CARL VON OSSIETZKY UNIVERSITÄT OLDENBURG

Beleuchtungsabhängiger Ladungstransport durch tiefe kompensierende Störstellen in CdTe- und Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Dem Fachbereich Physik der Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) angenommene Dissertation.

von

Marc Köntges

geboren am 10.2.1972 in Osnabrück

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Parisi Zweitgutachter: Priv.-Poz. Dr. A. Kittel

Tag der Disputation: 24.6.2002

CARL VON OSSIETZKY UNIVERSITÄT OLDENBURG

Beleuchtungsabhängiger Ladungstransport durch tiefe kompensierende Störstellen in CdTe- und Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Dem Fachbereich Physik der Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) angenommene Dissertation.

von

Marc Köntges

geboren am 10.2.1972 in Osnabrück

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Parisi Zweitgutachter: Priv.-Poz. Dr. A. Kittel

Tag der Disputation: 24.6.2002

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	2
2	Auf	bau der CdTe- und CIGS-Solarzelle	3
	2.1	Transparentes leitfähiges Oxid	3
	2.2	Pufferschicht	4
	2.3	Absorber	4
	2.4	Absorberbehandlung	6
	2.5	Rückkontakt	6
3	For	schungsstand der CdTe- und CIGS-Solarzellen	7
	3.1	Transparentes leitfähiges Oxid	7
	3.2	Pufferschicht	10
	3.3	Absorber	12
	3.4	Absorberbehandlung	13
	3.5	Rückkontakt	15
	3.6	Einfluß der Korngrenzen	16
4	Prä	paration der CdTe- und CIGS-Solarzellen	18
	4.1	CdTe-Solarzellen am ISFH hergestellt	18
		4.1.1 Rückkontaktzwischenschichten	20
	4.2	CdTe-Solarzellen bei ANTEC hergestellt	21
	4.3	CIGS-Solarzellen am ZSW/IPE hergestellt	22
5	Die	Kontaktzwischenschicht der CdTe-Solarzelle	24
	5.1	Das Phasendiagramm von Sb_2Te_3	24
	5.2	XRD- und WDX-Messungen an Sb_2Te_3	24
	5.3	Hallmessungen an Sb_2Te_3 -Schichten	25
	5.4	Stabilitätsuntersuchungen an Sb_2Te_3 -Schichten	26
	5.5	ZnTe als Kontaktzwischenschicht	26
6	Ele	ktrischer Transport	28

	6.1	Theorie der thermischen Emission	28
	6.2	Theorie der Diffusion	28
	6.3	Gültigkeitsbereich der thermischen Emission und der Diffusion	30
	6.4	Haftstellen und Rekombinationszentren	31
	6.5	Funktionsweise des Simulationsprogramm SCAPS	35
7	Ver	suchsaufbauten	37
	7.1	Strom-Spannungs-Kennlinien	37
	7.2	Quantenausbeute	37
8	I/U	-Kennlinien der CdTe- und CIGS-Solarzellen	41
	8.1	Strom-Spannungskennlinien der CIGS-Solarzelle	41
	8.2	Das Eisgruber-Modell	41
	8.3	Photoleitung spektral aufgelöst (CIGS)	44
	8.4	Strom-Spannungskennlinien der CdTe-Solarzelle	48
	8.5	Photoleitung spektral aufgelöst (CdTe)	49
	8.6	Einfluß der CdS-Photoleitung auf CdTe-Solarzellen	52
	8.7	CdS-Photoleitung und Grenzflächenrekombination $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots$	56
	8.8	Photoaktivität im CdTe: Minoritäten- oder Photostrom?	62
	8.9	Photoleitung im CdTe: Kompensation	63
	8.10	Photoleitung im CdTe: Rückkontaktbarriere	65
9	Dis	kussion	70
	9.1	Kritische Betrachtung der Modelle	70
	9.2	Spekulation über Ursachen der Photoleitung	73
	9.3	Konsequenzen aus den Modellen	74
10	Zus	ammenfassung und Ausblick	75
\mathbf{A}	Tab	ellen	88
в	Dot	ierung mit plasmaangeregtem Stickstoff	90

INHALTSVERZEICHNIS

С	Abkürzungsverzeichnis	94
D	Symbolverzeichnis	95

1 Einleitung

Die Dünnschichtsolarzellen aus CdTe und Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) haben in Deutschland im letzten Jahr (2001) den Sprung von der Forschung in die Vermarktung geschafft. Die beiden Solarzellentypen sind im Schichtaufbau sehr ähnlich. Der garantierte Modulwirkungsgrad der verkauften Module liegt zur Zeit für CdTe bei 6% (ANTEC Solar) und für CIGS bei 8% (Würth Solar). Sie stehen damit in direkter Konkurenz zu den amorphen Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Auch wenn CdTe- und CIGS-Solarzellen während der Markteinführung in etwa genauso teuer sind wie amorphe Silizium-Dünnschichtsolarzellen, so haben sie noch ein sehr großes Potential, die Herstellungskosten zu senken. Ein Nachteil der CdTe- und CIGS-Dünnschichtsolarzellen liegt in den vergleichsweise seltenen und giftigen Ausgangsmaterialien. So ist z.B. die maximal technisch mögliche Gesamtleistung der Module aus CdTe bzw. CIGS auf eine Leistung von 4 TW (Te-Verknappung) bzw. 1 TW (In-Verknappung) begrenzt [Möller, 98]. Das Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt, das durch Herstellung [Patterson, 94] und den Betrieb [Moskowitz, 90] von den Dünnschichtsolarzellen ausgeht, ist als gering einzuschätzen. Aber wenn diese Solarzellen auf dem Markt auf lange Sicht bestehen wollen, so ist aus beiden Gründen ein Recyclingsystem unerläßlich [Alsema, 92]. Der große Vorteil der CdTe- und CIGS-Dünnschichtsolarzellen liegt in ihrem geringen Energieaufwand zur Herstellung. Die Zeit, die ein CdTe- bzw. CIGS-Modul benötigt, um den Energieaufwand der Herstellung wieder zu erwirtschaften, ist um einen Faktor 5 geringer als für die klassische Siliziumtechnologie [Möller, 98].

Durch das Bestreben von der Firma ANTEC GmbH (umbenannt in ANTEC Solar), eine Fertigungsstraße für CdTe-Solarzellen in Deutschland zu bauen, wurde ein enormer Forschungsbedarf geweckt. In diesem Zusammenhang ist das Projekt am Institut für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal (ISFH) entstanden, das der vorliegenden Arbeit zugrunde liegt. Das Projekt hat das Ziel, mit Hilfe einer Inlinebeschichtungsanlage hoch effiziente CdTe-Solarzellen zu entwickeln. Die Lieferung der Inlineanlage verzögerte sich allerdings weit über ein Jahr, so daß es bis zu Projektende nur möglich war, die für die Solarzelle notwendigen Einzelschichten herzustellen. Vereinzelte Versuche, die Schichten zu einer funktionstüchtigen Solarzelle zu kombinieren, ergaben Solarzellen mit einem Wirkungsgrad bis zu 9,1%. Eine Optimierung oder gar Untersuchungen an gezielten Präparationsvariationen waren dadurch nicht mehr möglich. Aus diesem Grund habe ich mich dazu entschlossen, zusätzlich Untersuchungen an extern hergestellten Dünnschichtsolarzellen durchzuführen. Das Projekt beinhaltet die Entwicklung von Maschinenkomponenten, Prozeß-Entwicklung, Einzelschichtcharakterisierung, Herstellung der vollständigen Solarzelle bis hin zur elektrischen und optischen Charakterisierung der fertigen Solarzelle.

Diese Arbeit gliedert sich deshalb in drei Teilbereiche. Im ersten Teil wird die Präparation der CdTe-Solarzellen beschrieben und eine Variante des Aktivierungsprozesses vorgestellt. Im zweiten Teil wird das Material Sb_2Te_3 und ZnTe auf seine Eignung als Rückkontaktzwischenschicht in der CdTe-Solarzelle untersucht. Der dritte Teil befaßt sich mit der elektro-optischen Modellierung von CdTe- und CIGS-Dünnschichtsolarzellen und bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit. Hier werden Modelle für die beleuchtungsabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien der CdTe- und CIGS-Dünnschichtsolarzellen vorgestellt. Die Modelle werden mit Hilfe des Programms SCAPS simuliert und mit Messungen verglichen. Alle Teilbereiche zeigen neue Forschungsergebnisse auf. Deshalb habe ich mich trotz der unterschiedlichen Themengebiete entschlossen, die drei Themen in dieser Arbeit gemeinsam darzustellen.

2 Aufbau der CdTe- und CIGS-Solarzelle

Dünnschichtsolarzellen mit den Absorbern CdTe und Cu $(In_x, Ga_{1-x})(Se)_2$ (CIGS) gibt es in vielen Variationen. Als grundlegenden Aufbau hat sich für beide Solarzellentypen die Schichtfolge TCO(transparent conducting oxide)/i(intrinsisch)-TCO/CdS/Absorber/Mo als erfolgreich erwiesen. Es bietet sich demnach an, die beiden Solarzellentypen miteinander zu vergleichen. In Abb. 1 sind Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop (REM) von einer Bruchkante einer CdTe- und CIGS-Solarzelle zu sehen. Die darin enthaltene schematische Schichtfolge soll im folgenden als Orientierung dienen. Typischerweise werden CIGS-Solarzellen in der Substratkonfiguration und CdTe-Solarzellen in der Superstratkonfiguration hergestellt.

An den Schichtvariationen, die in den Forschungslabors durchgeführt werden, kann man die Hauptproblemfelder der Solarzellen gut erkennen. Die Variationen im Schichtstapel der CdTe-Solarzelle, die in der Fachwelt diskutiert werden, sind wesentlich ausgeprägter als beim CIGS. Dafür wurde bei CIGS-Solarzellen mehr Entwicklungsarbeit in den Absorber investiert, der durch seinen quarternären Aufbau zwei Freiheitsgrade mehr hat. Tab. 1 zeigt eine Auswahl der Schichtstapelvariationen beider Solarzellentypen.

In der Pilotproduktion werden zur Herstellung des CdTe-Absorbers die elektrochemische Abscheidung (BP Solarrex), Close Space Sublimation (CSS) (ANTEC Solar [Bonnet, 00]) und Siebdruck (Matsushita) verwendet. Zur Herstellung von CIGS-Absorbern kommt die Koverdampfung (z.B. Würth Solar [Powalla, 00]) und die sequenzielle Beschichtung durch Sputtern (z.B. Siemens Solar [Karg, 01]) zum Einsatz.

2.1 Transparentes leitfähiges Oxid

Die TCO-Schicht für CIGS-Solarzellen ist unkritisch, da mit ZnO:Al bereits ein kostengünstiges, gut leitfähiges und transparentes Material gefunden wurde. In der CdTe-Solarzelle wird meist noch das teurere SnO_2 :In (ITO) verwendet. Deshalb ist man bestrebt, dieses Material durch ein kostengünstigeres zu ersetzen. Eine aussichtsreiche Materialalternative ist Cd₂SnO₄. Die aktuelle CdTe-Weltrekordsolarzelle wurde mit dieser Fensterschicht hergestellt [Wu, 01]. Da in der CdTe-Solarzelle bereits viel Cd vorhanden ist, stört eine weitere Cd-reiche Schicht nicht.

Sowohl bei der CIGS- als auch CdTe-Solarzelle verwendet man zusätzlich zum leitfähigen TCO ein schlecht leitfähiges i-TCO, welches den Wirkungsgrad deutlich verbessert. Das i-TCO besteht häufig aus dem selben Fensterschichtmaterial, nur ohne explizite Fremddotierung. Antireflexschichten für die bessere Strahlungseinkopplung finden bisher nur selten Anwendung und sind zur Zeit Rekordpräparationen vorbehalten.

2.2 Pufferschicht

Die verbreitetste Pufferschicht zwischen TCO und Absorber ist CdS. Diese Schicht hat die Aufgabe, die Fensterschichten und den Absorber aneinander anzupassen. Das CdS wurde auch schon früher in der CuS₂-Solarzelle als Fensterschicht verwendet und hat dadurch Zugang zu den modernen Absorbern gefunden. CBD-abgeschiedenes CdS hält sowohl in CdTe- als auch CIGS-Solarzellen den Wirkungsgradrekord (CdTe: 16,4% [Wu, 01], CIGS: 18,8% [Contreras, 99]) gegenüber allen in Tab. 1 aufgelisteten Alternativen. In CIGS-Solarzellen ist man bestrebt, das Schwermetall Cadmium zu vermeiden. Deshalb findet man viele Präparationsversuche mit Alternativmaterialien in der Literatur. Außerdem eignet sich das CBD-Verfahren nur bedingt für industrielle Fertigung (niedrige Produktausbeute). Dies treibt die Suche nach alternativen Pufferschichten voran.



Abbildung 1: REM-Aufnahme der Bruchkante (A) einer CdTe- und (B) einer CIGS-Solarzelle mit einer schematischen Beschreibung der Schichtfolge. Die Hilfslinien deuten die tatsächliche Schichtdicke an.

2.3 Absorber

Der Absorber, sei es CdTe oder CIGS, konnte bereits durch viele Verfahren mit über 8% Wirkungsgrad der resultierenden Solarzellen hergestellt werden. CdTe-Solarzellen sind sehr einfach in der Herstellung, weil man nur zwei Elemente im Verhältnis 1:1 aufbringen muß. Die CIGS-Herstellung birgt höhere Anforderungen an die Kontrolle der Materialkomposition. Hier sind bis zu fünf Elemente (Cu, In, Ga, Se, S) an der Bildung des Absorbers beteiligt. Dies ist gleichzeitig ein Vorteil des CIGS-Absorbers, weil sich die Absorbereigenschaften durch die Materialzusammensetzung frei einstellen lassen.

	CIGS-Solarzelle Material	Methode	Literatur	CdTe-Solarze Material	lle Methode	Literatur
MgF ₂		RFS	[Hagiwara,01]			
ZnO:Al F	ı۳	LFS	[Schock, 00]	ZnO:Al	RFS	[A. Romeo, 97]
ZnO:B RF	RF	S	[Hagiwara,01]	SnO_2 :F	RFS	[A. Romeo, 97]
				$In_2O_3:Sn$	RFS	[A. Romeo, 97]
				$\mathrm{Cd}_2\mathrm{SnO}_4$	RFS	[Wu, 97]
i-ZnO			[Schock, 00]	i-ZnO	RFS DFC	
CAS	GB	C	[Hashimoto 08]	CdS	CBD/CSS	[[].ee. 00]
ZnSe CO	C C C		[Ohtake, 95]	2		
ZnS CB	CB]		[Nakada, 01]			
In(OH,S) CB	CB	D	[Hariskos, 96]			
$ZnIn_xSe_y$ PVI	PVI		[Shimizu, 00]			
CuInSe ₂ div.	div.		[Rockett, 91]	CdTe	div.	[Bonnet, 98],
$Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ div.	div.		[Schock, 94]			[Bonnet, 92]
NaF, NaLi COF	COE		[Ard, 00]	$CdCl_2$	CSS	[Cousins, 00]
Na_2Se ?	$\sim \cdot$		[Nakada, 97]	Cl_2		[Ulrich, 02]
				$MeOH/Br_2$	${ m \ddot{A}tzen}$	[Siponmaa, 95]
Ätzen Cu ₂ Se				HNO ₃ /H ₃ PO ₄	${ m \ddot{A}tzen}$	[Sarlund, 96]
O ₂ Tempern			[Rau, 99b]	O ₂ Tempern		[Halliday, 98]
				$\mathrm{Sb}_{2}\mathrm{Te}_{3}$	DCS	[N. Romeo, 99]
				ZnTe	PVD	[Meyers, 88]
Mo DC	DC	S	[Gordillo, 97]	Mo	DCS	[N. Romeo, 99]
				div. Metalle	div.	[Fahrenbruch, 87
				Graphit:Cu	SD	[Fahrenbruch, 87
SiO ₂ RFS	RFG	70		$\rm SiO_2$	RFS	
AIO ₂						

Tabelle 1: Die Tabelle zeigt, durch welche Materialien die funktionalen Schichten in der CIGS- und CdTe-Solarzelle aufgebaut werden. Die Methode gibt jeweils die Herstellungsform, die den besten Wirkungsgrad ergibt oder/und die weiteste Verbreitung hat, an. CBD: Chemical Bath Deposition, CSS: Close(d) Space(d) Sublimation, COE: Coevaporation, PVD: Physical Vapor Deposition, SD: Siebdruck, RFS: RF-Kathodenzerstäubung, DCS: DC-Kathodenzerstäubung.

2.4 Absorberbehandlung

Je nach Herstellungsverfahren des Absorbers sind Nachbehandlungsschritte erforderlich. So muß bei kupferreichen CIGS-Schichten überschüssiges CuSe₂ weggeätzt werden. Für den CIGS-Absorber wird häufig auch eine Na-Verbindung als dünne Vorstufenschicht gezielt zugegeben. Sie verbessert den Wirkungsgard der Solarzelle um etwa 4 Prozentpunkte [Keyes, 97]. Die CdTe-Solarzelle wird mit unterschiedlichen Chlorbehandlungen "aktiviert". Als Aktivierung wird ein Prozeßschritt bezeichnet, in dem die CdTe-Solarzelle (noch ohne Rückkontakt) mit einer Chlorverbindung behandelt und bei etwa 400-450°C (meist in Luft) für 10 bis 30 Minuten getempert wird. Eine früher sehr weit verbreitete Aktivierung ist das Auftragen einer nahezu gesättigten CdCl₂-Lösung in Methanol auf den Absorber mit anschließendem Tempern [Moutinho, 92]. Varianten dieses Verfahrens sind z.B. das Aufdampfen einer dünnen CdCl₂-Schicht oder eine Cl₂- bzw. HCl-Gasbehandlung des Absorbers ebenfalls bei 400-450°C. Für die CdTe-Solarzelle ist der Aktivierungsschritt essentiell. Ohne Aktivierung sind die Wirkungsgrade der Solarzellen meist unter 5%. Eine ebenso weit verbreitete Vorgehensweise besteht in der Temperung der fertigen CdTe- bzw. CIGS-Solarzelle an Luft. So wird die CdTe-Solarzelle schon bei der Aktivierung quasi nebenbei an Luft getempert. Die CIGS-Solarzelle wird hingegen extra bei etwa 200°C für 1-5 Minuten unter Luftatmosphäre getempert.

2.5 Rückkontakt

Als Rückkontakt der CIGS-Solarzellen hat sich schon seit langem Molybdän etabliert. Der Rückkontakt der CdTe-Solarzelle ist immer noch Gegenstand der Forschung. Für einen optimalen Kontakt auf der CdTe-Solarzelle ätzt man das Absorbermaterial nach der Aktivierung. Viele unterschiedliche Säuren wurden hierfür bereits getestet (vgl. Tab. 1). Für die CIGS-Solarzelle ist so ein Ätzschritt nicht notwendig. CdTe hat mit $4,4 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ eine sehr hohe Elektronenaffinität [Ponpon, 85], die bei p-dotiertem Material zu einer höheren Austrittsarbeit führt als die sämtlicher Metalle. Deshalb wurden neben den Metallen mit hoher Austrittsarbeit auch hochdotierte Halbleiterzwischenschichten wie Sb₂Te₃ und ZnTe eingesetzt. Da sich CdTe nicht hoch dotieren läßt, setzt man diese Schichten mit dem Ziel ein, einen Tunnelkontakt zum Metall herzustellen.

3 Forschungsstand der CdTe- und CIGS-Solarzellen

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise der einzelnen Schichten der Solarzelle näher erläutert. Trotz intensiver Forschung gibt es hier kein einheitliches Bild der CIGSbzw. CdTe-Solarzelle. Zum einen tragen die vielen unterschiedlichen Präparationen (vgl. Tab. 1) zur erschwerten Vergleichbarkeit der Forschungsergebnisse bei und zum anderen sind die Dünnschichtsysteme meist nur schwer mit reproduzierbaren elektronischen Eigenschaften herzustellen. Es werden nicht wie in der Siliziumindustrie hohe Ausgaben für saubere Präperationsumgebungen und hoch reine Grundmaterialien getätigt. Aber gerade dies macht die Attraktivität dieser Materialien aus, daß sie trotz großer Verunreinigungen einen guten Wirkungsgrad erzielen. Um dennoch eine vernünftige vergleichende Darstellung zwischen den zwei Solarzellentypen zu geben, wird der Vergleich auf die Schichtsysteme ZnO/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂/Mo und ITO/i-SnO/CdS/ CdTe/Mo beschränkt. Ebenso werden nur aufgedampfte Absorber untersucht.

Als Leitfaden für die folgende Einzelschichtbetrachtung dient Abb. 2. Sie zeigt die Banddiagrammodelle der (A) CdTe- und (B) CIGS-Solarzelle. Die wesentlichen Materialparameter der in den Solarzellen verwendeten Schichten sind in Tab. 2 aufgeführt. Daten, die sich aus der Diskussion der Literaturdaten ergeben, werden am Ende eines jeden Kapitels herausgestellt. Diese Angaben sowie die Angaben aus Tab. 2 werden in den nachfolgenden Kapiteln als Simulationsparameter verwendet.

3.1 Transparentes leitfähiges Oxid

Das TCO hat in der Solarzelle die Aufgabe, Licht transmittieren zu lassen und den generierten elektrischen Strom abzuführen. Die Austrittsarbeit ist unter anderem dafür verantwortlich, wie gut sich das TCO elektrisch an die Folgeschicht anschließt. Die Austrittsarbeit von ITO variiert von 4,32 bis 5,26 eV [Kim, 00]. In [Klein, 00] wird als Erklärung für die starke Variation der Austrittsarbeit vorgeschlagen, daß sich an der ITO-Oberfläche die Bänder so verbiegen, daß das Ferminiveau bis zu ca. 1 eV unterhalb der Leitungsbandkante liegt. Ebenso kann nach [Klein, 00] davon ausgegangen werden, daß sich die Bandverbiegung tiefer in das Material erstreckt, als es die Dotierung vermuten läßt. Dieses Modell kann die unterschiedlichen Austrittsarbeiten erklären. Allerdings liefert das Modell keine Erklärung, wie es zu der erwähnten Bandverbiegung kommt. Außerdem sollte die hohe Dotierdichte des ITO eine ins Material reichende Bandverbiegung verhindern. Eine Änderung der Austrittsarbeit durch Dipole wird in [Klein, 00] ausgeschlossen. Für die Dünnschichtsolarzellen wird das TCO zur Elektronenableitung verwendet. Deshalb ist es für die Solarzellen günstig, ein TCO mit niedriger Austrittsarbeit bzw. ohne Elektronenbarriere zu verwenden. Wie sich die Bandverbiegung tatsächlich einstellt, entscheidet sich aber erst nach der Verbindung mit der nächsten Materialschicht. In [Fritsche, 01b] wird gezeigt, daß nach dem Aufbringen einer undotierten 20 nm dicken SnO₂-Schicht (Abb. 2 (A) I) auf ITO das Ferminiveau max. 0,4 eV unterhalb der Leitungsbandkante liegt. Man kann also spekulieren, daß das SnO₂ in der CdTe-Solarzelle



Abbildung 2: Banddiagramm (A) der CdTe- und (B) der CIGS-Solarzelle. Die mit römischen Ziffern gekennzeichneten Bereiche werden im Text erläutert.

Material	Struktur	Bandlücke	Elektronen-	Beweglichkeit		Eff. Masse		$\varepsilon(0)$
		[eV]	affinität [eV]	$\mu_p [{ m cm}^2/({ m V~s})]$	$\mu_n \ [{ m cm}^2/({ m V} \ { m s})]$	${ m m}_p/{ m m}_0$	${ m m}_n/{ m m}_0$	
$\mathrm{In}_2\mathrm{O}_3$	kubisch Bixbyit	3,5-3,75			06-02			8,9
	[Hartnagel, 95]	[Hartnagel, 95]			[Hartnagel, 95]			[Hartnagel, 95]
OTI	kubisch Bixbyit	3,5-4,6	4,5-ca.5,2		10-50		0,35	
	[Hartnagel, 95]	[Hartnagel, 95]	$[\mathrm{Kim}, 00]$		[Hartnagel, 95]		[Hartnagel, 95]	
SnO_2	Rutil	3,5			3,64-53		0,38	$12\ a, 9, 4\ c$
	[Hartnagel, 95]	[Hartnagel, 95]			[Hartnagel, 95]		[Hartnagel, 95]	[Hartnagel, 95]
ZnO:Al	Wurzit	3, 3-3, 6	4,57		1-40		0,35	8,5
	[Hartnagel, 95]	[Hartnagel, 95]	[Schwank, 67]		[Hartnagel, 95]		[Hartnagel, 95]	[Hartnagel, 95]
CdS CBD	Zinkblende	2,42						
(Kubisch)	[Goede, 86]	[Goede, 86]						
CdS CSS & CBD	Wurzit		4,79	10; 50	350; 340	0,8	0,2	$8,7\pm c, 9,25\ c$
(Hexagonal)	[Goede, 86]		[Schwank, 67]	[Goede, 86];	[Goede, 86];	[Sze, 81]	[Goede, 86]	[Landolt, 17B]
				[Sze, 81]	[Sze, 81]			
CdTe	Zinkblende	1,44; 1,43-1,59	4,28; 4,5	80; 60	1100	0,35; 0,63	0,10; 0,11	10,4 (300K),
	[Goede, 86]	[Goede, 86];	[Schwank, 67];	[Goede, 86];	[Goede, 86]	[Goede, 86];	[Goede, 86]	$9,4 (100 { m K})$
		[Landolt, 17B]	[Scheer, 61]	[Landolt, 17B]		[Landolt, 17B]	[Landolt, 17B]	[Landolt, 17B]
$CuInSe_2$	Chalkopyrit	1,02		50-180 für	100-1000 für	0,71	0,09	$13,6{\pm}2,4$
				$p=10^{15-16} \text{ cm}^{-3}$	$n=10^{14-17} \text{ cm}^{-3}$	[Rockett, 91]	[Rockett, 91]	[Rockett, 91]
	[Rockett, 91]	[Rockett, 91]		[Rockett, 91]	[Rockett, 91]			
$\mathrm{Cu}(\mathrm{In}_{60},\mathrm{Ga}_{40})\mathrm{Se}_2$	Chalkopyrit	1,2						
		[Rincon, 01]						
Te		0,33		560	1100	0,114	0,05-0,06	30-43
		[Landolt, 17E]				[Landolt, 17E]	[Landolt, 17E]	[Landolt, 17E]
ZnTe	Zinkblende	2,26-2,35	3,53	100	73	0,6	0,11	9,67-10,1
	[Goede, 86]	[Landolt, 17B]	[Schwank, 67]	[Goede, 86]	[Goede, 86]	[Goede, 86]	[Goede, 86]	[Landolt, 17B]
$\mathrm{Sb}_{2}\mathrm{Te}_{3}$	trigonal	0,22-0,28		251		0,02		
	$ m R\overline{3}m$	[Landolt, 17F]		[Unerg, 86]		[Damodara, 89]		
	[Goede, 86]							
Mo	kubisch	I	4,2					
	raumzentriert		Austrittsarbeit					
Si [Sze, 81]	Diamant	1,12	4,05	450	1500	$0,16\ \&\ 0,49$	$0,19\pm c,\ 0,98\ \ c$	11,9

Tabelle 2: Materialparameter der verschiedenen Schichten der CdTe- bzw. CIGS-Solarzelle und Si als Vergleichsmaterial (bei T=300K).

Solarzelle	i-TCO	U_{oc}	I_{sc}	FF	η	Bemerkung
Absorber/i-TCO	Dicke					
	[nm]	[mV]	$[mA/cm^2]$	[%]	[%]	
$CdTe/SnO_2$	0	660	-4,2	49,0	1,4	
$CdTe/SnO_2$	10	695	-18,9	60,6	8,0	
$CdTe/SnO_2$	20	725	-21,0	63,2	$9,\!6$	
CIGS/ZnO	0	629	-26,6	73,1	13,5	starke Streuung
CIGS/ZnO	50	645	-31,0	73,4	14,5	
CIGS/ZnO	100	660	-30,0	73,9	14,6	

Tabelle 3: Vergleich der Auswirkung einer i-TCO-Schicht auf die Kennlinienparameter von CdTe- [Richter, 01] bzw. CIGS-Solarzellen [Rau, 01b].

die Aufgabe übernimmt, die Bandverbiegung vom ITO zu reduzieren. Ein Modell von Rau [Rau, 01a] schlägt hingegen vor, die i-TCO-Schicht (Abb. 2 (B) I) als Serienwiderstand zu modellieren. In der Zusammenschaltung von Einzelkörnern mit hohem und niedrigem Wirkungsgrad verhindert dieser Widerstand, daß die Bereiche mit niedrigem Wirkungsgrad den Gesamtwirkungsgrad sehr stark negativ beeinflussen. Dieses Modell läßt sich grundsätzlich auf alle polykristallinen Dünnschichtsolarzellen übertragen.

Bemerkenswert ist der genaue Einfluß der i-TCO-Schicht auf die CdTe- bzw. CIGS-Solarzelle (Tab. 3). Für CdTe-Solarzellen ist die i-SnO₂-Schicht essentiell für die Funktion der Solarzelle. Ohne diese Schicht erhält man eine wenig aktive Solarzelle (η =1,4%). Ähnliche Ergebnisse haben auch Alamri et al. erhalten [Alamri, 00]. Dies kann auf die oben beschriebene hohe Elektronenbarriere im ITO hindeuten oder auf eine chemische Notwendigkeit der i-SnO₂-Schicht z.B. als Diffusionssperre. Bei einer Schichtdicke von 10 nm steigt der Wirkungsgrad auf 8%. Die Auswirkung einer weiteren Erhöhung der Schichtdicke ist vergleichbar mit der Auswirkung der i-ZnO-Schicht bei CIGS-Solarzellen und mit dem Modell von Rau [Rau, 01a] im Einklang. Folgende Interpretation der Literaturzitate verwende ich in meinen Simulationsrechnungen:

- Die i-TCO-Schicht hat nur die Funktion eines vernachlässigbaren Widerstands oder chemische Aufgaben. Sie wird deshalb in elektronischen Betrachtungen vernachlässigt.
- Ich nehme für CIGS-Solarzellen an, daß das Ferminiveau des i-ZnO an der Oberfläche in der Nähe der Leitungsbandkante fixiert ist.
- Ich nehme für CdTe-Solarzellen an, daß das Ferminiveau des i-SnO₂ an der Ober-fläche 0,3-0,4 eV unterhalb der Leitungsbandkante fixiert ist.

3.2 Pufferschicht

CdS paßt sich gut in das Bandschema der CdTe-Solarzelle ein. Das Leitungsband von CdS liegt etwa 0,1 eV unterhalb dessen von SnO_2 [Fritsche, 01b] und schließt direkt an

das von CdTe an [Fritsche, 01a] (Abb. 2 (A) II). In der CIGS-Solarzelle hingegen schließt das Leitungsband von CdS etwa 0,3-0,4 eV oberhalb des Leitungsbandes von i-ZnO an [Schmidt, 96] (Abb. 2 (B) II). Ebenso liegt das Leitungsband des CdS 0,3 eV höher am Übergang zum CIGS [Schmidt, 96]. In [Minemoto, 01] wird mit gezielten Präparationen des Leitungsbandversatzes zwischen Pufferschicht ($Zn_{1-x}Mg_xO$) und CIGS gezeigt, daß ein Versatz von 0,3 eV optimale Leerlaufspannungen und Wirkungsgrade erzielt. Diese Ergebnisse sind aber aus folgenden Gründen sehr ungenau. Alle Leitungsbandversätze wurden mit Ultraviolett-Photoelektron-Spektroskopie (UPS) ermittelt. Da direkt nur der Valenzbandversatz gemessen werden kann, muß die Bandlücke der beteiligten Materialien exakt bekannt sein, um daraus den Leitungsbandversatz zu errechnen. Die Bandlücke des CBD-CdS ist jedoch präparationsabhängig (2,4 - 2,62 eV), [Lee, 97] und [Nakanishi, 94]. Ebenso ändert sich die Bandlücke des CuInSe₂ an der Materialoberfläche um etwa 0,3 eV [Schmidt, 96].

Diese Probleme bei der Bestimmung des Leitungsbandversatzes machen genaue Aussagen schwierig. Gerade der Leitungsbandversatz von CdS zu den Anschlußmaterialien ist aber sehr entscheidend für die Funktion der Solarzelle. Liegt z.B. das Leitungsband des CdS am Materialübergang energetisch niedriger als das des Absorbers, so wird das Ferminiveau weiter in Richtung der Bandmitte des Absorbers geschoben, z.B. bei CdS/CuGaSe₂ [Nadenau, 97]. Dadurch findet eine stärkere Rekombination am Materialübergang, der meist eine große Störstellendichte aufweist, statt, siehe Abb. 2 III) (A) und (B). Liegt hingegen das Leitungsband des CdS am Materialübergang energetisch höher als das des Absorbers, so wird der Elektronentransport vom Absorber zum n-Kontakt behindert (Abb. 2 (B) II).

