

Materialwissenschaftliche Untersuchungen
an
CdTe-CdS-Heterosolarzellen

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(*Dr. rer. nat.*)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomphysiker Mathias Hädrich
geboren am 14.05.1980 in Rüdersdorf bei Berlin

Gutachter:

1. **Prof. Dr. W. Witthuhn** (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. **Prof. Dr. S. Siebentritt** (Universität Luxemburg)
3. **Prof. Dr. H.-W. Schock** (Helmholtz-Zentrum Berlin, Technische Universität Berlin)

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 23.06.2009

Tag der öffentlichen Verteidigung: 30.06.2009

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	CDTE-CDS-HETEROSOLARZELLEN – HINTERGRUND.....	5
2.1	Materialeigenschaften von CdTe und CdS.....	5
2.2	Abscheidung dünner CdTe- und CdS-Schichten	5
2.3	CdTe-Solarzellen.....	6
2.3.1	Aufbau einer typischen CdTe-Solarzelle.....	6
2.3.1.1	Glassubstrat	6
2.3.1.2	Frontkontakt.....	7
2.3.1.3	CdS-Schicht.....	7
2.3.1.4	CdTe-Schicht	7
2.3.1.5	Rückkontakt.....	8
2.3.2.	Energiebanddiagramm und Dotierung	8
2.3.3.	Charakterisierung von CdTe-Solarzellen im Hinblick auf die Prozessierung.....	10
2.3.3.1	Wachstum und Rekristallisation der CdTe-Schicht.....	10
2.3.3.2	Durchmischung am p-n-Übergang.....	10
2.3.3.3	Rückkontaktbildung.....	12
3	GRUNDLAGEN DER CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN.....	14
3.1	Strom-Spannungs-Kennlinie (I-U)	14
3.2	Transmission, Reflexion, Absorption und Absorptionskoeffizient (R, T, A, α)	16
3.3	Externe Quanteneffizienz und spektrale Empfindlichkeit (EQE, SR).....	17
3.4	Kapazitäts-Spannungs-Messungen (C-V).....	20
3.5	Rutherford-Rückstreuung (RBS).....	21
3.6	Rasterelektronenmikroskopie und quantitative Röntgenanalyse (REM, EDX)	22
3.7	Röntgendiffraktometrie (XRD, GIXRD)	23
3.8	Photolumineszenzspektroskopie (PL)	24
4	PROZESSLINIE	25
4.1	CSS-Prozess.....	25
4.2	Aufbau und Verbesserung der Prozesslinie.....	27
4.3	Zusammenfassung zu Kapitel 4.....	29
5	VARIATION DER PROZESSPARAMETER	30
5.1	Substratglas.....	30
5.2	TCO.....	30
5.3	CdS-Schicht.....	30

5.4	CdTe-Schicht.....	31
5.5	Aktivierung.....	31
5.6	Rückkontakt.....	33
5.7	Zusammenfassung zu Kapitel 5.....	33
6	SCHICHTWACHSTUM UND REKRISTALLISATION	34
6.1	Einfluss der Substrattemperatur - Untersuchungen auf ITO.....	34
6.1.1	Strukturelle Untersuchungen.....	34
6.1.2	Rekristallisation extrem dünner CdTe-Schichten.....	39
6.1.3	Solarzellen auf ITO.....	40
6.2	Einfluss der Substrattemperatur - Untersuchungen auf FTO.....	41
6.2.1	Strukturelle Untersuchungen.....	41
6.2.2	Photolumineszenzmessungen.....	47
6.2.3	Solarzellen auf FTO.....	48
6.3	Zusammenfassung zu Kapitel 6.....	49
7	RÜCKKONTAKTBILDUNG	51
7.1	Strukturelle und chemische Untersuchungen	51
7.2	Eignung verschiedener Rückkontakte für Solarzellen mit dünnen Absorberschichten.....	54
7.2.1	Keine Behandlung der CdTe-Oberfläche	54
7.2.2	Plasma-Ätzen.....	55
7.2.3	NP-Ätzen.....	56
7.2.4	Cu-Au-Zwischenschicht.....	57
7.2.5	Rückkontakte für Solarzellen mit extrem dünnen CdTe-Schichten.....	58
7.3	Zusammenfassung zu Kapitel 7.....	59
8	ELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG	60
8.1	Dotierprofile in CdTe-Schichten	60
8.2	Elektrische Eigenschaften von CdTe-Schichten in IFK-Solarzellen	61
8.3	Zusammenfassung zu Kapitel 8.....	63
9	LICHTABSORPTION UND BELEUCHTUNGSABHÄNGIGE LADUNGSTRÄGERGENERATION	64
9.1	Optische Messungen an Solarzellenschichten	64
9.1.1	Transmission und Absorptionskoeffizient dünner CdS- und CdTe-Schichten	64
9.1.2	Durchmischung am p-n-Übergang	67
9.2	Messungen der externen Quanteneffizienz (EQE) von Solarzellen.....	72
9.2.1	Einfluss des Aktivierungsschritts.....	72
9.2.1.1	CdCl ₂ -Aktivierung.....	72
9.2.1.2	NaCl-Aktivierung	74
9.2.1.3	HCl-Aktivierung.....	75
9.2.2	Variation der CdTe-Schichtdicke für hohe und niedrige Substrattemperatur	76
9.2.3	Einfluss der CdS-Schichtdicke.....	78
9.2.4	Spannungsabhängige Ladungsträgersammlung	81
9.3	Optische und elektronische Verluste in CdTe-Solarzellen.....	83

9.3.1	Bestimmung optischer und elektronischer Verluste in EQE-Spektren.....	83
9.3.2	Modellierung der EQE einschließlich optischer und elektronischer Verluste.....	85
9.3.3	Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen	89
9.4	Zusammenfassung zu Kapitel 9.....	91
10	ZUSAMMENFASSUNG	93
	REFERENZEN.....	96
	PUBLIKATIONEN.....	102
	DANKSAGUNG	103
	EHRENWÖRTLICHE ERKLÄRUNG	105
	LEBENS LAUF	106

1 Einleitung

Die Deckung des Weltenergiebedarfs bei zunehmender Verknappung der natürlichen Ressourcen stellt eine wesentliche Herausforderung des 21. Jahrhunderts dar. Gegenwärtig wird der größte Anteil der Primärenergie aus fossilen Energieträgern erzeugt – unter massiver Freisetzung des Treibhausgases CO₂. Die Korrelation zwischen dem seit der beginnenden Industrialisierung ständig wachsenden Ausstoß von Treibhausgasen und deren Ansammlung in der Atmosphäre mit verheerenden Folgen für Mensch und Umwelt ist gemeinhin anerkannt [IPCC 2007]. Auch der verstärkte Einsatz von Kernenergie ist keine zufrieden stellende Lösung, da die Frage nach einer sicheren Endlagerung der Abfälle unbeantwortet bleibt.

Die Photovoltaik (PV) hat das Potential, einen wesentlichen Anteil der Erzeugung von Primärenergie zu gewährleisten – unter Vermeidung von Emissionen. Durch die Sonne wird pro Stunde so viel Energie auf die Erde eingestrahlt, wie in einem ganzen Jahr von der gesamten Weltbevölkerung verbraucht wird [Crabtree 2007]. Modellrechnungen zeigen, dass das Energieproblem durch eine effiziente Nutzung der Sonnenstrahlung bereits mit der vorhandenen PV-Technologie lösbar ist [Weber 2009]. In einigen Szenarien wird damit gerechnet, dass am Ende dieses Jahrhunderts die direkte Nutzung der Sonnenenergie durch Photovoltaik und Solarthermie den größten Teil der Energieversorgung sicherstellen wird [WBGU 2003]. In den letzten Jahren hat der PV-Markt ein rasantes Wachstum durchlaufen. Allein im Jahr 2008 wurden weltweit Photovoltaikanlagen mit einer Gesamtleistung von etwa 6 GW_P neu installiert [BSW 2009], was etwa der Leistung von 6 Kernkraftwerken entspricht¹. Bereits in wenigen Jahren ist die Kostengleichheit von photovoltaisch und konventionell erzeugter Elektroenergie zu erwarten [EPIA 2008].

Für über 90% der produzierten Photovoltaik-Module werden im Moment Solarzellen aus ein- oder multikristallinem Silizium verwendet. Mit diesen Technologien werden hohe Laborwirkungsgrade von bis zu 25 bzw. 20% und Modulwirkungsgrade von über 20 bzw. 15% erreicht [Green 2009]. Jedoch ist der Einsatz von hochreinem Silizium erforderlich, dessen Herstellung aufwändig und teuer ist. Eine kostengünstige Option bieten Dünnschicht solarzellen. Bei diesen genügt aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten eine Halbleiterschicht von nur wenigen Mikrometern Dicke, um das Sonnenlicht effizient zu absorbieren, im Gegensatz zu etwa 200 µm bei Wafer-Solarzellen aus Silizium. Außerdem sind die Anforderungen an die Reinheit der Materialien geringer, weil in dünnen Schichten weniger Rekombinationsverluste auftreten. Die derzeit wichtigsten Materialien zur Herstellung von Dünnschicht solarzellen sind Dünnschicht-Silizium, Kupfer-Indium-Gallium-

¹) 1W_P (1Watt Peak) = 1W bei Einstrahlung von 1kW/m²

Diselenid und Cadmiumtellurid (CdTe), wobei die beiden letzteren die höchsten Laborwirkungsgrade von über 19 bzw. über 16% erreichen [Green 2009].

CdTe eignet sich hervorragend als Absorbermaterial in Dünnschichtsolarzellen. Neben der direkten Bandlücke von 1,5 eV, die optimal an das Sonnenspektrum angepasst ist, sind ein günstiges Schwachlicht- und Temperaturverhalten sowie die Möglichkeit zur Abscheidung dünner Schichten in robusten und kostengünstigen Prozessen zu nennen. CdTe ist eine stabile Verbindung und die Emission von Cadmium während und nach der Produktion von Solarmodulen gilt als gering [Fthenakis 2007]. In den letzten Jahren hat sich CdTe als eins der bedeutendsten Materialien für die Dünnschichtphotovoltaik etabliert. Der typische Modulwirkungsgrad liegt mit etwa 9% [Beach 2007] zwar unter dem von Wafer-Silizium-Modulen, jedoch sind die Produktionskosten je Watt Peak die niedrigsten in der gesamten PV-Industrie. Die weltweit installierte Gesamtleistung an CdTe-Solarmodulen beträgt bereits über 1 GW_p (Stand: Anfang 2009) und für Ende 2009 wird eine globale jährliche Produktionskapazität von ebenfalls 1 GW_p erwartet [First-Solar 2009].

Die industrielle Produktion zeigt, dass die Technologie der CdTe-Solarzellen bereits weit entwickelt ist. Allerdings besteht noch in verschiedener Hinsicht ein Entwicklungspotential. Nach theoretischen Rechnungen lässt sich ein Wirkungsgrad von über 20% erreichen [Sites 2007], also weit mehr als der oben skizzierte Stand. Zum anderen werden für Solarzellen und Module typischerweise 5 bis 10 µm dicke CdTe-Absorber verwendet, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten von CdTe wird zur Absorption von 99% der Sonnenstrahlung jedoch nur eine Schichtdicke von etwa 2 µm benötigt. Eine Verringerung der Absorberdicke bietet einerseits die Möglichkeit zur Materialeinsparung. Andererseits lassen sich mit dünnen Absorberschichten neue Konzepte wie das der Tandemsolarzelle verfolgen [Green 2006].

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von CdTe-CdS-Heterosolarzellen. Zur Herstellung der Solarzellen steht am Institut für Festkörperphysik der Universität Jena (IFK) eine Laborlinie zur Verfügung, die im Rahmen dieser Arbeit mit aufgebaut und weiterentwickelt werden konnte. Die Prozessführung ist industrienah, außerdem erlaubt der modulare Aufbau, die Proben nach jedem Herstellungsschritt zu untersuchen. Zur Abscheidung sowohl der CdTe- als auch der CdS-Schicht wird das CSS-Verfahren (*close space sublimation*, Sublimation bei geringem Abstand) verwendet, mit dem sich eine hohe Schichtqualität und hohe Abscheideraten erzielen lassen. Im ersten Schritt wird die Homogenität bei der CSS-Abscheidung verbessert. Ausgehend von Berechnungen zur Knudsen-Verdampfung im Nahfeld werden Bedampfungsprofile simuliert und daraus eine

Maske mit einem speziellen Lochmuster für die Verdampfertiegel entwickelt. Es geht zunächst darum, in der beschriebenen Laborlinie Solarzellen mit Eigenschaften entsprechend dem Industriestandard herstellen zu können. Im Laufe der Untersuchungen wird der so definierte Prozess verändert und ein neuer Standardprozess etabliert, mit dem es gelingt, verbesserte Solarzelleneigenschaften zu erreichen. Die Laborlinie und die verschiedenen Arten der Prozessführung sind in **Kapitel 4** beschrieben.

Zur Prozessentwicklung ist eine Vielzahl empirischer Untersuchungen notwendig, deren Ergebnisse in **Kapitel 5** zusammengefasst sind. Daraus werden zwei Strategien für die Entwicklung von Solarzellen mit dünnen Absorberschichten abgeleitet. Dies sind erstens die CSS-Abscheidung bei tiefer Substrattemperatur und zweitens die Verwendung von Kupfer-Gold-Doppelschichten für die Rückkontaktbildung.

Die CSS-Abscheidung wird bei möglichst hohen Temperaturen durchgeführt, um große Kristallite und eine geringe Korngrenzendichte zu erhalten. Zur Herstellung besonders dünner geschlossener Absorberschichten erweist sich dieser Wachstumsmodus jedoch als unvorteilhaft. Die Eignung niedriger Substrattemperaturen für die Schichtherstellung war zu Beginn dieser Arbeit kaum systematisch untersucht. In **Kapitel 6** wird die Abscheidung sowie die Rekristallisation von CdTe-Schichten im Hoch- und Tieftemperaturbereich (270 bzw. 470°C) untersucht. Es wird ein Verfahren entwickelt, mit dem unter Verwendung der CSS-Abscheidung bei tiefer Temperatur geschlossene Absorberschichten von weniger als 1 µm Dicke hergestellt werden können, die sich gut für die Anwendung in Solarzellen eignen. Außerdem wird nachgewiesen, dass hexagonale Phasen in der CdTe-Schicht auftreten können.

Zur Bildung des Rückkontaktes an die CdTe-Schicht sind besondere Maßnahmen erforderlich, um zu vermeiden, dass sich im Bandverlauf eine hohe Barriere bildet. Der Einsatz verschiedener Rückkontakte für Solarzellen mit dünnen Absorberschichten wird in **Kapitel 7** untersucht. Dazu werden aus der Literatur bekannte Möglichkeiten angewendet, um Rückkontakte für dünne CdTe-Schichten zu bilden, die nach den zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Es wird jeweils der Einfluss auf die Struktur und chemische Zusammensetzung der Schicht sowie auf die Eigenschaften kompletter Solarzellen analysiert.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der elektrischen und optischen Charakterisierung von CdTe-Solarzellen, die in den Kapiteln 8 und 9 beschrieben wird. In **Kapitel 8** werden Dotierprofile in CdTe-Schichten untersucht. Die Profile zeigen einen Anstieg der Dotierung mit der Tiefe, wie er auch aus der Literatur bekannt ist [Versluys 2003]. Es wird erstmals

nachgewiesen, dass dieser Anstieg ein Artefakt ist, das durch den Einfluss tiefer Störstellen verursacht wird. Außerdem wird gezeigt, dass die flache Dotierung der CdTe-Schicht ausgesprochen gering ist und die Raumladungszone tief in die Schicht hineinreicht.

In **Kapitel 9** wird eine Brücke zwischen den optischen und elektronischen Eigenschaften von CdTe-Solarzellen geschlagen. Aufgrund der in Kapitel 6 festgestellten Effekte des Auftretens hexagonaler Phasen und der Durchmischung zwischen CdTe und CdS sind Unterschiede der optischen Eigenschaften der dünnen Schichten im Vergleich zu Einkristallen zu erwarten. Deshalb wird zunächst die Absorption von CdS- und CdTe-Einzel- und Doppelschichten untersucht. Daraus wird der spektrale Absorptionskoeffizient bestimmt und ein Modell für die Durchmischung entwickelt. Die Ladungsträgersammlung wird anhand von Messungen der externen Quanteneffizienz (EQE) untersucht. Aufgrund der tiefenabhängigen spektralen Absorption lassen sich daraus Aussagen über die elektronischen Eigenschaften der CdTe-Schicht und die Durchmischung von CdTe und CdS ableiten. In diesem Zusammenhang werden der Einfluss der CdS-Schicht, die Schichtabscheidung bei hoher und tiefer Temperatur sowie unterschiedliche Arten der Aktivierung diskutiert.

Die Beschreibung der Generation und Sammlung von Ladungsträgern in CdTe-Solarzellen beruht auf Modellen, in denen angenommen wird, dass der wesentliche Anteil des Photostromes in der feldfreien Basis der Solarzelle erzeugt wird [Hegedus 2004]. Dabei ist die Ladungsträgersammlung in erster Linie diffusionsabhängig und die Sammlung in der vergleichsweise schmalen Raumladungszone wird als verlustfrei angenommen. Aus den Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften der CdTe-Schicht in Kapitel 7 ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Aufgrund der großen Ausdehnung der Raumladungszone in der CdTe-Schicht wird in dieser der größte Teil der Ladungsträgerpaare generiert und gesammelt. Deshalb dürfen die Rekombinationsverluste in der Raumladungszone nicht mehr vernachlässigt werden. In dieser Arbeit wird ein in sich abgeschlossenes, analytisches Modell entwickelt, in das die gemessenen optischen und elektrischen Eigenschaften der CdS- und CdTe-Schichten einfließen. In der Bilanz der Ladungsträgergeneration und -rekombination werden insbesondere die Rekombinationsverluste in der Raumladungszone berücksichtigt. Mit diesem Modell ist erstmals eine geschlossene analytische Beschreibung der Quanteneffizienz von CdTe-Solarzellen möglich. Aus der Anpassung der experimentellen Ergebnisse werden Aussagen über die elektronischen Verlustmechanismen und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im Absorber abgeleitet. Es wird gezeigt, dass die Stromdichte der besten Solarzellen dieser Arbeit nah am Optimum für die verwendete Glas-TCO-CdS-CdTe-Struktur liegt.

2 CdTe-CdS-Heterosolarzellen – Hintergrund

2.1 Materialeigenschaften von CdTe und CdS

Sowohl CdTe als auch CdS sind II-VI-Verbindungshalbleiter. Beide haben eine direkte Bandlücke ([Marple 1966], [Dutton 1958]). Die Bandlückenenergie bei 300 K beträgt für CdTe etwa 1,5 eV und für CdS 2,4 bis 2,5 eV [Madelung 1982, Madelung 1987]. Die bevorzugten Kristallstrukturen sind die kubische Zinkblendestruktur für CdTe und die hexagonale Wurzitstruktur für CdS. Außerdem sind für CdTe eine hexagonale und für CdS eine kubische Modifikation bekannt [Madelung 1982, Madelung 1987]. Das Phasendiagramm von CdTe zeigt kongruente Sublimation bei Temperaturen über 1092°C und Normaldruck [Zanio 1978]. Unter Vakuumbedingungen sublimiert CdTe bereits bei Temperaturen von etwa 600°C [Bonnet 1998]. Im Phasendiagramm tritt eine leichte Stöchiometrieabweichung zur Te-reichen Seite auf, die für die native p-Dotierung von CdTe verantwortlich gemacht wird [Bonnet 1998]. Auch CdS sublimiert und zeigt eine native n-Dotierung [Bonnet 1998].

2.2 Abscheidung dünner CdTe- und CdS-Schichten

Für die Abscheidung dünner polykristalliner CdTe- und CdS-Schichten existiert eine Vielzahl von Verfahren, die auch erfolgreich zur Herstellung kompletter Solarzellen geführt haben. Darunter sind sowohl Vakuum-Verfahren, in denen die Sublimation und stöchiometrische Resublimation der Materialien ausgenutzt werden, als auch Verfahren unter Atmosphärenbedingungen. So werden für CdS-Schichten beispielsweise die chemische Badabscheidung, Sputtern, die physikalische Dampfphasenabscheidung (physical vapour deposition, PVD) sowie die CSS-Abscheidung (close-space-sublimation, Sublimation bei geringem Abstand) eingesetzt. CdTe-Schichten werden zum Beispiel elektrochemisch, im Siebdruckverfahren, durch Sputtern, PVD oder ebenfalls im CSS-Verfahren abgeschieden [McCandless 2002b]. Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Schichten hängen naturgemäß vom gewählten Abscheideverfahren ab, da die Temperaturen bei der Schichtabscheidung, die Reinheit der Materialien und des Prozesses sowie die Rate des Schichtwachstums bei den Verfahren sehr unterschiedlich sind. Im CSS-Verfahren können CdTe-Schichten hoher Materialqualität bei Raten von über 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ abgeschieden werden. Auch die Laborzelle, die den Weltrekordwirkungsgrad von 16,5% für CdTe-Solarzellen erreicht, wurde mit diesem Verfahren hergestellt [Wu 2001b]. Ein weiterer Vorteil ist die gute Materialausnutzung, die durch den geringen Abstand zwischen Substrat und Verdampfertiegel erreicht wird. Bei typischen Abscheidetemperaturen von 500 bis 600°C können Schichten mit

Korngrößen von mehreren Mikrometern erreicht werden. Seit einigen Jahren wird außerdem die Rolle von Sauerstoff bei der Abscheidung diskutiert [Romeo 2000b].

2.3 CdTe-Solarzellen

2.3.1 Aufbau einer typischen CdTe-Solarzelle

Der Aufbau einer typischen CdTe-Solarzelle ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

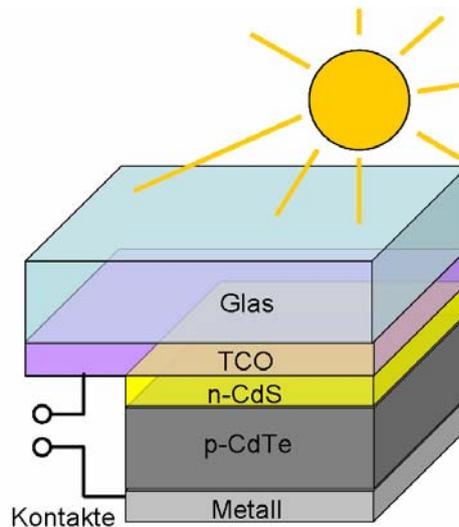


Abbildung 2.1: Aufbau einer typischen CdTe-Solarzelle

Meist wird für CdTe-Solarzellen die sogenannte Superstrat-Konfiguration verwendet. Das einfallende Licht durchstrahlt zunächst das Glas, die n-dotierte TCO-Schicht und die Fensterschicht aus n-CdS. In der p-CdTe-Absorberschicht wird der Großteil der einfallenden Sonnenstrahlung absorbiert und daraus Elektron-Loch-Paare erzeugt. Durch den p-n-Übergang zum Heteropartner CdS entsteht eine Raumladungszone, in deren Feld die erzeugten Ladungsträger getrennt werden. Der so entstandene Photostrom fließt entgegengesetzt zur Durchlassrichtung der p-n-Diode und kann somit bei Anschluss einer Last im äußeren Stromkreis elektrische Energie abgeben.

Die einzelnen Bestandteile der CdTe-Solarzelle werden im Folgenden näher erläutert.

2.3.1.1 Glassubstrat

Das Glassuperstrat wird im Folgenden immer als Substrat bezeichnet. Es sollte eine möglichst hohe Transmission für die einfallende Strahlung haben. Die Temperaturstabilität des meist eingesetzten, kostengünstigen Kalk-Natron-Glases begrenzt die Prozesstemperatur auf etwa

550°C. Hocheffiziente Laborsolarzellen werden deshalb teilweise auf teuren Borosilikatgläsern hergestellt, um höhere Prozesstemperaturen verwenden zu können und dadurch eine bessere elektronische Qualität der Schichten zu erreichen. Eine Alternative zu Glassubstraten bieten flexible Polymerfolien, die aber weniger temperaturstabil sind.

2.3.1.2 Frontkontakt

Als Frontkontakt wird eine sogenannte TCO (*transparent conductive oxide*, transparentes leitfähiges Oxid)-Schicht eingesetzt. Das TCO muss widersprüchliche Anforderungen erfüllen, da sowohl eine hohe Transmission als auch eine gute elektrische Leitfähigkeit erforderlich sind. Außerdem ist eine für die thermischen Herstellungsprozesse ausreichende Temperaturstabilität nötig. Die für CdTe-Solarzellen am häufigsten verwendeten TCOs sind $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (Indiumzinnoxid, ITO) und SnO_2 (Zinnoxid). Außerdem werden Cadmium- und Zinkstannat erfolgreich als TCO-Schichten angewendet [Wu 2001a]. Zur Verbesserung der Lichteinkopplung (*light trapping*) werden teilweise texturierte TCOs eingesetzt.

2.3.1.3 CdS-Schicht

Die n-CdS-Schicht dient als Heteropartner zur Bildung des p-n-Übergangs. Außerdem verbessert sie die Bandanpassung, da die Bandlücke von CdS zwischen der von TCO und CdTe liegt. Die CdS-Schicht trägt selber nichts zum Photostrom bei, absorbiert aber oberhalb seiner Bandlücke einen Teil der einfallenden Strahlung, aus der dann im CdTe-Absorber keine Ladungsträgerpaare mehr erzeugt werden können [Beach 2007]. Deshalb sollte die CdS-Schicht zwar möglichst dünn sein. Eine ausreichende Dicke muss jedoch einerseits zur Bandanpassung und andererseits zur Vermeidung von Kurzschlüssen gewährleistet sein.

2.3.1.4 CdTe-Schicht

Für die Anwendung als Absorberschicht in der Solarzelle ist die native p-Dotierung des CdTe günstig, da für den Photostrom die Minoritätsladungsträger entscheidend sind. Im p-Typ-Halbleiter sind dies die Elektronen, deren Beweglichkeit im Allgemeinen deutlich höher als die der Löcher ist. Die p-CdTe-Schicht sollte ausreichend dick sein, um einen Großteil der einfallenden Strahlung zu absorbieren. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten ist dazu eine Dicke von nur etwa 1 bis 2 μm nötig. Allerdings werden in der Regel wesentlich größere Schichtdicken von etwa 5 bis 10 μm verwendet, um eine geschlossene Schichtstruktur zu

erreichen und somit Kurzschlüsse zu vermeiden. Das gilt insbesondere dann, wenn durch hohe Abscheidetemperaturen große Körner und eine geringe Korngrenzendichte erzielt werden sollen. Die Korngrenzen können sich aufgrund einer erhöhten Defektdichte als Rekombinationszentren für die Ladungsträger auswirken. Außerdem diffundieren Verunreinigungen, die die elektronische Qualität der Halbleitermaterialien beeinträchtigen können, entlang der Korngrenzen wesentlich schneller als durch das kristalline Volumen. Die CdTe-CdS-Doppelschicht muss nach der Abscheidung in der Regel im sogenannten Aktivierungsschritt thermochemisch nachbehandelt werden. Die Aktivierung ist in der Regel erforderlich, um hohe Solarzelleffizienzen zu erreichen. Dazu wird die Schicht bei einer Temperatur von etwa 400°C einer chlorhaltigen Atmosphäre ausgesetzt. Als Chlorverbindung wird meist CdCl_2 verwendet, es sind aber auch alternative Verfahren mit HCl- oder Cl_2 -Gas bekannt. Die Funktionsweise des Aktivierungsschritts ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Die wesentlichen Befunde der zahlreichen Untersuchungen in der Literatur sind, dass eine Rekristallisation der CdTe-Schicht, eine Erhöhung der p-Dotierung und eine Durchmischung mit CdS an der Grenzfläche der beiden Schichten stattfinden [McCandless 2002b].

2.3.1.5 Rückkontakt

Vor Abscheidung der Rückkontaktmetallisierung ist in der Regel noch eine Zwischenschicht erforderlich, um den Rückkontakt an die CdTe-Schicht zu bilden. Eine Möglichkeit ist die Erzeugung eines Tellurüberschusses durch nasschemisches Ätzen. Am häufigsten werden dazu die NP-Ätzlösung, eine wässrige Lösung aus HNO_3 und H_3PO_4 , oder Brom-Methanol verwendet. Ein „trockener“ Prozess zur Oberflächenmodifikation ist das Plasma- oder Sputterätzen. Alternativ zur Erzeugung einer Te-reichen CdTe-Oberfläche kann eine Metall-Tellurid-Zwischenschicht verwendet werden, wobei Cu_xTe , Sb_2Te_3 und ZnTe die am besten untersuchten Verbindungen sind. Zur abschließenden Rückkontaktmetallisierung werden Metalle mit einer hohen Leitfähigkeit verwendet, beispielsweise Au, Ni oder Mo.

2.3.2. Energiebanddiagramm und Dotierung

Abbildung 2.2 zeigt das Banddiagramm einer CdTe-CdS-Solarzelle, wie es in der Arbeit von Fritsche et al. [Fritsche 2002] ausgehend von Photoelektronenspektroskopie-Messungen angenommen wird. Bei der verwendeten Solarzellenstruktur besteht der Frontkontakt aus einer ITO-Schicht mit einer dünnen SnO_2 -Schicht darauf, anschließend dem p-n-Übergang von CdS und CdTe sowie einem Rückkontakt aus Tellur, Sb_2Te_3 und der NiV-Metallisierung.

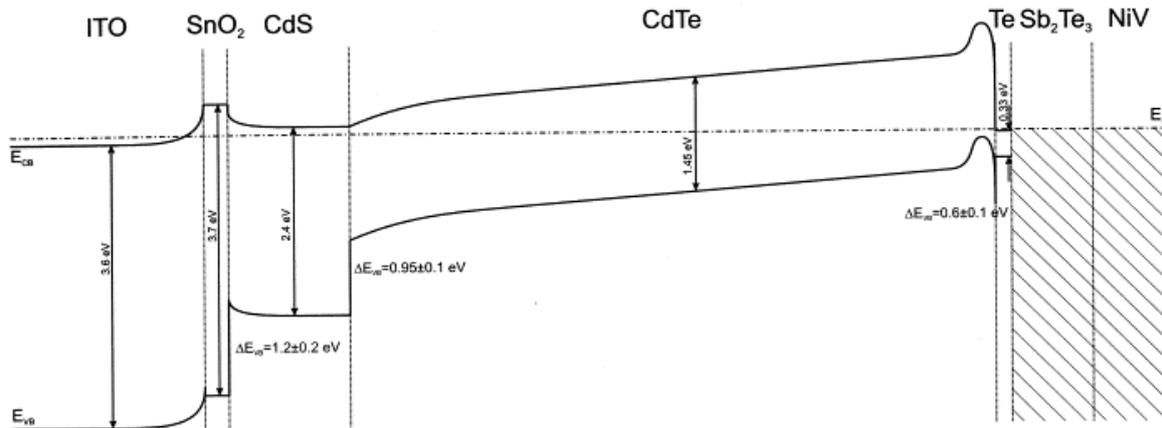


Abbildung 2.2: Banddiagramm einer CdTe-Solarzelle [Fritsche 2002].

Im Banddiagramm ist die Bandanpassung zwischen dem Frontkontakt und der CdTe-Schicht durch die CdS-Schicht mit einem Valenzbandsprung (*cliff*) von etwa 1 eV zwischen CdS und CdTe erkennbar. Im Leitungsband nehmen diese Autoren keine Diskontinuität beim Übergang zwischen CdS und CdTe an, im Gegensatz zu anderen Autoren ([Köntges 2002b], [Agostinelli 2003], [Lewerenz 1995]). Im Modell von Fritsche et al. ist die CdTe-Schicht quasi intrinsisch, wie in Abbildung 2.2 aus dem linearen Anstieg der Bänder vom p-n-Übergang bis zum Rückkontakt zu erkennen ist, das heißt die Solarzelle verhält sich wie eine p-i-n-Diode. Andere Autoren gehen dagegen von einem p-n-Verhalten aus ([Agostinelli 2003], [Sites 2007], [Niemegeers 1997a]). An der Rückseite der CdTe-Schicht tritt zum Rückkontakt eine Barriere mit einer Höhe von etwa 0,6 eV auf. Die Barrierenhöhe hängt aber bei der angenommenen geringen Dotierung im CdTe noch stark von der Art des verwendeten Rückkontaktes ab [Fahrenbruch 2007].

Über die Verhältnisse von flacher und tiefer Dotierung in der CdTe-Schicht existieren sehr unterschiedliche Angaben. Die Dichte flacher Akzeptoren wird gewöhnlich im Bereich von 10^{14} cm^{-3} angenommen ([Niemegeers 1997b], [Sites 2007], [Versluys 2004]). Die Dichte tiefer Akzeptoren wird teilweise ein bis zwei Größenordnungen geringer eingeschätzt [Versluys 2004]. Allerdings gibt es Hinweise auf eine deutlich größere Dichte tiefer Störstellen ([Fahrenbruch 2007], [Reislöhner 2007]). Einige Autoren nehmen quasi-kontinuierliche Störstellenniveaus in der Bandlücke an [Niemegeers 1997b]. Die Annahmen zur Dotierung in der CdTe-Schicht sind grundlegend für die Interpretation elektrischer und elektro-optischer Messungen an den Solarzellen. Für die Analyse von EQE-Spektren nimmt Köntges [Köntges 2002a] beispielsweise ein hohes elektrisches Feld am p-n-Übergang an.

2.3.3. Charakterisierung von CdTe-Solarzellen im Hinblick auf die Prozessierung

2.3.3.1 Wachstum und Rekristallisation der CdTe-Schicht

Um eine CdTe-Dünnschichtsolarzelle mit guten Solarzelleneigenschaften herzustellen, ist es notwendig, geschlossene, kompakte CdTe- und CdS-Schichten abzuscheiden. Einerseits sind in polykristallinen Dünnschichtsolarzellen Korngrenzen eine wichtige Ursache elektronischer Verluste, insbesondere durch Rekombination an tiefen Zuständen in der Raumladungszone [Sites 1998]. Eine hohe elektronische Schichtqualität erfordert also eine geringe Dichte an Korngrenzen, das heißt große Körner oder eine ausreichende Passivierung der Korngrenzen. Andererseits werden geringe Schichtdicken angestrebt, wodurch die Korngröße begrenzt wird, mit der sich geschlossene Schichten noch erreichen lassen. Um sowohl eine hohe elektronische Materialqualität als auch geschlossene dünne Schichten zu erzielen, ist eine Kontrolle des Schichtwachstums nötig. In der vorliegenden Arbeit wurden die CdTe-Schichten im CSS-Verfahren hergestellt. Bei diesem Verfahren hat die Wachstumstemperatur, die durch die Substratbeheizung eingestellt wird, einen entscheidenden Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Schichten ([Falcao 2006], [Luschitz 2007]).

Bei der Prozessierung kompletter Solarzellen ist die Aktivierung der CdTe-Schicht notwendig, um hohe Wirkungsgrade zu erreichen. Da diese zu einer Rekristallisation führt [Romeo 2000a], müssen insbesondere die strukturellen Eigenschaften nach dem Aktivierungsschritt untersucht werden, um die Eignung der CdTe-Schicht für die Anwendung in der fertigen Solarzelle einschätzen zu können. Schichten, die im CSS-Verfahren bei einer Substrattemperatur von etwa 500°C abgeschieden wurden, zeigen während der Aktivierung praktisch kein Kornwachstum [Cousins 2000]. Da allerdings für andere Abscheidungsverfahren, die bei niedrigeren Substrattemperaturen durchgeführt werden, teilweise ein deutliches Kornwachstum während der Aktivierung beobachtet wird [McCandless 2004], ist ein solches auch bei CSS-Schichten, die bei niedriger Substrattemperatur hergestellt werden, zu erwarten.

2.3.3.2 Durchmischung am p-n-Übergang

Bei der Mischung von CdTe und CdS kommt es zur Bildung der Verbindung $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ mit dem Mischungsparameter x . Im Bereich von $0,2 < x < 0,8$ tritt im T-x-Diagramm eine Mischungslücke auf. Auch die Bandlücke E_G der Verbindung $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ hängt von x ab, wie in Abbildung 2.3 dargestellt. Die im Diagramm auf der rechten Seite angegebene Formel für $E_G(x)$ ist als empirische Beschreibung experimenteller Daten zu verstehen, da zwischen den

Energiebändern von CdTe mit kubischer Zinkblende- und CdS mit hexagonaler Wurtzitstruktur kein kontinuierlicher Übergang möglich ist.

