keinen wesentlichen Beitrag zur Ladungsträgergeneration, reduziert jedoch die Oberflächenrekombinationsverluste am Rückkontakt und erhöht die Einsammelwahrscheinlichkeit.

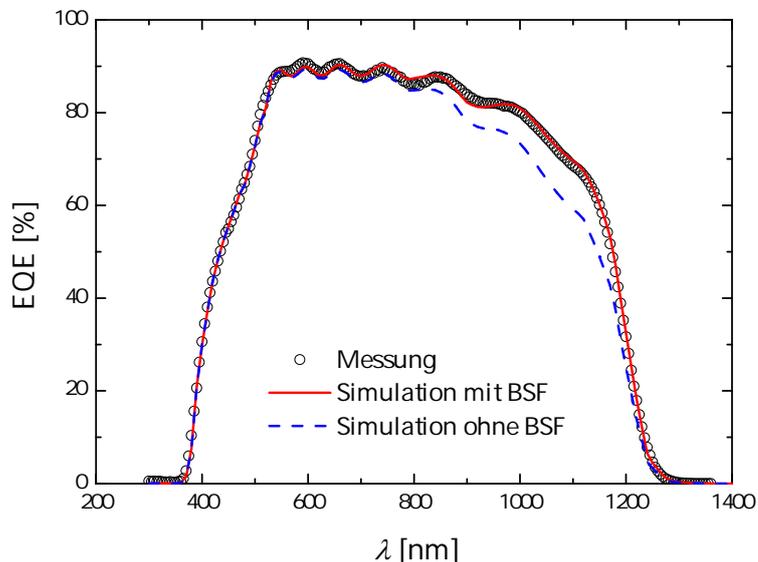


Abbildung 5.6: Simulation zum elektrischen Einfluss des Ga-Gradienten auf die Stromeinsammlung.

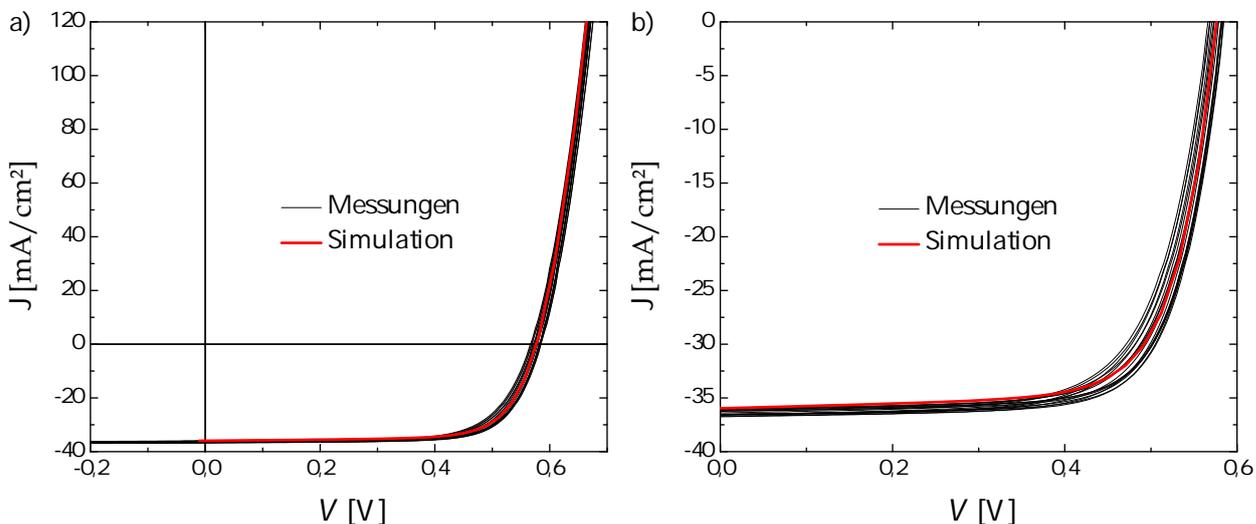


Abbildung 5.7: Vergleich von simulierten und gemessenen IV-Kennlinien unter Standard-Testbedingungen im gesamten Bereich (a) und im relevanten 4. Quadranten (b).

Die korrekte Abbildung des Kurzschlussfalles kann nur der erste Schritt zur Evaluierung des Modells sein. Insbesondere die Auswirkungen der Verteilung und Quantität der angenommenen Defekte zeigen sich erst im Diffusionsstrom. Da dieser erst bei Anlegen einer Spannung signifikant injiziert wird, sollen im nächsten Schritt IV-Kennlinien anhand des beschriebenen Modells simuliert und mit den Messungen verglichen werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.7 dargestellt. Die Simulation gibt den Verlauf der IV-Messungen unter Berücksichtigung der Schwankung der nominell gleichen

Solarzellen gut wieder. So liegen alle simulierten Zell-Parameter innerhalb der Fehlergrenzen der gemessenen Werte (siehe Tab. 5.1). Die größte Abweichung lässt sich für die Kurzschlussstromdichte feststellen, was auf die Unsicherheit der jeweils vorliegenden aktiven Fläche zurückzuführen ist.

	Messung	Simulation	$\Delta_{sim}$ [%]
$\overline{J_{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$36,4 \pm 0,8$	36,0	1,1
$\overline{V_{oc}}$ [mV]	$577 \pm 6$	577	0
$\overline{FF}$ [%]	$72,2 \pm 1,3$	72,5	0,4
$\overline{\eta}$ [%]	$15,1 \pm 0,7$	15,1	0

Tabelle 5.1: Aus den IV-Kennlinien in Abb. 4.8 ermittelte Zellparameter und relative Abweichung der Simulation  $\Delta_{sim}$ .

Bedingt durch den LB-Offset im CdS ( $\Delta E_{LB}$ ) können Anomalien in den IV-Kennlinien auftreten (vgl. Kap. 3.3). Der Stromtransport über solch eine Barriere wird in SCAPS nach der Theorie der thermionischen Emission berechnet:

$$J_{bar} \propto T^2 \exp\left(\frac{-q\Delta E_{LB}}{k_B T}\right) \quad (5.3)$$

Bei konstanter Barrierenhöhe sinkt die Gesamtstromdichte der Elektronen über den Puffer  $J_{bar}$  exponentiell mit fallender Temperatur. Abbildungen 5.8 (a & b) vergleichen den, durch diesen Effekt beeinflussten, gemessenen und simulierten IV( $T$ )-Verlauf. Die Kennlinien werden bis ca.  $T = 200$  K qualitativ gut nachgebildet. Unterhalb dieser Temperatur zeigen sich jedoch Abweichungen. So lassen sich die diskutierten KL-Anomalien in der Simulation erst ab ca.  $T = 160$  K ausmachen, während diese in den Messungen früher auftreten (ca.  $T = 190$  K). Deutlich wird dies durch den Vergleich des Füllfaktor-Verlaufes, dessen Maximum für die Messungen bei  $T = 180$  K und im Modell bei  $T = 150$  K liegt. Ein Grund für die nicht optimale Abbildung des Tieftemperaturverhaltens könnte die in SCAPS nicht berücksichtigte Temperaturabhängigkeit der Bandlücke sein, welche Einfluss auf die Höhe der LB-Diskontinuität nimmt. Ausserdem wurden Tunnelprozesse am Heterokontakt in der Simulation nicht betrachtet.

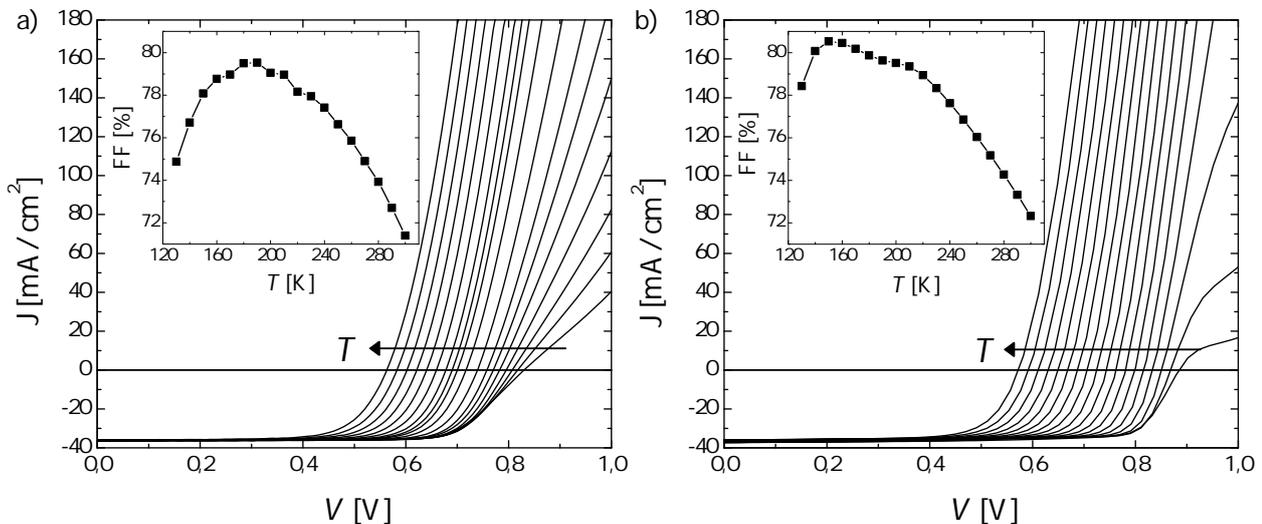


Abbildung 5.8: Gemessener (a) und simulierter (b) IV( $T$ )-Verlauf für  $T = 130$ - $300$  K.

Abschließend lässt sich sagen, dass das aufgestellte Simulationsmodell die elektrooptischen Eigenschaften der vorliegenden Solarzelle in weiten Bereichen adäquat abbilden kann. Um vor allem die angenommene Defektstruktur des Absorbers noch genauer zu evaluieren, wären erweiternde Simulationen von Kapazitätsmessungen (z.B. CV und AS) erforderlich. Dies ist jedoch aufgrund der “fiktiv” gesetzten und nicht messtechnisch erfassten Defekte an dieser Stelle nicht sinnvoll und lässt Raum für nachfolgende Optimierungen.



# 6 Verifizierung des Simulationsmodells bei variierten Zelleigenschaften

Nachdem ein Modell zur Beschreibung des Standard-Zelltyps gefunden wurde, soll dieses an verschiedenen Variationen einzelner Schichteigenschaften überprüft werden. Diese wurden dabei gezielt mit Blick auf mögliche Effizienzsteigerungen gewählt. Hier werden prozesstechnische Strategien zur Erhöhung der Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte unterschieden. Die Steigerung der Leerlaufspannung soll durch eine vergrößerte Absorberbandlücke und die  $J_{sc}$ -Steigerung durch Modifikationen des verwendeten TCOs erreicht werden. Da die Variationen zu unterschiedlichen Zeitpunkten der industriellen Zell-Weiterentwicklung prozessiert wurden, ist der Vergleich zur ursprünglichen Baseline-Zelle (im vorherigen Kapitel beschrieben) nicht sinnvoll. Um dennoch den Effekt der Änderungen zu studieren, wird stets die Solarzelle aus dem jeweils zugehörigen, aktuellen Baselineprozess mit den variierten Zellparametern verglichen.

## 6.1 Steigerung der Leerlaufspannung

Die im Folgenden untersuchten Ansätze zur Steigerung der Leerlaufspannung basieren auf der verringerten Rekombinationrate im Gebiet der angenommenen, hohen Defektdichte ( $\hat{=}$  RLZ im Modell). Um dies zu erreichen, betrachten wir erneut den Sperrsättigungsstrom, welcher  $V_{oc}$  nach (2.47) limitiert. Ein Weg zur Reduktion von  $J_0$  führt über das Anheben dessen Aktivierungsenergie  $E_A^{J_0}$  (vgl. (4.8)). Diese entspricht für die vorliegenden Zellen gerade der Bandlückenenergie nahe des Heterokontaktes. Somit sollte eine Bandlückenaufweitung im Bereich der Raumladungszone den Rekombinationsstrom verringern und dadurch die Leerlaufspannung verbessern. Die geforderte  $E_g$ -Steigerung lässt sich durch das Einbringen von Gallium oder Schwefel in die Region nahe des Heterokontaktes realisieren.

### 6.1.1 Einbringen von Ga in die Raumladungszone

An dieser Stelle sollen drei Zellen mit unterschiedlichen Absorberdicken verglichen werden. Die Profilhöhe (vor Abzug der Hohlräume) des dünnsten Absorbers wurde dabei zu  $W'_1 \approx 900$  nm und des mitteldicken Absorbers zu  $W'_2 \approx 1300$  nm vermessen (aus TEM-Aufnahmen, hier nicht gezeigt). Bei gleichem Anteil der Hohlräume wie in Kap. 3.2 für den Baselineabsorber bestimmt, reduzieren sich die effektiven Dicken zu  $W_1 \approx 847$  nm bzw.  $W_2 \approx 1223$  nm. Als Referenz und damit dritte Absorberdicke dient hier die im vorigen Kapitel betrachtete Baseline-Zelle ( $W_3 \approx 1877$  nm).

Prozessbedingt führt eine verringerte Absorberdicke zu relativen Änderungen in der Gallium-Verteilung. Hierzu stellt Abb. 6.1 (a) die erneut aus STEM-EDX-Analysen gewonnenen GGI-Verläufe der zwei dünneren Absorber dar. Zum Vergleich wurde ein typisches Profil des Baseline-Absorbers mit eingefügt. Es zeigt sich, dass durch die Dickenreduzierung ein gewisser Anteil an Gallium in die defektreich angenommene RLZ eingebracht werden kann. Dieser steigt hierbei signifikant mit abnehmender Absorberdicke. Da hier jeweils nur ein Linescan pro Probe gemessen wurde, können die Ergebnisse allerdings nur als qualitative Verläufe angesehen und die laterale Homogenität der Galliumkonzentration im Gebiet der RLZ nicht abgeschätzt werden. Abbildung

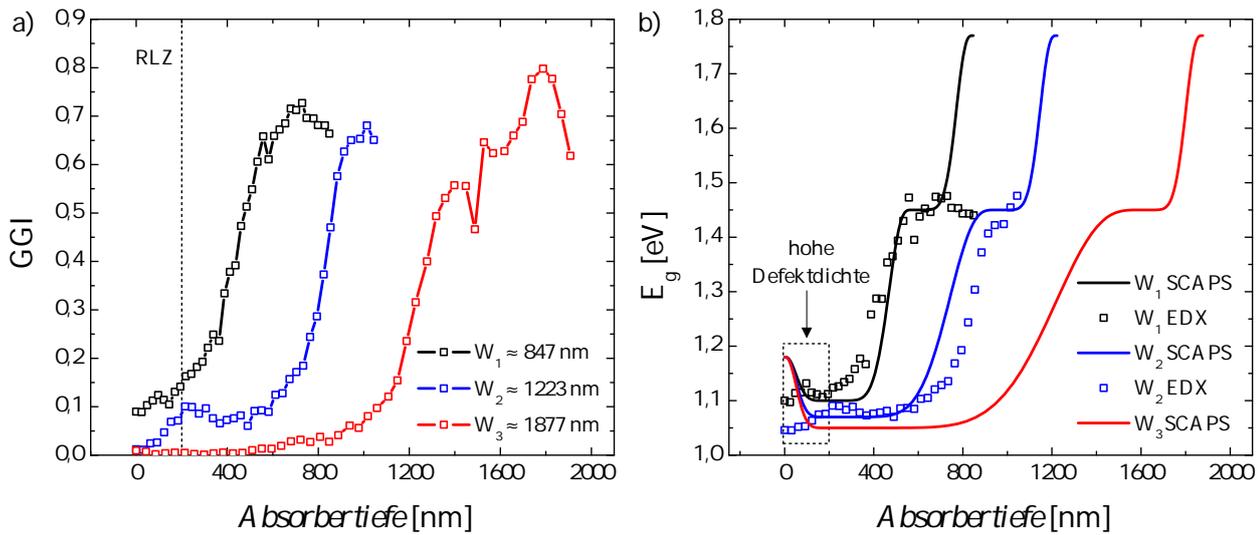


Abbildung 6.1: Mittels STEM-EDX-Analyse erhaltener GGI-Verlauf der unterschiedlichen Absorberdicken (a) und daraus folgende Bandlückenprofile sowie angepasste Profile für die Simulation (b).

6.1 (b) zeigt die sich ergebenden Bandlückenprofile, welche in der nachfolgenden Simulation durch die eingezeichneten, auf die effektiven Schichtdicken angepassten Verläufe (Linien) abgebildet werden. Da der Schwefelanstieg am HK in diesen Messungen räumlich nicht aufzulösen war, können hier keine Aussagen über den S-induzierten Bandlückenverlauf zum CdS getroffen werden. Daher geht das simulierte Profil für alle Dicken in den für die Baseline-Zelle bestimmten Maximalwert von  $E_{g,HK} = 1,18$  eV über. Die durch das Gallium ansteigende minimale Bandlücke wird für die mittlere Absorberdicke zu  $E_{g,min} = 1,07$  eV und für den dünnsten Absorber zu  $E_{g,min} = 1,10$  eV angenähert. Dies führt zu der geforderten, größeren Bandlücke im Bereich der hohen Defektdichte (siehe Rechteck in Abb. 6.1 (b)). Für die folgende Simulation der Absorbervariationen wurden nun ausschließlich die gezeigten Bandlücken- und daraus folgenden Elektronenaffinitätsprofile, sowie die dazugehörigen Absorptionsdaten angepasst.

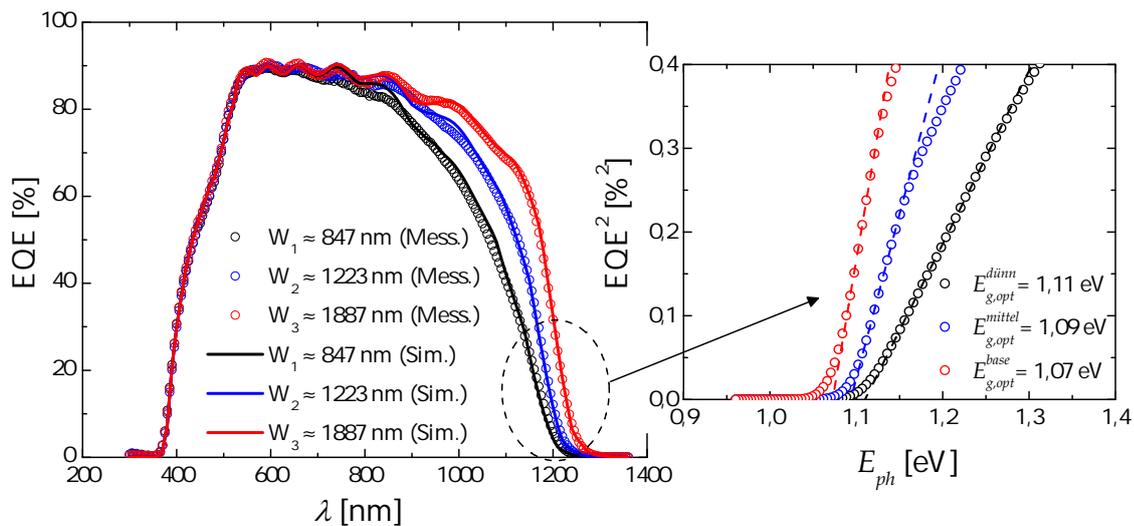


Abbildung 6.2: Simulierte und gemessene EQE für die drei unterschiedlichen Absorberdicken. Das Inset zeigt die Auftragung zur Bestimmung der optischen Bandlücke.

Abbildung 6.2 zeigt den Vergleich der simulierten und gemessenen Quanteneffizienz für die Absorberdickenvariation. Die verringerte Dicke zusammen mit der erhöhten Bandlücke resultiert zu mit der Wellenlänge ansteigenden Verlusten. Dieser Effekt lässt sich gut in der Simulation abbilden, was die im Modell bestimmte Kombination des chemischen Profils und deren zugewiesenen optischen Daten sowie der passend definierten Diffusionslänge bestätigt. Die nur geringen Unterschiede zwischen den Absorbertypen im kurzwelligen Bereich ( $\lambda < 700$  nm) deuten auf eine unveränderte Wahrscheinlichkeit der Stromeinsammlung nahe des Heterokontaktes hin. Die Auswertung der optischen Bandlücke ergibt für die betrachteten Schichtdicken jeweils ansteigende Werte um ca. 20 meV von  $E_{g,opt}^{base} = 1,07$  eV für die Baseline auf  $E_{g,opt}^{W_1} = 1,11$  eV für den dünnsten Absorber (siehe Inset in Abb. 6.2). Eine entsprechende Verschiebung der minimalen Bandlückenenergie konnte zudem in PL-Messungen nachgewiesen werden (siehe Anhang A.1). Der beobachtete Trend ist konsistent mit den für das Modell angenommenen Werten der minimalen Bandlücken und bestätigt die aus den EDX-Messungen folgende Vermutung, dass Gallium für die dickenreduzierten Proben über die gesamte Absorbertytie vorliegt (also auch am HK). Sollte das Modell stimmen, ist durch die größere

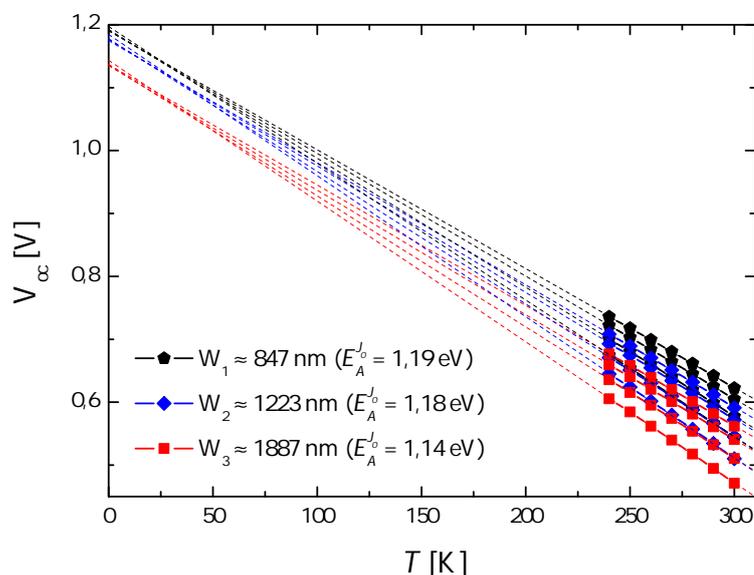


Abbildung 6.3:  $V_{oc}(T)$ -Verlauf für drei unterschiedliche Absorberdicken und Interpolation zu  $V_{oc}(T = 0 \text{ K}) = E_A^{J_0}/e$ .

Bandlücke am Ort des limitierenden Rekombinationsstromes ein erhöhtes  $E_A^{J_0}$  zu erwarten. In der Tat kann eine stetige Steigerung der Aktivierungsenergie mit sinkender Absorberdicke nachgewiesen werden (siehe Abb. 6.3). Wie Tab. 6.1 zeigt, führt die Erhöhung der Aktivierungsenergie zu einer reduzierten Sperr-Sättigungsstromdichte. Die zu beobachtende sukzessive Absenkung des Idealitätsfaktors mit der Schichtdicke deutet für den angenommenen Defekt auf einen akzeptorartigen Zustand hin, da sich die relative, energetische Lage eines solchen Defekts für ein erhöhtes  $E_g$  von der Bandlückenmitte entfernt.

Die geforderte Bandlückenaufweitung innerhalb der RLZ konnte offenbar erreicht werden. Wie die in Abb. 6.4 dargestellten IV-Kennlinien zeigen, resultiert dies in der gewünschten Steigerung der Leerlaufspannung. Zur Übersicht ist hier exemplarisch jeweils nur eine Messung abgebildet. Die Simulation kann die durch die Dickenreduktion induzierten Änderungen der Kennlinienverläufe gut abbilden. Abweichungen in der Photostromdichte sind der Unsicherheit der aktiven Fläche sowie der Streuung über den Probenriegel geschuldet. Letztere wird durch Abb. 6.5 verdeutlicht, in der die relevanten Parameter aller Zellen zusammengefasst sind. Vor allem  $V_{oc}$  und der damit verbundene Füllfaktor variieren recht stark mit der Zellposition. Erklären lässt sich dies über laterale Inhomogenität.

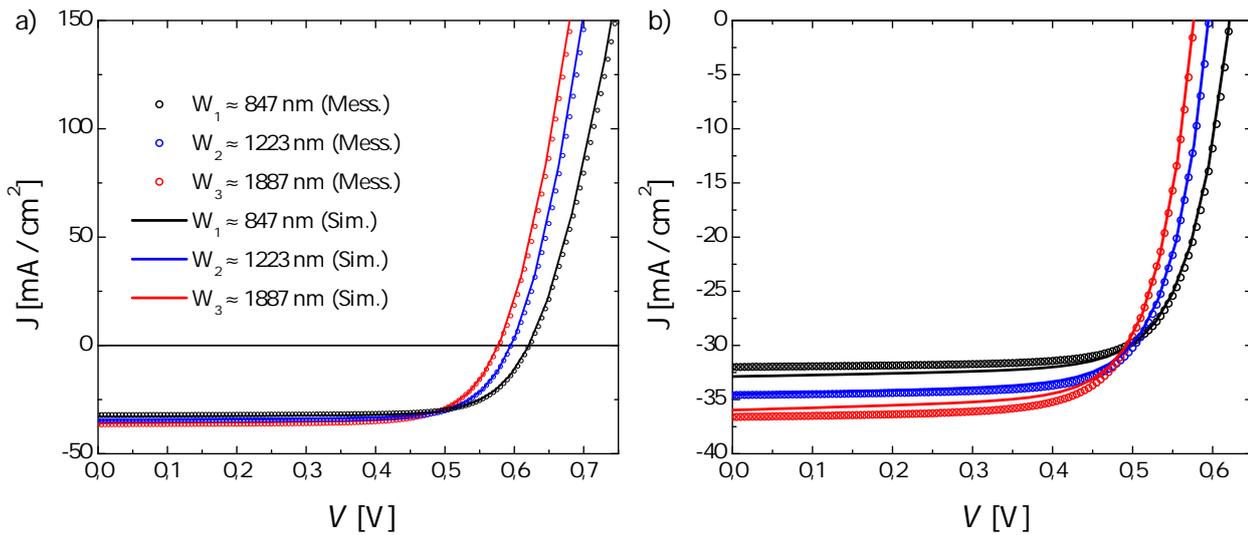


Abbildung 6.4: Bei Standard-Testbedingungen simulierte und gemessene IV-Kennlinien im gesamten (a) und relevanten 4. Quadranten (b) für variierte Absorberdicken.