Eine weitere wichtige Eigenschaft des CSS-CdS ist die Fähigkeit, seine Leitfähigkeit durch Beleuchtung über viele Größenordnungen zu steigern [Morel, 00] und darüber hinaus bei CBD-CdS diese Änderung bis hin zu etwa einer Stunde oder mehr nach Abschalten der Beleuchtung beizubehalten [Nakanishi, 94], [Kylner, 97]. Der Einfluß der Parameter der Badabscheidung auf die CdS-Schicht und die CIGS-Solarzelle ist von Kylner et al. sehr genau untersucht worden, [Kylner, 96], [Kylner, 99a] und [Kylner, 99b]. Die Thioharnstoffkonzentration im Abscheidungsbad bestimmt im wesentlichen die lang anhaltende Photoleitfähigkeit des CdS. Je niedriger die Thioharnstoffkonzentration, desto niedriger ist auch die resultierende Photospannung der CdS/CIGS-Solarzelle.

Für CdTe-Solarzellen sind mir entsprechende Untersuchungen mit CBD-CdS nicht bekannt. Nach [Lee, 97] haben die Kristalle, aus der eine CBD-Schicht besteht, je nach Präparation einen Durchmesser von 7 bis 26 nm. Für CdS sind einige tiefe akzeptorartige Störstellen bekannt [Bube, 60]. Z.B. liegen akzeptorartige Störstellen, die durch Cd-Fehlstellen und Cu-Fremdatome auf Cd-Plätzen verursacht werden, ca. 1 eV über der Valenzbandkante. Diese Störstellen wirken kompensierend auf die flache n-Dotierung und können Photoleitung verursachen. Eine deutliche Kupferanreicherung in der CdS-Schicht der CdTe-Solarzelle (auch für Solarzellen ohne Kupfer Kontakt!) wird häufig mit Sekundärionen-Massen-Spektroskopie (SIMS)-Messungen beobachtet [Dobson, 00] und [Dobson, 01]. Die effektive Dotierungskonzentration dieser Schicht ist nicht bekannt und wird in Modellrechnungen sehr unterschiedlich angenommen. Unter Beleuchtung wird die effektive n-Dotierungskonzentration für CBD-CdS von Bube zu 1·10¹⁷ cm³ angegeben [Bube, 98].

Diese Literaturdaten fließen wie folgt in Simulationsrechnungen ein:

- Den Bandversatz in der CIGS-Solarzelle von i-ZnO/CdS setzte ich mit +0,3 eV an und zwischen CdS/CIGS mit -0,3 eV.
- Den Bandversatz in der CdTe-Solarzelle von i-SnO₂/CdS setzte ich mit -0,1 eV an und zwischen CdS/CdTe mit 0 eV.
- Langlebige akzeptorartige Störstellen nehme ich in der Bandlückenmitte des CdS an. Ich verwende hierfür eine Dichte von $9,99 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ für CBD-CdS.
- Die n-Dotierungskonzentration des CBD-CdS nehme ich willkürlich zu $1,00 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ an, so daß zusammen mit den tiefen Akzeptoren eine geringe effektive n-Dotierungskonzentration von $1 \cdot 10^{15}$ cm⁻³ im CdS verbleibt.

3.3 Absorber

Der Materialübergang zwischen CdS und dem Absorber ist sowohl bei der CdTe- als auch der CIGS-Solarzelle ein intensiv diskutiertes Thema. So wird bei der CdTe-Solarzelle angenommen, daß es eine Mischzone $Cd(S_xTe_{1-x})$ zwischen CdS und CdTe (Abb. 2 (A) IV) geben kann. Der Absorber hat in diesem Mischbereich eine um 50-80 meV reduzierte Bandlücke. Die ermittelte Durchdringungstiefe dieser Mischzone umfaßt nach Literaturangaben mehrere 100 nm [Niles, 95]. In den Überblicksartikeln [Durose, 99] und [Dobson, 00] finden sich eine Vielzahl von Verweisen zu diesem Thema. In der CuInSe₂(CIS)-Solarzelle wurde an der Oberfläche eine CuIn₃Se₅-Struktur (Abb. 2 (B) IV) entdeckt, die eine um ca. 0,3 eV größere Bandlücke besitzt als das reine CuInSe₂, vgl. Kap. 3.2. Diese Oberflächenstruktur wird in der Literatur Orderd Defect bzw. Vacancy Compound (ODC/OVC) genannt. Messungen an gezüchteten Einkristallen der CuIn₃Se₅-Struktur haben gezeigt, daß dieses Material eine schwache n-Dotierung aufweist [Wang, 00]. Außerdem wird auf eine starke Photoleitfähigkeit des Materials hingewiesen. Ebenso wurde an dem reinen einkristallinen Absorbermaterial CIGS [Seifert, 98] persistente Photoleitung (PPC) festgestellt.

Die Dotierung der Materialien macht elektrisch gesehen den Hauptunterschied der beiden Solarzellentypen aus. CdTe verfügt über eine nur sehr geringe Dotierungskonzentration von etwa $1 \cdot 10^{13}$ (unaktiviert) bis $5 \cdot 10^{14}$ cm⁻³ (aktiviert) [Burgelman, 99], vgl. Abb. 2 (A) V). CIGS hingegen zeigt eine für Dünnschichtsolarzellen besser geeignete Dotierungskonzentration von $1 \cdot 10^{15}$ bis $2 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ (Abb. 2 (B) V), [Müller, 96] und [Meyer, 99]. CdTe neigt zudem zur Autokompensation der Eigen- bzw. Fremd-Dotierung durch Na und Li [Desnica, 98]. Durch die Fremdatome erhöht sich zunächst die Dotierungskonzentration, fällt dann aber nach einigen Tagen wieder stark unter das Niveau der Eigendotierung ab. Gerade Na ist in dem Glassubstrat, auf dem die Solarzelle aufgebracht wird, vorhanden. Beide Alkalimetalle sind in dem CdTe-Grundmaterial in Beimengungen enthalten. Romeo et al. haben versucht, mit Dicken ITO- und SnO₂-Schichten die Eindiffusion von Alkalimetallen in das CdTe zu verhindern [N. Romeo, 00]. Die so hergestellten Solarzellen zeigen eine deutlich geringere Veränderung der elektrischen Eigenschaften mit der Zeit als Solarzellen mit dünner Fensterschicht und entsprechend höherem Na-Gehalt. Außerdem scheint Na aus dem Glas den Wirkungsgrad der CdTe-Solarzellen von der Herstellung an negativ zu beeinflussen.

Folgende Angaben werden aus dem obigen Literaturüberblick für Simulationen verwendet:

- Die effektive p-Dotierungskonzentration von aktiviertem CdTe nehme ich zu ca. $1{\cdot}10^{14}~{\rm cm}^{-3}$ an.
- Die effektive p-Dotierungskonzentration von CIGS nehme ich zu ca. $1\cdot 10^{16}$ cm⁻³ an.

3.4 Absorberbehandlung

Gerade die Behandlung mit Na spielt wiederum eine besondere Rolle bei der Herstellung von CIGS-Solarzellen. Na fungiert dort als Wachstumsregulator der CIGS-Schicht [Braunger, 00]. Es wird entweder über das Glassubstrat [Haug, 02] oder über eine speziell eingearbeitete Natriumverbindung, vgl. Tab 1, in die Absorberschicht eingebracht. Für das Wachstum von CIGS-Schichten unter dem Einfluß von Na wurde in [Braunger, 00] ein Modell vorgestellt. In dem Modell von Braunger fördert die Bildung von Na₂Se_x an der Oberfläche/den Korngrenzen die Haftung von Se-Ringen aus der Dampfphase an der Schicht und dient als Se-Quelle im Wachstumsprozeß des CIGS-Absorbers. Neben der positiven Einwirkung auf das Kristallwachstum findet man auch eine erhöhte freie Ladungsträgerdichte in mit Natrium behandelten Proben und es wird eine niedrigere Defektdichte vermutet [Keyes, 97].

Ähnliche Funktionen werden bei einer nachträglichen CdCl₂-Behandlung des CdTe-Absorbers angenommen [Moutinho, 98]. Der Ursprung der Verwendung von CdCl₂ findet sich beim Ziehen von CdTe-Einkristallen, wo es als Flußmittel verwendet wird [Taguchi, 74]. Das CdCl₂ scheint bei Absorberschichten mit kleinen CdTe-Kristallen eine Rekristallisation zu verursachen, wohingegen Schichten mit großen CdTe-Kristallen nicht mehr umkristallisiert werden [Cousins, 00]. Interessant ist auch das Zusammenspiel von Natrium und CdCl₂ während der Aktivierung. CdTe-Schichten auf alkalihaltigem Floatglas bzw. Mo/Floatglas zeigen bis zu 10 μ m große Kristalle nach der CdCl₂-Behandlung [A. Romeo, 00]. Dahingegen zeigen CdTe-Schichten auf alkalifreiem Glas nach der Aktivierung nur Kristalle bis zu 5μ m Durchmesser. Allerdings sind gerade letztgenannte Schichten photovoltaisch deutlich besser. Dieser Befund zusammen mit der Beobachtung aus Kapitel 3.3, daß dickere TCO-Schichten den Wirkungsgrad verbessern, läßt vermuten, daß gerade das Natrium aus dem Glassubstrat für den schlechten Wirkungsgrad von CdTe-Solarzellen verantwortlich ist [A. Romeo, 00]. In diesen Zusammenhang reiht sich auch die Tatsache ein, daß CdTe-Substratsolarzellen deutlich schlechter sind als Superstratsolarzellen. Substratsolarzellen haben nur eine Na-durchlässige Metallschicht, die das CdTe von dem Glassubstrat trennt. Oxidische Verbindungen, wie sie für die Fensterschicht bei Superstratsolarzellen Verwendung finden, sind hingegen eine wesentlich

bessere Diffusionsbarriere für Na [Haug, 02]. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Feststellung, daß für CIGS-Solarzellen die Situation genau umgekehrt ist. Substratsolarzellen sind deutlich besser als Superstratsolarzellen. Die CIGS-Schicht benötigt im Gegensatz zum CdTe für gute Schichtqualität eine Na-Beimengung.

Die Rolle des CdCl₂ als Dotiermittel im CdTe ist noch unklar. Auf der einen Seite wird Cl₂ auch als Kompensationsmittel [Fiederle, 98] für die Eigendotierung im CdTe-Röntgendetektorbau verwendet [Kunz, 98]. Auf der anderen Seite wird beobachtet, daß sich die freie Löcherladungsträgerdichte durch das Aktivieren der CdTe-Solarzellen erhöht [Burgelman, 99]. Burgelman erklärt mit akzeptorartigen Störstellen in der Mitte der CdTe-Bandlücke die effektive Zunahme der Löcherladungsträgerdichte nach der Aktivierung. Seine Untersuchungen stützen sich auf Kapazität/Spannungs(CV)-Messungen. Er schlägt eine Dichteänderung dieser Akzeptoren von $1 \cdot 10^{14}$ cm⁻³ (unaktiviert) auf $3 \cdot 10^{15}$ cm⁻³ (aktiviert) vor, um die CV-Messungen zu erklären. Es ist bekannt, daß sowohl Dotierung durch Fremdatome als auch Eigendotierung im CdTe, je nach Plazierung der Atome im CdTe-Kristallgitter, beide Arten der Dotierung hervorbringen können (amphoterisch) [Babentsov, 01]. Dies kann zu ausgeprägter Eigenkompensation der Dotierung im CdTe führen. Deshalb ist es auch möglich, daß die von Burgelman gemessene tiefe Störstelle statt akzeptorartig donatorartig ist und eine Kompensation der flachen Dotierung hervorruft. Da eine effektive Dotierung durch flache Akzeptoren plus tiefe Akzeptoren nicht von einer Kompensation von flachen Akzeptoren durch tiefe Donatoren mit CV-Messungen unterscheidbar ist, kommen beide Möglichkeiten in Betracht. Zu dem gleichen Schluß kommen Friederle et al. [Fiederle, 98]. Anhand einer Indizienkette schlägt er für intrinsiches p-CdTe eine hohe Eigenkompensation der flachen p-Dotierung mit tiefen donatorartigen Störstellen von der Größenordung 10^{16} cm⁻³ vor. Als mögliche Fehlstelle für die Eigenkompensation gibt er einen Te_{Cd} -Defekt an, der eine donatorartige Störstelle bei 0.75 eV (Bandlückenmitte) generiert.

Mehrere Autoren berichten auch, daß aufgrund der CdCl₂-Behandlung eine Cd/S/Te Mischzone entsteht (Abb. 2 (A) IV) [Potter, 00], [Dobson, 00], vgl. Kap. 3.3. Eine weitere wichtige Nachbehandlung ist das Tempern des CdS/CdTe-Schichtstapels und CIGS-Absorbers unter Sauerstoff (Luft). Leider sind mir hierüber keine systematischen Untersuchungen bekannt. Beobachtet wird, daß in Sauerstoff getemperte Solarzellen sich häufig im Wirkungsgrad verbessern. Auch eine Temperung nur der CdS-Schicht unter Sauerstoffatmosphäre führt zu besseren Wirkungsgraden. Am National Renewable Energy Laboratory in Colorado, USA, werden sogar die effizientesten Solarzellen mit einer unter Sauerstoff-Atmosphäre aufgedampften CdS-Schicht hergestellt [Ferekides, 00]. Hierbei werden die Bildung von CdO, eine feinere CdS-Kornstruktur und eine besser geschlossene CdS-Schicht beobachtet. In [Akimoto, 92] wird aufgrund von Photolumineszenzmessungen an mit Sauerstoff ionenimplantierten Kristallen vorgeschlagen, daß Sauerstoff im CdS und CdTe Akzeptoren ausbilden kann. Dies führt zu einer Kompensation der natürlichen n-Dotierung des CdS bzw. einer erhöhten p-Dotierung im CdTe.

Folgende Angaben werden aus dem obigen Literaturüberblick für Simulationen verwendet:

• Aufgrund des ausgeprägten Hanges zur Eigenkompensation nehme ich an, daß die

von Burgelman vorgeschlagene tiefe Störstelle die flache p-Dotierung kompensiert. Ich verwende deshalb in meinem Modell eine tiefe donatorartige Störstelle in der Mitte der CdTe-Bandlücke, die die flache p-Dotierung kompensiert. Ihre Konzentration wähle ich zu $4,90 \cdot 10^{15}$ cm⁻³ für CdCl₂-aktivierte und zu $4,99 \cdot 10^{15}$ cm⁻³ für unaktivierte CdTe-Solarzellen.

• Die flache p-Dotierungskonzentration wähle ich zu 5,00·10¹⁵ cm⁻³, so daß für CdCl₂-aktivierte Solarzellen eine effektive p-Dotierungskonzentration von 10¹⁴ cm⁻³ bzw. für unaktivierte 10¹³ cm⁻³ resultiert. Abgesehen von der leichten Aufrundung der Dichten ist dieses geänderte Modell für CV-Messungen ununterscheidbar gegenüber dem von Burgelman vorgeschlagenen tiefen Akzeptor.

3.5 Rückkontakt

Der Rückkontakt der CIGS-Solarzelle bildet einen ohmschen Kontakt aus (Abb. 2 (B) VI) [Shafarman, 96]. Dem hingegen ist die Herstellung eines ohmschen Kontakts auf p-CdTe wesentlich schwieriger. Die hohe Austrittsarbeit des p-CdTe-Materials generiert einen sperrenden Kontakt [Fahrenbruch, 87]. Die Barrierenhöhe (0,52-0,77 eV) solcher Kontakte hängt nur schwach von der Austrittsarbeit des verwendeten Rückkontaktmetalls ab [Ponpon, 85]. Das Ferminiveau ist demnach knapp unterhalb der Bandlückenmitte an der Grenzfläche fixiert. Die besten Kontakte (0,4-0,6 eV Barrierenhöhe [Kraft, 01], bzw. 0,26 eV [Niles, 95]) können nach Behandlung des CdTe-Absorbers mit dem Säurengemisch HNO₃/H₃PO₄ hergestellt werden. Diese Säure löst bevorzugt Cd aus dem CdTe-Kristallgitter, so daß ein Kristallgitter mit vielen Cd-Fehlstellen bis hin zu reinem Te an der CdTe-Oberfläche (100 nm tief und mehr) entsteht [Siponmaa, 95], [Niles, 95]. Auf Grund der geringen Bandlücke des Te und der hohen Eigendotierung ist anzunehmen, daß die Barrierenhöhe im CdTe durch diesen Ätzschritt nahezu allein bestimmt wird (Abb. 2 (A) VI). Die Austrittsarbeit des Rückkontaktmetalls beeinflußt die Kontaktbarrierenhöhe deshalb kaum noch.

Die Schottkybarriere am Rückkontakt ist in Serie mit der Hauptdiode des CdS/CdTe-Übergangs verbunden. Sie sind so verschaltet, daß in jede Stromrichtung eine der beiden Dioden sperrt. Dies macht sich in der Kennliniencharakteristik durch den sogenannten "roll over" bemerkbar (Abb. 3). Die Rückkontaktdiode beeinflußt auch den Wirkungsgrad (Füllfaktor) der Solarzelle [Niemegers, 97]. Deshalb wird der Rückkontakt häufig für die Alterung der CdTe-Solarzelle verantwortlich gemacht. Allerdings wurden die Funktionsweise und der Alterungsmechanismus des Rückkontaktes bisher nur wenig untersucht. Es wurde versucht, die Alterung der CdTe-Solarzelle mit einer Oxidation [Siponmaa, 95] der CdTe-Grenzfläche zum Rückkontakt zu erklären, die dann den Stromfluss behindert [Singh, 95]. Bei dem oft verwendeten Kupferkontakt wurde beobachtet, daß das Kupfer schnell durch die CdTe-Schicht hindurch wandert und sich im CdS anreichert [Dobson, 00] und [Dobson, 01]. Es wird vermutet, daß Kupfer die Hauptdiode in irgend einer Weise schädigt [Durose, 99]. Bild 3 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie so einer Solarzelle mit Mo/Cu-Kontakt nach künstlicher Alterung durch Erhitzen bei 300°C. Ein ähnlicher Effekt wird auch für die Metalle Gold und Silber vermutet. Degrave zeigt verschiedene Alterungsmechanismen für unterschiedlich präparierte CdTe-Solarzellen auf [Degrave, 01]. Er führt die zeitlichen Änderungen im elektrischen Verhalten auf Veränderungen im Dotierprofil der Solarzellen zurück.

Die Rückkontaktzwischenschichten Sb₂Te₃ und ZnTe wurden in ihrer elektrischen Funktionsweise bisher nicht untersucht. Es wird zwar angegeben, daß sie als Tunnelkontakt dienen sollen, aber da wie oben erwähnt nach dem Atzen des Rückkontaktes das Ferminiveau schon fixiert ist, ist diese Aufgabe fragwürdig. Es ist vielmehr anzunehmen, daß Kontaktzwischenschichten als chemischer Schutz für die Te-reiche Oberfläche fungieren. Sb₂Te₃ hat aber grundsätzlich eine ausreichende intrinsische p-Dotierungkonzentration von etwa $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [Stary, 89] für die Erstellung eines Tunnelkontaktes. Untersuchungen zur chemischen Stabilität von Sb₂Te₃ mit Ni:V als Rückkontaktmetall zeigen, daß ab 200° C NiTe und V₂Te₃ entstehen [Schmidt, 00]. Diese Reaktion kann zur Verschlechterung des Kontakts führen. Eine Reaktion zwischen CdTe und Sb₂Te₃ findet nicht statt. ZnTe zeigt einen nahezu sprunglosen Übergang des Valenzbandes mit CdTe [Duc, 87], [Tersoff, 86]. Die intrinsische Ladungsträgerdichte ist aber ohne Dotierung nicht ausreichend für einen guten Kontakt. Ausreichende Dotierungskonzentrationen von etwa $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sind allein durch Stöchiometrieabweichungen nicht erreichbar [Gessert, 96]. Die Metalle Cu, Au und Ag sind als Dotiermittel geeignet, kommen aber wegen ihrer negativen Wirkung auf die CdTe-Solarzelle nicht in Betracht.

Aus der obigen Diskussion werden folgende Schlüsse für die Simulationen gezogen:

- Die Rückkontaktbarriere für CdTe setze ich zwischen 0,4-0,5 eV an.
- Die Te-Schicht der geätzten CdTe-Solarzelle wird nicht berücksichtigt, da sie gut leitfähig ist und nur die Barrierenhöhe festlegt.
- Rückkontaktzwischenschichten vernachlässige ich, da die Barrierenhöhe am CdTe-Te-Übergang bereits fixiert und die Leitfähigkeit der Kontaktzwischenschicht sehr hoch ist.
- Die CIGS-Solarzelle modelliere ich ohne Barriere am Rückkontakt (ohmsch).

3.6 Einfluß der Korngrenzen

In polykristallinem Material gibt es viele Korngrenzen. Durch die vielen offenen chemischen Bindungen an den Korngrenzen kann eine Vielzahl von elektronischen Zuständen in der Bandlücke eines Halbleiters entstehen, die die Störstellendichte im Halbleiterinnern um Größenordnungen übertrifft. Typische Störstellendichten für Korngrenzen an CdTe-Bikristallen wurden von $4 \cdot 10^{10}$ cm⁻²eV⁻¹ nach Passivierung mit H₂-Gas bis $6 \cdot 10^{12}$ cm⁻²eV⁻¹ ohne Passivierung ermittelt [Bube, 92]. Diese Störstellen können im Vergleich zum Halbleiterinnern sehr große Ladungsmengen aufnehmen und erzeugen typischerweise eine erhöhte Rekombinationsgeschwindigkeit an den Korngrenzen.

• Die Störstellendichte an CdTe-Grenzflächen nehme ich zwischen $1 \cdot 10^{10}$ und $1 \cdot 10^{13}$ cm⁻²eV⁻¹ an.



Abbildung 3: Gezeigt werden typische Strom-Spannungs-Kennlinien der CdTe-Solarzelle mit Mo/Cu-Rückkontakt. Die Hell- und Dunkelkennlinien überkreuzen sich in einem Punkt ("cross over") und oberhalb der Leerlaufspannung sperrt die CdTe-Solarzelle bei manchen Proben den Vorwärtsstrom ("roll over"). Nach künstlicher Alterung bei 300°C für 20 min bricht der Wirkungsgrad deutlich ein und der roll over wird ausgeprägter.

4 Präparation der CdTe- und CIGS-Solarzellen

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden von unterschiedlichen Instituten hergestellt. Die von mir zum Teil selbst im ISFH hergestellten Solarzellen werden hier detailliert beschrieben. Die Herstellungsprozedur der an den anderen Instituten hergestellten Proben wird nur kurz dargestellt.

4.1 CdTe-Solarzellen am ISFH hergestellt

Der Herstellungsprozeß am ISFH wurde an die Prozessierung der ANTEC GmbH angelehnt. Er beginnt mit Glas/SiO₂/ITO (200 nm) beschichteten Floatglasscheiben (Dicke 1 mm), die von Balzers geliefert wurden. Sie werden in einer 4% igen MUCALSOL Lösung im 50°C warmen Ultraschallbad gereinigt. Um das MUCASOL rückstandslos zu entfernen, wird das Substrat mit vollentsalztem (VE) Wasser gespült und einmal in 50°C warmem VE-Wasser im Ultraschallbad nachgereinigt. Anschließend wird das Substrat nochmal mit VE-Wasser gespült und mit Stickstoff abgeblasen. Die i-SnO₂ Schicht wird nun mit RF-Kathodenzerstäubung im Vakuum aufgebracht. Bei einem Prozeßdruck von $7 \cdot 10^{-3}$ mbar und einem Sputtergasgemisch Ar:O₂ von etwa 94:6 wird das i-SnO₂ bei Raumtemperatur hergestellt.

Die Folgeschichten CdS und CdTe werden mit dem CSS-Prozeß hergestellt. Dabei wird das Material in einem Graphittiegel auf ca. 710°C für CdS und ca. 730°C für CdTe erhitzt. Das Material sublimiert direkt, ohne zu schmelzen. Charakteristisch für diesen Prozeß ist, daß die Öffnung des Graphittiegels nur wenige Millimeter unterhalb des zu beschichtenden Substrats liegt, welches eine etwa 200°C niedrigere Temperatur als die CSS-Quelle hat. Der Basisdruck liegt bei etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar vor dem Anschalten der CSS-Quelle und steigt während des Sublimierens auf ca. 10^{-2} mbar an. Ein Transportwagen, der das Substrat über die CSS-Quelle transportiert, übernimmt gleichzeitig die Funktion einer Blende während der Aufheizphase der CSS-Quelle (Abb. 4). Durch die Doppelfunktion des Transportwagens ist es allerdings nur begrenzt möglich, die Substrattemperatur vor und während des Beschichtens einzustellen, weil die Wärme der CSS-Quelle über den Transportwagen zum Substrat geleitet wird. Außerdem ist so nur eine Beschichtung mit bewegtem Substrat möglich. Die mit diesem System erstellten Schichten sind zur Zeit noch sehr inhomogen und nicht reproduzierbar.

Aktiviert werden die Solarzellen mit einer ca. 1% CdCl₂/Methanol-Lösung. Nach dem Aufbringen der Lösung werden sie unter Umgebungsluft bei ca. 425°C für ca. 20 min getempert. Das Aufbringen der Lösung erfolgt mit einer von mir entwicklten Aerosol-Beschichtung. Sie verhindert die sonst beim Auftropfen der Lösung entstehenden Trocknungsflecken auf der CdTe-Schicht. Das Aerosol der CdCl₂-Lösung wird mit einem Ultraschallgeber für 10-30 s erzeugt (siehe Abb. 5). Die CdTe-Schicht wird so in das Aerosol gelegt, daß es keine direkte Sichtlinie zur Aerosolquelle gibt, um Flecken von Spritzern zu vermeiden. Die Beschichtung findet in einem abgeschlossenen Raum statt, so daß kein giftiges Aerosol austreten kann. Die Probe wird erst dann aus der Aerosolkammer entnommen, wenn das Aerosol vollständig abgeklungen ist (etwa 10 min). Diese Wartezeit verhindert Trockenflecken durch zu schnelles Verdunsten und vermeidet das Austreten von giftigem $CdCl_2/Methanol-Aerosol$. Alternativ zum $CdCl_2$ wurde mit dieser Methode auch 1% ige NaCl/Methanol-Lösung eingesetzt. Mit NaCl behandelte CdTe-Solarzellen zeigen den bisher besten Wirkungsgrad von 9,1%. Aufgrund der oben geschilderten Probleme der Reproduzierbarkeit und Inhomogenität war nicht verifizierbar, ob NaCl als Aktivierungsmittel besser funktioniert als Tempern an Umgebungsluft oder die Aktivierung mit CdCl₂.



Abbildung 4: Schematischer Aufbau der CSS- und Kathodenzerstäubungs-Beschichtungskammer. Der Transportwagen dient gleichzeitig als Quellenabdeckung während der Hochheizphase der Quelle und zum Substrattransport über die Quelle. Mit dem CSS-Prozeß werden CdS-, CdTeund ZnTe-Schichten hergestellt. Mit der Kathodenzerstäubung werden i-SnO₂, Sb₂Te₃- und Mo-Schichten hergestellt. Sie Substratgröße beträgt 10·10 cm².

Vor dem Aufbringen des Rückkontaktes wird die Solarzelle in einem Säurengemisch (NP Ätze) 1,5% HNO₃ (65%): 72,0% H₃PO₄ (85%): 26,5% H₂O geätzt. Die Solarzelle wird in das Gemisch vollständig eingetaucht. 7 s nach flächendeckender Bläschenbildung auf der CdTe-Oberfläche wird sie herausgenommen und sofort zweimal mit VE-Wasser gespült. Ein gelungener Herstellungsprozeß zeichnet sich an dieser Stelle dadurch aus, daß das Wasser sehr gut von der Solarzelle abperlt und diese nicht benetzt. Das Restwasser wird sofort mit Stickstoff abgeblasen. Nach dem Ätzen sollte der Rückkontakt binnen weniger Stunden aufgebracht werden. Als Standardrückkontakt dient Molybdän, daß mittels Kathodenzerstäubung im Vakuum in $5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ mbar Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur aufgebracht wird.



Abbildung 5: Schematischer Aufbau der CdCl₂/Methanol-Aerosol-Beschichtungskammer. Das mit einem Piezoelement erzeugte Aerosol lagert sich auf der Solarzelle ab und hinterläßt eine gleichmäßige CdCl₂-Beschichtung. Der Aufbau ist für Substratgrößen bis zu 2,5·2,5 cm² verwendbar.

4.1.1 Rückkontaktzwischenschichten

Es wurden Sb₂Te₃-Schichten mit Kathodenzerstäubung und ZnTe-Schichten mit dem CSS-Verfahren auf Glassubstraten hergestellt und ausgiebig untersucht. Sb₂Te₃-Schichten wurden auf gereinigten (siehe oben) Floatglassubstraten hergestellt. Dabei wurde die Substrattemperatur variiert, vgl. Tab. 4. Alle Schichten wurden etwa 2 μ m dick hergestellt, um Röntgendefraktometrie(XRD)- und Hallmessungen problemlos durchführen zu können. Als Herstellungsparameter wurde ein Arbeitsdruck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar-Atmosphäre bei einer Kathodenspannung von 333 V gewählt. Eine höhere Kathodenspannung führt zu Plasmaentladungen. Durch die Parameterwahl stellte sich eine Beschichtungsrate von 1,66 nms⁻¹ ein.

Die Herstellung von ZnTe-Schichten ist nicht sehr flexibel. Da die Substrattemperatur und die zu erwartende Schichtdicke sowohl von der Tiegeltemperatur, der Transportgeschwindigkeit als auch der Substratheizung abhängen, wurde von Beginn an versucht, eine geeignete Schichtdicke von ca. 100 nm für die ZnTe-Kontaktzwischenschicht zu erzielen. Es wurde nicht versucht, die Schicht für die XRD-Charakterisierung möglichst dick aufzutragen. Außerdem wurde als Substrat ITO-beschichtetes Glas genommen, um die Wärmeaufnahme durch Strahlung und die Haftfähigkeit von CdTe-Oberflächen gut zu nähern. Die Transportgeschwindigkeit des Substrates über die Quelle hinweg beträgt etwa 0,28 cms⁻¹ (dies entspricht 20% der Maximaltransportgeschwindigkeit der Anlage).

Auf eine Verwendung einer Rückkontaktzwischenschicht in der Solarzellenpräparation wurde bisher verzichtet, um die Anzahl der Präparationsparameter für die Solarzelle zunächst klein zu halten.

Proben-	Schicht	gemittelte	Substrat-	gemittelte	Bemerkung
name		Dicke^{a}	Temperatur	WDX^{a}	
		[nm]	$[^{\circ}C]$	[Sb:Te]	
125	Sb-Te	1969	20	42,9:57,1	
126	Sb-Te	2069	83	42,6:57,4	
127	Sb-Te	2125	125	42,5:57,5	
128	Sb-Te	2063	147	42,2:57,8	
129	Sb-Te	2144	167	41,7:58,3	
130	Sb-Te	2138	188	41,7:58,3	
131	Sb-Te	2103	208	41,6:58,4	
132	Sb-Te	2094	228	41,7:58,3	
133	Sb-Te	2013	248	41,6:58,4	
146	Zn-Te	100^{b}	ca. 300	-	Quellentemp.: 675°C
152	Zn-Te	100^{b}	ca. 300	-	Quellentemp.: 675°C

Tabelle 4: Die Tabelle zeigt die Präparationsparameter der für XRD- und Hall-Messungen hergestellten Rückkontaktzwischenschichten. Die Schichtdickenmessungen wurde mit einem Profilometer durchgeführt und haben einen relativen Fehler von 3%. Die Wellenlängen-dispersive-Röntgen-Spektroskopie (WDX) Analyse wurde an einem Cameca-Gerätetyp SX 100 durchgeführt mit einem relativen Fehler von 0,7% [Bartelt, 02]. ^a Es wurde jeweils über 10 Meßwerte gemittelt. ^b Geschätzte Schichtdicke.

4.2 CdTe-Solarzellen bei ANTEC hergestellt

Die bei der ANTEC GmbH auf der Pilotlinie hergestellten Proben wurden alle auf mit ITO/i-SnO₂ beschichtetem Floatglas hergestellt. Das Glas wird von ARCON mit einer 200 nm dicken ITO- und einer 20 nm dicken SnO₂-Beschichtung mittels Kathodenzerstäubung versehen. Die Folge-Schichten CdS und CdTe werden nach einer Säuberungsprozedur des beschichteten Floatglases mit dem CSS-Verfahren aufgebracht (siehe oben). Im Unterschied zum ISFH-CSS-Prozeß wird hier die Beschichtung mit dem Entfernen einer Blende, die die Sichtlinie zwischen CSS-Tiegel und Substrat versperrt, gestartet. Die Aktivierung findet ebenfalls mit einer CSS-Quelle statt. Mit dieser CSS-Quelle wird $CdCl_2$ im Vakuum auf ein heißes Substrat sublimiert. Das mit $CdCl_2$ beschichtete Substrat wird für einige Minuten nachgeheizt. Anschließend wird die Solarzelle in dem Säuregemisch 1% HNO₃(65%): 70% H₃PO₄ (85%): 29% H₂O geätzt. Auf die geätzte Oberfläche wird von einem Sb₂Te₃-Target eine Schicht mit Kathodenzerstäubung abgeschieden. Der Prozeß findet in einigen 10^{-3} mbar Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur statt. Zum Abschluß wird ein Metallkontakt aufgebracht. Durch diesen hier beschriebenen Standardprozeß erhält ANTEC Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von etwa 10% auf einer Fläche von ca. 0.25 cm².