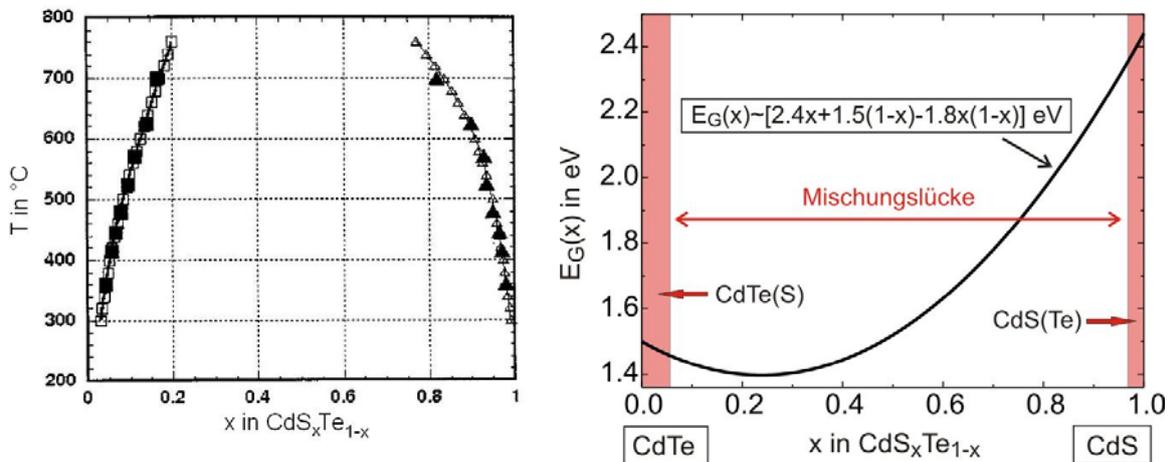


Abbildung 2.3: Linke Seite: T-x-Diagramm für CdS_xTe_{1-x} [McCandless 2002a]; rechte Seite: Bandlücke von CdS_xTe_{1-x} in Abhängigkeit vom Mischungsparameter x (nach [McCandless 2002b]); die Mischungslücke ist für eine Temperatur von 400°C eingezeichnet.

Die Durchmischung zwischen CdTe und CdS am p-n-Übergang wirkt sich einerseits günstig auf die Solarzelle aus, da der abrupte Heteroübergang in der Bandstruktur der Solarzelle geglättet wird. Die relativ große Gitterfehlانpassung von 10% zwischen CdS und CdTe wird verringert, wodurch die Zahl struktureller Defekte an der Grenzfläche abnimmt, wie an den Aufnahmen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie in Abbildung 2.5 ersichtlich ist. Andererseits kann die Durchmischung dazu führen, dass die CdS-Schicht lokal zu stark aufgebraucht wird und somit Kurzschlüsse entstehen [Nakamura 2002]. Über die Menge an Schwefel, die diffundiert und über die Breite des durchmischten Bereiches existieren unterschiedliche Angaben ([Lane 2000], [McCandless 2001]). Der Diffusionsprozess läuft über Volumen- und Korngrenzendiffusion ab, wobei der Diffusionskoeffizient der letzteren etwa 5 Größenordnungen höher ist. Die Verbreiterung des durchmischten Bereiches mit der Dauer der Aktivierung wurde beispielsweise von Gibson et al. durch Auger-Tiefenprofilierung untersucht [Gibson 2002]. Auch durch RBS-Messungen ist der Effekt der Schwefeldiffusion nachweisbar [Grecu 2000]. Ein direkter Nachweis für die verstärkte Diffusion von Schwefel entlang der Korngrenzen in der CdTe-Schicht wird von Yan et al. [Yan 2001a] erbracht. Dazu wurden mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und unterstützt durch EDX-Messungen die Korngrenzen strukturell und chemisch untersucht. Im Ergebnis wird festgestellt, dass signifikante Korngrenzendiffusion von Schwefel dann auftritt, wenn die CdTe-Schicht nicht in einer Sauerstoffatmosphäre abgeschieden wurde. Es wird vermutet, dass die Schwefeldiffusion

hauptsächlich über Leerstellen abläuft, deren Dichte an den Korngrenzen besonders hoch ist. Der Einfluss des Sauerstoffs besteht in der Bildung von CdO, das zur Besetzung dieser Leerstellen führt und somit die Schwefeldiffusion unterbindet. Andere Autoren berichten von einer reduzierten Bandlücke an Korngrenzen, gemessen durch optische Nahfeldmikroskopie [Herndon 1999] oder durch Mikro-PL [Dhere 1997] als Hinweis auf eine lokale erhöhte Schwefeldiffusion.

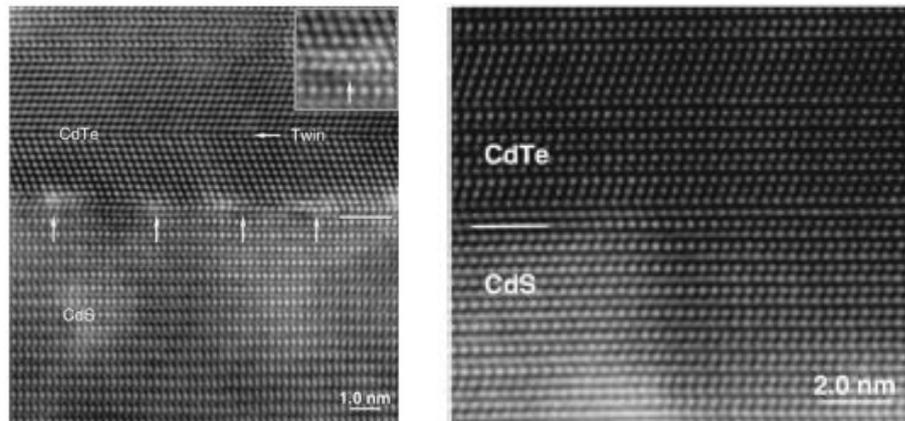


Abbildung 2.5: HRTEM-Aufnahmen von CdTe-CdS-Grenzflächen; Linke Seite: strukturelle Defekte durch Gitterfehlanspassung (vertikale Pfeile); rechte Seite: defektfreie Gitteranpassung nach CdS-CdTe-Durchmischung [Yan 2001b].

Eine Verschiebung der langwelligen Absorptionskante infolge des Aktivierungsschritts wurde quantitativ in optischen Messungen an durch Koverdampfung abgeschiedenen $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Schichten [Wood 1999] und an dünnen CdS-CdTe-Doppelschichten [McCandless 1991] nachgewiesen. Dies wurde auch qualitativ in Quanteneffizienz-Messungen unterschiedlich lange aktivierter CdTe-Schichten beobachtet [Moutinho 2000]. Zusätzliche XRD-Messungen ergaben eine Verschiebung der Reflexe zu größeren Winkeln, was einer Vergrößerung der Gitterkonstante und somit einer Verkleinerung der Bandlücke entspricht [McCandless 1997].

2.3.3.3 Rückkontaktbildung

Die Bildung eines Ohm'schen Rückkontaktes stellt bei CdTe-Solarzellen eine besondere Schwierigkeit dar. Grund ist die für gewöhnlich niedrige Eigendotierung des Materials [Dhere 2004]. Bei einfacher Abscheidung einer Rückkontaktmetallisierung tritt eine Barriere am Rückkontakt auf (siehe auch Kapitel 2.3.2), die einen hohen Serienwiderstand verursacht und zur Verkleinerung des Füllfaktors führt. Typisch ist auch das Auftreten des *roll-over*, d.h. der Sättigung des Diodenstromes bei hohen Vorwärtsspannungen, der in der Hellkennlinie oberhalb der Leerlaufspannung auftritt ([Niemegeers 1997a], [Stollwerck 1995]). Vor

Abscheidung der Rückkontaktmetallisierung sind deshalb Maßnahmen erforderlich, um die Rückkontaktbildung zu unterstützen. Eine häufig verwendete Maßnahme ist das selektive Entfernen von Cadmium und somit die Erzeugung einer stark dotierten, tellurreichen Schicht. Ein Vorteil der in Kapitel 2.3.1.5 beschriebenen nasschemischen Ätzverfahren besteht in der Beseitigung von Oxiden und Rückständen aus dem Aktivierungsschritt von der Oberfläche [Fritsche 2002]. Beim NP-Ätzen wird durch Oxidation von Te^{2-} zu elementarem Te und gleichzeitige Ablösung von Cd^{2+} eine dicke kristalline Te-Schicht an der CdTe-Oberfläche gebildet [Sarlund 1996]. Das Ätzen mit Brom-Methanol funktioniert ähnlich. Die CdTe-Oberfläche wird dabei geglättet und eine wenige Nanometer dicke Te-Schicht zurückgelassen, die allerdings rasch oxidiert [Albin 2000]. Der Nachteil der beschriebenen nasschemischen Ätzverfahren besteht im verstärkten Ätzen entlang von Korngrenzen, was zu Kurzschlüssen führen kann [Bätzner 2001]. Durch Sputter- oder Plasmaätzen lassen sich ebenfalls gute Rückkontakte erreichen [Ferekides 2004], dieses Verfahren ist aber bislang kaum untersucht. Ein alternatives Konzept zu den beschriebenen Ätzverfahren ist die Abscheidung oder Erzeugung einer Metall-Tellurid-Zwischenschicht mit hoher Ladungsträgerdichte, wobei als Metalle zum Beispiel Cu, Zn, Sb oder As verwendet werden ([Bosio 2006], [Fahrenbruch 2007]). Zwischenschichten aus Kupfer-Tellurid sind vielfältig untersucht worden und werden bereits seit einigen Jahren erfolgreich eingesetzt. Dabei wird Cu entweder direkt aufgedampft [Compaan 2004] oder aus einer Paste [Wu 2007] oder einer Cu-dotierten Schicht wie ZnTe:Cu [Gessert 1996] bereitgestellt. Bei diesen Kontakten bereitet die Diffusion von Cu durch die CdTe-Schicht Schwierigkeiten. In Untersuchungen mit Sekundärelektronen-Massenspektroskopie (SIMS) von Bätzner et al. [Bätzner 2004] beispielsweise wird nach Aufbringung eines Cu-Rückkontaktes auf der CdTe-Schicht eine Anreicherung von Cu in der CdS-Schicht nachgewiesen. Die Anwesenheit von Cu in der CdS-Schicht verstärkt Photoleitungseffekte, die sich im *cross-over* von Hell- und Dunkelkennlinie, im *roll-over* der Dunkelkennlinie oder in der Messung scheinbarer Quanteneffizienzen im Bereich der CdS-Absorption bemerkbar machen können ([Hegedus 2003], [Köntges 2002b]). Obwohl die besprochenen Effekte sich nicht zwangsläufig auf die Qualität der Solarzelle auswirken müssen, zeigen sie, dass Cu durch die gesamte CdTe-Schicht diffundieren kann. In der CdTe-Schicht kann sich die Anwesenheit von Cu kritisch auswirken, insbesondere durch die Bildung von Rekombinationszentren [Fahrenbruch 2007]. Die Abhängigkeit der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger von der eingebrachten Cu-Menge wurde von Gessert et al. durch zeitaufgelöste PL-Messungen nachgewiesen [Gessert 2009]. Durch eine genaue Kontrolle der Cu-Menge und eine thermische Nachbehandlung lässt sich jedoch eine stabile Cu_xTe -Phase erzeugen, mit der niederohmige Rückkontakte gebildet werden können [Wu 2007].

3 Grundlagen der Charakterisierungsmethoden

3.1 Strom-Spannungs-Kennlinie (I-U)

Die Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien wird verwendet, um die elektrische Leistung zu ermitteln, die bei Anschluss einer äußeren Last an eine Solarzelle bereitgestellt werden kann. Weiterhin lassen sich aus der Form der Kennlinie und charakteristischen Punkten im Strom-Spannungs-Diagramm Hinweise über die elektronischen Eigenschaften des p-n-Übergangs und der Kontakte gewinnen.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer idealen Solarzelle ist eine Diodencharakteristik, die um den Photostrom I_L in negativer Richtung entlang der Stromachse verschoben ist. Bei Solarzellen ist es sinnvoll, mit Strömen je Fläche - also Stromdichten - zu rechnen, da der Photostrom von der eingestrahlt Leistung P_{ein} und damit von der Fläche A abhängt. Die Gleichung für die Stromdichte j einer idealen Solarzelle in Abhängigkeit von der Spannung U und der eingestrahlt Lichtleistung je Fläche - d.h. Intensität $P_{ein}(\lambda)/A$ mit der Einheit $Wm^{-2}nm^{-1}$ - lautet dann [Sze 1981]:

$$j\left(U, \frac{P_{ein}}{A}\right) = j_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{eU}{kT}\right] + 1 \right\} - j_L \left(\frac{P_{ein}}{A}\right). \quad (3.1)$$

Dabei ist j_0 die Sperrsättigungsstromdichte, k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und e die Elementarladung. Die Strom-Spannungs-Hell- und Dunkelkennlinie, d.h. die Kennlinien, die mit bzw. ohne Beleuchtung gemessen werden, sind in Abbildung 3.1 für eine Si-Solarzelle dargestellt. Der Schnittpunkt der Hellkennlinie mit der Stromachse wird als Kurzschlussstromdichte j_K bezeichnet. Den Schnittpunkt mit der Spannungsachse nennt man Leerlaufspannung U_L . Die maximale Leistung P_{max} , die bei Leistungsanpassung einer äußeren Last der Solarzelle entnommen werden kann, wird durch das Rechteck im Strom-Spannungs-Diagramm vorgegeben, das von maximal entnehmbarer Spannung U_{max} und maximal entnehmbarem Strom $I_{max} = j_{max} \cdot A$ aufgespannt wird. Der Wirkungsgrad η ist das Verhältnis von P_{max} zur eingestrahlt Lichtleistung P_{ein} :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ein}} = \frac{U_{max} I_{max}}{P_{ein}} = \frac{U_{max} j_{max}}{\frac{P_{ein}}{A}} = FF \cdot \frac{U_L j_K}{\frac{P_{ein}}{A}}. \quad (3.2)$$

Der Füllfaktor

$$FF = \frac{U_{max} j_{max}}{U_L j_K} \quad (3.3)$$

ist das Flächenverhältnis des Rechtecks unter der Kennlinie zum Rechteck, das von j_K und U_L aufgespannt wird und beschreibt daher die „Rechteckigkeit“ der Kennlinie.

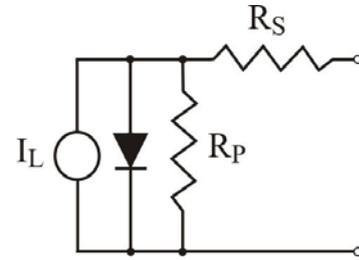
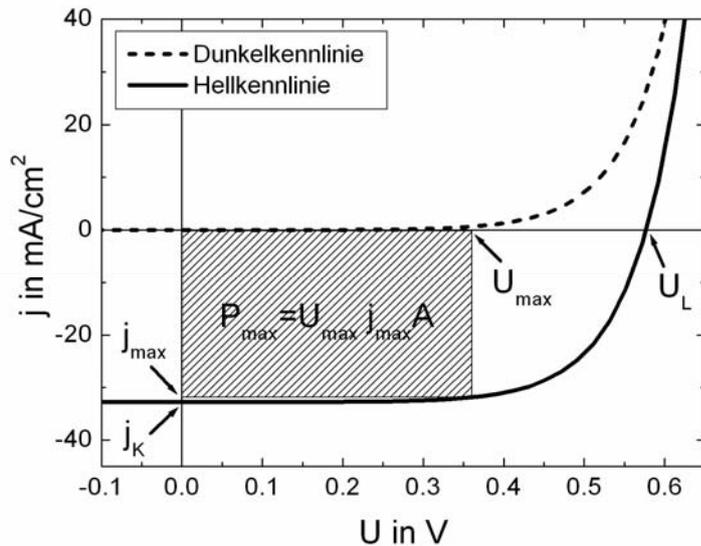


Abbildung 3.1: Links: I-U-Hell- und Dunkelkennlinie einer Si-Solarzelle. Die Fläche des eingezeichneten Rechtecks ist die entnehmbare elektrische Leistung; oben: Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle mit Serien- und Parallelwiderständen R_S und R_P , nach [Sze 1981].

In einer realen Solarzelle treten noch endliche Serien- und Parallelwiderstände R_S und R_P auf, die im Ersatzschaltbild berücksichtigt werden müssen (siehe Abbildung 3.1).

Unter Einbeziehung dieser Größen ergibt sich die Gleichung für die Strom-Spannungs-Charakteristik im sogenannten Ein-Dioden-Modell zu:

$$j(U, P_{ein}) = j_0 \exp\left[\frac{e(U - IR_S)}{nkT}\right] + \frac{V - jR_S A}{R_P A} - j_L(P_{ein}). \quad (3.4)$$

Serien- und Parallelwiderstand lassen sich näherungsweise im Leerlauf bzw. im Kurzschluss aus der Kennlinie bestimmen, wenn $R_P \gg R_S$ gilt [Wagemann 1994]:

$$R_S A = \left[\frac{dj}{dU}\right]_{U_L}^{-1} \quad (R_P + R_S)A = \left[\frac{dj}{dU}\right]_{j_K}^{-1} \quad (3.5)$$

In dieser Arbeit werden die Widerstände immer flächenbezogen angegeben und haben die Einheit Ωcm^2 . Der Einfluss von Serien- und Parallelwiderständen auf die Strom-Spannungs-Kennlinie ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Beträgt der Parallelwiderstand etwa $1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ oder mehr, dann ist der Einfluss auf die Kennlinie gering. Bei deutlich geringeren Werten von etwa $0,1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ verschlechtert sich zunächst der Füllfaktor. Noch geringere Parallelwiderstände bewirken eine drastische Verringerung der Leerlaufspannung. Der Kurzschlussstrom wird hingegen nicht beeinflusst. Noch gravierender ist der Einfluss des Serienwiderstands auf die

Kennlinie. Bereits bei einer Größe von einigen Ωcm^2 verringert sich der Füllfaktor deutlich und bei weiterer Erhöhung des Serienwiderstands sinkt zusätzlich der Photostrom.

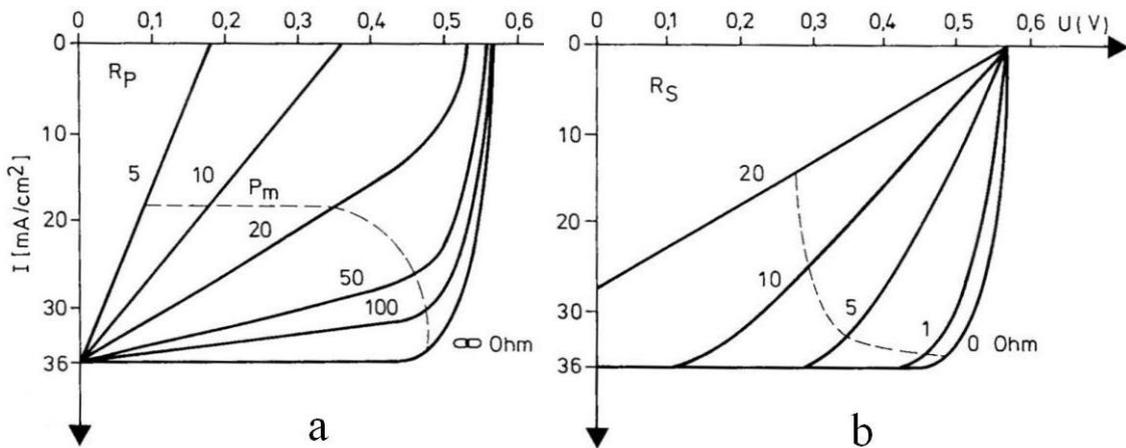


Abbildung 3.2: Einfluss von Parallel- (a) und Serienwiderstand (b) auf die Kennlinien einer Solarzelle [Goetzberger 1994].

Zum Zwecke der Vergleichbarkeit wurden alle Messungen von Strom-Spannungs-Hellkennlinien in dieser Arbeit unter Beleuchtung mit dem AM1.5-Standardspektrum [IEC 2008] durchgeführt, das in guter Näherung durch eine Xenon-Höchstdrucklampe und entsprechende Filter erreicht wurde. Die Bestrahlungsintensität wurde durch Abgleich mit dem Photostrom einer zertifizierten Silizium-Kalibriersolarzelle eingestellt.

3.2 Transmission, Reflexion, Absorption und Absorptionskoeffizient (R , T , A , α)

Die Messungen der spektralen Intensitätskoeffizienten für Transmission, Reflexion und Absorption wurden mithilfe einer Ulbrichtkugel durchgeführt. Dadurch war es möglich, auch die Substrate mit texturiertem TCO, die einen gewissen Anteil des eingestrahlenen Lichts streuen, zu vermessen, weil in der Kugel auch diffus gestreutes Licht aufgesammelt und durch Vielfachreflexionen vom Detektor erfasst wird. Das Spektrum einer Xe-Höchstdrucklampe wurde dazu mithilfe eines Doppelmonochromators durchgeführt und mit einer Si-Photodiode die transmittierte bzw. reflektierte Intensität I_t bzw. I_r der Probe gemessen. Als Referenz diente die Messung der Lichtintensität ohne Probe I_0 . R und T ergeben sich dann zu:

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad \text{bzw.} \quad T = \frac{I_t}{I_0}. \quad (3.6)$$

Die Bilanz aller transmittierten, reflektierten und absorbierten Intensitäten in der Probe ergibt:

$$A = 1 - R - T. \quad (3.7)$$

Der Absorptionskoeffizient α wird nach dem Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right), \quad (3.8)$$

wobei d die Dicke der durchstrahlten Schicht ist.

Der spektrale Verlauf des Absorptionskoeffizienten zeigt für direkte Halbleiter die Abhängigkeit ([Bardeen 1954], [Moss 1959]):

$$\alpha \sim \frac{\sqrt{h\nu - E_G}}{h\nu}. \quad (3.9)$$

In der Literatur ist häufig auch die Abhängigkeit $\alpha = A \cdot (h\nu - E_G)^{1/2}$ zu finden [Pankove 1975], wobei A aber über die Oszillatorstärke proportional zu $(h\nu)^{-1}$ ist. Durch Auftragung von $(\alpha \cdot h\nu)^2$ über der Photonenenergie $h\nu$ wurde die optische Bandlücke von CdTe durch lineare Extrapolation an der langwelligen CdTe-Absorptionskante zum Schnittpunkt mit der $h\nu$ -Achse bestimmt.

3.3 Externe Quanteneffizienz und spektrale Empfindlichkeit (EQE, SR)

Der Photostrom einer Solarzelle entsteht durch Absorption von Photonen, mit deren Energie Ladungsträgerpaare erzeugt werden. Die Absorption im Halbleitermaterial ist wellenlängen- und tiefenabhängig und somit auch der Photostrom. Die Messung der externen Quanteneffizienz EQE bzw. der spektralen Empfindlichkeit SR dient dazu, die spektralen Beiträge zum Photostrom zu analysieren und daraus Erkenntnisse über die Ladungsträgergeneration und -rekombination zu gewinnen.

Die Solarzellenbereiche, die an der Erzeugung des Photostromes beteiligt sind, sind in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Zum gesamten spektralen Photostrom $I_L(\lambda)$ einer Solarzelle, tragen der Emitter, die Raumladungszone und die Basis mit den Anteilen I_E , I_{RLZ} und I_B bei:

$$I_L(\lambda) = I_E(\lambda) + I_{RLZ}(\lambda) + I_B(\lambda). \quad (3.10)$$

Der gesamte Photostrom ergibt sich durch Integration über den Wellenlängenbereich der Bestrahlung. Der Photostrom aus der Basis ergibt sich im Allgemeinen aus der Bilanz von Ladungsträgergeneration und -rekombination ([Goetzberger 1994], [Sze 1981]):

$$I_B(\lambda) = eD_n \left. \frac{dn_p}{dx} \right|_{x=x_j+W} = \frac{e\phi(1-R)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \cdot (\alpha L_n - G_F) \quad (3.11)$$

Dabei sind D_n die Diffusionskonstante der Elektronen im p-Gebiet, n deren Konzentration, ϕ der Photonenfluss, R der Intensitätskoeffizient der Reflexion und G_F der Geometriefaktor, der Oberflächenrekombination am Rückkontakt berücksichtigt.

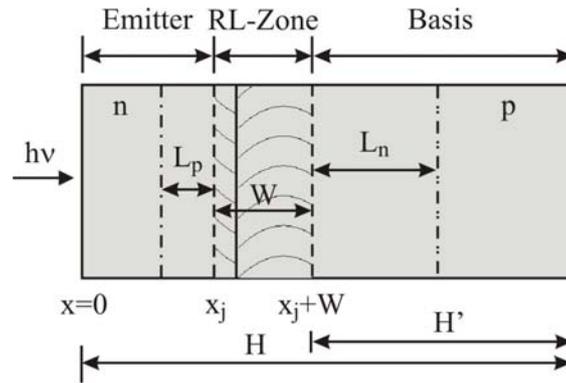


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Solarzellenbereiche, die an der Erzeugung des Photostromes beteiligt sind; nach ([Goetzberger 1994], [Sze 1981]). Eingetragene Größen: Emitterdicke x_j , Weite der Raumladungszone W , Basisdicke H' , Solarzellendicke H , Diffusionslänge der Löcher im n-Gebiet L_p und Diffusionslänge der Elektronen im p-Gebiet L_n .

Es wird davon ausgegangen, dass die in der Raumladungszone erzeugten Ladungsträger durch das elektrische Feld schnell abgezogen werden und so näherungsweise ohne Rekombinationsverluste zum Strom beitragen. Der Anteil der Raumladungszone zum Photostrom beträgt:

$$I_{RLZ}(\lambda) = e\phi(1-R)e^{-\alpha x_j}(1 - e^{-\alpha W}) \quad (3.12)$$

Der Photostrom aus dem Emitter trägt bei CdTe-Solarzellen sehr wenig oder nichts zum Gesamtstrom bei [Beach 2007] und soll hier deshalb nicht genauer diskutiert werden.

Die spektrale Empfindlichkeit ist definiert als das Verhältnis des Photostroms zur eingestrahnten Lichtleistung, bzw. flächenbereinigt als Photostromdichte je eingestrahler Intensität:

$$SR(\lambda) = \frac{j_L(\lambda)}{\frac{P_{ein}(\lambda)}{A}} = \frac{e\lambda \cdot \frac{n_e(\lambda)}{tA}}{hc \cdot \frac{n_{ph}(\lambda)}{tA}} \quad (3.13)$$

Durch Integration des Produktes aus spektraler Empfindlichkeit und eingestrahelter AM1.5-Intensität ergibt sich dieselbe gesamte Photostromdichte wie bei der Strom-Spannungskennlinien-Messung unter AM1.5-Standardbedingungen:

$$j_{ges} = \int_{AM1.5} SR(\lambda) \left[\frac{P_{ein}(\lambda)}{A} \right]_{AM1.5} d\lambda. \quad (3.14)$$

Die externe Quanteneffizienz EQE ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der photogenerierten Ladungsträgerpaare, die zum Photostrom beitragen, zur Anzahl der auf die Solarzelle eingestrahelten Photonen. Die EQE lässt sich leicht in die spektrale Empfindlichkeit umrechnen:

$$EQE(\lambda) = \frac{n_e(\lambda)}{n_{ph}(\lambda)} = SR(\lambda) \frac{hc}{e\lambda} = \frac{hc}{e\lambda} \frac{j_L(\lambda)}{\frac{P_{ein}(\lambda)}{A}} = \frac{I_L(\lambda)}{e\phi(\lambda)} \quad (3.15)$$

Es gilt:

$$j_{ges} = \int_{AM1.5} \frac{e\lambda}{hc} \cdot EQE(\lambda) \cdot \left[\frac{P_{ein}(\lambda)}{A} \right]_{AM1.5} d\lambda \quad (3.16)$$

Berücksichtigt man bei der Berechnung nur die Photonen, die in die photoaktive Schicht gelangen, bezeichnet man das Verhältnis als interne Quanteneffizienz IQE. Dazu müssen die Strahlungsverluste $V(\lambda)$, etwa durch Reflexion beim Eintritt in die photoaktive Schicht in der Form $IQE = EQE/(1-V)$ berücksichtigt werden. Die IQE beschränkt sich daher auf die im photoaktiven Material auftretenden elektronischen Verluste und ist bei Erzeugung eines Ladungsträgerpaares je absorbiertes Photon eins.

Die EQE-Messungen werden durch Bestrahlung der Solarzellen mit monochromatischem Licht, das mit einer Frequenz von 137 Hz moduliert wird, durchgeführt. Als Strahlungsquelle dient eine strahlungsflussstabilisierte Xenon-Höchstdrucklampe, deren Spektrum mithilfe eines Doppelmonochromators in Schritten von minimal 1 nm durchgeföhren werden kann. Die Messungen erfolgen in der Regel ohne eine zusätzliche unmodulierte Biasbeleuchtung. Die Stromantwort der Solarzelle auf das modulierte Bestrahlungssignal wird durch einen Lockin-Verstärker gemessen. Die spektrale Strahlungsintensität wird zuerst durch Messung des spektralen Kurzschlussstroms einer zertifizierten Si-Solarzelle mit bekannter spektraler Empfindlichkeit ermittelt. Anschließend wird durch Messung des spektralen Kurzschlussstroms der Solarzellenproben nach Gleichung 3.15 die jeweilige EQE bzw. SR bestimmt. Die Bandlücke am p-n-Übergang wird aus den EQE-Messungen durch Auftragung

von $(EQE \cdot hv)^2$ über der Photonenenergie hv und lineare Extrapolation zum Schnittpunkt mit der hv -Achse ermittelt (siehe auch Kapitel 3.2).

3.4 Kapazitäts-Spannungs-Messungen (C-V)

Bei Kapazitäts-Spannungs (C-U oder englisch C-V)-Messungen macht man sich die Analogie zwischen der Raumladungszone beim p-n-Übergang und dem Dielektrikum eines Plattenkondensators zunutze. Aus den Messungen lassen sich Informationen über die Weite der Raumladungszone W , Potentialbarrieren sowie die Dichten flacher und tiefer Störstellen entnehmen. Die Raumladungszone erstreckt sich sowohl ins p- als auch ins n-Gebiet. Die Ausdehnung in den Gebieten hängt von den Dotierungen N_p und N_n ab:

$$N_p W_p = N_n W_n. \quad (3.17)$$

Unter der Annahme, dass beim p-n-Übergang zwischen p-CdTe und n-CdS die Dotierung im CdS etwa zwei Größenordnungen höher als im CdTe ist [Agostinelli 2003], gilt:

$$W = W_n + W_p = W_p \left(1 + \frac{N_p}{N_n} W_p \right) \approx W_p. \quad (3.18)$$

Deshalb wird in allen folgenden Betrachtungen davon ausgegangen, dass sich die Raumladungszone hauptsächlich auf der CdTe-Seite befindet.

Aus der elektrostatischen Analyse der Raumladungszone ergibt sich die Kapazität C unter den Voraussetzungen, dass die Dotierung homogen und kT/e wesentlich kleiner als die angelegte Spannung U ist [Blood 1992]:

$$C = A \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 e N_S}{2}} \left(\sqrt{U + U_D} \right)^{-1}. \quad (3.19)$$

Dabei ist A die Fläche, ε die Dielektrizitätskonstante, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, e die Elementarladung, N_S die Nettoladungsträgerdichte am Rand der Raumladungszone und U_D die Diffusionsspannung. Durch die Mott-Schottky-Auftragung von $1/C^2$ über U ergibt sich eine Gerade, deren Anstieg proportional zu N_S^{-1} ist und die Spannungsachse bei U_D schneidet. Da W von U abhängt, kann N_S ortsabhängig bestimmt werden durch [Blood 1992]:

$$N_S(W) = -\frac{C^3}{e \varepsilon \varepsilon_0 A^2} \left(\frac{dC}{dU} \right)^{-1}. \quad (3.20)$$

Durch Auftragung von $N_S(W)$ über

$$W(U) = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{C(U)} \quad (3.21)$$

ergibt sich das Ladungsträgerprofil über eine gewisse Tiefe des Absorbers. Für U_D gilt:

$$U_D = \frac{eN_S}{2\varepsilon\varepsilon_0} W^2. \quad (3.22)$$

3.5 Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Mit RBS-Messungen (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, Rutherford-Rückstreuungs-Spektroskopie) lassen sich tiefenaufgelöst die chemische Zusammensetzung, Schichtdicke und Rauigkeit dünner Schichten ermitteln. Dazu werden leichte Ionen der Projektilmasse M_P mit der Energie E_0 auf die Probe geschossen und die Anzahl der rückgestreuten Ionen detektiert. Aus der Energieverteilung der letzteren lassen sich Rückschlüsse auf den Energieverlust und damit auf die Masse M_T der streuenden Targetatome in der Probe ziehen. Für den Fall elastischer Streuung gilt für die Projektilenergie E_P der Ionen nach der Streuung:

$$E_P = K_f \cdot E_0 \quad (3.23)$$

mit dem kinemetischen Faktor [Schatz 1992]

$$K_f = \left[\frac{\sqrt{1 - \left(\sin \theta \cdot \frac{M_P}{M_T}\right)^2} + \cos \theta \cdot \frac{M_P}{M_T}}{1 + \frac{M_P}{M_T}} \right]^2, \quad (3.24)$$

der außer von M_T und M_P nur noch vom Streuwinkel θ abhängt. Der optimale Streuwinkel beträgt 180° ; in der Praxis lassen sich Winkel von etwa 170° realisieren.

Außerdem tritt noch ein elektronischer Energieverlust bei der Wechselwirkung der Projektilionen mit den Elektronen der Targetatome auf. Dieser Energieverlust ΔE ist proportional zur Eindringtiefe x . Dann gilt ([Chu 1978], [Metzner 1998]):

$$\Delta E = E_0 - E_P = [S]_f \cdot x \quad (3.25)$$

mit dem *stopping*-Faktor

$$[S]_f = \left[K_f \left(\frac{dE}{dx} \right)_{f,in} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{f,out} \right]. \quad (3.26)$$

Dabei bezeichnen $(dE/dx)_{f,in}$ und $(dE/dx)_{f,out}$ die Energieverluste beim Hin- bzw. Rückweg. Das bedeutet, dass mit wachsender Dicke des Targets die Peaks der einzelnen Elemente im RBS-Spektrum zunehmend breiter werden. Dadurch lässt sich die Verteilung der Atome in der Probe tiefenaufgelöst bestimmen. Im Spektrum lässt sich die Stöchiometrie aus dem Verhältnis der normierten Zählraten der einzelnen Elemente ablesen. Die Dicke übereinanderliegender Schichten ergibt sich aus der Breite der gemessenen Peaks. Außerdem lässt sich aus der Steilheit der Peaks an der niederenergetischen Kante eine Information über die Rauigkeit der jeweiligen Schicht gewinnen [Metzner 1997]. Als Beispiel ist in Abbildung 3.5 das RBS-Spektrum einer mit ITO und SnO_2 beschichteten Glasprobe dargestellt.

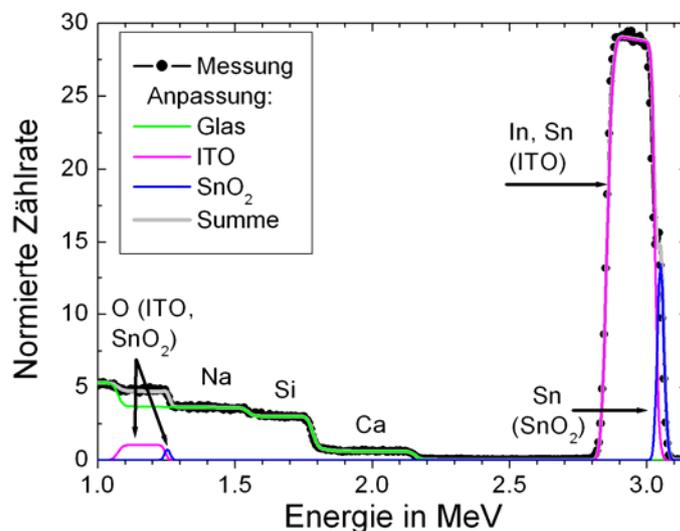


Abbildung 3.5: RBS-Spektrum einer ITO / SnO_2 -Schicht auf Glas [Lorenz 2005]

Die Messungen für diese Arbeit wurden am institutseigenen Beschleuniger JULIA (Jena University Linear Accelerator) durchgeführt. Als Projektilionen wurden He-Kerne mit einer Energie von 3,5 MeV verwendet. Die Anpassung der Spektren wurde mit dem Computerprogramm RUMP [Doolittle 1986] durchgeführt.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie und quantitative Röntgenanalyse (REM, EDX)

Beim Rasterelektronenmikroskop (REM) wird gegenüber dem Lichtmikroskop dadurch eine höhere Auflösung erreicht, dass zur Analyse ein Elektronenstrahl anstelle von Photonen benutzt wird. Bei einer maximalen Beschleunigungsspannung von etwa 30 kV beträgt die Auflösungsgrenze etwa 1 nm. Mit dem REM wurde in dieser Arbeit die Mikrostruktur der hergestellten Solarzellenschichten untersucht, einerseits in Aufsicht auf die Oberfläche und

andererseits auf den Querschnitt der Schichten in Bruchkantenaufnahmen. Zur chemischen Analyse der Zusammensetzung der im REM untersuchten Proben stand außerdem ein EDX-System (energy dispersive x-ray spectroscopy, energiedispersive Röntgenspektroskopie) zur Verfügung. Beim EDX-Verfahren wird die charakteristische Röntgenstrahlung analysiert, die von den Atomen in der Probe infolge der Anregung mit dem hochenergetischen Elektronenstrahl des REM ausgesendet wird. Dadurch kann bis in eine Analysetiefe von je nach Kernladungszahl in der Probe einigen hundert Nanometern bis einigen Mikrometern die quantitative Elementzusammensetzung der Probe ermittelt werden.