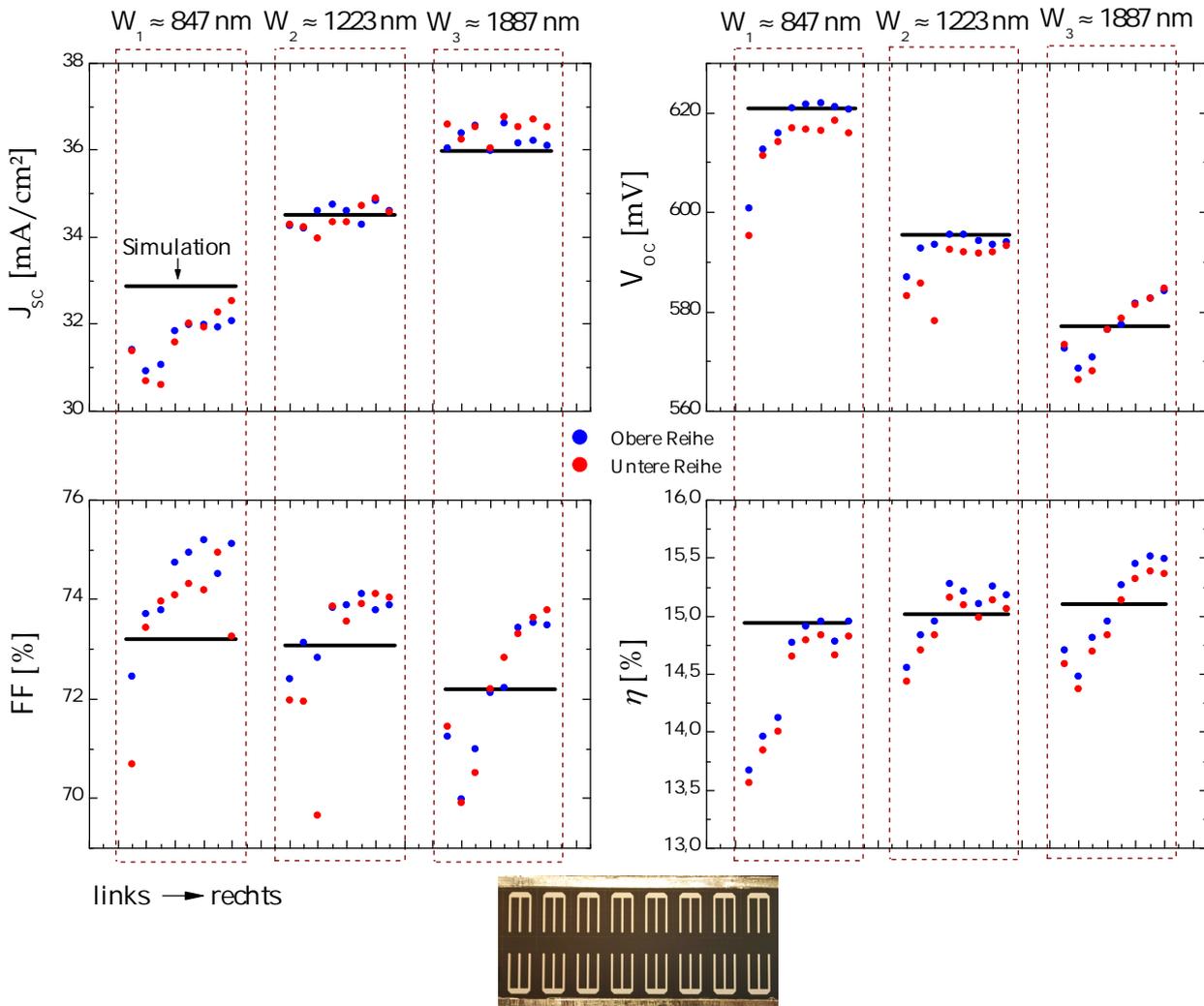


Abbildung 6.5: Zusammenfassung aller Zell-Parameter für die drei unterschiedlichen Absorberdicken und simulierte Werte (schwarze Balken).

	$W_1 = 847 \text{ nm}$	$W_2 = 1223 \text{ nm}$	$W_3 = 1877 \text{ nm}$
$E_A^{J_0}$ [eV]	1,19	1,18	1,14
$E_{g,opt}$ [eV]	1,11	1,09	1,07
$\overline{J_0}$ [nA/cm <sup>2</sup> ]	$9 \pm 20$	$37 \pm 37$	$76 \pm 69$
$\overline{m}$	$1,53 \pm 0,11$	$1,68 \pm 0,07$	$1,71 \pm 0,10$
$\overline{V_{oc}}$ [mV]	$615 \pm 7$	$591 \pm 5$	$577 \pm 6$

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der die Bandlückenvariation in der RLZ bestätigenden Energien und der Dioden-Parameter sowie der dadurch determinierten Leerlaufspannungen.

genitäten im chemischen Profil (z.B. Schwefel-Einbringung am HK). Der eingezeichnete schwarze Balken markiert jeweils den simulierten Wert. Es lässt sich erkennen, dass das Modell den Trend aller Parameter in den Grenzen der statistischen Streuung gut vorhersagen kann. Einzig  $J_{sc}$  für den dünnsten Absorber wird durch die Simulation leicht überschätzt. In Abb. 6.2 zeigt sich, dass die entsprechende EQE im Bereich  $700 \text{ nm} < \lambda < 850 \text{ nm}$  zu hoch simuliert wird, was eventuell auf nicht berücksichtigte, veränderte Reflexionseigenschaften zurückzuführen ist (schwarze Verläufe).

Zusammenfassend konnte eine Steigerung der Leerlaufspannung durch Einbringen von Gallium in die RLZ erreicht werden. Dies wurde hier durch eine Reduktion der CIGSSe-Schichtdicke realisiert, weshalb Verluste in  $J_{sc}$  auftreten. Insgesamt führt dies somit nicht zur erhofften Effizienzsteigerung (siehe Tab. 6.2). Allerdings kann  $\eta$  bei einer reduzierten Absorberdicke von 35 % ( $W_2$ ) im Rahmen

Absorberdicke [nm]	$\overline{\eta}$ [%]
$W_1 = 847$	$14,5 \pm 0,7$
$W_2 = 1223$	$15,0 \pm 0,5$
$W_3 = 1877$	$15,1 \pm 0,7$

Tabelle 6.2: Effizienzenverlauf bei Absorberdickenvariation.

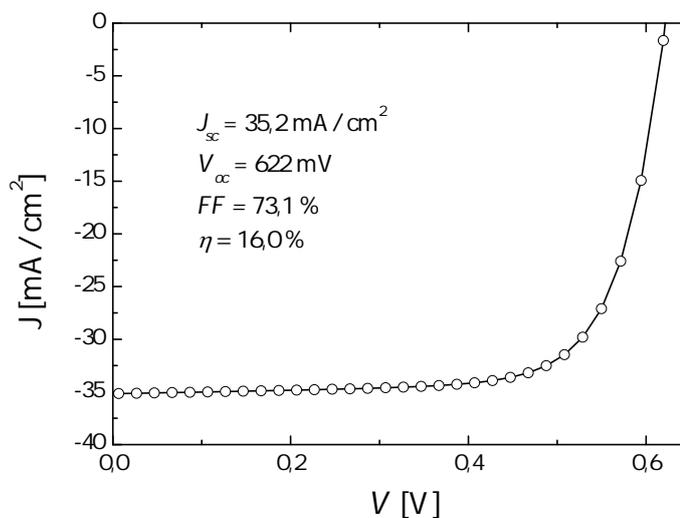


Abbildung 6.6: Simulierte IV-Kennlinie für minimalen GGI  $\approx 0,1$  bei Erhaltung der Baseline-Absorberdicke.

der Streuung erhalten bleiben. Aus ökonomischer Sicht überwiegen hier die durch Materialeinsparungen reduzierten Kosten gegebenenfalls die Effizienzverluste. Um das Potential der  $\eta$ -Steigerung durch eine erhöhte Bandlücke abzuschätzen, wurde das Bandlückenprofil des dünnen Absorbers (minimaler GGI  $\approx 0,1$ ) im Modell auf die Dicke der Baselinezelle ausgedehnt. Die simulierte IV-Kennlinie ist in Abb. 6.6 dargestellt. Aus der signifikanten Steigerung von  $V_{oc}$  und des Füllfaktor ergäbe sich eine deutlich erhöhte Effizienz von  $\eta = 16\%$ .

### 6.1.2 Steigerung der S-Konzentration am Heterokontakt

Durch Änderungen im Sulfidierungsprozess (vgl. Kap. 2.2.4) konnte die Schwefelkonzentration nahe des Heterokontaktes erhöht werden. Dazu zeigt Abb. 6.7 den aus SIMS-Messungen bestimmten, qualitativen SSSe-Verlauf der Baseline-Zelle im Vergleich zur modifizierten Probe. Die Umstellungen im Prozess ergaben nicht nur einen leicht höheren S-Gehalt am HK, sondern auch in Richtung Rückkontakt, was hier aber nicht weiter berücksichtigt werden soll. Es ist somit wieder eine Bandlückenaufweitung erreicht worden, die allerdings nur lokal am Heterokontakt und nicht über die gesamte RLZ zu erwarten ist. Im Folgenden sollen die Auswirkungen auf die Zelleigenschaften erläutert werden.

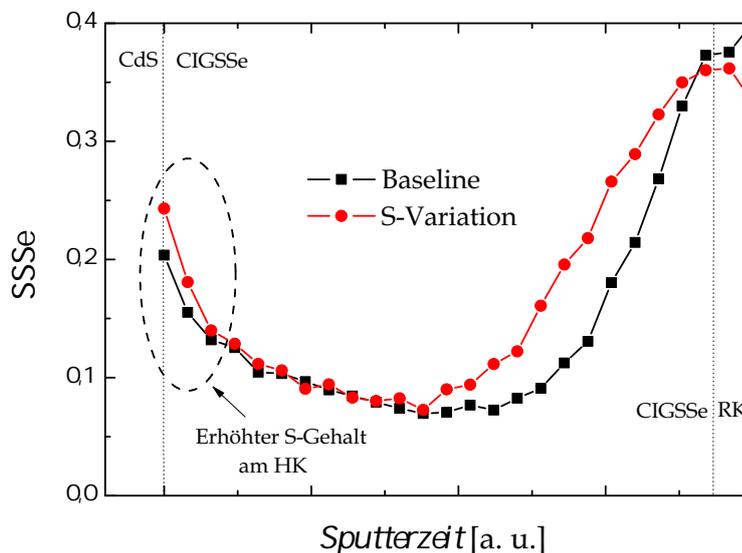


Abbildung 6.7: Aus SIMS-Messungen erhaltene SSSe-Profile der betrachteten Absorbertypen.

Der in Abb. 6.8 (a) dargestellte Vergleich der Quanteneffizienzen zeigt, dass die S-Variation keinen signifikanten Einfluss auf die Ladungsträgerereinsammlung hat. Anders als beim vorherigen Ansatz zur Spannungssteigerung sind daher keine Verluste im Kurzschlussstrom durch eine verringerte Absorption zu erwarten (für beide Proben  $J_{sc}^{EQE} = 36,2 \text{ mA/cm}^2$ ). Abbildung 6.8 (b) fasst alle gemessenen Hellkennlinien zusammen. Die geringen Unterschiede sind in dieser Darstellung jedoch kaum auszumachen, so dass der Effekt der S-Variation erst bei Betrachtung der Mittelwerte in Tab. 6.3 ersichtlich wird. Während  $J_{sc}$  annähernd konstant bleibt, ergibt sich (wie vorhergesagt) eine Steigerung der Leerlaufspannung. Aufgrund der nur kleinen Änderung im S-Profil ist diese allerdings mit  $\Delta V_{oc} = +5 \text{ mV}$  eher gering. Auch die vorhergesagte Steigerung der Aktivierungsenergie von  $J_0$  liegt mit  $\Delta E_A^{J_0} = 4 \text{ meV}$  (Messung hier nicht gezeigt) in diesem Bereich. Zusammen mit dem leicht gestiegenen Füllfaktor ergibt sich daraus eine mittlere Effizienzsteigerung von  $\Delta\eta = 0,3\%$ -Punkten.

Leider konnten keine quantitativen Analysen der S-Variation in Abhängigkeit der Absorbertiefe erreicht werden. Somit wird an dieser Stelle auch der Effekt der schwefelabhängigen Bandlückenauf-

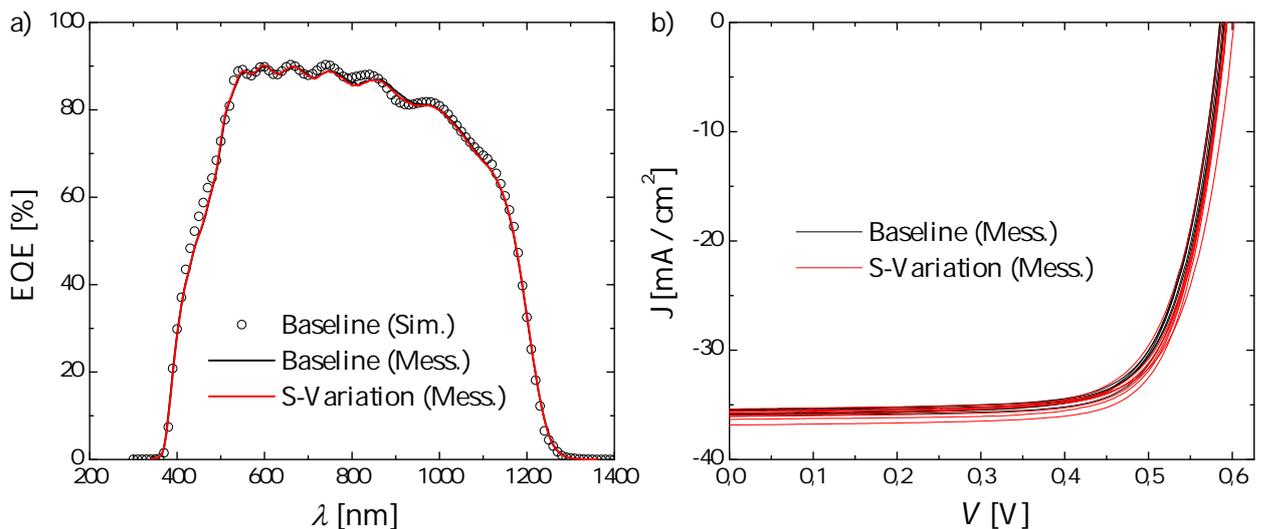


Abbildung 6.8: Variation von EQE- (a) und IV-Messungen (b) für die S-Variation und Baselinezelle.

Parameter	Baseline	S-Variation	Gewinn
$\overline{V_{oc}}$ [mV]	$588 \pm 2$	$593 \pm 4$	+ 5
$\overline{J_{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$36,0 \pm 0,7$	$36,2 \pm 0,8$	+ 0,2
$\overline{FF}$ [%]	$73,8 \pm 0,4$	$74,0 \pm 0,9$	+ 0,2
$\overline{\eta}$ [%]	$15,6 \pm 0,4$	$15,9 \pm 0,6$	+ 0,3

Tabelle 6.3: Änderung der Solarzellenkenngrößen nach Variation der Grenzflächenbandlücke am Heterokontakt durch Variation des Schwefelgehalts.

weitung nur qualitativ anhand des gefundenen Modells betrachtet. Hierzu wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Bandlückenverläufe im Bereich des Heterokontaktes simuliert (siehe Abb. 6.9 (a)). Wie die Entwicklung der Kenngrößen in Abb. 6.9 (b) zeigt, können  $V_{oc}$  und  $FF$  sukzessive mit ansteigendem Schwefelgehalt erhöht werden. Für die maximal betrachtete Bandlückenaufweitung ( $E_g^{HK} = 1,18 \text{ eV} \rightarrow 1,26 \text{ eV}$ ) resultiert dies in einem Effizienzgewinn von  $\Delta\eta = 0,45 \%$ -Punkten. Die Kurzschlussstromdichte bleibt unter der Variation, wie auch in den Messungen beobachtet, konstant. Der Vergleich mit der gemessenen Steigerung der Leerlaufspannung (siehe rote Linie) deutet auf eine gesteigerte Bandlücke am Heterokontakt von etwa 40 meV auf  $E_g^{HK} \approx 1,22 \text{ eV}$  hin (grüne Profilkurve). Dies entspräche einer Steigerung von  $SSSe = 0,29$  für die Baseline auf  $SSSe = 0,37$  für die S-Variation. Da der räumliche Anstieg des  $SSSe$  aus den SIMS-Profilen nicht quantifizierbar ist (hier  $\Delta SSSe = +0,04$  am HK), lassen sich die exakten Werte nicht auf die reale chemische Struktur abbilden. Dennoch kann die Simulation den gemessenen Trend vorhersagen und erklären. Die erreichte Aufweitung der maximalen Bandlücke, bei gleichbleibender Eindringtiefe des Schwefels ergab ein vergleichsweise geringes Potential zur  $V_{oc}$ -Steigerung. Um die Auswirkungen einer tieferen Eindiffusion des Schwefels bei nun gleich bleibendem  $E_g^{HK}$  zu studieren, wurden die Kenngrößen für das in Abb. 6.9 (a) eingezeichnete, verbreiterte Profil (gestrichelte Linie) simuliert. Zwar resultieren aus der geringeren Gesamtdicke des Bereiches minimaler Bandlücke leichte Verluste im Photostrom ( $\Delta J_{sc} = -0,2 \text{ mA/cm}^2$ ), jedoch steigt die Leerlaufspannung um  $\Delta V_{oc} = +22 \text{ mV}$  und damit auch die Effizienz um  $\Delta\eta = +0,7 \%$ -Punkte. Eine homogen erhöhte Bandlücke in der Raumladungszone scheint somit zu einem insgesamt kleinerem Rekombinationsstrom zu führen als eine auf den grenzflächennahen Bereich beschränkte Bandlückenaufweitung.

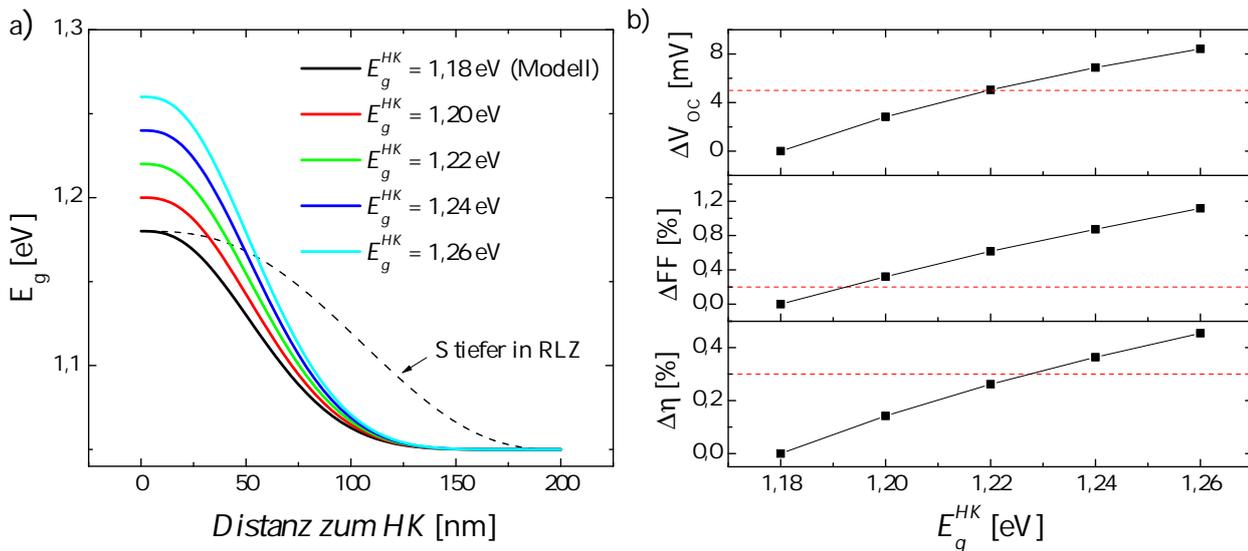


Abbildung 6.9: Variation des simulierten S-Profiles (a), sowie sich daraus ergebende Entwicklung der Kenngrößen (b).

Abschließend lässt sich sagen, dass beide Ansätze zur Steigerung der Leerlaufspannung die durch das Modell vorhergesagten Resultate ergaben. Im Falle der Einbindung von Gallium in die RLZ resultierte aufgrund der nötigen Schichtdickenreduktion kein Effizienzgewinn aus den  $V_{oc}$ -Steigerungen. Allerdings zeigte sich hier ein deutlich höheres Potential zur Verbesserung von  $V_{oc}$  (vgl. Abb. 6.6), als für die S-Variation am Heterokontakt. Letztere brachte jedoch eine "echte" Effizienzsteigerung mit sich.

## 6.2 Steigerung der Kurzschlussstromdichte

Zur Steigerung der Kurzschlussstromdichte bestehen prinzipiell drei Möglichkeiten. Eine Verbesserung der Absorberqualität ( $\rightarrow$  erhöhte Diffusionslänge), ein erhöhter Absorptionsgrad ( $\rightarrow$  dickerer Absorber oder "light-trapping") sowie eine Optimierung der optischen Eigenschaften der Fensterschichten. Um die Potentiale der verschiedenen Ansätze für die vorliegende Baseline-Zelle zu bestimmen, wurde der  $J_{sc}$ -Gewinn aus EQE-Simulationen unter folgenden Annahmen berechnet:

(i) unendliche Diffusionslänge im gesamten Absorber, (ii) dreifache Absorberdicke und (iii) Vernachlässigung der TCO- und Puffer-Absorption, sowie der Gesamtreflexion. Die sich ergebenden Werte, welche sich insgesamt zu  $\Delta J_{sc}^{tot} = 9,7 \text{ mA/cm}^2$  addieren, fasst Tab. 6.4 zusammen. Unter Annahme dieser Randbedingungen liefert die Simulation eine maximal mögliche Kurzschlussstromdichte von  $J_{sc}^{max} = 46,2 \text{ mA/cm}^2$ , welche nur knapp oberhalb des im Shockley-Queisser Limit für die minimale Bandlücke von  $E_g = 1,04 \text{ eV}$  berechneten Wertes liegt ( $J_{sc}^{max} = 46,1 \text{ mA/cm}^2$ ). Im

	Diffusionslänge	Absorption	Fensterschichten (davon $R$ )
$\Delta J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	+ 0,29	+ 0,51	+ 8,89 (4,02)

Tabelle 6.4: Vergleich der Potentiale zur  $J_{sc}$ -Steigerung.

einzelnen zeigt sich, dass durch die hohe Diffusionslänge erwartungsgemäß fast keine Verluste mehr in der Ladungsträgerereinsammlung auftreten. Etwas größer ist das Potential eines verlängerten optischen Weges im Absorber und der hierdurch erhöhten Absorptionswahrscheinlichkeit für langwelliges

Licht. Der wesentliche Anteil geht allerdings durch die Absorption in den Fensterschichten und die Reflexion verloren. Um die Gesamtreflexion der Zelle zu minimieren, ließe sich beispielsweise eine Antireflexbeschichtung (z.B.  $\text{MgF}_2$  [32] oder  $\text{ZnO}$ -Nanostäbe [138]) verwenden oder die Oberfläche durch nasschemisches Ätzen texturieren [139]. Diese Schritte sind jedoch aus ökonomischen Gesichtspunkten auf industriellem Maßstab nicht sinnvoll, da diese zusätzliche Elemente innerhalb der Prozesskette erfordern, deren Kosten nicht durch die Wirkungsgradsteigerung kompensiert werden können. Bleibt die Absorption der Fensterschichten. Zur Verringerung der Absorptionsverluste in der Pufferschicht wird verstärkt an alternativen, nicht toxischen Puffer-Materialien mit vergrößerter Bandlücke geforscht. Um prozessnahe und kurzfristig umsetzbare Optimierungsstrategien näher zu erforschen, soll aber der Weg der verringerten, parasitären  $\text{ZnO}$ -Absorption untersucht werden. Hierzu werden mit der Dickenreduktion und der reduzierten Dotierkonzentration für das n- $\text{ZnO}$  zwei Ansätze betrachtet.