4.3 CIGS-Solarzellen am ZSW/IPE hergestellt

Die CIGS-Solarzellen wurden am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Würtemberg in Stuttgart und am Institut für physikalische Elektronik der Universität Stuttgart (ZSW/IPE) in Substratkonfiguration hergestellt. Dazu wird nach der Reinigung von dem Floatglassubstrat als erstes die Molybdänschicht mit Kathodenzerstäubung aufgebracht. Anschließend wird der CIGS-Absorber durch gleichzeitiges Verdampfen der Elemente Cu, In, Ga, und Se hergestellt. Se wird im mehrfachen Überschuß angeboten. Die hier untersuchten Absorber sind kupferarm hergestellt, vgl. Tab. 5. Die CdS-Pufferschicht wurde mit der CBD-Methode nach dem Verfahren von Kessler et al. [Kessler, 92] abgeschieden. i-ZnO und ZnO:Al werden als abschließende Fensterschichten mit RF-Kathodenzerstäubung aufgebracht.

Probenname	Hergestellt	TCO	i-TCO	CdS	Absorber	Behandlung	Kontaktschicht	Metall
	bei/am	Material	Material	Methode	Kommentar		Material	Material
		[mm]	[mm]	[mm]	[mm]		[mm]	[mm]
ACdTe244D	ANTEC	ITO	SnO_2	CSS	CdTe	CdCl2-Aktivierung Vakuum	Sb-Te, RT	Ni:V
		ca. 250	ca. 30	ca. 80	6,7	+ Luft getempert, NP-Ätze	ca. 80	300
ACdTe244H	ANTEC	ITO	SnO_2	CSS	CdTe	unaktiviert, NP-Ätze	Sb-Te, RT	Ni:V
		ca. 250	ca. 30	ca. 80	7,7		ca. 80	300
ACdTe244K	ANTEC	ITO	SnO_2	CSS	CdTe	Luft 30 min. 475°C	Sb-Te, RT	Ni:V
		ca. 250	ca. 30	ca. 80	7,3	getempert, NP-Ätze	ca. 80	300
ACdTE116-08	ANTEC	ITO	SnO_2	CSS	CdTe	CdCl ₂ -Aktivierung Vakuum,	Sb-Te, RT	Ni:V
		ca. 250	ca. 30	ca. 80	ca. 9	NP-Ätze	ca. 80	300
ACdTe2780-2	ANTEC/	ITO	SnO_2	CSS	CdTe	CdCl ₂ -Aktivierung Vakuum,	ZnTe	Au
	Au:ISFH	ca. 250	ca. 30	ca. 80	7,8	NP-Ätze		
ACdTe137-11	ANTEC	ITO	SnO_2	CSS	CdTe	CdCl ₂ -Aktivierung Vakuum,	I	Au
		ca. 250	ca. 30	ca. 80	10,0	NP-Ätze		
ICdTe345-4-D	ISFH	ITO	SnO_2	CSS	CdTe	NaCl-Aktivierung in Luft,	I	Mo
		197	ca. 25	ı		NP-Ätze		
ICdTe345-3-B	ISFH	ITO	SnO_2	CSS	CdTe	CdCl ₂ -Aktivierung	I	Mo
		197	ca. 25			in Luft, NP-Ätze		
CIGS196-6A2	/MSZ	ZnO:Al	i-ZnO	CBD	Cu:Ga:In:Se=	2 min Heizen bei	I	Mo
	ZnO:IPE	260	80	ca. 80	$22,1{:}8,2{:}18,0{:}51,7\ 1600\ \mathrm{nm}$	200°C in Luft		ca. 1000

Tabelle 5: Präparationsparameter und Schichtdicken der Einzelschichten der CdTebzw. CIGS-Solarzellen.

5 Die Kontaktzwischenschicht der CdTe-Solarzelle

Die Kontaktzwischenschichten Sb_2Te_3 und ZnTe nehmen eine Sonderrolle unter den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten präparierten Schichten ein. Beide Schichten sind mit für diese Materialien neuen Präparationstechniken hergestellt worden und wurden deshalb besonders intensiv kristallographisch und elektrisch untersucht.

5.1 Das Phasendiagramm von Sb_2Te_3

 Sb_2Te_3 wird in Thermoelementen zusammen mit Bi_2Te_3 schon seit den 50er Jahren eingesetzt [Unerg, 86]. Neu hingegen ist die Anwendung als Speicherschicht in der Digital Versatile Disc kurz DVD, in denen die Änderungen der Reflektivität durch das Umkristallisieren von Sb_2Te_3 von amorph zu kristallin als Informationsspeicher genutzt wird [Watanabe, 82]. Das Phasendiagramm sollte deswegen gut bekannt sein. Es stellte sich aber heraus, daß die Phasendiagramme nur ab 300°C aufwärts bekannt sind und in der Literatur kontrovers diskutiert werden [Krost, 81]. Die Phasenbezeichnungen werden in der Literatur nicht einheitlich verwendet und sind deshalb immer im Zusammenhang mit dem Autor zu verstehen. Das Sb-Te-Phasendiagramm von Gosh [Ghosh, 89] und Brown [Brown, 62] zeigt bei 300° C einen nur sehr schmalen Existenzbereich (<0,1%) Stöchiometrieabweichung) für die Sb₂Te₃-Phase. Eine geringe Stöchiometrieabweichung zur Sb-reichen Seite führt nach Ghosh [Ghosh, 89] zur Mischphasenbildung zwischen Sb_2Te_3 und γ -Sb-Te (Existenzbereich zwischen 41 und 46% Te im Temperaturbereich von 327 bis 547°C). Gosh hat im wesentlichen das bereits von Abrikosov [Abrikosov, 59] aufgestellte Phasendiagramm bestätigt und erweitert. Nach Brown [Brown, 62] führt eine Stöchiometrieabweichung zur Sb-reichen Seite zur Bildung der δ -Sb-Te Phase (Existenzbereich zwischen 11 und 60% Te im Temperaturbereich von 350 bis 520°C).

5.2 XRD- und WDX-Messungen an Sb_2Te_3

Der Temperaturbereich von 20°C bis knapp 250°C der hier vorgestellten Präparationen ist durch die bekannten Phasendiagramme nicht abgedeckt. XRD-Messungen (Abb. 6), die an den Proben 125-133 von O. Bartelt vorgenommen worden sind, zeigen bei Schichten, die zwischen 150°C und 250°C Substrattemperatur präpariert wurden, nur die Sb₂Te₃-Phase (ICCD¹ 15-874). Die Wellenlängen-dispersive-Röntgen-Spektroskopie (WDX)-Daten aus Tab. 4 zeigen für die Präparationen oberhalb von 150°C Abweichungen von der Stöchiometrie 40:60 bis 1,7%-Punkte in dem Sb-reichen Bereich. Der Existenzbereich von Sb₂Te₃ unter 300°C stimmt deshalb nicht mit den Literaturangaben für über 300°C überein. Die unter 100°C Substrattemperatur präparierten Schichten sind weder vollständig amorph noch vergleichbar mit bekannten XRD-Mustern der Phasen Sb₂Te₃ (ICCD 15-874), Sb (ICCD 17-124, 17-125, 345-732), Te (ICCD 18-1324, 23-1000, 27-871), Abrikosov- β (ICCD 15-41), Ghosh- γ (ICCD 15-42), Sb_{0,405}Te_{0,595} (ICCD 45-1228,45-1229), Sb₇Te (ICCD 46-1068) des Sb-Te-Systems. Parallel zu dieser Arbeit

¹International Centre for Diffraction Data

sind von G. Leimkühler Sb-Te-Schichten elektrochemisch bei 99°C abgeschieden worden [Leimkühler, 02]. Es wurde eine Stöchiometrievariation von Sb:Te von 2:3 bis zu 1:0 durchgeführt. Für den Bereich von Sb:Te=2:3 bis Sb:Te=9:1 zeigt sich eine kontinuierliche Änderung der Gitterparameter vom Sb₂Te₃- zum Sb-Gitter. Dies entspricht der δ -Sb-Te-Phase nach [Brown, 62]. Allerdings zeigen keine der von G. Leimkühler gefundenen XRD-Muster eine Ähnlichkeit mit den XRD-Mustern der von mir hergestellten Raumtemperaturphase. Demnach kommt eine neue Phase bei Sb:Te=42,9:57,7 zum Sb-Te-Phasendiagramm bei Raumtemperatur hinzu. Eine kristallographisch genauere Betrachtung findet sich in der parallel laufenden Doktorarbeit von O. Bartelt [Bartelt, 02]. Abgekratzte Schichten wurden von O. Bartelt zusätzlich mit der Guinier-Methode gemessen, um auch Reflexe zu erhalten, die durch eine evtl. Ausrichtung der Schicht auf dem Glassubstrat verloren gehen. Auch diese Messungen weisen auf eine neue Phase bei Raumtemperatur hin.



Abbildung 6: XRD-Muster von Sb-Te-Schichten in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur als Graustufendarstellung. Bei hohen Temperaturen erstellte Schichten lassen sich dem bekannten Sb₂Te₃-Muster zuordnen und sind oben im Bild indiziert. Die bei Raumtemperatur erstellte Schicht zeigt ein unbekanntes Muster.

5.3 Hallmessungen an Sb₂Te₃-Schichten

Für die Messung der Hall-Ladungsträgerdichte werden die in Tab. 4 beschriebenen Sb-Te-Schichten auf dem Glassubstrat in 2 cm *2 cm große Flächen unterteilt und mit

0,5 mm breiten quadratischen Kontakten aus Gold auf den Seitenmitten versehen. Die Leitfähigkeitsmessung erfolgt nach der Van der Pauw-Methode [Pauw, 58]. Durch die quadratische Geometrie und die Anordnung der Punktkontakte überschätzt man die Ladungsträgerdichte um $\frac{1}{0.7}$ [Putley, 60]. Dies wurde als Korrekturfaktor bei der Auswertung berücksichtigt. Eine genaue Beschreibung des Meßaufbaus und die Grundlagen der Auswertung finden sich in [Kirfel, 98]. Die reine Sb₂Te₃-Phase hat eine ausreichende freie Löcherdichte für die Herstellung eines Tunnelkontakts von mehr als 10^{19} cm⁻³ (Abb. 7). Die Ladungsträgerdichte von $6 \cdot 10^{20}$ cm⁻³ der Sb₂Te₃-Phase ist identisch mit Literaturangaben von Einkristallen [Stary, 89], [Mzerd, 94]. Die Änderung der Ladungsträgerdichte in Abb. 7 korreliert mit dem Wechsel von der Raumtemperaturphase zur Sb₂Te₃-Phase. Die neue Sb-Te-Raumtemperaturphase hat mit einer etwas niedrigeren p-Dotierungskonzentration von $0.5 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ eine knapp ausreichend hohe p-Dotierung für die Präparation eines Tunnelkontaktes. Die niedrige Beweglichkeit von $0.5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ und die damit verbundene schlechte Leitfähigkeit machen diese Phase aber unattraktiv für die Verwendung als Rückkontaktzwischenschicht. Die Beweglichkeit der freien Ladungsträger von ca. 100 cm²V⁻¹s⁻¹ für die Sb₂Te₃-Phase ist typisch für polykristallines Material im Gegensatz zu 250 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ in einkristallinem Material, vgl. Tab. 2. Die Beweglichkeit der Löcher nimmt mit steigender Kristallinität bei hohen Herstellungstemperaturen zu, was auf Beweglichkeitseinschränkung durch Barrieren an Korngrenzen hinweist. Diese Feststellung wird durch REM-Aufnahmen an den Sb-Te-Schichten gestützt, die eine kontinuierliche Zunahme der Korngröße von nicht detektierbar (<100 nm) für die Raumtemperaturphase bis zu ca. 1 μ m Korndurchmesser für die bei 250°C hergestellte Schicht anzeigt.

5.4 Stabilitätsuntersuchungen an Sb₂Te₃-Schichten

Zusammen mit O. Bartelt und A. Abken erstellte Stabilitätsuntersuchungen finden sich in [Bartelt, 02] und [Abken, 02]. Die Untersuchungen haben ergeben, daß die Raumtemperaturphase nicht stabil ist und mit den getesteten Kontaktmetallen Ni und Mo schon bei 200°C Verbindungen eingeht. Eine bis 300°C chemisch stabile Kombination ergibt sich nur aus Sb₂Te₃-Schichten, die bei über 150°C Substrattemperatur hergestellt werden, in Kombination mit Mo. Alle hier gesammelten Fakten favorisieren ein bei mindestens 180°C hergestelltes Sb₂Te₃ als Kontaktzwischenschicht zusammen mit Mo als Rückkontaktmetall.

5.5 ZnTe als Kontaktzwischenschicht

Mit dem CSS-Verfahren ist es ohne weiteres möglich, phasenreine ZnTe-Schichten bei Substrattemperaturen von 300°C herzustellen. Wegen der geringen ZnTe-Schichtdicke von Probe 146 und 152 mußten XRD-Messungen unter streifendem Einfallswinkel durchgeführt werden, um eine Aussage über die abgeschiedene Phase auf dem Substrat treffen zu können. Die Messungen an den Proben haben gezeigt, daß die Schichten aus phasenreinem ZnTe bestehen. Die ZnTe-Schicht ist allerdings extrem hochohmig. Eine Dotierung mit Cu kommt aus den in Kapitel 3.5 genannten Gründen nicht in Frage.



Abbildung 7: Hall-Ladungsträgerdichte und -Beweglichkeit von Sb-Te-Schichten, die bei unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellt wurden. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung für ca. 10 hintereinander durchgeführte Messungen an.

Eine Möglichkeit, im ZnTe dennoch die geforderte Ladungsträgerdichte zu erreichen, ist eine Dotierung mittels plasmaangeregtem Stickstoff. Diese Methode wird in [Baron, 94], [Baron, 97] und [Tatarenko, 97] beschrieben und führt zu ausreichend hohen Löcherdichten (>10¹⁹ cm⁻³). Die darin beschriebenen Molecular Beam Epitaxy (MBE)-Methoden lassen sich aber nicht ohne weiteres auf eine Produktion von homogen dotierten Schichten bei relativ großen Aufwachsraten übertragen. Im Anhang B wird eine Methode skizziert, wie man vielleicht dennoch mit plasmaangeregtem Stickstoff homogen dotieren kann.

6 Elektrischer Transport

Es gibt vier grundsätzlich verschiedene Theorien, die den Stromfluß über eine Schottky-Barriere beschreiben: Thermische Emission, Diffusion und Drift, Tunneln und Rekombination über injizierte Minoritäten. Die ersten beiden Theorien werden nun kurz vorgestellt (nach [Rhoderick, 88] und [Sze, 81]).

6.1 Theorie der thermischen Emission

Unter der Annahme, daß die Stromdichte J_{th} über eine Barriere ϕ_b nur durch den Transport der Ladungsträger über die Barrierenspitze bestimmt wird, kann der Strom mit der Theorie der thermischen Emission beschrieben werden. Die Ladungsträger im Halbleiter müssen hierfür die Raumladungszone (RLZ) durch ausreichende Drift und Diffusion ungehindert überwinden können. Für einen Metall/p-Halbleiterkontakt ist dies gleichbedeutend mit der Aussage, daß das Ferminiveau der Majoritätenladungsträger E_{Fp} nahezu waagerecht durch die RLZ geht, vgl. Abb 8 (B) Ia. Der Gradient im Ferminiveau, der durch eine angelegte Spannung U erzeugt wird, befindet sich deshalb fast vollständig an der Grenzfläche Metall/Halbleiter. Dort werden die kalten Löcher am Weitertransport durch die Barriere behindert und nur die heißen Löcher können die Barriere überwinden. Unter diesen Voraussetzungen, und wenn die Barriere ϕ_b viel größer als die thermische Energie k_bT ist, kann die Stromdichte über die Barriere durch

$$J_{th} = A^* T^2 \exp\left[\frac{-\phi_b}{k_b T}\right] \left(\exp\left[\frac{qU}{k_b T}\right] - 1\right)$$
(1)

beschrieben werden. T steht für die Temperatur des Kontaktes, k_b ist die Boltzmannkonstante und q die elektrische Elementarladung. In der effektiven Richardsonkonstante

$$A^* = \frac{4\pi m_{p,n}^* q k_b^2}{h^3} \tag{2}$$

ist die Masse des freien Elektrons durch die effektive Masse $m_{p,n}^*$ des Majoritätenladungsträgers im Halbleiter ersetzt. h ist die Planck-Konstante.

6.2 Theorie der Diffusion

In der Theorie der Diffusion über eine Barriere wird davon ausgegangen, daß ausreichend Ladungsträger über die Spitze der Barriere emittiert werden, um die Stromdichte J_d tragen zu können. Das bedeutet, daß das Ferminiveau durch die Grenzfläche zwischen Halbleiter und Metall waagerecht hindurchgeht. Der Strom wird ausschließlich in der RLZ durch ungenügende Drift- und Diffusionseigenschaften des Halbleiters behindert. Wird an einen so gearteten Metall/p-Halbleiterkontakt eine Spannung U angelegt, so folgt das Majoritätenferminiveau ab dem Ort in der RLZ, an dem die Leitungseigenschaften ungenügend werden, dem Gradienten der Bandverbiegung, vgl. Abb. 8 (B) Ib. Da gerade in diesem Fall die Leitungseigenschaften extrem von den Halbleitereigenschaften in der Kontaktregion abhängen, ist es schwierig, eine allgemeingültige Form



Abbildung 8: Abb. (A) zeigt einen Halbleiter-Metall Schottkykontakt ohne äußere Spannung. Abb. (B) zeigt drei unterschiedliche Möglichkeiten, wie Ladungsträger bei angelegter Spannung U die Barriere überwinden können: Ia Thermische Emission, Ib Drift und Diffusion und II Tunneln. Für Fall Ia und Ib ist zusätzlich das Ferminveau der Majoritäten E_{Fp} eingezeichnet.

für die Stromdichte J_d zu finden. Denn gerade im Kontaktbereich ist meist die Dotierungskonzentration des Halbleiters nicht konstant. Außerdem können Bildladungen an der Halbleiter/Metall-Grenzfläche nicht nur die Barrierenhöhe verändern, sondern auch den Potentialverlauf. Deshalb beschränke ich mich hier auf die Angabe von

$$J_d = \frac{q^2 D_p N_V}{k_b T} \sqrt{\left(\frac{2q N_d (U_d - U)}{\varepsilon}\right)} \exp\left[\frac{-\phi_b}{k_b T}\right] \left(\exp\left[\frac{qU}{k_b T}\right] - 1\right)$$
(3)

für einen Kontakt auf einem p-Halbleiter mit konstanter Dotierungskonzentration und ohne Bildladungseffekt. D_p ist die Diffusionskonstante der Löcher im p-Halbleiterinnern, N_V bezeichnet die effektive Zustandsdichte des Valenzbandes, N_d steht für die effektive Dotierungskonzentration im Halbleiterinnern, ε ist die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters und U_d ist die Höhe der Bandverbiegung am Metall/Halbleiter-Kontakt im Gleichgewicht. Die Bandverbiegung läßt sich, wie Abb. 8 A zu entnehmen ist, zu

$$qU_d = \xi_p - \phi_b \tag{4}$$

bestimmen, wobei ξ_p den Abstand des p-Ferminiveaus zum Valenzband im Halbleiterinnern angibt. Es ist bemerkenswert, daß der Stromfluß über die Barriere in der Emissionsund Diffusionstheorie sich nur im Vorfaktor der Exponentialterme unterscheidet. Der Vorfaktor ist in der Emissionstheorie spannungsunabhängig, wohingegen die Diffusionstheorie eine wurzelförmige Abhängigkeit von der angelegten Spannung zeigt.

6.3 Gültigkeitsbereich der thermischen Emission und der Diffusion

In den beiden vorangegangenen Teilabschnitten wurden zwei Theorien vorgestellt, die von gegensätzlichen Grundvoraussetzungen für den Ladungstransport ausgehen. Die Emissionstheorie geht davon aus, daß einmal an der Halbleiter/Metall-Grenzschicht emittierte Ladungsträger ungestört bis in den feldfreien Halbleiterraum gelangen. Es ist direkt anschaulich, daß diese Bedingung eine große freie Weglänge der Ladungsträger im Halbleiter erfordert. Eine gut zugängliche Größe ist die mittlere freie Weglänge

$$\bar{l} = \bar{v}_p \bar{\tau}_k. \tag{5}$$

Die Theorie der Diffusion und Drift ist anwendbar, wenn die Ladungsträger auf dem Weg über die Barriere sehr oft stoßen, so daß der Transport durch die Raumladungszone behindert wird. Dies ist der Fall, wenn die Steigung der Potentialbarriere gering ist. Als Maß für die Steigung der Potentialbarriere kann man die Größe d heranziehen. d gibt an, auf welcher Strecke die Barriere um k_bT/q ansteigt. Als untere Abschätzung für d kann man die Steigung der Potentialbarriere am Ort maximaler Feldstärke \mathbf{E}_{max} benutzen

$$d = \frac{k_b T}{q \mathbf{E}_{max}}.$$
(6)

Für eine einfache Schottkybarriere ohne Bildladungseffekt ist **E** an der Grenzfläche zum Metallkontakt maximal

$$\mathbf{E}_{max} = \sqrt{\frac{2qN_d(U_d - U)}{\varepsilon}}.$$
(7)

Bethe konnte zeigen, daß für

$$d \ll l \to \text{die Theorie der Emission}$$
 (8)

und für

$$d \gg \bar{l} \to \text{die Theorie der Drift und Diffusion}$$
 (9)

über die Barriere gilt.

Um entscheiden zu können, welche der Theorien im folgenden anwendbar ist, möchte ich hier diese Abschätzungen für CdTe und CuInSe₂ durchführen. Die Materialparameter von CuInSe₂ werden stellvertretend für CIGS verwendet, weil für CIGS keine Literaturwerte vorliegen. Die Größe \overline{l} muß noch auf bekannte Größen aus Tab. 2 zurückgeführt werden. Die mittlere thermische Geschwindigkeit \overline{v}_p aus Gleichung (5) läßt sich für einen Halbleiter zu

$$\overline{v}_p = \sqrt{\frac{8k_bT}{\pi m^*}} \tag{10}$$

angeben. Die mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen $\overline{\tau}_k$ kann man über

$$\overline{\tau}_k = \mu m^* / q \tag{11}$$

nach oben hin abschätzen. Für polykristallines Material wird $\overline{\tau}_k$ durch zusätzliche Stöße der Ladungsträger mit den Kristallrändern oder Kristallfehlern um Größenordnungen
überschätzt sein. Mit den Materialparametern aus Tab. 2 und typischen Dotierungskonzentrationen für CdTe- bzw. CIGS-Solarzellen wurde mit den Gleichungen (5) und (6) Abb. 9 berechnet. Die Abb. 9 zeigt, daß selbst Kontakte auf kristallinem CdTe immer durch den Diffusionsstrom über die Barriere hinweg begrenzt sind. Kontakte auf CuInSe₂ bewegen sich im Grenzbereich zwischen beiden Theorien. Grundsätzlich ist anzumerken, daß die Stromdichte der Diffusionstheorie für eine bestimmte Barrierenhöhe immer unterhalb der Stromdichte der Emissionstheorie liegt. Die Diffusion und Drift durch die RLZ kann den Emissionsstrom über die Barriere nur zusätzlich behindern. Deshalb ist nicht nur die ungünstige Austrittsarbeit von CdTe verantwortlich für die Schwierigkeit, ohmsche Kontakte auf p-CdTe herzustellen, sondern auch die Tatsache, daß das Kriterium (9) für CdTe erfüllt ist.



Abbildung 9: In der Abbildung ist der Quotient zwischen der maximalen Potentialsteigung d (Gleichung (6)) und mittleren freien Weglänge \overline{l} (Gleichung (5)) über die Schottky-Kontakt-Barrierenhöhe aufgetragen. Der Quotient d/\overline{l} ist ein Maß dafür, welcher theoretischen Beschreibung der Ladungstransport über eine Kontaktbarriere in den Materialien CdTe, CuInSe₂ und zum Vergleich Silizium folgt. Die Abhängigkeit des Quotienten d/\overline{l} von der Barrierenhöhe ist für typische Dotierungskonzentrationen von Dünnschichtsolarzellen angegeben. Die gestrichelte waagerechte Linie deutet den fließenden Übergang der Theorie der Diffusion und Emission nach dem Bethe-Kriterium (8) bzw. (9) an.

6.4 Haftstellen und Rekombinationszentren

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, wie der elektrische Transport über eine Barriere beschrieben werden kann. Im Modell der Drift und Diffusion ist der elektrische Transport über die Barriere unter anderem von der Raumladungszone am Metallkontakt bestimmt. Wie die Raumladung im Halbleiter durch die Besetzung von Störstellen entsteht und vernichtet wird und damit den Ladungstransport verändert, möchte ich jetzt skizzieren.

Eine Störstelle kann im Halbleiter als Haftstelle für Elektronen bzw. Löcher wirken oder als Rekombinationszentrum. Eine Haftstelle zeichnet sich dadurch aus, daß sie Elektronen nur mit einem Band austauscht. Die Besetzung der Haftstelle richtet sich im Gleichgewicht nach dem Ferminiveau, das die Besetzung des korrespondierenden Bandes bestimmt. Ein Rekombinationszentrum hingegen tauscht Elektronen mit beiden Bändern aus. Hierbei entscheidet die Dynamik des Ladungsträgeraustauschs über die Besetzungswahrscheinlichkeit des Rekombinationszentrums.

Als Entscheidungskriterium für den Charakter einer Störstelle benutzt man die Demarkationsniveaus

$$(E_{dp} - E_V) = (E_C - E_{Fn}) + k_b T \ln\left[\frac{\sigma_p}{\sigma_n}\right] + \ln\left[\frac{m_p}{m_n}\right]$$
(12)

für Löcherhaftstellen und

$$(E_C - E_{dn}) = (E_{Fp} - E_V) + k_b T \ln\left[\frac{\sigma_n}{\sigma_p}\right] + \ln\left[\frac{m_n}{m_p}\right]$$
(13)

für Elektronenhaftstellen [Bube, 92]. Die Symbole E_{Fn} bzw. E_{Fp} bezeichnen das Ferminiveau der Elektronen bzw. Löcher. Als Vorraussetzung für die Gültigkeit der Demarkationsniveaus muß $E_{Fp} < E_{Fn}$ gelten. m_n und m_p sind die effektiven Massen der Elektronen bzw. Löcher und σ_n und σ_p die Einfangquerschnitte für Elektronen bzw. Löcher für eine Störstelle. Über den Charakter der Störstelle entscheidet ihre energetische Lage E_T in der Bandlücke :

- 1. $E_T < E_{dp} \rightarrow E_T$ wechselwirkt mit dem Valenzband (Löcherhaftstelle)
- 2. $E_T > E_{dn} \rightarrow E_T$ wechselwirkt mit dem Leitungsband (Elektronenhaftstelle),
- 3. $E_{dp} \leq E_T \leq E_{dn} \rightarrow E_T$ wechselwirkt mit beiden Bändern (Rekombinationszentrum).

Da die Demarkationsniveaus abhängig von der Lage der Ferminiveaus sind, kann eine Störstelle abhängig von Beleuchtung und von außen angelegter Spannung eine Haftstelle oder Rekombinationszentrum sein, vgl. Abb. 10 (A).

Die Besetzungswahrscheinlichkeit n_T einer Störstelle wird durch Gleichung (14) (detailed balance) bestimmt, vgl. z.B. [Würfel, 95].

$$n_{T} =$$

$$\frac{\sigma_{n}\overline{v}_{n}N_{C}\exp\left[-\frac{E_{C}-E_{Fn}}{k_{b}T}\right] + \sigma_{p}\overline{v}_{p}N_{V}\exp\left[-\frac{E_{T}-E_{V}}{k_{b}T}\right]}{\sigma_{n}\overline{v}_{n}\left(N_{C}\exp\left[-\frac{E_{C}-E_{Fn}}{k_{b}T}\right] + N_{C}\exp\left[-\frac{E_{C}-E_{T}}{k_{b}T}\right]\right) + \sigma_{p}\overline{v}_{p}\left(N_{V}\exp\left[\frac{E_{V}-E_{Fp}}{k_{b}T}\right] + N_{V}\exp\left[-\frac{E_{T}-E_{V}}{k_{b}T}\right]\right)}$$

$$(14)$$

Man charakterisiert Störstellen durch Einfangquerschnitte (EQS) für Elektronen σ_n und Löcher σ_p . Die EQS bestimmen den Charakter und die Besetzung einer Störstelle, vgl. Abb 10 (A) und (B). Ein EQS ist zunächst eine meßbare (durch Deep Level



Abbildung 10: Mit Hilfe der Gleichungen (12) und (13) wird in Bildteil (A) für 300 K abhängig von der Lage der Ferminiveaus $(E_{Fn} \text{ und } E_{Fp})$ dargestellt, welchen Charakter eine fiktive bandmittige Störstelle (E_T) hat. Der Störstelle wird die Eigenschaft Rekombinationszentrum (RZ), Löcherhaftstelle (LH) oder Elektronenhaftstelle (EH) zugeordnet. Die dreieckige Darstellungsform ergibt sich aus der Einschränkung, daß nur Fälle dargestellt werden für die $E_{Fn} \geq E_{Fp}$ gilt. Jedes Ferminiveau kann energetisch zwischen der Valenzbandkannte E_V und der Leitungsbandkannte E_C liegen. Jede waagerechte Linie im Bildteil (A) deutet den Übergang der Störstelle von LH zu RZ und jede senkrechte Linie den Übergang von RZ zu EH an. Jede Linie gibt den Charackterwechsel der bandmittigen Störstelle für ein bestimmtes Verhältnis σ_p/σ_n an. Mit der grau hinterlegten Fläche wird ein Beipiel für das Verhältnis $\sigma_p/\sigma_n = 10^{-5}$ hervorgehoben. Für alle Kombinationen von E_{Fn} und E_{Fp} , die im grau hinterlegten Kasten liegen, ist E_T ein RZ. Für alle Kombinationen unterhalb des grauen Bereich ist E_T eine LH und rechts von dem grauen Bereich eine EH. Ist σ_p/σ_n sehr groß, so ist E_T fast immer eine LH. Ist σ_p/σ_n sehr klein, so ist E_T fast immer eine EH. Der Bildabschnitt (B) zeigt die Besetzung der selben fiktiven bandmittigen Störstelle abhängig von der Lage der Ferminiveaus nach Gleichung (14). Jede schwarze Linie zeigt den Übergang der Besetzungsdichte n_T der bandmittigen Störstelle von besetzt nach unbesetzt an. Wieder hebt der grau hinterlegte Bereich ein Beispiel für das selbe Verhältnis $\sigma_p/\sigma_n = 10^{-5}$ hervor, vgl. (A). Für alle Kombinationen von E_{Fn} und E_{Fp} , die im grau hinterlegten Bereich liegen, ist die Störstelle E_T besetzt ($n_T = 1$). Für alle Kombinationen im Beispiel, die im weiß hinterlegten Bereich liegen, ist die Störstelle unbesetzt $(n_T=0)$. Ist das Verhältnis σ_p/σ_n sehr klein, so kann man erkennen, daß sich die Besetzung von E_T quasi ausschließlich nach der Lage von E_{Fn} richtet. Ist umgekehrt das Verhältnis von σ_p/σ_n sehr groß, so richtet sich die Besetzung von E_T ausschließlich nach E_{Fp} .

Transient - und Admittanz- Spektroskopie) Hilfsgröße mit der Einheit m². Diese Größe beschreibt die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit für einen freien Ladungsträger, von einem der Bänder in die Störstelle überzugehen. Ich möchte hier kurz auf den Einfluß des Ladungszustandes der Störstelle auf den EQS eingehen, denn dadurch wird verständlich, daß eine Störstelle unterschiedliche Werte für den EQS von Elektronen σ_n bzw. Löchern σ_p haben kann. Hat die Störstelle donatorartigen Charakter, so ist sie positiv geladen, wenn sie unbesetzt ist, und ungeladen, wenn sie mit einem Elektron besetzt ist. Daraus folgt, daß sie im unbesetzten Zustand durch die positive Ladung attraktiv auf Elektronen wirkt. Im besetzten neutralen Zustand wirkt sie jedoch weniger attraktiv für ein Loch. Daraus resultiert ein großer EQS für Elektronen und ein kleinerer für Löcher $\sigma_n > \sigma_p$ [Bube, 92]. Die Überlegung für akzeptorartige Störstellen verläuft analog und führt zu $\sigma_n < \sigma_p$. Eine Vielzahl anderer Mechanismen, auf die ich hier nicht eingehen möchte, ist ebenso für den EQS verantwortlich [Blood, 92]: z.B. Multi-Phononen-Emission, Kaskaden-Einfang, feldunterstützte Emission, Durchtunneln der Potentialbarriere in hohen elektrischen Feldern, phononenunterstütztes-Tunneln, Auger-Rekombination [Bube, 92]. Bube gibt für den EQS einen Größenbereich von maximal $1 \cdot 10^{-11}$ bis minimal $1 \cdot 10^{-22}$ cm² an [Bube, 74].