3.7 Röntgendiffraktometrie (XRD, GIXRD)

XRD (*x-ray diffraction*, Röntgenbeugung)-Messungen dienen zur Aufklärung der kristallinen Struktur von Festkörpern. Bei Eintritt von Röntgenstrahlung mit Wellenlängen in der Größenordnung des Atomabstandes in ein Kristallgitter ergeben sich aufgrund der periodisch angeordneten Gitterpunkte Interferenzen. Die Bedingung für konstruktive Reflexion der einfallenden Strahlung wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben [Kittel 1973]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta. \quad (3.27)$$

Dabei bezeichnet n die Ordnung der Interferenz, λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, d_{hkl} den Netzebenenabstand mit den Millerschen Indizes h , k und l sowie θ den Winkel zwischen Netzebene und einfallendem bzw. gebeugtem Strahl. In rechtwinkligen Kristallen hängt d_{hkl} mit h , k , l und den Gitterkonstanten a , b und c wie folgt zusammen:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (3.28)$$

Bei Bestrahlung mit einer bekannten Wellenlänge kann also eine kristalline Phase anhand ihres spezifischen Winkelspektrums identifiziert und die entsprechenden Gitterkonstanten bestimmt werden. In die Intensität der Beugungsreflexe gehen noch der elementspezifische Streufaktor und der Strukturfaktor ein, durch den die atomare Basis berücksichtigt wird, die zu jedem Gitterpunkt gehört. Aufgrund der atomaren Basis sind noch zusätzliche Interferenzbedingungen zu beachten.

In der vorliegenden Arbeit wurden einerseits Messungen in der Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt, wobei der Einstrahlwinkel θ schrittweise durchgeführt und die Probe mitgeführt wird. Diese Anordnung ist symmetrisch und in Bezug auf die Probe sind Einfalls-

und Detektionswinkel immer gleich. Der Winkel zwischen einfallendem und reflektierten Strahl beträgt 2θ . Andererseits wurde unter streifendem Einfall gemessen (GIXRD). Dabei handelt es sich um eine asymmetrische Anordnung mit festem Einfallswinkel von etwa 1 bis 5° und variablem Detektionswinkel.

Bei der Rietveld-Analyse werden gemessene Beugungsspektren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit den berechneten Intensitäten angepasst, wodurch insbesondere bei überlappenden Peaks eine zuverlässige Anpassung erreicht wird [Rietveld 1967].

Zur quantitativen Analyse der verschiedenen Orientierungen, die zum Beispiel in polykristallinen Schichten vorliegen, wird der Texturkoeffizient nach Harris benutzt [Harris 1952]:

$$C_i = \frac{I_i}{I_{0i}} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{I_{0i}} \right]^{-1}, \quad (3.29)$$

wobei I_i die Intensität eines bestimmten Reflexes i ist, I_{0i} die entsprechende Reflexintensität einer Pulverprobe und N die Anzahl aller betrachteten Reflexe. Die kristallographischen Daten der untersuchten Phasen wurden der Literatur entnommen [Villars 1997]. Alle Messungen wurden mit Cu K_α -Strahlung durchgeführt.

3.8 Photolumineszenzspektroskopie (PL)

Bei PL-Messungen werden strahlende elektronische Übergänge von Halbleitermaterialien untersucht und Rückschlüsse auf die Bandlücke, Defekte und die elektronische Qualität des Materials gezogen. Dazu werden Photonen eingestrahlt, die bei Absorption im Halbleiter zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares führen, das nach Rekombination ein weiteres Photon emittiert. Die eingestrahelte Photonenenergie muss größer sein als die Energie des entsprechenden elektronischen Übergangs. In den Experimenten in dieser Arbeit wurde zur Anregung die 514-nm-Linie eines Ar-Ionen-Lasers benutzt. Folgende strahlenden Übergänge werden beobachtet: Band-zu-Band-Rekombination, Rekombination freier und gebundener Exzitonen, Donator-Akzeptor-Übergänge sowie Band-zu-Störstellen-Übergänge. Eine detaillierte Beschreibung ist in [Eberhardt 2007] zu finden.

4 Prozesslinie

4.1 CSS-Prozess

Die Herstellung der CdTe-Solarzellen in der Fertigungslinie am IFK erfolgt in der Superstrat-Konfiguration, d.h. der Frontkontakt befindet sich auf dem Glas, darauf wird die CdS-Schicht abgeschieden, danach die CdTe-Schicht und zuletzt der Rückkontakt. Die CdS- und CdTe-Schichten werden im CSS-Verfahren auf industriell mit TCO-beschichteten Gläsern abgeschieden. Das Prinzip der CSS-Abscheidung und die Innenansicht einer der beiden baugleichen CSS-Kammern sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

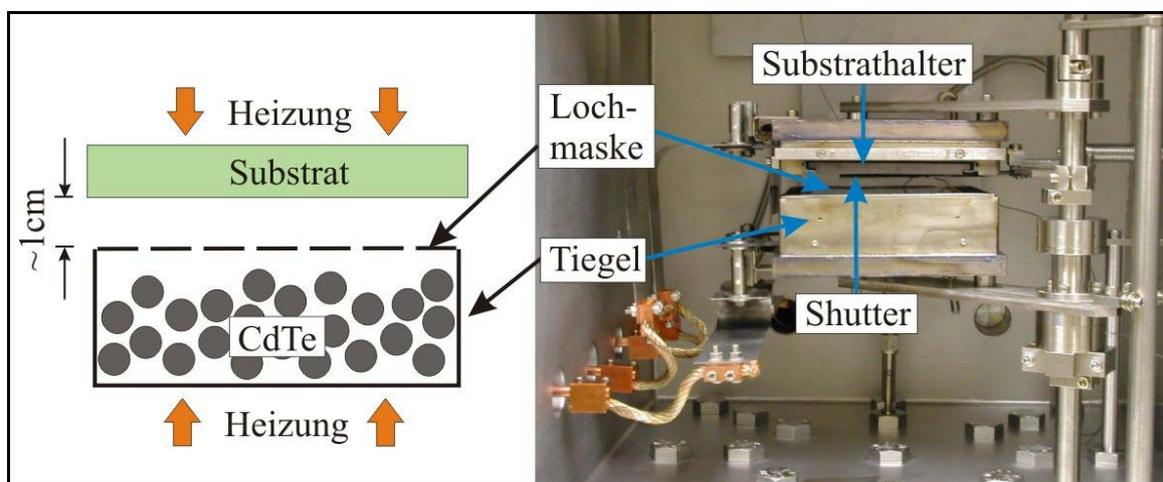


Abbildung 4.1: CSS-Prinzip und Innenansicht einer CSS-Beschichtungsanlage am IFK.

Bei der CSS-Abscheidung befinden sich Substrat und Materialtiegel in geringem Abstand voneinander, etwa einem Zehntel der Substratabmessung. Bei Erhitzen auf über 600°C im Vakuum sublimiert das CdTe- bzw. CdS-Granulat im Materialtiegel. Eine homogene Verteilung des austretenden Dampfes wird durch eine Lochmaske erreicht. Das gasförmige Material scheidet sich auf dem Substrat ab, das typischerweise auf eine Temperatur von etwa 500°C geheizt wird. Bei den verwendeten Anlagen wird die Abscheidung durch das Ziehen eines Shutters gestartet, der während der Aufheiz- bzw. Abkühlphase Substrat und Materialtiegel trennt. Die Abscheidung von CdS und CdTe erfolgt bei einem Druck von 10^{-5} mbar. Durch die Tiegeltemperatur kann die Verdampfungsrate variiert werden. Mit typischen Werten von 660 bis 680°C für CdTe und 680 bis 700°C für CdS werden Raten von etwa 3 bis $6 \mu\text{m}/\text{min}$ bzw. 50 bis $100 \text{ nm}/\text{min}$ erreicht. Die Größe der Substrate, die in den Anlagen bedampft werden, beträgt $10 \cdot 10 \text{ cm}^2$.

Mit dem Ziel, eine homogene Schichtdickenverteilung zu erreichen, wurden für die in den Anlagen verwendete Lochblende symmetrische Verteilungen von Löchern entworfen und

jeweils das damit zu erwartende Bedampfungsprofil errechnet. Für die Berechnung wird vorausgesetzt, dass der Durchmesser der Löcher wesentlich kleiner als der Abstand zum Substrat ist und die Lochblende eine vernachlässigbare Dicke hat. Außerdem muss der Druck im Tiegel ausreichend hoch sein, so dass genügend Stöße zwischen den Gasteilchen stattfinden. Das entspricht einer Knudsen-Verdampfung, bei der man von einer $\cos\Theta$ -Verteilung des Molekularstrahlflusses ausgeht [Herman 1989]. Die Projektion auf das Substrat ergibt dann eine $\cos^4\Theta$ -Verteilung. Aus der Geometrie in Abbildung 4.2 folgt $\cos\Theta=d/l$ und $\sin\Theta=r/l$. Unter Anwendung von $\cos^2\Theta+\sin^2\Theta=1$ ist

$$\cos^2 \Theta = \left(\frac{d}{r}\right)^2 \left[1 + \left(\frac{d}{r}\right)^2\right]^{-1} \text{ und mit } f = f_0 \cos^4 \Theta \text{ folgt:}$$

$$f = f_0 \frac{\left(\frac{d}{r}\right)^4}{1 + 2 \cdot \left(\frac{d}{r}\right)^2 + \left(\frac{d}{r}\right)^4}. \quad (4.1)$$

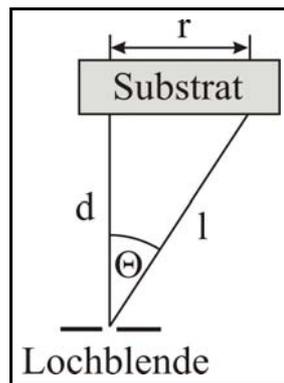


Abbildung 4.2: Geometrie bei der Knudsen-Verdampfung durch eine Lochblende.

Nach Übergang zu kartesischen Koordinaten und Summation über alle n Löcher der Lochblende folgt das normierte Bedampfungsprofil:

$$f(x, y) = \sum_{i,j=0}^n \frac{\left[\frac{d}{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_j)^2}} \right]^4}{1 + 2 \cdot \left[\frac{d}{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_j)^2}} \right]^2 + \left[\frac{d}{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_j)^2}} \right]^4}. \quad (4.2)$$

Durch die Vorgabe einer symmetrischen Lochverteilung wie in Abbildung 4.3 gezeigt, lässt sich das theoretische Bedampfungsprofil für einen festen Abstand d zwischen Lochblende und Substrat berechnen. Ein solches Profil ist in derselben Abbildung für einen Abstand von d = 1,5 cm dargestellt, wie er in den Bedampfungsanlagen auch tatsächlich verwendet wird.

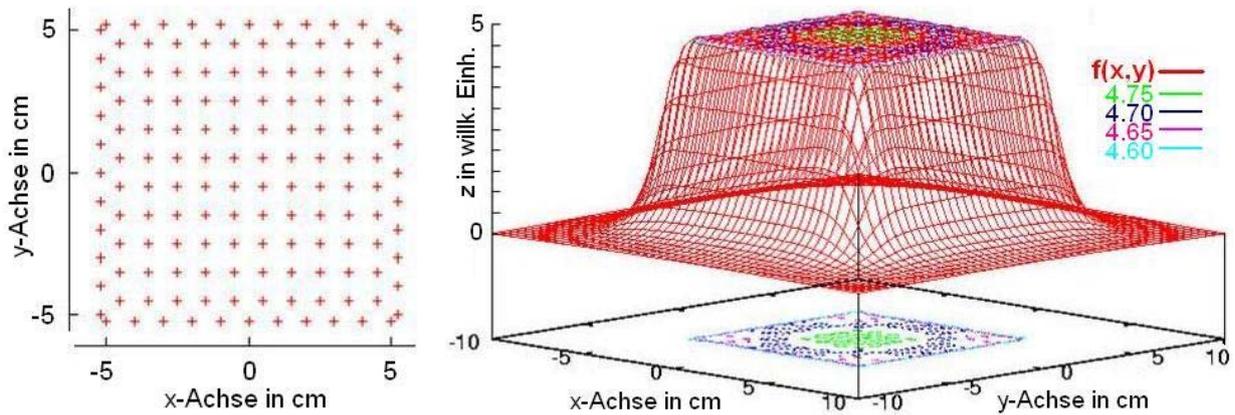


Abbildung 4.3: Links: Optimierte Lochverteilung zum Erreichen eines homogenen Bedampfungsprofils im CSS-Verfahren. Rechts: Simuliertes Bedampfungsprofil, das mit dieser Lochverteilung und berechnet wurde.

Die verwendete Lochmaske hat 144 Löcher mit einem Durchmesser von je 1 mm. In Abbildung 4.4 sind Dickenmessungen an einer standardmäßig hergestellten CdS-Schicht mit einer Dicke von 229 ± 6 nm zu sehen, die die Homogenität bei der CSS-Abscheidung bestätigen.

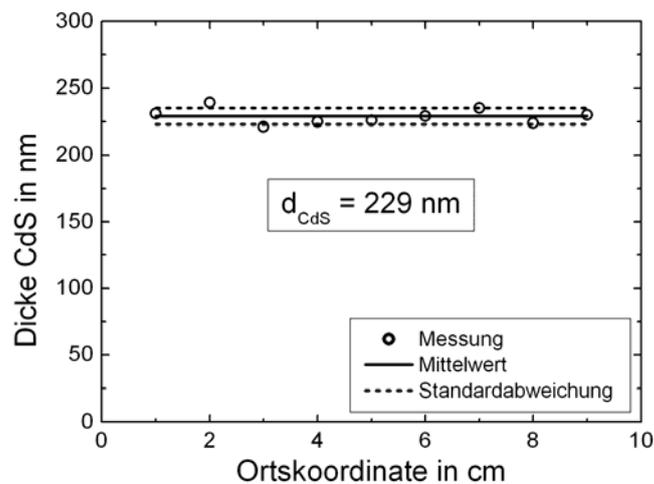


Abbildung 4.4: Dickenprofil einer typischen IFK-CSS-CdS-Schicht.

4.2 Aufbau und Verbesserung der Prozesslinie

In Tabelle 4.1 sind die Parameter für einen Prozess angegeben, mit dem am IFK Solarzellen mit Eigenschaften entsprechend dem Industriestandard hergestellt wurden (Prozess #1) sowie für einen zweiten Prozess, nach dem durch zahlreiche Modifikationen von Prozess #1 Solarzellen mit verbesserten Eigenschaften hergestellt werden konnten.

Für Prozess #1 wird als TCO eine glatte Schicht aus ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$) mit einer dünnen SnO_2 -Schicht als Diffusionsbarriere benutzt. Die Abscheidung sowohl der CdS- als auch der CdTe-Schicht erfolgt nach dem CSS-Verfahren.

Tabelle 4.1: Prozesse zur Herstellung von CdTe-Solarzellen am IFK (siehe Text).

	IFK Prozess #1	IFK Prozess #2
1. Substrat	4 mm Kalknatronglas	3 mm Kalknatronglas
2. TCO	300 nm ITO, 45 nm SnO ₂	500 nm FTO
3. CdS-Abscheidung	500°C, 40 s, 100 nm	500°C; 120 s; 230 nm
4. CdTe-Abscheidung	500°C, 90 s, 10 µm	470°C; 60 s; 3,7 µm
5. Aktivierung	CdCl ₂ 380°C 20 min / Luft	CdCl ₂ 380°C 40 min / Luft
6. Rückkontaktbildung	40 s NP-Ätzen	3 nm Cu; 20 nm Au; 45 min 150°C / Luft
7. Metallisierung	750 nm Mo	500 nm Mo

Die typischen Substrattemperaturen, Abscheidedauern und Schichtdicken sind in Tabelle 4.1 angegeben. Zur Aktivierung werden die Proben mit einer gesättigten CdCl₂:CH₃OH-Lösung benetzt, um beim Verdampfen des CH₃OH eine CdCl₂-Schicht zurückzulassen. Anschließend werden die Proben in einem Temperofen für 20 min bei 380°C an Raumluft getempert. Oberflächliche Rückstände von CdCl₂ werden durch Reinigung mit Wasser im Ultraschallbad beseitigt. Zum NP-Ätzen werden die Proben in eine Lösung aus 65%iger HNO₃, 85%iger H₃PO₄ und destilliertem Wasser im Volumenverhältnis 1:70:29 gegeben und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Die Abscheidung der Mo-Schicht erfolgt durch Magnetronspütern bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Leistung von 500 W mit einer Rate von ca. 40 nm/min.

Eine wesentliche Modifikation in Prozess #2 ist die Verwendung eines 3 mm dicken FTO (SnO₂:F)-beschichteten Glassubstrats, auf das auch das Temperaturprofil bei der Bedampfung angepasst werden muss, um zu vermeiden, dass die CdS-Schicht durch zu lange Beheizung re-evaporiert. Die Verwendung einer dickeren CdS-Schicht erweist sich generell als vorteilhaft um Kurzschlüsse zu vermeiden. Die CdTe-Schichten auf FTO zeigen eine stärkere Rekristallisation als die auf ITO. Die Anpassung des Aktivierungsschrittes auf das verwendete Schichtsystem ergibt eine längere optimale Aktivierungsdauer von 40 min. Die Solarzellen auf FTO-beschichteten Substraten erreichen deutlich höhere Leerlaufspannungen als die auf ITO-beschichteten Substraten. Durch die Abscheidung einer Cu-Au-Doppelschicht wird ein verbesserter Rückkontakt erzielt. Der Verzicht auf ein nasschemisches Ätzen (wie in Prozess #1) ermöglicht es außerdem, dünnere CdTe-Schichten zu verwenden. Dadurch werden geringere Serienwiderstände und bessere Füllfaktoren erzielt.

In Abbildung 4.5 und Tabelle 4.2 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien und die entsprechenden elektrischen Kenngrößen einer Solarzelle aus industrieller Herstellung der Firma Antec und zweier Solarzellen aus IFK-Herstellung nach Prozess #1 bzw. #2 verglichen. Die Zelle von Antec und die nach Prozess #1 hergestellte IFK-Zelle haben ähnliche elektrische Kenngrößen und einen Wirkungsgrad von etwa 8%.

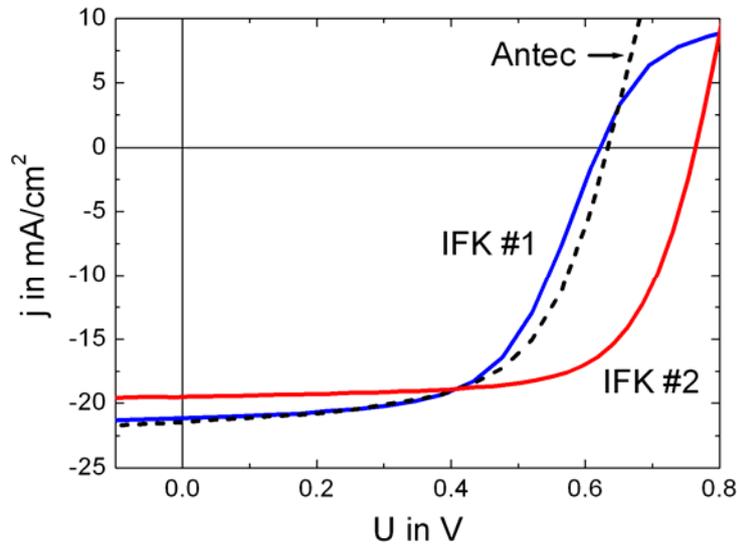


Abbildung 4.5: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen aus der industriellen Fertigung der Firma Antec und aus IFK-Herstellung nach Prozess #1 bzw. #2.

Tabelle 4.2: Elektrische Kenngrößen der Solarzellen aus Abbildung 4.5.

	U_L [mV]	J_K [mAcm ⁻²]	R_S [Ω cm ²]	R_P [k Ω cm ²]	FF	η [%]
Antec	637	21,7	5	0,75	0,59	8,2
IFK Prozess #1	626	21,2	8	1,78	0,60	7,9
IFK Prozess #2	762	20,4	6	1,60	0,66	10,2

Ein augenfälliger Unterschied ist der *roll-over* in der Kennlinie der IFK-Zelle, der auf eine unerwünschte Rückkontaktbarriere hinweist. Die nach Prozess #2 hergestellte IFK-Zelle zeigt keinen *roll-over*, hat eine deutlich höhere Leerlaufspannung und erreicht einen Wirkungsgrad von über 10%.

4.3 Zusammenfassung zu Kapitel 4

Die Herstellung kompletter CdTe-Solarzellen in der Laborlinie am IFK wurde beschrieben. Die CdTe- und CdS-Schichten werden im CSS-Verfahren abgeschieden. Durch den Einsatz einer eigens entwickelten Maske mit speziellem Lochmuster für die Bedampftiegel wird eine hervorragende Schichtdickenhomogenität erreicht. Es gelang zunächst, Solarzellen mit Eigenschaften entsprechend dem Industriestandard herzustellen. Durch Prozessmodifikationen wie den Einsatz eines FTO-beschichteten Glassubstrats, einer dicken CdS-Schicht und eines Cu-Au-Mo-Rückkontakts konnten Solarzellen mit gegenüber dem Industriestandard verbesserten Eigenschaften hergestellt werden. Dabei wurde gleichzeitig die Absorberdicke von etwa 10 auf weniger als 4 μ m reduziert.

5 Variation der Prozessparameter

Außer den Prozessvariationen, mit denen gegenüber dem Industriestandard verbesserte Solarzelleneigenschaften erzielt werden konnten, wie in Kapitel 4 beschrieben, wurden im Rahmen dieser Arbeit und der Diplomarbeiten im selben Projekt eine Vielzahl weiterer Alternativen der Prozessführung untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

5.1 Substratglas

Es wurden Solarzellen auf Glassubstraten aus 2 bis 4 mm dickem Kalknatronglas und 2 mm dickem Borosilikatglas präpariert. Ein Befund in der Arbeit von Kraft [Kraft 2007] ist, dass sich die unterschiedliche Wärmekapazität der Gläser empfindlich auf die Substrattemperatur während der Bedampfung auswirkt und dadurch die Abscheideraten und Korngrößen beim Schichtwachstum beeinflusst. Solarzellen auf Borosilikatglas-Substraten zeigen bei ansonsten identischer Prozessführung deutlich schlechtere Eigenschaften als Zellen auf Kalknatronglas.

5.2 TCO

Als TCO wurde in dieser Arbeit anfangs industriell abgeschiedenes ITO verwendet (siehe auch Kapitel 4.2). Alternativ wurde FTO mit unterschiedlichen Texturen zur Verbesserung der Lichteinkopplung sowie unterschiedlichen Flächenwiderständen verwendet. Die besten Solarzellen wurden mit einem leicht texturierten FTO erreicht, das einen Streulichtanteil von etwa 3 bis 5% bewirkt (siehe auch [Mack 2006], [Kraft 2007]).

5.3 CdS-Schicht

Die CdS-Schicht wurde standardmäßig im CSS-Verfahren abgeschieden. Sehr glatte homogene Schichten mit einer kompakten Kornstruktur wurden bei einer Substrattemperatur von 500°C erreicht. Der Einfluss der Rauigkeit des Substrats auf die Beschaffenheit der CdS-Schicht wird von Kraft [Kraft 2007] diskutiert. Die Auswirkungen der Variation der Schichtdicke werden in dieser Arbeit systematisch untersucht. Durch Abscheidung bei tieferen Temperaturen und anschließende Rekristallisation in einem Tempersschritt konnte keine weitere Verbesserung erreicht werden. Ebenso bewirkte ein Nachtempern in Sauerstoffatmosphäre weder Veränderungen der Morphologie noch der Solarzellen-

eigenschaften. Solarzellen konnten auch mit CdS-Schichten aus chemischer Badabscheidung (CBD) hergestellt werden.

5.4 CdTe-Schicht

Die CdTe-Schicht wurde bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und mit unterschiedlichen Dicken abgeschieden. Ausführliche Untersuchungen dazu finden sich in dieser Arbeit. Der Einfluss der Wachstumsrate und des Temperaturprofils während der Bedampfung wurde in [Mack 2006] bzw. [Kraft 2007] untersucht.

Durch Optimierung der Schichtabscheidung konnte innerhalb von 40 s eine 1,4 μm dicke kompakte CdTe-Schicht bei einer Substrattemperatur von 270°C abgeschieden werden, aus der Solarzellen mit über 5% Wirkungsgrad fertiggestellt wurden. Diese Schicht zeigt im roten Spektralbereich einige Prozent Transmission, wie Abbildung 5.1 verdeutlicht.

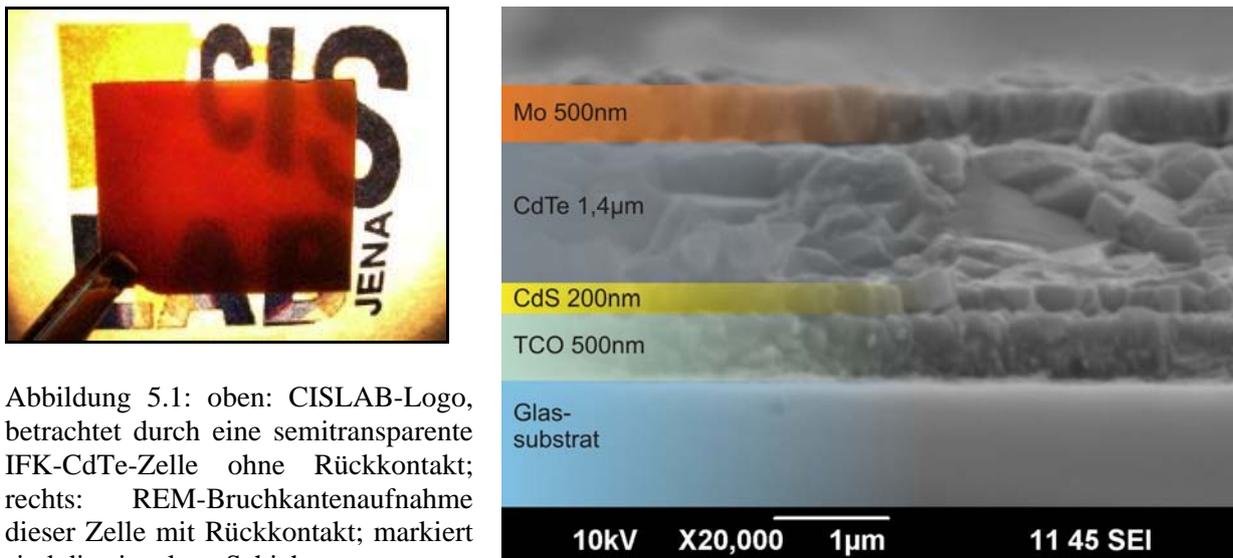


Abbildung 5.1: oben: CISLAB-Logo, betrachtet durch eine semitransparente IFK-CdTe-Zelle ohne Rückkontakt; rechts: REM-Bruchkantenaufnahme dieser Zelle mit Rückkontakt; markiert sind die einzelnen Schichten.

5.5 Aktivierung

Der Aktivierungsschritt wurde standardmäßig mit CdCl_2 durchgeführt. Dazu wurden die Dauer, Temperatur und CdCl_2 -Menge auf die unterschiedlichen Solarzellstrukturen optimiert. Als alternative chlorhaltige Verbindungen wurden außerdem erfolgreich gasförmiges HCl und 1%ige wässrige NaCl-Lösung angewendet. Für die HCl-Aktivierung existiert ein Patent [Bonnet 2002] aber die Auswirkungen des Verfahrens sind weitgehend unerforscht. Zur HCl-Aktivierung wird die Probe in einem Quarzrohrföfen zunächst in Argon auf etwa 380°C aufgeheizt. Anschließend wird der Ofen evakuiert und ein Gemisch aus synthetischer Luft und HCl-Gas im Volumenverhältnis 100:1 eingelassen. Die Probe wird dieser Atmosphäre für

10 bis 15 Minuten ausgesetzt. Die NaCl-Aktivierung wird mit demselben Temperaturverlauf durchgeführt wie die CdCl₂-Aktivierung (siehe Kapitel 4). Die Proben werden anschließend mit Wasser gereinigt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien und die elektrischen Kenngrößen von Solarzellen mit unterschiedlich aktivierten CdTe-Schichten sind in Abbildung 5.2 und Tabelle 5.1 dargestellt. Für alle Proben wurde ein Cu-Au-Rückkontakt verwendet.

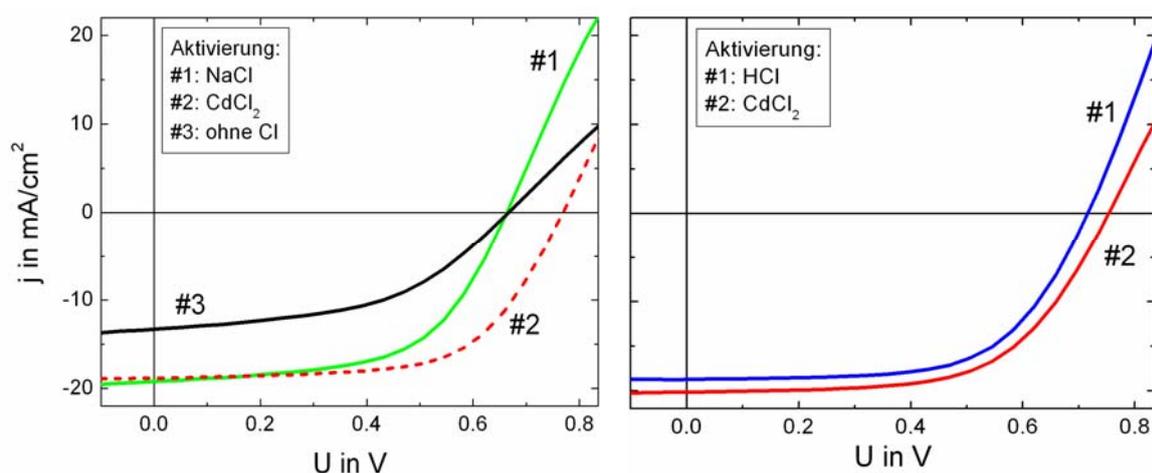


Abbildung 5.2: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit verschiedener Aktivierung; links: 3,7 µm CdTe-Schicht, Aktivierung mit CdCl₂, NaCl bzw. ohne Cl; rechts: 7 µm CdTe-Schicht, Aktivierung mit CdCl₂ bzw. HCl.

Tabelle 5.1: Elektrische Kenngrößen der Solarzellen aus Abbildung 5.2.

d_{CdTe} [µm]	Aktivierung	U_L [mV]	J_K [mAcm ⁻²]	R_s [Ωcm ²]	R_p [kΩcm ²]	FF	η [%]
3,7	NaCl	664	19,3	8	0,31	0,57	7,3
3,7	CdCl ₂	770	18,8	8	1,11	0,62	9,0
3,7	Ohne Cl	667	13,2	17	0,26	0,49	4,3
7,0	HCl	717	18,6	7	2,49	0,62	8,3
7,0	CdCl ₂	753	20,1	8	1,31	0,60	9,1

Die Solarzelle mit NaCl-aktivierter CdTe-Schicht hat im Vergleich zur CdCl₂-aktivierten Referenzprobe einen ähnlichen Kurzschlussstrom, Serienwiderstand und etwas geringeren Füllfaktor. Bei der Probe, die ohne Chlor aktiviert wurde, fällt besonders der niedrige Kurzschlussstrom von 13 mAcm⁻² auf und der hohe Serienwiderstand, durch den der Füllfaktor deutlich niedriger ist als bei den anderen Proben. Bemerkenswert ist, dass die ohne Chlor und die NaCl-aktivierte Probe etwa die gleiche Leerlaufspannung haben, und zwar etwa 100 mV weniger als die CdCl₂-aktivierte Probe.

Die mit HCl-Gas aktivierte Probe zeigt ähnliche Solarzelleneigenschaften wie die Referenzprobe und erzielt einen Wirkungsgrad von über 8%. Diese Probe wurde vollständig in einem „trockenen“ Prozess, d.h. ohne nasschemische Prozessschritte hergestellt.

5.6 Rückkontakt

Als Methoden zur Bildung eines Ohm'schen Rückkontakts wurden das NP-Ätzen oder Plasma-Ätzen der CdTe-Schicht bzw. eine Zwischenschicht aus Kupfer und Gold verwendet. Eine ausführliche Diskussion findet sich in Kapitel 7 dieser Arbeit. Die Prozessparameter beim Plasma-Ätzen werden in der Arbeit von Löffler [Löffler 2007] untersucht. Zur Rückkontaktmetallisierung wurde standardmäßig Molybdän verwendet. Außerdem wurden Cu, Au, Ni und Al getestet, wobei Al grundsätzlich zu geringen Parallelwiderständen der Solarzellen führte, vermutlich aufgrund schneller Diffusion entlang der Korngrenzen. Ähnliche Effekte waren bei Zellen mit Cu-Metallisierung zu beobachten, die erst gleich gute oder bessere Serienwiderstände wie die Zellen mit Mo-Metallisierung erzielten aber innerhalb von Stunden bis Tagen deutlich degradierten. Mit Au und Ni wurden genauso gute Serien- und Parallelwiderstände der Solarzellen erreicht wie mit Mo.

5.7 Zusammenfassung zu Kapitel 5

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse zahlreicher Prozessvariationen zusammengefasst. Daraus ergeben sich mehrere erfolgreiche Wege zur Herstellung von CdTe-Solarzellen. Erstens wurden Solarzellen mit gegenüber dem Industriestandard verbesserten Eigenschaften bei gleichzeitig verringerter Absorberdicke hergestellt (siehe auch Kapitel 4). Zweitens gelang es, alternativ zur standardmäßigen CdCl₂-Aktivierung, den Aktivierungsschritt mit wässriger NaCl-Lösung oder mit HCl-Gas durchzuführen und dabei Solarzellen mit vergleichbaren Eigenschaften zu erzielen. Im Fall der HCl-Gas-Aktivierung erfolgte die Präparation von Solarzellen vollständig ohne den Einsatz nasschemischer Prozessschritte. Drittens wurde mit der Herstellung dünner, semitransparenter CdTe-Schichten durch CSS-Abscheidung bei tiefer Substrattemperatur ein neuer Weg beschritten. Diese Schichten werden erfolgreich in Solarzellen eingesetzt.

6 Schichtwachstum und Rekristallisation

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Parametern bei der Abscheidung auf die strukturellen Eigenschaften der CdTe-Schicht untersucht. Dabei stehen der Einfluss der Substrattemperatur bei der Schichtabscheidung sowie die thermisch-chemische Nachbehandlung im Aktivierungsschritt im Mittelpunkt. Strukturelle und elektronische Eigenschaften der Schichten werden verglichen und daraus Aussagen über die Eignung für Solarzellen mit dünnen Absorberschichten abgeleitet. Wie in Kapitel 4.2 und 5.2 beschrieben, wurden für die Präparation von Solarzellen Glassubstrate mit unterschiedlicher TCO-Beschichtung benutzt. Anfangs wurde ITO als TCO verwendet und im Laufe der Prozessentwicklung durch FTO ersetzt. Da das TCO die Eigenschaften der darauf abgeschiedenen Schichten beeinflusst, werden in Kapitel 6.1 Schichten und Zellen auf ITO und in Kapitel 6.2 auf FTO untersucht.