### 6.2.1 $\text{ZnO:Al}$ Dickenreduktion

Um das Potential einer  $\text{ZnO:Al}$ -Dickenvariation zu studieren, wurde diese drastisch bis auf  $d_{\text{ZnO}} = 200 \text{ nm}$  (typisch für Rekordzellen) reduziert. In diesem Abschnitt sollen die Auswirkungen auf die elektrooptischen Eigenschaften, sowie deren Vorhersagbarkeit durch das aufgestellte Modell analysiert werden. Primär ist durch die Dickenreduktion von einer Änderung der optischen Eigenschaften auszugehen. Hierzu vergleicht Abb. 6.10 (a) die experimentell bestimmten Werte für

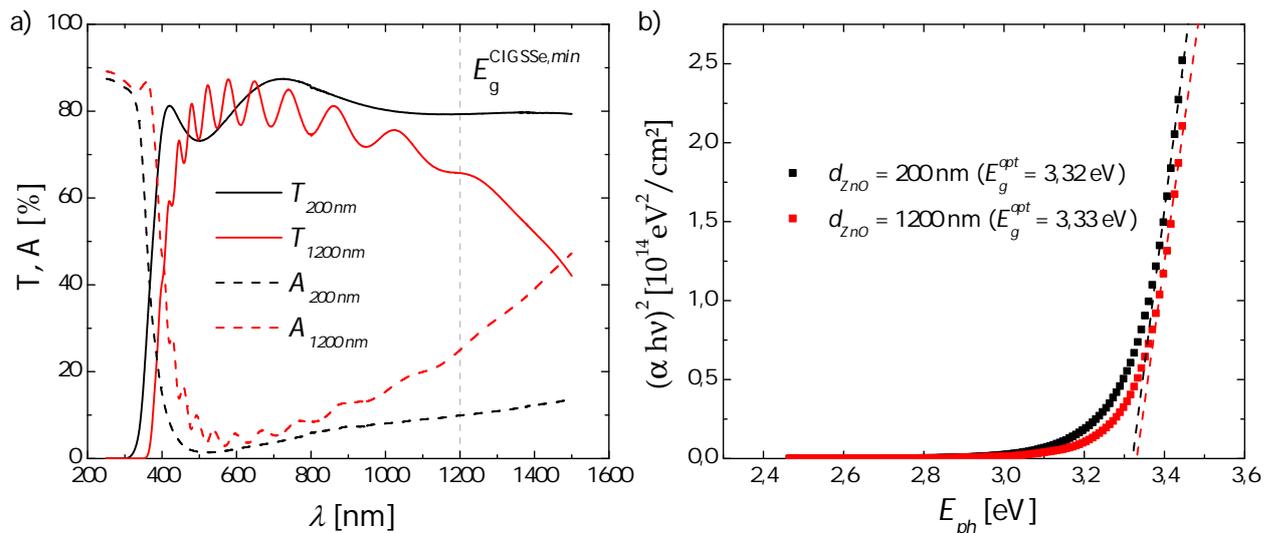


Abbildung 6.10: Transmissions- und Absorptionsspektren für 200 nm und 1200 nm  $\text{ZnO:Al}$  auf Glas (a), sowie Extrapolation zur Bestimmung der Bandlücke (b).

die Transmission und die berechnete Absorption der 200 nm und 1200 nm (Baseline) dicken  $\text{ZnO}$ -Schicht auf Glas. Aus der geringeren Schichtdicke folgt eine kleinere Anzahl an Interferenzextrema im Transmissionsverlauf. Aufgrund der angesprochenen Mehrfachreflexionen wird die Absorption für Energien knapp oberhalb der Bandlücke überschätzt, wobei dieser Effekt mit der Schichtdicke zunimmt. Insgesamt ergibt sich vor allem im Bereich  $\lambda < 450 \text{ nm}$  (verringerte Interband-Absorption) und  $\lambda > 800 \text{ nm}$  (verringerte FLA) eine erhöhte Transmission für das dünne TCO. Wie Abb. 6.10 (b) zeigt, ist dies im kurzwelligen Bereich nicht auf eine variierte Bandlückenenergie (nimmt leicht ab für dünnes TCO), sondern primär auf die Schichtdicke zurückzuführen.

Die Auswirkungen der erhöhten Transmission auf den Kurzschlussstrom zeigen sich im Verlauf der Quanteneffizienzen (Abb. 6.11 (a)). Auch hier lässt sich für die Zelle mit dem dünnen n- $\text{ZnO}$

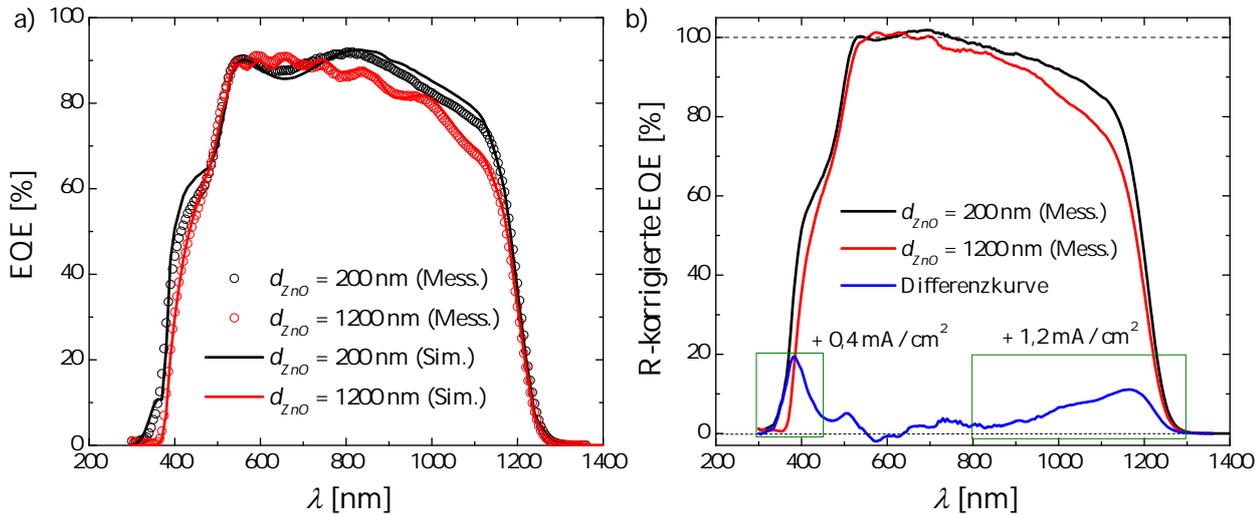


Abbildung 6.11: Gemessene und simulierte EQE (a) sowie Vergleich der  $R$ -korrigierten EQE (b) bei variiertem TCO-Dicke.

eine erhöhte EQE in den oben beschriebenen Spektralbereichen feststellen. Dies resultiert in einer Steigerung der Kurzschlussstromdichte von  $J_{sc}^{1200nm} = 36,4 \text{ mA/cm}^2$  zu  $J_{sc}^{200nm} = 37,8 \text{ mA/cm}^2$ . Die simulierten EQE-Verläufe können beide Messungen gut beschreiben. Im Falle der Zelle mit dickenreduziertem TCO ergeben sich vor allem in der Amplitude des Interferenzmusters leichte Abweichungen. Zu erklären ist dies eventuell dadurch, dass die Reflexion der Zelle nicht an der selben Stelle gemessen wurde wie die EQE. Des Weiteren sind leichte Änderungen im Absorptionsverhalten von ZnO auf Glas (woraus  $\alpha(\lambda)$  für Simulation bestimmt wurde) zu ZnO auf dem rauen CIGSS-Absorber, etwa durch eine Verlängerung des optischen Weges, nicht auszuschließen.

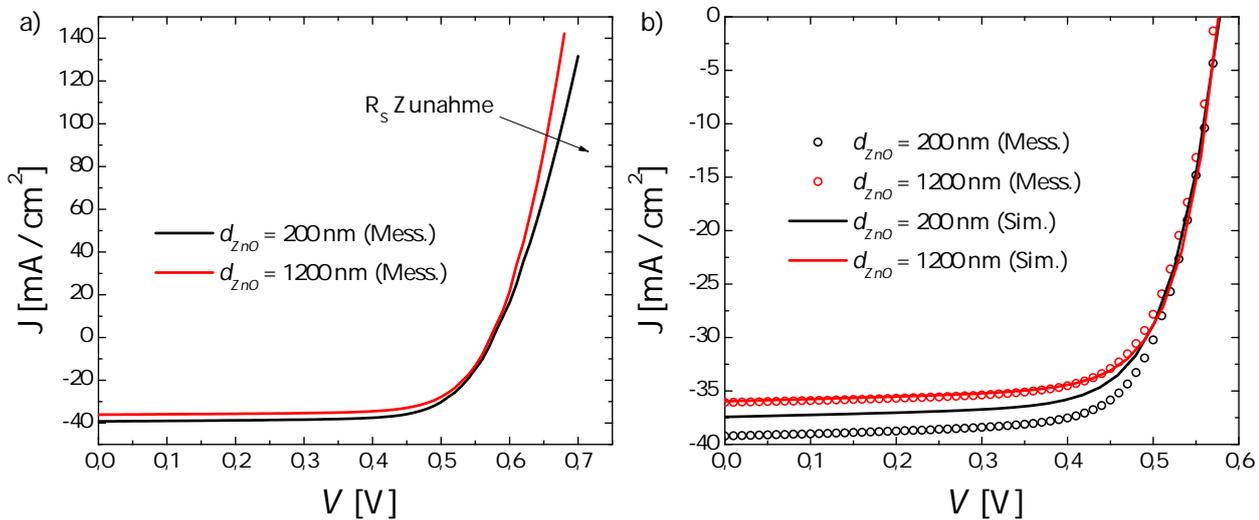


Abbildung 6.12: Gemessene IV-Kennlinien bei variiertem ZnO-Dicke (a) und Vergleich mit Simulation im 4. Quadranten (b).

Um den reinen Effekt der verringerten Absorption zu veranschaulichen, zeigt Abb. 6.11 (b) die reflexionskorrigierte EQE der beiden Zellen. Die leichte Überschreitung der 100 % bestätigt die Vermutung, dass die Reflexion am Ort der EQE-Messung nicht exakt derjenigen am Ort der Reflexionsmessung entspricht. Zudem ist die Differenzkurve mit eingezeichnet, welche den spektralen Gewinn durch die verringerte TCO-Absorption direkt abbildet. Es zeigt sich, dass mit der Dickenreduktion

vor allem Verluste durch die freie Ladungsträgerabsorption im n-ZnO minimiert werden können. So ergeben sich für  $\lambda < 450$  nm nur etwa 25 % des Gesamtgewinns ( $\Delta J_{sc} = + 0,4$  mA/cm<sup>2</sup>). Insgesamt resultiert aus der verringerten ZnO-Dicke eine Steigerung der Kurzschlussstromdichte. Dies zeigt sich auch in den IV-Kennlinien (siehe Abb. 6.12 (a & b)). Jedoch liegt der gemessene  $J_{sc}$ -Wert hier deutlich über den aus der EQE und der Simulation ermittelten Werten (vgl. Abb. 6.12 (b)). Tabelle 6.5 fasst die einzelnen Kenngrößen zusammen. Um den Trend zu verdeutlichen, sind zusätzlich die Ergebnisse einer ebenfalls vermessenen Zelle mit sehr dickem TCO dargestellt ( $d_{ZnO} = 1600$  nm). Die Simulation gibt den Verlauf der gemessenen Parameter gut wieder. Quantitativ zeigt sich die größte Diskrepanz zum Experiment für  $J_{sc}$  im Falle von  $d_{ZnO} = 200$  nm. Diese lässt sich nicht auf einen Effekt der ZnO-Dicke zurückführen, sondern resultiert höchstwahrscheinlich aus einer Abweichung des Spektrums des Sonnensimulators zum AM 1.5G-Spektrum (“mismatch factor”). Neben der  $J_{sc}$ -Steigerung zeigt sich mit abnehmender TCO-Dicke eine leichte Verbesserung der Leerlaufspannung, welche in diesem Ausmaß nicht durch die Simulation wiedergegeben wird. Es konnte gezeigt werden, dass die Netto-Dotierkonzentration im Absorber mit zunehmender ZnO-Dicke abnimmt. Als Ursache wurde hier die nötige verlängerte thermische Belastung durch den ZnO-Sputterprozess identifiziert (siehe Veröffentlichung [140]).

	$d_{ZnO} = 200$ nm		$d_{ZnO} = 1200$ nm		$d_{ZnO} = 1600$ nm	
	Messung	Simulation	Messung	Simulation	Messung	Simulation
$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	39,2	37,4	36,1	36,0	35,7	35,0
$V_{oc}$ [mV]	574	578	571	577	566	576
$FF$ [%]	71,7	71,1	72,1	72,5	71,5	72,5
$\eta$ [%]	16,2	15,4	14,8	15,1	14,4	14,6
$R_s$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	0,64		0,31		0,30	
$R_{sq}$ [ $\Omega$ sq]	68,0 $\pm$ 1,5		8,5 $\pm$ 0,1			
$\rho$ [ $\mu\Omega$ cm]	1360 $\pm$ 30		1017 $\pm$ 12			

Tabelle 6.5: Gemessene und simulierte Zell-Kenngrößen sowie Widerstandswerte bei TCO-Dickenvariation.

Die Dickenreduktion führt letztendlich zu einer gemessenen Effizienzsteigerung von  $\Delta\eta = 1,4$  %-Punkten (0,3 %-Punkte aus Simulation). Allerdings gilt dies nur für den hier betrachteten Zellmaßstab. Eine wichtige Größe für die Aufskalierung zum Modul ist der Serienwiderstand, welcher sich gemäß der Serienschaltung von Einzelzellen aufaddiert und so den Füllfaktor limitieren kann. Tabelle 6.5 zeigt, dass sich  $R_s$  durch die verringerte laterale Leitfähigkeit des ZnO:Al etwa um den Faktor 2 für  $d_{ZnO} = 200$  nm erhöht. Per Vier-Punkt-Methode wurde eine entsprechende Steigerung des Flächenwiderstandes  $R_{sq}$  für 1200 nm zu 200 nm n-ZnO auf Glas gemessen. Hieraus ergibt sich jedoch ein ebenfalls erhöhter spezifischer Widerstand  $\rho$  (siehe Tab. 6.5), was eine Änderung der elektrischen Eigenschaften des TCOs vermuten lässt.

Tatsächlich konnten strukturelle Unterschiede, welche die elektrischen Eigenschaften beeinflussen, festgestellt werden. So zeigt der Vergleich der XRD-Messungen an ZnO-Schichten auf Glas eine signifikant erniedrigte (002)-Textur mit sinkender TCO-Dicke (siehe Abb. 6.13 (a)). Abbildung 6.13 (b) stellt den Verlauf der Intensitätsverhältnisse des (103)- zum (002)-Peak dar. Es lässt sich erkennen, dass der Anteil an (103)-orientierten Körnern mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Dies zeigen auch die eingefügten Polfiguren des (002)-Peaks. Während das Signal für  $d_{ZnO} \geq 1200$  nm ein sehr lokales Maximum bei einer Probenkipfung von  $\varphi_{x/y} = 0^\circ$  aufweist (starke (002)-Textur),

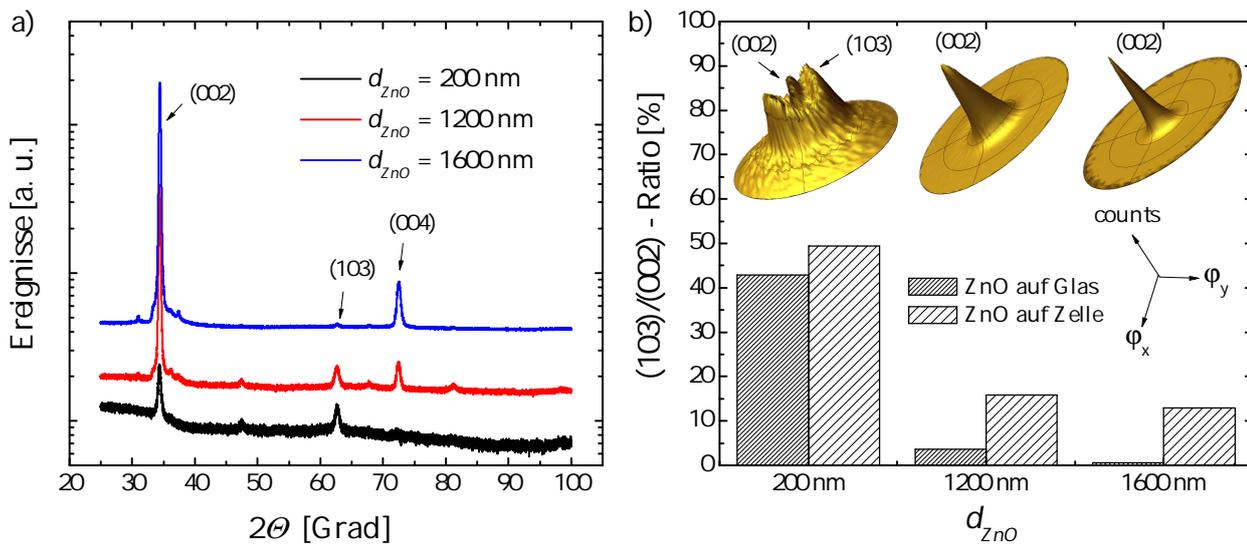


Abbildung 6.13: Röntgenspektren der drei unterschiedlich dicken ZnO-Schichten auf Glas (a) sowie Vergleich der (103)/(002)-Intensitätsverhältnisse und (002)-Polfiguren (b).

bildet sich für  $d_{ZnO} = 200\text{ nm}$  ein zweites Maximum bei  $\varphi_{x/y} \approx 30^\circ$ , was auf eine zweite Textur in (103)-Richtung hinweist. Der gleiche Trend ergibt sich für das n-ZnO auf der Zelle, wobei die (002)-Textur hier ohnehin etwas schwächer ausgeprägt ist (vgl. Abb. 3.19). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das ZnO während des Sputterprozesses zunächst teilweise oder vollständig in (103)-Richtung aufwächst, um später in die (002)-Orientierung überzugehen. Die sich aus der schwächeren (002)-Textur ergebende, verringerte Querleitfähigkeit könnte den gesteigerten spezifischen Widerstand des dünnen TCOs erklären.

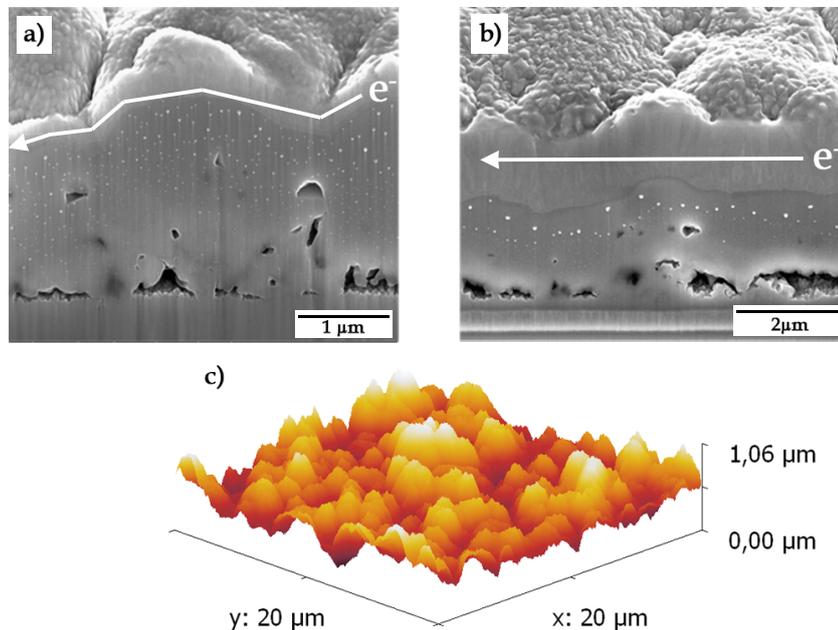


Abbildung 6.14: Illustration der Wegverlängerung des Elektronentransports für  $d_{ZnO} = 200\text{ nm}$  (a) im Vergleich zur kürzesten Transportstrecke für  $d_{ZnO} = 1200\text{ nm}$  (b) und AFM-Aufnahme der Zelloberfläche (c).

Zudem könnte die vom Absorber aufgeprägte Topographie des ZnO:Al auf der Zelle den lateralen Elektronentransport beeinflussen. Während die Ladungsträger für  $d_{ZnO} = 1200\text{ nm}$  parallel zum

Substrat abgeleitet werden können, ergibt sich aufgrund der hohen Welligkeit für  $d_{ZnO} = 200$  nm eine Verlängerung des kürzesten Transportweges von etwa 3-4% (siehe Abb. 6.14 (a & b)). AFM-Höhenprofile, wie exemplarisch in Abb. 6.14 (c) dargestellt, ergaben eine maximale Welligkeit ( $\hat{=}$  Abstand tiefstes Tal zu höchstem Berg) von  $W_{max} = (1140 \pm 170)$  nm. Die in der Baseline verwendete ZnO-Dicke erlaubt somit über weite Teile der Zellbreite einen geradlinigen Elektronentransport. Wie stark sich der Effekt des verlängerten Minimalweges für dünne TCOs quantitativ auf den resultierenden Serienwiderstand auswirkt, kann jedoch nur vermutet werden.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Kurzschlussstromdichte und damit auch die Effizienz der CIGSSE-Zelle durch eine ZnO:Al-Dickenreduktion erhöht werden konnten. Hierbei trugen vor allem die minimierten Verluste durch die verringerte FLA im ZnO bei. Der Effizienzgewinn ist allerdings mit einer auf Modulebene unerwünschten  $R_s$ -Steigerung verbunden.

### 6.2.2 Reduktion der ZnO:Al-Dotierkonzentration

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass der größte Anteil der optischen Verluste im ZnO:Al der Absorption durch freie Ladungsträger zuzuschreiben ist. Nach Kessler ist die Lichtabsorption durch das quasifreie Elektronengas in Halbleitern proportional zur Ladungsträgerkonzentration [141]. Neben dem zuvor diskutierten Ansatz lässt sich die FLA somit durch eine Verringerung von  $n$  (bestimmt durch Al-Gehalt) reduzieren. Um das Potential einer geringeren TCO-Dotierung zu bestimmen, wurde die EQE bei vernachlässigter FLA ( $\alpha_{ZnO} = 0$  für  $\lambda > 600$  nm) simuliert und mit der Baseline-Zelle verglichen (siehe Abb. 6.15 (a)). Es ergibt sich eine maximal mögliche Steigerung der Kurzschlussstromdichte von  $\Delta J_{sc} = 1,5$  mA/cm<sup>2</sup>.

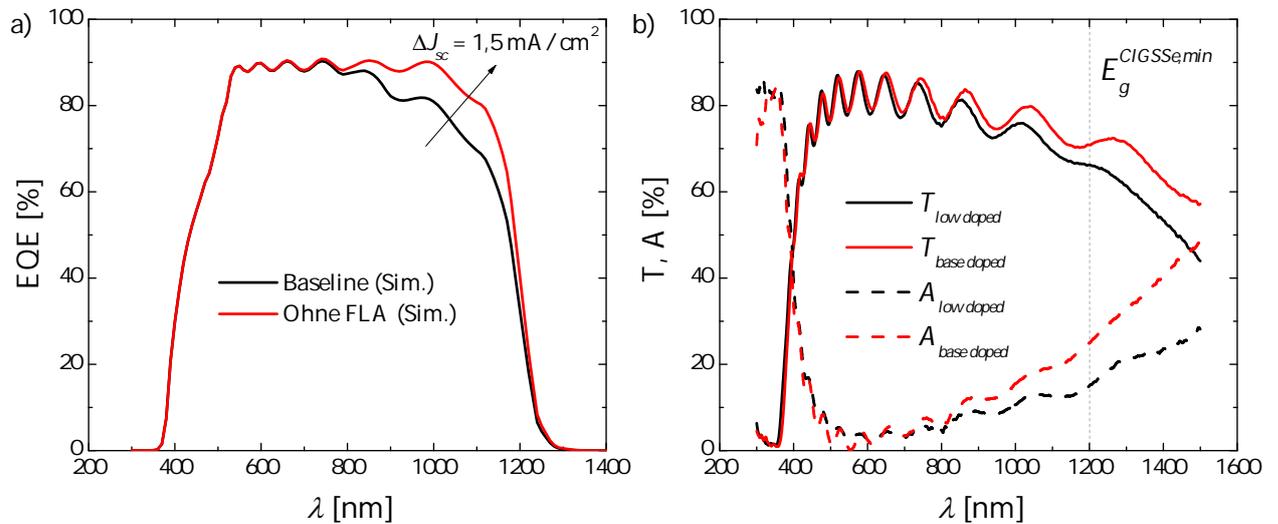


Abbildung 6.15: Simulierte EQE bei Einbeziehung der gemessenen ZnO:Al-Absorption (Baseline-Fall) und bei Vernachlässigung der FLA ( $\alpha_{ZnO} = 0$  für  $\lambda > 600$  nm) (a) sowie Vergleich der optischen Parameter für das standardmäßig und niedrig-dotierte n-ZnO auf Glas (b).