Ist der EQS für Elektronen und für Löcher sehr unterschiedlich, so kann dies dazu führen, daß eine Störstelle zwar nach dem Demarkationsniveaukriterium ein Rekombinationszentrum ist, aber dennoch keine effektive Rekombination zustande kommt. Gilt für das Rekombinationszentrum z.B. $\sigma_n \gg \sigma_p$, so können zwar Elektronen mit beiden Bändern ausgetauscht werden, aber nur relativ wenig Löcher. Die Besetzung dieses Rekombinationszentrums richtet sich deshalb nach dem Elektronenferminiveau. Ist zusätzlich σ_p sehr klein, so findet kaum Rekombination statt. Die umgekehrte Situation entsteht für ein Rekombinationszentrum mit $\sigma_n \ll \sigma_p$. Die Besetzung einer derartigen Störstelle richtet sich nach dem Löcherferminiveau und bei sehr kleinem σ_n findet kaum Rekombination statt. Sind die EQS um etwa 10 Größenordungen unterschiedlich, so kann sogar die Situation entstehen, daß in einem dotierten Halbleiter die Störstelle nicht mehr ihren Charakter ändern kann. Sie ist immer Halfstelle oder Rekombinationszentrum, unabhängig von Spannung oder Beleuchtung, vgl. Abb. 10 (A) für $\sigma_p/\sigma_n = 10^{+10}$ oder $= 10^{-10}$.

Das außergewöhnliche an dieser Art von Störstellen ist, daß sie Ladungen wechselhaft fixieren können. Als Beispiel soll hier eine donatorartige Störstelle in der Bandlückenmitte von p-dotiertem CdTe dienen. Die Störstelle habe für Elektronen einen um mehrere Größenordnungen größeren EQS als für Löcher ($\sigma_n \gg \sigma_p$). Als Orientierungshilfe für die folgende Diskussion sei hier auf die Position X und Y in Abb. 10 (B) für $\sigma_p/\sigma_n = 10^{-5}$ verwiesen. Im ungestörten thermischen Gleichgewicht liegen beide Ferminiveaus entsprechend der p-Dotierungskonzentration etwa einige 100 meV über der Valenzbandkannte (Position X). Damit ist die Störstelle unbesetzt und positiv geladen. Bereits für geringe Beleuchtungsstärken kann das p-Ferminiveau die Bandlückenmitte überschreiten (Position Y). Aufgrund von $\sigma_n \gg \sigma_p$ richtet sich die Besetzung der Störstelle überwiegend nach dem n-Ferminiveau. Deshalb wird die Störstelle nun mit Elektronen besetzt. Die Ladung der Störstelle ist dadurch neutral geworden. Liegt diese Störstelle in einem Raumladungsgebiet, so fließt ihre fixierte Ladung in die Raumladungsbilanz mit ein. Es entsteht die Situation, daß sich die RLZ beleuchtungsabhängig ändert, weil die Störstelle beleuchtungsabhängig fixierte Ladung bereitstellt. Für einen Schottkykontakt auf p-CdTe wird die Störstelle im Dunkeln die negative Raumladung, die von der p-Dotierung stammt, kompensieren. Unter Beleuchtung wird die Kompensation aufgehoben, weil die Störstelle neutral wird. Dadurch verringert sich die Raumladungsweite unter Beleuchtung, weil die Raumladung effektiv zunimmt. Mit anderen Worten: Die effektive Dotierungskonzentration nimmt unter Beleuchtung zu. Wie schon in Kap. 6.2 beschrieben, ist der Stromfluß bei diffusions- und driftkontrolliertem Transport über eine Barriere abhängig von der effektiven Dotierungskonzentration (Gleichung (3)). Deshalb kann sich durch diesen Mechanismus der Stromfluß über einen Schottkykontakt beleuchtungsabhängig ändern. Für einen Schottkykontakt, dessen Strom über das Emissionsmodell beschrieben wird, ändert sich der Stromfluß nicht, da der Strom nur von der Barrierenhöhe abhängt. Diese kann durch eine Änderung der effektiven Dotierungskonzentration aber nicht beeinflußt werden.

6.5 Funktionsweise des Simulationsprogramm SCAPS

Die oben aufgeführten einzelnen Mechanismen können bei gleichzeitigem Auftreten zu sehr komplexem Verhalten führen. Deshalb verwende ich zum Simulieren von lichtabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien und Quantenausbeute-Messungen das Programm SCAPS. SCAPS ist ein für den nicht-militärischen Gebrauch freies Simulationsprogramm für Dünnschichtsolarzellen. Es wurde von M. Burgelman und A. Niemegeers entwickelt. Alle Simulationen in dieser Arbeit wurden mit diesem Programm durchgeführt. Das Programm kann beleuchtungs- und temperaturabhängig Stromspannungskennlinien, Quantenausbeute-, CV- und Admittanzmessungen simulieren. Eine genaue Beschreibung der Funktionsweise von SCAPS findet sich in [Niemegers, 96] und [Burgelman, 00a]. Den Inhalt dieser Artikel möchte ich hier zusammenfassend darstellen, um zu vermitteln, was SCAPS zu berechnen vermag und wo seine Grenzen liegen.

Als Grundlage für die Berechnung der Ladungsträger- und Stromdichten im Halbleiter werden die gekoppelten eindimensionalen Kontinuitätsgleichungen für freie Elektronen und Löcher und die Poissongleichung verwendet, vgl. z.B. [Würfel, 95]. Sie werden numerisch gelöst. Die durch Beleuchtung zusätzlichen erzeugten freien Ladungsträger im Halbleiter werden über das Lambert Beer Absorbtionsgesetz bestimmt. Die Randbedingungen am Ubergang von zwei Halbleiterschichten werden mit dem Modell der thermischen Emission festgelegt. Im Halbleiter vorhandene Störstellen werden mit dem Schockley-Read-Hall-Rekombinationsmechanismus [Shockley, 52], [Hall, 52] beschrieben. An der Grenzfläche zwischen zwei Halbleitern A und B findet eine erweiterte Grenzflächenrekombination Berücksichtigung. Nach der Theorie von Pauwels-Vanhoutte [Pauwels, 78] sind auch Rekombinationen über Grenzflächenstörstellen vom Leitungsband des Halbleiters A ins Valenzband des Halbleiters B möglich, sowie die Rekombination vom Valenzband des Halbleiters A ins Leitungsband des Halbleiters B. Der Ubergang zwischen Halbleiter- und Metallkontakt wird für die Majoritäten mit der thermischen Emission beschrieben und für die Minoritäten über eine effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Nicht berücksichtigt werden Tunnelprozesse. Dreidimensionale Effekte, wie z.B. Raumladungszonen von Korngrenzen, werden ebenfalls nicht berücksichtigt. Die Grundgleichungen werden mit den beschriebenen Randbedingungen für die Grenzflächen im statischen Zustand berechnet. Zeitliche Phänomene bleiben unbeachtet. Die frequenzabhängigen Simulationen (Admittanz und CV) werden mit einer linearen Näherung um die statische Lösung berechnet.

Als Ausgangsparameter für die Simulationsberechnung wurden die Werte aus Tab. 2 verwendet. Die thermische Geschwindigkeit v_{th} und die effektiven Zustandsdichten der Materialien wurden über Gleichung (10) und

$$N_{V,C} = 2\left(\frac{2\pi m_{p,n}^* k_b T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(15)

aus den in Tab.2 angegebenen effektiven Massen $m_{p,n}^*$ berechnet. Die Beweglichkeiten sind sehr stark präparationsabhängig und für polykristallines Material meist um mehr als eine Größenordnung kleiner als im Einkristall. Deshalb wurden bei mehrfachangaben immer die kleinsten Beweglichkeiten für die Solarzellensimulation ausgewählt. Die auf diese Weise gewonnenen Parametersätze sind im Anhang in Tab. 12 und 13 für die Schichtsysteme der CdTe- und CIGS-Solarzelle zu finden. Diese Parameter werden in allen Simulationen dieser Arbeit verwendet.

7 Versuchsaufbauten

Die für diese Arbeit verwendeten Versuchsaufbauten werden in diesem Kapitel erläutert.

7.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Alle Strom-Spannungs-Kennlinien (I/U-Kennlinien) wurden mit einer Keithley SMU 238 gemessen. Um den Einfluß von Kontaktwiderständen zu vermeiden, wurden über die Vierpunkt-Methode der Strom über zwei Kontakte eingespeist und die Spannung über zwei weiter Kontakte direkt an der Solarzelle stromlos gemessen. Alle in der Arbeit vorgestellten Kennlinien wurden in der Richtung von negativer zu positiver Spannung hin gemessen. Die Kennlinien beleuchteter CIGS-Solarzellen wurden unter einem Standardsonnensimulator gemessen. Dessen spektrale Verteilung und Intensität entsprechen dem AM1,5-Standard. Die Intensität wurde mit einer geeichten Siliziumdiode überprüft. Während der Messung wurde die Solarzelle mit einem Peltierelement auf 25°C gehalten. Die Kennlinien beleuchteter CdTe-Solarzellen wurden unter dem Licht einer Halogenlampe gemessen. Die Intensität wurde mit einer kalibrierten CdTe-Solarzelle auf 100 mW/cm² eingestellt. Es wurde darauf geachtet, daß die Solarzelle sich nicht erwärmt. Eine Kühlung der CdTe-Superstratsolarzelle ist ohne größeren Aufwand nicht möglich, da die Solarzelle von der Glasseite beleuchtet wird und von der Beschichtungsseite kontaktiert wird. Deshalb bleibt kein Platz, um die Solarzelle mit einer Kühlfläche zu kontaktieren.

Für einige Beleuchtungen wurden Filter verwendet, die das Strahlungsspektrum einschränken. Die Filter wurden so eingesetzt, daß kein Restlicht neben dem gefilterten Licht auf die Solarzelle trifft. Für einige CIGS-Kennlinien wurde ein Bandkantenfilter (rot) verwendet, der das Spektrum ab > 600 nm passieren läßt oder ein Bandpaßfilter (blau), der das Spektrum zwischen ca. 350 nm und ca. 550 nm passieren läßt. Für einige Kennlinien der CdTe-Solarzellen wurde ein 500 nm Interferenzfilter (blau) mit einer Halbwertsbreite von 10 nm verwendet.

7.2 Quantenausbeute

Der verwendete Quantenausbeute-Meßplatz ist ein komplexer Aufbau, der neben der Standardquantenausbeutemessung weitere Funktionen erlaubt. Eine schematische Darstellung dieses Aufbaus zeigt Abb.11.

Zunächst möchte ich den Teil kurz erläutern, mit dem Standardquantenausbeutemessung möglich sind. Eine Halogen- und eine Xenon-Lampe liefern die Strahlung zur Beleuchtung einer Probe. Mit einem Schwenkspiegel läßt sich computergesteuert eine der beiden Strahlungsquellen auswählen. Die Strahlung wird mit einem Chopperrad, mit variabel einstellbarer Chopperfrequenz, für eine Lock-In-Verstärkermessung aufbereitet. Ein nachgeschalteter Spalt ermöglicht, ebenfalls computergesteuert, die mittlere Lichtintensität bzw. den mittleren Photonenfluß zu regeln. Mit einem Monochromator,



Abbildung 11: Der schematische Aufbau des Quantenausbeute-Meßplatzes ist hier dargestellt. Zusätzlich zu den Standardfunktionen ist es möglich, die Probe mit Biaslicht zu beleuchten und/oder eine Biasspannung anzulegen. Der daraus resultierende Biasstrom kann mit dem Spannungsmeßgerät, das dem Strom/Spannungswandler nachgeschaltet ist, ermittelt werden. der auch vom Computer geregelt wird, filtert man Strahlung der gewünschten Wellenlänge (Bereich 250 nm-1800 nm) heraus. Die so erzeugte monochromatische Strahlung wird über ein Linsensystem und einen Strahlteiler auf die Probe und eine Monitordiode gelenkt. Die Monitordiode erlaubt Intensitätsschwankungen der Lichtquellen zu detektieren bzw. den aktuellen Photonenfluß zu bestimmen. Die in der Probe und der Monitordiode erzeugten Photoströme werden über einen Strom/Spannungswandler jeweils einem Lock-In-Verstärker zugeführt. Die Lock-In-Verstärker (Dual Phase) können mit einem Computerprogramm ausgelesen und die Signale zu einer Quantenausbeute verrechnet werden.

Als Referenzsignal dient den Dual-Phase-Lock-In-Verstärkern die Frequenz und Phase des Chopperrades. Ein Dual-Phase-Lock-In-Verstärker generiert aus dem Referenzsignal ein um $+90^{\circ}$ verschobenes zweites Referenzsignal. Beide Referenzsignale multipliziert und integriert er mit dem Meßsignal. Durch dieses Vorgehen ist er in der Lage, gleichzeitig die Phasenbeziehung zwischen Meß- und Referenzsignal von $+180^{\circ}$ bis -180° zu detektieren und die Signalamplitude zu messen. Es fehlt jetzt noch die Zuordnung der Phasenverschiebung zur Stromrichtung der Solarzelle. Für eine funktionstüchtige Solarzelle ist die Stromrichtung des Photostroms bei 0 V Spannungsbias bekannt. Die Stromrichtung ist unter Beleuchtung für eine n-p-Diode negativ. Die daraus resultierende Phasenlage definiere ich deshalb als 0°. Für die üblicherweise verwendete Chopperradfrequenz von 270 Hz kann man sicher davon ausgehen, daß der gemessene Photostrom bei 0 V Biasspannung mit der Anregungsfrequenz in Phase ist, weil die Lebensdauer der strahlungsangeregten freien Ladungsträger weniger als 15 ns beträgt (CdTe: [Wu, 01], CIGS: [Rau, 99b]). Für Ströme, die durch Photoleitung unter Spannungsbias ungleich 0 V verursacht werden, können indes sehr große Zeitverzögerungen auftreten. Insbesondere ist die Stromänderung aufgrund von Beleuchtung sehr schnell im Vergleich zum Abklingen des Stromes nach beenden eines Beleuchtungszyglus. Die Theoretisch mögliche Phasenverschiebung gegenüber der Strahlungsanregung schränkt sich dadurch wie folgt ein. Eine negative Phase von bis zu -90° ist gleichzusetzen mit einer verzögert abklingenden Stromantwort in negativer Stromrichtung. Eine Phase von 180° ist mit einer unverzögerten Stromantwort in positiver Stromrichtung gleichzusetzen. Dementsprechend steht eine Phasenlage zwischen 90° und 180° für eine verzögert abklingende Stromantwort in positiver Stromrichtung.

Dieser Aufbau wurde um zwei Funktionen erweitert. Zur monochromatischen Beleuchtung, die zur Erzeugung des zu messenden Photostroms benutzt wird, läßt sich eine Biasbeleuchtung mit einer Halogenlampe hinzufügen. Der durch die Biasbeleuchtung hervorgerufene Strom wird von den Lock-In-Verstärkern nicht mitgemessen, weil die Beleuchtung nicht gechoppt wird. Das Licht der Halogenlampe kann mit einem Kantenfilter modifiziert werden. Zusätzlich kann man die Probe mit einer Biasspannung betreiben. Der durch Licht- und/oder Spannungsbias erzeugte Strom kann mit einem, dem Strom-Spannungswandler nachgeschalteten, Spannungsmeßgerät gemessen werden. Die verwendete Spannungsquelle und der Stromverstärker erzeugen im Frequenzbereich von 10 bis 1000 Hz keine meßbare Phasenverschiebung.

Vor jeder neuen Messung muß der Aufbau mit einem Referenzdetektor kalibriert werden. Dieses Vorgehen wird in [Bornemann, 97] beschrieben und soll hier nicht weiter behandelt werden.

Ich möchte kurz die Grundbegriffe der Quantenausbeute (QE) erläutern, um im folgenden eindeutig zwischen Photostrom und Photoleitung differenzieren zu können. Die externe Quantenausbeute EQE ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der abgeführten Elementarladungen pro Zeit und Fläche Φ_L zu der Anzahl der auf die Solarzelle einfallenden Photonen pro Zeit und Fläche Φ_P :

$$EQE(\lambda) = \left| \frac{\Phi_L(\lambda)}{\Phi_P(\lambda)} \right|.$$
(16)

Die EQE ist eine für die Messung sehr einfach zu bestimmende Größe. In der Simulation mit SCAPS erhält man aber die inter Quantenausbeute (IQE). Die IQE ist ähnlich definiert, nur ist sie auf die Anzahl der tatsächlich in die Solarzelle eingekoppelten Photonen pro Zeit und Fläche Φ_{eP} normiert:

$$IQE(\lambda) = \left| \frac{\Phi_L(\lambda)}{\Phi_{eP}(\lambda)} \right|.$$
(17)

Alle Größen sind abhängig von der Wellenlänge λ der Photonen. Die EQE unterscheidet sich in der Praxis von der IQE nur geringfügig, weil der Anteil der eingekoppelten Photonen in die Solarzelle meist mehr als 90% der auf die Solarzelle auftreffenden Photonen entspricht. Im folgenden behandele ich nur qualitative Aspekte der Quantenausbeute, deshalb vergleiche ich die EQE (Messung) direkt mit der IQE (Simulation mit SCAPS).

Da die EQE immer mit gechopptem Testlicht und der Lock-In-Meßtechnik bestimmt wird, sind die Verhältnisse der Ladungs- und Photonenflüsse streng genommen komplexe Größen. Die Anregung der Solarzelle durch den Photonenfluß Φ_P kann eine um die Phase φ verschobene Stromantwort Φ_L erzeugen. In der Standard-QE fließen beide Flüsse aber gleichzeitig, also in Phase. Wird die Testsolarzelle zusätzlich mit einer Biasspannung betrieben, so kann durch Photoleitung wesentlich mehr elektrische Ladung fließen als Photonen eingekoppelt werden. Da die Standard-QE aber gewöhnlich kleiner eins ist (Multielektronenanregung ausgenommen), definiere ich die neue Größe Photostrom pro Strahlungsquant

$$PPQ(\lambda, U) = \left| \frac{\Phi_L(\lambda, U)}{\Phi_P(\lambda)} \right|$$
(18)

für die Spannungsabhängige QE, um Verwirrung zu vermeiden. Der PPQ kann größer eins werden, ist aber mit der Definition der EQE identisch. Die Eigenschaft, daß die Maximalwerte von PPQ(max) > 1 > IQE(max) sind, läßt durch Photoleitung induzierte Ströme leicht sichtbar werden.

8 I/U-Kennlinien der CdTe- und CIGS-Solarzellen

Die I/U-Kennlinien der beleuchteten und der unbeleuchteten Dünnschichtsolarzellen lassen sich nicht durch bloße Addition des Kurzschlußstroms zur Deckung bringen. Das Superpositionsprinzip gilt demnach nicht für Kennlinien von CdTe- und CIGS-Dünnschichtsolarzellen. Abb. 3 und Abb. 12 zeigen dieses Verhalten für CdTe- bzw. CIGS-Solarzellen mit besonders ausgeprägter Beleuchtungsabhängigkeit. Prinzipiell kann man also feststellen, daß der Ladungstransport dieser Solarzellen durch die Beleuchtung wesentlich verändert wird. In diesem Kapitel werden diese Phänomene beschrieben und Erklärungsmodelle vorgestellt. Einen Teil dieser Modelle habe ich in [Köntges, 01] veröffentlicht.

8.1 Strom-Spannungskennlinien der CIGS-Solarzelle

In meiner Diplomarbeit habe ich unter anderem beleuchtungsabhängige I/U-Kennlinien von CIGS-Solarzellen, wie sie in Abb.12 (A) dargestellt sind, beobachtet [Köntges, 98]. Die im Dunkeln und unter Rot-Beleuchtung >600 nm aufgenommene Kennlinie erhält man nur, wenn die Solarzelle vor der Messung etwa eine Stunde keiner Beleuchtung mit Wellenlängen <600 nm ausgesetzt war. Dagegen erhält man die Kennlinien unter Blau-Beleuchtung <600 nm instantan (<1 s). Diese charakteristischen Kennlinienformen treten insbesondere bei CIGS-Solarzellen auf, die mit einer CBD-CdS-Schicht hergestellt wurden, die aus einer Lösung mit besonders hoher Thioharnstoffkonzentration abgeschieden wurde [Kylner, 99a].

8.2 Das Eisgruber-Modell

Eisgruber et al. liefern für diese Kennlinien ein Erklärungsmodell [Eisgruber, 98]. Dieses Modell möchte ich in von mir erweiterter Form vorstellen, weil es die Grundlage bildet, auf der alle weiteren Modelle aufbauen.

Das Modell von Eisgruber et al. trifft drei wesentliche Grundannahmen, die zusammengenommen die typische Kennlinienform aus Abb.12 (A) verursachen können, vgl. mit Simulation in Abb.12 (B).

- Ein Leitungsbandversatz entweder am Übergang ZnO/CdS und/oder am Übergang CdS/CIGS wird benötigt, der mindestens an einer Stelle des CdS-Banddiagramms einen Abstand von mehr als 0,4 eV zwischen Elektronenferminiveau und Leitungsband zur Folge hat. Die zu den Bandversätzen vorliegenden Meßergebnisse, siehe Kap. 3.2, unterstützen diese Voraussetzung.
- 2. Die Anzahl der entleerten donatorartigen Haftstellen darf die Anzahl der besetzten akzeptorartigen Haftstellen im unbeleuchteten CdS um nicht mehr als 10^{16} cm⁻³ übertreffen. Mit anderen Worten: Die effektive Dotierungskonzentration ist

im Dunkeln kleiner 10^{16} cm⁻³. Da die Dotierungskonzentration unbekannt ist, kann diese Annahme nicht untermauert, aber auch nicht widerlegt werden.

3. Es existieren langlebige Haftstellen im CdS, die durch Beleuchtung des CdS umgeladen werden. Diese erzeugen unter Beleuchtung eine effektive Dotierungskonzentration von mehr als 10¹⁶ cm⁻³. Diese Bedingung wird durch Untersuchungen von Kylner gestützt, die für thioharnstoffreich hergestellte CdS-Schichten sehr hohe Fremdstoffverunreinigungskonzentrationen (bis zu 15 atm%) ergeben haben [Kylner, 99a]. Wie schon in Kap. 3.2 gezeigt, ist die Thioharnstoffkonzentration für die persistente Photoleitung verantwortlich, wobei die Hell- und Dunkelleitfähigkeit der CdS-Schicht sich um 5 bis 6 Größenordnungen steigert und etwa eine Stunde lang anhalten kann. Auch dies stützt obige Annahme.

Die zuletzt genannte Bedingung möchte ich hier etwas genauer fassen, um die Beleuchtungsabhängigkeit der effektiven Dotierungskonzentration direkt mit SCAPS simulieren zu können.

- Es existieren Haftstellen in etwa der Mitte der Bandlücke des CdS, die für Löcher und Elektronen um Größenordnungen unterschiedliche Einfangquerschnitte besitzen. Sie liegen in einer Dichte von mehr als 10¹⁶ cm⁻³ vor. Hierbei sind zwei Situationen möglich:
 - 1. Es gibt akzeptorartige Haftstellen, die eine n-Dotierung im CdS zum Großteil kompensieren.
 - 2. Es gibt donatorartige Haftstellen, die sich zu einer n-Dotierung addieren, wenn dessen Elektronen freigesetzt werden.
- Diese Haftstellen müssen einen großen Einfangquerschnitt für Löcher und einen kleinen für Elektronen haben.

Aufgrund des Einflusses der Ladungseigenschaften eines Akzeptors bzw. Donators auf die Einfangquerschnitte bevorzuge ich hier Variante (1). Nach Kapitel 6.4 ist für akzeptorartige Störstellen eher $\sigma_n < \sigma_p$ plausibel als für donatorartige Störstellen.

Die von mir in Anlehnung an Eisgruber durchgeführten Simulationen wurden mit dem durch Literaturwerte zusammengestellten Grundparametersatz aus Tab. 12 und 14 im Anhang, den entsprechenden Schichtdicken der Solarzelle CIGS196-6A1 aus Tab. 5 und den Störstellenparametern aus Tab. 6 mit SCAPS erstellt. Neutrale Störstellen verwende ich, um die Rekombination in der Solarzelle und damit den Wirkungsgrad einzustellen. Diese Art von Störstellen beeinflussen den Potentialverlauf nicht. Die verwendeten Bandversätze wurden bereits in Kap. 3 motiviert. Die i-ZnO Schicht wird aus den in Kap. 3.1 genannten Gründen nicht berücksichtigt. Ebenso vernachlässige ich die ODC- bzw. OVC-Schicht zur Vereinfachung.

Die Funktionsweise der durch die oben dargestellten Bedingungen erzeugten Barriere ist anhand der Banddiagrammausschnitte in Abb. 13 (A) und (B) zu ersehen. Sie möchte ich hier qualitativ erläutern. Im CdS wird der Ladungstransport ausschließlich

Schicht	CIGS	CdS
flache Dotierung $[\rm cm^{-3}]$	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{17}$
Störstellenniveau [eV]	0,6 neutral	1,0 Akzeptor
Störstellendichte $[\rm cm^{-3}]$	$2 \cdot 10^{15}$	$99,9{\cdot}10^{16}$
$n-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-20}$
$p-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Bemerkung		eff. Dotierung
		$1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Tabelle 6: Störstellenparameter für die Simulation von Abb. 12 (B), 13 und 15.

über Elektronen im Leitungsband getragen, da der große Valenzbandversatz am Ubergang CdS/CIGS den Löchertransport unterbindet, vgl. Abb. 13 (A). Um den Stromfluß durch das CdS zu modellieren, kann man sich deshalb auf die Untersuchung des Elektronenstroms beschränken. Ebenso kann man davon ausgehen, daß im CIGS außerhalb der Raumladungszone elektrischer Transport nur über Löcher stattfindet. Innerhalb der Raumladungszone fließen beide Ströme über Störstellenrekombination zusammen.

Wird das CdS nicht beleuchtet, so ist die Störstelle mit Elektronen besetzt (Abb. 13 (A)). Durch die Besetzung der akzeptorartigen Störstelle mit Elektronen hebt sie die Raumladung der n-Dotierung im CdS nahezu auf. Die Barriere ϕ_{CdS} ist in diesem Zustand relativ hoch. Für niedrige von außen angelegte positive Spannungen blockiert die Bandverbiegung im CIGS den Löcherstrom wesentlich effektiver als die relativ niedrige Barriere ϕ_{CdS} den Elektronenstrom blockiert. Hat die äußere Spannung jedoch die Bandverbiegung im CIGS auf ein Maß reduziert, so daß die RLZ im CIGS etwa in gleichem Maße den Strom blockiert wie die Barriere ϕ_{CdS} , so teilt sich zusätzliche Spannung zwischen der Barriere ϕ_{CIGS} und ϕ_{CdS} auf. Verglichen mit einem CdS/CIGS-Übergang mit $\phi_{CdS}=0$ eV, ist die Dunkelkennlinie dadurch zu höheren Spannungen gedehnt, vgl. Abb. 12 (A),(B) (I).

Durch Rot-Beleuchtung werden im CIGS Elektron-Loch-Paare erzeugt. Die Ferminiveaus spalten im CIGS auf. Ein Strom fließt in negativer Richtung. Die im CIGS generierten Elektronen müssen nun die Barriere ϕ_{CdS} in entgegengesetzter Richtung überwinden im Vergleich zur unbeleuchteten Solarzelle unter Vorwärtsspannung. Auch in dieser Stromrichtung behindert die Barriere ϕ_{CdS} den Elektronenstrom. Dies hat zur Folge, daß das Elektronenferminiveau an der Barriere ϕ_{CdS} abfällt. Ein Teil der Aufspaltung der Ferminiveaus im CIGS wird demnach dazu benötigt, um den Strom über die Barriere tragen zu können. Wird nun zusätzlich von außen eine Spannung angelegt, so bricht der negative Photostrom wesentlich eher ein als ohne Barriere ϕ_{CdS} . Für eine äußere Spannung größer U_{oc} gilt die Argumentation analog dem Dunkelstrom in Vorwärtsrichtung. Daher kommt die "S"-förmige Kennlinie der nur rot-beleuchteten CIGS-Solarzelle, vgl. Abb. 12 (A),(B) (II).

Werden jedoch im CdS Elektron-Loch-Paare erzeugt (Blau-Beleuchtung), so spalten die Ferminiveaus im CdS auf. Aufgrund des wesentlich größeren Einfangquerschnitt (EQS) der Störstelle für Löcher gegenüber dem Elektronen-EQS, richtet sich die Besetzung der Störstelle nach dem Löcherferminiveau, vgl. Abb. 10 (B). Einige der generierten Löcher besetzen die Störstelle im CdS. Aufgrund des kleinen EQS für Elektronen ist es sehr unwahrscheinlich, daß sie dort durch ein Elektron ersetzt werden. Dadurch wird die Nettoladung im CdS positiver. Die nun zusätzlich vorhandene positive Ladung biegt das Leitungsband des CdS nach unten. Als Folge vermindert sich die Barrierenhöhe ϕ_{CdS} und der Elektronenstrom kann ungehindert passieren, vgl. Abb. 13 (B). Nun wird ein geringerer oder kein Anteil einer angelegten äußeren Spannung mehr für die Überwindung des CdS benötigt. Dies äußert sich in einem Stromanstieg bei niedrigerer Spannung gegenüber der unbeleuchteten Solarzelle. Schon eine sehr geringe Blau-Beleuchtung bzw. der Blauanteil im AM1,5-Spektrum läßt den Strom im Vergleich zur unbeleuchteten CIGS-Solarzelle bei geringerer Spannung ansteigen, vgl. Abb. 12 (A),(B) (III) und (IV).

Ein häufig genannter Einwand gegen dieses Barrierenmodell ist, daß die Deformation der Kennlinie nur durch Photoleitung im CdS begründet sei. Photoleitung allein reicht aber für so starke Kennliniendeformation nicht aus. Aus der obigen Argumentation wird deutlich, daß die Barriere ϕ_{CdS} im CdS essentiell notwendig für den Kennliniencharakter ist. In diesem Kapitel wird die Barriere durch die Leitungsbandversätze an den Übergängen ZnO/CdS und CdS/CIGS und eine geringen Dotierung im CdS erzeugt. Die Barriere muß so hoch sein, daß sie bei geringer Vorwärtsspannung gegen das Sperrverhalten der Bandverbiegung im CIGS (ϕ_{CIGS}) konkurrieren kann. Das heißt, ohne diese Barriere würde sich die Strom-Spannungskennlinie nicht mit der Beleuchtung ändern, da unabhängig von der effektiven CdS-Dotierung immer mehr Strom über das CdS fließen könnte, als die Barriere ϕ_{CIGS} im CIGS zulassen würde. Von mir durchgeführte Simulationen mit Leitungsbandversätzen an den Übergängen ZnO/CdS bzw. CdS/CIGS kleiner als 0,2 eV oder einer effektiven n-Dotierungskonzentration von mehr als 10¹⁶ cm⁻³ im CdS bestätigen diese Argumentation.

8.3 Photoleitung spektral aufgelöst (CIGS)

Bisher wurde für die Beleuchtung der Solarzelle ein Blaufilter (transmittiert ca. 350-550 nm) verwendet, um zu zeigen, daß im CdS absorbiertes Licht verantwortlich für die Veränderung der Kennlinienform ist. Teile des durch den Blaufilter transmittierten Lichtes werden aber auch im ZnO und im CIGS absorbiert. Eine genaue spektrale Analyse des Effektes habe ich deshalb mit dem Quantenausbeuteaufbau durchgeführt. Abb. 14 (A) und (B) zeigt die Ergebnisse der Messungen.

Für die Veranschaulichung wähle ich zwei besondere Arbeitspunkte der Solarzelle aus. Der erste Arbeitspunkt liegt bei 0,64 V. Er zeichnet sich dadurch aus, daß ein nennenswerter Vorwärtsstrom (Rekombinationsstrom) durch die Solarzelle fließt. Nach dem Eisgruber-Modell fällt ein Teil der äußeren Spannung bereits über der CdS-Barriere ϕ_{CdS} ab, so daß durch Beleuchtung des CdS ein Stromanstieg zu erwarten ist. Der zweite Arbeitspunkt liegt bei 0.33 V und zusätzlicher Beleuchtung mit "rotem"Licht (>600 nm). Er zeichnet sich dadurch aus, daß ein (negativer) photogenerierter Strom über die CdS-Barriere ϕ_{CdS} fließt und ein Teil der intern generierten Spannung aufgewendet wird, um die Barriere ϕ_{CdS} zu überwinden. Hier ist zu erwarten, daß eine Beleuchtung des CdS den negativen Photostrom anschwellen läßt.



Abbildung 12: Gemessene (A) und simulierte (B) I/U-Kennlinien für die Solarzelle CIGS196-6A1. Messung und Simulation stimmen gut überein.