6.1 Einfluss der Substrattemperatur - Untersuchungen auf ITO

6.1.1 Strukturelle Untersuchungen

In Abbildung 6.1a-f sind REM-Aufnahmen der Oberfläche von CdTe-Schichten zusammengestellt, die bei 260, 440 bzw. 480°C Substrattemperatur abgeschieden wurden. Zu sehen sind die unbehandelten (a, c, e) und die mit CdCl₂ aktivierten Proben (b, d, f). Die Kornstruktur der CdTe-Schicht zeigt eine starke Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei der Abscheidung. Probe a) besteht aus kleinen Körnern mit Größen von etwa 100 nm. Diese sind in Bereichen angeordnet, die eine dicht geschlossene glatte Schicht bilden. Zwischen diesen Bereichen treten tiefe Risse mit Breiten von mehreren hundert Nanometern auf. In der REM-Bruchkantenaufnahme dieser Schicht in Abbildung 6.2 ist deutlich zu sehen, dass die Körner eine nadelartige Struktur haben und die Länge der Körner jeweils gleich der Schichtdicke ist. Die Risse verlaufen durch die gesamte Dicke der Absorberschicht. Probe c) zeigt eine aufgelockerte Kornstruktur mit Korngrößen von etwa 1 µm. Die Oberfläche von Probe e) weist Körner sehr unterschiedlicher Größe, etwa zwischen 1 und 5 µm, auf, die eine dicht geschlossene Schicht bilden. Die Aktivierung zeigt qualitativ geringfügige Änderungen der Kornstruktur bei Probe b). Die Körner erscheinen gegenüber Probe a) etwas vergrößert und die Gräben dazwischen sind etwas schmaler. Bei den CdTe-Schichten, die bei den beiden höheren Substrattemperaturen abgeschieden wurden (Proben c, e), ist nach der Aktivierung kaum eine Veränderung der Kornstruktur erkennbar (Proben d, f). Die Korngrößenverteilung vor und nach der Aktivierung ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

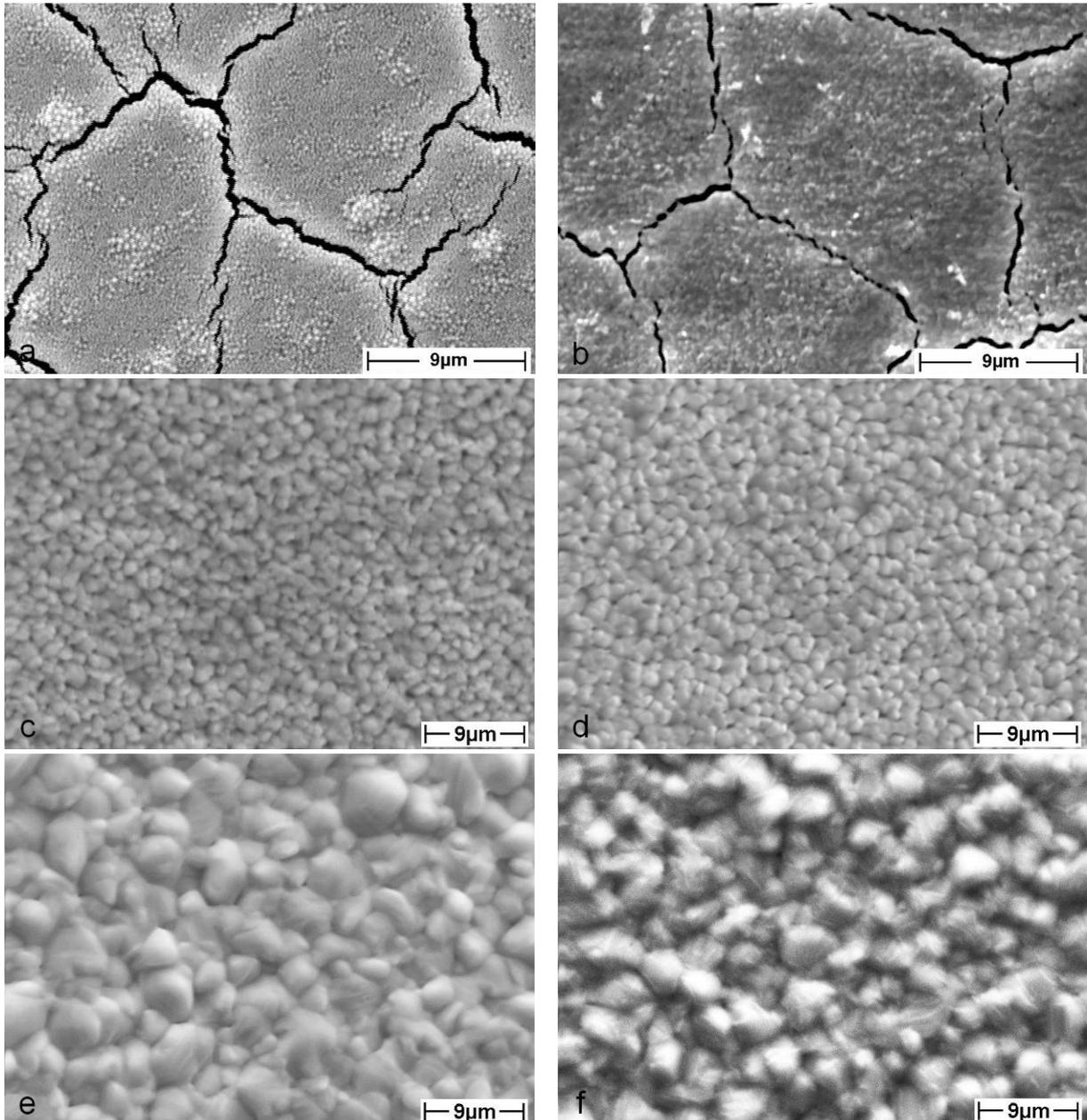


Abbildung 6.1: REM-Aufnahmen von CdTe-Schichten, die bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden: 260°C (a, b), 440°C (c, d), 480°C (e, f); Bilder a, c, e: nicht aktivierte Proben, Bilder b, d, f: aktivierte Proben. Die Dicke der CdTe-Schicht beträgt zwischen 6 und 11 μm.

Darin ist die deutliche Abhängigkeit der Korngröße von der Substrattemperatur bei der Abscheidung und für alle drei Bereiche der Substrattemperatur ein geringfügiges Kornwachstum durch den Aktivierungsschritt zu erkennen.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Wachstumsrate bis etwa 400°C Substrattemperatur nahezu temperaturunabhängig ist und bei höheren Temperaturen exponentiell mit der Temperatur abnimmt.

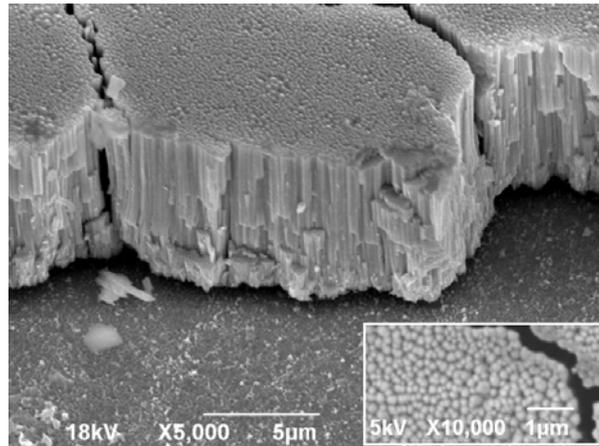


Abbildung 6.2: REM-Bruchkantenaufnahme einer CdTe-Schicht, die bei 260°C Substrattemperatur abgeschieden wurde.

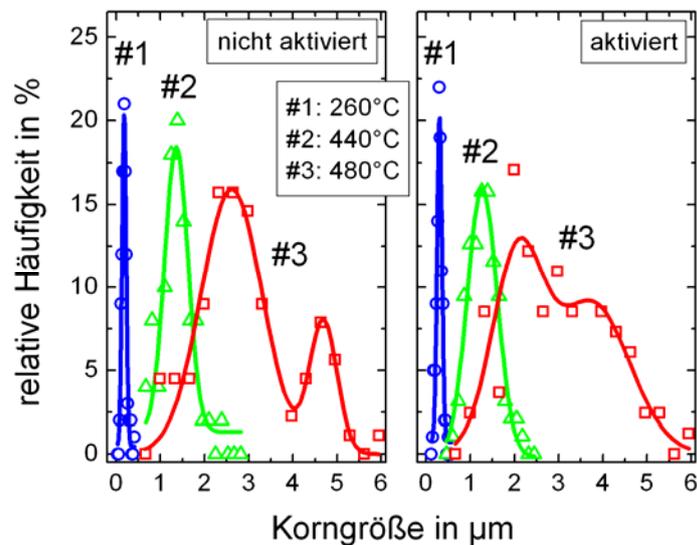


Abbildung 6.3: Korngrößenhistogramme von CdTe-Schichten, die bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Die Proben wurden entweder aktiviert oder nicht aktiviert. Die durchgezogenen Linien dienen nur der Orientierung.

Die Orientierung der Körner in der CdTe-Schicht wurde mit XRD untersucht. In Abbildung 6.4a-d sind die Röntgendiffraktogramme einer CdTe-Schicht, die bei 260°C (a, b) und einer Schicht, die bei 490°C (c, d) Substrattemperatur hergestellt wurde, jeweils vor (a, c) und nach der Aktivierung (b, d) dargestellt. Das Diffraktogramm (a) weist einen dominanten (111)- und einen schwachen (333)/(511)-Peak auf, das heißt es besteht eine starke (111)-Texturierung. Nach der Aktivierung (b) kommt es zu einer deutlichen Ausprägung der Peaks anderer Kristallorientierungen, während der (111)-Peak deutlich abnimmt.

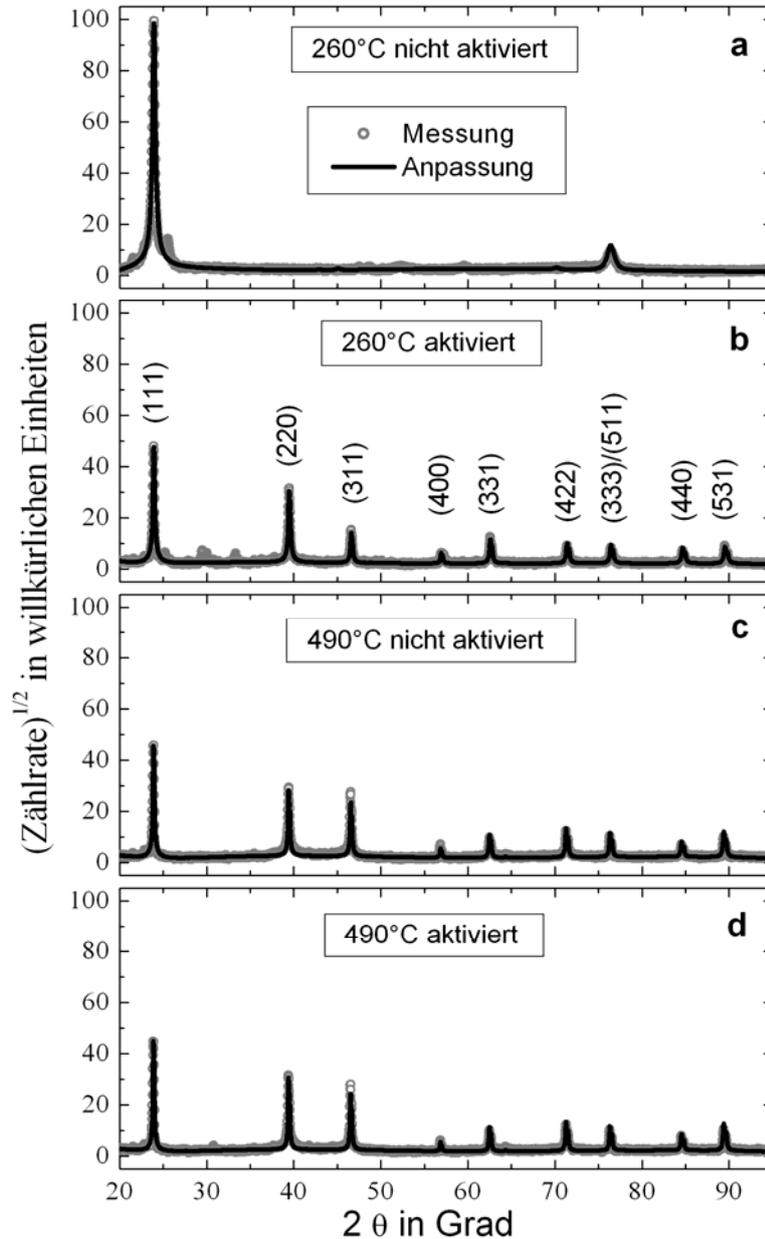


Abbildung 6.4: Röntgendiffraktogramme von CdTe-Schichten, die bei 260 (a, b) bzw. 490°C (c, d) Substrattemperatur hergestellt wurden. Die Proben in (a) und (c) wurden nicht aktiviert, die Proben in (b) und (d) aktiviert. Im Spektrum (b) sind die Reflexe der CdTe-Zinkblende-Phase indiziert.

Im Diffraktogramm (c) sind infolge der Aktivierung keine Änderungen zu sehen. Außerdem stimmt die Lage und Intensität der Reflexe weitgehend mit Diffraktogramm (b) überein. Eine genauere Analyse ist in Abbildung 6.5 zu sehen. Dabei ist insbesondere im Diffraktogramm (a) das Auftreten von Reflexen der CdTe-Wurzitphase zu beobachten. Diese Reflexe verschwinden nach der Aktivierung, dafür treten Zinkblende-Reflexe und ein Wurzit-(102)-Reflex auf. Bei den Hochtemperaturproben treten sowohl vor (c) als auch nach der Aktivierung (d) ausschließlich Zinkblende-Reflexe auf.

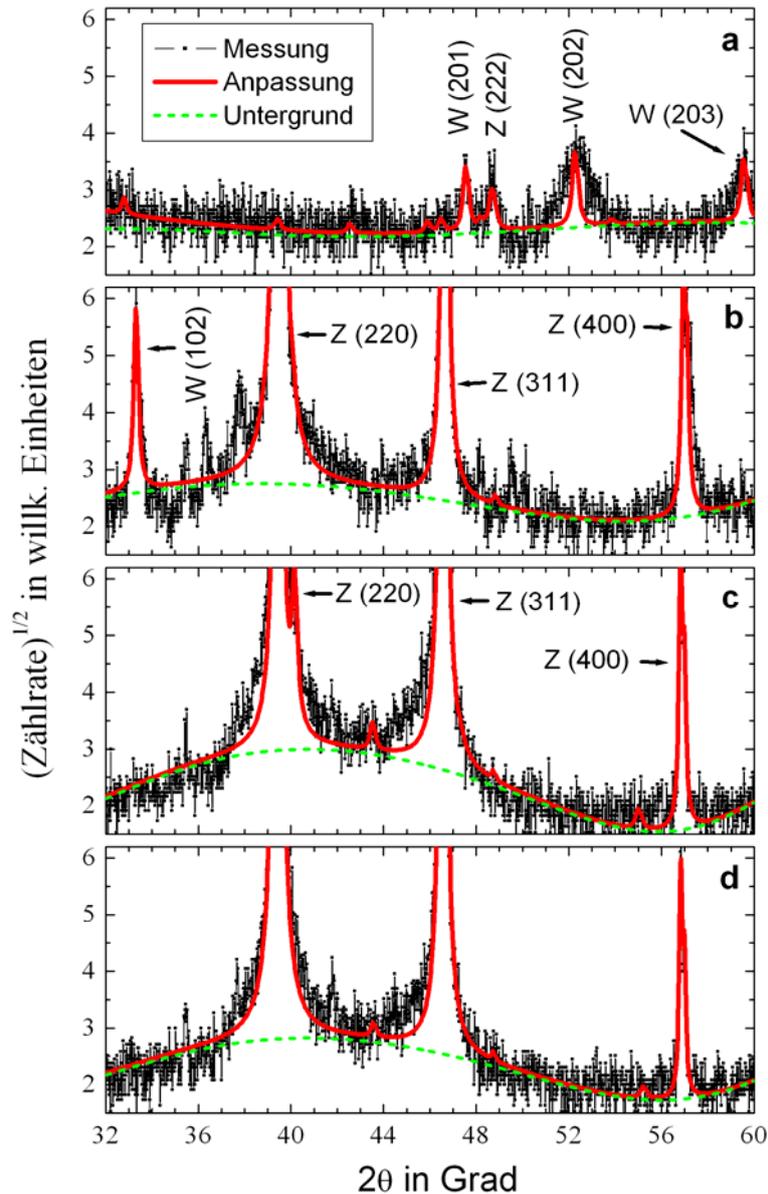


Abbildung 6.5: Röntgendiffraktogramme mit Rietveld-Anpassung von CdTe-Schichten, die bei 260 (a, b) bzw. 490°C (c, d) Substrattemperatur hergestellt wurden. Die Proben wurden jeweils nicht aktiviert (a, c) oder aktiviert (b, d). Indiziert sind die Wurzit- (W) und die Zinkblendereflexe (Z). Die Spektren sind Details der Abbildung 6.4.

Zur quantitativen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Textur wurde der Texturkoeffizient aller Proben nach Gleichung 3.29 bestimmt und auf den der (111)-Orientierung normiert (Abbildung 6.6). Dabei ist für die nicht aktivierten Proben ein Verlust der starken (111)-Textur mit steigender Substrattemperatur zu erkennen. Die aktivierten Proben zeigen bei allen Temperaturen eine statistische Verteilung der Orientierungen.

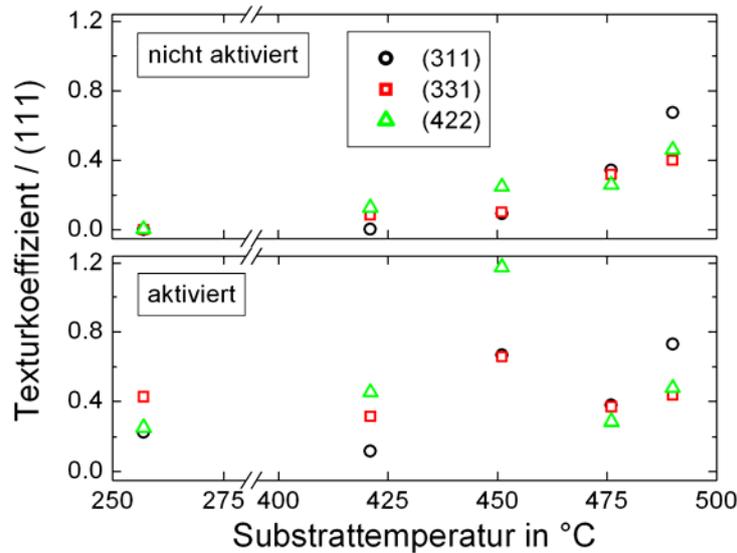


Abbildung 6.6: XRD-Texturkoeffizient, bezogen auf die (111)-Orientierung für nicht aktivierte und aktivierte CdTe-Proben, die bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden.

6.1.2 Rekristallisation extrem dünner CdTe-Schichten

Bei der Abscheidung extrem dünner CdTe-Schichten bei 260°C Substrattemperatur treten nur sehr feine Risse in der Schicht auf (siehe Abbildung 6.7).

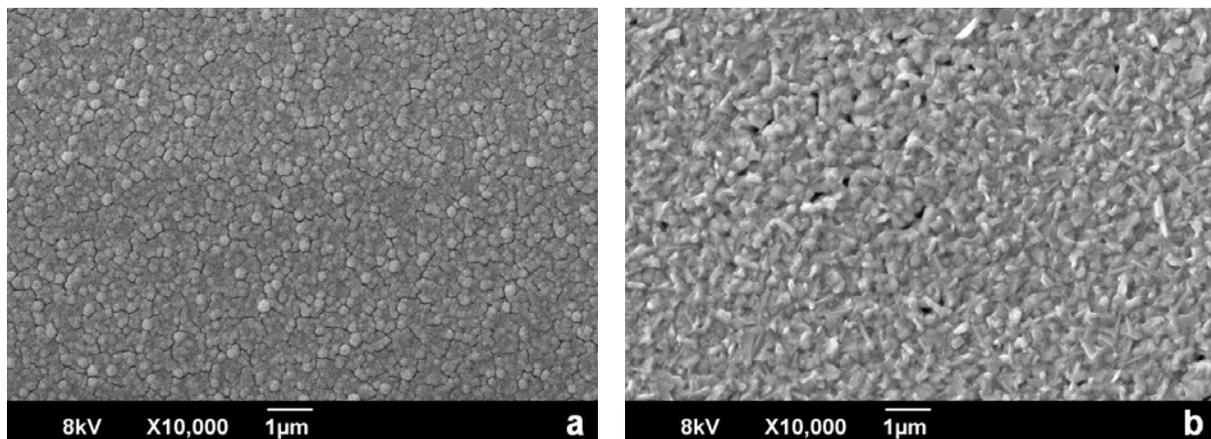


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer 230 nm dicken CdTe-Schicht auf CdS / ITO / Glas. Die Substrattemperatur bei der Abscheidung betrug 260°C; a) nicht aktiviert, b) aktiviert.

Diese werden durch die Rekristallisation beim Aktivierungsschritt weitgehend geschlossen. Allerdings sind in der REM-Aufnahme kleine Löcher in der Schicht zu sehen.

RBS-Messungen an diesen Schichten sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Im RBS-Spektrum der nicht aktivierten Schicht lässt sich durch Anpassung der Messwerte mit der Theoriekurve die Dicke der CdTe-Schicht zu 230 nm und die der CdS-Schicht zu 100 nm bestimmen. Der

Beitrag der CdS-Schicht zum Gesamtspektrum ist am Peak bei ca. 2,8 MeV zu erkennen. Das RBS-Spektrum der aktivierten Probe zeigt qualitativ eine Durchmischung der CdS- und CdTe-Schicht, wobei der Peak bei ca. 2,8 MeV, der auf den Cd-Anteil der CdS-Schicht hinweist, kaum noch zu sehen ist. Außerdem erscheint der Peak des Schwefelanteils der CdS-Schicht bei ca. 2 MeV deutlich ausgewaschen.

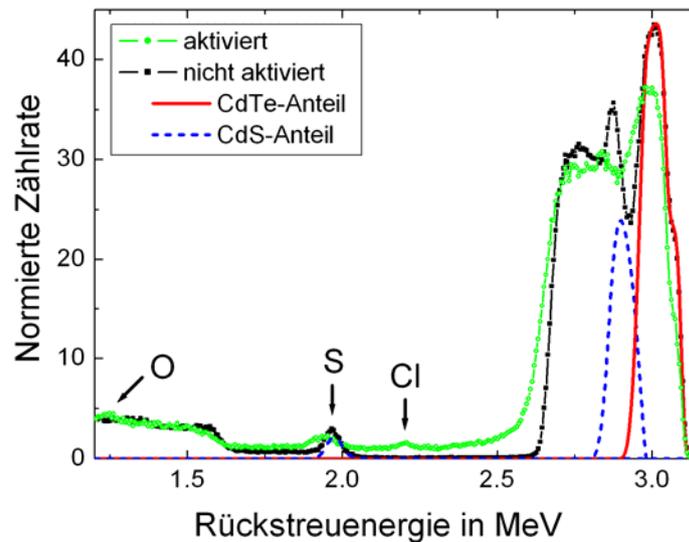


Abbildung 6.8: RBS-Spektren zweier Solarzellen ohne Rückkontakt. Die CdTe-Schicht wurde entweder aktiviert oder nicht aktiviert. Für die nicht aktivierte Probe sind die nach RBS-Theorie bestimmten Anteile der CdTe- und CdS-Schicht am Spektrum eingezeichnet.

Die Zählrate der aktivierten Schicht stimmt bereits im Bereich des CdTe-Anteils nicht mehr mit der der nicht aktivierten Schicht überein, woran sich zeigt, dass die Schicht entweder nicht mehr geschlossen ist oder andere Elemente enthält, wodurch sich der relative Anteil von Cd und Te verringert. Tatsächlich sind im niederenergetischen Bereich Peaks von Chlor und Sauerstoff zu erkennen. Außerdem ist an der hochenergetischen Kante bei ca. 3,1 MeV die Zählrate reduziert, was einer Abnahme des Te-Anteils entspricht. Das lässt sich durch Rückstände von CdCl_2 auf der Schicht erklären. Aufgrund der unbekanntenen Mengen von Sauerstoff und Chlor in der Schicht und einer deutlichen Zunahme der Rauigkeit, die sich an gaußförmigen Ausläufern der Peaks auf der niederenergetischen Seite zeigt, lässt sich das Spektrum der aktivierten Probe nicht mehr eindeutig mit einer Theoriekurve anpassen.

6.1.3 Solarzellen auf ITO

Die Strom-Spannungs-Kennlinien und elektrischen Kenngrößen von Solarzellen, deren CdTe-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden, sind in Abbildung 6.9

bzw. Tabelle 6.1 dargestellt. Dabei fällt auf, dass erst bei Substrattemperaturen über 450°C gute Solarzelleneigenschaften erreicht werden. Die 420- und 440°C-Proben zeigen niedrige Kurzschlussströme und hohe Serienwiderstände. Vermutlich sind die Rekombinationsverluste aufgrund kleiner Körner und einer hohen Korngrenzendichte hoch. Die tiefen Gräben in den Schichten, die bei 260°C abgeschieden wurden, führen wahrscheinlich zu Kurzschlüssen in den daraus hergestellten Solarzellen und erklären die Ohm'schen Geraden im I-U-Diagramm.

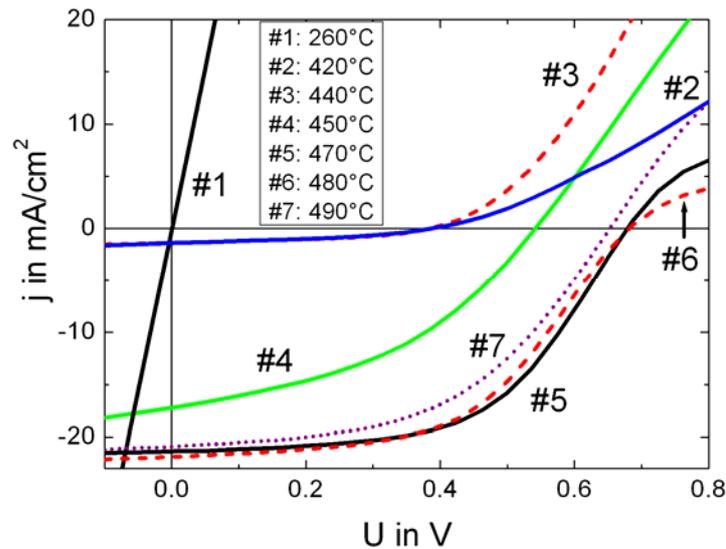


Abbildung 6.9: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen, deren CdTe-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden wurde. Die Dicke der CdTe-Schicht beträgt 6 bis 11 μm .

Tabelle 6.1: Elektrische Kenngrößen der Solarzellen aus Abbildung 6.9.

T_S [°C]	U_L [mV]	J_K [mAcm^{-2}]	R_s [Ωcm^2]	R_p [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]	FF	η [%]
260	0	0	3,2	0,00	-	0,0
420	391	1,4	89	0,49	0,38	0,2
440	397	1,4	59	0,63	0,40	0,2
450	544	17,3	19	0,14	0,41	3,9
470	680	21,4	11	0,63	0,56	8,1
480	684	22,0	11	0,37	0,52	7,8
490	654	20,9	12	0,33	0,50	6,8

6.2 Einfluss der Substrattemperatur - Untersuchungen auf FTO

6.2.1 Strukturelle Untersuchungen

Ähnlich wie bei den Untersuchungen auf ITO, ist auch bei den CdTe-Schichten auf FTO der deutliche Unterschied in der Kornstruktur zwischen bei tiefer (270°C) bzw. hoher (470°C) Substrattemperatur abgeschiedenen Proben zu erkennen (siehe Abbildung 6.10).

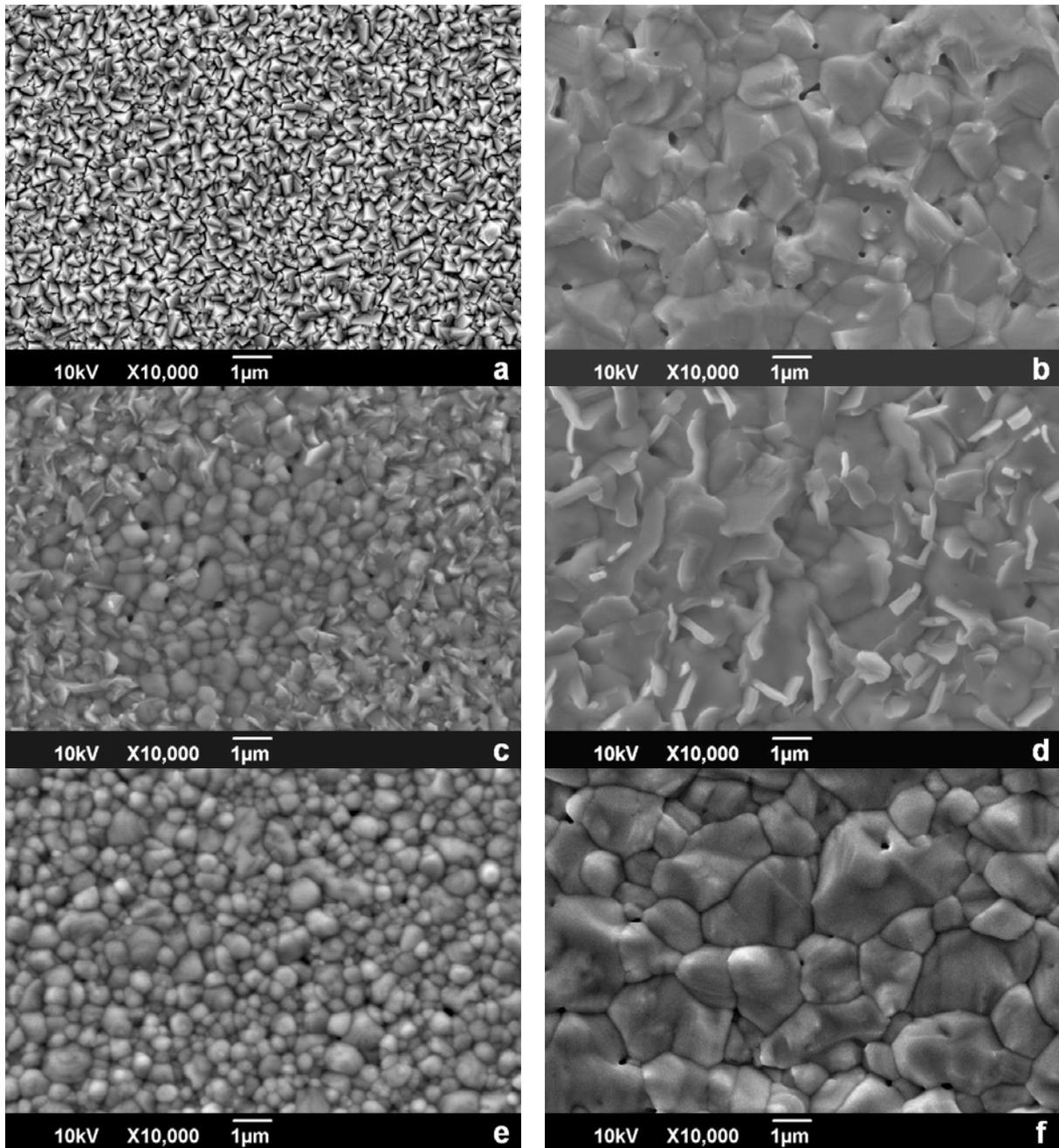


Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen der Oberfläche von CdTe-Schichten, die bei 270 (a, c, e) bzw. bei 470°C (b, d, f) hergestellt wurden. Für beide Temperaturen wurde je eine Probe nicht aktiviert (a, b), CdCl₂-aktiviert (c, d) bzw. HCl-aktiviert (e, f). Die Dicke der CdTe-Schicht beträgt 3,7 μm.

Die in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Risse wurden hier nicht beobachtet. Die Tieftemperaturproben haben eine deutlich glattere Oberfläche als die Hochtemperaturproben, wie auch ein profilometrischer Scan zeigt (Abbildung 6.11). Die quadratische Rauheit beträgt bei den Hochtemperaturproben etwa 60 nm, bei den Tieftemperaturproben nur 10 nm.

Die Korngrößenverteilung in Abbildung 6.12 zeigt eine deutliche Rekristallisation nach dem Aktivierungsschritt. Insbesondere bei den Tieftemperaturproben wächst die mittlere

Korngröße nach der CdCl_2 -Aktivierung auf etwa $1\ \mu\text{m}$. Die HCl -Aktivierung zeigt ähnliche Auswirkungen.

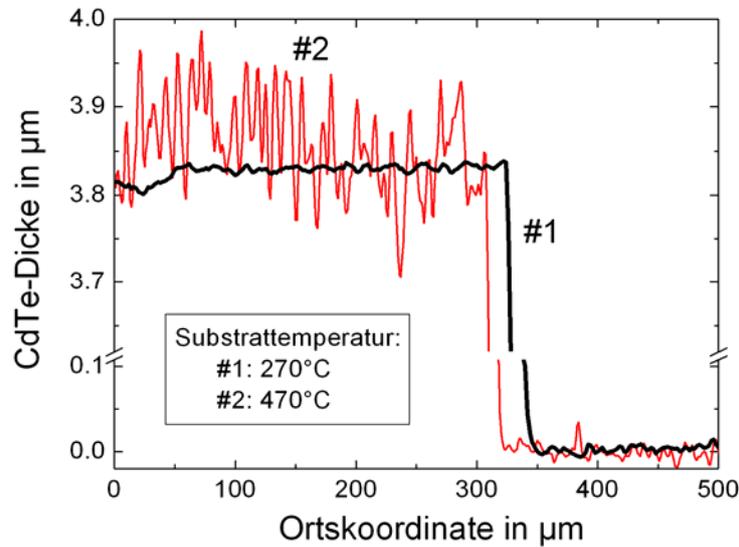


Abbildung 6.11: Profilometrischer Scan an CdTe-Schichten, die bei 270°C bzw. 470°C Substrattemperatur hergestellt wurden. Gemessen wurde jeweils an einer in die Schicht geätzten Stufe.

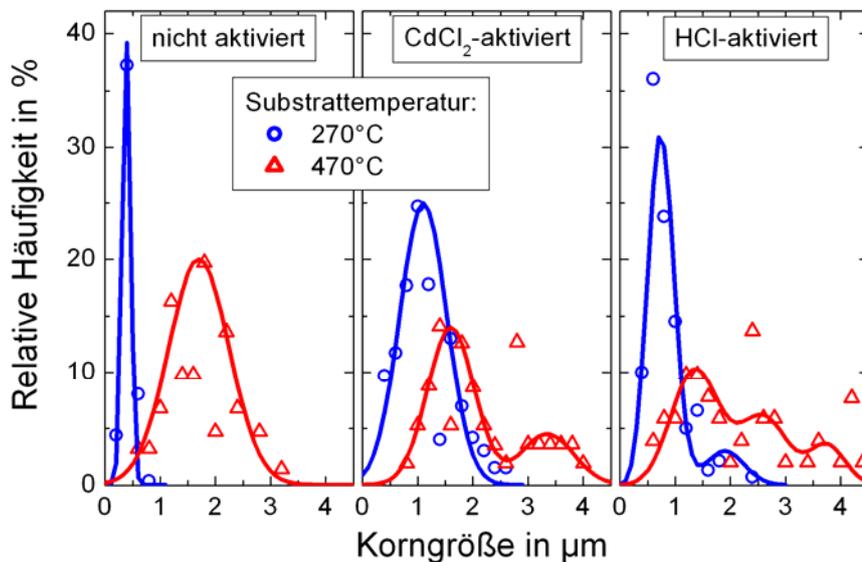


Abbildung 6.12: Korngrößenhistogramme von $3,7\ \mu\text{m}$ dicken CdTe-Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 270°C bzw. 470°C abgeschieden wurden. Die Proben wurden entweder nicht oder mit CdCl_2 oder mit HCl aktiviert.