Nach der Drude-Theorie sinkt jedoch auch die Leitfähigkeit linear mit kleiner werdendem  $n$ , so dass wiederum ein erhöhter Serienwiderstand zu erwarten ist. In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen einer verringerten TCO-Dotierkonzentration auf  $\eta$  und  $R_s$  diskutiert und mit dem Modell verglichen. Die Absolutwerte des Aluminium-Gehaltes werden dabei aus schutzrechtsrelevanten Gründen nicht quantitativ angegeben, sondern als gering-dotiert (oder "low doped") bzw. standard-dotiert (oder "base doped") angegeben. Des Weiteren ist die Dicke der Baseline-Zelle als

Folge der industriellen Weiterentwicklung um etwa 400 nm reduziert, was in den Simulationen berücksichtigt ist.

Abbildung 6.15 (b) vergleicht die Transmission und Absorption des für die Zellen verwandten standard- und niedrig-dotierten ZnO auf Glas. Ab einer Wellenlänge von  $\lambda \approx 700$  nm lässt sich ein deutlich kleinerer Absorptionsgrad für das niedrig-dotierte TCO ausmachen, was zu einer erhöhten Transmission in diesem Spektralbereich führt. Wie in Abschnitt 3.4.2 wurde aus den optischen Daten der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\lambda)$  bestimmt und in SCAPS eingefügt. Alle weiteren Parameter bleiben in der Simulation konstant.

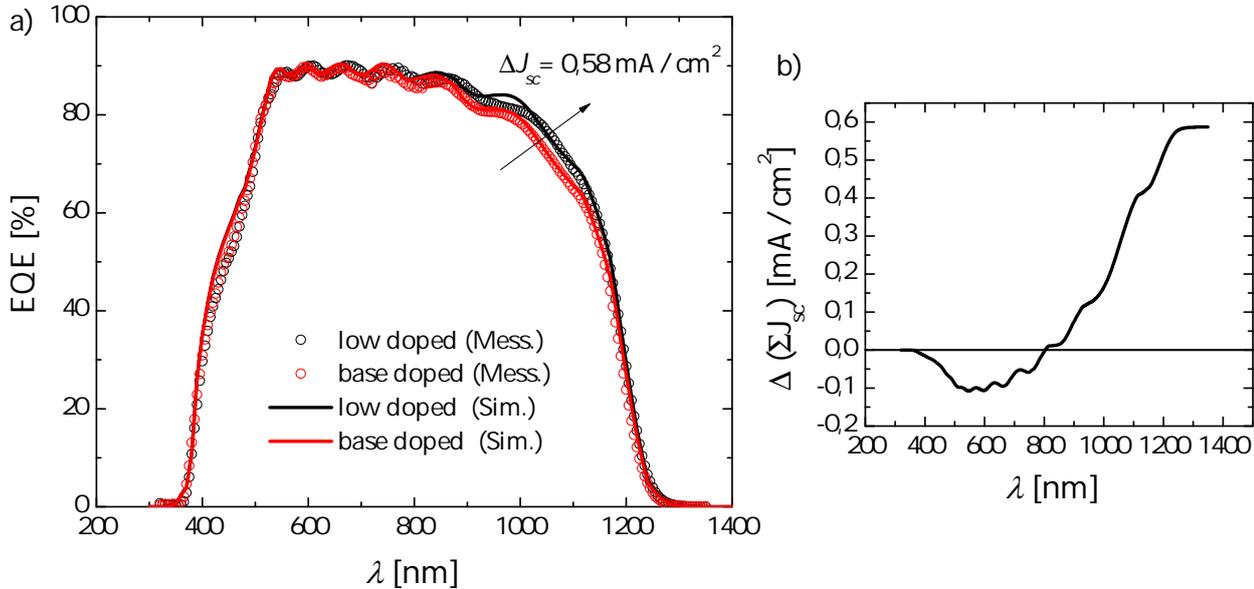


Abbildung 6.16: Vergleich der gemessenen und simulierten EQE bei variiertem n-ZnO Dotierung (a), sowie aufsummierter  $J_{sc}$ -Gewinn für die Zelle mit niedrig-dotiertem TCO (b).

Aus den in Abb. 6.17 (a) dargestellten EQE-Messungen folgt die erwartete  $J_{sc}$ -Steigerung von  $J_{sc}^{EQE} = 35,67 \text{ mA/cm}^2$  (base doped) zu  $J_{sc}^{EQE} = 36,25 \text{ mA/cm}^2$  (low doped). Die simulierten Kurven geben dabei den Verlauf der Messungen auch im langwelligen Bereich sehr gut wieder, was abermals die bestimmten und empirisch angepassten Absorptionskoeffizienten für ZnO:Al sowie die angenommenen Diffusionslängen im Absorber bestätigt. Zur Veranschaulichung der spektralen  $J_{sc}$ -Gewinne zeigt Abb. 6.17 (b) die Differenz der aufsummierten Kurzschlussstromdichten  $\Delta(\Sigma J_{sc}) = \Sigma J_{sc}^{low} - \Sigma J_{sc}^{base}$ . Während bis  $\lambda \approx 500$  nm zunächst leichte Verluste auftreten (wahrscheinlich durch minimale Änderungen im CdS-Puffer), ergibt sich ein deutlicher Anstieg für  $\lambda > 600$  nm, was sich mit der erhöhten Transmission des niedrig-dotierten ZnO in diesem Bereich deckt. Der rein durch die verringerte FLA geleistete Beitrag zur  $J_{sc}$ -Steigerung beträgt demnach etwa  $0,7 \text{ mA/cm}^2$ .

Abbildung 6.17 (a) zeigt stellvertretend jeweils eine IV-Messung der beiden Proben. Es lassen sich keine großen Unterschiede im Verlauf der Kennlinien ausmachen, was qualitativ zunächst einmal auf ähnliche Diodenparameter und Widerstände schließen lässt. Der Ausschnitt des 4. Quadranten in Abb. 6.17 (b) stellt die gemessenen und simulierten Kurven gegenüber. Die erkennbare Steigerung der Kurzschlussstromdichte für die Zelle mit niedrig-dotiertem TCO wird durch das Modell vorhergesagt. Tabelle 6.6 fasst die Mittelwerte aller Kenngrößen zusammen. Es zeigt sich, dass wie anhand der Simulation zu erwarten, nur  $J_{sc}$  signifikant durch die Variation der ZnO:Al-Dotierkonzentration beeinflusst wird. Dies resultiert zu einer gemessenen Effizienz-Steigerung von  $\Delta\eta = 0,5$  %-Punkten (0,3 %-Punkte simuliert).

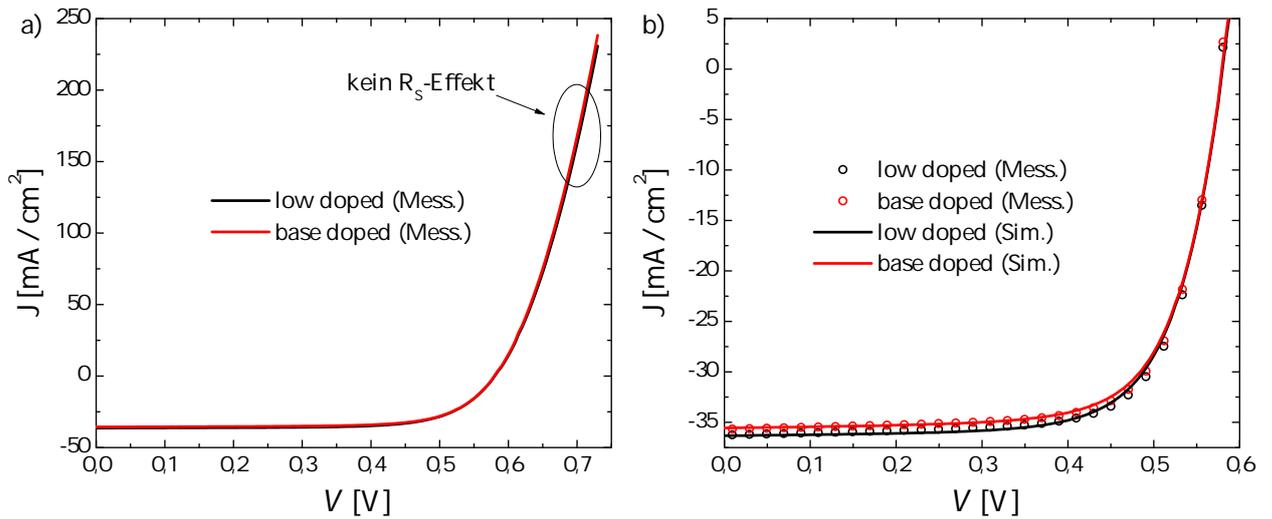


Abbildung 6.17: IV-Kennlinien bei variierter TCO-Dotierung (a) und Vergleich mit den simulierten Kurven (b).

Der Serienwiderstand der Zellen wurde durch die verringerte Dotierung nicht erhöht, was intuitiv zunächst nicht zu erwarten war. Auch die Messungen an den entsprechenden ZnO-Schichten auf Glas zeigten keine Verschlechterung der Querleitfähigkeit (im Gegenteil sogar ein leicht sinkendes  $\rho$  für das niedrig-dotierte TCO). Eine Abnahme der ZnO-Leitfähigkeit mit zunehmender Al-Dotierung wurde auch an anderer Stelle beobachtet und durch eine verringerte Mobilität, beruhend auf einer Al-Segregation an Korngrenzen, begründet [119, 142, 143].

	Standard TCO-Dotierung		Geringe TCO-Dotierung	
	Messung	Simulation	Messung	Simulation
$\overline{J_{sc}}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	$35,7 \pm 0,8$	35,4	$36,7 \pm 1,1$	36,2
$\overline{V_{oc}}$ [mV]	$575 \pm 6$	577	$578 \pm 3$	578
$\overline{FF}$ [%]	$70,4 \pm 1,3$	72,5	$70,7 \pm 0,3$	72,5
$\overline{\eta}$ [%]	$14,5 \pm 0,3$	14,9	$15,0 \pm 0,3$	15,2
$\overline{R_s}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$0,29 \pm 0,01$		$0,29 \pm 0,01$	
$\overline{R_{sq}}$ [ $\Omega\text{sq}$ ]	$8,6 \pm 0,3$		$8,4 \pm 0,1$	
$\overline{\rho}$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	$1026 \pm 36$		$1008 \pm 12$	

Tabelle 6.6: Gemessene und simulierte Zell-Kenngrößen sowie Widerstandswerte bei variierter TCO-Dotierkonzentration.

Es konnte also durch die reduzierte ZnO:Al-Dotierkonzentration eine Effizienzsteigerung erreicht werden, welche, anders als für die reduzierte TCO-Dicke, nicht mit einem erhöhtem  $R_s$  einhergeht. Sollte dies auch für die serienmäßige TCO-Abscheidung auf Modulebene möglich sein, wird eine Umstellung auf die verringerte Dotierung empfohlen. Eine weitere Alternative zur Herabsenkung der Ladungsträgerdichte, bei erhalten bleibender Leitfähigkeit ist der Austausch von Aluminium durch Bor. So wurden deutlich höhere Mobilitäten für ZnO:B-Schichten gemessen, deren Einsatz als TCO in CIGSe-Zellen zu Steigerungen in der langwelligen EQE führte [144].

### 6.3 Zusammenfassung der Ansätze zur Effizienzsteigerung

Anhand des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Simulationsmodells zur Beschreibung der vorliegenden CIGSSe-Solarzellen konnte ein Ansatz zur Steigerung der Leerlaufspannung motiviert werden. Es wurde gezeigt, dass eine Aufweitung der Bandlücke, im die Rekombination bestimmend angenommenen RLZ-Bereich, die Aktivierungsenergie des Sättigungsstromes und somit auch  $V_{oc}$  erhöht. Anders als beim Koverdampfungsprozess lassen sich jedoch im RTP-Verfahren nur schwer homogene, über die gesamte RLZ-Weite erhöhte Ga- und S-Verteilungen erzielen, und es kommt zur dargestellten Segregation. Die signifikante Steigerung der Zell-Effizienzen über ein verbessertes  $V_{oc}$  ist daher vor allem eine technologische Herausforderung. So könnte etwa eine erhöhte Diffusivität des Schwefels im Absorber (z.B. bei Cu-reicherem Absorber [104]) das S-Profil verbreitern, was zum starken  $V_{oc}$ -Anstieg führt. Weiterhin ist ein über die gesamte Absorbertiefe eingebrachter, minimaler Ga-Gehalt wünschenswert, welcher allerdings nur über eine Schichtdickenreduktion zu realisieren war, so dass keine Effizienzsteigerung erzielt werden konnte.

Eine Steigerung der CIGSSe-Bandlücke führt neben den oben angesprochenen Punkten auch zur besseren theoretischen Anpassung an das Sonnenspektrum. So ergibt sich im Shockley-Queisser-Limit eine um ca. 1,4%-Punkte höhere, maximal erreichbare Effizienz bei einer Bandlückensteigerung um  $\Delta E_g \approx 0,1 \text{ eV}$  oder um  $\Delta E_g \approx 0,3 \text{ eV}$  (siehe Maxima in Abb. 2.9). Allerdings zeigt sich für CIGSSe-Zellen, dass bei zu hohen Ga-Gehalten ( $\text{GGI} > 0,3$ ) die erwartete  $V_{oc}$ -Steigerung nicht erreicht wird, was durch den Übergang zur Grenzflächenrekombination am CdS-Puffer oder eine erhöhte RK an Korngrenzen erklärt wird [145].

Die Kurzschlussstromdichte ist wie gezeigt primär durch die ZnO-Schichten, den Puffer und die Reflexion limitiert, während Absorberqualität und -dicke nur noch minimale Verluste ergeben. Es konnte eine deutliche Effizienzsteigerung durch eine Abnahme der TCO-Dotierkonzentration und -Dicke erreicht werden. Für den hier vorliegenden CIGSSe-Absorber mit kleiner Bandlücke führt vor allem die verringerte Absorption durch freie Ladungsträger im n-ZnO zur  $J_{sc}$ -Steigerung. Im Falle des ZnO mit reduziertem Al-Gehalt konnte die Leitfähigkeit sogar erhalten bleiben, so dass hier auch auf Modulebene ein gesteigertes  $\eta$  zu erwarten ist.

## 7 Diskussion des eindimensionalen Ansatzes

Für das in dieser Arbeit entwickelte Modell zur Simulation der CIGSSe-Solarzelle, musste die zuvor charakterisierte, stark inhomogene Struktur auf eine Dimension reduziert werden. Die dazu benötigten Annahmen bringen natürlich gewisse Fehlerquellen mit sich. In diesem Kapitel sollen die Effekte, welche zu möglichen Ungenauigkeiten führen, dargestellt und Ihre Auswirkungen auf die Simulation abgeschätzt werden. Hierzu zeigt Abb. 7.1 schematisch die im Folgenden diskutierten und nicht in der 1D-Simulation berücksichtigten, mehrdimensionalen Einflüsse.

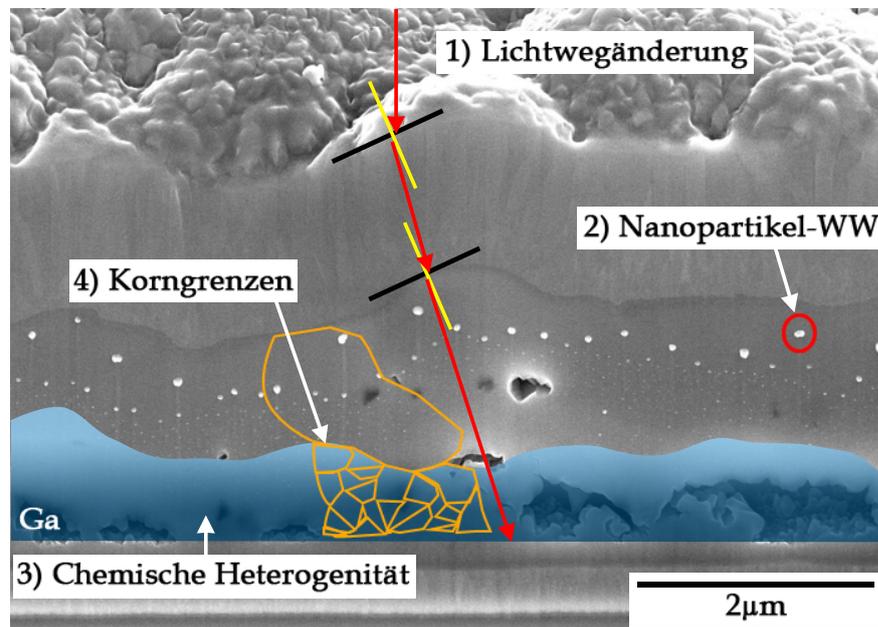


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung mehrdimensionaler Einflüsse auf die 1D-Simulation.

### 7.1 Lichtbrechung an rauen Grenzflächen

Wie in Abschnitt 3 gezeigt wurde, ergibt sich als Folge des RTP-Verfahrens eine überaus raue Absorber-Oberfläche. Die so entstandene Topographie setzt sich näherungsweise für die darüber folgenden Puffer- und Fenster-Schichten fort. Von senkrechtem Lichteinfall ausgehend, führt dies zur Lichtbrechung und damit zum mehrdimensionalen Photonenweg durch die einzelnen Zellelemente. Wird eine exakte Abbildung der Absorber-Topographie angenommen (Schichtdicke von ZnO senkrecht zum Substrat konstant), ergibt sich unter Vernachlässigung der CdS- und i-ZnO-Schicht der in Abb. 7.2 schematisch eingezeichnete Lichtweg. Hier wurde die Welligkeit der Schichten vereinfacht durch, über weite Strecken geradlinige Übergänge angenähert. Es zeigt sich, dass die Lichtbrechung zu einer verringerten Wegstrecke im n-ZnO und einer Wegverlängerung im Absorber führt. Um diesen Umstand qualitativ abzuschätzen, lassen sich nach Snellius

$$n_{Luft} \cdot \sin(\alpha) = n_{ZnO} \cdot \sin(\beta) = n_{CIS} \cdot \sin(\gamma) \quad (7.1)$$

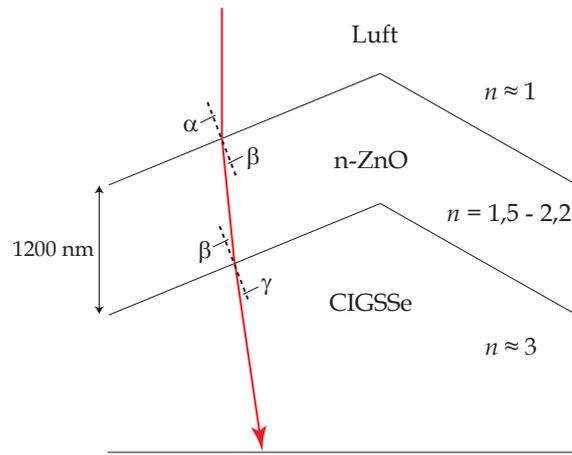


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung des Lichtweges bei Brechung an der Luft/ZnO:Al- und ZnO:Al/CIGSSe-Grenzfläche.

die Austrittswinkel und darüber dann die effektiven Wegänderungen berechnen. Hierbei entspricht der Eintrittswinkel  $\alpha$  der Oberflächenkipfung (relativ zum Substrat) am Ort des Lichteinfalls. Die Einbeziehung des Puffers und der intrinsischen ZnO-Schicht lassen Gl. 7.1 unter den gemachten Annahmen unberührt.

Optische Messungen von Orgassa ergaben für Photonenenergien im Bereich der ZnO-Bandlücke einen Brechungsindex von  $n_{ZnO} \approx 2,2$  und im durch die FLA bestimmten, langwelligen Bereich von  $n_{ZnO} \approx 1,5$  [146]. Abbildung 7.3 (a) zeigt die sich ergebenden Weglängenreduzierungen  $\Delta x_{ZnO}$

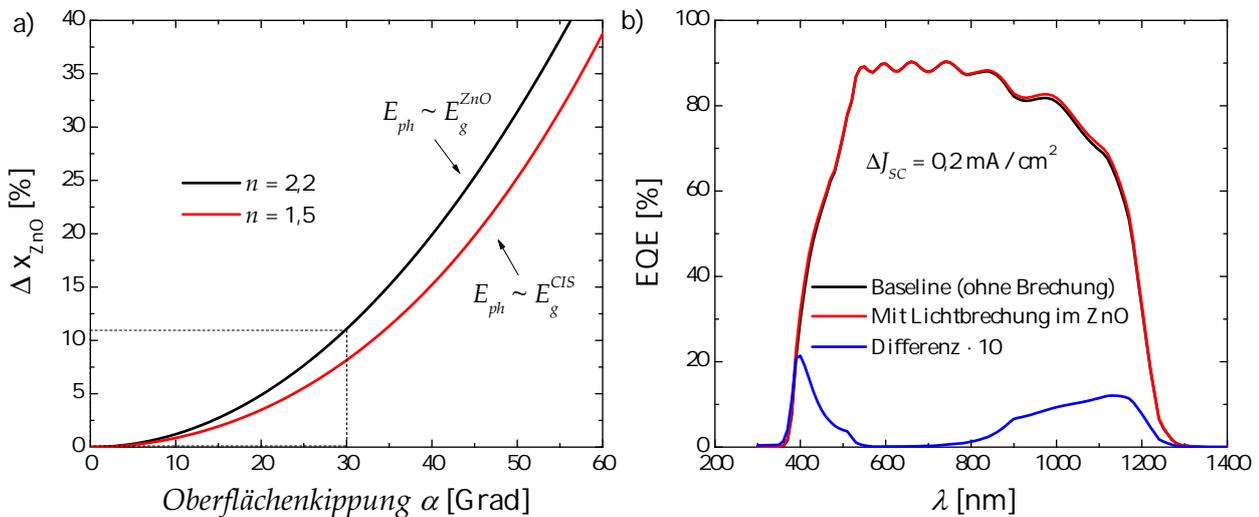


Abbildung 7.3: Berechnete effektive Wegverkürzung im ZnO in Abhängigkeit der Oberflächenkipfung (a) und resultierender spektraler Gewinn der externen Quanteneffizienz (b).

in Abhängigkeit der Oberflächenkipfung  $\alpha$ . Beobachtete Welligkeiten an Querschnittsaufnahmen legen einen mittleren Wert von maximal  $\alpha \approx 30^\circ$  nahe, wobei dieser integral über die gesamte Probe als absolut obere Schranke der mittleren Verkippung betrachtet werden kann. Hierzu zeigt Abb. 7.4 (a) beispielhaft das digitalisierte und interpolierte Höhenprofil des Absorbers aus dem FIB-Querschnitt in Abb. 7.1. An den meisten Stellen ergibt sich daraus eher ein Wert von  $\alpha < 20^\circ$  (siehe Abb. 7.4 (b)). Für die beschriebenen Brechungsindizes lässt sich eine maximale Reduzierung der optischen Länge im n-ZnO von  $\Delta x_{ZnO} = 8 - 11\%$  abschätzen. Um den Effekt der Lichtbrechung zu quantifizieren, wurde die ZnO:Al-Dicke in der Simulation um die maximalen 11% auf  $d_{ZnO} =$

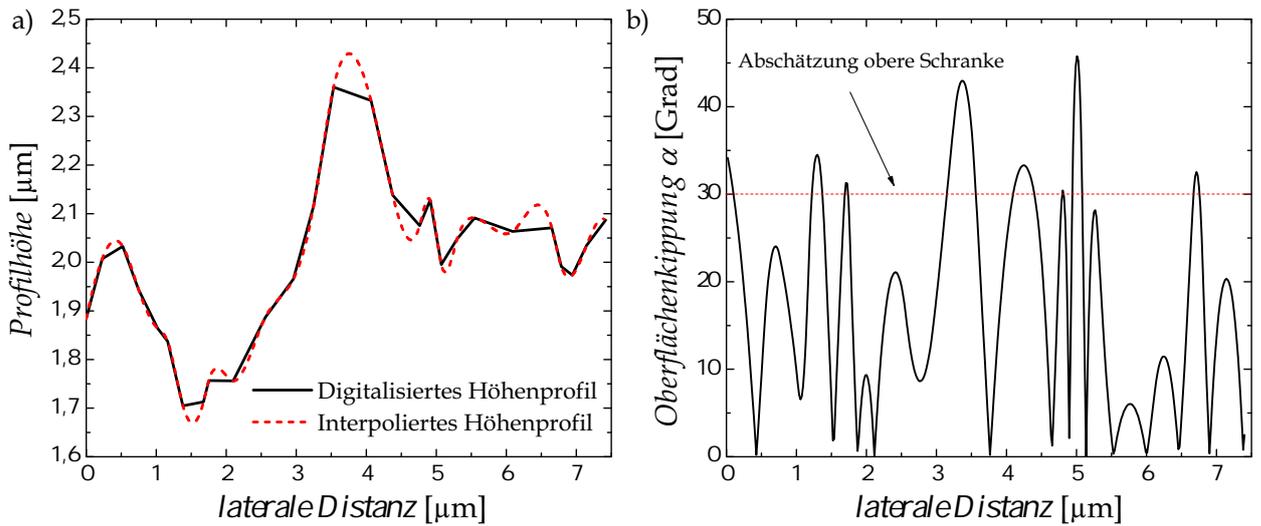


Abbildung 7.4: Digitalisiertes Höhenprofil des FIB-Querschnitts aus Abb. 7.1 (a) und sich aus der Interpolation ergebender Verlauf der Oberflächenkipfung (b).