Abbildung 13: Es werden Banddiagramme einer CIGS-Solarzelle unter 0,8 V Biasspannung nach dem Eisgruber-Modell gezeigt. Im unbeleuchteten Fall (A) behindert die Leitungsbanddiskontinuität im CdS den Elektronenstrom. Unter Beleuchtung mit einem AM1,5-Spektrum werden Störstellen in der Mitte der CdS-Bandlücke entleert und biegen durch ihre fixierte Ladung das Leitungsband herunter, so daß der Elektronenstrom nicht mehr behindert wird.

Zur Überprüfung des erweiterten Eisgruber-Modells wurden die EQE-Messungen mit dem im vorigen Kapitel vorgestellten Parametersatz mit SCAPS nachsimuliert. Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 15 dargestellt. Zunächst möchte ich darauf hinweisen, daß die EQE bei 0 V und die Simulation der IQE bei 0 V gut miteinander übereinstimmen. Die Barriere ϕ_{CdS} hat bei mäßiger Höhe (<0,5 eV) keinen Einfluß auf die QE bei 0V. Die Stromantwort der gemessenen EQE folgt instantan der Anregung durch die gechoppte Teststrahlung. Dies erkennt man an der zugehörigen Phasenlage von 0° (siehe Abb. 14 (B)). Die Spektren des PPQ unter Spannungsbias von 0,64 V und 0,33 V mit zusätzlichem rotem Biaslicht passen in Messung und Simulation gut überein. Die Amplituden der Messung und der Simulation unterscheiden sich allerdings um Größenordnungen. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Meßweise. Die Messung wird mit einer Anregungsfrequenz von 270 Hz durchgeführt, wohingegen die Simulation mit Gleichgewichtszuständen rechnet. Zieht man in Betracht, daß man für die Messungen der Kennlinien (siehe vorangegangenes Kapitel) etwa eine Stunde warten muß, bis man die Solarzelle in einem stationären Zustand vorfindet, so ist es verständlich, daß bei einer Anregung von 270 Hz ein weitaus kleineres Signal zu erwarten ist als in der Simulation, die mit Gleichgewichtszuständen rechnet. Eine PPQ-Messung mit einer Anregungsfrequenz von $1/60 \text{ min}^{-1}$ ist zwar möglich, aber nicht praktikabel. Entsprechend dieser Überlegung stellt sich bei den Messungen (II) und (III) eine Phasenverschiebung von ca. 70° gegenüber des Anregungssignals ein. Dennoch ist es möglich, anhand der Phasenlage die Richtung der Stromantwort der Solarzelle auf die spektrale Bestrahlung zu ermitteln. Wie man durch einen Vergleich von Abb. 14 (B) und Abb. 15 erkennt, sind auch die Stromrichtungen von Messung und Simulation identisch.



Abbildung 14: Bild (A) zeigt (I) die EQE als Funktion der Wellenlänge der Teststrahlung von Probe CIGS196-6A2 zur Orientierung des Lesers. Außerdem sind zwei PPQ-Messungen (II) und (III) unter Spannungsbias abgebildet. Messung (III) wurde unter zusätzlicher Rot-Beleuchtung der Solarzelle aufgenommen. Dazu wurde das Licht einer Halogenlampe, daß mit einem Bandkantenfilter > 600 nm gefiltert wurde, verwendet. Bild (B) zeigt die zugehörigen Phasen der Messungen. Es ist offensichtlich, daß die Messungen (II) und (III) eine große Phasenverschiebung aufzeigen. Anhand der Phasenverschiebungen kann man ablesen, daß Messung (II) eine verzögerte positive und Messung (III) eine verzögerte negative Stromantwort auf das Anregungslicht zeigt.



Abbildung 15: In diesem Bild werden die mit SCAPS simulierten Spektren der IQE und des PPQ gezeigt. Sie wurden mit den selben Parametern simuliert, die auch schon für die Simulation der Kennlinien in Bild 12 (B) verwendet wurden. Die Form der Spektren stimmt mit den Messungen aus Abb. 14 überein. Ebenso entspricht die Stromrichtung der Simulationen der aus den Phasenlagen der Messung ermittelten Stromrichtung.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß die spektrale Empfindlichkeit unter Spannungs- und Rotlichtbias des erweiterten Eisgruber-Modells mit den Messungen übereinstimmt.

8.4 Strom-Spannungskennlinien der CdTe-Solarzelle

Die Beleuchtungsabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinien der CdTe-Solarzellen zeigt sehr unterschiedliches Verhalten. Sie ist gegenüber den Kennlinien von mir vermessener CIGS-Solarzelle wesentlich komplexer. Es fällt bei CdTe-Solarzellen besonders auf, daß sich die Strom-Spannungskennlinie sehr stark durch Anlegen einer positiven Vorwärtsspannung ändert. Es ist somit schwer zu unterscheiden, welche Veränderung durch das Messen der Kennlinie und welche Veränderung durch die Beleuchtung induziert wurde. Aus diesen Gründen möchte ich die Beleuchtungsabhängigkeit zunächst mit Hilfe des Quantenausbeuteaufbaus untersuchen. Die Untersuchung mittels der gechoppten monochromatischen Strahlung der Quantenausbeute ermöglicht Spannungs- und Strahlungseinfluß voneinander zu separieren, weil der Lock-In-Verstärker nur auf Stromänderungen, die mit der gechoppten Strahlung korreliert sind, reagiert. Außerdem ermöglicht die spektrale Verteilung, Rückschlüsse auf die Ursache der Phänomene zu ziehen.

Probenname	getemp	ert mit	sensitiv in		
	$CdCl_2$	Luft	Bereich A	Bereich B	Bereich C
ACdTe244H				Х	Х
ACdTe244K		Х	Х	Х	Х
ACdTe244D	Х	Х	Х		Х
ACdTE116-08	Х				X
ACdTe2780-2	Х				X
ACdTe2780-2*	Х	Х	Х		Х

Tabelle 7: Systematik der Photosensibilität der drei Bereiche A,B und C (Definition siehe Text) der PPQ. Man erkennt, daß Proben ohne CdCl₂-Behandlung in Bereich B aktiv sind. Proben, die an Sauerstoff getempert wurden, zeigen im Bereich A Photosensibilität. Alle Proben sind im Bereich C photosensibel. * Probe wurde an Luft bei 100°C für einige Stunden nachträglich getempert.

8.5 Photoleitung spektral aufgelöst (CdTe)

In Abb. 16 (A) und 17 (A) ist das EQE- und PPQ-Spektrum einer gleichzeitig CdCl₂und luftaktivierten Probe bzw. einer nicht aktivierten Probe bei 0,75 V Biasspannung gezeigt. Die PPQ-Spektren unterteile ich in drei Teilbereiche:

- Strahlung wird im CdS absorbiert: Bereich A von 350 nm bis 512 nm (entspricht CdS $E_q=2,42 \text{ eV}$)
- Strahlung wird im CdTe absorbiert: Bereich B von 512 nm bis 800 nm
- Strahlung dringt tief ins CdTe ein: Bereich C von 800 nm bis 900 nm (832 nm entspricht CdTe $E_g=1,49 \text{ eV}$)

Alle drei Teilbereiche zeigen bei Photoaktivität eine Phase zwischen 90° und 180°. Dies bedeutet, daß durch die Teststrahlung ein positiver Strom induziert wird, vgl. auch Kap. 8.3. Wie auch schon bei den PPQ-Messungen an CIGS-Solarzellen zeigt die Phase eine deutliche Abweichung von 180° (verzögerungsfreie Stromumkehr), so daß auch hier von einer persistenten Änderung des Ladungstransportes auszugehen ist. Tab. 7 zeigt anhand einer repräsentativen Auswahl den Zusammenhang zwischen der Präparation der Solarzellen und der Photoaktivität der drei Bereiche. Die Einteilung wurde grob nach überhaupt nicht photoaktiv und photoaktiv vorgenommen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die an Luft getemperten CdTe-Solarzellen im Bereich A photoaktiv sind. Nicht mit CdCl₂ aktivierte Solarzellen sind im Bereich B photoaktiv. Alle von mir untersuchten CdTe-Solarzellen zeigten eine Photoaktivität in Bereich C. Die PPQ-Spektren, der in Tab. 7 aufgeführten Proben, sind sich pro Bereich qualitativ sehr ähnlich, wenn sie Photaktivität zeigen. Deshalb zeige ich in dieser Arbeit nur eine Auswahl.



Abbildung 16: In Bild (A) ist das EQE- und PPQ-Spektrum der mit CdCl₂ und Luft aktivierten Probe ACdTe244D zu sehen. Das PPQ-Spektrum zeigt in den Bereichen A und C Photoaktivität. Die Phase in den Bereichen A und C weist auf einen positiven Strom durch Photoleitung hin. In Bild (B) ist die Simulation der IQE und des PPQ der Probe ACdTe244D zu sehen. Sowohl das IQE- als auch das PPQ-Spektrum stimmen mit der Messung aus (A) überein. Auch die Stromrichtungen der simulierten Photoleitung stimmen mit der aus den Messungen der Phasen gewonnenen Stromrichtungen überein.



Abbildung 17: In Bild (A) ist das EQE- und PPQ-Spektrum der unaktvierten Probe ACdTe244H zu sehen. Das PPQ-Spektrum zeigt in allen Bereichen Photoleitung. Die Phase der PPQ-Messung weist auf einen positiven Strom durch Photoleitung hin. In Bild (B) ist die Simulation der IQE und PPQ der Probe ACdTe244H zu sehen. Die Spannungsabhängigkeit der PPQ-Spektren stimmt gut mit der Messung aus (A) überein. Auch die Stromrichtungen der simulierten Photoleitung stimmen mit den aus der Messung der Phasen gewonnenen Stromrichtungen überein.

8.6 Einfluß der CdS-Photoleitung auf CdTe-Solarzellen

Den spektralen Bereich A der im vorangegangenen Kapitel gezeigten PPQ-Spektren der CdTe-Solarzelle modelliere ich ebenfalls mit dem erweiterten Eisgruber-Modell, wie ich es schon an der CIGS-Solarzelle vorgestellt habe. Die Modelle für die Bereiche B und C behandle ich erst in Kap. 8.8 und 8.9.

Für die Modellierung der Solarzelle ACdTe244D ($CdCl_2 + luftaktiviert$) verwende ich den aus Literaturwerten zusammengestellten Grundparametersatz aus Tab. 13 und 14 des Anhangs, die entsprechenden Schichtdicken der Solarzelle ACdTe244D aus Tab. 5 und die Störstellenparameter aus Tab. 8. Abb. 18 (A) zeigt das Banddiagramm der CdTe-Solarzelle unter 0,75 V Biasspannung, das mit diesen Parametern mit Hilfe von SCAPS erstellt wurde. Die dünne i-SnO₂-Schicht vernachlässige ich aus dem in Kap. 3.1 motivierten Grund. Den Bandversatz zwischen ITO und CdS stelle ich im Modell deshalb wie folgt ein. Wie schon gezeigt, verläßt das Ferminiveau das $i-SnO_2$ an seiner Oberfläche 0,3 eV(bis max. 0,4 eV) unterhalb der Leitungsbandkante. Der Leitungsbandversatz zwischen i-SnO₂ und CdS vermindert den Abstand des Leitungsbandes vom CdS zum Ferminiveau wiederum um 0,1 eV (vgl. Kap. 3.1), so daß das Leitungsband des CdS an der Grenzfläche zum SnO₂ 0,2 eV oberhalb des Ferminiveaus liegt. Der Leitungsbandversatz am Ubergang ITO/CdS wurde im Modell deshalb so eingestellt, daß das Ferminiveau an der Grenzfläche ITO/CdS ca. 0,2 eV unterhalb der Leitungsbandkante des CdS liegt. Die Störstellenparameter im CdS werden genau so gewählt, wie schon im erweiterten Eisgruber-Modell vorgestellt. Der Kompensationsgrad zwischen der flachen n-Dotierung und der tiefen akzeptorartigen Störstelle im CdS wird als freier Parameter zur Anpassung an die Messungen verwendet. Die CdS_xTe_{x-1} -Mischzone berücksichtige ich zur Vereinfachung nicht. Außerdem wurde sie an von der ANTEC GmbH hergestellten Solarzellen bisher nicht nachgewiesen. Die Konzentration der flachen p-Dotierung im CdTe und die donatorartige Störstelle in der Bandlückenmitte wähle ich, wie es schon in Kap. 3.4 für mit CdCl₂ aktivierte Solarzellen beschrieben wurde. In dem Modell der CdTe-Solarzelle gehe ich davon aus, daß die Rückkontaktbarriere allein durch den Atzschritt festgelegt wird. Das heißt, ich vernachlässige alle Zusatzschichten am Rückkontakt und modelliere eine Rückkontaktbarriere mit einer Höhe zwischen 0,4 eV und 0.5 eV (vgl. Kap. 3.5).

Das auf diese Weise erhaltene Modell einer aktivierten CdTe-Solarzelle kann die Standard-QE und die Photoaktivität des Bereich A beschreiben. Abb. 16 (B) zeigt die Standard-QE und das PPQ-Spektrum, das bei 0,75 V Biasspannung mit SCAPS simuliert wurde. Zunächst möchte ich wieder darauf hinweisen, daß die Spektren der simulierten IQE und der gemessenen EQE gut übereinstimmen. Dies ist durchaus nicht trivial. Wäre die Dotierung im CdTe ausschließlich durch die experimentell nachgewiesene effektive p-Dotierung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{14}$ cm⁻³ hervorgerufen, so ergäbe sich ein IQE-Spektrum mit einer starken Überhöhung bei etwa 800 nm gegenüber der Messung. Durch diese geringe Dotierung entstünde im Gegensatz zur CIGS-Solarzelle ein in der CdTe-Schicht tief verborgener pn-Übergang. Die damit verbundene ausgedehnte Inversionsschicht (einige μ m) am Heteroübergang würde die Trennung von Elektron-Loch-Paaren, die dort generiert werden (kurzwellige Strahlung), wesentlich verschlechtern. Dies hätte zur Folge, daß die EQE im kurzwelligen (Absorption in der Inversions-

Schicht	CdTe	CdS
flache Dotierung $[\rm cm^{-3}]$	p $5 \cdot 10^{15}$	n $5 \cdot 10^{16}$
Störstellenniveau [eV]	0,7 neutral	
Störstellendichte $[\rm cm^{-3}]$	$1 \cdot 10^{16}$	
$n-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-13}$	
$p-EQS [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-13}$	
Störstellenniveau [eV]	0,7 Donator	1,0 Akzeptor
Störstellendichte $[cm^{-3}]$	$4,90 \cdot 10^{15}$	$3,4{\cdot}10^{16}$
$n-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-20}$
$p-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-20}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Bemerkung	eff. p-Dotierung	eff. n-Dotierung
	$1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$1,6\cdot10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Tabelle 8: Störstellenparameter für die Simulation von Probe ACdTe244D in Abb. 16 (B), 18 und 19 (B). Die Rückkontaktbarriere beträgt 0,48 eV.

schicht) gegenüber der im langwelligen (absorbiert in nahezu der ganzen CdTe-Schicht) abnimmt. Dies wird aber experimentell nicht beobachtet. Erst die im CdTe-Modell eingeführte tiefe Störstelle (vgl. Tab. 8) generiert qualitativ übereinstimmende Spektren. Die donatorartige Störstelle liegt im Modell etwa in der Mitte der CdTe-Bandlücke. Das heißt, ihr Ladungszustand ändert sich ungefähr am pn-Übergang von positiv auf neutral, weil dort das Ferminiveau per Definition die Störstelle schneidet. Dies bedeutet wiederum, daß die fixierte Ladungsmenge ansteigt (die Kompensation wird aufgehoben) und die Bandverbiegung zwischen dem Heteroübergang und dem pn-Übergang wird steiler. Dadurch verkürzt sich die Inversionszone im CdTe. Der Beladungszustand der Störstelle wird zwar durch Beleuchtung wiederum geändert, bleibt aber qualitativ erhalten. Dies führt im Modell zu der experimentell beobachteten Spektrenform der EQE.

Die Erklärung des Bereichs A in der PPQ bei 0,75 V verläuft analog der Beschreibung des erweiterten Eisgruber-Modells für die CIGS-Solarzelle (Kap. 8.2). Es gibt allerdings zwei wesentliche Unterschiede. Zum einen ist die Barrierenhöhe ϕ_{CdS} in der CdTe-Solarzelle deutlich geringer. Dies äußert sich auch in der Tatsache, daß keine sförmigen I/U-Kennlinie unter Rot-Beleuchtung bei CdTe-Solarzellen beobachtet wird. Zum anderen hat die CdTe-Solarzelle eine zusätzliche Barriere ϕ_{RK} am Rückkontakt, die in dem Modell berücksichtigt werden muß, vgl. Abb. 18 (A). Diese Barriere ϕ_{RK} behindert den Stromfluß ebenso wie ϕ_{CdS} den Stromfluß im CdS. Die Rückkontaktbarriere ϕ_{RK} blockiert den Strom allerdings erst bei relativ hohen Spannungen, weil sie in Gegenrichtung zum pn-Übergang geschaltet ist.

Dies hat folgende Konsequenz für die Spannungsabhängigkeit der Photoleitung im CdS. Für niedrige bis mittlere Spannungen (bis ca. 0,6 V) gilt die Argumentationskette der Spannungsabhängigkeit aus Kap. 8.2 auch für die CdTe-Solarzelle. Das heißt, die Photoleitfähigkeit ist für niedrige Spannungen nicht vorhanden und nimmt, ab ca. 0,4 V, mit zunehmender Spannung langsam zu. Blockiert jedoch bei höheren Spannungen die Schottkybarriere am Rückkontakt den Strom, so nimmt wiederum der Einfluß der CdS-Barriere ϕ_{CdS} ab, weil die Barriere am Rückkontakt den Stromfluß mit zunehmender



Abbildung 18: Dieses Banddiagramm wurde anhand der Modellparameter der Probe ACdTe244D für einen Spannungsbias von 0,8 V berechnet. Ein Teil der Spannung fällt über der Schottky-Barriere (Barrierenhöhe ϕ_{RK} und der Raumladungszonenweite w_{RK}) am Rückkontakt ab (U_{RK}) . Die effektive p-Dotierungskonzentration im CdTe wurde für die Darstellung etwas erniedrigt. Teilbereich (A) zeigt die Schottkybarriere für eine unbeleuchtete Solarzelle. Teilbereich (B) zeigt den selben Bereich für eine mit 820 nm Strahlung beleuchtete Solarzelle. Die Beleuchtung hebt das n-Ferminiveau über den Bandmittigen Donator. Da der Einfangquerschnitt der Bandmittigenstörstelle für Elektronen viel größer ist als für Löcher, richtet sich die Besetzung der Störstelle im wesentlichen nach dem n-Ferminiveau. Die Störstelle in der Bandmitte wir deshalb durch Beleuchtung umgeladen. Die effektive p-Dotierungskonzentration am Rückkontakt erhöht sich dadurch, weil die Kompensation der flachen p-Dotierung durch den bandmittigen Donator aufgehoben wird. Der Stromtransport über die Rückkontaktbarriere wird durch die Theorie der Diffusion und Drift beschrieben. Eine Erhöhung der effektiven Dotierungskonzentration am Rückkontakt durch Beleuchtung führt deshalb nach Gleichung (3) zu einem erhöhten Ladungstransport über die Schottky-Rückkontaktbarriere.

Spannung effektiver blockiert als die kleine Barriere ϕ_{CdS} . Dies hat zur Folge, daß eine Änderung der Barrierenhöhe ϕ_{CdS} einen immer geringeren Einfluß auf den Stromfluß durch die Solarzelle hat. Die Photoleitung durch Beleuchtung des CdS nimmt also wieder ab. Dieses Phänomen wird sowohl in der Spannungsabhängigkeit des gemessenen PPQ beobachtet, als auch durch die Simulation mit SCAPS beschrieben, vgl. Abb. 19 (A) und (B), Kurve I. In dieser Abbildung ist zu beachten, daß die Simulation, wie schon beschrieben, wesentlich größere Werte für den PPQ liefert als die Messung. Dies hat zur Folge, daß die Ströme bei niedrigen Spannungen, die allein durch Trennung von Elektronen und Löchern (QE bzw. PPQ<100%) entstehen, in der Darstellung der Simulationswerte untergehen. Dennoch wird das Spannungsintervall, in dem die Photoleitung dominiert, sehr gut wiedergegeben.



Abbildung 19: Darstellung (A) zeigt die gemessene und (B) die simulierte Spannungsabhängigkeit des PPQ in den Bereichen A und C des PPQ-Spektrums für die Probe ACdTe244D.

Die Lage des Maximums in der Spannungsabhängigkeit (Abb. 19 (A) und (B), Kurve I) hängt wesentlich von dem Verhältnis der Barrierenhöhen ϕ_{CdS}/ϕ_{RK} ab. Je höher die Barriere ϕ_{RK} am Rückkontakt ist, desto eher vermindert sie den Einfluß von ϕ_{CdS} auf den Stromfluß. Dies schiebt das Maximum zu geringerer Spannung. Für eine geringe Barrierenhöhe ϕ_{RK} schiebt das Maximum zu hohen Spannungen bzw. verschwindet ganz, wenn ϕ_{RK} viel kleiner wird als ϕ_{CdS} . Im letzteren Fall steigt der PPQ für zunehmende Spannung exponentiell, ohne wieder abzufallen.

An dieser Stelle möchte ich noch anmerken, daß das gemessene PPQ-Spektrum in Abb. 16 (A) II im Bereich A einen Ausläufer jenseits der CdS-Bandkannte bis in Bereich B aufweist. Dieser Ausläufer ist bei einigen wenigen der päparierten CdTe-Solarzellen zu erkennen. Dies kann durch Photosensibilisierung des CdS mittels Fremdatomen erklärt werden. Sie können die Photoaktivität eines Materials bis weit unterhalb der Bandkannte erzeugen. In [Bube, 60] wird dieses Phänomen ausführlich anhand einer Kupferdotierung des CdS behandelt. Wie schon in Kap. 3.2 gezeigt, ist eine Kupferanreicherung im CdS tatsächlich als Ursache möglich.

8.7 CdS-Photoleitung und Grenzflächenrekombination

Die lichtempfindliche Barriere ϕ_{CdS} in der CdTe-Solarzelle kann noch wesentlich subtilere Effekte hervorbringen, wenn der Strom durch die Solarzelle zu einem relevanten Anteil über Rekombination an der Grenzfläche des Heteroübergangs CdS/CdTe fließt. Den Einfluß dieser Grenzflächenrekombination auf die Photoleitfähigkeit zeige ich in diesem Kapitel auf.

An einigen PPQ-Spektren CdS-sensitiver CdTe-Solarzellen ist zu erkennen, daß durch Beleuchtung des CdS im Bereich A nicht nur eine Stromänderung in positive Richtung hervorgerufen wird, sondern bei kleinen Biasspannungen auch in negative Stromrichtung. Exemplarisch möchte ich diesen Effekt an Probe ACdTe137-11 untersuchen. Diese Probe hat die Besonderheit, daß die Photoaktivität in den Bereichen B und C ausgesprochen schwach ist. Wechselwirkungen der Photoaktivität aus dem Bereich A mit denjenigen in den Bereichen B und C sind somit auszuschließen.

Abb. 20 (A) zeigt das PPQ-Spektrum dieser Probe. Sie zeigt im Bereich A des PPQ-Spektrums bei 0,9 V eine Phase von 99°. Dies entspricht einer positiven Stromänderung durch Beleuchtung. Dagegen zeigt sie für eine Biasspannung von 0,7 V eine Phase von -65° im Bereich A. Das entspricht einer negativen Stromänderung. Um diesen Effekt zu modellieren, ergänze ich das bisher vorgestellte Modell der CdTe-Solarzelle um Störstellen an der Grenzfläche CdS/CdTe. Tab. 9 zeigt die neuen Störstellenparameter, die für die Simulation von Probe ACdTe137-11 verwendet werden. Für die Modellierung der Probe ACdTe137-11 werden die entsprechenden Schichtdicken aus Tab. 5 für die Einzelschichten entnommen. Alle anderen Modellparameter werden, wie in Kap. 8.6 vorgestellt, belassen.

Ich möchte zunächst das Funktionsprinzip des Modells der Grenzflächenrekombination erklären und anschließend auf den Vergleich von Messung und Simulation eingehen. Abb. 21 zeigt das Banddiagramm der CdTe-Solarzelle bei 0,7 V. Für diese Spannung ist die Barriere ϕ_{CdS} und die Barriere durch die Bandverbiegung im CdTe ϕ_{CdTe} , siehe Abb. 21 (A), etwa gleich groß. Die Barriere ϕ_{CdTe} sei hier definiert durch den Abstand des Löcherferminiveaus an der CdS/CdTe-Grenzfläche zum Valenzband des CdTe. Wird das CdS beleuchtet, in Abb. 21 (B) durch Licht mit 500 nm Wellenlänge dargestellt, so wird, wie bisher die Barriere ϕ_{CdS} durch Umbeladen der donatorartigen Störstellen im CdS



Abbildung 20: Messung bei 15 Hz Chopperfrequenz (A) und Simulation (B) des PPQ-Spektrums der Probe ACdTe137-11. Die Messung wurde mir von Peter Nollet freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Im Bereich A des Spektrums kann man anhand der Phase erkennen, das der photonenangeregte Stromfluß bei 0,7 V negativ und bei 0,9 V positiv ist. Die Simulation bildet dieses Umklappen des Stromes in Bereich A nach. Zur Orientierung sind das gemessene EQE und simulierte IQE Spektrum der Standartquantenausbeute ebenfalls dargestellt.

Schicht	CdTe	Grenzfläche	CdS
flache Dotierung $[cm^{-3}]$	$p 5.10^{15}$	-	n 1.10^{17}
Störstellenniveau [eV]	0,7 neutral	gleichmäßig neutral	
Störstellendichte $[cm^{-3}]$	$5 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	
$n-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$	
$p-EQS [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$	
Störstellenniveau [eV]	0,7 Donator		0,9 Akzeptor
Störstellendichte $[cm^{-3}]$	$4,90 \cdot 10^{15}$		$9,9.10^{16}$
$n-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-14}$		$1 \cdot 10^{-20}$
$p-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-20}$		$1 \cdot 10^{-11}$
Bemerkung	eff. p-Dotierung	Rekombinatinsgeschw.	eff. n-Dotierung
	$1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$1 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$	$1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Tabelle 9: Störstellenparameter für die Simulation von Probe ACdTe137-11 in Abb. 20 (B), 21 und 22. Die Rückkontaktbarriere beträgt 0,45 eV.

verringert. Da die beiden Barrieren ϕ_{CdS} und ϕ_{CdTe} über den Abstand der Bandlücke fest verbunden sind, hat eine Verringerung der Barriere ϕ_{CdS} immer eine Vergrößerung der Barriere ϕ_{CdTe} zur Folge. In diesem Modell fließt aufgrund der hohen Störstellenzustandsdichte an der Grenzfläche ein Großteil des Rekombinationsstromes über die Grenzfläche des Heteroübergangs CdS/CdTe. Dieser Rekombinationsstrom muß als Elektronenstrom die Barriere ϕ_{CdS} und als Löcherstrom die Barriere ϕ_{CdTe} überwinden. Die höhere der beiden Barriere bestimmt deshalb die Größe des Rekombinationsstromes. Wird nun die Barriere ϕ_{CdS} verkleinert, so wird ϕ_{CdTe} unweigerlich größer und der Rekombinationsstrom über die Grenzfläche wird kleiner. Dies hat unter Beleuchtung des CdS eine Verringerung des Gesamtstromes zur Folge. In der PPQ-Messung und Simulation ist dies äquivalent zu einer Änderung des Stromes in negative Richtung.

Für hohe äußere Spannungen wird $\phi_{CdS} > \phi_{CdTe}$, weil aufgrund des Leitungsbandversatzes am Übergang ITO/CdS die Barriere ϕ_{CdS} eine größere Mindesthöhe behält. Für eine hohe äußere Spannung geht die Photoleitung in Bereich A deshalb wieder in den schon beschriebenen Fall über. Eine Verminderung der Barriere ϕ_{CdS} läßt bei hoher äußerer Spannung mehr Strom fließen als im unbeleuchteten Fall. In der PPQ-Messung und Simulation ist dies äquivalent zu einer Änderung des Stromes in positive Richtung.

Für noch höhere Spannungen wird die Photoleitfähigkeit im CdS wieder durch die Barriere am Rückkontakt, wie im letzten Kapitel beschrieben, verringert. Dieses Modell wende ich für die Simulation des PPQ in Abb. 20 an. Die Simulation und die Messung des PPQ stimmen spektral ungefähr überein. Die Größenverhältnisse zwischen hoher (0,8 bzw. 0,9 V) und mittlerer (0,7 V) Spannung des PPQ im Bereich A stimmen zwischen Simulation und Messung nicht überein. Dies liegt darin begründet, daß es mit SCAPS nicht möglich ist, Simulationen bis 0,9 V für das verwendete Modell der Grenzflächenrekombination durchzuführen. Dadurch konnte keine optimale Anpassung der Simulation an die Messung durchgeführt werden.

Eine genauere Überprüfung des Modells der Grenzflächenrekombination nehme ich



Abbildung 21: Es werden die Banddiagramme einer CdTe-Solarzelle unter 0,7 V Biasspannung gezeigt. Durch die Pfeile ist der Grenzflächenrekombinationsstrom angedeutet. Im unbeleuchteten Fall (A) behindert die Barriere ϕ_{CdS} im CdS den Grenzflächenrekombinationsstrom. Unter Beleuchtung (B) mit monochromatischem Licht (500 nm) werden die Störstellen in der Mitte der CdS-Bandlücke entleert und biegen durch ihre fixierte Ladung das Leitungsband herunter. Der Grenzflächenrekombinationsstrom wird nun wesentlich mehr durch die Barriere ϕ_{CdTe} behindert als die Barriere ϕ_{CdS} den Grenzflächenrekombinationsstrom im Dunkelfall (A) behindert. Durch Beleuchtung fließt demnach weniger Strom über die Grenzflächenstörstellen als im Dunkeln. Der Grenzflächenrekombinationsstrom nimmt deshalb durch Beleuchtung ab.

anhand von I/U-Kennlinien unter Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge 500 nm (Interferenzfilter) an Probe ACdTe137-11 vor. Um möglichst gut die Veränderung des Ladungstransportes der Solarzelle durch die Beleuchtung zu erkennen, trage ich die I/U-Kennlinien als Differenz von Hellstromdichte minus Dunkelstromdichte auf. Diese Differenz entspricht für eine feste Spannung quasi der PPQ-Definition, abgesehen davon, daß die Stromdichtedifferenz nicht auf den einfallenden Photonenfluß normiert wird. Um die Stromdichteänderung besser erkennen zu können, trage ich die erhaltene Differenz logarithmisch auf. Das dadurch vernichtete Vorzeichen der Differenz wird in der Darstellung durch die Markierung negativ und positiv ersetzt. Abb. 22 (A) zeigt diese Kennliniendifferenzen für blaues Licht unterschiedlicher Beleuchtungsstärke. Abb. 22 (B) zeigt die entsprechende Simulation mit dem Modell der Grenzflächenrekombination. Messung und Simulation stimmen qualitativ gut überein.

Die Kennliniendifferenzen möchte ich anhand des Modells der Grenzflächenrekombination im folgenden erläutern. In Abb. 22 (A) und (B) kann man bei 0 V die (negative) Kurzschlußstromdichte J_{sc} ablesen. Für niedrige Spannung bleibt die Differenz der Hellund Dunkelkennlinie unverändert im Vergleich zu 0 V. Der Photostrom ist für niedrige Spannung größer als der Rekombinationsstrom über die Grenzfläche, weil ϕ_{CdTe} sehr groß ist. Aus diesem Grund kann eine Änderung der Barrierenhöhe ϕ_{CdTe} keine wesentliche Stromänderung bewirken. Ab etwa 0,3 V wird im Modell für die niedrigste Beleuchtungsstärke der Rekombinationsstrom über die Grenzfläche größer als der Photostrom. Die Verminderung der Barriere ϕ_{CdS} durch Blau-Beleuchtung und die damit verbundene Erhöhung von ϕ_{CdTe} kann den Gesamtstrom durch die Änderung des Grenzflächenrekombinationsstroms nun merklich verringern. Im beleuchteten Fall fließt jetzt ein geringerer Grenzflächenrekombinationsstrom als im dunklen Fall. Dies äußert sich in einer zunehmenden negativen Differenz zwischen Hell- und Dunkelkennlinie. Die Differenz zwischen Hell- und Dunkelkennlinie ist jetzt größer als bei 0 V (Kurzschlußstromdichte J_{sc}).

Die weitere Zunahme der Kennliniendifferenz ist in der logarithmischen Darstellung etwa linear mit der Spannung. Für etwa 0,7 V ist im Modell für die niedrigste Beleuchtungsstärke der Punkt erreicht, ab dem $\phi_{CdS} > \phi_{CdTe}$ gilt. Der Rekombinationsstrom wird jetzt nur noch durch die Barriere ϕ_{CdS} behindert, so daß eine Verringerung von ϕ_{CdS} durch Blau-Beleuchtung eine Erhöhung des Rekombinationsstroms zur Folge hat. In der Kennliniendifferenz macht sich dies durch ein Umklappen des Vorzeichens bemerkbar.