In den REM-Bruchkantenaufnahmen in Abbildung 6.13a-d ist bei der Tieftemperaturprobe (a) eine säulenartige Kornausrichtung zu erkennen, im Gegensatz zur statistischen Ausrichtung bei der Hochtemperaturprobe (c). Durch die Aktivierung stellt sich bei der Tieftemperaturprobe eine statistische Kornorientierung ein (b), wohingegen die Kornstruktur der Hochtemperaturprobe kaum verändert wird (d).

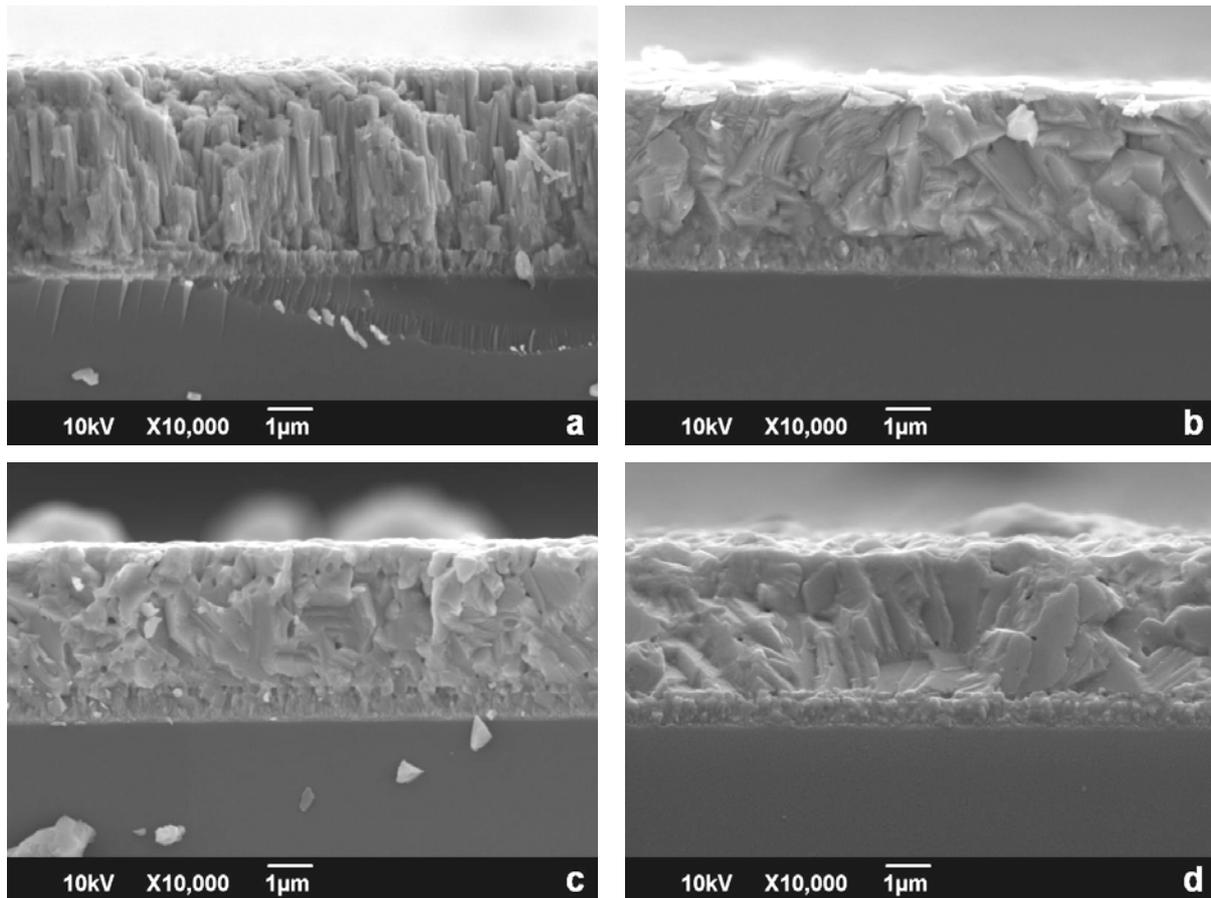


Abbildung 6.13: REM-Bruchkantenaufnahmen von 3,7 μm dicken CdTe-Schichten auf CdS / TCO / Glas. Die Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 270 (a, b) bzw. 470°C (c, d) abgeschieden. Proben a) und c) wurden nicht aktiviert, Proben b) und d) aktiviert.

In den REM-Aufnahmen von Solarzellenschichten mit 1,4 μm CdTe-Dicke in Abbildung 6.14 ist zu sehen, dass bei den Hochtemperaturproben die Korngröße schon vor der Aktivierung etwa der Schichtdicke entspricht. Die Tieftemperaturproben zeigen eine deutliche Rekristallisation durch die Aktivierung, wobei Hohlräume geschlossen werden und eine kompakte Kornstruktur gebildet wird.

Die Untersuchung der Solarzellenschichten mit 1,4 μm CdTe-Dicke durch GIXRD-Messungen (Abbildung 6.15) zeigt einerseits die Abnahme des (111)- und die Zunahme des (311)-Reflexes nach der Aktivierung. Andererseits ist eine leichte Verschiebung beider Reflexe zu größeren Winkeln zu beobachten, die auf eine Verkleinerung der Gitterkonstante schließen lässt. Dies ist im Einklang mit einer Durchmischung der CdTe- mit der CdS-Schicht.

Abbildung 6.16 zeigt die Abhängigkeit der Korngröße von der CdTe-Schichtdicke für die Substrattemperaturen 270 bzw. 470°C.

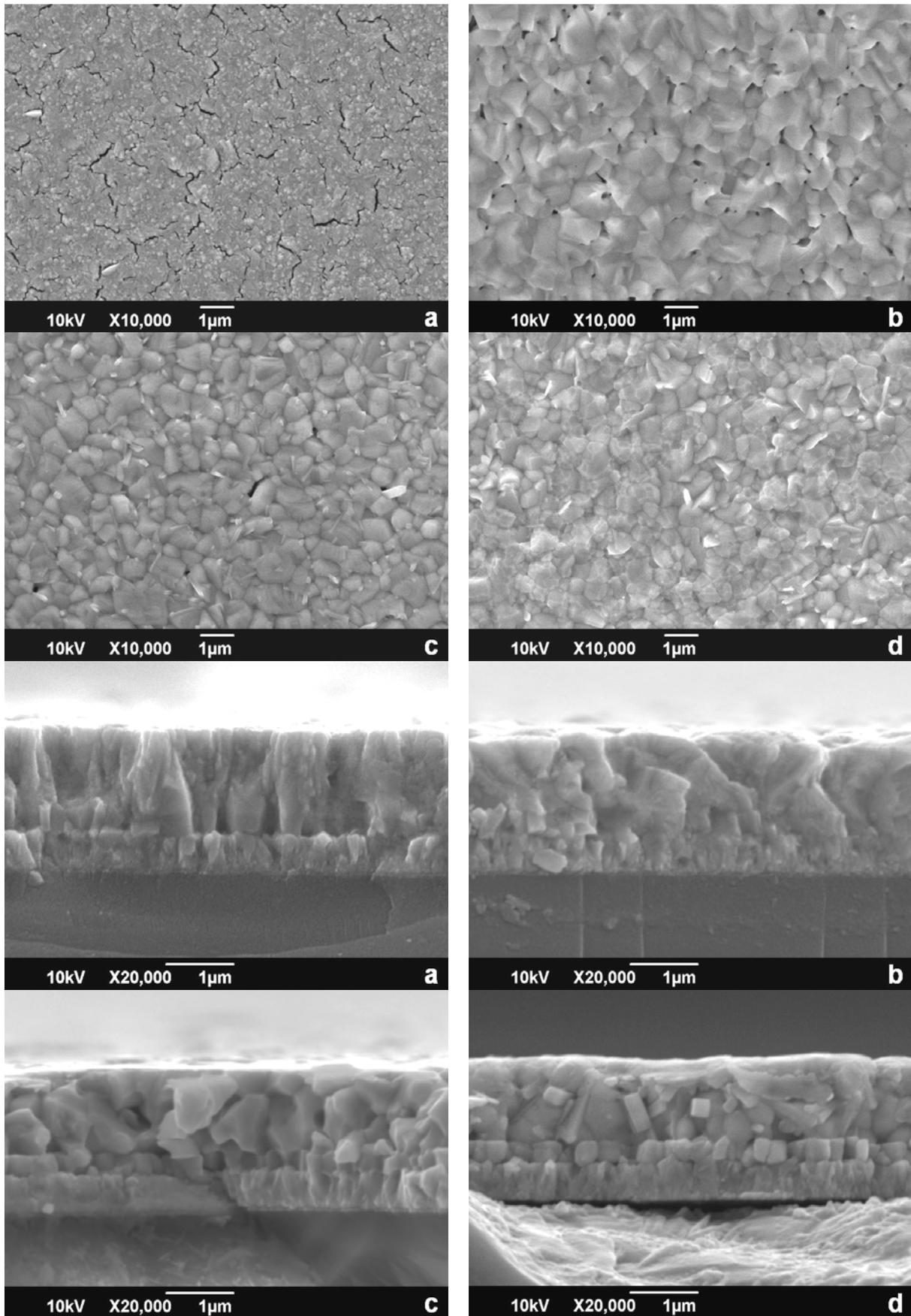


Abbildung 6.14: REM-Aufnahmen der Oberflächen (oberer Teil, a-d) und der Bruchkanten (unterer Teil, a-d) von Solarzellenschichten mit 1,4 µm CdTe-Dicke. Die Substrattemperatur betrug 270 (a, c) bzw. 470°C (b, d). Die Proben (a) und (b) wurden nicht aktiviert, (c) und (d) aktiviert.

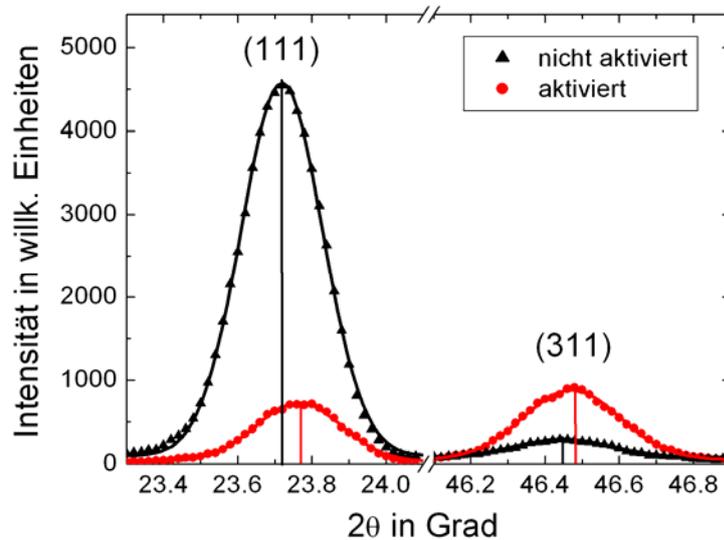


Abbildung 6.15: GIXRD-Messungen an Solarzellenschichten mit $1,4 \mu\text{m}$ CdTe-Dicke. Die Proben wurden entweder nicht aktiviert oder aktiviert. Gemessen wurden unter einem Einfallswinkel von 2° .

Auffällig ist dabei, dass die Hochtemperaturschichten oberhalb von etwa $2 \mu\text{m}$ Schichtdicke ungefähr doppelt so große Körner haben wie die Tieftemperaturschichten. Für beide Substrattemperaturen ist in diesem Bereich eine Tendenz des Anstiegs der mittleren Korngröße mit der Schichtdicke zu erkennen. Unterhalb eines gewissen Schwellwertes nimmt die Korngröße rasch mit der Schichtdicke ab. Die Schichtdicke begrenzt also das Kornwachstum. Bei $1,4 \mu\text{m}$ Schichtdicke sind die Korngrößen für beide Substrattemperaturen etwa gleich.

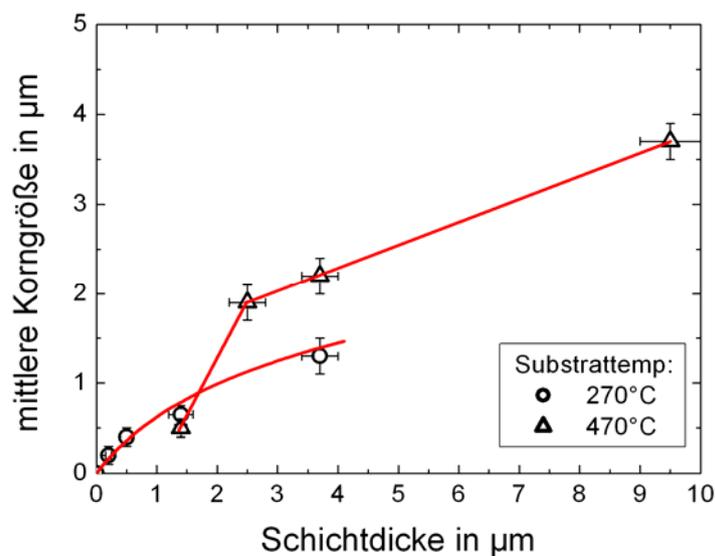


Abbildung 6.16: Abhängigkeit der mittleren Korngröße von der CdTe-Dicke; die Schichten wurden bei 270°C bzw. 470°C abgeschieden und aktiviert.

6.2.2 Photolumineszenzmessungen

Die optischen Eigenschaften von Hoch- und Tieftemperaturschichten wurden durch PL-Messungen untersucht, wie in Abbildung 6.17 dargestellt. Daraus werden Schlüsse gezogen, wie die Abscheidetemperatur die elektronische Qualität der Schichten beeinflusst.

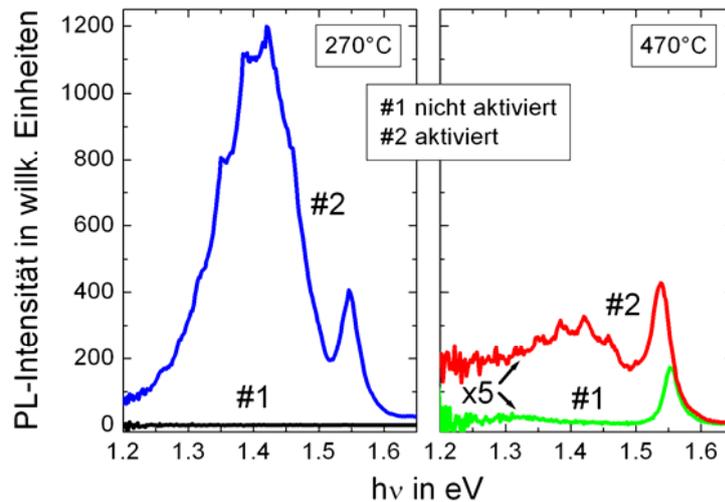


Abbildung 6.17: PL-Spektren von CdTe-Schichten, die bei 270 bzw. 470°C Substrattemperatur hergestellt wurden. Die Proben wurden jeweils entweder nicht aktiviert oder aktiviert. Die Messungen wurden bei 77 K und mit einer Anregungswellenlänge von 415 nm durchgeführt.

Das Spektrum der Tieftemperaturprobe zeigt keine Lumineszenz, was die schlechten elektronischen Eigenschaften dieser Probe verdeutlicht. Nach der Aktivierung kommt es zur Ausbildung eines etwa gaußförmigen Peaks bei ca. 1,55 eV und eines breiten Lumineszenzbands, das sich von etwa 1,2 bis mindestens 1,5 eV erstreckt und im Maximum etwa die dreifache Intensität des 1,55 eV – Peaks hat. Die Hochtemperaturproben zeigen beide einen etwa gaußförmigen Peak bei ca. 1,55 eV. Die Peakintensitäten sind allerdings deutlich schwächer als bei der aktivierten Tieftemperaturprobe. Das breite Lumineszenzband zwischen 1,2 und 1,5 eV ist bei der nicht aktivierten Probe nur schwach ausgeprägt, bei der aktivierten Probe dagegen deutlich zu sehen aber schwächer als die 1,55 eV-Lumineszenz. Das breite Lumineszenzband zwischen 1,2 und 1,5 eV ist in der Literatur vielfach beschrieben und wird einer Vielzahl von Defekten zugeordnet, die jedoch nicht eindeutig identifiziert sind [Durose 2004]. Bei der 1,55 eV-Lumineszenz handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein gebundenes Exziton. Freie Exzitonen sind bei einer Energie von etwa 1,6 eV zu erwarten, allerdings nur bei deutlich tieferer als der hier verwendeten Temperatur von 77 K. In den

Spektren der 470°C-Proben ist nach der Aktivierung eine Verschiebung des 1,55 eV-Peaks um etwa 20 meV zu kleineren Energien zu beobachten.

6.2.3 Solarzellen auf FTO

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von Solarzellen mit unterschiedlichen Absorberdicken verglichen. Die Absorberschicht wurde dabei entweder bei niedriger (270°C) oder hoher Substrattemperatur (470°C) abgeschieden. Für alle Proben wurde ein Cu-Au-Mo-Rückkontakt verwendet. Die Kennlinien und entsprechenden elektrischen Kenngrößen der Solarzellen sind in Abbildung 6.18 und Tabelle 6.2 zusammengestellt.

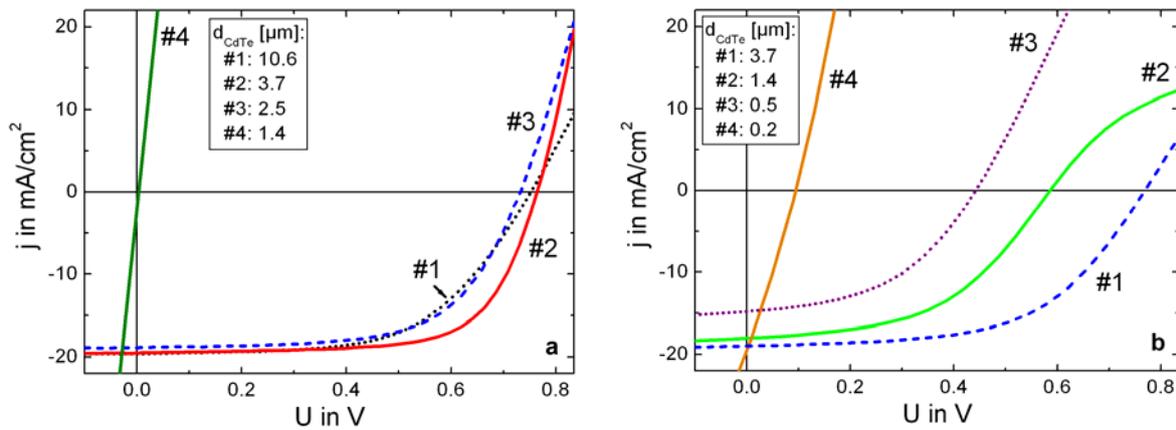


Abbildung 6.18: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen, deren CdTe-Schicht entweder bei 470°C (a) oder bei 260 bzw 270°C (b) abgeschieden wurde. Es wurde jeweils die Dicke der CdTe-Schicht variiert.

Tabelle 6.2: Elektrische Kenngrößen der Solarzellen aus Abbildung 6.18.

$T_{\text{CdTe}} [^{\circ}\text{C}]$	$d_{\text{CdTe}} [\mu\text{m}]$	$U_L [\text{mV}]$	$J_K [\text{mAcm}^{-2}]$	$R_s [\Omega\text{cm}^2]$	$R_p [\text{k}\Omega\text{cm}^2]$	FF	$\eta [\%]$
470	10,6	753	19,1	9	1,46	0,58	8,6
470	3,7	762	20,4	5	1,60	0,66	10,2
470	2,5	735	18,9	6	1,15	0,63	8,7
470	1,4	3	2,0	2	0,00	0,25	0,0
270	3,7	769	19,0	10	0,22	0,56	8,2
270	1,4	588	18,0	12	0,28	0,49	5,2
270	0,5	439	14,6	10	0,19	0,48	2,8
260	0,2	72	19,1	3	0,01	0,37	0,5

Solarzellen, bei denen die Substrattemperatur bei der CdTe-Abscheidung 470°C betrug, zeigen bei einer Reduzierung der Absorberdicke von 10,6 auf 2,5 μm kaum veränderte Solarzelleneigenschaften und verbessern sich bei 3,7 μm sogar. Bei einer CdTe-Dicke von 1,4 μm zeigen die Proben Ohm'sche Kennlinien. Der Grund ist vermutlich, dass die Korngröße etwa der Schichtdicke entspricht und die CdTe-Schicht teilweise nur mit einer Lage Körnern

bedeckt ist, zwischen denen Löcher auftreten und somit Kurzschlüsse verursachen können. Die Solarzellen aus 270°C-Schichten erreichen bei 1,4 μm CdTe-Dicke noch Wirkungsgrade von über 5% und selbst bei einer weiteren Dickenreduzierung bis auf 0,2 μm können noch Solarzelleneigenschaften nachgewiesen werden. Die Solarzelleneigenschaften sind bei 3,7 μm CdTe-Dicke geringfügig schlechter als bei 470°C-Schichten gleicher Dicke.

6.3 Zusammenfassung zu Kapitel 6

In den Untersuchungen in diesem Kapitel wurde festgestellt, dass die strukturellen Eigenschaften von CSS-CdTe-Schichten stark von der Substrattemperatur beim Schichtwachstum abhängen.

Bei hohen Substrattemperaturen von etwa 470°C wachsen Schichten mit Kristalliten von mehreren Mikrometern Größe und statistischer Textur. Diese Schichten zeigen nach der Aktivierung kaum Rekristallisation im Sinne von Kornwachstum oder Veränderung der Textur. In den Röntgendiffraktogrammen der Schichten sind nur Zinkblende-Reflexe zu beobachten. Lumineszenz wird in den PL-Messungen sowohl bei nicht aktivierten als auch bei aktivierten Proben beobachtet. Solarzellen mit Hochtemperaturabsorbern erzielen bei einer Absorberdicke von 3,7 μm Wirkungsgrade von über 10% und zeigen bei Reduzierung auf 2,5 μm Absorberdicke noch ähnliche Solarzelleneigenschaften. Mit etwa 1 μm dicken Absorbern konnten keine Solarzellen mehr hergestellt werden. Die Proben zeigen Kurzschlüsse, wahrscheinlich weil die Korngröße etwa der Schichtdicke entspricht und die Rekristallisation zu schwach ist, um noch geschlossene Schichten zu erreichen. Im mittleren Temperaturbereich, d.h. bei Substrattemperaturen etwa zwischen 400 und 450°C ist die Kornstruktur der Schichten ähnlich wie im Bereich hoher Substrattemperatur, allerdings mit kleineren Korngrößen und einer etwas stärkeren (111)-Textur, die nach der Aktivierung verloren geht. Die entsprechenden Solarzellen haben hohe Serienwiderstände und schlechte Photoströme, vermutlich durch Rekombinationsverluste an Korngrenzen.

Bei tiefen Substrattemperaturen von weniger als 300°C tritt ein nadelartiges Kornwachstum mit starker (111)-Vorzugsrichtung der Kristallorientierung auf. Außerdem ist in den XRD-Spektren die Wurzitphase von CdTe zu beobachten. Dabei könnte es sich um vergrabene Wurzitstrukturen an der Grenzfläche zwischen CdTe und CdS handeln, wie sie in theoretischen Rechnungen von Wei et al. [Wei 2000] vorausgesagt werden. Die Tieftemperaturschichten sind sehr glatt und zeigen teilweise ausgeprägte Risse. Durch die Nachbehandlung der Schichten im Aktivierungsschritt treten Rekristallisationseffekte auf, namentlich Kornwachstum und der Verlust der ausgeprägten (111)-Textur sowie

weitgehendes Verschwinden der Wurzitphase. Das Auftreten struktureller Defekte und der starken (111)-Textur sowie deren Verschwinden infolge des Aktivierungsschritts wird auch durch experimentelle Befunde in einer unlängst erschienenen Veröffentlichung von Luschnitz et al. [Luschnitz 2009] bestätigt. In GIXRD-Messungen an dünnen Schichten wird eine Verschiebung der Reflexe beobachtet, die auf die Durchmischung zwischen CdTe und CdS zurückgeführt wird. Die Durchmischung wurde außerdem durch RBS-Messungen nachgewiesen. In den PL-Spektren der Tieftemperaturproben tritt erst nach der Aktivierung Lumineszenz auf. Dass die nicht aktivierten Tieftemperaturschichten einerseits hexagonale Phasen enthalten und andererseits keine Lumineszenz zeigen, korreliert mit den Aussagen anderer Autoren. So haben Yan et al. [Yan 2000] durch theoretische Rechnungen gezeigt, dass vergrabene Wurzitphasen zu Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten und damit zu Rekombinationszentren für die Ladungsträger führen. Das Auftreten vergrabener CdTe-Wurzitphasen in einer CdTe-Zinkblende-Matrix wird in derselben Veröffentlichung durch HRTEM-Aufnahmen nachgewiesen.

Experimentelle Befunde dieses Kapitels sind weiterhin, dass die Rekristallisation bei dünnen Schichten stärker ist als bei dicken, auf FTO- stärker als auf ITO-beschichteten Substraten und bei Tieftemperaturschichten stärker als bei Hochtemperaturschichten. Aus dem beobachteten Verhalten von Tieftemperaturschichten ergibt sich ein neuer Weg zur Herstellung dünner Absorberschichten nach dem CSS-Verfahren. Durch die CSS-Abscheidung bei tiefer Substrattemperatur konnten sehr dünne, glatte CdTe-Schichten hergestellt werden. Durch die anschließende Rekristallisation werden die Schichten geschlossen und strukturelle Defekte ausgeheilt, so dass sich die elektronischen Eigenschaften verbessern. Solarzellen aus dem Tieftemperaturprozess mit 3,7 μm Schichtdicke zeigen ähnliche Eigenschaften wie solche aus dem Hochtemperaturprozess und erreichen Wirkungsgrade von mehr als 8%. Auch bei weiterer Reduzierung der Absorberdicke bis auf 0,2 μm konnten noch Solarzellen hergestellt werden.

7 Rückkontaktbildung

In diesem Kapitel werden verschiedene Methoden zur Bildung eines Rückkontakts an die CdTe-Schicht verglichen, insbesondere im Hinblick auf die Möglichkeit, die Dicke der CdTe-Schicht zu reduzieren. Für die Untersuchungen wurden als strukturelle und chemische Analyseverfahren REM, EDX und RBS und XRD genutzt. Außerdem wurden die I-U-Kennlinien von Solarzellen mit den verschiedenen Rückkontakten gemessen.

7.1 Strukturelle und chemische Untersuchungen

In Abbildung 7.1 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche von 3,7 μm dicken aktivierten CdTe-Schichten nach Anwendung verschiedener Methoden zur Rückkontaktbildung dargestellt. Zu sehen sind die Oberflächen a) einer unbehandelten, b) einer NP-geätzten, c) einer Plasma-geätzten und d) einer mit Cu-Au-Doppelschicht bedampften CdTe-Schicht.

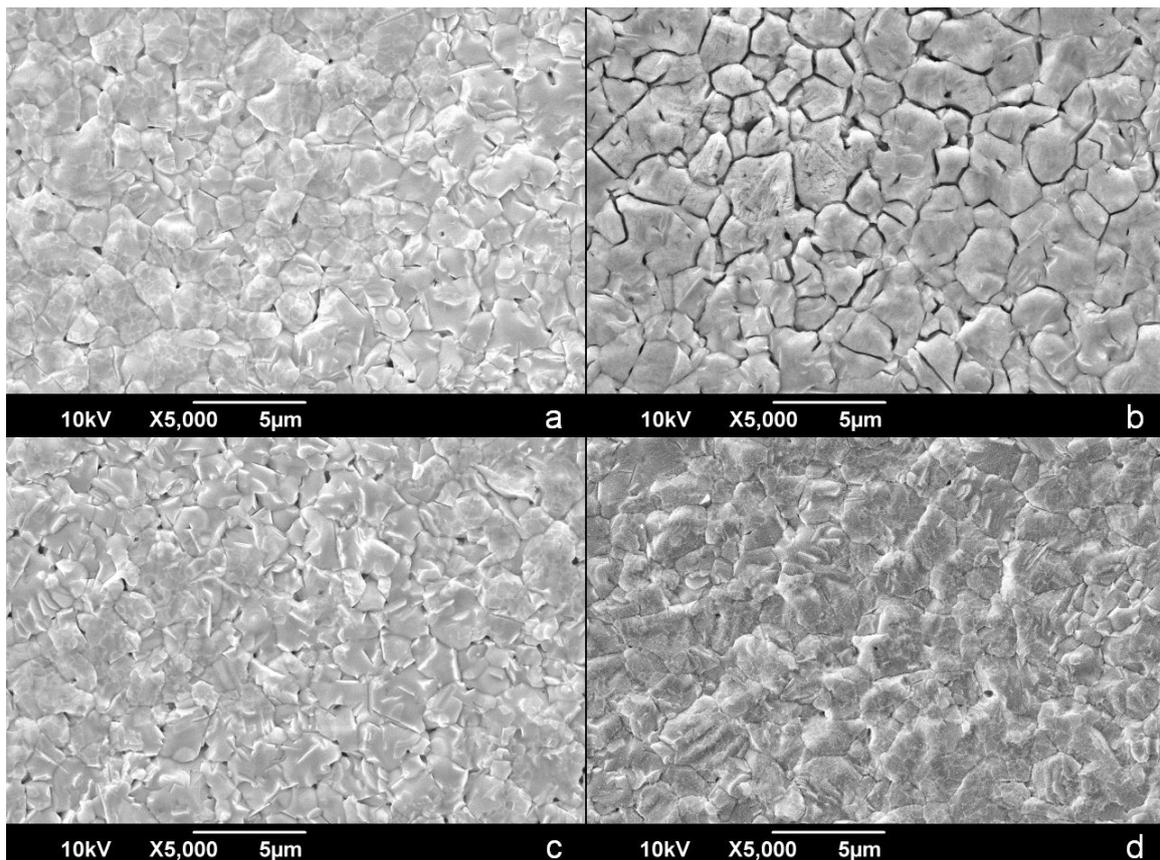


Abbildung 7.1: REM-Aufnahmen der Oberfläche von CdTe-Schichten nach Anwendung verschiedener Methoden zur Rückkontaktbildung: a) unbehandelt, b) NP-geätzt, c) Plasma-geätzt und d) mit Cu-Au-Doppelschicht bedampft.

Die unbehandelte Schicht (a) hat eine homogene Oberfläche aus CdTe-Körnern mit typischerweise 1 μm Durchmesser und nur wenige kleinere Löcher sind zwischen den Körnern zu sehen. Die Oberfläche der NP-geätzten Probe (b) ist ähnlich in Bezug auf Korngröße und -form, zeigt jedoch stark verbreiterte Korngrenzen. Das lässt sich durch das vorzugsweise Ätzen der NP-Ätzlösung entlang der Korngrenzen erklären, was bereits in der Literatur beschrieben ist [Bätzner 2001]. Die Oberflächen der Plasma-geätzten (c) und der mit einer Cu-Au-Doppelschicht bedampften (d) Proben zeigen dagegen homogene Oberflächen mit schmalen Korngrenzen, ähnlich wie die Probe ohne Rückkontaktbehandlung (a).

Die Analyse der chemischen Elementzusammensetzung der Oberflächen ist in Tabelle 8.1 dargestellt. Das Verhältnis von Tellur zu Cadmium ist für die Oberfläche von Probe (a) eins, wie für eine stöchiometrische CdTe-Phase zu erwarten ist. Bei der NP-geätzten Probe (b) beträgt dieses Verhältnis 1,5. Entsprechend der Analysentiefe der bei der EDX-Messung erzeugten Röntgenstrahlung ist daher nach dem Ätzschritt eine deutliche Telluranreicherung an der Oberfläche der CdTe-Schicht vorhanden. Bei der Plasma-geätzten Probe (c) ist das Te:Cd-Verhältnis wieder eins, allerdings werden signifikante Mengen von Natrium und Molybdän nachgewiesen. Diese lassen sich auf Verunreinigungen in der Sputteranlage zurückführen, die auch für andere Abscheidungsprozesse genutzt wird. Bei der mit einer Cu-Au-Doppelschicht bedampften Probe (d) ist das Te:Cd-Verhältnis eins und deutliche Anteile von Cu und Au sind vorhanden.

Tabelle 7.1: EDX-Analyse der chemischen Elementzusammensetzung an der Oberfläche von CdTe-Schichten, die zur Rückkontaktbildung mit verschiedenen Verfahren behandelt wurden.

CdTe-Schicht	Relative Elementzusammensetzung					
	Cd	Te	Na	Mo	Cu	Au
(a) unbehandelt	1.0	1.0	-	-	-	-
(b) NP-geätzt	1.0	1.5	-	-	-	-
(c) Plasma-geätzt	1.0	1.0	0.2(1)	0.1	-	-
(d) Cu-Au	1.0	1.0	-	-	0.2(1)	0.2(1)

Die Auswirkungen des NP-Ätzens wurden weiterhin mit RBS untersucht. Dazu wurde eine Solarzellenschicht in zwei Proben zerteilt, von denen eine unbehandelt blieb und eine standardmäßig mit NP-Ätzlösung behandelt wurde. Anschließend wurden beide Proben gemeinsam im Sputterprozess mit einer Molybdänschicht versehen. Die RBS-Spektren der beiden Proben und die Schichtparameter, die aus der Anpassung der RBS-Spektren entnommen wurden sind in Abbildung 7.2 bzw. Tabelle 7.2 dargestellt. Für die Anpassung der Spektren nach RBS-Theorie wurde von einem identischen TCO-beschichteten Substrat

ausgegangen. Das Spektrum der Solarzelle mit der ungeätzten CdTe-Schicht lässt sich sehr gut mit den Vorgaben der Schichtdicken anpassen, die aus den Abscheideraten der CSS-Anlagen bzw. der Sputteranlagen bekannt sind. Dies sind etwa 200 nm Mo, 1 μm CdTe und 100 nm CdS. Das RBS-Spektrum der NP-geätzten Probe zeigt eine deutliche Veränderung gegenüber dem der ungeätzten Probe. Im Bereich von 2,4 bis 2,7 eV, hat die ungeätzte Probe ein Plateau, das sich allein durch den Beitrag der CdTe-Schicht anpassen lässt. Im Spektrum der geätzten Probe tritt an dieser Stelle ein Peak auf, der sich nur durch eine Änderung der Zusammensetzung der CdTe-Schicht durch eine starke Te-Anreicherung erklären lässt.

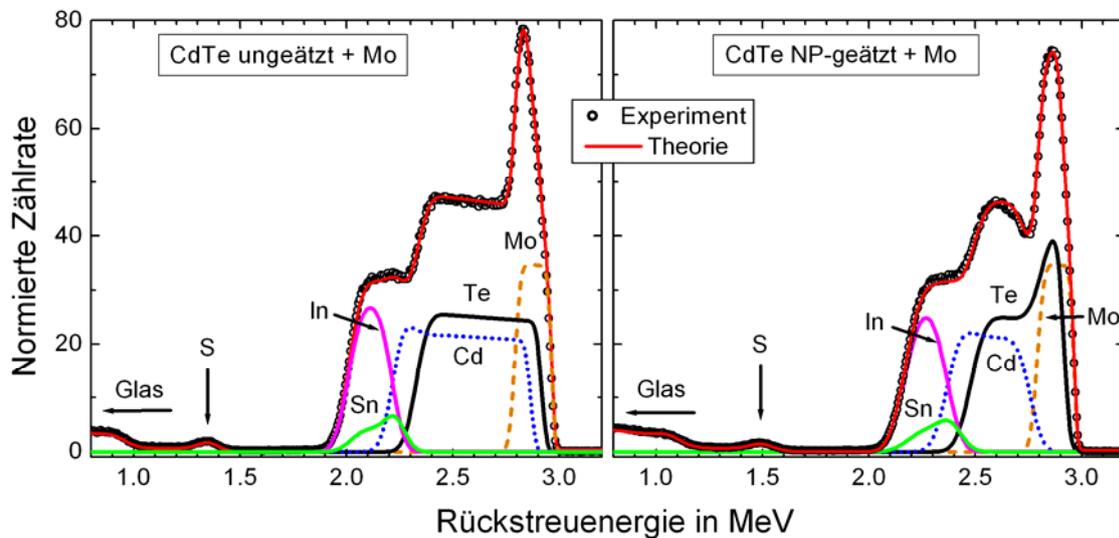


Abbildung 7.2: RBS-Spektren von CdTe-Solarzellen, deren CdTe-Schicht entweder nicht geätzt oder NP-geätzt und anschließend mit einer Molybdän-Schicht besputtert wurde.

Tabelle 7.2: Schichtparameter, die aus der Anpassung der RBS-Spektren in Abbildung entnommen wurden.