1068 nm verringert. Wie der Vergleich der simulierten EQE-Messungen in Abb. 7.3 (b) zeigt, ergeben sich daraus nur geringfügige Änderungen, welche in einer höheren Kurzschlussstromdichte von  $\Delta J_{sc} = 0,2 \text{ mA/cm}^2$  resultieren. Alle weiteren Parameter bleiben im Rahmen der bisher dargestellten Genauigkeiten unverändert. Insgesamt kann der Fehler, der durch die nicht einbezogene effektive Lichtwegreduktion im ZnO entsteht, als vernachlässigbar abgeschätzt werden, da auch die angenommene Aufprägung der CIGSSe-Topographie nur bedingt gegeben ist. So wurde in Kap. 3 eine im Vergleich zum Absorber etwas kleinere Oberflächenrauheit des ZnO festgestellt, was einer leichten Einebnung entspricht. Eine Lichtbrechung an der Luft/ZnO-Grenzfläche muss daher nicht zwingend an jedem Ort zu einer (ohnehin schon geringen) Wegverkürzung im TCO führen.

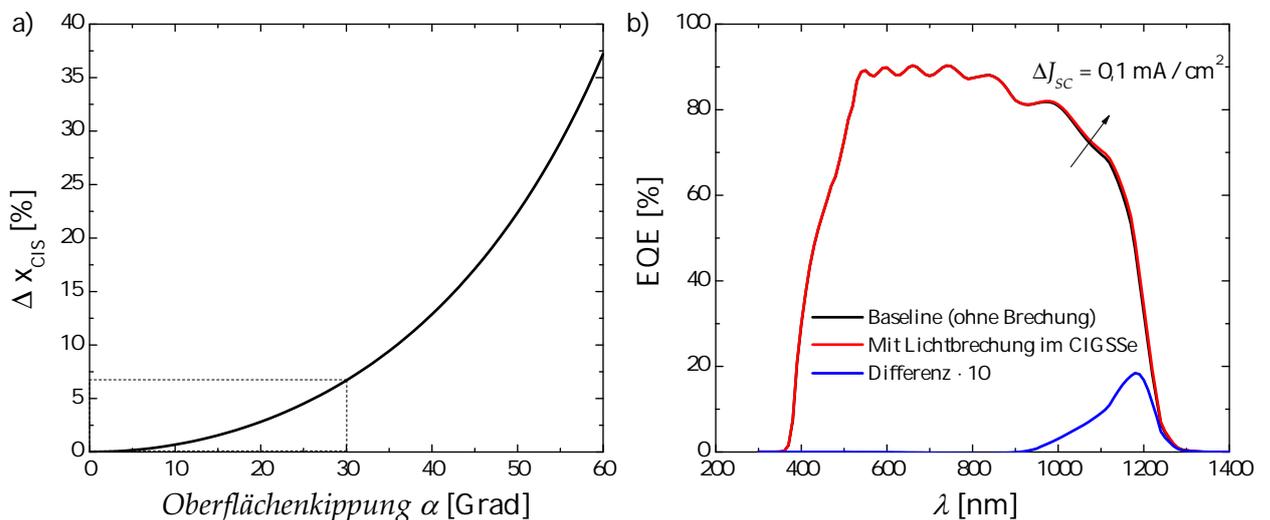


Abbildung 7.5: Berechnete effektive Wegverlängerung im CIGSSe in Abhängigkeit der Oberflächenkipfung (a) und resultierender spektraler Gewinn der externen Quanteneffizienz (b).

Wie übereinstimmende Veröffentlichungen zeigen, beträgt der Brechungsindex von reinem CIGSSe (liegt hier näherungsweise in der oberen Absorberhälfte vor) über den gesamten, relevanten Absorptionsbereich ungefähr  $n_{CIGSSe} \approx 3$  [37, 38]. Abbildung 7.5 (a) zeigt, dass daraus für die angenommene mittlere Oberflächenverkipfung eine effektive Wegverlängerung von  $\Delta x_{CIS} \approx 7\%$

folgt. Für den betrachteten Baseline-Absorber resultiert eine entsprechende Zunahme der CIGSSe-Schichtdicke (um 131 nm) zu einer minimalen Steigerung im langwelligen Bereich der EQE-Simulation ( $\Delta J_{sc} = 0,1 \text{ mA/cm}^2$ , siehe Abb. 7.5 (b)). Wieder bleiben die übrigen IV-Kenngrößen unverändert. Es zeigen sich nur geringfügige Auswirkungen bei Einbeziehung der Lichtwegverlängerung im Absorber, da die Schichtdicke der Baseline-Zelle (wie gezeigt) nur sehr schwach die Absorption limitiert. Bei einer starken Absorberdickenreduktion (siehe Abschnitt 6.1.1) ergäbe eine Korrektur von  $\Delta x_{CIS} \approx 7\%$  deutlich stärkere Abweichungen in der Simulation. Allerdings schätzt diese, wie beschrieben, nur den größtmöglichen Fehler ab. Für eine realistischere mittlere Kippung der Oberfläche von  $\alpha = 20^\circ$  liegt die theoretische Wegverlängerung nur noch bei knapp  $\Delta x_{CIS} \approx 3\%$ , was deutlich kleiner ist als die Ungenauigkeit der gemessenen, effektiven Schichtdicke ( $\Delta W_{Abs} \approx 6\%$ , vgl. Tab. 3.1).

Es konnte qualitativ gezeigt werden, dass durch die hohe Oberflächenwelligkeit die parasitäre Absorption der Fensterschichten verringert und der Lichtweg durch den Absorber verlängert werden kann, so dass eine Steigerung der Generationsrate und damit von  $J_{sc}$  folgt. Um den Effekt exakt zu quantifizieren, ist allerdings eine genauere Analyse der Topographie und Grenzflächenstruktur erforderlich. Gerade die sehr hohe "Mikrorauheit" der CIGSSe- (siehe Abb. 3.16) und ZnO-Oberfläche wurde in den Annahmen nicht berücksichtigt und beeinflusst den Lichtweg unter Umständen erheblich. Für das aufgestellte Modell stellen die Ungenauigkeiten der Schichtdicke oder der Absorptionskoeffizienten sicherlich größere Fehlerquellen als die nicht berücksichtigte Lichtbrechung dar. Somit kann dieser Effekt im Rahmen der bereits vorliegenden Ungenauigkeiten vernachlässigt werden.

## 7.2 Wechselwirkung mit Nanopartikeln

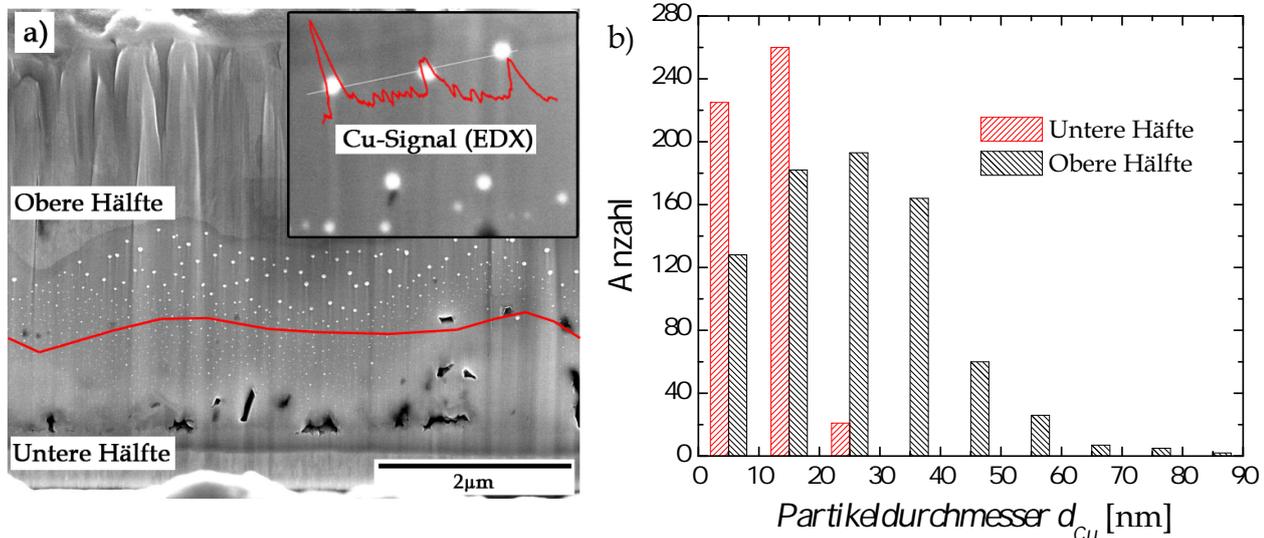


Abbildung 7.6: REM-Aufnahme eines FIB-Querschnitts zur Darstellung der Cu-Nanopartikel mit eingefügtem Cu-Signal eines EDX-Linescans über 3 Partikel (a) und deren Größenverteilung im unteren und oberen Bereich des Absorbers (b).

In REM-Aufnahmen von FIB-präparierten Querschnitten lassen sich annähernd sphärische Partikel im CIGSSe-Absorber beobachten. Anhand von EDX-Analysen konnte an den entsprechenden Stellen eine erhöhte Cu-Konzentration gefunden werden (siehe Abb. 7.6 (a)), während für die übrigen CIGSSe-Matrixatome an diesen Positionen keine Änderungen festzustellen waren. Dies deutet darauf hin, dass es sich um reine Kupferpartikel oder zumindest kupferreiche Ausscheidungen han-

delt, was die beobachtete Cu-Armut im Volumen des Absorbers erklären könnte (vgl. Abb. 3.8). Eine Auswertung der Partikelgrößen ergab eine starke Abhängigkeit von der Absorbiertiefe. Zur Quantifizierung wurde jeweils die Größenverteilung in der oberen und unteren CIGSSe-Hälfte aus insgesamt sechs FIB-Querschnitten bestimmt (siehe Abb. 7.6 (b)). Es zeigt sich, dass der mittlere Teilchendurchmesser im unteren Bereich deutlich geringer ist ( $d_{Cu} = (11 \pm 5) \text{ nm}$ ) als in der oberen Hälfte ( $d_{Cu} = (25 \pm 14) \text{ nm}$ ).

Um zunächst den optischen Effekt der Nanopartikel zu charakterisieren, wird im Folgenden vereinfacht ein senkrechter Lichteinfall in den Absorber angenommen. In Abb. 7.7 (a) ist jeweils die (um wenige Grad verkippte) Aufsicht zweier FIB-präparierter Querschnittslamellen des Absorbers dargestellt. Aus dieser Perspektive lässt sich bereits vermuten, dass an den meisten Stellen ein oder mehrere Partikel den direkten optischen Weg zum Rückkontakt "versperren". Abbildung 7.7 (b) zeigt dazu beispielhaft den sich bei senkrechtem Einfall ergebenden "Schatten" (hellgraue Bereiche) nach dem ersten Auftreffen eines Photons auf ein Cu-Teilchen. Tatsächlich bleibt der Lichtweg nur in seltenen Fällen von den Ausscheidungen unbeeinflusst. Allerdings ist zu beachten, dass für die meisten Wellenlängen der Großteil der einkommenden Strahlung bereits in der RLZ ( $w_{RLZ} \approx 200 \text{ nm}$ ) absorbiert wird und es somit häufig gar nicht zur Wechselwirkung des Lichtes mit einem Partikel kommen könnte.

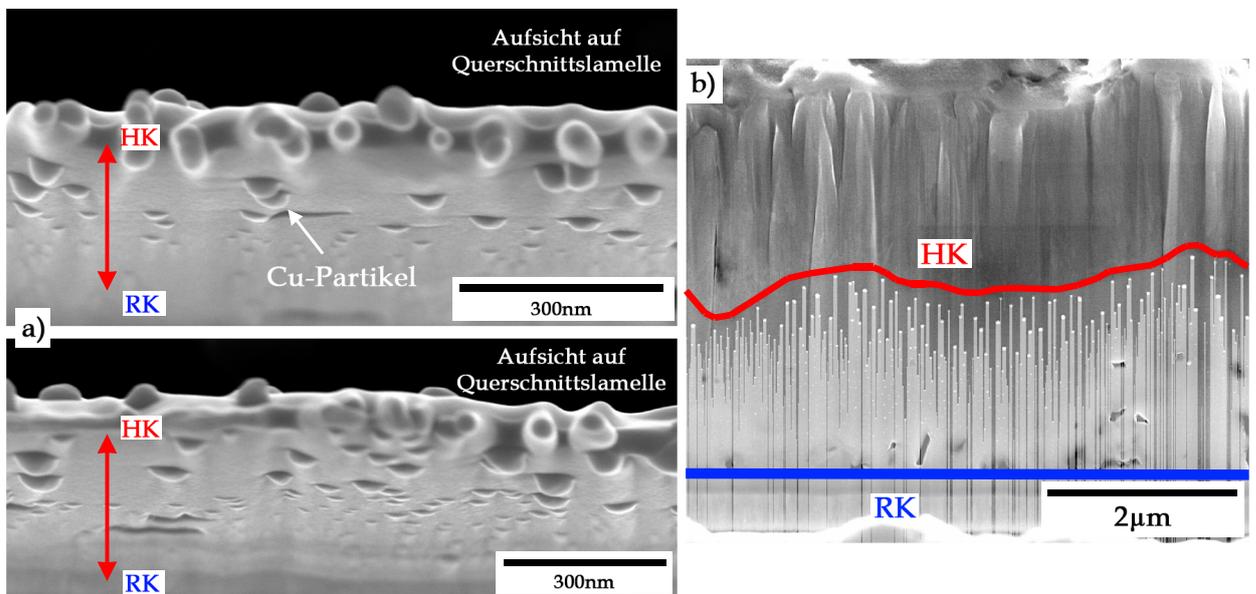


Abbildung 7.7: Aufsicht auf, mit der FIB präparierte, CIGSSe-Lamellen zur Darstellung der Cu-Nanopartikel (a) und Illustration des sich ergebenden optischen Projektionseffektes bei senkrechtem Lichteinfall (b).

Um diesen Aspekt abzuschätzen, wurde für jede Bildspalte (1024) der Abstand des obersten Partikels vom Heterokontakt bestimmt. Das Ergebnis ist als rel. Häufigkeit (Klassenbreite 200 nm) für das Beispiel aus Abb. 7.7 (b) in Abb. 7.8 (a) dargestellt. An den meisten Stellen beträgt die Absorbiertiefe, in der das erste Cu-Partikel auftritt, weniger als 400 nm. Der Vergleich mit dem in Abschnitt 5 gefundenen Generationsprofil zeigt, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Photonen vor der Absorption auf ein Teilchen trifft. Im Mittel aller ausgewerteten Querschnitte beträgt der Anteil, der ohne Partikel-WW den Rückkontakt erreichenden Photonen, nur  $(23 \pm 17) \%$ . Weiterhin kann es in jeder Spalte auch zur Interaktion mit mehreren Teilchen kommen (siehe Abb. 7.8 (b)). Hier wurde die mittlere Partikelanzahl pro Spalte zu  $(1,8 \pm 0,7)$  bestimmt.

Insgesamt ist nach der gezeigten Auswertung davon auszugehen, dass die optischen Eigenschaften

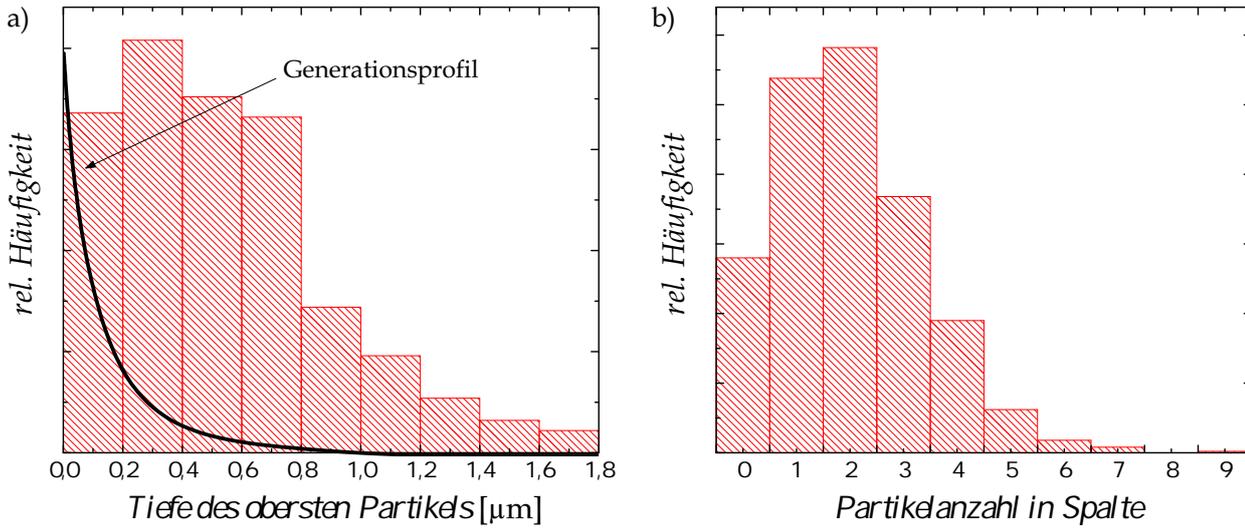


Abbildung 7.8: Laterale Verteilung des kleinsten Partikelabstands vom HK (a) und Verteilung der Partikelanzahl pro ausgewerteter Bildspalte (b) für das Beispiel aus Abb. 7.7 (b).

des Absorbers nicht unerheblich von der Wechselwirkung zwischen Licht und Cu-Partikel abhängen. Ein denkbarer Mechanismus ist die Streuung der einfallenden elektromagnetischen Wellen. Als Spezialfall der Mie-Streuung kann diese für die hier vorliegenden, im Vergleich zur Wellenlänge des Lichts deutlich kleineren, Partikelgrößen durch die Rayleigh-Theorie approximiert werden. Diese geht von der elastischen Streuung der Photonen an den als elektrischer Dipol genäherten Nanopartikeln aus, so dass kein Energieübertrag und keine parasitäre Absorption durch die Cu-Teilchen stattfindet [147]. Dabei gilt für die in den Raumwinkel  $\theta$  gestreute Intensität  $I_{str}$

$$I_{str} \propto \frac{1}{\lambda^4},$$

$$I_{str} \propto \cos^2(\theta).$$

Gerade kurzwelliges Licht wird danach stark gestreut, während das weit eindringende langwellige Licht, dessen Absorption stärker durch die Absorberdicke limitiert ist, eine deutlich kleinere Wegänderung erfährt.

Sollte die Absorption durch die Nanoteilchen über Anregung von Oberflächenplasmonen zu nicht-strahlenden Verlusten führen (keine Reemission von Photonen), müsste sich diese als scharfe Absorptionsbande zeigen. Jedoch lässt sich im Bereich der Plasmawellenlänge für Cu-Nanopartikel ( $\lambda_{pl} \approx 570 \text{ nm}$  [148]) kein Einbruch im EQE-Spektrum ausmachen, was eine überwiegend elastische Streuung wahrscheinlich macht. Eine Reflexion an Teilchen in der oberen Hälfte des Absorbers würde hingegen die effektive Weglänge durch den Absorber reduzieren. Die nicht quantitativ abzuschätzenden Auswirkungen der Nanopartikel auf die optischen Eigenschaften erschweren zusätzlich die im vorherigen Kapitel diskutierte Analyse der Lichtpropagation durch den Absorber.

Neben den optischen lassen sich auch elektrische Effekte nicht ausschließen. So könnte z.B. eine hohe Defektdichte an den Partikel/CIGSSe-Grenzflächen zur erhöhten Rekombination und somit zur verringerten effektiven Diffusionslänge im Absorber führen. Allerdings zeigen die vorangegangenen Messungen und Simulationen, dass die Diffusionslänge nur minimal den Kurzschlussstrom limitiert, was auf eher geringe Rekombinationsverluste durch die Nanopartikel im CIGSSe hindeutet.

Qualitativ sollten die Kupferteilchen bei vorausgesetzter, elastischer Photonen-Wechselwirkung kaum die Gültigkeit des Simulationsmodells beeinflussen. Die geringe Streuung des langwelligen Lichtes lässt hierbei einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Absorptionswahrscheinlichkeit vermuten.

### 7.3 Chemische Inhomogenität

Die in Kap. 3.2 beschriebene, stark heterogene Ga-Verteilung im Absorber wurde im Modell durch ein mittleres, eindimensionales Tiefenprofil genähert. An dieser Stelle soll der dadurch entstandene maximale Fehler abgeschätzt werden. Hierzu wurden IV- und EQE-Messungen für die in Abb. 7.9 (a) dargestellten Bandlückenprofile simuliert. Die blaue Kurve bildet dabei die minimale (min.  $W_{Ga}$ ) und die grüne Kurve die maximale (max.  $W_{Ga}$ ) gefundene Tiefe des beginnenden Ga-Anstiegs ab (vgl. mit Fehlergrenzen aus STEM-EDX Scans). Im Falle des minimalen  $W_{Ga}$  ist der Plateau-Wert auf  $E_g = 1,68$  eV erhöht, was gerade der Bandlücke bei GGI = 1 und damit einer Phasenseparation von CIGSe im oberen und CGSe im unteren Bereich des Absorbers entspricht. Mit dieser Annahme kann die größtmögliche, durch die verringerte Absorption bedingte, Abweichung bestimmt werden.

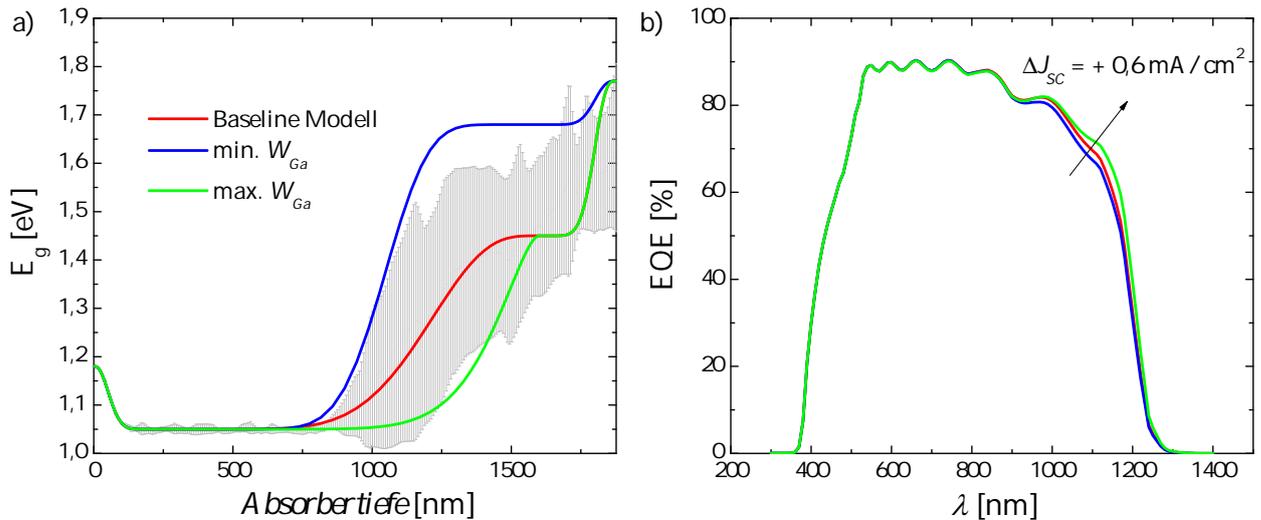


Abbildung 7.9: Modellierte  $E_g$ -Profile zur Abbildung der minimalen und maximalen Ga-Tiefe  $W_{Ga}$  (a) und sich daraus ergebende Änderungen in der simulierten EQE (b).

Wie der Vergleich der EQE-Simulationen in Abb. 7.9 (b) zeigt, führen die Profilvariationen zu kleinen Abweichungen im langwelligeren Bereich. Dies ist hauptsächlich auf die veränderte Breite des Bereiches minimaler Bandlücke zurückzuführen, durch den die Absorption für hohe  $\lambda$  bestimmt ist. Tabelle 7.1 fasst die aus IV-Simulationen extrahierten Kenngrößen zusammen. Während sich (fast) kein Einfluss auf  $V_{oc}$  und  $FF$  zeigt, führt die Variation des Gallium-Profiles zu einer maximalen Änderung im Kurzschlussstrom von  $\Delta J_{sc} = 0,6$  mA/cm<sup>2</sup>.

Parameter	min. $W_{Ga}$	Baseline	max. $W_{Ga}$
$V_{oc}$ [mV]	577	577	576
$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	35,7	36,0	36,3
$FF$ [%]	72,5	72,5	72,5
$\eta$ [%]	15,0	15,1	15,1

Tabelle 7.1: Simulierte IV-Kenngrößen bei variiertem Ga-Tiefe  $W_{Ga}$ .

Da nur der Photostrom geringfügig beeinflusst wird und sich dieser integral aus den Einzelströmen an jedem Ort der Probe zusammensetzt, ist die Annahme eines mittleren Ga-Profiles für das Modell gerechtfertigt. Bei einer statistischen Schwankung sollte der sich ergebende Fehler in der Simulation vernachlässigbar klein sein. Der geringe Effekt ist dadurch zu erklären, dass der Großteil der

Ladungsträger bereits in der oberen Hälfte des Absorbers generiert wird. Bedingt durch die geringe laterale, chemische Variation in diesem Bereich (annähernd reines  $\text{CuInSe}_2$ ), ist die Absorption im CIGSSe sehr genau definiert. Allerdings gilt dies nur für die Baseline-Zelle. Falls die Absorption den Kurzschlussstrom stärker limitiert, wie dies etwa bei einer reduzierten Absorberdicke der Fall ist (siehe Kap. 6.1.1), führt die heterogene Ga-Verteilung zu erheblich größeren Unsicherheiten für die Simulation. Sobald das Ga-Profil an einigen Stellen in die defektreich angenommene RLZ hineinragt, sollte außerdem die Leerlaufspannung signifikant durch die Verteilung beeinflusst werden.