Die Kennliniendifferenzen für die verschiedenen Beleuchtungsstärken unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Größe des Photostroms. Die maximale Änderung des Rekombinationsstromes wird quasi schon mit der niedrigsten Beleuchtungsstärke erreicht. Für größer werdende Beleuchtungsstärken übertrifft der Photostrom die Veränderung des Rekombinationsstroms durch die Blau-Beleuchtung immer mehr. Die Änderung des Rekombinationsstroms geht deshalb zunehmend im Photostrom unter. Der "Buckel" in der Kennliniendifferenz verschwindet deshalb mit zunehmendem Photostrom. Die gemessenen und simulierten Kennlinien unterscheiden sich im wesentlichen in der Beleuchtungsabhängigkeit der Spannung, für die die Stromdichtedifferenz ihr Vorzeichen wechselt. Dieses Verhalten wird dadurch verursacht, daß in der Messung die maximale Stromänderung nahezu bei der niedrigsten Beleuchtungsstärke erreicht wird. Für die Simulation bedeutet diese Tatsache, daß die Lichtempfindlichkeit im CdS noch zu gering gewählt wurde. Mit anderen Worten: Der Löchereinfangquerschnitt der Störstelle im CdS muß noch weiter vergrößert werden.

Die Anderung des Rekombinationsstroms über die Grenzfläche des Heteroübergangs ist außerdem noch sehr empfindlich abhängig von allen Ladung tragenden Störstellen in der Nähe der Grenzfläche, der Dotierung im CdS und CdTe, dem Verhältnis zwischen dem Grenzflächenrekombinationsstrom und der Rekombination in der RLZ, dem Bandversatz am Übergang ITO/CdS und einer evtl. vorhandenen Grenzflächenladung. Es macht also keinen Sinn, das Modell bei so vielen unbekannten Parametern zu optimieren. Dennoch bleibt das Prinzip erhalten.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß durch die Beleuchtung des CdS der Grenzflächenrekombinationsstrom unter Vorwärtsspannung vermindert wird. Dieses Modell kann die Beobachtung, daß die Hell-I/U-Kennlinie weiter unterhalb der Dunkel-I/U-Kennlinie liegt, als durch den Photostrom erklärbar ist, relativ gut beschreiben.



Abbildung 22: Messung (A) an Probe ACdTe137-11 und Simulation (B) der I/U-Kennliniendifferenz zwischen Hell- und Dunkelstromdichte für unterschiedliche Beleuchtungsstärken bei monochromatischem Licht mit 500 nm Wellenlänge. Die Messung wurde mir von Peter Nollet freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Die Kennliniendifferenz kann unter Vorwärtsspannungsbias (ca. 0,65 V) wesentlich negativer werden als der Photostrom (J_{sc}) bei 0 V. Zwischen 0,7 V und 0,8 V schneiden sich die Hell- und Dunkelkennlinie. Oberhalb von 0,8 V führt die Beleuchtung zu einem erhöhten Stromfluß gegenüber dem unbeleuchteten Fall. Die Kennliniendifferenz wird dadurch positiv. Die Simulation wurde mit dem erweiterten Eisgruber-Modell unter Berücksichtigung eines großen Grenzflächestromes durchgeführt.

8.8 Photoaktivität im CdTe: Minoritäten- oder Photostrom?

Bisher wurde ausschließlich die Photoaktivität in Bereich A des PPQ-Spektrums behandelt. In diesem Kapitel möchte ich Modelle aus der Literatur vorstellen, die die Photoaktivität in Bereich B bzw. C zu erklären versuchen.

Das bisher am weitesten entwickelte Modell von Burgelman, Nollet und Beier beschreibt die Photoaktivität der Bereiche B und C durch einen zusätzlichen Rekombinationsstrom am Rückkontakt unter Beleuchtung des CdTe [Burgelman, 00b] und [Beier, 01]. Die wesentliche Voraussetzung für dieses Modell ist eine Elektronendiffusionslänge, die sich in der gleichen Größenordnung wie die CdTe-Schichtdicke befindet (ca. 3μ m für 10μ m dicke CdTe-Solarzellen). In der Literatur kommen viele Autoren zu sehr unterschiedlichen Elektronendiffusionslängen in polykristallinem CdTe. Die Angaben reichen von 0,3 bis 5 μ m [Beier, 01].

Das Grundprinzip des Modells von Burgelman et al. läßt sich wie folgt beschreiben. In der unbeleuchteten CdTe-Solarzelle fließt unter Vorwärtsspannung ein Rekombinationsstrom ausschließlich über die RLZ. Unter Rot-Beleuchtung werden in der CdTe-Schicht Elektron-Loch-Paare gebildet. Die zusätzlich generierten Elektronen können jetzt aufgrund ihrer großen Diffusionslänge eine weite Strecke zurücklegen. Eine hinreichend große äußere Spannung kann über diese zusätzlich generierten Minoritäten einen Rekombinationsstrom in den Rückkontakt treiben. Dieser zur RLZ-Rekombination zusätzliche Rekombinationsstrom in den Rückkontakt erhöht den Gesamtstrom durch die Solarzelle. Dies äußert sich im cross over der Hell- und Dunkelkennlinien und in einem positiven Photostrom in dem Spektrum des PPQ in den Bereichen B und C unter hoher Biasspannung, wie es auch experimentell beobachtet wird. Ein charakteristisches Merkmal dieses Modells ist, daß sich eine unter verschiedenen Beleuchtungsstärken aufgenommene Kennlinienschar in einem Punkt schneidet. Es konnte gezeigt werden, daß dieses Phänomen auch beobachtet werden kann.

Eine zweite Modellskizze wird von Bätzner [Bätzner, 01] vorgeschlagen. Bätzner geht davon aus, daß Elektron-Loch-Paare sowohl durch den np-Ubergang von CdS/CdTe als auch durch die entgegengesetzt geschaltete Schottkybarriere am Rückkontakt getrennt werden. Die Richtungen der beiden resultierenden Photoströme unterscheiden sich deshalb im Vorzeichen. Dieses Modell kann unter günstigsten Bedingungen nur ein PPQ-Spektrum erzeugen mit Werten bis zu 100%, weil nicht mehr als hundert Prozent der Photonen einen Photostrom generieren können. Dieses Modell stimmt deshalb nicht mit den Meßdaten überein. Zum einen kann das PPQ-Spektrum im Bereich C wesentlich größer als 100% werden, siehe Abb. 16 (A) und 17 (A). Zum anderen kann die starke Abweichung der Phase in Bereich C des PPQ-Spektrums von 180° damit nicht erklärt werden. Ein Photostrom im CdTe kann, wie schon in Kap. 7.2 gezeigt, maximal eine Halbwertszeit von 15 ns haben. Für die verwendete Chopperfrequenz des Testlichtes von 270 Hz wäre die Phase des PPQ in Bereich C für dieses Modell deshalb exakt bei 180°. Der letzte Kritikpunkt gilt auch für das Modell von Burgelman, Nollet und Beier. Auch in diesem Modell kann der zusätzliche Rekombinationsstrom eine Halbwertszeit von 15 ns nicht überschreiten. Aus diesem Grund möchte ich ein neues Modell für das PPQ-Spektrum in den Bereichen B und C vorstellen, welches prinzipiell in der Lage ist, auch die lang anhaltende Photoleitung zu erklären.

8.9 Photoleitung im CdTe: Kompensation

In Kap. 3.4 hatte ich bereits motiviert, daß die effektive Dotierungskonzentration im p-CdTe sich aus einer flachen p-Dotierung $(5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3})$ und einem kompensierenden Donator $(4,99 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3})$ in der Bandmitte zusammensetzt. Dieser Befund ist schon bei der Einführung der beiden vorangegangenen CdTe-Modelle berücksichtigt worden. Hier möchte ich jetzt noch darauf hinweisen, daß es aufgrund der Donatoreigenschaft der bandmittigen Störstelle und ihrer Ladungseigenschaften gerechtfertigt ist anzunehmen, daß sie einen größeren EQS für Elektronen als für Löcher besitzt (vgl. Kap. 6.4). Auch diese Eigenschaft wurde schon bei den vorangegangenen Modellen stillschweigend berücksichtigt. Die donatorartige Störstelle ist in der Lage, die effektive p-Dotierung des CdTe unter Beleuchtung deutlich zu erhöhen.

Die Erklärung der Beleuchtungsabhängigkeit der effektiven p-Dotierung des CdTe verläuft analog zum erweiterten Eisgruber-Modell. Die Änderung der effektiven p-Dotierung unter Beleuchtung allein ist allerdings noch nicht in der Lage, die Photoleitung im CdTe unter positivem Spannungsbias zu erklären. Unter hohem positiven Spannungsbias ist der Ladungstransport allein durch die Barriere am Rückkontakt ϕ_{CdTe} bestimmt. Die Barrierenhöhe läßt sich aber nicht durch eine Änderung der effektiven Dotierungskonzentration beeinflussen. In Kap. 6.3 konnte ich aber schon zeigen, daß der Strom über eine Schottkybarriere auf CdTe über Diffusion und Drift in der RLZ bestimmt wird. Das hat zur Folge, daß der Ladungstransport von der effektiven Dotierungskonzentration (fixierte Ladungsmenge) in der RLZ abhängt. Eine Erhöhung der effektiven p-Dotierungskonzentration in der RLZ am Rückkontakt durch Strahlung kann deshalb den Ladungstransport gemäß Gleichung (3) erhöhen.

Abb. 18 (A) und (B) illustrieren diese Situation anhand des Banddiagramms für eine Biasspannung von 0,8 V für die unbeleuchtete und mit 820 nm bestrahlte Solarzelle. Dieses Modell erklärt das Verhalten in Bereich C von Abb. 16 (A). Die entsprechende Simulation in Abb. 16 (B) wird mit den schon in Kap. 8.6 vorgestellten Modellparametern durchgeführt. Dieses Modell erklärt ebenfalls die Spannungsabhängigkeit des PPQ in Bereich C, vgl. Abb. 19 (A) und (B) Kurve (II). Für niedrige Vorwärtsspannung fällt keine Spannung über dem Rückkontakt ab, deshalb kann eine Erhöhung der effektiven Dotierungskonzentration durch Beleuchtung den Stromfluß nicht ändern. Erst ab ca. 0,7 V fällt auch ein Teil der äußeren Spannung über dem Rückkontakt ab. Er sperrt den Vorwärtsstrom mit zunehmender Spannung. Eine Erhöhung der effektiven Dotierungskonzentration am Rückkontakt bei hohen Vorwärtsspannungen verursacht damit auch eine Stromänderung. Nimmt die Vorwärtsspannung weiter zu, so wird aufgrund der wurzelförmigen Spannungsabhängigkeit des Exponentialvorfaktors in Gleichung (3) der Anstieg des PPQ zunehmend geringer. Diese Situation kann mit SCAPS leider nicht mehr simuliert werden, da SCAPS nicht in der Lage ist, das vorgestellte Modell bis zu ausreichend hoher Vorwärtsspannung zu berechnen. In der Messung in Abb. 19 (A) Kurve (II) ist die abnehmende Steigung des PPQ von Bereich C aber deutlich zu erkennen. Beim Vergleich der Messung und Simulation des PPQ sind wieder die in Kap. 8.6

genannten Einschränkungen zu berücksichtigen.

In Kap. 8.5 hatte ich bereits gezeigt, daß die Photoaktivität in Bereich B von der Aktivierung der Solarzelle mit CdCl₂ abhängt. Wie schon diskutiert, hängt auch die effektive Dotierungskonzentration in der CdTe-Solarzelle von dem Aktivierungsschritt mit CdCl₂ ab. Eine unaktivierte bzw. aktivierte Solarzelle hat eine effektive Dotierungskonzentration von ca. 10^{13} cm⁻³ bzw. ca. 10^{14} cm⁻³. Berücksichtigt man diese Tatsache in dem bereits vorgestellten Modell, so ist auch Bereich B des PPQ-Spektrums für unaktivierte Solarzellen zu erklären.

Durch die niedrigere Dotierungskonzentration im CdTe bei unaktivierten Proben reicht die RLZ vom Rückkontakt tiefer in das Volumen (10^{13} cm⁻³ entspricht ca. 5 μ m) als für aktivierte Proben (10^{14} cm⁻³ entspricht ca. 2 μ m). In unaktivierten Proben können nun auch Photonen, die im mittleren Bereich der CdTe-Schicht Elektron-Loch-Paare erzeugen, die Raumladungszonenweite des Rückkontaktes durch Umladen der donatorartigen Störstelle verringern. Dadurch sind auch kurzwellige Photonen in der Lage, den Stromfluß über den Rückkontakt zu beeinflussen. Dies äußert sich in einem Ausläufer im PPQ-Spektrum im Bereich B. Abb. 17 (A) bzw. (B) zeigt das PPQ-Spektrum der unaktivierten Probe ACdTe244H bzw. die entsprechende Simulation für unterschiedlichen Spannungsbias. Die Spektren stimmen gut überein. Wie bisher wurde auch diese Simulation mit dem Grundparametersatz aus Tab. 13 und 14 im Anhang, den entsprechenden Schichtdicken der Solarzelle ACdTe244H aus Tab. 5 und den für eine unaktivierte Solarzelle angepaßten Störstellenparametern aus Tab. 10 erstellt. Weil diese Solarzelle keine Photoaktivität im CdS zeigt, wurde die kompensierende Störstelle im CdS ausgespart.

Schicht	CdTe	CdS
flache Dotierung $[cm^{-3}]$	p $5 \cdot 10^{15}$	n 1.10^{16}
Störstellenniveau [eV]	0,7 neutral	
Störstellendichte $[cm^{-3}]$	$5 \cdot 10^{17}$	
$n-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-13}$	
$p-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-13}$	
Störstellenniveau [eV]	0,7 Donator	-
Störstellendichte $[cm^{-3}]$	$4,99{\cdot}10^{15}$	
$n-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-14}$	
$p-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-20}$	
Bemerkung	eff. p Dotierung	
	$1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	

Tabelle 10: Störstellenparameter für die Simulation von Probe ACdTe244H in Abb. 17 (B) und 23 (B). Die Rückkontaktbarriere beträgt 0,47 eV.

Eine weitere Überprüfung des Modells möchte ich anhand der Abhängigkeit der I/U-Kennlinien von der Beleuchtungsintensität (AM1,5-Spektrum) durchführen. Das Modell von Burgelman et al. (Kap. 8.8) sagt für die durch Variation der Beleuchtungsstärke erhaltene Kennlinienschar voraus, daß sie sich in einem Punkt schneidet. Für dieses Experiment muß eine Solarzelle sorgfältig ausgesucht werden, um den Einfluß von Photoleitung im CdS auf die Kennlinien auszuschließen. Am PPQ-Spektrum der Solarzelle ACdTe244H in Abb. 17 (A) ist zu erkennen, daß sie keine Photoaktivität im CdS zeigt. Die in Abb. 23 (A) dargestellte Kennlinienschar ist deshalb an dieser Probe gemessen worden. Sie zeigt, daß der Schnittpunkt zwischen Hell- und Dunkelkennlinie mit zunehmender Beleuchtungsintensität zu höherer Spannung wandert. Diese Messung widerspricht deshalb dem Modell von Burgelman. Mit den bereits für Probe ACdTe244H vorgestellten Modellparametern wurde die Beleuchtungsabhängigkeit der Kennlinien in Abb. 23 (B) simuliert.

Die Simulation kann das beleuchtungsabhängige Verhalten der Kennlinien sehr gut wiedergeben. Der in Tab. 9 aufgeführte n-EQS der donatorartigen Störstelle muß für diese Simulation von $1 \cdot 10^{-14}$ cm² auf $1 \cdot 10^{-17}$ cm² angepaßt werden. In der bisherigen Darstellung des PPQ wird die Signalgröße nicht ausgewertet. Deshalb habe ich die EQS so gewählt, daß in der Simulation ein ausreichend großes PPQ-Signal entsteht. Für zu kleine PPQ-Signale ist die numerische Genauigkeit des Algorithmus von SCAPS nicht ausreichend. Außerdem sind weitere Parameter, die die Intensitätsabhängigkiet des PPQ beeinflussen, wie z.B. der Absorptionkoeffizient des CdTe und die genaue Lage der Störstelle (oder vielleicht die Störstellenverteilung), nicht bekannt.

Dennoch bleibt an dieser Stelle zu vermerken, daß die notwendige Anpassung des n-EQS auch auf eine nichtlineare Abhängigkeit der Photoleitung von dem Photonenfluß zurückgeführt werden kann, wenn der Photonenfluß über sehr viele Größenordnungen variiert. Darauf möchte ich später in der Diskussion (Kap. 9.1) zurückkommen. Deshalb soll die Simulation hier nur das Prinzip verdeutlichen und zeigen, daß der cross over durch donatorartige Störstellen in der Bandmitte erklärt werden kann. Eine Erklärung für den beleuchtungsabhängigen roll over der Kennlinien liefert der Exponentialvorfaktor aus Gleichung (3). Der Sperrstrom über die Rückkontaktbarriere ist proportional zu $\sqrt{N_d}$. Nimmt die effektive p-Dotierungskonzentration durch Beleuchtung zu, so steigt auch der Sperrstrom des Rückkontaktes. Das ist wiederum die Ursache für den cross over.

8.10 Photoleitung im CdTe: Rückkontaktbarriere

Um zu überprüfen, ob tatsächlich die Rückkontaktbarriere für das PPQ-Signal aus den Bereichen B und C verantwortlich ist, bestrahle ich eine Solarzelle durch den Rückkontakt. Da aber die Metallschicht des Rückkontaktes mindestens 300 nm dick ist, habe ich die Probe ACdTE116-08 mit einer feinkörnigen (1 μ m Korndurchmesser) Al₂O₃-Paste zum Teil abpolieren lassen. Die Solarzelle ist nach der Behandlung noch vollständig intakt. Der Füllfaktor der I/U-Kennlinie ist etwas geschrumpft, weil der Strom über die nun sehr dünne Kontaktschicht nicht mehr so effektiv eingesammelt wird. Quantenausbeutemessungen vor und nach dem Polieren zeigen keine wesentliche Veränderung. Abb. 24 (A) zeigt die PPQ-Messung der durch den Rückkontakt (III) und zum Vergleich durch den Frontkontakt (II) bestrahlten Probe ACdTE116-08.

Zunächst möchte ich auf die Messung in Abb. 24 (A) genauer eingehen. Die Probe zeigt für 0,75 V Biasspannung und Beleuchtung von vorne (II) noch einen nennenswerten Photostrom in Bereich B (Phase 0°). In Bereich A ist unter diesen Bedingungen ein kleiner Photostrom anhand der negativen Phase zu erkennen. Dieser Effekt wurde



Abbildung 23: (A) Es sind I/U-Kennlinien für unterschiedlicher Belechtungsstärke von der Probe ACdTe244H dargestellt. Das Licht einer AM1,5-Lichtquelle wurde mit Graufiltern mit unterschiedlicher optischer Dichte (OD1, OD0.3) gefiltert. Die I/U-Kennlinen kreuzen sich nicht in einem Punkt, so wie es das Modell von Burgelman voraussagt. Die Simulation des Kompensationsmodells (B) bildet das gemessene Kreuzungsverhalten qualitativ nach. Die Simulation geht von einer starken Kompensation der p-Dotierung im CdTe aus, die durch Beleuchtung aufgehoben wird. Die Aufhebung der Kompensation vergrößert den Stromfluß über die Rückkontaktbarriere unter Beleuchtung. Dies ist die Ursache für den cross over der Hell- und Dunkel-I/U-Kennlinen.
schon in Kap. 8.7 beschrieben und wird deshalb hier nicht mehr berücksichtigt. Bereich C zeigt die schon in Kap. 8.9 diskutierte Photoaktivität. Das PPQ-Spektrum unter Beleuchtung durch den Rückkontakt (III) ist durch eine abfallende Kurve von hohen zu niedrigen Wellenlängen gekennzeichnet. Die Phase der PPQ weist im gesamten Spektralbereich wie bisher auf eine zeitlich stark verzögerte positive Stromantwort hin. Die durch den Rückkontakt und durch den Frontkontakt erhaltene PPQ-Signale liegen in der gleichen Größenordnung. Leider kann nicht ermittelt werden, wie dick die verbleibende Metallschicht auf der Solarzelle ist. Es ist zu berücksichtigen, daß unter der Rückkontaktmetallisierung (Nickel) noch eine Sb-Te-Schicht liegt und das CdTe durch den NP-Ätzschritt an der Oberfläche tellurreich geätzt wurde. Alle diese Schichten haben einen metallischen Charakter. Ich nehme an, daß die verbleibende metallische Schicht eine geringe, aber in etwa konstante Transmission über den verwendeten Wellenlängenbereich besitzt. Die Form des PPQ-Spektrums (III) wird demnach hauptsächlich durch die Wellenlängenabhängigkeit der Photoaktivität verursacht und nicht durch selektive Filterung der Photonen durch den Rückkontakt.

Die Simulation in Abb. 24 (B) wurde mit fast den gleichen Parametern durchgeführt wie für Probe ACdTe244D, weil beide Proben mit CdCl₂ aktiviert wurden. Lediglich die Photoaktivität des CdS ist unterbunden, weil die Probe nicht an Luft getempert worden ist und deshalb eine vernachlässigbare Photoaktivität des CdS aufweist. Tab. 11 zeigt die zur Probe ACdTE116-08 gehörenden Störstellenparameter. Die entsprechenden Schichtdicken von Probe ACdTE116-08 werden aus Tab. 5 verwendet. Die Transmissivität des Metallrückkontaktes wird in SCAPS durch eine Transmission von 1% über den gesamten Spektralbereich modelliert. Die Simulation kann die Form der Spektren gut nachbilden.

Wird die Beleuchtung der Probe durch den Rückkontakt vorgenommen, so sind auch kurzwellige Photonen, die nahe am Rückkontakt absorbiert werden in der Lage, die Ladung der RLZ am Rückkontakt zu erhöhen. Sie erhöhen damit auch den Stromfluß über den Rückkontakt. Die RLZ ragt aber sehr tief in das CdTe hinein. Deshalb sind langwellige Photonen in der Lage, die Raumladung in der gesamten RLZ zu erhöhen und dadurch den Ladungstransport noch mehr zu steigern als kurzwellige Photonen. Deshalb nimmt das PPQ-Spektrum von kurzwelligen zu langwelligen Photonen zu. Das Größenverhältnis der PPQ der von vorne und der von hinten beleuchteten Probe ist in der Simulation um dem Faktor 100 verschieden. In der Messung sind die PPQ-Signale in der gleichen Größenordnung. Eine mögliche Ursache dafür ist z.B., daß die tatsächliche Transmission durch den Rückkontakt weit unterhalb der geschätzten 1% liegt. Trotz dieser Unklarheit zeigt die spektrale Abhängigkeit des PPQ, daß die Beleuchtungsabhängigkeit der RLZ des Rückkontaktes die Ursache für den PPQ im Bereich C (bzw. B für unaktivierte Proben) ist.



Abbildung 24: (A) zeigt PPQ-Messungen unter Spannungsbias an der Probe ACdTE116-08. Spektrum (II) wurde mit einer Strahlungsanregung durch den Frontkontakt und (III) mit einer Anregung durch den durchstrahlbaren ausgedünnten metallischen Rückkontakt gemessen. Die Simulation (B) geht von einer starken Kompensation der p-Dotierung im CdTe aus, die durch Beleuchtung aufgehoben wird. Die Aufhebung der Kompensation vergrößert den Stromfluß über die Rückkontaktbarriere unter Beleuchtung. Wird die Rückkontaktbarriere durch die Rückkontaktmetallschicht direkt beleuchtet, so können auch Photonen kurzer Wellenlänge den Stromfluß über den Rückkontakt beeinflussen. Dies äußert sich in einem PPQ-Signal auch bei Wellenlängen kleiner 800 nm. Das gemessene Standard-EQE- bzw. simulierte Standard-IQE-Spektrum (I) ist in (A) und (B) zur Orientierung mit abgebiltet.

Schicht	CdTe	CdS
flache Dotierung $[\rm cm^{-3}]$	p $5 \cdot 10^{15}$	n 1.10^{16}
Störstellenniveau [eV]	0,7 neutral	
Störstellendichte $[\rm cm^{-3}]$	$7 \cdot 10^{16}$	
$n-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-13}$	
$p-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-13}$	
Störstellenniveau [eV]	0,7 Donator	-
Störstellendichte $[cm^{-3}]$	$4,90{\cdot}10^{15}$	
$n-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-14}$	
$p-EQS \ [cm^2]$	$1 \cdot 10^{-20}$	
Bemerkung	eff. p-Dotierung	
	$1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	

Tabelle 11: Störstellenparameter für die Simulation von Probe ACdTE116-08 in Abb. 24 (B). Die Rückkontaktbarriere beträgt 0,48 eV.

9 Diskussion

In diesem Kapitel hinterfrage ich die dargestellten Simulationen und zeige die Konsequenzen für andere Messungen und den Wirkungsgrad der Solarzelle auf.

9.1 Kritische Betrachtung der Modelle

Das vorgestellte erweiterte Eisgruber-Modell ist für I/U-Kennlinien aller CIGS-Solarzellen, die ich gemessen habe, gültig, wenn auch in unterschiedlicher Ausprägung. Es gibt in der Literatur jedoch einige Beispiele für andere Beleuchtungsabhängigkeiten der Transporteigenschaften. In [Meyer, 99] und [Igalson, 01] wird zum Beispiel festgestellt, daß Beleuchtung mit Strahlung (rot), die ausschließlich im CIGS absorbiert wird, den Transport in der Solarzelle ändert. In [Meyer, 99] wird eine große Gitterrelaxation im Volumen des CIGS als Ursache vorgeschlagen. Durch den Einfang von Ladungsträgern in Defekten verändere sich der Kristallaufbau des CIGS. Die Ladung in der RLZ vom CIGS wird dadurch persistent verändert. Dieses wiederum verändert persistent den Ladungstransport über das Gebiet der RLZ. Sowohl der Einfang der Ladungsträger als auch die Reemission aus den Defekten finden auf derselben Zeitskala statt. Diese Vorgänge gehen bei Raumtemperatur nach mehr als einem Tag noch nicht in Sättigung. Für Defekte im CIGS ist zu beachten, daß durch Anlegen einer äußeren Spannung an eine Solarzelle ebenfalls der Defekt umbeladen werden kann, weil die Ferminiveaus im CIGS (im Gegensatz zum CdS) über nahezu die gesamte Bandlücke aufspalten können. In [Igalson, 01] wird die CIGS-Solarzelle bei tiefen Temperaturen untersucht.

Für tiefe Temperaturen (ca. <150 K) erhält man unter weißer Beleuchtung häufig eine s-förmige I/U-Kennlinie ähnlich der Rot-I/U-Kennlinie aus Abb. 12 (A). Vor einer Hellkennlinien-Messung setzt Igalson die Solarzelle einer Rot-Beleuchtung bei gleichzeitig angelegter Rückwärtsspannung aus. Igalson berichtet, daß sich durch diese Vorbehandlung eine weitaus stärker ausgeprägte s-förmige Kennlinie bei tiefen Temperaturen unter Weiß-Beleuchtung erreichen läßt. Sie erklärt dieses Phänomen, ebenfalls wie Meyer, mit einem Defekt, der unter Rot-Beleuchtung die p-Dotierung in der RLZ im CIGS nahe der CdS/CIGS-Grenzfläche persistent deutlich erhöht. Auch sie schlägt als Defektmechanismus eine Veränderung der CIGS-Gitterstruktur vor.

Die hier vorgestellten Simulationen basieren auf einer Vielzahl von Parametern. Die schiere Anzahl der Parameter läßt die Modelle willkürlich erscheinen. Der überwiegende Anteil der Parameter wird aber durch eine Literaturrecherche festgelegt. Dadurch sind diese Parameter zwar sehr ungenau, aber verhältnismäßig sinnvoll gewählt. Diese Parameter fließen nicht in den Anpassungsprozeß für die einzelnen Simulationen ein. Die vorgestellten Simulationen sind ausschließlich durch Variation von Störstellenparametern der Solarzelle gewonnen. Aber auch die Störstellendichten sowie Einfangquerschnitte sind durch Literaturwerte motiviert. Es werden nach Möglichkeit Werte verwendet, die schon durch Messungen bestätigt sind. Einmal angesetzte Parameterwerte werden in allen Simulationen durchgängig verwendet, so daß die Modelle selbstkonsistent bleiben. Dennoch sind die für die Simulation verwendeten Störstellenparameter nur als exemplarische Werte zu verstehen. Keiner der angegebenen Werte soll als Ergebnis verstanden werden. So kann z.B. σ_n und σ_p in den Simulationen beliebig verändert werden, solange das Verhältnis σ_n/σ_p erhalten bleibt. Die Beleuchtungsabhängigkeit der Besetzung einer Störstelle ist nur von dem Verhältnis der Einfangquerschnitte abhängig. Die Werte σ_n und σ_p sind so gewählt, daß sie auf der einen Seite physikalisch sinnvoll sind und auf der anderen Seite starke Rekombination über die Störstelle nicht zulassen. So ist es möglich, durch die neutralen Störstellen die Rekombinationsgeschwindigkeit einzustellen und durch die Störstelle in der Bandmitte das Beleuchtungsverhalten nachzubilden. In der realen Solarzelle kann es durchaus sein, daß die postulierten Störstellen in der Bandmitte wesentlich mehr zur Rekombination beitragen als in der Simulation. Die Mechanismen, die den einzelnen Modellen zugrunde liegen, sind als das Ergebnis zu verstehen.

Das Prinzip, fixierte Ladung durch Beleuchtung zu erzeugen und dadurch Barrierenhöhen zu verändern, ist sehr grundlegend. Der physikalische Mechanismus, durch den die Ladung fixiert wird, ist in dem oben vorgestellten erweiterten Eisgruber-Modell nicht angegeben. Es wird über die unterschiedlichen EQS für Elektronen und Löcher nur angegeben, daß die Übergangswahrscheinlichkeit des Defektes von unbesetzt nach besetzt bzw. umgekehrt sehr unterschiedlich ist. Die angegebenen EQS sind zwar realistisch gewählte Größen, aber dennoch willkürlich. Der EQS und die Dichte der Störstellen sind Größen, die in ihrer Auswirkung auf die Kennlinie die gleiche Tendenz zeigen. So kann man z.B. im Modell bei gleichzeitiger Verkleinerung des EQS für Elektronen und Verringerung der Störstellendichte (unter Beibehaltung der effektiven Dotierungskonzentration) dieselben Kennlinienformen erzielen. Erst durch Hinzunahme der Zeitabhängigkeit, was SCAPS nicht simulieren kann, lassen sich die EQS und die Dichte der Störstellen sinnvoll einstellen. Man kann jedoch als Abschätzung für die Zeitkonstante die Rekombinationsrate des Shockley-Read-Hall-Modells für die in der Simulation verwendeten Parameter des CdS verwenden. Für eine realistische Halbwertszeit von etwa 15 min muß der EQS für Elektronen eine Größenordnung von etwa $1 \cdot 10^{-22}$ cm² aufweisen. Diese Größe des EQS ist gerade an der unteren Grenze bereits bekannter EQS-Werte.

Insbesondere für CdS wurde das sogenannte Two-Center-Modell zur Beschreibung einer Vielzahl von Eigenschaften der Photoleitung (Sensibilisierung durch Fehlstellen, supralineare Photoleitung, thermische und optische Unterdrückung der Photoleitung, negative Photoleitung und Sättigung der Photoleitung) entwickelt. Dieses Modell geht von einer Fehlstelle im Kristall aus, die zweifach beladen werden kann [Bube, 92]. Diese Fehlstelle kann sich in drei Zuständen befinden. Sie ist entweder neutral, einfach oder zweifach geladen. Die Energieniveaus der einfach und zweifach beladenen Fehlstelle sind unterschiedlich. Aus dieser Eigenschaft ergibt sich der Name Two-Center-Modell. Für eine akzeptorartige Fehlstelle resultieren folgende EQS für vier mögliche Prozesse:

- σ_n : Die Fehlstelle ist neutral und wird mit einem Elektron beladen.
- σ_n^- : Die Fehlstelle ist einfach negativ geladen und wird mit einem weiteren Elektron beladen.
- σ_p^{--} : Die Fehlstelle ist zweifach negativ geladen und wird mit einem Loch beladen.

• σ_p^- : Die Fehlstelle ist einfach negativ geladen und wird mit einem Loch beladen.

Aufgrund der abstoßenden bzw. anziehenden Ladungseigenschaft der Fehlstelle kann man annehmen, daß $\sigma_p^- \approx \sigma_p^{--}$ und $\sigma_n^- \ll \sigma_n$ gilt. Die Größenordnung von $\sigma_n^$ schätzt Bube zu $\leq 10^{-19}$ cm² und von σ_p^- zu 10^{-12} cm² ab. Dieses Modell ist vielleicht in der Lage, die Diskrepanz aufzulösen, die in Kap. 8.9 in der Anpassung der EQS für die beleuchtungsabhängigen I/U-Kennlinen und der PPQ-Messung aufgetreten ist. Das Two-Center-Modell zeigt in der Lichtintensitätsabhängigkeit der Photoleitung drei superlineare Bereiche. Dies kann erklären, warum für niedrige Photonenflüsse (PPQ-Simulation) die EQS für Elektronen und Löcher anders gewählt werden müssen als für hohe Photonenflüsse (I/U-Kennliniensimulation). Leider läßt sich dieses Modell mit SCAPS nicht genau nachbilden, weil SCAPS nicht in der Lage ist, diese Art von Störstellen zu berechnen. Allerdings wäre der Komplexitätsgrad eines derartigen Modells sehr hoch. Die in Kap. 8 vorgestellten Modelle sind zwar gegenüber dem Two-Centre-Modell eine starke Vereinfachung, aber die Funktionsmechanismen in der Solarzelle treten hinreichend deutlich hervor.