Schicht	Schichtdicke in nm	
	ungeätzt+Mo	geätzt+Mo
Mo	192	191
$\text{Te}_{0,75}\text{O}_{0,25}$	-	248
CdTe	990	559
CdS	101	100
TCO, Glas	identisch	

Die Anpassung ergibt eine Cd-freie Te-Schicht von über 200 nm Dicke. Da der Anteil dieser Schicht gegenüber der theoretischen Kurve einer reinen Te-Schicht um einige Prozent verringert ist, wurde zusätzlich ein Sauerstoffanteil von 25% angenommen, was auch mit den Beobachtungen anderer Autoren in Einklang ist, dass die Te-Schicht hochreaktiv ist und einen Sauerstoffgehalt um 20% enthält ([Sarlund 1996], [Niles 1995]). Der Schichtabtrag beim Ätzen beträgt etwa 180 nm. Die Telluranreicherung nach dem NP-Ätzen konnte zusätzlich

durch XRD-Messungen nachgewiesen werden (siehe auch [Lorenz 2005]). Das ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

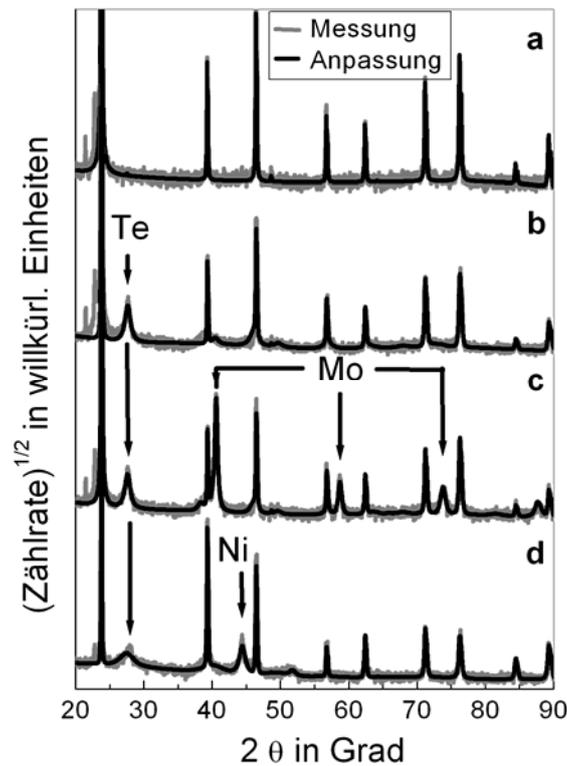


Abbildung 7.3: Röntgendiffraktogramme einer industriell hergestellten Solarzelle a) ungeätzt und ohne Rückkontaktmetallisierung, b) am IFK NP-geätzt, c) am IFK NP-geätzt und mit einer Mo-Schicht als Rückkontaktmetallisierung beschichtet und d) industriell geätzt und mit Ni-Schicht als Rückkontaktmetallisierung beschichtet.

7.2 Eignung verschiedener Rückkontakte für Solarzellen mit dünnen Absorberschichten

7.2.1 Keine Behandlung der CdTe-Oberfläche

In Abbildung 7.4 und Tabelle 7.3 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien und die elektrischen Kenngrößen zweier Solarzellen dargestellt, von denen bei einer die CdTe-Schicht NP-geätzt wurde während sie bei der anderen unbehandelt blieb. Beide Solarzellen sind mit der gleichen Mo-Schicht zur Rückkontaktmetallisierung beschichtet. Auffällig ist vor allem das Abknicken der Kennlinie oberhalb der Leerlaufspannung bei der Probe mit der unbehandelten CdTe-Schicht, was auf eine starke Rückkontaktbarriere schließen lässt. Diese könnte auch durch Verunreinigungen der CdTe-Oberfläche mit Oxiden und Chloriden infolge des Aktivierungsschrittes beeinflusst werden. Diese Verunreinigungen können beispielsweise durch einen Ätzschritt effektiv beseitigt werden. Der Vergleich mit den elektrischen

Kenngrößen der Solarzelle mit NP-geätzter CdTe-Schicht zeigt insbesondere den deutlich höheren Serienwiderstand und damit verbunden schlechteren Füllfaktor und Wirkungsgrad dieser Solarzelle. Dass nicht die gleiche Leerlaufspannung erreicht wird wie bei der Solarzelle mit NP-geätzter CdTe-Schicht, liegt am geringen Parallelwiderstand dieser Zelle. Um den Effekt des *roll-over* zu vermeiden, sind in der Regel Maßnahmen zur Unterstützung der Rückkontaktbildung notwendig.

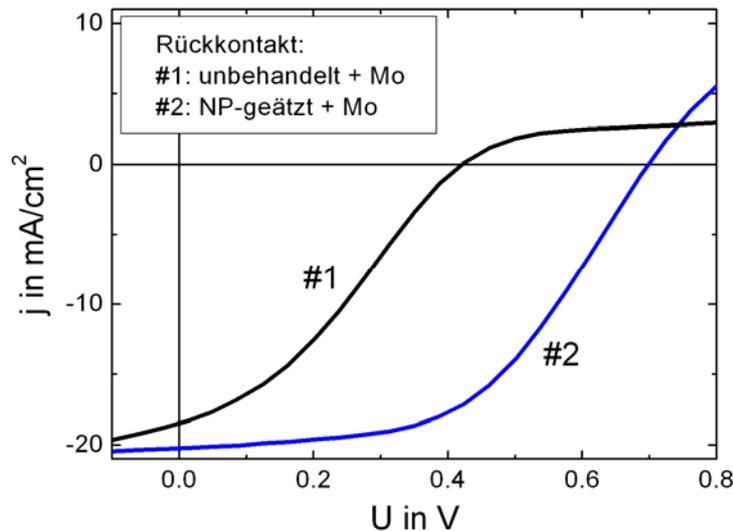


Abbildung 7.4: Strom-Spannungs-Kennlinie zweier Solarzellen, von denen bei einer die CdTe-Schicht NP-geätzt wurde und bei der anderen unbehandelt blieb. Beide Proben wurden anschließend mit der gleichen Mo-Schicht metallisiert.

Tabelle 7.3: Elektrische Kenngrößen der Solarzellen aus Abbildung 7.4

CdTe-Schicht	U_L [mV]	J_K [mAcm ⁻²]	R_s [Ω cm ²]	R_p [k Ω cm ²]	FF	η [%]
unbehandelt	423	18,5	29	0,07	0,31	2,5
NP-geätzt	699	20,4	14	0,46	0,51	7,3

7.2.2 Plasma-Ätzen

In Abbildung 7.5 und Tabelle 7.4 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien und die elektrischen Kenngrößen zweier Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdTe-Schichten dargestellt, die Plasma-geätzt und anschließend mit einer Mo-Rückkontaktmetallisierung beschichtet wurden. Die Kennlinien zeigen beide einen deutlichen *roll-over* und damit eine unerwünschte Rückkontaktbarriere. Wie in Kapitel 7.1 festgestellt wurde, treten prozessbedingte Verunreinigungen an der Oberfläche der CdTe-Schicht auf, die auch zur Ausbildung einer Rückkontaktbarriere beitragen können. Ob das Plasma-Ätzen unter entsprechend reinen

Bedingungen prinzipiell geeignet ist um Rückkontakte an dünne CdTe-Absorberschichten zu bilden, kann hier nicht entschieden werden.

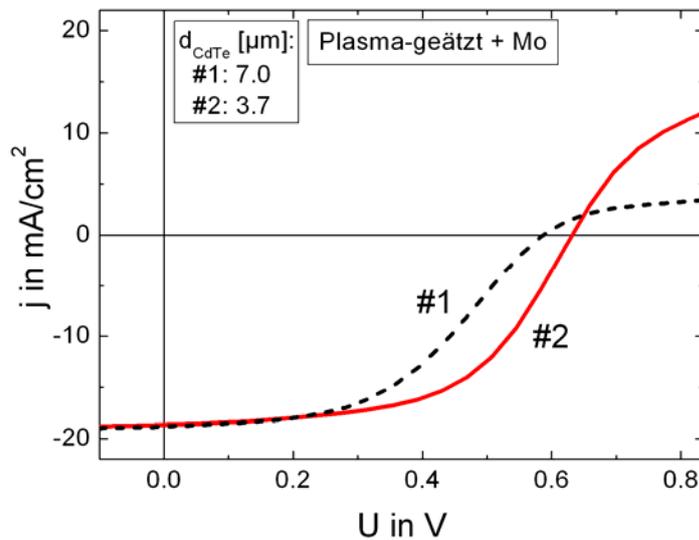


Abbildung 7.5: Strom-Spannungs-Kennlinie zweier Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdTe-Schichten, die Plasma-geätzt und anschließend mit einer Mo-Rückkontaktmetallisierung beschichtet wurden.

Tabelle 7.4: Elektrische Kenngrößen der Solarzellen aus Abbildung 7.5.

d_{CdTe} [μm]	U_L [mV]	J_K [mAcm^{-2}]	R_s [Ωcm^2]	R_p [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]	FF	η [%]
7,0	593	18,8	13	0,47	0,47	5,3
3,7	635	18,7	10	0,53	0,56	6,6

7.2.3 NP-Ätzen

Durch Rückkontakte, die mittels NP-Ätzen gebildet wurden, konnten in dieser Arbeit gute Eigenschaften bei Solarzellen mit dicken CdTe-Schichten (etwa 10 μm CdTe-Dicke) erreicht werden. Die Strom-Spannungs-Kennlinien und entsprechenden elektrischen Kenngrößen von Solarzellen mit unterschiedlichen CdTe-Dicken, die mit diesem Rückkontakt hergestellt wurden, sind in Abbildung 7.6 bzw. Tabelle 7.5 dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass eine Verringerung der Schichtdicke von 9,5 bis auf 4,9 μm nur eine geringfügige Verschlechterung der Solarzelleneigenschaften bewirkt. Bei einer weiteren Verringerung der Schichtdicke bis auf unter 4 μm verringert sich der Parallelwiderstand allerdings drastisch. Das lässt sich gut durch die Untersuchungen in Kapitel 7.1 erklären, in denen das vorzugsweise Ätzen entlang der Korngrenzen nachgewiesen wurde, das unterhalb einer kritischen Schichtdicke zu Kurzschlusspfaden durch die CdTe-Schicht hindurch führt.

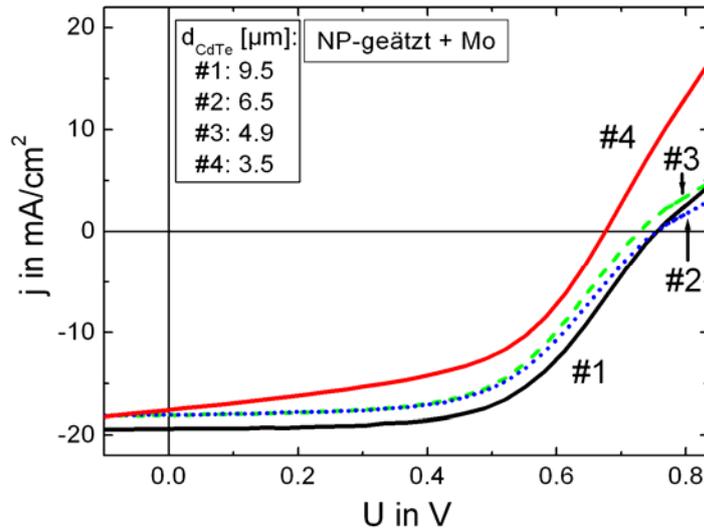


Abbildung 7.6: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdTe-Schichten; die CdTe-Schicht wurde zur Rückkontaktbildung NP-geätzt und mit einer Mo-Schicht besputtert.

Tabelle 7.5: Elektrische Kenngrößen der Solarzellen aus Abbildung 7.6.

d_{CdTe} [μm]	U_L [mV]	J_K [mAcm^{-2}]	R_s [Ωcm^2]	R_p [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]	FF	η [%]
9,5	756	19,5	12	1,76	0,59	8,6
6,5	755	18,1	13	1,33	0,57	7,7
4,9	728	18,1	12	1,19	0,57	7,6
3,5	677	17,6	10	0,16	0,52	6,2

7.2.4 Cu-Au-Zwischenschicht

Solarzellen, die vor Abscheidung der Mo-Metallisierung mit einer Cu-Au-Zwischenschicht bedampft wurden, zeigen bei einer CdTe-Schichtdicke von etwa 10 μm ähnliche Eigenschaften wie Zellen mit NP-geätzter CdTe-Schicht. Der Effekt einer reduzierten Schichtdicke auf die Strom-Spannungs-Kennlinien und entsprechenden elektrischen Kenngrößen der Solarzellen wird in Abbildung 7.7 und Tabelle 7.6 deutlich. Bei einer Verringerung der CdTe-Dicke von 10,6 auf 3,7 μm verbessern sich die Solarzelleneigenschaften, insbesondere durch eine Verringerung des Serienwiderstands, der einen verbesserten Füllfaktor und Wirkungsgrad bewirkt. Wird die Schichtdicke noch weiter auf 2,5 μm reduziert, entsprechen die Solarzelleneigenschaften immer noch etwa denen der Solarzelle mit 10,6 μm dicker CdTe-Schicht. Bei einer weiteren Verringerung der CdTe-Schichtdicke auf 1,4 μm verschlechtern sich demgegenüber alle Solarzelleneigenschaften deutlich, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die Schichtdicke etwa der Korngröße entspricht. Jedoch konnten mit diesem Rückkontakt Solarzellen mit Absorberdicken von etwa einem Mikrometer hergestellt werden.

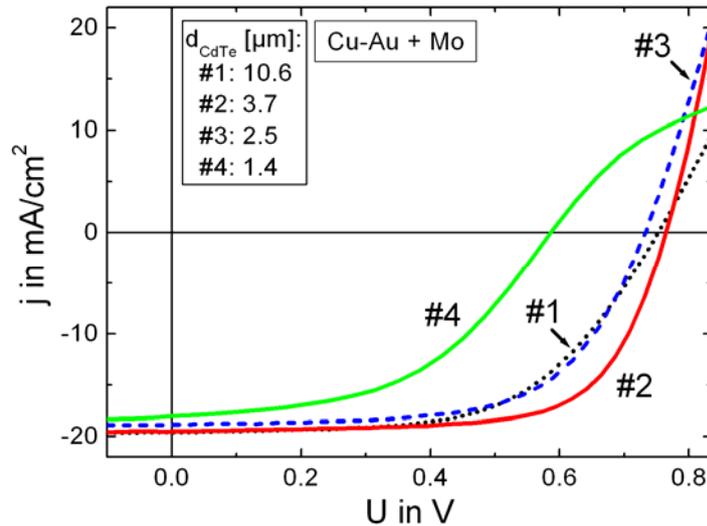


Abbildung 7.7: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdTe-Schichten; die CdTe-Schicht wurde zur Rückkontaktbildung mit einer Cu-Au-Doppelschicht bedampft und anschließend mit einer Mo-Schicht besputtert.

Tabelle 7.6: Elektrische Kenngrößen von Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdTe-Schichten; die CdTe-Schicht wurde zur Rückkontaktbildung mit einer Cu-Au-Doppelschicht bedampft und anschließend mit einer Mo-Schicht besputtert.

d_{CdTe} [μm]	U_L [mV]	J_K [mAcm^{-2}]	R_s [Ωcm^2]	R_p [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]	FF	η [%]
10,6	753	19,1	9	1,46	0,58	8,6
3,7	762	20,4	6	1,60	0,66	10,2
2,5	735	18,9	6	1,15	0,63	8,7
1,4	588	18,0	12	0,28	0,49	5,2

Die Kennlinie der Solarzelle mit 1,4 μm Absorberdicke zeigt im Gegensatz zu denen der anderen Proben einen ausgeprägten *roll-over*. Außerdem nimmt der Serienwiderstand gegenüber der Probe mit 2,5 μm Absorberdicke auf 12 Ωcm^2 zu, obwohl die Verringerung von 9 auf 6 Ωcm^2 bei Reduzierung der Absorberdicke von 10,6 auf 2,5 μm bei noch dünneren Absorbern eine weitere Abnahme erwarten lässt. Dieses Verhalten weist auf eine nicht optimale Prozessführung hin. Besonders die Kupfermenge, die zur Rückkontaktbildung aufgebracht und eindiffundiert wird, ist ein kritischer Parameter [Gessert 2009] und wurde noch nicht auf die jeweilige Absorberdicke optimiert.

7.2.5 Rückkontakte für Solarzellen mit extrem dünnen CdTe-Schichten

Ein experimenteller Befund dieser Arbeit ist, dass Cu-Au-Rückkontakte bei extrem dünnen CdTe-Schichten mit Schichtdicken von wenigen hundert Nanometern in der Regel zu Kurzschlüssen führen. Der Grund dürfte die schnelle Korngrenzendiffusion von Kupfer sein,

die zu Kurzschlusspfaden entlang der Korngrenzen führt. Im Fall extrem dünner CdTe-Schichten wurden Solarzellen, die keinen *roll-over* in den Kennlinien zeigen, durch bloßes Abscheiden einer Goldschicht erreicht. Dieses Verhalten dünner Absorber im Gegensatz zu dem dicker Absorber (siehe Kapitel 7.2.1) lässt sich durch eine Überlappung der Bandverbiegungen von p-n-Übergang und Rückkontaktbarriere interpretieren, die zur Ausbildung eines Tunnelkontakts führt. Rückkontakte dieser Art werden im Rahmen der Diplomarbeit von Heisler [Heisler 2009] untersucht und konnten bereits erfolgreich für Solarzellen mit ca. 1,4 μm CdTe-Dicke angewendet werden. Dadurch wurden Wirkungsgrade von über 6% und eine geringere Ausfallquote als bei Solarzellen derselben Absorberdicke mit Cu-Au-Rückkontakt erreicht. Für die Solarzellen in dieser Arbeit, die eine CdTe-Schicht mit weniger als einem Mikrometer Dicke haben, wurde eine einfache Goldschicht als Rückkontakt verwendet.

7.3 Zusammenfassung zu Kapitel 7

In diesem Kapitel wurden verschiedene Maßnahmen zur Bildung eines Rückkontaktes an die CdTe-Schicht untersucht. Wenn auf dicke CdTe-Schichten ohne Zwischenschritte nur eine Rückkontaktmetallisierung aufgebracht wird, zeigen sich Effekte einer unerwünschten Rückkontaktbarriere, beispielsweise durch einen starken *roll-over* in den I-U-Kennlinien. Eine Verbesserung des Rückkontakts lässt sich durch verschiedene Maßnahmen erreichen. Beim NP-Ätzen der CdTe-Schicht wird eine mehrere hundert Nanometer dicke tellurreiche Schicht gebildet, wie in diesem Kapitel erstmals durch RBS-Messungen nachgewiesen wurde. Das NP-Ätzen geschieht bevorzugt entlang der Korngrenzen, was bei dünnen Absorberschichten zu Kurzschlüssen führt. Beim Plasma-Ätzen der CdTe-Schicht verbessern sich die Rück Kontakteigenschaften, allerdings können Verunreinigungen in die Schicht gelangen und somit die Stabilität und Reproduzierbarkeit des Prozesses beeinträchtigen. Durch Verwendung einer Cu-Au-Zwischenschicht lassen sich niederohmige Rückkontakte ohne *roll-over* in den I-U-Kennlinien erreichen, ohne die Struktur der CdTe-Schicht signifikant zu verändern. Mit dieser Art der Rückkontaktbildung wurden in der vorliegenden Arbeit die besten Solarzellen erzielt. Die eingebrachte Menge an Cu muss genau kontrolliert werden. Dies scheint insbesondere für sehr dünne Absorberschichten mit Dicken von weniger als 1 μm kritisch. Solarzellen mit Absorberdicken von 1 μm , die nur mit einer dünnen Au-Schicht bedampft wurden, zeigen niedrige Serienwiderstände und keinen *roll-over*.

8 Elektrische Charakterisierung

In diesem Kapitel werden C-V-Messungen an CdTe-Solarzellen diskutiert. In Abschnitt 8.1 werden grundlegende Aussagen zur flachen und tiefen Dotierung in der CdTe-Schicht gemacht. Bei Raumtemperatur gemessene ansteigende Dotierprofile, wie sie auch aus der Literatur bekannt sind, werden erstmals als durch tiefe Störstellen verursachtes Artefakt identifiziert. In Abschnitt 8.2 werden die elektrischen Eigenschaften von CdTe-Schichten in IFK-Solarzellen untersucht, um Erkenntnisse über die Ladungsträgersammlung zu gewinnen.

8.1 Dotierprofile in CdTe-Schichten

An einer Solarzelle mit etwa 10 μm dicker CdTe-Schicht wurden bei verschiedenen Temperaturen C-V-Messungen durchgeführt. Die daraus ermittelten typischen Dotierprofile der CdTe-Schicht sind in Abbildung 8.1 dargestellt.

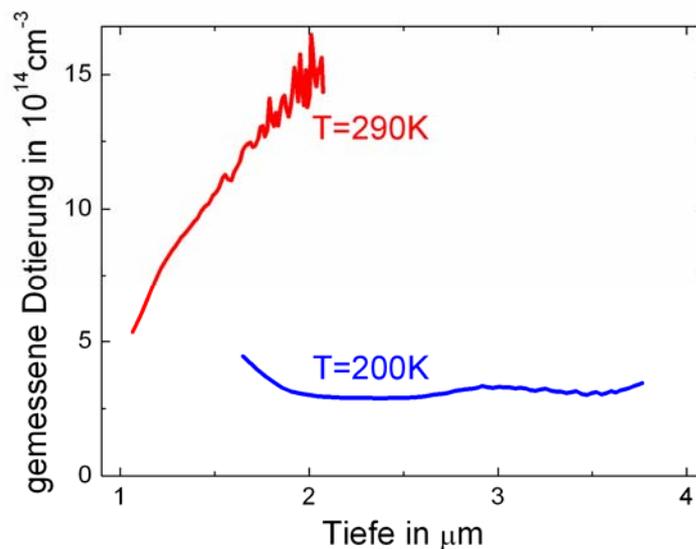


Abbildung 8.1: Durch C-V-Messungen bestimmte Dotierprofile einer CdTe-Schicht bei 290 K bzw. 200 K.

Die Messung bei 290 K ergibt ein mit der Entfernung vom p-n-Übergang ansteigendes Dotierprofil. Auch andere Autoren berichten von derartig ansteigenden Dotierprofilen, wenn das übliche Auswertungsverfahren, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, angewendet wird ([Balcioglu 2000], [Okamoto 2000], [Versluys 2003]). Die C-V-Messung derselben Probe bei 200 K ergibt dagegen eine tiefenunabhängige, homogene Dotierung. Dieses Verhalten lässt sich begründen, wenn man davon ausgeht, dass tiefe Störstellen einen entscheidenden Beitrag zu den elektrischen Eigenschaften der CdTe-Schicht leisten. Bei genügend tiefen

Temperaturen können die tiefen Störstellen der Spannungsänderung bei der Messung nicht mehr folgen, so dass nur noch die flachen Störstellen freie Ladungsträger bereitstellen können. Die Dichte flacher Störstellen erhält man nach der üblichen Auswertung nur dann, wenn die Konzentration der tiefen Störstellen etwa eine Größenordnung geringer ist [Blood 1992]. Tatsächlich scheint die tiefe Dotierung in polykristallinen CdTe-Schichten aber größer als die flache Dotierung zu sein. Das ansteigende Dotierprofil in Abbildung 8.1 lässt sich sehr gut anpassen, wenn man davon ausgeht, dass die Dotierung über der Tiefe konstant, die Dichte der tiefen Störstellen aber eine Größenordnung höher als die der flachen ist. Einzelheiten sind in der Veröffentlichung [Reislöhner 2007] beschrieben. Darin wird gezeigt, dass die aus experimentellen Daten ermittelte Konzentration flacher Störstellen dem tatsächlichen Wert am nächsten kommt, wenn bei ausreichend tiefer Temperatur gemessen wird. Bei Raumtemperatur werden die geringsten Abweichungen erzielt, wenn die Dotierung bei Spannungen um 0 V bestimmt wird.

8.2 Elektrische Eigenschaften von CdTe-Schichten in IFK-Solarzellen

In Abbildung 8.3 sind im linken Diagramm C-V-Messungen an Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdTe-Schichten dargestellt. Im rechten Diagramm ist die aus den C-V-Messungen nach Gleichung 3.21 ermittelte Weite der Raumladungszone in Abhängigkeit von der Sperrspannung aufgetragen.

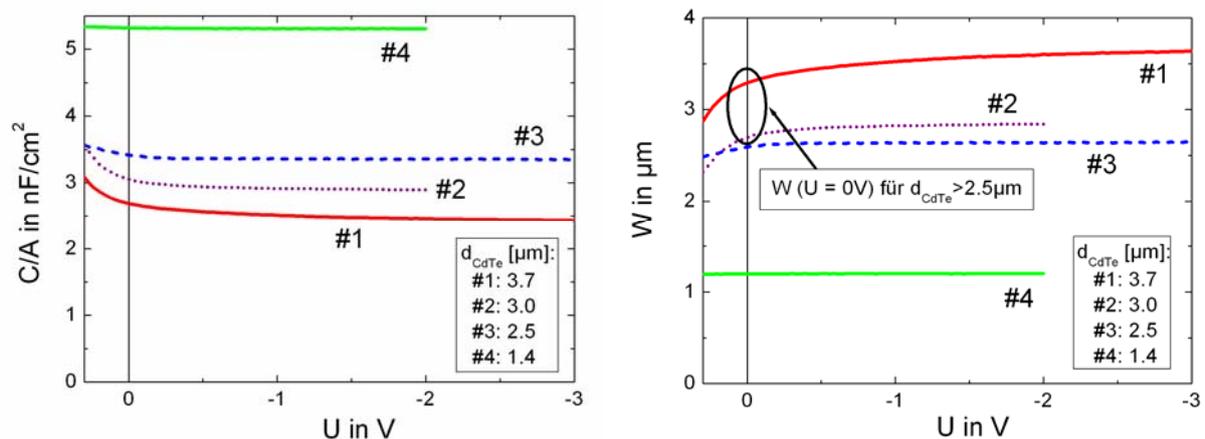


Abbildung 8.3: Linke Seite: C-V-Messungen an CdTe-Solarzellen mit verschiedenen CdTe-Schichtdicken; rechte Seite: aus den C-V-Messungen bestimmte Weite W der Raumladungszone

Die C-V-Kurve der Probe mit $1,4\ \mu\text{m}$ CdTe-Dicke zeigt einen konstanten Verlauf, was auf eine Ladungsträgerverarmung der gesamten Probe hinweist. Eine konstante Kapazität im Sperrbereich wird als geometrische Kapazität bezeichnet, die Weite der Raumladungszone

entspricht also der Schichtdicke. Die ermittelte Weite der Raumladungzone stimmt für die genannte Probe gut mit der CdTe-Schichtdicke überein. Bei der Probe mit 2,5 μm CdTe-Dicke wird bereits bei 0 V die geometrische Kapazität erreicht, der leichte Anstieg der Kapazität im Durchlassbereich der Spannung zeigt jedoch, dass die durch die Dotierung vorgegebene Weite der Raumladungzone etwa der Schichtdicke entspricht. Die Probe mit 3,0 μm Dicke zeigt bei kleiner Sperrspannung noch eine Änderung der Kapazität, das heißt ohne Sperrspannung ist die CdTe-Schicht noch nicht völlig verarmt an Ladungsträgern. Dieses Verhalten ist bei der Probe mit 3,7 μm CdTe-Dicke noch deutlicher. Aus den letzten beiden Messungen ergibt sich ohne angelegte Spannung eine Weite der Raumladungzone von etwa $W = 3 \mu\text{m}$. Die Mott-Schottky-Auswertung der C-V-Kurven dieser Proben ergibt im Bereich kleiner Spannungen die Dichte flacher Akzeptor-Störstellen N_A und die Diffusionsspannung U_D (siehe Kapitel 3.4). Die ermittelten Werte sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt.

Tabelle 8.1: Elektrische Eigenschaften CdTe-Schichten in IFK-Solarzellen

d_{CdTe} [μm]	N_S [10^{14}cm^{-3}]	U_D [V]	W (0 V) [μm]
3,7	0,9	0,97	3,2
3,0	1,5	1,05	2,7
Mittelwert	1,2	1,0	3,0

Zur Überprüfung der durch Mott-Schottky-Auswertung bestimmten Werte soll hier die Diffusionsspannung U_D genauer diskutiert werden. Die Diffusionsspannung ergibt sich aus der Bandverbiegung am p-n-Übergang und legt damit die maximal entnehmbare Leerlaufspannung fest, muss also höher sein als diese. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen beträgt die Leerlaufspannung maximal etwa 0,8 V. Andererseits kann U_D nicht größer als die Bandlücke von CdTe sein. Der ermittelte Wert von etwa 1 V scheint also vernünftig, auch beispielsweise im Vergleich zu GaAs-Solarzellen, die bei etwa gleicher Bandlücke eine Diffusionsspannung von etwa 1,2 V haben [Sze 1981]. Die Berechnung von U_D ist außerdem nach dem Anderson-Modell der Halbleiterheterostruktur möglich [Lewerenz 1995].

Tabelle 8.2: Parameter zur Berechnung der Diffusionsspannung U_D .

	n-CdS	p-CdTe
Bandlücke E_G	2,4 eV	1,5 eV
Austrittsarbeit χ	4,5 eV	4,3 eV
Dotierung in cm^{-3} (Donatoren D, Akzeptoren A)	$N_D = 2 \cdot 10^{17}$	$N_A = 1,2 \cdot 10^{14}$
Zustandsdichte in cm^{-3} (Leitungs-/Valenzband L, V)	$N_L = 1,9 \cdot 10^{18}$	$N_V = 1,8 \cdot 10^{19}$

Die Diffusionsspannung ist der Abstand der Fermi-Energien von CdS und CdTe, die beide relativ zum Vakuum-Niveau betrachtet werden. Mit Ausnahme des zuvor bestimmten Wertes für die Dichte flacher Akzeptoren im CdTe N_A wurden die zur Berechnung benötigten Größen der Quelle [Lewerenz 1995] entnommen (siehe Tabelle 8.2). Die Lage der Fermi-Energien relativ zu den Bandkanten beträgt bei $T = 300$ K:

$$E_F^{CdTe} = E_V^{CdTe} + kT \cdot \ln\left(\frac{N_V^{CdTe}}{N_A^{CdTe}}\right) = 0,29 \text{ eV} \quad \text{und} \quad E_F^{CdS} = E_L^{CdS} + kT \cdot \ln\left(\frac{N_L^{CdS}}{N_D^{CdS}}\right) = 0,06 \text{ eV}$$

bzw. relativ zum Vakuumniveau

$$E_{Vak} - E_F^{CdTe} = \chi^{CdTe} + E_G^{CdTe} - E_F^{CdTe} \quad \text{und} \quad E_{Vak} - E_F^{CdS} = \chi_{CdS} + E_F^{CdS}.$$

U_D ergibt sich aus dem Abstand der Fermi-Energien relativ zum Vakuumniveau:

$$U_D = \frac{1}{e} (E_{Vak} - E_F^{CdTe} - [E_{Vak} - E_F^{CdS}]) = 0,95 \text{ eV}, \quad (8.1)$$

in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert.

8.3 Zusammenfassung zu Kapitel 8

In diesem Kapitel wurde nachgewiesen, dass bei der Ermittlung der flachen Dotierung in der CdTe-Schicht der Einfluss der tiefen Dotierung berücksichtigt werden muss. Es wurde erstmals gezeigt, dass ansteigende Dotierprofile, wie sie auch aus der Literatur bekannt sind, Artefakte der tiefen Dotierung sind. Die CdTe-Schicht in den verwendeten Solarzellen weist eine homogene flache Dotierung von etwa $1,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ auf. Wegen der geringen Dotierung reicht die Raumladungszone etwa $3 \text{ }\mu\text{m}$ tief in die CdTe-Schicht hinein. Solarzellen mit Schichtdicken, die geringer sind als die Weite der Raumladungszone, funktionieren als Mott-Dioden ([Mott 1938], [Sze 1981]), das heißt alle freien Ladungsträger bewegen sich im elektrischen Feld der Raumladungszone. Die Zulässigkeit der Mott-Schottky-Auswertung zur Bestimmung des Parametersatzes von Dotierung, Weite der Raumladungszone und Diffusionsspannung U_D wurde anhand von letzterer überprüft. Sowohl aus den Messungen als auch durch die Berechnung nach dem Anderson-Modell ergibt sich ein Wert von etwa 1 eV.

9 Lichtabsorption und beleuchtungsabhängige Ladungsträgergeneration

In diesem Kapitel werden optische Messungen und Messungen der externen Quanteneffizienz (EQE) benutzt, um die Zusammenhänge zwischen dem Absorptionsverhalten und der Ladungsträgergeneration und -sammlung in einer CdTe-Solarzelle herzustellen. Von besonderem Interesse sind die Durchmischung von CdTe und CdS durch die Aktivierung sowie die optischen und elektronischen Verluste, die zur Verringerung des Photostroms führen. Untersucht werden die Einflüsse der CdS-Schicht, der Dicke und Kornstruktur der CdTe-Schicht und des Aktivierungsschrittes. Aufgrund der in Kapitel 6 festgestellten hexagonalen Phasen in der CdTe-Schicht sind Abweichungen der optischen Eigenschaften vom Einkristall möglich. Deshalb wird in Abschnitt 9.1 der spektrale Absorptionskoeffizient dünner CdS- und CdTe-Einzelschichten bestimmt. Aus Messungen an Solarzellen ohne Rückkontakt werden Aussagen über die Durchmischung abgeleitet. In Abschnitt 9.2 wird der Einfluss der Prozessierung auf die Solarzellen durch EQE-Messungen untersucht. Die dabei festgestellte Durchmischung wird mit den Ergebnissen der optischen Messungen verglichen. In Abschnitt 9.3 werden optische und elektronische Verluste in der EQE quantifiziert. Bereits in der Literatur findet sich der Hinweis, dass im Falle der CdTe-Solarzelle aufgrund der schwachen Dotierung und der damit einhergehenden tiefen Raumladungszone mit einem relativ schwachen elektrischen Feld die Rekombination in der Raumladungszone nicht mehr vernachlässigt werden darf [Hegedus 2004]. Verschiedene Ansätze dazu werden im Rahmen von Computersimulationen von Nagle [Nagle 2007] diskutiert. In der vorliegenden Arbeit wird nun erstmals ein analytisches Modell zur Berechnung der kompletten EQE unter Berücksichtigung aller relevanten Verluste entwickelt und auf die experimentellen Ergebnisse angewendet. Der dabei gewählte Ansatz zeigt gewisse Ähnlichkeiten mit dem *simple-drift*-Modell von Nagle [Nagle 2007]. Die auftretenden Verluste werden mit der Prozessierung und Struktur der Solarzellen korreliert.

9.1 Optische Messungen an Solarzellenschichten

9.1.1 Transmission und Absorptionskoeffizient dünner CdS- und CdTe-Schichten

Der wesentliche Anteil des Photostromes einer CdTe-Solarzelle wird in der CdTe-Absorberschicht erzeugt. Die eingestrahlte Lichtintensität wird dabei in den einzelnen Bereichen der Solarzellenstruktur, dem TCO-beschichteten Glassubstrat, der CdS-Schicht und der CdTe-Schicht, jeweils zu bestimmten Anteilen transmittiert, reflektiert und absorbiert. Zunächst wurden diese Anteile durch Messungen der spektralen

Intensitätskoeffizienten für Transmission, Reflexion und Absorption am TCO-beschichteten Glassubstrat, einer CdS-Schicht auf diesem Substrat und schließlich einer CdTe-Schicht auf der CdS-Schicht ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.1 dargestellt.

Durch das TCO-beschichtete Glassubstrat wird im Bereich zwischen 400 und 900 nm etwa 70 bis 80% der Strahlung transmittiert und 10% reflektiert (Spektrum a). Das Spektrum des Substrats mit 230 nm dicker CdS-Schicht (b) zeigt bei etwa 500 nm eine deutliche Kante, an der die Transmission für kürzere Wellenlängen auf unter 10% abnimmt.