Bisher wurde nur der Effekt der lateralen Ga-Variation betrachtet. Das S-Profil konnte ausschließlich in einem STEM-EDX-Scan räumlich aufgelöst werden, so dass die laterale Streuung am Hetero- und Rückkontakt leider nicht abzuschätzen ist. Wie die Simulationen in Kap. 6.1.2 zeigten, führt eine geringe Variation des S-Verlaufs am HK vor allem zu Änderungen in  $V_{oc}$ . Da die S-Eindiffusion in die CIGSSe-Oberfläche sicherlich eine gewisse laterale Schwankung aufweist, stellt sich die gemessene Leerlaufspannung vermutlich als Folge eines mittleren S-Profiles ein. Nah am Rückkontakt führt der steigende Schwefelgehalt zur Bandlückenaufweitung, was wie besprochen die Elektronendichte an der defektreichen Grenzfläche minimiert. An den analysierten Probenstellen konnte jedoch jeweils schon in geringeren Absorbertiefen ausreichend Gallium gefunden werden, um den erwünschten Effekt eines Elektronenspiegels zu realisieren. Da außerdem kein Absorptionsgewinn oder -verlust bei variiertem S-Gehalt am RK zu erwarten ist, ist die Schwefel-Verteilung am Rückkontakt für die Simulation zu vernachlässigen.

## 7.4 Korngrenzen

Korn- oder Phasengrenzen bilden durch eine lokal erhöhte Defektdichte potentielle Rekombinationszentren und können einen limitierenden, elektronischen Verlustfaktor darstellen. So lässt sich etwa für Silizium-Solarzellen eine signifikante Steigerung der Effizienz mit zunehmender Korngröße ausmachen [149]. Diese liegt im vorliegenden CIGSSe-Absorber im Ga-freien Bereich bei ca.  $1\ \mu\text{m}$ , und im Ga-haltigen unteren Bereich bei ca.  $200\ \text{nm}$ . Selbst unter Vernachlässigung der lateralen Entfernung zum nächsten Korn führt somit der eindimensionale Weg vom Rückkontakt bis zum CdS-Puffer an den meisten Stellen über mindestens eine KG. Ausgehend vom Heterokontakt tritt der erste Kornübergang hierbei spätestens mit Beginn des Ga-Anstiegs auf (vgl. Abb. 3.13 (a & b)).

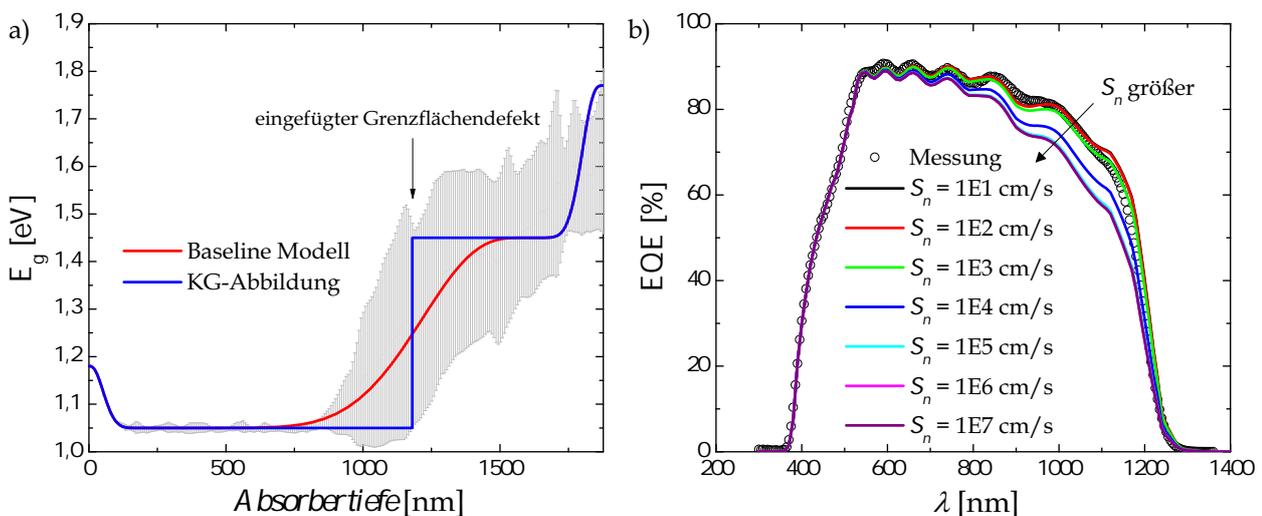


Abbildung 7.10: Modifiziertes  $E_g$ -Profil mit eingefügtem Grenzflächendefekt zur Abbildung einer Korngrenze (a) und Abhängigkeit der simulierten EQE von der Defektdichte (b).

Um den möglichen Effekt einer solchen Korngrenze auf die elektrischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde der gefundene stetige Verlauf des mittleren  $E_g$ -Tiefenprofils durch einen abrupten Übergang von einem CISSe-Korn zu einem stark Ga-haltigen Korn ersetzt (siehe Abb. 7.10 (a)). In der Tiefe der so modellierten Korngrenze ( $W_{Abs} = 1180 \text{ nm}$ ) wurde ein Grenzflächendefekt mit variabler Dichte eingefügt, welcher die Rekombinationsverluste in der KG abbilden soll. Für Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten  $S_n > 10^3 \text{ cm/s}$  ergeben sich signifikante Änderungen der elektrischen Eigenschaften. So lassen sich in der simulierten EQE (Abb. 7.10 (b)) mit zunehmender KG-Defektdichte stark ansteigende Verluste im langwelligen Spektrum ausmachen ( $\Delta J_{sc}^{max} = -2,3 \text{ mA/cm}^2$ ). Zudem degradieren auch die Leerlaufspannung ( $\Delta V_{oc}^{max} = -14 \text{ mV}$ ) und der Füllfaktor ( $\Delta FF^{max} = -0,9 \text{ \%-Punkte}$ ), was zu einer maximalen, simulierten Effizienzabnahme von  $\Delta \eta^{max} = -1,5 \text{ \%-Punkten}$  führt.

In dieser Abschätzung wurde nur die denkbar kleinste Anzahl an Korngrenzen angenommen und die lateral vorhandenen Kornübergänge (senkrecht zum Substrat) sowie die hohe KG-Dichte in der unteren Absorberregion gar nicht betrachtet. Dennoch können die Messungen nur mit einer vernachlässigbar kleinen Rekombination in den KGen ( $S_n$  um Faktor  $10^4$  kleiner als an den Kontakten) abgebildet werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Korngrenzen im vorliegenden CIGSSE-Absorber keinen die Leistung der Solarzelle limitierenden Effekt haben. Die verhältnismäßig

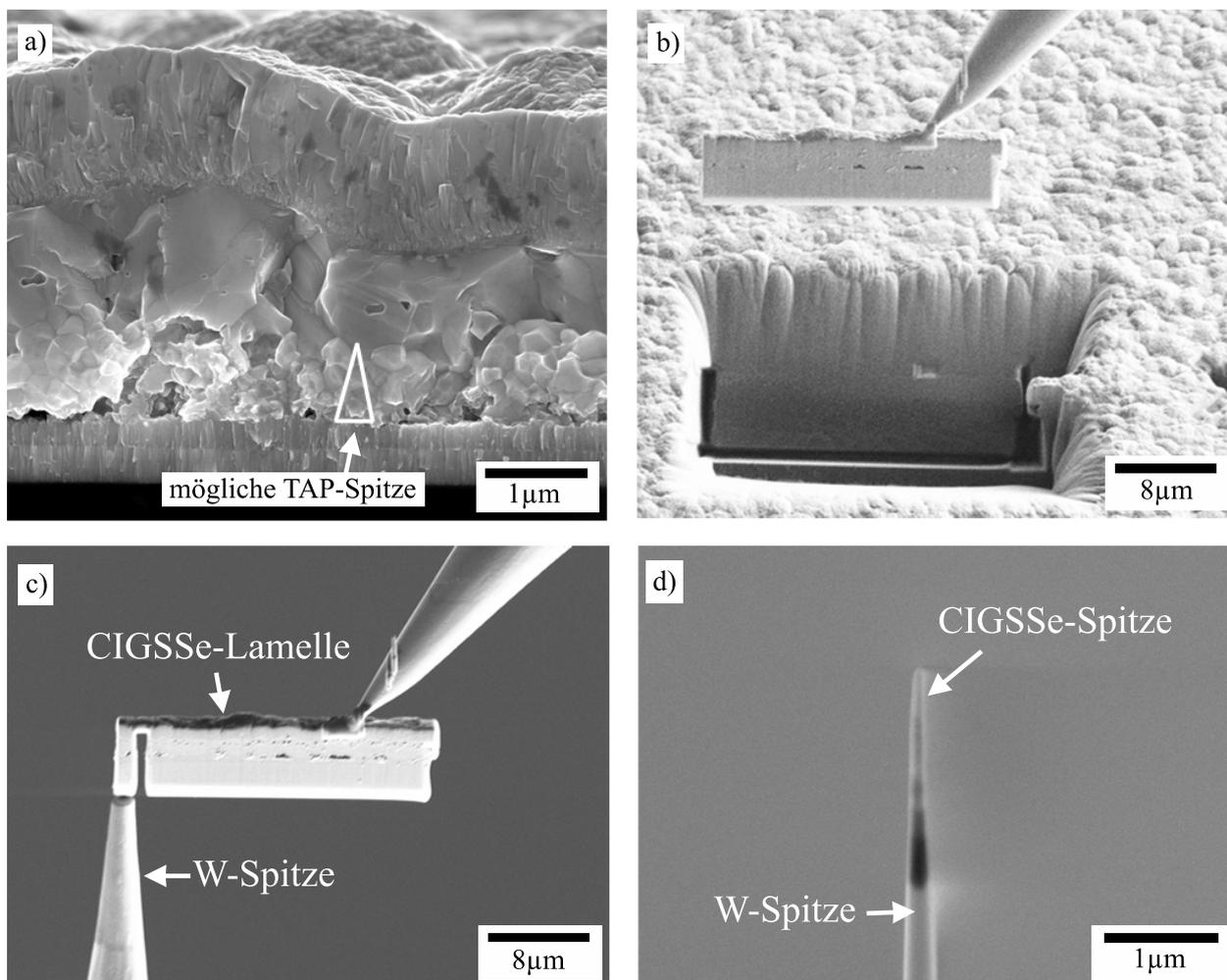


Abbildung 7.11: Mögliche Probenstelle der entnommenen TAP-Spitze (a). Nach dem Lift-Off einer CIGSSE-Lamelle (b) wird diese stückweise an mehrere W-Spitzen angeheftet (c), welche dann per Ionenstrahl "angespitzt" werden, bis die zu vermessene Proben- spitze vorliegt (d).

unkritische Rolle von Korngrenzen in CIGSe-Zellen wurde von Persson *et al.* durch die Cu-Armut der die KG bildenden Oberflächen zweier CIGSe-Körner erklärt. First-Principle Berechnungen ergaben eine daraus resultierende Absenkung des Valenzbandes bei nahezu unbeeinflusstem Leitungsbandverlauf über die KG [150,151]. Dies führt zur repulsiven Wirkung auf Löcher, welche den Elektronen somit nur in geringer Dichte als Rekombinationspartner über Grenzflächendefekte zur Verfügung stehen. Tatsächlich konnte eine Cu-Armut in KGen z.B. durch Auger-Elektronen-Spektroskopie beobachtet werden [152].

Zur Charakterisierung der hier vorliegenden Korngrenzen wurde mit der tomographischen Atomsondentomographie (“tomographic atom probe”: TAP) eine Methode zur dreidimensionalen Abbildung der atomaren und chemischen Struktur des CIGSSe-Absorbers angewandt. Bei diesem Verfahren liegt die zu untersuchende Probe als mikroskopische Spitze (Spitzenradius  $\sim 100$  nm) vor. Die Oberflächenatome oder -moleküle der Probenspitze werden während der Messung sukzessive per Laserpuls herausgelöst. Der hierfür verantwortliche, physikalische Effekt wird kontrovers zwischen thermischer und feldinduzierter Verdampfung diskutiert [153]. Schließlich kann die ursprüngliche Position der herausgelösten Atome innerhalb der Probe über einen positionssensitiven Detektor rekonstruiert werden. Die Elementzuweisung erfolgt über die Flugzeit, wobei die Nachweisgrenze im ppm-Bereich liegt.

Um die Wahrscheinlichkeit einer Detektion von Korngrenzen im Probenvolumen zu maximieren, wurden die Spitzen jeweils aus dem unteren Teil des Absorbers (hohe Korngrenzen-Konzentration) entnommen (siehe Abb. 7.11 (a)). Die Präparation der CIGSSe-Spitzen ist chronologisch in Abb. 7.11 (b-d) dargestellt. Zunächst wird per Ionenstrahl eine Querschnittslamelle der Zelle geschnitten und diese dann mit Hilfe eines Mikromanipulators herausgehoben (“Lift-Off”). Die Lamelle wird anschließend stückchenweise an mehrere Wolfram-Spitzen angeheftet, so dass aus ihr mehrere Proben entstehen. Im letzten Schritt wird die Spitze auf den nötigen, geringen Radius “angespitzt” und ist danach für die TAP-Messung präpariert.

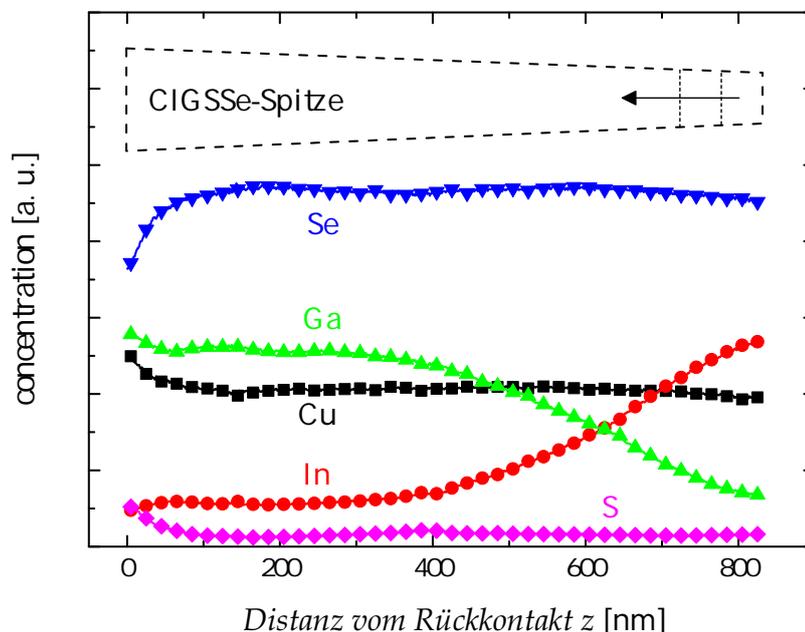


Abbildung 7.12: Aus der TAP-Messung bestimmtes, chemisches Tiefenprofil (zur Übersicht nur jeder 20. Messpunkt dargestellt).

Exemplarisch sollen hier nur die Ergebnisse einer einzelnen Messung vorgestellt werden (insgesamt wurden vier Proben untersucht). Abbildung 7.12 zeigt das aus der TAP-Messung extrahierte,

chemische Tiefenprofil der Probe. Aufgrund der geringen Adhäsion ist die Spitze in dieser (und jeder weiteren) Messung bei Erreichen der CIGSSe/Mo(S,Se)<sub>2</sub>-Grenzschicht abgerissen und die Messung damit an dieser Stelle terminiert. Insgesamt betrug die Länge der Spitze 820 nm, was den maximalen Abstand vom Rückkontakt und den Start der Messung definiert. Eine Spitze die sich über die gesamte Probendicke erstreckt (ca. 2 µm) konnte leider nicht hergestellt werden. Der schon zuvor beobachtete Ga-In-Austausch in Richtung RK lässt sich deutlich in Abb. 7.12 erkennen. Zudem kann der Bereich nah am Rückkontakt räumlich besser aufgelöst werden als in den EDX-Messungen. Auch hier zeigt sich eine signifikante Abnahme des Se-Gehalts, während die Gallium- und Schwefelprofile im Abstand von ca. 80 nm vom RK zunehmen und somit die im modellierten  $E_g$ -Profil berücksichtigte, weitere Bandlückenaufweitung auftritt.

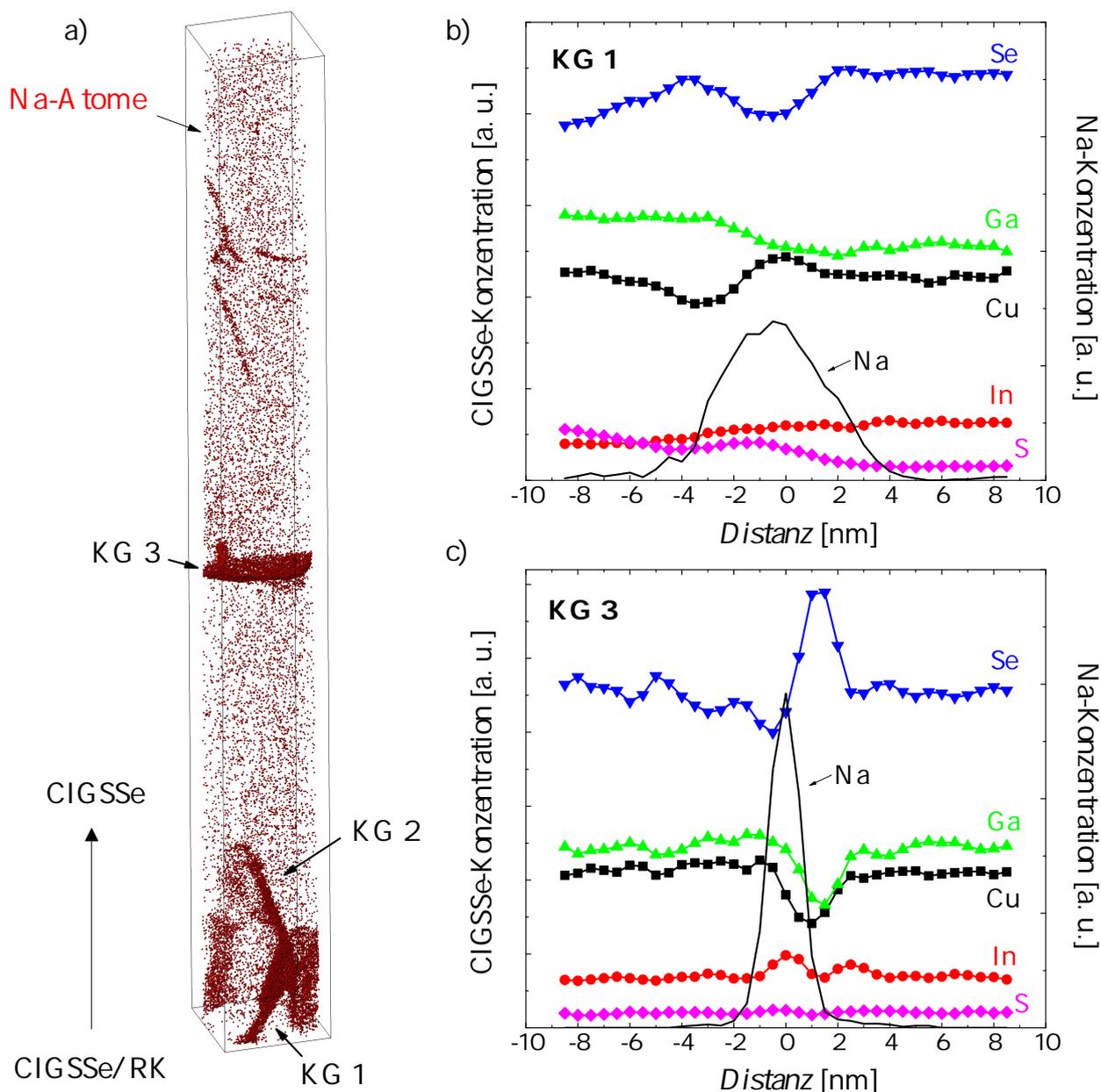


Abbildung 7.13: Rekonstruktion der Na-Atome in der TAP-Spitze (Quaderabmessungen: 820·90·90 nm<sup>3</sup>) (a) und Elementprofile senkrecht durch KG 1 (b) und KG 3 (c).

Abbildung 7.13 (a) zeigt die räumliche 3D-Rekonstruktion der Na-Atome in der Spitze (Rekonstruktionen weiterer Proben siehe Anhang A.2). Es lässt sich eine signifikante Segregation von

Natrium in zweidimensionale Bereiche erkennen, welche sich über die gesamte Breite des analysierten Volumens erstrecken. Diese Regionen lassen sich als Na-angereicherte Korngrenzen identifizieren (als KG 1 bis KG 3 gekennzeichnet), die bereits für koverdampfte Absorber beobachtet wurden [77, 153–156]. Zudem kann Natrium in kanalartigen Strukturen in der oberen Hälfte der Spitze ( $z \approx 600$  nm) gefunden werden, welche z.B. Versetzungen oder andere eindimensionale Defekte abbilden könnten. Im Vergleich zu den KG-Bereichen ist die Na-Konzentration im Volumen sehr gering ( $\sim$  ppm).

Die starke Na-Einlagerung erlaubt eine exakte Lokalisation und damit chemische Analyse der Korngrenzen. Abbildungen 7.13 (b & c) vergleichen die Elementprofile senkrecht durch eine KG nah am Rückkontakt (KG 1) und eine KG tiefer im Volumen (KG 3). Die Na-angereicherten Zonen sind jeweils etwas größer als typische Korngrenzbreiten ( $< 1$  nm), was auf den so genannten lokalen Vergrößerungs-Effekt zurückzuführen ist, welcher von Vurpillot *et al.* als möglicher Artefakt in TAP-Messungen beschrieben [157] und häufig beobachtet wird [77, 153–156]. Innerhalb der Korngrenzen können deutliche Konzentrationsänderungen der CIGSSe-Matrixatome festgestellt werden. So zeigt sich für KG 1 eine Cu- und S-Anreicherung und eine Se-Verarmung. Für die Korngrenze tiefer im Volumen ergibt sich dagegen ein starker Selen- und In-Überschuss und ein deutliches Kupfer- und Gallium-Defizit. Die leichte Verschiebung der Signale wird durch den Effekt der “chromatischen Aberration” erklärt [158]. Tabelle 7.2 fasst die Änderungen der Elementkonzentrationen in allen

	Cu	In	Ga	Se	S	$z$ [nm]
Probe 1 (gezeigt)						
KG 1	+	o	o	-	+	70
KG 2	+	o	-	+	+	140
KG 3	-	+	-	+	o	390
Probe 2						
KG 1	+	n/a	n/a	n/a	n/a	40
KG 2	n/a	+	n/a	-	+	90
KG 3	o	o	n/a	o	+	140
KG 4	-	+	n/a	-	+	180
Probe 3						
KG 1	o	o	o	-	+	120
KG 2	o	+	o	-	+	320
KG 3	+	o	-	-	+	360
KG 4	+	o	-	-	+	400
Probe 4						
KG 1	+	o	o	-	+	50
KG 2	+	n/a	n/a	-	n/a	100
KG 3	-	+	o	o	o	450
Summe	+/-	+	-	+/-	+	

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der Elementaranalysen aller untersuchten Korngrenzen. Für jedes CIGSSe-Matrixatom ist gezeigt, ob eine Agglomeration (+), eine Verarmung (-) oder keine signifikante Änderung (o) der Konzentration in der jeweiligen KG gemessen wurde. Nicht eindeutige Zuordnungen sind als n/a gekennzeichnet. Die Distanz der untersuchten Korngrenze zum Rückkontakt  $z$  ist außerdem mit angegeben.

so untersuchten Korngrenzen zusammen. Es zeigt sich, dass das Verhalten von Kupfer und Selen stark von der betrachteten Korngrenze abhängt. Die von Paulson *et al.* beschriebene Cu-Armut für “unkritische” Korngrenzen (geringe Rekombinationsrate) ist somit nicht in jedem Fall gegeben. Wenn Cu-arme Korngrenzen gefunden wurden, lagen diese allerdings jeweils im größten Abstand zum Rückkontakt vor.

Eine mögliche Erklärung für den geringen Effekt der Korngrenzen im vorliegenden CIGSSe könnte daher sein, dass diese im oberen Teil des Absorbers größtenteils oder ausschließlich Cu-arm und damit unkritisch sind. Nachdem der überwiegende Anteil der Ladungsträger in diesem oberen Bereich generiert wurde, verhindert das eingebaute BSF eine Diffusion der Elektronen in die Region der kritischen, als Rekombinationszentrum wirkenden, Cu-reichen Korngrenzen nah am Rückkontakt. Um diesen Mechanismus in der Simulation zu überprüfen, wurde im Modell ein Grenzflächendefekt ( $S_n = 10^6$  cm/s) in einer Tiefe von  $W_{Abs} = 1600$  nm eingefügt, welcher eine Cu-reiche KG nah am Rückkontakt abbilden soll. Damit ausschließlich der Effekt des BSF isoliert zu betrachten ist, wurde nur die Bandlücke (und entsprechend  $\chi$ ) verändert (siehe Abb. 7.14 (a)). Tatsächlich ergeben sich durch die geringere Diffusionslänge für den Fall ohne eingebauten Elektronenspiegel deutliche Verluste im Kurzschlussstrom (siehe Abb. 7.14 (b)), während die KG keinen Effekt bei Einbeziehung des vorliegenden BSF hat. Ein Einfluss des Rückkontaktes auf die Simulationen ist aufgrund des passivierenden, in beiden Fällen vorliegenden Anstieges der Bandlücke nah am RK, nicht gegeben.