Die Frequenzabhängkeit des PPQ wurde bereits erwähnt. Die Form der PPQ-Spektren der einzelnen Bereiche A, B und C ist frequenzunabhängig. Nur die Amplitude der Spektren der Einzelbereiche A, B und C ist frequenzabhängig. Diese Feststellungen habe ich für einen Frequenzbereich von 23 bis 2000 Hz an Probe 244d überprüft. Die Frequenzabhängigkeiten der Amplitude des Bereichs A und derjenigen der Bereiche B & C sind unterschiedlich. In Anbetracht der unterschiedlichen Ursachen der PPQ für die spektralen Bereiche A (CdS) und B & C (CdTe) ist dies plausibel. Dies bedeutet, daß sich das Verhältnis der PPQ-Signalgröße von Bereich A zu derjenigen der Bereiche B & C durch die Wahl der Chopperfrequenz des Testlichtes einstellt. Deshalb besitzt das Verhältnis der Signalgrößen des PPQ in den spektralen Bereichen A und B & C keine auswertbare Information. Aus diesem Grund wurde in der Abb. 16 und 19 kein Wert auf die Einhaltung der Verhältnisse der Amplituden in den Bereichen A und C gelegt.

Eine weitere Einschränkung für die Vergleichbarkeit von Messung und Simulation der PPQ-Spektren gilt für den Fall, daß gleichzeitig ein Photostrom durch Trennung von Ladungsträgern und ein Strom durch Photoleitung entstehen. In der Messung kann der Fall auftreten, daß der Effekt der Photoleitung von einem Photostrom durch Trennung von Ladungsträgern überdeckt wird. In der Simulation ist der Effekt der Photoleitung wesentlich stärker, weil die Simulation stationär gerechnet wird. Das hat zur Folge, daß die Photoleitung in der Messung wesentlich deutlicher durch den Photostrom überdeckt wird als in der Simulation.

Durch die Übernahme der Größenordnung der effektiven Störstellendichten und der Rückkontaktbarrierenhöhe aus der CV-Simulation in [Burgelman, 99] sind auch CV-Messungen mit den vorgestellten Modellen der CdTe-Solarzelle qualitativ simulierbar. Damit sind die Modelle der CdTe-Solarzelle mit allen grundlegenden Meßergebnissen im Einklang.

9.2 Spekulation über Ursachen der Photoleitung

Durch die zur Zeit noch eingeschränkten Präparationsmöglichkeiten am ISFH sind keine gezielten Präparationen möglich. Deshalb kann ich über die präparativen Ursachen der Photoleitung nur spekulieren. Es konnte in Kap. 8.5 gezeigt werden, daß die Temperung von CdTe-Solarzellen an Luft das CdS sensibilisiert. Man kann annehmen, daß der Sauerstoff in der Luft diese Sensibilisierung verursacht. In diesem Fall ist folgendes Szenario denkbar. Nach der Präparation ist das CdS gut n-leitend. Während oder nach der Herstellung der CdS-Schicht sammelt sich nachweisbar Kupfer im CdS an (vgl. Kap. 3.2). Kupfer wirkt als tiefer Akzeptor im CdS. Die Anreicherung von Kupfer ist zu diesem Zeitpunkt vielleicht noch zu gering, um die n-Leitfähigkeit des CdS beleuchtungsabhängig wesentlich zu verändern. Durch Temperung der Solarzelle an Luft wird Sauerstoff als flacher Akzeptor im CdS eingebaut (vgl. Kap. 3.4). Die effektive Dotierungskonzentration im CdS sinkt dadurch. Da die Korngröße in der CdS-Schicht nur wenige 10 nm beträgt, ist es plausibel anzunehmen, daß der Sauerstoff tatsächlich in die Körner der CdS-Schicht eindringt und nicht nur an der Oberfläche der Körner haftet. Die dadurch resultierende geringere effektive n-Dotierung kann nun durch den bandmittigen Akzeptorzustand des Kupfers bestrahlungsabhängig beeinflußt werden.

Alternativ ist auch vorstellbar, daß sich der Sauerstoff vorzugsweise mit Cd zu CdO verbindet. CdO wird in der CdS-Schicht bei in Sauerstoffatmosphäre aufgedampften CdS-Schichten festgestellt [Ferekides, 00]. Das CdO liegt dabei als zweite Phase neben dem CdS vor. Dies hat zur Folge, daß Cd-Fehlstellen im CdS entstehen. Cd-Fehlstellen wirken ähnlich wie Kupferatome als Akzeptoren in der Bandmitte. Auch dieses Szenario führt zu einer Sensibilisierung des CdS durch Tempern in Sauerstoffatmosphäre. Gerade die beiden genannten Fehlstellen im CdS (Cu-Dotierung und Cd-Fehlstelle) werden von Bube als Beispiele für das Two-Center-Modell verwendet. Sie sind dadurch besonders geeignet die beobachteten Phänomene zu beschreiben.

In dem Modell der Photoleitung durch Kompensation im CdTe gehe ich aufgrund von vergleichenden CV-Messungen aus der Literatur davon aus, daß sich die effektive p-Dotierungskonzentration im CdTe durch die Aktivierung mit CdCl₂ erhöht. Die physikalische Ursache dieser Änderung ist bisher unklar bzw. sogar widersprüchlich. So wird für den Röntgendetektorbau während des Produktionsprozesses Cl₂ als Kompensationsmittel für CdTe hinzugegeben, wohingegen in CdTe-Solarzellen eine Erhöhung der effektiven p-Dotierungskonzentration durch eine nachträgliche CdCl₂-Aktivierung der CdTe-Schicht beobachtet wird (vgl. Kap. 3.4). Auf Grund dieser Umstände nehme ich an, daß das Cl aus dem Aktivierungsschritt der CdTe-Solarzelle nur an den Korngrenzen wirkt und nicht tief in die Körner eindringt. Auch eine Anderung der Grenzflächenladung kann bei kleiner Korngröße und niedriger Dotierungskonzentration die effektive Dotierungskonzentration im Korninnern beeinflussen. Am ISFH wurden von Ulrich Versuche durchgeführt, CdTe mit Zusatz von Cl₂-Gas während des Aufdampfprozesses zu aktivieren. Alle Versuche führen zu sehr hochohmigen Schichten. Auch dieses Indiz weist daraufhin, daß der Standard-CdCl₂-Aktivierungsprozeß überwiegend die Korngrenzen beeinflußt.

9.3 Konsequenzen aus den Modellen

Durch die Beleuchtungsabhängigkeit der effektiven Dotierung ist es möglich, die Auswirkung einer Änderung der Dotierkonzentration zu beurteilen, ohne die Solarzelle physisch zu ändern. Eine wesentliche Konsequenz folgt aus der Erkenntnis, daß die beleuchtungsinduzierte Erhöhung der effektiven Dotierungskonzentration, die I/U-Kennlinienform im Hinblick auf die Anwendung als Solarzelle verbessert. Eine Erhöhung der effektiven Dotierungskonzentration sowohl des CdS in der CIGS- und CdTe-Solarzelle als auch des CdTe-Materials in der CdTe-Solarzelle sollte eine Erhöhung des Wirkungsgrades bewirken. Dies gilt natürlich nur, wenn durch die Dotierung nicht noch andere Eigenschaften der Materialien verändert werden. Eine Erhöhung der effektiven n-Dotierungskonzentration im CdS der CIGS-Solarzelle verbessert (steigert) den Stromfluß über die CdS-Barriere. Für die CdTe-Solarzelle bedeutet eine Erhöhung der effektiven n-Dotierungskonzentration im CdS, daß der unerwünschte Grenzflächenrekombinationsstrom am Heteroübergang CdS/CdTe vermindert wird.

Eine wesentliche Verbesserung erhält man durch eine Erhöhung der p-Dotierungskonzentration des CdTe. Die Barriere am Rückkontakt der CdTe-Solarzelle wird durch Diffusion und Drift überwunden. Deshalb hat schon eine geringfügig höhere p-Dotierungskonzentration einen deutlich besseren Ladungstransport über den Rückkontakt zur Folge. Damit ist eine Erhöhung des Wirkungsgrades verbunden.

Im Anhang in Kap. B wird eine Technologieskizze vorgestellt, mit der es evtl. möglich ist, CdTe in einer Produktionsanlage mit plasmaangeregtem Stickstoff zu dotieren. Diese Technik erlaubt Löcherkonzentrationen bis zu 10^{17} cm⁻³ (vgl. Kap. B im Anhang). Die gezielte Dotierung ist der nächste konsequente Schritt für die Optimierung der CdTe-Solarzelle auf einen höheren Wirkungsgrad. Als erwünschter zusätzlicher Effekt einer höheren Dotierung ist eine theoretisch höhere Leerlaufspannung zu nennen. Außerdem kann die erforderliche CdTe-Schichtdicke durch die höhere Dotierung reduziert werden.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Im präparativen Teil dieser Arbeit stelle ich ein Verfahren vor, mit dem das Aktivierungsmittel $CdCl_2$ bzw. NaCl mittels Aerosolbeschichtung homogen auf die CdTe-Schicht aufgetragen werden kann. Dieses Verfahren ist wesentlich einfacher als die übliche CdCl₂-Aufdampftechnik im Vakuum und hat deutlich homogenere Beschichtungen zur Folge als das Auftropfen einer CdCl₂/Methanol-Lösung. Es zeigt sich, daß mit dieser Methode NaCl möglicherweise alternativ zu CdCl₂ als Aktiviermittel verwendet werden kann.

Als Rückkontaktzwischenschicht wird mittels DC-Kathodenzerstäubung hergestelltes Sb_2Te_3 untersucht. Elektronische und kristallographische Analysen zeigen, daß Sb_2Te_3 mindestens bei 180°C Substrattemperatur hergestellt werden muß. Die dadurch erhaltene Schicht ist als Kontaktzwischenschicht zusammen mit dem Rückkontaktmetall Mo chemisch stabil und hat eine ausreichende Leitfähigkeit. Bei Raumtemperatur hergestellte Sb-Te-Schichten weisen eine bisher unbekannte Phase des Sb-Te-Materialsystems auf. Diese Phase ist ungeeignet als Rückkontaktzwischenschicht, weil sie chemisch instabil und schlechter leitfähig ist als Sb_2Te_3 .

Für die ungewöhnlichen Veränderungen der I/U-Kennlinienform (cross over) durch Beleuchtung der CdTe- bzw. CIGS-Solarzelle stelle ich ein Modell vor. Dieses Modell basiert auf der Kompensation des CdS bzw. CdTe durch tiefe akzeptorartige bzw. donatorartige Störstellen in der Mitte der Bandlücke. Sowohl die flache Dotierung als auch die tiefe kompensierende Störstelle liegen in nahezu der gleichen Konzentration vor. Die Einzelkonzentrationen sind jeweils wesentlich größer (ein bis zwei Größenordnungen) als die resultierende effektive Dotierungskonzentration. Durch Beleuchtung werden die tiefen Störstellen umgeladen. Dadurch entsteht in einer Raumladungszone eine starke Anderung der Ladungsverteilung. Die resultierende Potentialänderung in der Raumladungszone ändert den Ladungstransport in diesem Gebiet. Dieser Grundgedanke wird auf verschiedene Raumladungsgebiete in der CIGS- und CdTe-Solarzelle angewandt. Um die resultierenden Modelle überprüfen zu können, werden anhand von Literaturdaten alle Parameter zur Beschreibung einer CIGS- bzw. CdTe-Solarzelle zusammengetragen. Mit dem Simulationsprogramm SCAPS werden die Modelle ausgeführt und mit I/U-Kennlinienmessungen verglichen. Über die spektrale Abhängigkeit der Kennlinienveränderung werden die Modelle zusätzlich überprüft. Diese Modelle können alle aufgeführten beleuchtungsabhängigen Kennlinien und die spektrale Beleuchtungsabhängigkeit qualitativ gut beschreiben und ergeben ein in sich schlüssiges Konzept.

Diese Arbeit hat indirekt gezeigt, daß eine höhere Dotierung der CdTe-Schicht in der CdTe-Solarzelle zu höheren Wirkungsgraden führen kann. Dieser Weg soll in einem neuen Projekt am ISFH weiterverfolgt werden (Kap. B). Der hier untersuchte Sb₂Te₃/Mo-Rückkontakt ist auch von anderen Forschern für geeignet befunden worden, um stabile CdTe-Solarzellen herzustellen. Dieser Kontakt soll in der CdTe-Modul-Produktion bei ANTEC Solar eingesetzt werden. Die Auswirkungen von Verunreinigungen im CdTe und die Fensterschichten sollen in Zukunft die neuen Forschungsschwerpunkte in der europäischen CdTe-Solarzellen-Forschung bilden. Im Bereich der CIGS Solarzellen, steht die Zusammensetzung des Absorbers im Mittelpunkt des Interesses. Ziel ist es, das Fünfelemetesystem Cu,In,Ga,Se,S zu verstehen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Jürgen Parisi (Universität Oldenburg) danken, daß er mich über die gesamte Zeit der Doktorarbeit motiviert und trotz der Entfernung zwischen Oldenburg und Hannover gut betreut hat. Ebenso möchte ich meinem Betreuer am ISFH, Rolf Reineke-Koch, für das immer offene Ohr für Fragen und wissenschaftlich kompetente Antworten bzw. Diskussionen danken.

Stephan Ulrich (ISFH), Karsten Oehlstrom (ISFH), Gisbert Leimkühler (ISFH), Juan Rechid (CIS Solartechnik), Volker Sittinger (FhG-IST) und Carsten Deibel (Universität Oldenburg) möchte ich für die Vielzahl von inhaltlichen Diskussionen und die harmonische Zusammenarbeit danken. Ich habe durch Euch eine Menge gelernt. Besonders möchte ich Jutta Beier (ANTEC Technologies GmbH) und Peter Nollet (Universität Gent) danken. Sie haben die Anregung gegeben, die beleuchtungsabhängigen Phänomene der CdTe-Solarzelle näher zu studieren. Durch die konstruktive Kritik und die von ihnen zum Teil gegensätzlich vertretenen Modellvorstellungen ist ein sehr nutzbringender gegenseitiger Austausch entstanden. Insbesondere möchte ich Peter Nollet für das Uberlassen der Meßergebnisse, die in Kap. 8.7 vorgestellt wurden, danken. Stephan Degrave (Universität Gent) hat viele Anpassungen für SCAPS geschrieben, die einen Teil der Simulationen überhaupt erst möglich gemacht hat. Dafür möchte ich ihm hier danken. Guido Agostinelli (Universität Gent) möchte ich für seine kritischen Anmerkungen zu den von mir veröffentlichten Modellen danken. Ebenso möchte ich Katja Ernst (Hahn-Meitner-Institut Berlin) für die Messung der XRD-Spektren an ZnTe danken. Für die intensive und fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Thema Sb_2Te_3 (Kap. 5.2) möchte ich mich bei Oliver Bartelt (Universität Hannover) bedanken. Ursula Neff (ISFH) möchte ich für ihre große Ausdauer danken, die sie bei der Erstellung von REM-Bildern mit mir hatte. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Thorsten Giesing (Universität Hannover) für seine REM-Aufnahmen danken, die er erstellt hat, als unser Rasterelektronenmikroskop an seine technischen Grenzen stieß. Mein Dank gilt auch der Arbeitsgruppe am ISFH und der Arbeitsgruppe um Jürgen Parisi für das stets freundschaftliche Arbeitsklima. Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern für die große moralische und tatkräftige Unterstützung danken, die sie mir nicht nur während der Doktorarbeit gegeben haben.

Literatur

- [Abken, 02] A. Abken, M. Köntges and O. Bartelt, Sputtered Mo/Sb₂Te₃ and Ni/Sb₂Te₃ layers as back contacts for CdTe/CdS solar cells, Thin Solid Films 403-404, p.216 (2002)
- [Abrikosov, 59] N.Kh. Abrikosov, L.V. Poretskaya, and I.P. Ivanova, The antimonytellurium system, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, p. 1163 (1959)
- [Akimoto, 92] K. Akimoto, H. Okuyama, M. Ikeda, and Y. Morim, Oxygen doping in CdTe, CdS and ZnS, J. Cryst. Growth 117, p. 420 (1992)
- [Alamri, 00] S.N. Alamri and A.W. Brinkmann, The effect of the transparent conductive oxide on the performance of thin film CdS/CdTe solar cells, J. Phys. D.: Appl. Phys. 33, p. L1 (2000)
- [Alsema, 92] E.A. Alsema and B.C.W. van Engelenburg, Environmental risks of CdTe and CIS solar cell modules, Proceedings of 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference (Switzerland, Montreux, 1992)
- [Ard, 00] M.B. Ard, K. Granath and L. Stolt, Growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by coevaporation using alkaline precursors, Thin Solid Films **361**, p. 9 (2000)
- [Babentsov, 01] V. Babantsov, V. Corregidor, K. Benz, M. Fiederle, T. Feltgen and E. Dieguez, Defect engineering in CdTe, based on the total energies of elementary defects, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 458, p. 85 (2001)
- [Baron, 94] T. Baron, K. Saminadayar, N. Magnea, and J. Fontenille, Plasma nitrogen doping of ZnTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, and CdTe by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. **65** (10), p. 1284 (1994)
- [Baron, 97] T. Baron, K. Saminadayar, and N. Magnea, Nitrogen doping of Te-based II-VI compounds during growth by molecular beam epitaxy, J. Appl. Phys. 83 (3), p. 1354 (1997)
- [Bartelt, 02] O. Bartelt, Doktorarbeit, Universität Hannover, (2002) in Vorbereitung
- [Bätzner, 01] D.L. Bätzner, G. Agostinelli, A. Romeo, H. Zogg and A.N. Tiwari, Voltage dependent carrier collection in CdTe solar cells, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 668, (2001) in press
- [Beier, 01] J. Beier, M. Köntges, P. Nollet, St. Degrave and M. Burgelman, Importance of electron current in p-type CdTe in CdS/CdTe thin film solar cells at forward bias, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 668, p. H9.5.1 (2001)
- [Belkind, 95] A. Belkind, Oil removal from metals by linear multi-orifice hollow cathode, Surface and Coatings Technology 76-77, p. 738 (1995)

- [Blood, 92] P. Blood and J.W. Orton, The electrical characterisation of semiconductors: majority carriers and electron states, Academic Press, London, Edt. N.H. March, p. 432 (1992)
- [Bonnet, 92] D. Bonnet, The CdTe thin film solar cell An overview, Int. J. Solar Energy 12, p. 1 (1992)
- [Bonnet, 98] D. Bonnet and P. Meyers, Cadmium-telluride Material for thin film solar cells, J. Mater. Res. 13 (10), p. 2740 (1998)
- [Bonnet, 00] D. Bonnet, Manufacturing of CSS CdTe solar cells, Thin Solid Films 361, p. 547 (2000)
- [Bornemann, 97] L. Bornemann, Grenzflächencharakterisierung von polykristallinen Dünnschicht-Solarzellen aus Cu(In,Ga)Se₂ mit Hilfe der Quantenausbeute, Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1997)
- [Braunger, 00] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau and H.W. Schock, Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films, Thin Solid Films **361-362**, p. 161 (2000)
- [Brown, 62] A. Brown and B. Lewis, The system bismuth-tellurium and antimonytellurium and the synthesis of the minerals hedleyite and wehrlite, J. Phys. Chem. Solids 23, p. 1597 (1962)
- [Bube, 60] R.H. Bube, Photoconductivity of solids, John Wiley & Sons, London (1960),
 p. 160-161, p. 82, P. 166-169
- [Bube, 74] R.H. Bube, Electronic proporties of crystalline solids, Academic Press, New York (1974), p. 334, p. 505
- [Bube, 92] R.H. Bube, Photoelectronic properties of semiconductors, Cambridge University Press, Cambridge, (1992), p. 196
- [Bube, 98] R.H. Bube, Photovoltaic Materials, Proporties of Semiconductor Materials Vol. 1, Imperial College Press, London (1998), p. 180
- [Burgelman, 99] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degrave, Electronic behaviour of thinfilm CdTe solar cells, Appl. Phys. A 69, p. 149 (1999)
- [Burgelman, 00a] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degrave, Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, Thin Solid Films 361-361, p. 527 (2000)
- [Burgelman, 00b] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degrave, Modelling the cross-over of the I-V characteristics of thin film CdTe solar cells, 28th IEEE Photovoltaic Conf. (Anchorage, Alaska, 2000), p.551
- [Contreras, 99] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Haason and R. Noufi, Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells, Prog. Photovolt. Res. Appl. 7, p. 311 (1999)

- [Cousins, 00] M.A. Cousins and K. Durose, Grain structure of CdTe in CSS-deposited CdTe/CdS solar cells, Thin Solid Films 361-362, p. 253 (2000)
- [Damodara, 89] V. Damodara Das and N. Soundararajan, Thermoelectric power and electrical resistivity of crystalline antimony telluride (Sb₂Te₃) thin films: Temperature and size effects, J. Appl. Phys. 65 (6), p. 2332 (1989)
- [Degrave, 01] S. Degrave, P. Nollet, G. Stojanoska, M. Burgelman and K. Durose, Interpretation of ageing experiments on CdTe/CdS solar cells, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Oct. 22-26, 2001, Munich, Germany
- [Desnica, 98] U.V. Desnica, Doping limits in II-VI compounds challenges, problems and solutions, Prog. Crystal Growth and Charact. **36** (4), p. 291 (1998)
- [Dobson, 00] K.D. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes and D. Cahen, Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells 62, p. 295 (2000)
- [Dobson, 01] K. D. Dobson, I. Vi-soly-Fisher, R. Jayakrishnan, K. Gartsman, G. Hodes, D. Cahen, When, Why and Where are CdTe/CdS Solar Cells Stable?, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 668, p. H8.24 (2001)
- [Duc, 87] T. M. Duc, C. Hsu and J. P. Faurie, Linearity (commutativity and transitivity) of valance-band discontinuity in heterojunctions with Te-based II-VI semiconductors: CdTe, HgTe, and ZnTe, Phys. Rev. Lett. 58 (11), p. 1127 (1987)
- [Durose, 99] K. Durose, P.R. Edwards and D.P Halliday, Materials aspects of CdTe/CdS solar cells, J. Cryst. Growth 197, p. 722 (1999)
- [Eisgruber, 98] I.L. Eisgruber, J.E. Granata, J.R. Sites, J. Hou and J. Kessler, Bluephoton modification of nonstandard diode barrier in CuInSe₂ solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells 53, p. 367 (1998)
- [Fahrenbruch, 87] A. Fahrenbruch, Ohmic contacts and doping of CdTe, Solar Cells 21, p.399 (1987)
- [Ferekides, 00] C.S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj and D.L. Morel, High efficiency CSS CdTe solar cells, Thin Solid Films 361-362, p. 520 (2000)
- [Fiederle, 98] M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwarz, K.W. Benz, W. Stadler, D.M. Hofmann, and B.K. Meyer, Modified compensation model of CdTe, J. Appl. Phys. 84 (12), p. 6689 (1998)
- [Fritsche, 01a] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen, Th. Mayer, A. Klein and W. Jaegermann, Interface engineering of chalcogenide semiconductors in thin film solar cells: CdTe as an example, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 668, to be published

- [Fritsche, 01b] J. Fritsche, S. Gunst, A. Thißen, R. Gegenwart, A. Klein and W. Jaegermann, CdTe thin film solar cells: the CdS/SnO₂ front contact, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **668**, to be published
- [Gessert, 96] T.A. Gessert, A.R. Mason, P. Sheldon, A.B. Swartzlander, D. Niles and T.J. Coutts, Development of Cu-doped ZnTe as a back-contact interface layer for thin-film CdS/CdTe solar cells, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (3), p. 806 (1996)
- [Ghosh, 89] G. Gosh, H.L. Lukas, and L. Delaey, A thermodynamic assessment of the Sb-Te System, Z. für Metallkunde 80 (10), p. 731 (1989)
- [Goede, 86] O. Goede und D. Hennig in Verbindungshalbleiter, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portif K.G., Leipzig (1986)
- [Gordillo, 97] G. Gordillo, M. Grizalez and L.C. Hernandez, Structural and electrical properties of DC sputtered molybdenum films, Solar Energy Materials and Solar Cells 51, p. 327 (1998)
- [Hagiwara,01] 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 **67** (1-4), p. 267 (2001)
- [Hall, 52] R.N. Hall, Electron-hole recombination in germanium, Phys. Ref. 87, p. 387 (1952)
- [Halliday, 98] D.P. Halliday, J.M. Eggleston and K. Durose, A photoluminescence study of polycrystalline thin-film CdTe/CdS solar cells, J. Cryst. Growth 186, p. 543 (1998)
- [Hariskos, 96] D. Hariskos, M. Ruckh, U. Rühle, T. Walter, H.W. Schock, J. Hedström and L. Stolt, A novel cadmium free buffer layer for $Cu(In, Ga)Se_2$ based solar cells, Solar Materials and Solar Cells **41/42**, p. 345 (1996)
- [Hartnagel, 95] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain and C. Jagadish, Semiconducting transparent thin films, Insitute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, Ed. S.C. Jain (1995)
- [Hashimoto, 98] Y. Hashimoto, N. Kohara, T. Negami, N. Nishitani and T. Wada, Chemical bath deposition of CdS buffer layer for CIGS solar cells, Solar Energy and Solar Cells 50, p. 71 (1998)
- [Haug, 02] F.-J. Haug, D. Rudmann, G. Bilger, H. Zogg and A.N. Tiwari, Comparison of structural and electrical proporties of Cu(In, Ga)Se₂ for substrate and superstrate solar cells, Thin Solid Films 403-404, p. 293 (2002)
- [Igalson, 01] M. Igalson, A. Kubiaczyk and P. Zabierowski, Deep centers and fill factor losses in CIGS devices, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 668, (2001) in press
- [Karg, 01] F.H. Karg, Development and manufacturing of CIS thin film solar modules, Solar Energy Materials and Solar Cells 66 (1-4), p. 645 (2001)

- [Kessler, 92] J. Kessler, K.O. Velthaus, M. Ruckh, R. Laichinger, H.W. Schock, D.Lincot, and R. Ortega, Proc. 6th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, New Delhi 1992, p. 1005
- [Keyes, 97] B.M. Keyes, F. Hasoon, P. Dippo, A. Balcioglu, and F. Abulfotuh, Influence of Na on the electro-optical proporties of $Cu(In, Ga)Se_2$, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, September 29-October 3, 1997, Anaheim
- [Kim, 00] J.S. Kim, B. Lägel, E. Moons, N. Johansson, I.D. Baikie, W.R. Salaneck, R.H. Friend and F. Cacialli, Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work funktion: a comparison, Synthetic Metals 111-112, p. 311 (2000)
- [Kirfel, 98] O. Kirfel, Beleuchtungsabhängige Hallmessungen zur Charakterisierung der persistenten Photoleitung in Gallium-Nitrid, Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1998)
- [Klein, 00] A. Klein, Electronic proporties of In_2O_3 surfaces, Appl. Phys. Lett. **77** (13), p. 2009 (2000)
- [Köntges, 98] M. Köntges, Elektrische Charakterisierung von Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen zur Bestimmung von Qualitätsmerkmalen, Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1998)
- [Köntges, 01] M. Köntges, R. Reineke-Koch, P. Nollet, J. Beier, R. Schäffler, J. Parisi, Light induced changes in the electrical behavior of CdTe and $Cu(In, Ga)Se_2$ solar cells, Thin Solid Films **403-404**, p. 280 (2002)
- [Kraft, 01] D. Kraft, A. Thißen, M. Campo, M. Beerbom, T. Mayer, A. Klein and W. Jaegermann, Electronic properties of chemically etched CdTe thin films: role of the back-contact formation, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 668, to be published
- [Krost, 81] A. Krost, Gasphasenepitaxie von Antimontellurid (Sb₂Te3), Doktorarbeit, Reinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1981)
- [Kunz, 98] T. Kunz, M. Laasch, J. Meinhardt and K.W. Benz, CdTe and CdTe:Cl vapour growth in a semi-closed system, J. Cryst. Growth 184-185, p. 1005 (1998)
- [Kylner, 96] A. Kylner, J. Lindgren, and L. Stalt, Impurities in chemical bath deposited CdS films, Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and their stability, J. Electrochem. Soc. 143 (8), p. 2662 (1996)
- [Kylner, 97] A. Kylner and E. Nieme, Chemical bath deposited CdS films with different impurity concentrations - film characterization and Cu(In,Ga)Se₂ solar cell results, Proc. of 14th European Photovoltaic and Solar Energy Conference (Barcelona, 1997) p. 1326
- [Kylner, 99a] A. Kylner, The chemical bath deposited CdS/Cu(In, Ga)Se₂ interface as revealed by X-ray photoelectron spectroscopy, J. Electrochem. Soc. **146** (5), p. 1816 (1999)

- [Kylner, 99b] A. Kylner, Effect of impurities in the CdS buffer layer on the performance of the Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell, J. Appl. Phys. **85** (9), p. 6858 (1999)
- [Landolt, 17B] Landolt, Boernstein, Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series Group III 17b Semiconductors, Springer-Verlag Berlin (1983)
- [Landolt, 17E] Landolt, Boernstein, Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series Group III 17e Semiconductors, Springer-Verlag Berlin (1983)
- [Landolt, 17F] Landolt, Boernstein, Physics of Non-Tetrahedrally Bounded Binary Compounds III, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series Group III 17f Semiconductors, Springer-Verlag Berlin (1983)
- [Lee, 97] J. Lee and T. Tsakalakos, Influences of growth conditions on physical, optical properties, and quantum size effects of CdS nanocluster thin films, Nanostructured Materials 8, p.381 (1997)
- [Lee, 99] Y. H. Lee, W. J. Lee, Y. S. Kwon, G. Y. Yeom, and J. K. Yoon, Effects of CdS substrates and annealing methods on the physical properties of polycrystalline CdTe Films, Thin Solid Films **341** (1-2), p. 172 (1999)
- [Leimkühler, 02] G. Leimkühler, Doktorarbeit, Universität Hannover (2002) in Vorbereitung
- [Massalski, 92] T.B. Massalski, Binary alloy phase diagrams **3**, second edition, published by ASM International 1992, USA, p. 3310
- [Meyer, 99] T. Meyer, Reversible Relaxationsphänomene im elektrischen Transport von Cu(In,Ga)Se₂, Doktorarbeit, Universität Oldenburg, S. 103 (1999)
- [Meyers, 88] P.V. Meyers, Design of a thin film CdTe solar cell, Solar Cells 23, p. 59 (1988)
- [Minemoto, 01] T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura and Y. Hamakawa, Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with controlled conduction band offset of window/Cu(In,Ga)Se₂ layers, J. Appl. Phys. 89 (12), p. 8327 (2001)
- [Möller, 98] J. Möller, Integrierte Betrachtung der Umweltauswirkungen von Photovoltaik-Technologien, Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1998)
- [Morel, 00] D.L. Morel and C.S. Ferekides, Advanced processing of CdTe- and CuIn_xGa_{1-x}Se₂-based solar cells, Phase I Report (www link at 10.1.02 http://www.osti.gov/servlets/purl/179202-GV5KXY/webviewable/)
- [Moskowitz, 90] P.D. Moskowitz and V.M. Fthenakis, Toxic materials released from photovoltaic modules during fires: health risks, Solar Cells 29, p. 63 (1990)