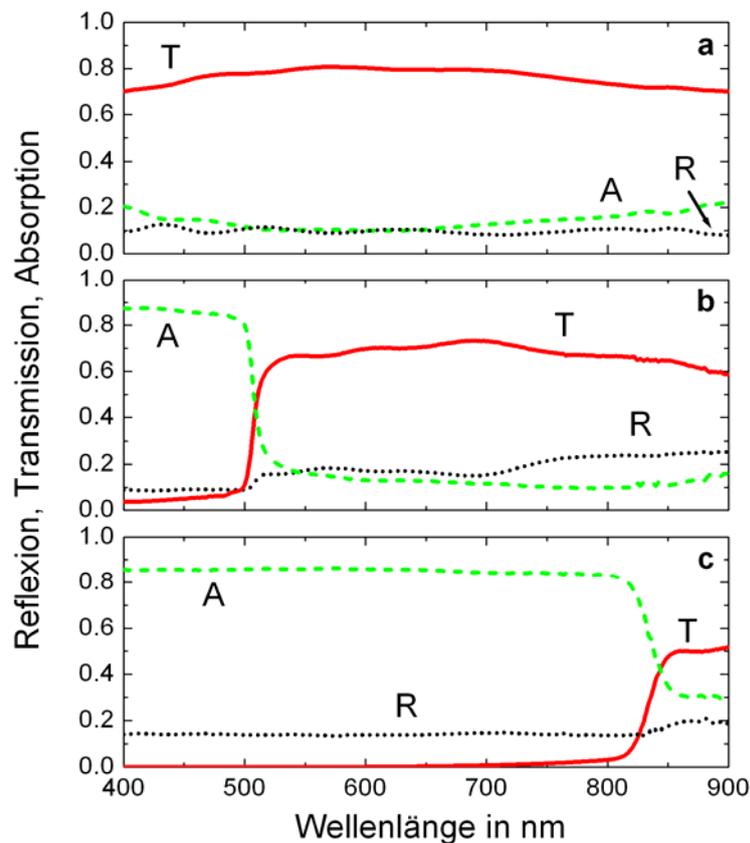


Abbildung 9.1: Spektrale Intensitätskoeffizienten für Reflexion (R), Transmission (T) und Absorption (A) für a) Substrat (Kalknatronglas beschichtet mit SnO₂:F), b) eine 230 nm dicke CdS-Schicht auf diesem Substrat, c) eine 1,4 µm dicke CdTe-Schicht auf der CdS-Schicht und dem Substrat aus a) und b).

Durch die etwa 1,4 µm dicke CdTe-Schicht wird bei Wellenlängen unter etwa 820 nm fast keine Intensität mehr transmittiert. Die gemessene Reflexion von etwa 15% wird im Wesentlichen durch das TCO-beschichtete Glassubstrat verursacht, so dass unterhalb von 820 nm etwa 85% der einfallenden Strahlung in der CdTe-Schicht absorbiert werden. Aus den Messungen von Reflexion und Transmission der einzelnen Schichten ergeben sich die Absorptionskoeffizienten für CdS bzw. CdTe näherungsweise zu:

$$\alpha_{CdS} = \frac{1}{d_{CdS}} \ln\left(\frac{1-R_{CdS}}{T_{CdS}}\right) \text{ bzw. } \alpha_{CdTe} = \frac{1}{d_{CdTe}} \ln\left(\frac{1-R_{CdTe}}{T_{CdTe}}\right). \quad (9.1)$$

In den Berechnungen wurde jeweils die Transmission der anderen durchstrahlten Schichten berücksichtigt. Der Beitrag von Mehrfachreflexionen ist aufgrund der Stärke der Fundamentalabsorption selbst bei $T > 0,1$ gering und wurde daher vernachlässigt. Die gemessenen Absorptionskoeffizienten von CdS und CdTe sind in Abbildung 9.2 mit Referenzwerten aus der Literatur und dem theoretischen Absorptionsverlauf verglichen.

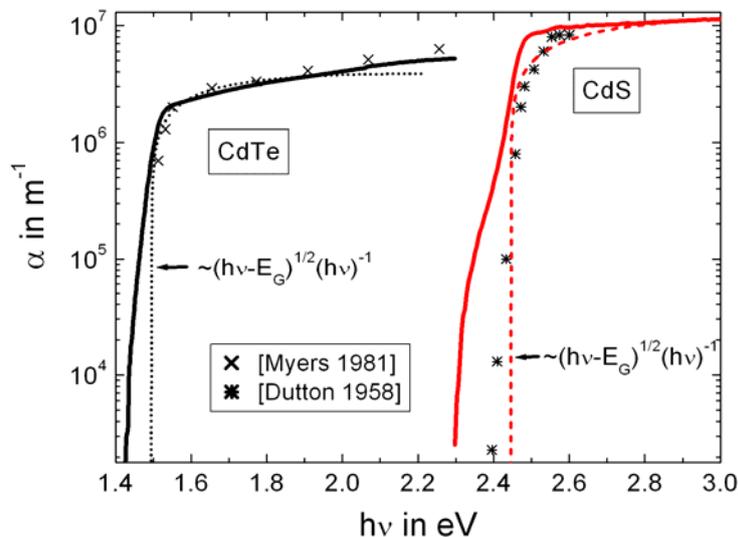


Abbildung 9.2: Spektrale Absorptionskoeffizienten α von CdTe und CdS aus optischen Messungen an dünnen Schichten (durchgezogene Linien). Gestrichelt: theoretische Absorptionskurven; Punkte: Vergleichswerte aus der Literatur für polykristallines CdTe und einkristallines CdS.

Die gemessenen Werte zeigen oberhalb der Absorptionskante eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf sowohl der Literaturwerte als auch der theoretischen Absorptionskurven. Unterhalb der Absorptionskante fallen niederenergetische Ausläufer auf, die in der Literatur sowohl an polykristallinen Schichten als auch an Einkristallen beobachtet wurden. Diese Ausläufer werden auf *band tailing* zurückgeführt und werden durch Störstellen und Mischphasen in der Kristallstruktur verursacht. Myers et al. [Myers 1981] stellen einen Zusammenhang zwischen Wurzitphasen in CdTe-Zinkblende-Schichten und Veränderungen im Absorptionsverhalten der Schichten her, wobei das *band tailing* auftritt. Das Auftreten von Wurzitphasen wurde auch in Kapitel 6 dieser Arbeit für CSS-CdTe-Schichten nachgewiesen, die in kompletten Solarzellen verwendet wurden.

Da im Rahmen dieser Arbeit insbesondere dünne CdTe-Absorberschichten untersucht wurden, ist in Abbildung 9.3 die Transmission verschieden dicker CdTe-Schichten unterhalb

der CdTe-Absorptionswellenlänge (ca. 820 nm) in logarithmischer Auftragung dargestellt. Die Integration

$$\int_{520 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} [1 - R(\lambda) - T(\lambda)] \cdot I_{AM1.5}(\lambda) d\lambda \cdot \left[\int_{520 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} I_{AM1.5}(\lambda) d\lambda \right]^{-1} \quad (9.2)$$

ergibt den im Wellenlängenbereich zwischen 520 und 800 nm in der CdTe-Schicht absorbierten Anteil der Strahlung des AM1.5-Spektrums. Dieser beträgt für die 0,2 μm dicke CdTe-Schicht 81%, für 1,4 μm CdTe 99% und für 2,5 μm CdTe 100%.

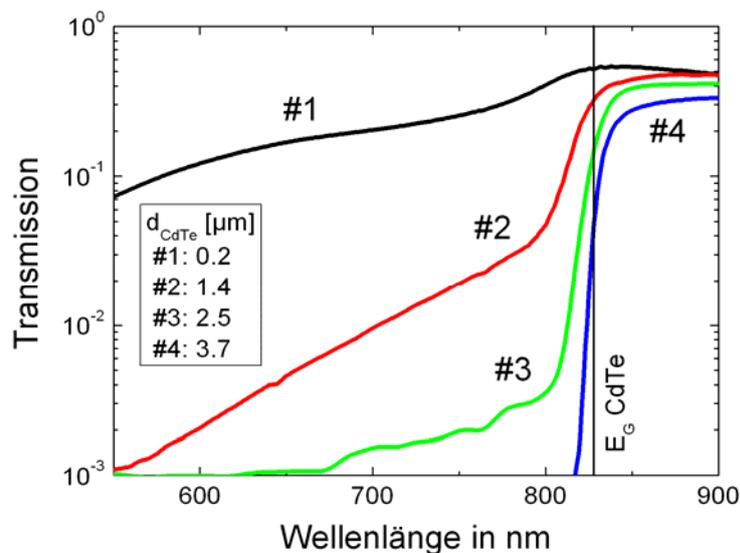


Abbildung 9.3: Spektrale Transmission von Solarzellenschichten mit unterschiedlicher CdTe-Dicke in logarithmischer Auftragung; langwellige Absorptionskante bei 827 nm (Bandlückenergie $E_G = 1,5 \text{ eV}$).

9.1.2 Durchmischung am p-n-Übergang

Durch Messungen der spektralen Reflexion und Transmission an einzelnen CdS- und CdTe-Schichten wurde die Bandlücke von CdS bzw. CdTe durch lineare Extrapolation der $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ -Kurve zum Schnittpunkt mit der $h\nu$ -Achse bestimmt. Die ermittelten Werte für eine 230 nm CdS- und für eine 3,7 μm CdTe-Schicht sind in Abbildung 9.4 dargestellt. Außerdem wurden entsprechende Messungen der CdTe-Bandlücke für eine aktivierte CdTe-Schicht und für eine CdTe-Schicht auf einer 230 nm dicken CdS-Schicht entweder mit oder ohne Aktivierung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.1 zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Bandlücke der 3,7 μm dicken CdTe-Schichten unabhängig von der CdS-Schicht und vom Aktivierungsschritt ist.

Messungen der CdTe-Bandlücken von 1,4 und 0,2 μm dicken CdTe-Schichten auf CdS, jeweils mit und ohne Aktivierung, sind in Abbildung 9.5 und Tabelle 9.2 dargestellt.

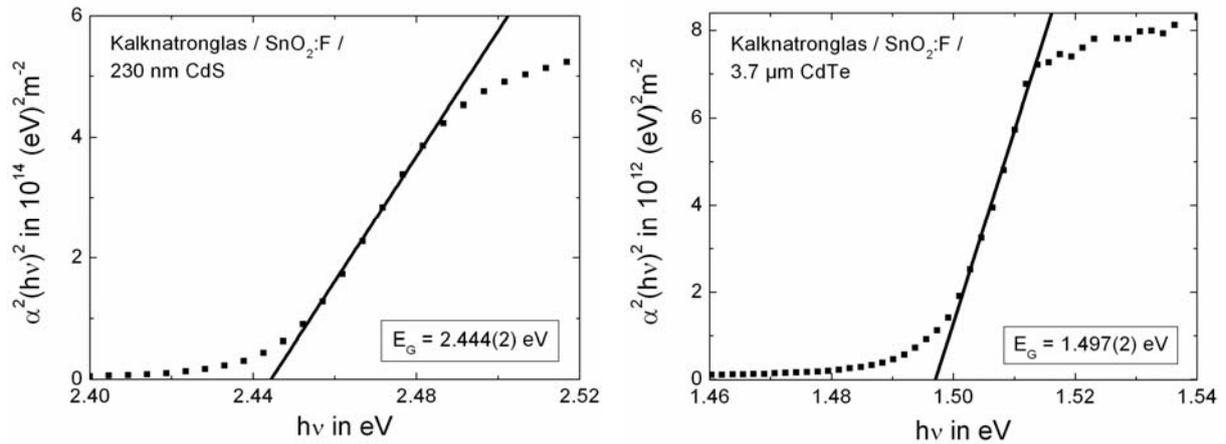


Abbildung 9.4: Bestimmung der Bandlücken E_G einer 230 nm dicken CdS-Schicht (linke Seite) und einer 3,7 μm dicken CdTe-Schicht (rechte Seite), jeweils auf $\text{SnO}_2\text{:F}$ -beschichtetem Glassubstrat.

Tabelle 9.1: Bandlücken und entsprechende Schwefelanteile x für CdTe-Schichten abhängig von der Verwendung einer CdS-Schicht und der Aktivierung.

d_{CdTe}	CdS	aktiviert	E_G (CdTe) [eV]	x in $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$
3.7 μm	ohne	nein	1.497(2)	0.00(1)
3.7 μm	ohne	ja	1.499(2)	0.00(1)
3.7 μm	230nm	nein	1.497(2)	0.00(1)
3.7 μm	230nm	ja	1.497(2)	0.00(1)

Dass bei der 1,4 μm dicken CdTe-Schicht eine kleinere Bandlücke gemessen wird als bei einer 3,7 μm dicken CdTe-Schicht, ist vermutlich ein Effekt der Diffusion von Schwefel (siehe Kapitel 2.3.3.2). Der entsprechende Schwefelanteil x in $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ist in Tabelle 9.2 angegeben.

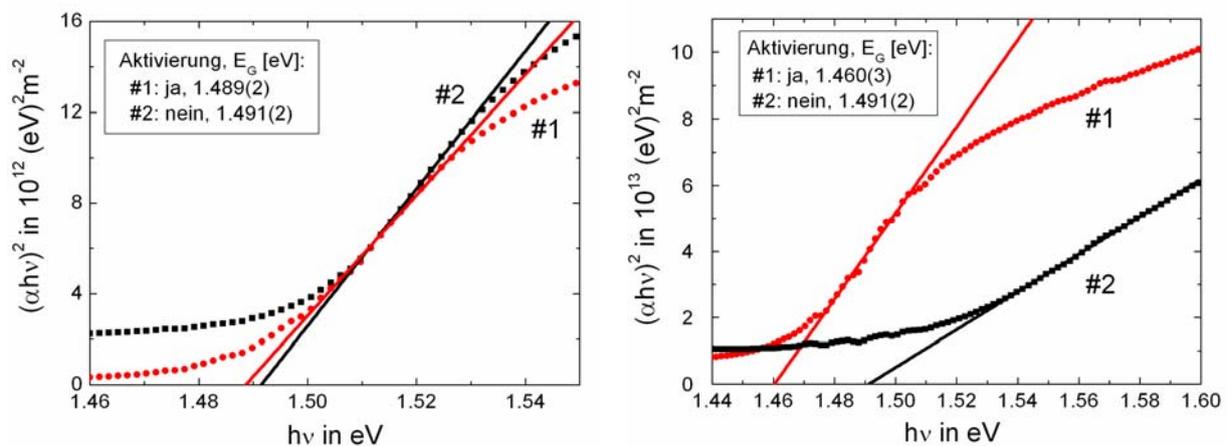


Abbildung 9.5: Bestimmung der Bandlücke einer CdTe-Schicht auf CdS mit bzw. ohne Aktivierung. Linke Seite: 1,4 μm CdTe-Dicke; rechte Seite 0,2 μm CdTe-Dicke.

Tabelle 9.2: Bandlücken und entsprechende Schwefelanteile x für CdTe-Schichten mit 1,4 bzw. 0,2 μm Dicke jeweils mit bzw. ohne Aktivierung.

d_{CdTe}	CdS	aktiviert	E_G (CdTe) [eV]	x in $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$
1.4 μm	230nm	nein	1.491(2)	0.01(1)
1.4 μm	230nm	ja	1.489(2)	0.01(1)
0.2 μm	100nm	nein	1.491(2)	0.01(1)
0.2 μm	100nm	ja	1.460(3)	0.06(1)

Die gemessenen Bandlücken der 1,4 μm dicken CdTe-Schichten betragen mit und ohne Aktivierung etwa 1,49 eV, das heißt die Aktivierung verändert die Bandlücke nicht.

Die Verringerung der Bandlücke auf 1,49 eV entspricht einem Schwefelanteil von etwa 1% in $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$. Zu erwarten ist ein exponentiell mit dem Abstand von der CdS-Schicht abnehmendes Diffusionsprofil, von dem bei der optischen Messung nur ein Mittelwert bestimmt wird. Bei 3,7 μm CdTe-Dicke ist dann der Anteil der CdTe-Schicht, der praktisch nicht mit Schwefel vermischt ist, so groß, dass nur noch die Bandlücke von reinem CdTe gemessen wird. Bei einer 0,2 μm dicken CdTe-Schicht auf CdS ist die gemessene Bandlücke wieder etwa 1,49 eV. Nach der Aktivierung wird dagegen ein Wert von 1,46 eV bestimmt. Diese signifikante Änderung der Bandlücke wird durch die Diffusion von Schwefel in die CdTe-Schicht interpretiert, die in Kapitel 6.1.2 für eine CdTe-Schicht dieser Dicke durch RBS-Messungen nachgewiesen wurde. Der Anteil von etwa 6% Schwefel entspricht dem Sättigungswert für die Löslichkeit von Schwefel in CdTe bei einer Temperatur von etwa 400°C wie sie bei der Aktivierung verwendet wird.

Zur weiteren Analyse der Diffusion von Schwefel aus der CdS- in die CdTe-Schicht wurde die spektrale Transmission einer 0,2 μm dicken CdTe-Schicht auf einer 100 nm dicken CdS-Schicht vor und nach dem Aktivierungsschritt untersucht (Abbildung 9.6). Dabei fällt zunächst auf, dass die Transmission der aktivierten Probe bei Wellenlängen oberhalb der Absorptionskante von CdS bei 520 nm mehrere Prozent größer als die der nicht aktivierten Probe ist, das heißt es wird mehr absorbiert als in der nicht aktivierten Probe. Im Wellenlängenbereich der CdS-Absorption unterhalb von etwa 500 nm steigt die Transmission relativ zur Transmission oberhalb von 500 nm nach der Aktivierung an, das heißt die CdS-Schicht wird durch die Aktivierung dünner. Dieser Dickenverlust lässt sich aus der Änderung der relativen Transmission nach dem Lambert-Beerschen Gesetz bestimmen:

$$d_{na} - d_a = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{t_a}{t_{na}}. \quad (9.3)$$

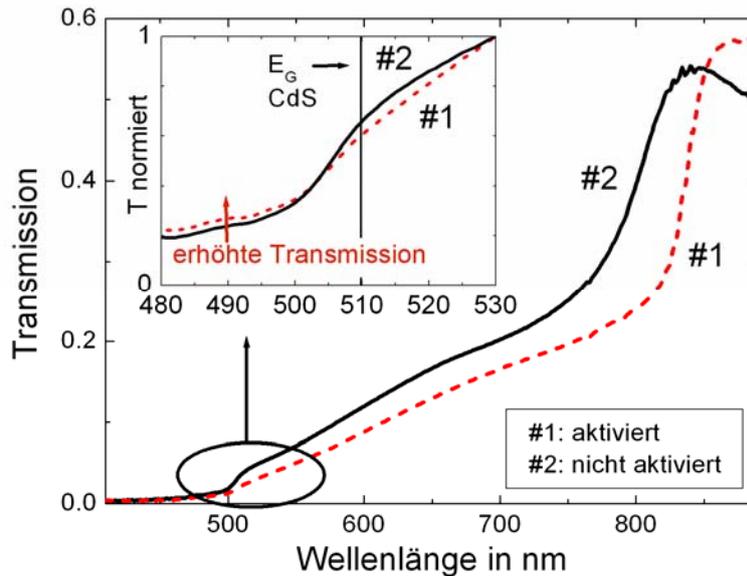


Abbildung 9.6: Transmission von Solarzellenschichten mit 0,2 μm dicker CdTe-Schicht; eine Probe wurde aktiviert, die andere nicht aktiviert. Der Bildausschnitt zeigt die auf die Transmission bei 530 nm normierten Transmissionskurven im Bereich der Bandlücke von CdS.

Dabei sind d_{na} und d_a die Dicken der CdS-Schicht bei der nicht aktivierten bzw. aktivierten Probe und t_{na} und t_a die relativen Transmissionen der nicht aktivierten bzw. aktivierten Probe bei 490 nm, bezogen auf die Transmission bei 530 nm. Für den Absorptionskoeffizienten von CdS bei 490 nm wurde der gemessene Wert von $1,0 \cdot 10^7$ verwendet. Damit ergibt sich für die CdS-Schicht ein Dickverlust von etwa 10 nm bei der Aktivierung.

Aus den Ergebnissen der optischen Messungen wird ein Modell für die Durchmischung am p-n-Übergang vorgeschlagen, das in Abbildung 9.7 grafisch dargestellt ist.

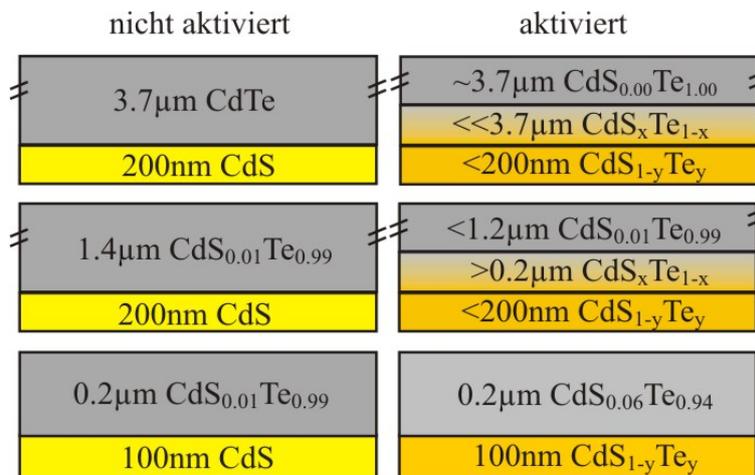


Abbildung 9.7: Modell für die Durchmischung von CdS und CdTe am p-n-Übergang. Schematischer Querschnitt für unterschiedliche CdTe-Dicken; Linke Seite: nicht aktiviert; rechte Seite: aktiviert.

In diesem Modell ist eine sehr dünne CdTe-Schicht mit $0,2 \mu\text{m}$ Dicke bereits während der Schichtabscheidung leicht mit bis zu einem Prozent Schwefel durchmischt. Durch die Aktivierung wird die gesamte CdTe-Schicht mit bis zu 6% Schwefel durchmischt, also bis zur Sättigung. Auch bei einer $1,4 \mu\text{m}$ dicken CdTe-Schicht ist bereits prozessbedingt etwa 1% Schwefel in der CdTe-Schicht vorhanden. Bei der Aktivierung diffundiert Schwefel und bildet einen mindestens $0,2 \mu\text{m}$ dicken Übergangsbereich, der mehr als 1% Schwefel enthält. Dieser Bereich ist jedoch immer noch dünner als die mit 1% Schwefel durchmischte CdTe-Schicht, so dass nur deren Bandlücke gemessen wird. Auch bei einer $3,7 \mu\text{m}$ dicken CdTe-Schicht sollte es während der Schichtabscheidung und Aktivierung zur Durchmischung kommen. Hier ist allerdings der mit Schwefel durchmischte Bereich viel dünner als die unvermischte CdTe-Schicht, so dass sowohl bei der nicht aktivierten als auch bei der aktivierten Schicht die Bandlücke von reinem CdTe gemessen wird.

9.2 Messungen der externen Quanteneffizienz (EQE) von Solarzellen

9.2.1 Einfluss des Aktivierungsschritts

9.2.1.1 CdCl₂-Aktivierung

Die EQE-Spektren zweier Solarzellen mit 3,7 μm dicken CdTe-Schichten, von denen eine nicht aktiviert und die andere aktiviert wurde, sind in Abbildung 9.8 dargestellt.

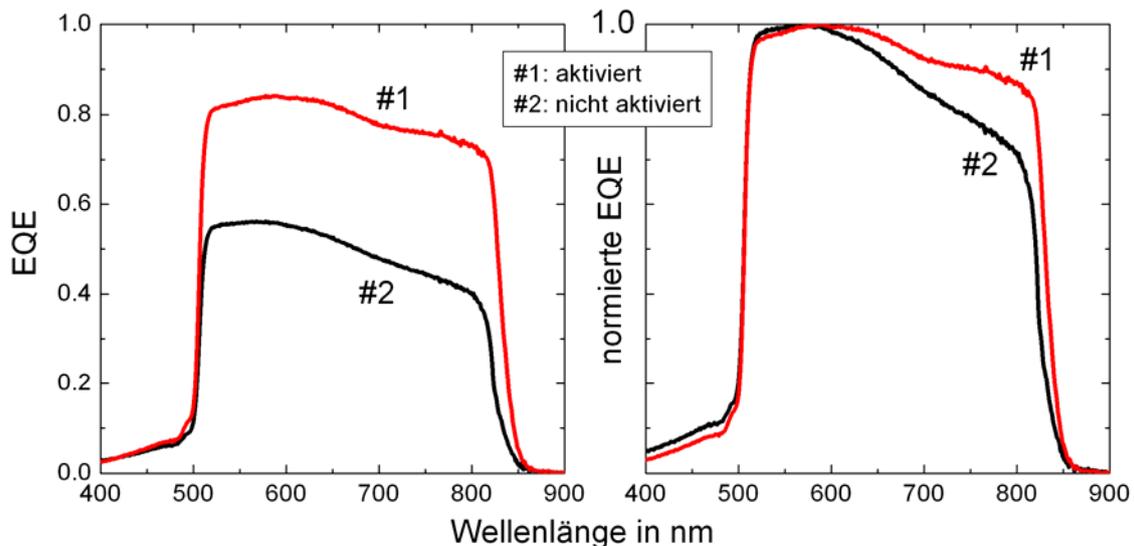


Abbildung 9.8: EQE-Spektren zweier Solarzellen mit 3,7 μm dicker CdTe-Schicht mit bzw. ohne Aktivierung (rechte Seite: normiert).

Die EQE-Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm, was auf eine weitgehende Erhaltung der CdS-Schicht beim Aktivierungsschritt schließen lässt. Markante Unterschiede treten insbesondere im Wellenlängenbereich zwischen 500 und 800 nm auf. In diesem Bereich liegt die EQE der aktivierten Probe bei etwa 80%, die der nicht aktivierten Probe zwischen 50 und 60%, in der nicht aktivierten Probe werden also deutlich weniger Ladungsträger erzeugt oder die erzeugten Ladungsträger rekombinieren schneller. Durch die Normierung der Spektren wird der stärkere Abfall der EQE der nicht aktivierten Probe bei Wellenlängen von über 550 nm deutlich. Das lässt auf einen tiefenabhängigen Verlustmechanismus bei der Ladungsträgersammlung schließen, da größere Wellenlängen deutlich weiter in die CdTe-Schicht eindringen, wie auch aus den Transmissionsspektren in Abschnitt 9.1.1 hervorgeht. Diese Verluste könnten zum Beispiel durch eine stärkere Volumenrekombination an strukturellen Defekten verursacht werden. Auch an der langwelligeren Absorptionskante von CdTe bei etwa 830 nm treten Unterschiede zwischen den Proben auf. Die Absorption setzt bei der aktivierten Probe bei größeren

Wellenlängen ein als bei der nicht aktivierten Probe, was auf eine Verkleinerung der Bandlücke durch den Aktivierungsschritt hinweist. Die Bestimmung der optischen Bandlücke der Proben an der CdTe-Absorptionskante findet sich in Abbildung 9.9.

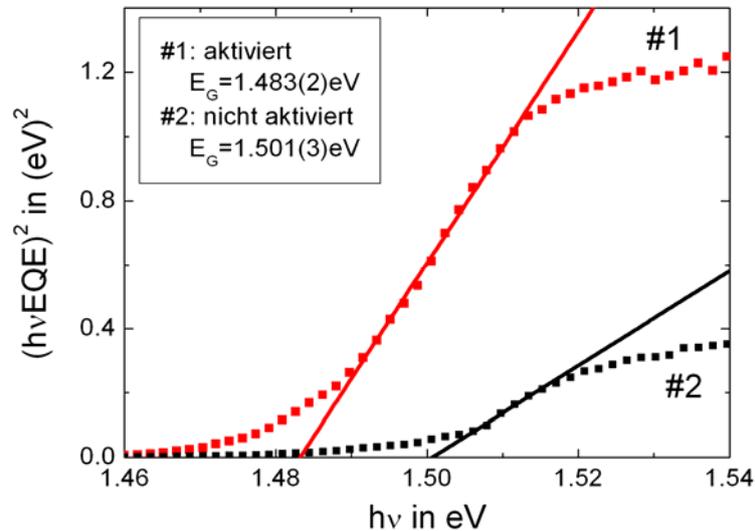


Abbildung 9.9: Bestimmung der CdTe-Bandlücke von Solarzellen mit 3,7 μm dicker CdTe-Schicht mit bzw. ohne Aktivierung.

Die Auswertung liefert eine deutliche Reduzierung der CdTe-Bandlücke von 1.500(3) auf 1.483(2) eV durch den Aktivierungsschritt. Daraus lässt sich auf eine Vermischung zwischen CdS und CdTe am p-n-Übergang schließen. Bei der Bandlückenbestimmung aus optischen Messungen an einer Solarzellenschicht mit 3,7 μm CdTe-Dicke (Kapitel 9.1.2) wird keine Bandlückenveränderung durch den Aktivierungsschritt festgestellt. Die Ursache dafür liegt im Messverfahren. Bei den optischen Messungen wird nur dann eine Bandlückenveränderung festgestellt, wenn diese einen großen Teil der Schicht betrifft. Tatsächlich wird bei dünnen Schichten mit optischen Messungen eine veränderte Bandlücke nachgewiesen. Bei der Messung wird die gesamte Schichtdicke erfasst. Die EQE-Messung ist dagegen nur empfindlich für die Bandlücke am p-n-Übergang, weil der generierte Photostrom gemessen wird. Die erfasste Tiefe liegt im Bereich der Eindringtiefe des Lichts, also für Wellenlängen nahe der Bandkante bei 1 bis 2 μm (siehe auch Kapitel 9.1.1). Zur Untersuchung des Einflusses der Aktivierung auf die Durchmischung am p-n-Übergang wurden die CdTe-Bandlücken für verschiedene Aktivierungsdauern bestimmt. Dazu wurden einerseits industriell hergestellte Solarzellenschichten ohne Rückkontakt, die bereits im Industrieprozess aktiviert worden waren für verschiedene Dauern nachaktiviert. Andererseits wurden Proben aus der Herstellungslinie am IFK für verschiedene Dauern aktiviert. Mithilfe

der empirischen Abhängigkeit der Bandlücke von $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ vom Schwefelanteil x (siehe Kapitel 2.3.3.2), wurden aus den gemessenen Bandlücken die Schwefelkonzentrationen in der CdTe-Schicht der unterschiedlich aktivierten Proben bestimmt. Dies ist in Abbildung 9.10 dargestellt. Die Ergebnisse sowohl für die nachaktivierten Industriezellen als auch für die aktivierten Zellen aus IFK-Herstellung zeigen eine Bandlückenverringering mit zunehmender Aktivierungsdauer. Das entspricht einer zunehmenden Eindiffusion von Schwefel in die CdTe-Schicht, wobei in der industriellen Probe nach 30 min Nachaktivierung ein Schwefelanteil von etwa 5% erreicht wird, was nah an der Sättigungsgrenze liegt.

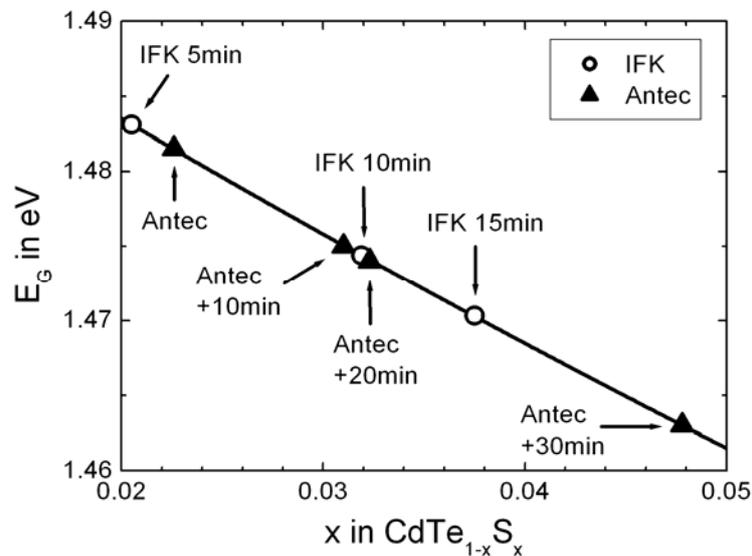


Abbildung 9.10: Änderung der Bandlücke E_G und des entsprechenden Schwefelanteils mit der Aktivierungsdauer. Gemessene Bandlückenwerte sind in die $E_G(x)$ -Kurve (siehe Kapitel 2) eingetragen. Verglichen werden Solarzellen aus IFK-Herstellung mit industriellen Referenzproben der Firma Antec. Von den industriell hergestellten Referenzproben wurde eine im *in-line*-Prozess bei Antec aktiviert und die anderen zusätzlich 10, 20 und 30 Minuten nachaktiviert.

9.2.1.2 NaCl-Aktivierung

In Abbildung 9.11 sind im linken Diagramm die EQE-Spektren von Solarzellen dargestellt, für die verschiedene Arten von Aktivierungen verwendet wurden. Im Einzelnen sind dies die Aktivierung mit NaCl, die Standardaktivierung mit CdCl_2 sowie die Aktivierung ohne Cl, das heißt ein Tempern an Luft. Die Probe, die mit NaCl aktiviert wurde, zeigt eine ähnliche EQE wie die mit CdCl_2 aktivierte. Im Vergleich dazu ist die EQE der ohne Cl aktivierten Probe im Bereich zwischen 500 und 800 nm sehr gering, was die Wirkung der NaCl-Aktivierung unterstreicht. Auffällig ist außerdem der schwache Abfall der EQE der ohne Cl aktivierten Probe zu großen Wellenlängen. Bei der Bandlückenauswertung der EQE-Messungen (rechtes Diagramm) fällt auf, dass sich die Bandlücke der NaCl-aktivierten Probe mit einem Wert von

etwa 1,49 eV am wenigsten von der Bandlücke von reinem CdTe unterscheidet. Die Durchmischung zwischen CdTe und CdS sollte also für diese Art der Aktivierung am geringsten sein.

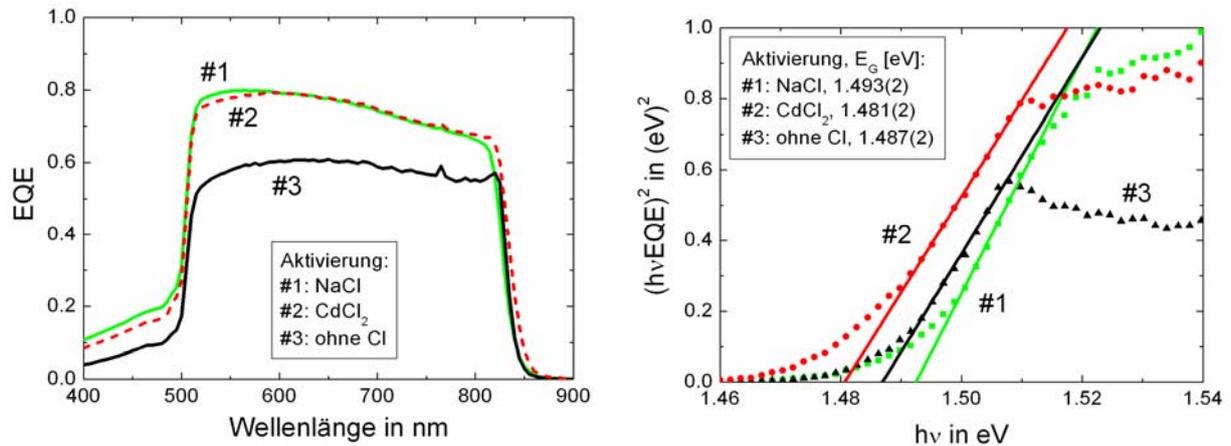


Abbildung 9.11: EQE-Messungen an Solarzellen mit 3,7 µm dicker CdTe-Schicht, die mit CdCl₂, NaCl bzw. ohne Chlor aktiviert wurden; linke Seite: EQE-Spektren, rechte Seite: Bandlückenbestimmung.

9.2.1.3 HCl-Aktivierung

Das EQE-Spektrum einer HCl-aktivierten Probe mit etwa 10 µm dicker CdTe-Schicht zeigt einen so gut wie identischen Verlauf zu dem einer CdCl₂-aktivierten Probe (Abbildung 9.12).