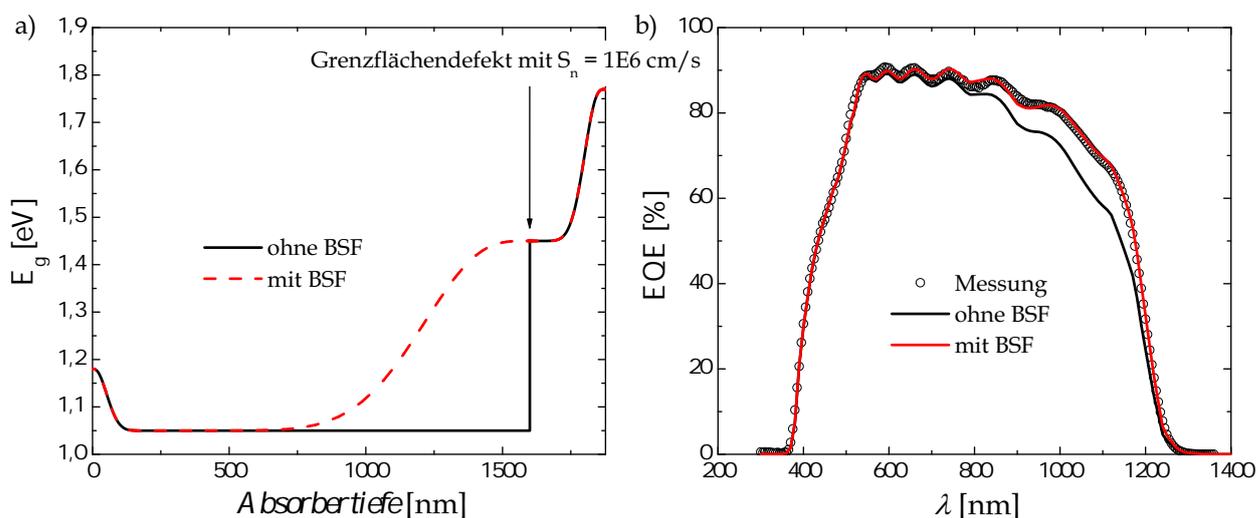


Abbildung 7.14: Modellierte  $E_g$ -Profile mit und ohne BSF vor dem eingebauten KG-Defekt (a) und sich daraus ergebender Effekt auf die simulierte EQE (b).

Die vorgeschlagene Theorie erklärt, warum die Rekombination an Korngrenzen für die in dieser Arbeit betrachtete Baseline-Zelle keinen limitierenden Verlustprozess darstellt, und eine Nichtbetrachtung daher keinen großen Fehler in der Simulation ergibt. Allerdings gilt dies wiederum nicht für den Fall einer starken Absorberdickenreduktion bei gleichbleibender Kornverteilung. Je größer der Anteil der im Bereich der Cu-reichen Korngrenzen absorbierten Photonen wird, desto stärker sollten die elektrischen Eigenschaften des CIGSSe-Absorbers degradieren (verringerte effektive Diffusionslänge).

Abschließend lässt sich resümieren, dass die in diesem Kapitel betrachteten und nicht in der Simulation berücksichtigten Effekte zu relativ geringen Unsicherheiten führen. Das eindimensionale Modell ist deshalb gerechtfertigt, da sich die entscheidende Physik hauptsächlich in der oberen Absorberhälfte abspielt. Vor allem aufgrund des schwachen chemischen Gradienten, sowie der geringen

Anzahl und des unkritischen Charakters der Korngrenzen, lässt sich dieser Bereich gut definieren. Die verbleibenden Fehlerquellen gehen integral in das eindimensionale Modell ein und lassen sich, zumindest im Falle der Baseline-Simulation, gegenüber Unsicherheiten der Schichtdicke oder der Absorptionskoeffizienten vernachlässigen. Dennoch bleiben einige Aspekte einer mehrdimensionalen Erweiterung, wie z.B. eine räumlich inhomogene Feldverteilung durch den nicht planaren pn-Übergang, unberücksichtigt.

## 8 Zusammenfassung

Elektrooptische Simulationen dienen dem Verständnis der internen Prozesse in einer Solarzelle und können neue Wege zur Effizienzsteigerung aufzeigen. Gerade im Bereich der industriellen Weiterentwicklung ist eine exakte Vorhersage der Zell-Charakteristika von Vorteil, um den Versuchsumfang einer angestrebten Produktoptimierung einzugrenzen und somit Zeit sowie Kosten zu sparen.

In dieser Arbeit wurde auf Grundlage des Simulationsprogrammes SCAPS-1D ein eindimensionales Modell zur Beschreibung von CIGSSe-Solarzellen entwickelt. Die Proben stammen dabei aus einer Pilot-Linie zur Herstellung von Dünnschicht-Modulen. Als Folge der großflächigen, sequentiellen Prozessierung treten starke chemische und mikrostrukturelle Inhomogenitäten auf. Um diese möglichst präzise in der Simulation abzubilden, wurden die einzelnen Funktionsschichten der Solarzelle zunächst separat charakterisiert. Elektrooptische Messungen eröffneten später den Zugang zu den fundamentalen Eigenschaften und vorliegenden Verlustprozessen des Gesamtsystems. Die nötige Dimensionsreduzierung der Solarzellenstruktur erfolgte anschließend über eine geeignete Mittelung der zuvor experimentell ermittelten Eingangsparameter. Eine Fehlerabschätzung der hier eingeflossenen Vereinfachungen und nicht berücksichtigten mehrdimensionalen Effekte unterstreicht die Leistungsfähigkeit des Modells. Dabei rechtfertigt vor allem die wohldefinierte chemische Beschaffenheit der oberen Absorberhälfte den eindimensionalen Simulationsansatz.

Das erarbeitete Simulationsmodell kann die elektrischen Eigenschaften der CIGSSe-Solarzelle aus dem in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Baselineprozess gut abbilden. Zudem ließen sich Änderungen der spektralen Empfindlichkeit sowie der IV-Kenngrößen bei variierten Schichteigenschaften vorhersagen. Nach praktischer Umsetzung der simulativ empfohlenen Optimierungen in der Pilot-Fertigungslinie, konnte somit eine Effizienzsteigerung erreicht werden. Hier wurden eine Bandlückenaufweitung nah am Heterokontakt und eine verringerte Absorption durch freie Ladungsträger in der ZnO:Al-Fensterschicht als potentielle Ansätze für eine Wirkungsgradverbesserung identifiziert.

Es lässt sich resümieren, dass die Zielsetzung der Arbeit erfüllt und ein eindimensionales Modell zur Beschreibung der komplexen Struktur der vorliegenden CIGSSe-Solarzelle gefunden wurde. Dieses kann, zusammen mit den in Abschnitt 3 vorgestellten, strukturanalytischen Ergebnissen, als Grundlage für weiterführende mehrdimensionale Simulationen dienen. Eine Vorhersage der optischen Eigenschaften der Solarzelle kann das Modell allerdings nicht leisten, da diese als experimentelle Daten in SCAPS einfließen müssen. Die Einbindung eines Optik-Modells, welches die kohärente Lichtausbreitung in Mehrfach-Schichtsystemen sowie streuende Eigenschaften nicht ebener Oberflächen berücksichtigt, wäre daher sinnvoll, um Messungen zu vermeiden und z.B. Reflexionsverluste voraussagen und minimieren zu können.



# Summary

Electrooptical modelling is a powerful tool to provide comprehensive understanding of the internal physics in solar cells and thus supports new strategies for efficiency improvements. Especially in the field of industrial research and development a proper prediction of the output characteristics of the cell can help narrowing the parameter space of desired product optimizations. Thereby, money as well as time can be saved.

In this work a one dimensional model, based on the simulation software SCAPS-1D, have been established to describe CIGSSe solar cells. The specimen originate from a pilot line for thin film module production. As a result of the sequentiell and large scale processing, distinct chemical and microstructural inhomogeneities appear. In order to image these features in the simulation model as accurate as possible, the functional layers have been characterized separately first. Later, electro-optical measurements provided access to the fundamental properties and existing loss mechanisms of the completed system. The required dimension reduction was realized subsequently by averaging of the experimental input parameters, determined before. An error estimation of the incorporated simplifications and not considered multidimensional effects proves the capability of the approach. Particularly the well defined chemical structure in the upper half of the absorber justifies the transfer to one dimension.

The acquired simulation model images the electrical properties of the standard processed CIGSSe solar cells (see sec. 2.2.4) very well. Furthermore, changes in spectral response and IV curves, induced by variied layer properties, could be predicted accurately. After the successful implementing of simulatively suggested cell modifications in the pilot line, an increased conversion efficiency was achieved. A widened bandgap close to the heterojunction and a reduced absorption by free charge carriers in the TCO layer have been identified as potential approaches for further improvements.

In summary the goal of this work could be fulfilled and a one dimensional model was found to describe the present type of a CIGSSe solar cell. In combination with the presented structural analysis (see sec. 3) this can serve as a fundament for continuative multidimensional simulations. However, a prediction of the optical properties can not be supplied by the model because these has to be integrated in SCAPS as experimental data. The implementation of an optical model, that takes account of the coherent light propagation in multilayer systems and the scattering at rough interfaces is recommended. This would avoid measurements and e.g. reflection losses could be predicted and minimized.



# Literaturverzeichnis

- [1] BMU, “Erneuerbare Energien in Zahlen,” tech. rep., 2011.
- [2] JRC, “PV Status Report 2011,” tech. rep., 2011.
- [3] C. Breyer and A. Gerlach, “Global Overview on Grid-Parity Event Dynamics,” in *Solar Energy Conference/WCPEC-5*, vol. 49, 2010.
- [4] G. Hering, “Enter the dragon, Cell technology shares,” *Photon (March)*, p. 142, 2012.
- [5] A. Jäger-Waldau, “Quo Vadis photovoltaics 2011,” *EPJ Photovoltaics*, vol. 2, Sept. 2011.
- [6] M. Topic, “Contemporary Inorganic Thin Film Photovoltaic Materials and Technologies,” *Contemporary materials (renewable energy sources)*, vol. 2, pp. 94–102, Dec. 2011.
- [7] G. Heise, M. Domke, J. Konrad, F. Pavic, M. Schmidt, H. Vogt, A. Heiss, J. Palm, and H. P. Huber, “Monolithical Serial Interconnects of Large CIS Solar Cells with Picosecond Laser Pulses,” *Physics Procedia*, vol. 12, pp. 149–155, Jan. 2011.
- [8] F. Kessler and D. Rudmann, “Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules,” *Solar Energy*, vol. 77, pp. 685–695, 2004.
- [9] R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, and P. Rogin, “CIGS thin-film solar cells on steel substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2415–2418, 2009.
- [10] C.-J. Yang, “Reconsidering solar grid parity,” *Energy Policy*, vol. 38, pp. 3270–3273, July 2010.
- [11] “[http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg),” 2012.
- [12] M. A. Green, “Do Built-in Fields Improve Solar Cell Performance?,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 17, pp. 57–66, 2009.
- [13] J. Palm, V. Probst, and F. H. Karg, “Second generation CIS solar modules,” *Solar Energy*, vol. 77, pp. 757–765, 2004.
- [14] N. G. Dhere, “Scale-up issues of CIGS thin film PV modules,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 277–280, Feb. 2010.
- [15] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave, “Modelling polycrystalline semiconductor solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 527–532, 2000.
- [16] M. Burgelman and J. Marlein, “Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS,” in *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. September, pp. 2151–2155, 2008.
- [17] T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C. A. Kaufmann, and H.-W. Schock, “Interpretation of admittance, capacitance-voltage, and current-voltage signatures in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, 2010.

- [18] M. Köntges, R. Reineke-Koch, P. Nollet, J. Beier, and R. Schaffler, "Light induced changes in the electrical behavior of CdTe and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 404, pp. 280–286, 2002.
- [19] M. Igalson, "Understanding defect-related issues limiting efficiency of CIGS solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 1290–1295, 2009.
- [20] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*. 2000.
- [21] J. Nelson, *Physics of solar cells*. 2003.
- [22] "<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.html>," 2011.
- [23] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 2007.
- [24] W. Shockley and W. T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," *Physical Review*, vol. 87, no. 5, pp. 835–842, 1952.
- [25] R. N. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium," *Physical Review*, vol. 87, no. 2, p. 387, 1952.
- [26] J. Heath, "Capacity Spectroscopy of Thin-Film Solar Cells," in *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, pp. 81–105, 2011.
- [27] S. Selberherr, *Numerical Analysis of Semiconductor Devices*. Springer Verlag, 1984.
- [28] A. Niemegeers, S. Gillis, and M. Burgelman, "A user program for realistic simulation of polycrystalline heterojunction solar cells: SCAPS-1D," *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pp. 672–675, 1998.
- [29] K. Decock, J. Lauwaert, and M. Burgelman, "Modelling thin film solar cells with graded band gap," in *45th International conference on Microelectronics devices and technologies*, pp. 245–249, 2009.
- [30] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*. 1981.
- [31] R. Scheer and H.-W. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics*. Wiley-VCH Verlag, 2011.
- [32] S. Siebentritt, "What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells?," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 1471–1476, Jan. 2011.
- [33] A. Luque and S. Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (W. Shafarman and L. Stolt, eds.), ch. Cu(InGa)Se, 2003.
- [34] U. Rau, "Tunneling-enhanced recombination in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 1, pp. 111–113, 1999.
- [35] W. Shockley and H. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 510–519, 1961.
- [36] J. Song, S. S. Li, C. H. Huang, O. D. Crisalle, and T. J. Anderson, "Device modeling and simulation of the performance of Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells," *Solid-State Electronics*, vol. 48, pp. 73–79, Jan. 2004.

- [37] M. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto, "Optical functions and electronic structure of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ , and  $\text{CuGaS}_2$ ," *Physical Review B*, vol. 63, Jan. 2001.
- [38] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman, "Optical characterization of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  alloy thin films by spectroscopic ellipsometry," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 2, pp. 879–888, 2003.
- [39] S. Wagner, J. L. Shay, and H. M. Kasper, "The p-CuInSe<sub>2</sub>/n-CdS Heterodiode: Photovoltaic detector, solar cell and light emitting diode," *Journal de Physique*, vol. 9, no. 36, pp. 101–104, 1975.
- [40] M. R. Balboul, H. W. Schock, S. A. Fayak, A. A. El-Aal, J. H. Werner, and A. a. Ramadan, "Correlation of structure parameters of absorber layer with efficiency of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cell," *Applied Physics A*, vol. 92, pp. 557–563, May 2008.
- [41] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome," *Zeitschrift für Physik*, 1921.
- [42] B. B. Grzeta-Plenkovic, "Crystal data for  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  and  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 13, pp. 311–315, 1980.
- [43] K. Zeaiter, Y. Llinares, and C. Llinare, "Structural and photoluminescence study of the quaternary alloys system  $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, pp. 313–329, 2000.
- [44] M. Kokta, J. R. Carruthers, M. Grasso, H. M. Kasper, and B. Tell, "Ternary phase relations in the vicinity of chalcopyrite copper gallium sulfide," *Journal of Electronic Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 69–89, 1976.
- [45] M. Turcu, I. M. Kotschau, and U. Rau, "Composition dependence of defect energies and band alignments in the  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$  alloy system," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 3, pp. 1391–1399, 2002.
- [46] S.-H. Wei and A. Zunger, "Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 6, pp. 3846–3856, 1995.
- [47] M. Bär, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, S. Lindner, and C. Fischer, "Determination of the band gap depth profile of the pentenary  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  chalcopyrite from its composition gradient," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 7, pp. 3857–3860, 2004.
- [48] A. Shaikat, "Composition-dependent band gap variation of mixed chalcopyrites," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 51, no. 12, pp. 1413–1418, 1990.
- [49] M. P. Heinrich, Y. Zhang, O. Kiowski, M. Powalla, U. Lemmer, and A. Slobodskyy, "Direct measurements of band gap grading in polycrystalline CIGS solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010.
- [50] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, "Effects of Ga addition to  $\text{CuInSe}_2$  on its electronic, structural, and defect properties," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 24, pp. 3199–3201, 1998.
- [51] S. Lany, Y.-J. Zhao, C. Persson, and A. Zunger, "Halogen n-type doping of chalcopyrite semiconductors," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 4, 2005.

- [52] S. Lany and A. Zunger, "Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cells caused by the ( $V_{Se}$ - $V_{Cu}$ ) vacancy complex," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 11, 2006.
- [53] S. B. Zhang, S.-h. Wei, and A. Zunger, "Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor," *Physical Review B*, vol. 57, no. 16, pp. 9642–9656, 1998.
- [54] F. A. Kröger, "Imperfection Chemistry of Crystalline Solids," in *The Chemistry of Imperfect Crystals*, 1974.
- [55] H. Y. Ueng and H. L. Hwang, "The defect structure of CuInS<sub>2</sub>. Part I: Intrinsic defects," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 50, no. 12, pp. 1297–1305, 1989.
- [56] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, "Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe<sub>2</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 10, pp. 7214–7218, 1999.
- [57] C. Persson, Y.-J. Zhao, S. Lany, and A. Zunger, "n-type doping of CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. 72, July 2005.
- [58] J. Parkes, R. Tomlinson, and M. Hampshire, "The fabrication of p and n type single crystals of CuInSe<sub>2</sub>," *Journal of Crystal Growth*, vol. 20, pp. 315–318, Nov. 1973.
- [59] L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari, and G. A. Sanborn, "CuInS<sub>2</sub> thin films: Preparation and properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 11, pp. 4865–4869, 1975.
- [60] L. Mandel, "Electrical properties of CuGaSe<sub>2</sub> single crystals," *Solid state Communications*, vol. 32, no. 201, 1979.
- [61] Y.-J. Zhao, "Why can CuInSe<sub>2</sub> be readily equilibrium-doped n-type but the wider-gap CuGaSe<sub>2</sub> cannot?," *Applied Physics Letters*, vol. 85, 2004.
- [62] D. Liao and A. Rockett, "Cd doping at the CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 11, pp. 9380–9382, 2003.
- [63] T. Nakada, "Nano-structural investigations on Cd-doping into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by chemical bath deposition process," *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 346–352, Feb. 2000.
- [64] O. Cojocaru-Mirédin, P. Choi, R. Wuerz, and D. Raabe, "Atomic-scale characterization of the CdS/CuInSe<sub>2</sub> interface in thin-film solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 98, 2011.
- [65] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H. W. Schock, J.-f. Guillemoles, L. Kronik, and D. Cahen, "Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 1, pp. 497–505, 1999.
- [66] R. Herberholz, M. Igalson, and H. W. Schock, "Distinction between bulk and interface states in CuInSe<sub>2</sub>/CdS/ZnO by space charge spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 1, pp. 318–325, 1998.
- [67] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman, "Distinguishing metastable changes in bulk CIGS defect densities from interface effects," *Thin Solid Films*, vol. 431-432, pp. 426–430, 2003.
- [68] J. Lauwaert, L. Callens, S. Khelifi, K. Decock, M. Burgelman, A. Chirila, and F. Pianezzi, "About RC-like contacts in deep level transient spectroscopy and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2012.

- [69] U. Reislöhner, H. Metzner, and C. Ronning, "Hopping Conduction Observed in Thermal Admittance Spectroscopy," *Physical Review Letters*, vol. 104, June 2010.
- [70] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, and H. W. Schock, "Open Circuit Voltage Limitations in  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  Thin-Film Solar Cells - Dependence on Alloy Composition," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 179, 2000.
- [71] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, "New world record efficiency for Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011.
- [72] H. Sugimoto, "Impact of Cu(InGa)(SeS)<sub>2</sub> absorber quality and circuit uniformity on improved efficiency; application of photoluminescence and electroluminescence techniques.," in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, p. 2465, 2009.
- [73] S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, and K. Matsubara, "CIGS absorbers and processes," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, pp. 453–465, Aug. 2010.
- [74] C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot, and a. N. Tiwari, "Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin film photovoltaic absorbers," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, pp. 434–452, Sept. 2009.
- [75] B. Basol, "Electro-plating based technology for roll-to-roll manufacturing," in *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2008.
- [76] T. Walter, "Solar cells based on  $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ ," *Solar Energy Materials*, vol. 26, 1992.
- [77] F. Couzinie-Devy, E. Cadel, N. Barreau, L. Arzel, and P. Pareige, "Atom probe study of Cu-poor to Cu-rich transition during  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  growth," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 23, 2011.
- [78] A. Romeo, "Development of Thin-film  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  and CdTe Solar Cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, pp. 93–111, 2004.
- [79] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.-D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva, and F. Karg, "Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing," *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 262–267, May 2001.
- [80] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. H. Werner, "Alternative back contact materials for thin film  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 432, pp. 387–391, 2003.
- [81] A. Rockett, J. S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, M. M. A. Jassim, F. Hasoon, R. Matson, and B. Basol, "Na in selenized  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  on Na-containing and Na-free glasses: distribution, grain structure, and device performances," *Thin Solid Films*, vol. 372, pp. 212–217, 2000.
- [82] D. Cahen and R. Noufi, "Surface passivation of polycrystalline, chalcogenide based photovoltaic cells," *Solar Cells*, vol. 30, pp. 53–59, 1991.
- [83] L. Kronik, D. Cahen, and H. W. Schock, "Effects of Sodium on Polycrystalline  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  and Its Solar Cell Performance," *Advanced Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 31–36, 1998.

- [84] D. J. Schroeder, A. A. Rockett, and I. Introduction, "Electronic effects of sodium in epitaxial  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 10, pp. 4982–4985, 1997.
- [85] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, H. Zogg, and A. N. Tiwari, "Effects of NaF coevaporation on structural properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films," *Thin Solid Films*, vol. 432, pp. 37–40, 2003.
- [86] V. Probst, "The impact of controlled sodium incorporation on rapid thermal processed  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ -thin films and devices," in *Proc. 1st World Conf. of Photovoltaic Solar Energy Conversion*, p. 144, 1994.
- [87] K. A. Jones, "The lattice mismatch between (112) chalcopyrite films and (0001) CdS substrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 47, pp. 235–244, 1979.
- [88] D. Schmid, M. Ruckh, and H. Schock, "A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 41-42, pp. 281–294, June 1996.
- [89] K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, R. N. Bhattacharya, M. a. Contreras, and R. Noufi, "High-Efficiency  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Thin Film Solar Cells Without Intermediate Buffer Layers," in *Photovoltaic Solar Energy Conversion*, no. July, 1998.
- [90] K. Orgassa, U. Rau, Q. Nguyen, H. Werner Schock, and J. H. Werner, "Role of the CdS buffer layer as an active optical element in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin-film solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 10, pp. 457–463, Nov. 2002.
- [91] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A. Tiwari, and T. Törndahl, "Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  based thin film photovoltaics: present status and current developments," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, pp. 411–433, 2010.
- [92] R. Scheer, R. Klenk, and H. Schock, "On the role of non-doped ZnO in CIGSe solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011.
- [93] G. Hanna, T. Glatzel, S. Sadewasser, N. Ott, H. Strunk, U. Rau, and J. Werner, "Texture and electronic activity of grain boundaries in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films," *Applied Physics A*, vol. 82, pp. 1–7, Oct. 2006.
- [94] Z. J. L. Kao, N. Naghavi, F. Erfurth, J. F. Guillemoles, I. Gérard, A. Etcheberry, J. L. Pelouard, S. Collin, G. Voorwinden, and D. Lincot, "Towards ultrathin copper indium gallium diselenide solar cells: proof of concept study by chemical etching and gold back contact engineering," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2012.
- [95] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, and T. Negami, "Characterization of the  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}$  interface in CIGS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 118–122, 2001.
- [96] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, and T. Wada, "Electrical properties of the  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{MoSe}_2/\text{Mo}$  structure," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, pp. 209–215, 2001.