- [Moutinho, 92] H.R. Moutinho, R. Ahmed-Bitar, F.S. Hasoon, R.K. Ahrenkiel, D.J. Dunlavy, B.M. Keyes, A.R. Mason, F.A. Abou-Elfotouh, R.W. Birkmire and L.L. Kazmerski, Study of the process treatments used for high-efficiency, thin-film CdTe solar cells, 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 991 (1992)
- [Moutinho, 98] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, D.H. Levi, P.C. Dippo and L.L. Kazmersaki, Effects of CdCl₂ treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films, J. Vac. Sci. Technol. A 16, p. 1251 (1998)
- [Müller, 96] C. Müller, Admittanzspektroskopie an $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ -Solarzellen, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1996)
- [Mzerd, 94] A. Mzerd, D. Sayah, J.C. Tedenac, and A. Boyer, Effect of heat treatment on some of electrical proporties of Sb₂Te₃ single crystals grown by the Bridgman method, Phys. Stat. Sol. (a) **141**, p. 183 (1994)
- [Nadenau, 97] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, and H.W. Schock, Characterisation and optimization of CuGaSe₂/CdS/ZnO heterojunction, in Proc. 11th Intern. Conf. Tern. Multin. Compounds, edited by R.D. Tomlinson, A.E. Hill, and R.D. Pilkinton (Inst. of Physics Publishing, Bristol, UK, 1998), p. 955
- [Nakada, 97] T. Nakada, H. Ohbom, M. Fukuda and A. Kunioka, Improved compositional flexibility of Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells by sodium control technique, Solar Energy Materials and Solar Cells 49 (1-4), p. 261 (1997)
- [Nakada, 01] T. Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara and A. Kunioka, High-efficiency Cu(In,Ga)Se-2 thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer, Solar Energy Materials and Solar Cells 67, p. 1 (2001)
- [Nakanishi, 94] T. Nakanishi and K. Ito, Properties of chemical bath deposited CdS thin films, Solar Materials and Solar Cells 35, p. 171 (1994)
- [Niemegers, 96] A. Niemegeers and M. Burgelman, Numerical modelling of accharacteristics of CdTe and CIS solar cells, 25th IEEE Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 901 (1996)
- [Niemegers, 97] A. Niemegeers and M. Burgelman, Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells, J. Appl. Phys. 81, p. 2881 (1997)
- [Niles, 95] D.W. Niles, X. Li, P. Sheldon, and H. Höchst, A photoemission determination of the band diagram of the Te/CdTe interface, J. Appl. Phys. 77 (9), p. 4489 (1995)
- [Oehling, 95] S. Oehling, H.J. Lugauer, M. Schmitt, H. Heike, U. Zehnder, A. Waag, C. R. Becker, and G. Landwehr, p-type doping of CdTe with a nitrogen plasma source, J. Appl. Phys. 79(5), S. 2343 (1995)
- [Ohtake, 95] Y. Ohtake, K. Kushiya, M. Ichikawa, A. Yamada and M. Konagai, Polycrystalline Cu(InGa)Se₂ thin-film solar cells with ZnSe buffer layers, Jpn. J. Appl. Phy. Part 1 **34** (11), p. 5949 (1995)

- [Ortner, 96] K. Ortner, p-type doping of CdTe with a nitrogen plasma source, 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors 4, Berlin, July 21-26, p. 3017 (1996)
- [Patterson, 94] M.H. Patterson, A.K. Turner, M. Sadeghi and R.J. Marshall, Health, safety and environmental aspects of the production and use of CdTe thin film photovoltaic modules, Proceedings of 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Netherlands, Amsterdam, 1994)
- [Pauw, 58] L.J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitray shape, Philips Res. Repts. 13, p. 1 (1958)
- [Pauwels, 78] H. Pauwels and G. Vanhoutte, The influence of interfacestates and energy barriers on the effeciency of heterojunction solar cells, J. Phys. D: Appl. Phys. 11, p. 649 (1978)
- [Ponpon, 85] J.P. Ponpon, A review of ohmic and rectifying contacts on cadmium telluride, Solid-State Electron. 28 (7), p. 689 (1985)
- [Potter, 00] M.D.G. Potter, M. Cousins, K. Durose, and D.P. Halliday, Effect of interdiffusion and impurities on thin film CdTe/CdS photovoltaic junctions, J. Mater. Sci.: Materials in Electronics 11, p. 525 (2000)
- [Putley, 60] E.H. Putley, The Hall effect and semi-conductor physics (Dover, New York, 1960), p. 45
- [Powalla, 00] M. Powalla and B. Dimmler, Scaling up issues of CIGS solar cells, Thin Solid Films 361, p. 540 (2000)
- [Rau, 99a] U. Rau and H.W. Schock, Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells - recent achievements, current understanding, and future challenges, Appl. Phys. A 69, p. 131 (1999)
- [Rau, 99b] U. Rau, D. Braunger, and H. W. Schock, Air-annealing effects on polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ heterojunctions in polycrystalline semiconductors V - bulk materials, Thin Films, and Devices, edited by J. H. Werner, H. P. Strunk, and H. W. Schock (Scitech Publ., Uettikon am See, Switzerland, 1999), p. 409
- [Rau, 01a] U. Rau and M. Schmidt, Electronic proporties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells - Aspects of heterojunction formation, Thin Solid Films 387, p. 141 (2001)
- [Rau, 01b] U. Rau, Persönliche Mitteilung (2001), Institut für Physikalische Elektronik Stuttgart
- [Richter, 01] H. Richter, Persönliche Mitteilung (2001), ANTEC GmbH Kelkheim, Daten stammen von 1996/7

- [Rincon, 01] C.A.D. Rincon, E. Hernandez, M.I. Alonso, M. Garriga, S.M. Wasim, C. Rincon, M. Leon, Optical transitions near the band edge in bulk $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ from ellipsometric measurements, Materials Chemistry and Physics **70**, p. 300 (2001)
- [Rockett, 91] A. Rockett and R.W. Birkmire, *CuInSe*₂ for photovoltaic applications, J. Appl Phys. **70**, p. 81-97 (1991)
- [Rhoderick, 88] E. H. Rgoderick and R.H. Williams, Metal-semiconductor contacts, SE Clarendon Press, Oxford, 1988, p. 90
- [A. Romeo, 97] A. Romeo, A.N. Tiwari, H Zogg, M. Wagner and J.R. Guenter, Influence of transparent conducting oxides on the properties of CdTe/CdS solar cells, Proc. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, July 1997 Vienna (Austria), p. 6
- [A. Romeo, 00] A. Romeo, D.L. Bätzner, H. Zogg and A.N. Tiwari, A comparison of the vacuum evaporated CdTe for substrate and superstrate solar cells, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, May 1-5, Glasgow, Scottland, p. 843 (2000)
- [N. Romeo, 99] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi and V. Canevari, High efficiency and stable CdTe/CdS thin film solar cells on soda lime glass, Solar Energy Materials and Solar Cells 58, p. 209 (1999)
- [N. Romeo, 00] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi and V. Canevari, Back contacts to CSS CdS/CdTe solar cells and stability of performances, Thin Solid Films 361-362, p. 327 (2000)
- [Sarlund, 96] J. Sarlund, M. Ritala, M. Leskela, E. Siponmaa and R. Zilliacus, Characterization of etching procedure in preparation of CdTe solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells 44 (2), p. 177 (1996)
- [Scheer, 61] J.J. Scheer and J. Van Laar, Photo-electric emission from cadmium telluride, Philips Res. Repts. 16, p. 323 (1961)
- [Schmidt, 96] D. Schmid, M. Ruckh and H.W. Schock, A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures, Solar Energy Materials and Solar Cells 41/42, p.281 (1996)
- [Schmidt, 00] T. Schmidt, K. Durose, C. Rothenhäusler and M. Lerch, Chemical stability of Sb₂Te₃ back contacts to CdS/CdTe solar cells, Thin Solid Films **361-361**, p. 383 (2000)
- [Schock, 94] H.W. Schock, Strategies for the development of multinary chalcopyrite based thin film solar cells, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 11-15 April 1994, p. 944
- [Schock, 00] H. W. Schock, Forschungs-Verbund Sonnenenergie: TCO für Dünnschichtsolarzellen, Workshop 10.-11.02.2000 in Jülich, Herausgeber: H. Wagner (FZJ), W. Fuhs (HMI), G. Stadermann (FVS), S. 45

- [Schwank, 67] R.W. Schwank, Surface proporties of II-VI compounds, Phys. Rev. 153 (3), p. 844 (1967)
- [Seifert, 98] O. Seifert, F. Engelhardt, Th. Meyer, M. Hirsch, J. Parisi, C. Beilharz, M. Schmitt, and U. Rau, Observation of a metastability in DC and AC electrical transport properties of Cu(In,Ga)Se₂ single crystals, Thin Films and Solar Cells, Inst. Phys. Conf. Ser. **152**, p. 253 (1998)
- [Shafarman, 96] W.N. Shafarmann and J.E. Phillips, Direct current-voltage measurements of the Mo/CuInSe₂ contact on operating solar cells, proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., p. 917 (1996)
- [Shimizu, 00] A. Shimizu, S. Chaisitsak, T. Sugiyama, A. Yamada and M. Konagai, Zinc-based buffer layer in the Cu(InGa)Se₂ thin film solar cells, Thin Solid Films 361, p. 193 (2000)
- [Shockley, 52] W. Shockley and W.T. Read, Statistics of the recombination of holes and electrons, Phys. Ref. 87, p. 835 (1952)
- [Siponmaa, 95] E. Siponma, J. Sarlund, M. Ritala and M. Leskelae, Analysis of acid mixture back contact etch treated CdTe-surface with XRD, glancing angle XRD, XPS, profiling XPS, SIMS and NAA, Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Nice, Frankreich), p. 1658 (1995)
- [Singh, 95] V.P. Singh, O.M. Erickson and J.H. Chao, Analysis of contact degradation at the CdTe-electrode interface in thin CdTe-CdS solar cells, J. Appl. Phys. 78 (7), p. 4538 (1995)
- [Stary, 89] Z. Stary and J. Horak, Schichtkristalle Bi₂Te₃ und Sb₂Te₃ Punktdefekte, Bindungspolarität und einige Transporteigenschaften, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 93, p. 1231 (1989)
- [Sze, 81] S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, Second Edition, Wiley, New York, p. 258 (1981)
- [Taguchi, 74] T. Taguchi, J. Shirafuji and Y. Inuishi, High-purity CdTe single crystals grown from solution, Jpn. J. Appl. Phys. 13 (7), p. 1169 (1974)
- [Tersoff, 86] J. Tersoff, Band lineups at II-VI heterojunctions: failure of the commonanion rule, Phys. Rev. Lett. 56 (25), p. 2755 (1986)
- [Tatarenko, 97] S. Tatarenko, T. Baron, A. Arnoult, J. Cibert, M. Grün, A. Haury, Y. Merle d'Aubigne, A. Wasiela and K. Saminadayar, Nitrogen doping of Te-based II-VI compounds, J. Cryst. Growth 175-176, p. 682 (1997)
- [Ulrich, 02] S. Ulrich, Doktorarbeit Universität Oldenburg, (2002) in Vorbereitung
- [Unerg, 86] K. Unger, Verbindungshalbleiter, Akademische Verlagsgesellschaft Geesr & Portig, Leipzig 1986, S. 304 ff.

- [Wang, 00] H.P. Wang, I. Shih, and C.H. Champness, Studies on monocrystalline CuInSe₂ and CuIn₃Se₅, Thin Solid Films **361**, p. 494 (2000)
- [Watanabe, 82] K. Watanabe, N. Sato, and S. Miyaoka, New optical recording material for video disc system, J. Appl. Phys. 54, p. 1256 (1982)
- [Wu, 97] X. Wu, P. Sheldon, T.J. Coutts, D.H. Rose, and H.R. Moutinho, Application of Cd₂SnO₄ transparent conducting oxides in CdS/CdTe thin-film devices, Proc. of 26th PVSC, September 1997 Anaheim (Californien), p. 347
- [Wu, 01] X. Wu, J.C. Keane, C. DeHart, R.G. Dhere, D.S. Albin, A. Duda and T.A. Gessert, 16,4% CdS/CdTe Polycrystalline thin-film solar cell, Proc. of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Oct. 22-26, Munich, Germany, Thin Solid Films 403-404 (2002)
- [Würfel, 95] P. Würfel, Physik der Solarzellen, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995, S. 58 ff., 67 und 78 ff.

A Tabellen

Parameter	$Cu(In,Ga)Se_2$	CdS	ZnO:Al
$E_g [eV]$	1,2	2,42	3,5
$\varepsilon/\varepsilon_0$	$13,6^{+}$	9,0	8,5
$N_C [cm^{-3}]$	$6,8 \cdot 10^{17+}$	$2,2.10^{18}$	$5,2 \cdot 10^{18}$
$N_V [cm^{-3}]$	$1,5 \cdot 10^{19+}$	$1,8{\cdot}10^{19}$	$1,0.10^{18*}$
$v_{thn} [cm s^{-1}]$	$3,9{\cdot}10^{7+}$	$2,6.10^{7}$	$2,0.10^{7}$
$v_{thp} \ [cm \ s^{-1}]$	$1,4 \cdot 10^{7+}$	$1,3.10^{7}$	$1,0.10^{7*}$
$\mu_n [\mathrm{cm}^2 \mathrm{V}^{-1} \mathrm{s}^{-1}]$	100^{+}	340	10
$\mu_p [\mathrm{cm}^2 \mathrm{V}^{-1} \mathrm{s}^{-1}]$	50^{+}	10	10*
$\alpha \left[\sqrt{eV} \mathrm{cm}^{-1} \right]$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,0.10^{5}$	$1,0{\cdot}10^{6}$
$\chi \; [\mathrm{eV}]$	4,5	4,2	4,57

Tabelle 12: Dies ist die Grundparametertabelle, die für alle CIGS-Solarzellensimulationen benutzt wurde. Die bekannten Werte wurden aus Tab. 2 übernommen. $N_{C,V}$ und $v_{thn,p}$ wurden mit Gleichung (15) bzw. (10) berechnet. Unbekannte Werte wurden ⁺ von ähnlichem Material (CuInSe₂) übernommen oder ^{*} geschätzt.

Parameter	CdTe	CdS	ITO
$E_g [eV]$	1,49	2,42	$3,\!65$
$\varepsilon/\varepsilon_0$	10,4	9,0	8,9+
$N_{C} [cm^{-3}]$	$7,9{\cdot}10^{17}$	$2,2{\cdot}10^{18}$	$5,2 \cdot 10^{18}$
$N_V [cm^{-3}]$	$1,\!3{\cdot}10^{19}$	$1,8{\cdot}10^{19}$	$1,0.10^{18*}$
$v_{thn} [cm s^{-1}]$	$3,7{\cdot}10^{6}$	$2,6{\cdot}10^{7}$	$2,0.10^{7}$
$v_{thp} \ [cm \ s^{-1}]$	$2,0.10^{7}$	$1,\!3{\cdot}10^{7}$	$1,0.10^{7*}$
$\mu_n [\mathrm{cm}^2 \mathrm{V}^{-1} \mathrm{s}^{-1}]$	110	340	10
$\mu_p [\rm cm^2 V^{-1} s^{-1}]$	70	10	10*
$\alpha \; [\sqrt{eV} \; \mathrm{cm}^{-1}]$	$1,5{\cdot}10^{5}$	$1,0{\cdot}10^{5}$	$1,0.10^{6}$
$\chi [eV]$	4,5	4,5	4,8

Tabelle 13: Dies ist die Grundparametertabelle, die für alle CdTe-Solarzellensimulationen benutzt wurde. Die bekannten Werte wurden aus Tab. 2 übernommen. $N_{C,V}$ und $v_{thn,p}$ wurden mit Gleichung (15) bzw. (10) berechnet. Unbekannte Werte wurden ⁺ von ähnlichem Material übernommen oder ^{*} geschätzt.

Schicht	CIGS/CdTe	CdS	Grenzfläche CdS/Fenster	ZnO:Al/ITO
flache Dotierung [cm ⁻³]			1	1.10^{20}
Störstellenniveau [eV]	neutrale Störstelle	0,6 neutral	gleichmäßig neutral	0,6 neutral
Störstellendichte [cm ⁻³]	X	1.10^{18}	$1.10^{12}~{ m cm^{-2}}$	1.10^{19}
$n-EQS \ [cm^2]$	1.10^{-13}	1.10^{-12}	1.10^{-12}	1.10^{-12}
$p-EQS [cm^2]$	1.10^{-13}	1.10^{-12}	1.10^{-12}	1.10^{-12}
Bemerkung	X zum Einstellen des	Kein Photostrom	Rekombinationsgeschw.	
	Wirkungsgrades	aus dem CdS	$1.10^{6} { m ~cm~s^{-1}}$	
	verwendet		kein Photostrom	
			aus Fenster	

Tabelle 14: Generell verwendete Störstellenparameter in allen Simulationen.

B Dotierung mit plasmaangeregtem Stickstoff

Sowohl die ZnTe-Rückkontaktzwischenschicht als auch der Absorber CdTe haben für die Verwendung in der Solarzelle eine viel zu geringe p-Dotierungskonzentration. Für ZnTe als Rückkontaktzwischenschicht ist eine p-Dotierungskonzentration größer als 10^{19} cm⁻³ sinnvoll. Niedrigere Dotierungen sind nicht für den Zweck geeignet, eine durchtunnelbare Barriere zum Kontaktmetall zu bilden. Ebenso ist für den CdTe-Absorber eine wesentlich höhere p-Dotierungskonzentration als 10^{14} cm⁻³ sinnvoll, die sich durch die Aktiverung mit CdCl₂ von selbst einstellt. In den Kapiteln über Photoleitung wird deutlich, daß die durch Licht induzierte höhere effektive p-Dotierung im CdTe bzw. CdS eine Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften bewirkt (geringerer Grenzflächenrekombinationsstrom, geringerer Spannungsverlust durch die CdS-Barriere, geringerer Spannungsverlust durch die Rückkontaktbarriere). Deshalb ist auch anzunehmen, daß eine gezielte höhere Dotierung sich positiv auf den Wirkungsgrad der Solarzelle auswirkt. Außerdem ist mit einer höheren Dotierung ebenso eine höhere Leerlaufspannung zu erwarten und die Schichtdicke des Absorbers könnte prinzipiell verringert werden. Ich schätze, daß eine optimale p-Dotierungskonzentration etwa in der Größenordnung der natürlichen CIGS-Dotierung von etwa 10^{16} cm⁻³ liegt. Eben diese p-Dotierung ist mit plasmaangeregtem Stickstoff für CdTe ohne weiteres möglich. Auch die p-Dotierung von ZnTe auf etwa 10¹⁹ cm⁻³ ist mit dieser Methode durchführbar [Baron, 97], [Baron, 94]. Allerdings muß für die p-Dotierung von CdTe (bis zu 10^{18} cm⁻³) ein Cadmiumüberschuß in der Dampfphase vorhanden sein [Baron, 97], [Oehling, 95], [Ortner, 96]. Für die p-Dotierung von ZnTe ist ein stöchometrisches Verdampfen ausreichend.

Aus den oben genannten Gründen möchte ich eine Verdampferquelle vorstellen, die es ermöglichen kann, große Flächen mit plasmaangeregtem Stickstoff während der Beschichtung gezielt zu dotieren. Die Technologieskizze möchte ich für die Inlineanlage, wie sie im ISFH verwendet wird, aufzeigen. Die Dotierung der Schichten geschieht während des Aufdampfens. Das wesentliche Element der Anlage ist eine Hohlkathode, wie sie am Frauenhofer Institut für Schicht und Oberflächentechnik (IST) entwickelt wurde (Patent in Vorbereitung). Eine Skizze einer solchen Apparatur ist in Abb. 25 dargestellt.

Ein Transportwagen (1) befördert das Substrat oberhalb der Quelle entlang. Die Quelle ist als Linearverdampfer ausgelegt. Ihre Längsachse liegt senkrecht zur Transportrichtung. Wärmeschilde (2) aus Molybdän verhindern ein Ankoppeln der Substrattemperatur zur Quelle. Ein dünnwandiges Röhrchen aus Wolfram dient als Linearverdampfer für Cadmiumdraht (3). Das Röhrchen ist in ein Keramikröhrchen zur elektrischen Isolation eingesetzt. Durch eine Reihe kleiner Löcher längs des Wolframröhrchens und des auf derselben Seite aufgeschliffenen Keramikröhrchens kann Cadmiumdampf austreten. Sowohl die Hohlkathodenquelle für plasmaangeregten Stickstoff (4), als auch die Cadmiumquelle und die Öffnung der Hauptquelle (5) sind so ausgerichtet, daß sich ihre Teilchenstrahlen auf einer Linie auf dem Substrat überlappen.

Die Hohlkathode besteht aus einem in der Längsachse durchtrennten metallischen Rohr (Durchmesser ca. 1-2 cm). Die beiden halbmondförmigen Rohrteile werden durch eine elektrische Isolationsschicht wieder miteinander zu der ursprünglichen Rohrform verbunden. Der Innenraum des Rohres ist ebenfalls elektrisch isolierend beschichtet. Das



Abbildung 25: Skizze einer Verdampferquelle mit Hohlkathode zur Plasmadotierung und zusätzlicher Cadmiumquelle zur Effizienzerhöhung der Dotierung. Die Skizze wird im Text anhand der Nummern erläutert. Die Grundfläche der dargestellten Quelle beträgt 20·20 cm²

Rohr selbst ist vakuumdicht abgeschlossen. An einem Ende kann über einen Massenflußregler ein Gas eingelassen werden. Zwischen den beiden halbmondförmigen Rohrteilen kann von außen eine elektrische Wechselspannung angelegt werden, die in dem Rohr bei einem Druck von 10^{-2} bis 10^{-3} mbar ein Plasma zündet. Durch sehr kleine (ca. 0,1 mm) in ca. 1 cm Abstand voneinander auf einer Linie entlang der Rohrlänge angeordnete Löcher können ionisierte Teilchen austreten. Durch diese Methode kann über eine sehr große Länge ein homogener, zeitlich gleichmäßiger Fluß von plasmaangeregtem Gas zielgerichtet eingestellt werden. Eine ähnliche Variante der Hohlkathode wird von Belkind et al. [Belkind, 95] beschrieben. Die Abschirmbleche im Austrittsbereich der Hohlkathodenplasmaquelle müssen besonders sorgfältig geerdet werden, um Aufladungseffekte zu vermeiden.

Die Öffnung der Hauptquelle besteht aus Molybdänblech mit einer Löcherreihe entlang der Längsachse (5). Durch Verwendung eines Metalls im Austrittsbereich der Quelle wird die Wärmeabstrahlung auf das Substrat gering gehalten. Die Lochblende ist herausnehmbar, um die experimentelle Bestimmung eines geeigneten Lochabstands durch Austauschen der Lochblende zu ermöglichen. Der Turm der Hauptquelle (6) hat einen Schließmechanismus (7), um ein Austreten des Dampfs nach einem Prozeß zu verhindern. Dieser Turm kann separat von der Hauptquelle über in Keramikhülsen verlegtem Widerstandsdraht (Wolfram) (8) geheizt werden. Durch seinen sehr kompakten Aufbau hat der Turm eine geringe Wärmekapazität. Er ist dadurch schnell aufheiz- und abkühlbar. Die Wärme wird zusätzlich zur Abstrahlung an die Umgebung mit zwei Kühlstäben (9) abgeführt. Die Kühlstäbe sitzen am engsten Punkt des Turms, so daß der Dampf aus der Quelle nach Ausschalten der Turmheizung die Verengung zusetzt und die Quelle verschließt. Dadurch wird unnötige Verschmutzung der Vakuumkammer und der Verbrauch des zu sublimierenden Materials nach der Prozessierung verringert. Dieses Prinzip wurde bereits von der Firma ANTEC GmbH patentiert. Außerdem kann der Turm einen schnellen Prozeßstart ermöglichen, da bei vorgeheiztem Vorratsraum (12) durch Erhitzen des kleinen Turms die Verstopfung an der verengten Stelle schnell beseitigt und der Verdampfungsprozeß direkt gestartet wird.

Diese Prozeßauslegung ist wesentlich schneller und hat eine bessere Materialausbeute und eine geringere Verschmutzung der Vakuumkammer zur Folge als ein Verdampfertiegel ohne Turm. Koppelt die Temperatur des Turms zu stark an die des Vorratsraums an, so daß bei ausgeschalteter Turmheizung sich die Verengung (7) nicht zusetzt, so muß der Turm durch eine zusätzliche Keramikisolierung am Auflagepunkt zum Vorratsraum thermisch getrennt werden. Die Temperatur des Turms wird mit einem Thermoelement in der Nähe der Verengung (10) gemessen.

Ein Sprengen der Quelle durch zu hohen inneren Druck ist nicht zu befürchten. Bei der maximal zulässigen Quelltemperatur von 750°C hat CdTe einen Gleichgewichtsdampfdruck von 1 mbar (CdS und ZnTe haben einen noch geringeren Dampfdruck). Bei entleerter Vakuumkammer ist die sich dann zum Quellenäußeren hin einstellende Druckdifferenz von 1 mbar unkritisch. Dieser Druck übt bei einer Quellendeckelfläche von ca. 100 cm² eine um mehr als eine Größenordnung geringere Kraft aus als die Gewichtskraft des Quellendeckels (11) selbst. Stellt sich durch eine versehentlich höhere Temperatur ein höherer Druck ein, so kann sich der Quellendeckel heben und einen Druckabbau ermöglichen, da er nur lose auf der Quelle aufliegt.

In dem Vorratsraum (12) liegt das zu sublimierende Granulat. Der Vorratsraum wird über in Keramikhülsen verlegtem Widerstandsdraht im Deckel (11+8) und im Boden (13+8) geheizt. Turm (6), Deckel (11), Vorratsraum (12) und Boden (13) sind separate aus Graphit gefertigte Teile. Sie werden nur aufeinandergelegt. Das Volumen von Turm (6), Deckel (11), Vorratsraum (12) und Boden (13) sollte möglichst gering ausfallen, um mit einer geringen Wärmekapazität der Quelle einen schnellen Aufheiz- und Abkühlzyklus zu erhalten. Durch die Ausführung in separaten Teilen ist es möglich, die mit Keramikhülsen isolierten Widerstandsdrähte (8) einfach zu verlegen. Die Temperatur des Vorratsraums wird mit einem Thermoelement (14) gemessen und kann darüber geregelt werden. Über eine sehr kleine Öffnung im Vorratsraum (15) kann ein wenig Dampf austreten. Ein Schwingquarz (16), der in diesem Dampfstrom positioniert ist, erlaubt über die Messung der Abscheiderate, den Dampfdruck im Vorratsraum zu beurteilen. Die gesamte Quelle wird mit vier Metallstiften (17) über einer Kühlplatte (18) positioniert, so daß über Wärmestrahlung ein Abkühlen des Vorratsraums möglich ist. An der Kühlplatte sind die Quelle umgebende Wärmeschilde (2) montiert.

Dieser Aufbau der Quelle hat wesentliche Vorteile gegenüber dem in Kap. 4.1 vorgestellten Sublimationsverfahren:

- 1. Es ist eine gezielte Dotierung der aufgedampften Schicht mit plasmaangeregtem Stickstoff und Cadmium-Überschuß möglich.
- 2. Die Materialausbeute ist wesentlich höher.
- 3. Die Verschmutzung der Vakuumkammer ist geringer.
- 4. Die Aufheiz- und Abkühlrate sind wesentlich schneller.
- 5. Der Transportwagen kann die Quelle trotz hoher Vorratsraumtemperatur verlassen, wenn der Schließmechanismus geschlossen ist.
- 6. Der Füllstand des Vorratsraums kann über den Schwingquarz indirekt überprüft werden.
- 7. Die Aufdampfrate ist durch das große Verhältnis von Vorratskammer zu Austrittsöffnung unabhängig von dem Füllstand des Vorratsraumes.
- 8. Die Substrattemperatur kann durch den geringen Wärmeübertrag von der Quelle zum Transportwagen unabhängig von den Quellentemperaturen eingestellt werden.

C Abkürzungsverzeichnis

Chemical Bath Deposition

CIS $CuInSe_2$ CIGS $Cu(In,Ga)Se_2$ CGS $CuGaSe_2$ CSSClose Spaced Sublimation EQE External Quantum Efficiency EQS Einfangquerschnitt IQE Internal Quantum Efficiency i-TCO intrinsic Transparent Conductive Oxyd ITO Indium Tin Oxide MBE Molecular Beam Epitaxy PPQ Photostrom pro Strahlungsquant ODC Ordered Defect Compound OVC Ordered Vacancy Compound REM Raster-Elektronen-Mikroskop SIMS Secundäry Ion Mass Spectroscopy SNMS Secundäry Neutral Mass Spectroscopy TCO Transparent Conductive Oxide UPS Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy XRD X-Ray Diffraction

IPE	Institut für Physikalische Elektronik Universität Stuttgart
	Pfaffenwaldring 47
	70569 Stuttgart
	http://www.uni-stuttgart.de/UNIuser/ipe/res/ip/ipe-ueber.html
ISFH	Institut für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal
	Am Ohrberg 1
	31860 Emmerthal
	http://www.ISFH.de
IST	Fraunhofer Institut für Schicht und Oberflächentechnik
	Bienroder Weg 54 E
	D-38108 Braunschweig
	http://www.ist.fhg.de
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Würtemberg
	Heßbrühlstraße 21
	70565 Stuttgart
	http://www.zsw-bw.de

CBD

D Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Probenfläche	m^2
A^*	effektive Richardsonkonstante	$A m^{-2} K^{-2}$
d	Maß für die Steigung einer Potentialbarriere	m
D_p	Diffusionskonstante der Löcher	$\mathrm{m}^2~\mathrm{s}^{-1}$
E_C	Energie der Leitungsbandunterkante	J
$E_{dn,dp}$	Demarkationsniveau für Elektronen bzw. Löcher	J
E_g	Bandlücke eines Halbleiters	J
\mathbf{E}_{max}	Maximale Feldstärke eines Schottky-Kontaktes	${ m V}~{ m m}^{-1}$
EQE	Externe Quantenausbeute	%
$E_{Fn,p}$	Ferminiveau der Elektronen bzw. Löcher	J
E_V	Energie der Valenzbandoberkante	J
E_T	Störstellenniveau	J
FF	Füllfaktor	%
J_d	Driftstromdichte	$A m^{-2}$
J_{th}	Stromdichte der thermischen Emission	$A m^{-2}$
I_{Bias}	Biasstrom durch eine Solarzelle	А
J_{sc}	Stromdichte durch die Solarzelle bei 0 V	А
IQE	Interne Quantenausbeute	%
\overline{l}	mittlere freie Weglänge zwischen zwei Kollisionen	m
$m_{p,n}^*$	effektive Masse der Löcher (p) bzw. Elektronen (n)	kg
N_d	effektive Dotierungskonzentration	m^{-3}
N_C	effektive Zustandsdichte im Leitungsband	m^{-3}
$N_{n,p}$	Dotierdichte für Donatoren n bzw. Akzeptoren p	m^{-3}
n_T	Besetzungsdichte	1
N_V	Effektive Zustandsdichte im Valenzband	m^{-3}
T	Temperatur	Κ
U	Spannung an einer Solarzelle	V
U_d	Diffuisonsspannung	V
U_{oc}	Leerlaufspannung eine beleuchteten Solarzelle	V
$\overline{v}_{n,p}$	thermische Geschwindigkeit für Elektronen bzw. Löcher	${\rm m~s^{-1}}$
w_n	Raumladungszonenweite im n-Gebiet	m
w_p	Raumladungszonenweite im p-Gebiet	m
ε	Dielektrizitätskonstante	$\mathrm{CV}^{-1}\mathrm{m}^{-1}$
η	Wirkungsgrad	%
ϕ_b	Barierenhöhe einer Schottkybarriere	J
$\sigma_{n,p}$	Einfangquerschnitt für Elektronen bzw. Löcher	m^2
$\overline{ au}_k$	mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen	S
ξ_p	Abstand zwischen E_{Fp} zu E_C	J
Φ_{eP}	Photonenfluß der eingekoppelten Photonen	$m^{-2}s^{-1}$
Φ_L	Ladungsfluß	$m^{-2}s^{-1}$
Φ_P	Photonenfluß der auftreffenden Photonen	$m^{-2}s^{-1}$

Konstanten

Symbol	Bedeutung	Wert	Einheit
k_b	Boltzmannkonstante	$1,3804 \cdot 10^{-23}$	JK^{-1}
q	Betrag der Elementarladung	$1,6021 \cdot 10^{-19}$	С
ε_0	elektrische Feldkonstante	$8,8542 \cdot 10^{-12}$	$\mathrm{AsV^{-1}m^{-1}}$
h	Planck-Konstante	$6,\!6256\!\cdot\!10^{-34}$	Js

Lebenslauf

Persönliche Daten:	Marc Köntges geb. am 10. Februar 1972 in Osnabrück verheiratet
Schulausbildung: 1978 - 1983 1983 - 1985 1985 - 1992	Grundschule Osnabrück/Atter Orientierungsstufe Osnabrück/Eversburg Ratsgymnasium Osnabrück mit Abschluß der allgemeinen Hochschulreife
Hochschulstudium: 10.92 - 03.95	Studium der Physik an der Universität Osnabrück mit Nebenfach Informatik Vordiplom nach 4. Semester mit Gesamtnote gut
03.95 - 07.98 03.97 - 06.97	Fortsetzung Physikstudium an der Universität Oldenburg Beginn der Diplomarbeit am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung und dem Institut für Physikalische Elektronik an der Universität Stuttgart
07.97 - 05.98	Fortsetzung der Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Oldenburg bei Prof. Parisi zum Thema: Elektrische Charakterisierung von Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen zur Bestimmung von Qualitätsmerkmalen
06.98 06.98-07.98	Diplom in Physik, Gesamtnote gut Projektarbeit: Admittanzmessungen an Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen, Universität Oldenburg
Promotion: 08.98-06.02	Promotion am Fachbereich Physik der Universität Oldenburg und am Institut für Solarenergieforschung in Hannover Thema: Beleuchtungsabhängiger Ladungstransport durch durch tiefe kompensierende Störstellen in CdTe- und Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen Abschluß der Promotion, Gesamtnote sehr gut
Anstellung: ab 02.02	Institut für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal Abteilung Dünnschichttechnik, Projektleitung

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Oldenburg, den 26.4.2002

(Marc Köntges)