- [97] L. Gmelin, “Mo - Molybdenum: Supplement Vol B/8: the Compounds,” in *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, p. 16, 1995.
- [98] A. Jäger-Waldau, “Optical and Electronic Properties of MoSe<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Soft Selenization,” in *Polycrystalline Semiconductors 2*, pp. 397–402, Springer Berlin Heidelberg, 1991.
- [99] M. Bär, L. Weinhardt, C. Heske, S. Nishiwaki, and W. N. Shafarman, “Chemical structures of the Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>/Mo and Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>/Mo interfaces,” *Physical Review B*, vol. 78, 2008.
- [100] S. Nishiwaki, “MoSe<sub>2</sub> layer formation at Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo interface in high efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells,” *Jap. Journal of Applied Physics*, vol. 37, pp. 71–73, 1998.
- [101] S. Gražulis, “Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration,” *Nucleic Acids Research*, vol. 40, pp. 420–427, 2012.
- [102] “ICDD, International Centre of Diffraction Data, Reference code: 00-015-0029.”
- [103] A. Slobodskyy, T. Slobodskyy, T. Ulyanenkova, S. Doyle, M. Powalla, T. Baumbach, and U. Lemmer, “In-depth analysis of the CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> film for solar cells, structural and optical characterization,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 25, 2010.
- [104] B. M. Basol, A. Halani, C. Leidholm, G. Norsworthy, V. K. Kapur, A. Swartzlander, and R. Matson, “Studies on sulfur diffusion into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 8, pp. 227–235, Mar. 2000.
- [105] V. Hoffmann, “Elemental Distribution Profiling of Thin Films for Solar Cells,” in *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, p. 442, 2011.
- [106] J. Jaffe and A. Zunger, “Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of CuInSe<sub>2</sub>,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, pp. 1547–1552, Sept. 2003.
- [107] M. a. Contreras, M. J. Romero, and R. Noufi, “Characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> materials used in record performance solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 511-512, pp. 51–54, July 2006.
- [108] M. Contreras, B. Egaas, D. King, A. Swartzlander, and T. Dullweber, “Texture manipulation of CuInSe<sub>2</sub> thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 167–171, Feb. 2000.
- [109] N. Ott, G. Hanna, U. Rau, J. H. Werner, and H. P. Strunk, “Texture of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and nanoscale cathodoluminescence,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, pp. 85–89, Jan. 2004.
- [110] O. Zelaya-Angel, L. Hernandez, O. de Melo, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, C. Falcony, and H. Vargas, “Band-gap shift in CdS: phase transition from cubic to hexagonal on thermal annealing,” *Vacuum*, vol. 46, no. 8-10, pp. 1083–1085, 1995.
- [111] F. Engelhardt, L. Bornemann, M. Köntges, T. Meyer, J. Parisi, E. Pschorr-Schoberer, B. Hahn, W. Gebhardt, W. Riedl, and U. Rau, “Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells with ZnSe Buffer Layer: Interface Characterization by Quantum Efficiency Measurements,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 7, pp. 423–436, 1999.

- [112] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. W. Schock, "Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe<sub>2</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 6, pp. 2902–2909, 1993.
- [113] Z. Li, X. Yu-Ming, X. Chuan-Ming, H. Qing, L. F. Fang, L. Chang-Jian, and S. Yun, "Microstructural characterization of Cu-poor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> surface layer," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 2873–2877, Dec. 2011.
- [114] M. Topic, F. Smole, and J. Furlan, "Band-gap engineering in CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 11, pp. 8537–8540, 1996.
- [115] P. Pushkaraj, *Copper Gallium Diselenide Solar Cells: Processing, Characterization and Simulation Studies*. PhD thesis, 2003.
- [116] T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C. a. Kaufmann, and H.-W. Schock, "Interpretation of admittance, capacitance-voltage, and current-voltage signatures in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 3, 2010.
- [117] M. Gloeckler, "Explanation of Light/Dark Superposition Failure in CIGS Solar Cells," in *Materials Research Soc. Symp. Proc., Vol. 763*, vol. 763, 2003.
- [118] A. O. Pudov, J. R. Sites, M. A. Contreras, and T. Nakada, "CIGS J-V distortion in the absence of blue photons," *Thin Solid Films*, vol. 480-481, pp. 273 – 278, 2005.
- [119] J.-H. Lee and B.-O. Park, "Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 426, pp. 94–99, Feb. 2003.
- [120] N. P. Dasgupta, S. Neubert, W. Lee, O. Trejo, J.-R. Lee, and F. B. Prinz, "Atomic Layer Deposition of Al-doped ZnO Films: Effect of Grain Orientation on Conductivity," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 4769–4775, July 2010.
- [121] D. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices," *Materials Science and Engineering B*, vol. 80, pp. 383–387, Mar. 2001.
- [122] J. N. Duenow, D. M. Wood, B. Egaas, T. A. Gessert, R. Noufi, and T. J. Coutts, "ZnO:Al Doping Level and Hydrogen Growth Ambient Effects on CIGS Solar Cell Performance," in *33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2008.
- [123] T. S. Moss, "The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide," in *Proc. Phys. Soc. B 67*, pp. 775–782, 1954.
- [124] E. Lotter, "<http://www.diplot.de/>."
- [125] J. H. Scofield, "Effects of series resistance and inductance on solar cell admittance measurements," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 37, pp. 217–233, May 1995.
- [126] L. C. Kimerling, "Influence of deep traps on the measurement of free-carrier distributions in semiconductors by junction capacitance techniques," *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 4, pp. 1839–1845, 1974.
- [127] K. L. Chopra and S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*. 1983.
- [128] G. Sasikala, P. Thilakan, and C. Subramanian, "Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 62, pp. 275–293, 2000.

- [129] J. Marlein, K. Decock, and M. Burgelman, “Analysis of electrical properties of CIGSSe and Cd-free buffer CIGSSe solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2353–2356, 2009.
- [130] L. Essaleh, S. M. Wasim, J. Galibert, J. Leotin, P. Perrier, and S. Askenazy, “Hopping conduction in copper indium diselenide,” *Philosophical Magazine B*, vol. 65, no. 4, pp. 843–848, 1992.
- [131] L. L. Kerr, “Investigation of defect properties in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells by deep-level transient spectroscopy,” *Solid State Electronics*, vol. 48, no. 9, pp. 1579–1586, 2004.
- [132] S. Hegedus and W. N. Shafarman, “Thin-Film Solar Cells: Device Measurements and Analysis,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, pp. 155–176, 2004.
- [133] I. Repins, M. a. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, “19,9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> Solar Cell with 81,2% Fill Factor,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 16, pp. 235–239, 2008.
- [134] R. Scheer, “Activation energy of heterojunction diode currents in the limit of interface recombination,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, 2009.
- [135] U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, and F. Engelhardt, “Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 362, pp. 298–302, 2000.
- [136] W. W. Gärtner, “Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors,” *Physical Review*, vol. 116, no. 1, pp. 84–87, 1959.
- [137] S. Adachi, *Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors*. Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [138] L. A e, D. Kieven, J. Chen, R. Klenk, T. Rissom, Y. Tang, and M. C. Lux-steiner, “ZnO nanorod arrays as an antireflective coating for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, pp. 209–213, 2010.
- [139] J. I. Owen, J. H upkes, H. Zhu, E. Bunte, and S. E. Pust, “Novel etch process to tune crater size on magnetron sputtered ZnO:Al,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 113, pp. 109–113, Oct. 2010.
- [140] J. Keller, M. Knipper, J. Parisi, I. Riedel, T. Dalibor, and A. Avellan, “Impact of thickness variation of the ZnO:Al window layer on optoelectronic properties of CIGSSe solar cells,” *MRS Symposium Proceedings: Compound Semiconductors for Energy Applications and Environmental Sustainability*, vol. 1324, pp. 109–114, July 2011.
- [141] F. Kessler, “Innere Bandübergänge als Absorptionsmechanismus freier Ladungsträger in Halbleitern,” *Physica Status Solidi*, vol. 5, no. 3, pp. 3–32, 1964.
- [142] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, “Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering,” *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 12, pp. 7764–7772, 1997.
- [143] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, “Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films,” *Vacuum*, vol. 64, pp. 281–285, Jan. 2002.

- [144] Y. Hagiwara, T. Nakada, and A. Kunioka, "Improved  $J_{sc}$  in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, pp. 267–271, 2001.
- [145] M. Contreras, L. Mansfield, B. Egaas, J. Li, M. Romero, S. Ag, E. Rudiger-voigt, and W. Mannstadt, "Improved Energy Conversion Efficiency in Wide-Bandgap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells," in *IEEE (PVSC 37) Conference Paper NREL/CP-5200-50669*, no. July, 2011.
- [146] K. Orgassa, *Coherent optical analysis of the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell*. Dissertation, 2004.
- [147] B. S. Luk'yanchuk, M. I. Tribelskii, and V. Ternovskii, "Light scattering at nanoparticles close to plasmon resonance frequencies," *Journal of Optical Technology*, vol. 73, no. 6, pp. 371–377, 2006.
- [148] T. M. D. Dang, T. T. T. Le, E. Fribourg-Blanc, and M. C. Dang, "Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, pp. 1–6, Mar. 2011.
- [149] R. Bergmann, "Crystalline Si thin-film solar cells: a review," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 69, pp. 187–194, Aug. 1999.
- [150] C. Persson and A. Zunger, "Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub>: The Existence of a Hole Barrier," *Physical Review Letters*, vol. 91, Dec. 2003.
- [151] C. Persson and A. Zunger, "Compositionally induced valence-band offset at the grain boundary of polycrystalline chalcopyrites creates a hole barrier," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 21, 2005.
- [152] M. J. Hetzer, Y. M. Strzhemechny, M. Gao, M. A. Contreras, A. Zunger, and L. J. Brillson, "Direct observation of copper depletion and potential changes at copper indium gallium diselenide grain boundaries," *Applied Physics Letters*, vol. 86, 2005.
- [153] R. Schlesiger, C. Oberdorfer, R. Würz, G. Greiwe, P. Stender, M. Artmeier, P. Pelka, F. Spaleck, and G. Schmitz, "Design of a laser-assisted tomographic atom probe at Münster University," *The Review of scientific instruments*, vol. 81, Apr. 2010.
- [154] E. Cadel, N. Barreau, J. Kessler, and P. Pareige, "Atom probe study of sodium distribution in polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film," *Acta Materialia*, vol. 58, pp. 2634–2637, Apr. 2010.
- [155] O. Cojocar-Mirédin, P. Choi, D. Abou-Ras, S. Schmidt, R. Caballero, and D. Raabe, "Characterization of Grain Boundaries in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Films Using Atom-Probe Tomography," *IEEE Journal of Photovoltaics*, pp. 207–212, 2011.
- [156] P.-P. Choi, O. Cojocar-Mirédin, R. Wuerz, and D. Raabe, "Comparative atom probe study of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells deposited on soda-lime glass and mild steel substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 12, 2011.
- [157] F. Vurpillot, A. Cerezo, D. Blavette, and D. J. Larson, "Modeling image distortions in 3DAP," *Microscopy and microanalysis*, vol. 10, pp. 384–390, June 2004.
- [158] E. a. Marquis and F. Vurpillot, "Chromatic aberrations in the field evaporation behavior of small precipitates," *Microscopy and microanalysis*, vol. 14, pp. 561–570, Dec. 2008.

# Anhang

Parameter	CIGSSe	CIGSe	CISSe	CdS	i-ZnO	n-ZnO
Dicke [nm]	277	1400	200	64	70	1200
$E_g$ [eV]	1,77 - 1,45	1,45 - 1,05	1,05 - 1,18	2,4	3,3	3,33
$\chi$ [eV]	3,81 - 4,09	4,09 - 4,49	4,49 - 4,44	4,27	4,47	4,47
$N_{D/A}$ [ $10^{16}/\text{cm}^3$ ]	1,75 (A)	1,75 (A)	1,75 (A)	10 (D)	10 (D)	100 (D)
$\epsilon_r$	13,6	13,6	13,6	10	9	9
$N_L$ [ $10^{18}/\text{cm}^3$ ]	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
$N_V$ [ $10^{18}/\text{cm}^3$ ]	18	18	18	18	18	18
$v_{th,n/p}$ [cm/s]	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$\mu_n$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	20	20	20	100	100	100
$\mu_p$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	10	10	10	25	25	25
Defekte						
$N_t$ [ $10^{16}/\text{cm}^3$ ]	0,1 (N)	0,1 (N)	2,7 (N)	8 (A)	1,8 (N)	1,8 (N)
$\sigma_n$ [ $\text{cm}^2$ ]	$10^{-15}$	$10^{-15}$	$10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-17}$	$10^{-12}$	$10^{-12}$
$\sigma_p$ [ $\text{cm}^2$ ]	$10^{-15}$	$10^{-15}$	$10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-12}$	$10^{-12}$	$10^{-12}$
$L_{min}^\dagger$ [nm]	2300	2300	440	3	19	19
$E_t$	$E_g/2$	$E_g/2$	$E_g/2$	$E_g/2$	$E_g/2$	$E_g/2$

Tabelle A.1: Parameterübersicht für die SCAPS-Simulation der Baseline-CIGSSe-Zelle.

<sup>†</sup>Nach Gl. 2.37 berechnete Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger.

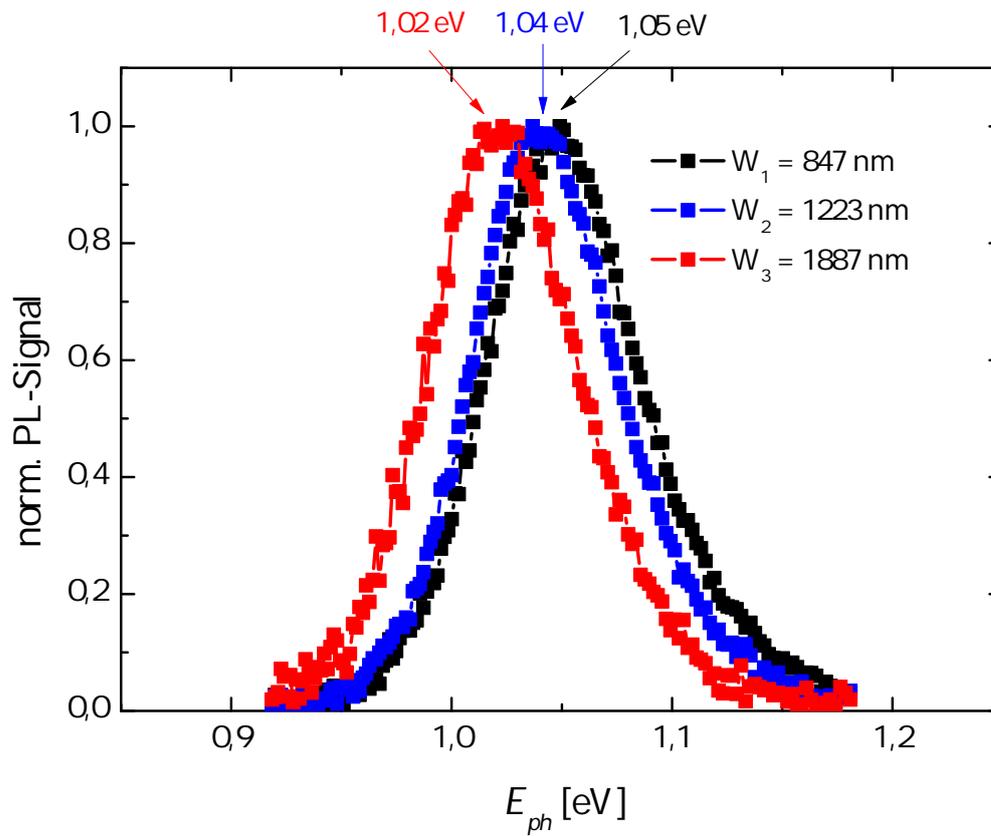


Abbildung A.1: Vergleich der PL-Signale für die drei unterschiedlichen Absorberdicken (Anregung mit  $\lambda = 645$  nm,  $P_{cw} = 11$  mW, Pulslänge  $t = 7$  ps und  $f = 4$  MHz Wiederholrate).

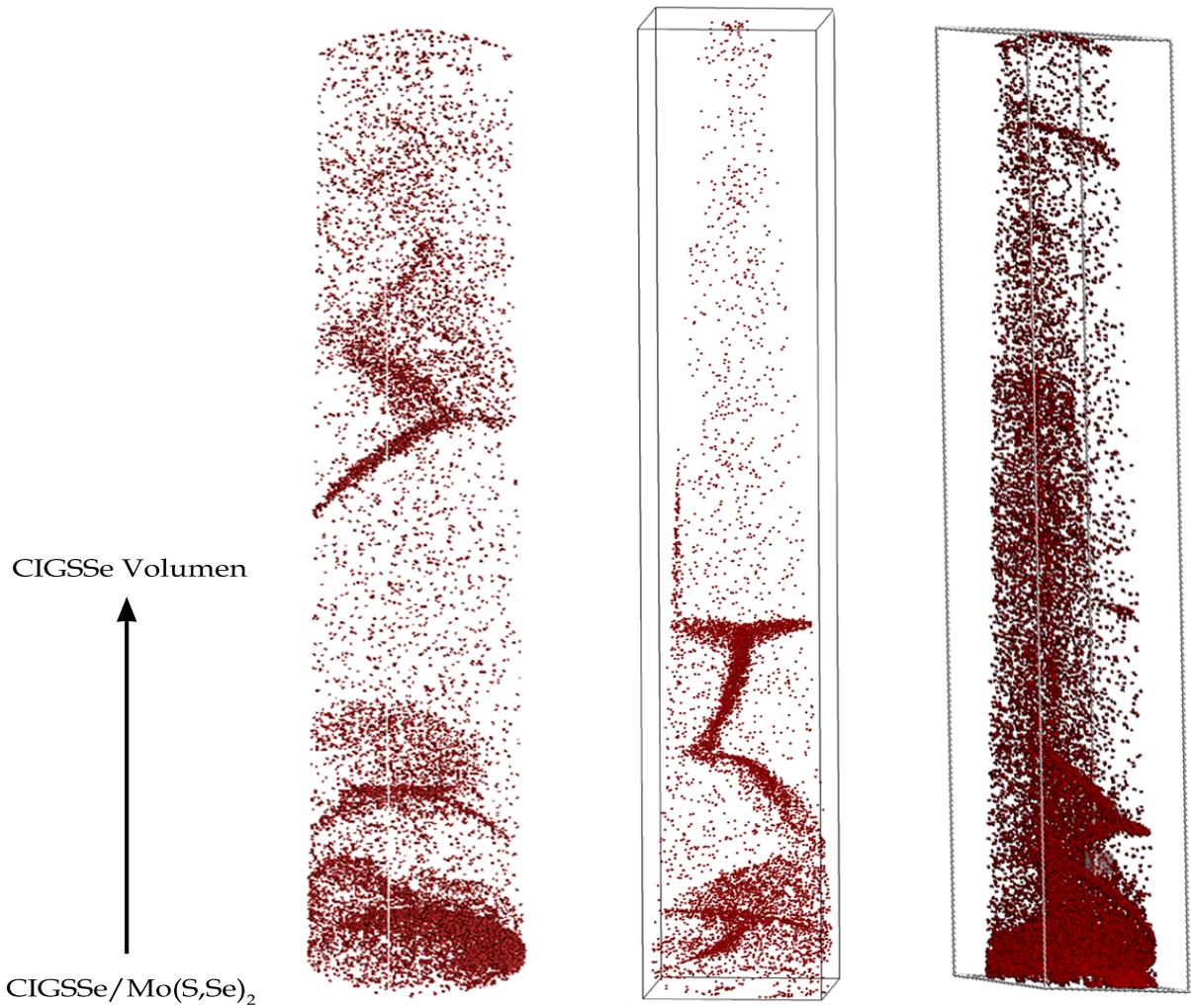


Abbildung A.2: Aus 3 unterschiedlichen TAP-Messungen gewonnene Rekonstruktionen der Na-Atome in den jeweiligen CIGSse-Spitzen. Länge der Spitzen ( $\hat{=}$  max. Abstand vom Rückkontakt) von links nach rechts: 600 nm, 500 nm und 470 nm.



# Danksagung

Während meiner Promotionszeit in Oldenburg konnte ich viel vom Wissen und der Hilfsbereitschaft Anderer profitieren. In einigen Fällen sind aus der Zusammenarbeit sogar Freundschaften entstanden, welche ich nicht missen möchte. Ich danke daher...

- ... zunächst einmal Professor Dr. Jürgen Parisi, für die Chance diese Doktorarbeit am Institut für Energie- und Halbleiterforschung zu verfassen. Auch möchte ich mich für die stets freundliche Art und die immer offene Tür bedanken.
- ... vor allem auch meinem Betreuer und Gruppenleiter Dr. Ingo Riedel. Auch wenn die Herde deutlich größer wurde, fand er doch immer noch die Zeit sich um jedes seiner Schäfchen zu kümmern.
- ... AVANCIS GmbH & Co. KG für die Zurverfügungstellung der CIGSSe-Zellen und die fruchtbaren Diskussionen bei Projekttreffen. Namentlich sind hier Dr. Thomas Dalibor und Dr. Alejandro Avellan zu nennen.
- ... Prof. Carsten Agert für die Begutachtung der Arbeit und Dr. Holger Borchert als dritten Prüfer für meine Disputation.
- ... Dr. Jörg Ohland dafür, dass er sich meinen Fragen stets mit aufrichtigem Interesse zuwandte und sich nie zu Schade war seine Arbeit in den Dienst Anderer zu stellen.
- ... meinen Bürokollegen der ersten Stunde: Robin Knecht, Anton Werth, Julia Riediger und Heiner Lenzian für die tolle, unkomplizierte Arbeitsatmosphäre. Für lebhaftige Diskussionen und nette Abende möchte ich mich ausserdem bei Thorben Klinkert und Michael Richter, sowie allen weiteren Mitgliedern der Gruppe Dünnschichtphotovoltaik bedanken.
- ... unserer Laborfee Janet Neerken, die das Chaos aus Instrumenten und Messprogrammen überblickt und immer zur Stelle war wenn ich nicht weiter wusste.
- ... den technischen Angestellten Matthias Macke, Ulf Mikolajczak und Holger Koch. Bei Problemen jeglicher Art wurde mir hier immer freundlich und zeitnah geholfen.
- ... Ludwig Worbes für die Unterstützung bei AFM-Messungen und der Auger-Spektroskopie.
- ... dem Sekretariats-Team bestehend aus Elzbieta Chojnowski, Grit Schürmann und Marion Luttmann für die unkomplizierte und schnelle Bearbeitung der Bürokratie.
- ... Mr. (I)T Stephan-Helge Block. Wenn irgendwo der PC oder das Netzwerk bockte, war er immer zur Stelle.
- ... allen weiteren Mitgliedern des EHF, in dem Hilfsbereitschaft groß geschrieben wird und flache Hierarchien das Untereinander stärken.
- ... Ralf Schlesiger für die Zusammenarbeit in Bezug auf die TAP-Messungen und die spätere Veröffentlichung.

- 
- ... Koen Decock, der mir bei Fragen theoretischer Natur, sowie anwendungstechnischen Problemen mit SCAPS-1D sehr ausführlich und detailliert weiterhelfen konnte. Zudem war er ein Spitzen-Stadtführer durch das schöne Gent.
  - ... Next Energy für die gute Kooperation und die Möglichkeit zur Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen.
  - ... Birgit Schweigatz für das Durchhalten beim Korrekturlesen.
  - ... zu guter Letzt meiner Mama Bärbel Keller, meiner Oma Margarete Keller und meiner Freundin Kristina Schweigatz für alles andere was ich bin und sein will.

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Arbeit wurde weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegt.

---

Unterschrift, Ort und Datum



# Jan Keller

---

*Lebenslauf*

---

## Zu meiner Person

Geboren am 20.09.1982 in Osnabrück  
Familienstand ledig

---

## Studium

### Promotion

2009 – 2012 **Universität Oldenburg**  
Fachbereich Physik  
Institut Energie- und Halbleiterforschung  
Titel “Charakterisierung und Simulation von sequentiell prozessierten CIGSSe Solarzellen mit chemisch gradierter Absorberschicht - Möglichkeiten und Einschränkungen eines eindimensionalen Ansatzes”  
Promotionsnote noch offen

### Diplom

2003 – 2009 **Universität Münster**  
Fachbereich Physik  
Institut Materialphysik  
Wahlpflichtfächer Materialphysik  
Festkörper- und Oberflächenphysik  
Diplomarbeit “Die bleifreie Lotalternative Sn-Ag-Cu” (prämiert mit dem Infineon-Master-Award für die beste Abschlussarbeit des Semesters im Fachbereich)  
Diplomnote 1,1

---

## Zivildienst

2002 – 2003 **Jugendherberge Osnabrück**

---

## Schulbildung

1993 – 2002 **Kepler-Gymnasium Ibbenbüren**  
1989 – 1993 **Kardinal-von-Galen Grundschule Laggenbeck**

Alexanderstrasse 235 – 26127 Oldenburg

☎ 0151/27122922 • ☎ +49 (0)441-798 3894 • ☎ +49 (0)441-798 3990  
✉ jan.keller@uni-oldenburg.de



## Publikationsliste

- [1] J. Keller, D. Baither, U. Wilke, and G. Schmitz, “Mechanical properties of Pb-free SnAg solder joints,” *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 2731–2741, Apr. 2011.
- [2] J. Keller, M. Knipper, J. Parisi, I. Riedel, T. Dalibor, and A. Avellan, “Impact of thickness variation of the ZnO:Al window layer on optoelectronic properties of CIGSSe solar cells,” *MRS Symposium Proceedings: Compound Semiconductors for Energy Applications and Environmental Sustainability*, vol. 1324, pp. 109–114, July 2011.
- [3] J. Keller, R. Schlesiger, I. Riedel, J. Parisi, G. Schmitz, A. Avellán, and T. Dalibor, “Grain Boundary Investigations on Sulfurized Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> Solar Cells using Atom Probe Tomography,” *Solar Energy Materials and Solar Cells (submitted)*, 2012.
- [4] I. Riedel, J. Ohland, J. Neerken, J. Keller, J. Parisi, M. Hammer, O. Kiowski, and S. Spiering, “Photodoping and band offsets in CIGS solar cells with varied buffer layers,” in *25th EUPVSEC/5th WCPEC*, 2010.
- [5] I. Riedel, J. Riediger, J. Ohland, J. Keller, M. Knipper, J. Parisi, R. Mainz, and S. Merdes, “Photoelectric characterization of Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> solar cells obtained from rapid thermal processing at different temperatures,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 270–273, Jan. 2011.
- [6] M. Richter, C. Schubbert, P. Eraerds, I. Riedel, J. Keller, J. Parisi, and T. Dalibor, “Optical characterization and modelling of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> solar cells with spectroscopic ellipsometry and TCAD,” *Thin Solid Films (submitted)*, 2012.

Stand: August 1, 2012