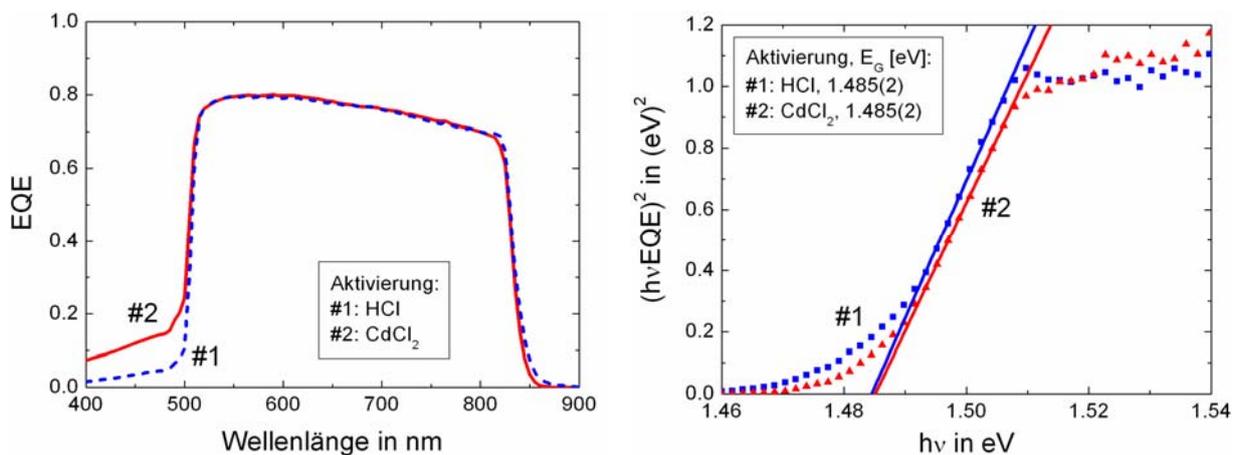


Abbildung 9.12: EQE-Messungen einer HCl- im Vergleich zu einer CdCl₂-aktivierten Solarzelle mit 9,5 µm dicker CdTe-Schicht, linke Seite: EQE-Spektren, rechte Seite: Bandlückenbestimmung

Der Unterschied im Bereich zwischen 400 und 500 nm kommt durch eine unterschiedlich dicke CdS-Schicht bei den Proben zustande. Auch die aus den EQE-Spektren bestimmte CdTe-Bandlücke der HCl-aktivierten Probe ist identisch zu der der CdCl₂-aktivierten Probe.

9.2.2 Variation der CdTe-Schichtdicke für hohe und niedrige Substrattemperatur

In Abbildung 9.13 sind EQE-Messungen an Solarzellen mit unterschiedlicher CdTe-Dicke dargestellt, wobei die CdTe-Schichten bei einer Substrattemperatur T_S von 270 bzw. 470°C abgeschieden wurden. Alle Proben wurden in gleicher Weise mit CdCl_2 aktiviert und haben einen Cu-Au-Rückkontakt.

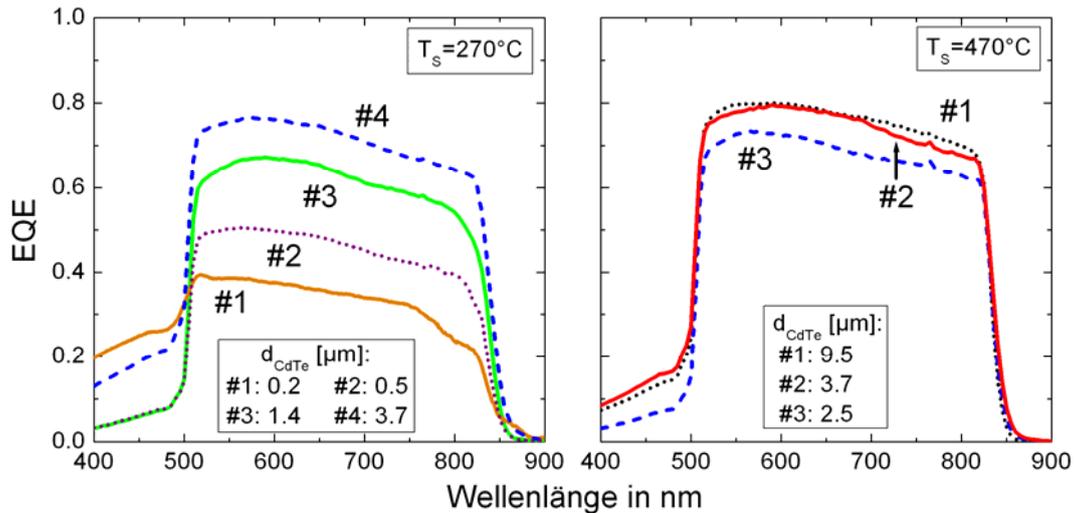


Abbildung 9.13: EQE-Spektren von Solarzellen mit unterschiedlicher CdTe-Dicke, die bei einer Substrattemperatur T_S von 270 (linke Seite) bzw. 470°C (rechte Seite) abgeschieden wurden.

Die Spektren der Proben mit $T_S = 470^\circ\text{C}$ (rechte Seite) zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf für 9,5 und 3,7 μm CdTe-Dicke. Das Spektrum der Probe mit 2,5 μm dicker CdTe-Schicht liegt im gesamten Bereich bei etwa 5 bis 10% niedrigeren EQE-Werten.

Die Spektren der Proben mit $T_S = 270^\circ\text{C}$ (linke Seite) zeigen eine starke Abhängigkeit von der Dicke der CdTe-Schicht. Die Kurven liegen näherungsweise parallel, wobei der Betrag der EQE systematisch mit der CdTe-Dicke abnimmt. Das EQE-Spektrum der Probe mit 3,7 μm dicker CdTe-Schicht zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das einer Probe mit gleich dicker CdTe-Schicht, die bei 470°C hergestellt wurde. Das ist auch in Übereinstimmung mit den ähnlichen Solarzelleneigenschaften (siehe auch Kapitel 6.2.3). Die EQE-Kurven für beide Substrattemperaturen liegen in etwa parallel und der Betrag der EQE nimmt mit abnehmender CdTe-Dicke systematisch ab.

Die $(h\nu \cdot \text{EQE})^2$ - $h\nu$ -Diagramme zur Bandlückenbestimmung der besprochenen Proben sind in Abbildung 9.14 zu sehen. Die ermittelten Bandlücken sind in Tabelle 9.3 und Abbildung 9.15 zusammengestellt. Die Bandlücke beträgt für alle Proben mit $T_S = 470^\circ\text{C}$ beträgt etwa 1,48 eV und für alle Proben mit $T_S = 270^\circ\text{C}$ etwa 1,47 eV.

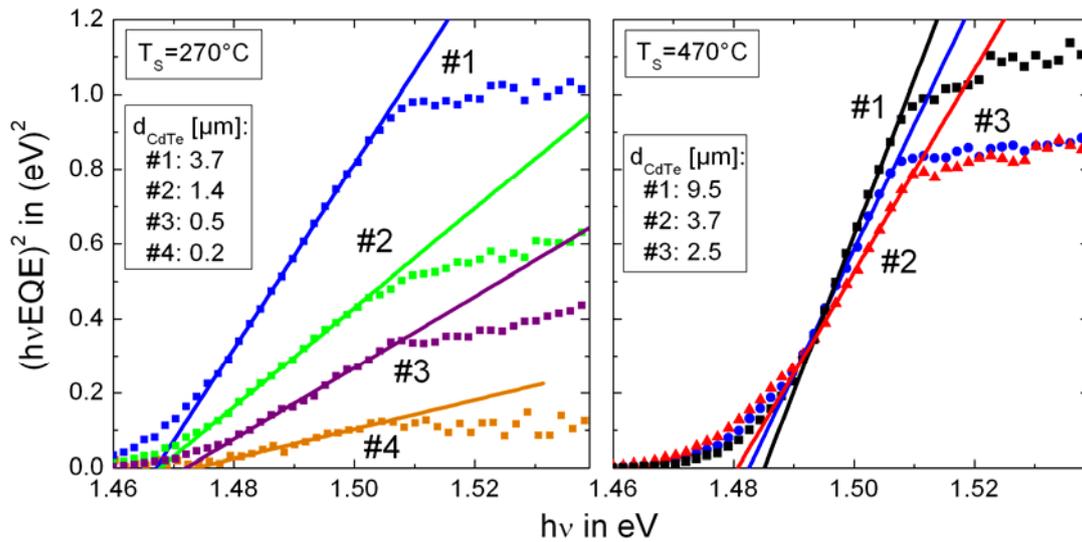


Abbildung 9.14: Bandlückenbestimmung aus den Spektren in Abbildung 9.13.

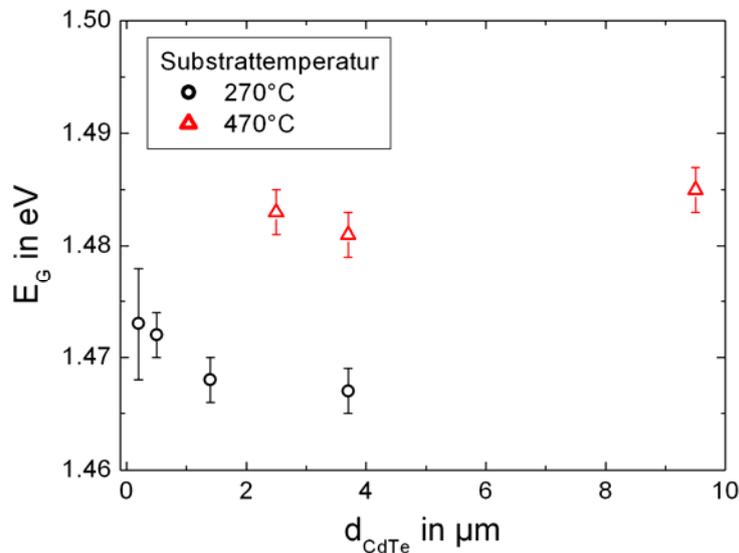


Abbildung 9.15: Bandlücken von Solarzellen mit unterschiedlicher CdTe-Dicke, die entweder bei hoher (470°C) oder bei niedriger (270°C) Substrattemperatur hergestellt wurden.

Tabelle 9.3: CdTe-Bandlücken (in eV) von Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdTe-Schichten.

Herstellungsparameter			CdTe-Dicke in μm					
Substrat	CdS	T_{CdTe}	9,5	3,7	2,5	1,4	0,5	0,2
FTO	230nm	470°C	1,485(2)	1,481(2)	1,483(2)	-	-	-
FTO	230nm	270°C	-	1,467(2)	-	1,468(2)	1,472(2)	-
ITO	100nm	270°C	-	-	-	-	-	1,473(5)

Die 10 meV niedrigere Bandlücke der Tieftemperatur-CdTe-Schichten lässt darauf schließen, dass aufgrund der strukturellen Eigenschaften der Schichten mit kleineren Korngrößen eine stärkere Schwefeldiffusion entlang der Korngrenzen stattfindet.

9.2.3 Einfluss der CdS-Schichtdicke

In Abbildung 9.16 sind die EQE-Spektren von Solarzellen mit 9,5 μm dicker CdTe-Schicht und verschiedenen CdS-Schichtdicken bzw. ohne CdS-Schicht dargestellt.

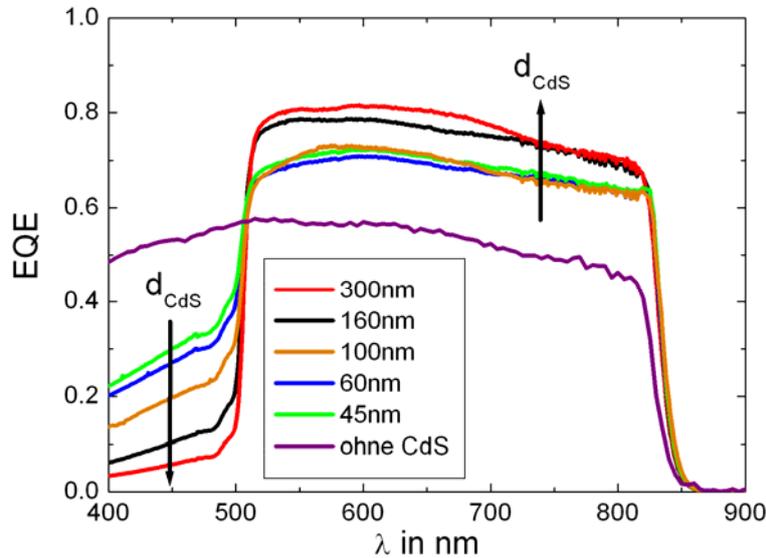


Abbildung 9.16: EQE-Spektren von Solarzellen mit 9,5 μm dicker CdTe-Schicht und verschiedenen CdS-Schichtdicken bzw. ohne CdS-Schicht.

Die EQE-Spektren zeigen im langwelligeren Bereich (ca. 550 bis 800 nm) eine systematische Abhängigkeit der EQE von der CdS-Schichtdicke, wobei die höchste EQE bei der Probe mit 300 nm CdS-Dicke gemessen wird und die niedrigste bei den Proben mit 45 bzw. 60 nm CdS. Die Probe ohne CdS-Schicht liefert die geringsten EQE-Werte. Daran wird die Bedeutung der CdS-Schicht für die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle deutlich. Die CdS-Schicht muss nicht nur Kurzschlüsse zum Frontkontakt verhindern, sondern auch die Bandanpassung zwischen TCO und CdTe verbessern. Im kurzwelligen Bereich (ca. 400 bis 500 nm) nimmt die EQE systematisch mit der zunehmender CdS-Dicke ab. Die Probe ohne CdS-Schicht liefert die höchsten EQE-Werte, was an der fehlenden Lichtabsorption in der CdS-Schicht liegt, so dass der volle Anteil der kurzwelligen Photonen im CdTe absorbiert werden kann.

Um die Absorption in unterschiedlich dicken CdS-Schichten einer Solarzelle zu quantifizieren, wurde der relative Verlust der EQE bei einer festen Wellenlänge von 450 nm bestimmt. Dazu wurden die EQE-Kurven der Proben mit CdS-Schicht so in den Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm extrapoliert, dass sie parallel zur Kurve der Probe ohne CdS-Schicht verlaufen. Die extrapolierten Kurven entsprechen dann dem Fall, dass keine Absorption in der CdS-Schicht stattfindet. Das Verhältnis der gemessenen EQE der jeweiligen Probe bei einer festen Wellenlänge (hier: 450 nm) zu dem extrapolierten EQE-

Wert bei derselben Wellenlänge entspricht dann der Transmission der CdS-Schicht. In Abbildung 9.17 ist die so bestimmte Transmission der CdS-Schicht in Abhängigkeit von der CdS-Schichtdicke logarithmisch aufgetragen.

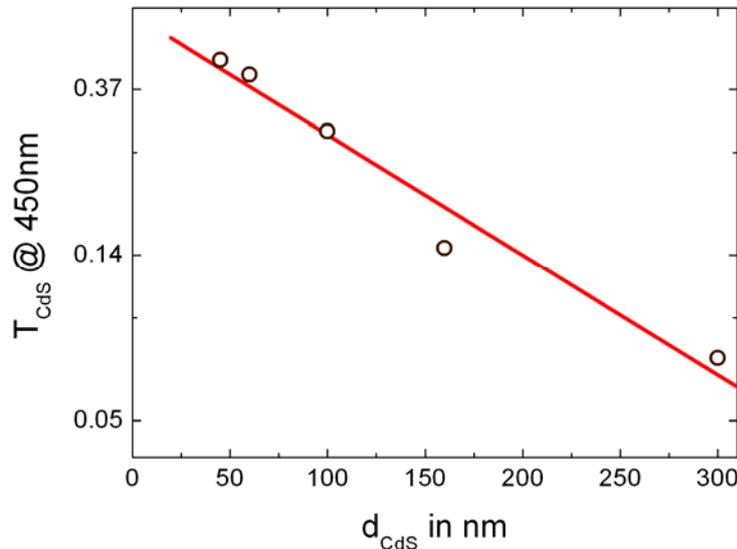


Abbildung 9.17: Logarithmische Darstellung der Transmission durch die CdS-Schicht in Abhängigkeit von der CdS-Schichtdicke.

Die lineare Abhängigkeit, die sich dabei ergibt, deutet auf eine exponentielle Absorption in der CdS-Schicht hin. Der negative Anstieg aus der linearen Anpassung ergibt den Absorptionskoeffizienten der CdS-Schicht:

$$\alpha_{\text{CdS}} = -\frac{d[\ln T_{\text{CdS}}(d_{\text{CdS}})]}{d(d_{\text{CdS}})}. \quad (9.4)$$

Der daraus ermittelte Absorptionskoeffizient beträgt $7,3 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ und liegt damit 30% unter dem Wert von $1,0 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, der mithilfe von Transmissions- und Reflexionsmessungen direkt an einer auf TCO abgeschiedenen CdS-Schicht gemessen wurde. Für diese Abweichung sind verschiedene Gründe denkbar: 1. eine Verringerung der CdS-Dicke durch den Aktivierungsschritt, 2. eine tatsächliche Veränderung des Absorptionskoeffizienten durch Eindiffusion von Tellur oder 3. ein geringer Beitrag der generierten Ladungsträger in der CdS-Schicht zum Photostrom. Alle drei Effekte treten tatsächlich infolge der Aktivierung auf, ersterer wird in der vorliegenden Arbeit aus Absorptionsmessungen bestimmt (siehe Kapitel 9.1), die beiden letzteren werden in der Literatur diskutiert (siehe Kapitel 2.3).

Die Durchmischung von CdTe und CdS an der Grenzfläche wurde für die Proben mithilfe der Bandlückenbestimmung aus den EQE-Spektren quantifiziert. Bei allen Proben mit CdS-Schicht ergab sich eine CdTe-Bandlücke von 1.482(2) eV. Die aus der EQE festgestellte

Reduzierung der Bandlücke gegenüber der einer reinen CdTe-Schicht (ohne CdS-Zwischenschicht) zeigt, dass die Durchmischung zwischen CdS und CdTe auch bei Solarzellen mit sehr dicken CdTe-Schichten eine Rolle spielt. Die Durchmischung geschieht zwar in einem im Vergleich zu einer 10 µm dicken CdTe-Schicht kleinen Bereich von einigen hundert Nanometern, wie mithilfe von Absorptionsmessungen gezeigt wurde (siehe Kapitel 9.1). Die EQE-Messung ist jedoch nur im Bereich der Eindringtiefe des Lichtes empfindlich, also nur bis zu etwa 2 µm Entfernung vom p-n-Übergang, so dass eine Bandlückenänderung in diesem Bereich festgestellt werden kann. Bei der Probe ohne CdS-Schicht wurde eine CdTe-Bandlücke von 1.489(2) eV bestimmt. Der ebenfalls gegenüber der Bandlücke von reinem CdTe reduzierte Wert ist wahrscheinlich auf die starke Verspannung zwischen CdTe und TCO aufgrund der großen Gitterfehlpassung zurückzuführen. In den optischen Messungen an dieser Schicht (siehe Kapitel 9.1) wird die Bandlückenänderung nicht festgestellt, da es sich um einen Grenzflächeneffekt handelt und der wesentliche Teil der CdTe-Schicht eine unveränderte Bandlücke hat.

Neben der nachgewiesenen Diffusion von Schwefel in die CdTe-Schicht sollte umgekehrt auch eine Diffusion von Tellur in die CdS-Schicht stattfinden. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde in den EQE-Spektren die CdS-Absorptionskante ausgewertet. Dazu wurde angenommen, dass die CdS-Schicht selbst keinen Beitrag zur EQE leistet und nur die EQE der CdTe-Schicht verringert, wie bereits in Kapitel 2.3.1.3 diskutiert. Somit lässt sich die CdS-Absorptionskante im EQE-Spektrum durch $(1-EQE)$ beschreiben und zur Bandlückenextrapolation wird $[hv(1-EQE)]^2$ über der Photonenergie hv aufgetragen. Die so bestimmten CdS-Bandlücken von Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdS-Schichten sind in Tabelle 9.4 und Abbildung 9.18 dargestellt.

Die CdS-Bandlücke zeigt eine systematische Verringerung mit Verringerung der CdS-Schichtdicke, wobei der Wert von 2.43 eV für die dickste CdS-Schicht am nächsten beim Wert von 2.44 eV liegt, der für eine reine CdS-Schicht auf TCO optisch gemessen wurde. Aus den gemessenen Bandlücken lässt sich eine Sättigungstendenz sowohl für die dünnen als auch für die dicken CdS-Schichten erkennen. Das lässt sich dadurch begründen, dass bei sehr dünnen CdS-Schichten sehr schnell die Löslichkeitsgrenze für Telluratome erreicht wird, die bei etwa zwei Atomprozent liegt (siehe Kapitel 2.3.3.2). Bei dicken Schichten könnte diese Löslichkeitsgrenze zwar prinzipiell auch erreicht werden, dazu müsste aber deutlich mehr Tellur eindiffundieren. Da der Mechanismus der Diffusion aber wahrscheinlich die Bildung gesättigter Phasen an der Grenzfläche einschließt, ist diese Diffusion kinetisch begrenzt und hängt im Wesentlichen von der Zeit und Temperatur der Aktivierung ab.

Tabelle 9.4: CdS-Bandlücken und daraus bestimmter Zusammensetzungsparameter x für Solarzellen mit unterschiedlichen CdS-Schichtdicken.

CdS nm	45	60	100	160	300
E_G [eV]	2.411(2)	2.413(2)	2.418(2)	2.431(2)	2.430(2)
x	0.989(2)	0.990(2)	0.992(2)	0.996(2)	0.997(2)

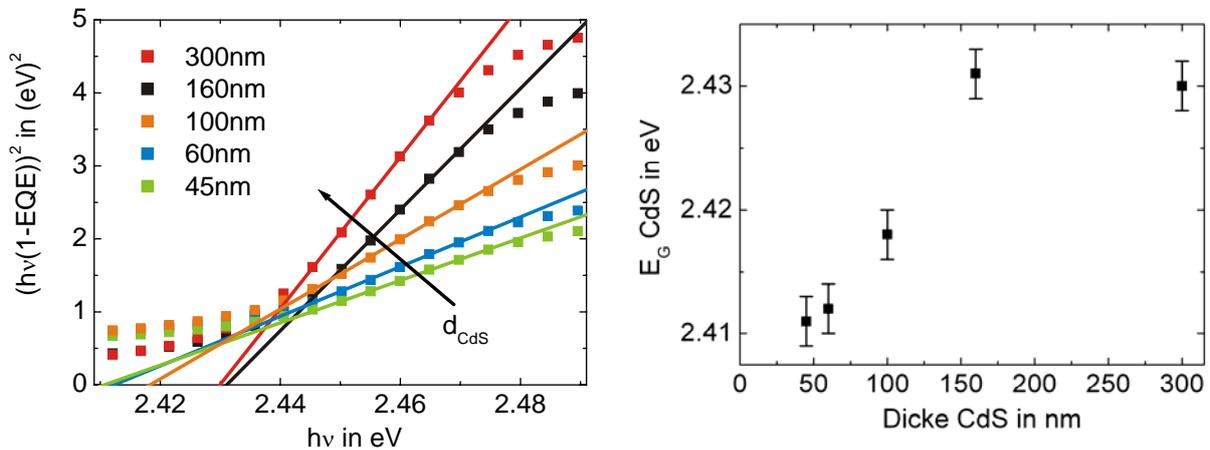


Abbildung 9.18: Bestimmung der CdS-Bandlücke aus den EQE-Spektren von Solarzellen mit unterschiedlichen CdS-Schichtdicken.

9.2.4 Spannungsabhängige Ladungsträgersammlung

In Abbildung 9.19 sind EQE-Messungen an einer Solarzelle mit 9,5 μm dicker CdTe-Schicht verglichen, die mit oder ohne Anlegen einer Sperrspannung von 1,6 V durchgeführt wurden.

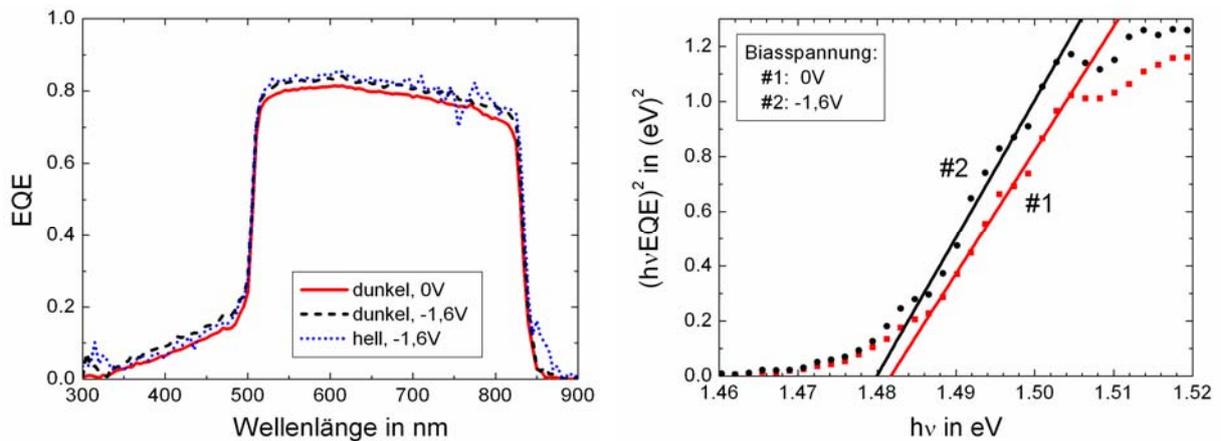


Abbildung 9.19: EQE-Messungen mit und ohne Sperrspannung an einer Solarzelle mit 9,5 μm CdTe-Dicke. Linke Seite: EQE-Spektren ohne bzw. mit Biasbeleuchtung („dunkel“ und „hell“); rechte Seite: Bandlückenbestimmung.

Außerdem wurde getestet, ob durch eine zusätzliche Biasbeleuchtung mit weißem Licht eine Veränderung der Ladungsträgersammlung stattfindet. Letzteres konnte nicht festgestellt

werden, jedoch zeigt sich ein stark verrauschtes Messsignal. Durch das Anlegen einer Sperrspannung für den Fall ohne Beleuchtung verschiebt sich die EQE parallel um 1 bis 2% zu höheren Werten. Dieses Verhalten wird auch von Mitchell et al. [Mitchell 1977] berichtet und mit spannungsabhängiger Grenzflächenrekombination am p-n-Übergang erklärt. Dass sich die EQE parallel verschiebt, lässt sich gut mit den Ergebnissen aus Kapitel 7 erklären, wo die Weite der Raumladungszone zu etwa $3\ \mu\text{m}$ bestimmt wurde. In dieser Tiefe ist auch praktisch alles Licht absorbiert, so dass durch eine größere Ausdehnung der Raumladungszone unter Sperrspannung kaum zusätzliche, durch langwelliges Licht in großer Tiefe erzeugte, Ladungsträger gesammelt werden können. Zur Kontrolle wurde die Bandlücke mit und ohne Biasspannung bestimmt und festgestellt, dass kein signifikanter Unterschied besteht.

9.3 Optische und elektronische Verluste in CdTe-Solarzellen

9.3.1 Bestimmung optischer und elektronischer Verluste in EQE-Spektren

Mithilfe der Messungen der Absorptionskoeffizienten von CdTe und CdS sowie der Transmission der verwendeten TCO-beschichteten Glassubstrate wurden die optischen Verluste bei der Photostromerzeugung ermittelt. Diese Verluste sind für Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdTe-Schichten zusammen mit den gemessenen EQE-Kurven in Abbildung 9.20 dargestellt. Die Verluste sind im Einzelnen in Tabelle 9.5 erläutert.

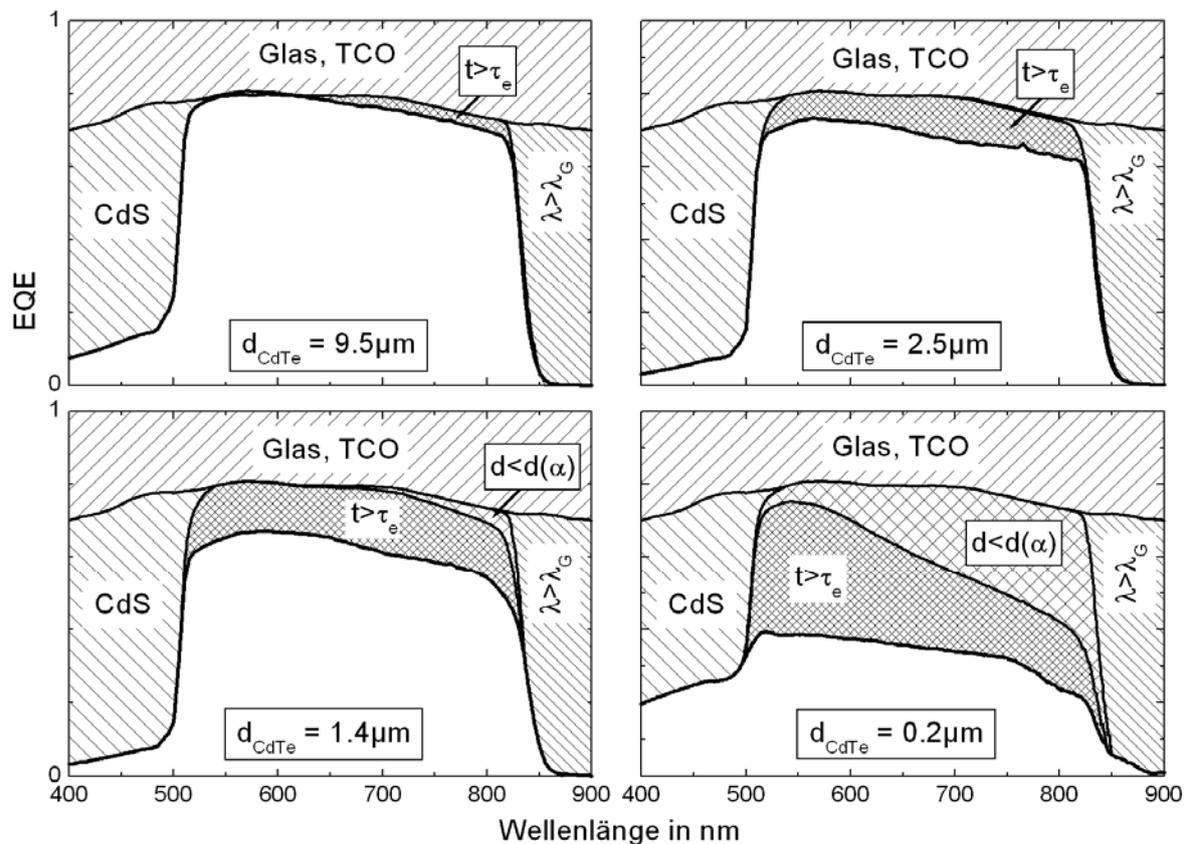


Abbildung 9.20: EQE, optische und elektronische Verluste in CdTe-Solarzellen unterschiedlicher Dicke.

Die optischen Verluste entstehen durch unvollständige Transmission durch Glas und TCO-Schicht, Absorption in der CdS-Schicht, Transmission oberhalb der Bandkantenwellenlänge λ_G von CdTe und unvollständige Absorption der Strahlung in der CdTe-Schicht, wenn die Schichtdicke d zu gering ist.

In allen Spektren lässt sich eine Abweichung zwischen den optischen Verlusten und der gemessenen EQE feststellen, die nur durch elektronische Verluste erklärt werden kann. Die elektronischen Verluste werden durch die endliche Lebensdauer τ_e der Elektronen beschrieben, die die Minoritätsladungsträger im Absorber sind.

Tabelle 9.5: Optische und elektronische Verluste in Abbildung 9.20.

Bezeichnung	Verlustmechanismus
Glas, TCO	Absorption und Reflexion von Glas und TCO
CdS	Absorption in der CdS-Schicht
$\lambda > \lambda_G$	Transmission oberhalb der CdTe-Absorptionskante
$t > \tau_e$	Elektronische Verluste durch endliche Lebensdauer der Elektronen τ_e
$d < d(\alpha)$	Unvollständige Absorption aufgrund zu geringer Schichtdicke d

Ein Befund der Auswertung ist, dass die elektronischen Verluste mit abnehmender CdTe-Dicke zunehmen. Anhand von Gleichung 3.16 wurde aus den elektronischen Verlusten im EQE-Spektrum der entsprechende Photostromverlust Δj_{el} berechnet. Dieser ist in Abbildung 9.21 für verschiedene CdTe-Dicken aufgetragen.

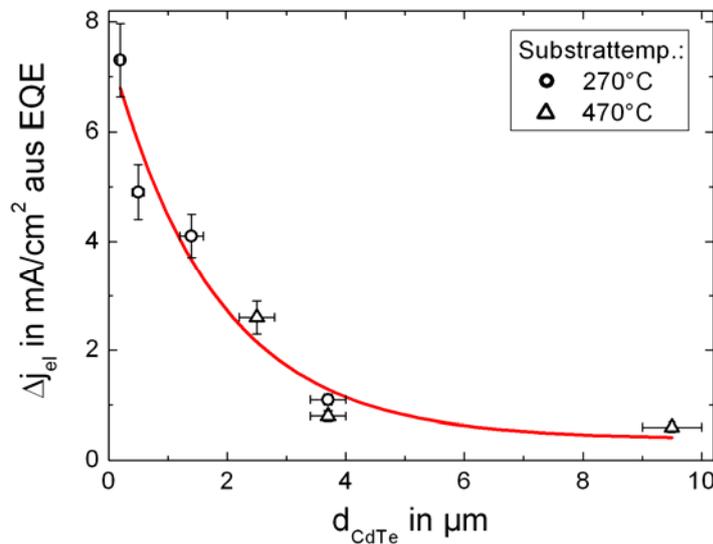


Abbildung 9.21: Photostromverlust in Abhängigkeit von der Dicke der CdTe-Schicht. Die durchgezogene Linie veranschaulicht den Verlauf.

Für die darin sichtbare Zunahme der elektronischen Verluste mit abnehmender CdTe-Dicke gibt es unterschiedliche Erklärungsmöglichkeiten. Einerseits könnte der Grund in der abnehmenden Korngröße und somit der Zunahme der Korngrenzendichte liegen, die zu verstärkter Rekombination führt. Andererseits spielt bei einer dünneren CdTe-Schicht sowohl die Durchmischung mit CdS als auch die Diffusion von Kupfer aus dem Rückkontakt eine zunehmende Rolle.

9.3.2 Modellierung der EQE einschließlich optischer und elektronischer Verluste

Zur analytischen Beschreibung der EQE einschließlich optischer und elektronischer Verluste wird an dieser Stelle ein Modell entwickelt, das auch die Rekombination in der Raumladungszone berücksichtigt. Ausgangspunkt sind die Grundgleichungen für Generation G und Rekombination R :

$$G(x, \lambda) = \alpha \cdot \exp(-\alpha x) \quad R(x) = \exp\left(-\frac{t(x)}{\tau_e}\right). \quad (9.5)$$

Dabei ist t die Driftzeit im elektrischen Feld der Raumladungszone, τ_e die Lebensdauer des Elektrons und x die Ortskoordinate. Das elektrische Feld E in der Raumladungszone ist:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{x}{W}\right), \quad (9.6)$$

fällt also von der maximalen Feldstärke E_0 am Heterokontakt linear über die Raumladungszone ab. Die Bewegung des Elektrons in diesem Feld ist ungleichförmig beschleunigt, da die beschleunigende Kraft vom Ort abhängt und ist nicht ohne weiteres analytisch zu lösen. Wird näherungsweise eine gleichförmige Bewegung im mittleren Feld $\bar{E} = E_0/2$ angenommen, dann gilt mit $v = x/t = \mu_e \bar{E}$:

$$t = \frac{2x}{\mu_e E_0}. \quad (9.7)$$

Dabei sind v die Geschwindigkeit und μ_e die Beweglichkeit des Elektrons¹. An dieser Stelle wird die Driftlänge L_{Drift} eingeführt. Das ist die Länge, die ein Elektron während seiner Lebensdauer τ_e im mittleren Feld $E_0/2$ zurücklegt. Es gilt:

$$L_{Drift} = \mu_e \tau_e \bar{E} = \frac{1}{2} \mu_e \tau_e E_0. \quad (9.8)$$

Damit ergibt sich nach den Gleichungen (9.5), (9.7) und (9.8) die Rekombinationsrate

$$R = \exp\left(-\frac{2x}{\mu_e E_0} \cdot \frac{\mu E_0}{2L_{Drift}}\right) = \exp\left(-\frac{x}{L_{Drift}}\right). \quad (9.9)$$

Für die interne Quanteneffizienz folgt:

$$IQE_{RLZ} = \int_0^W \alpha \exp(-\alpha x) \exp\left(-\frac{x}{L_{Drift}}\right) dx, \quad (9.10)$$

¹) Die gleiche Driftzeit wie in Gleichung 9.7 ergibt sich auch, wenn die Zeit berechnet wird, die ein Elektron, das an einem beliebigen Ort x in der Raumladungszone erzeugt wurde, benötigt, um mit einer jeweils konstanten Beschleunigung die maximale Driftgeschwindigkeit $\mu_e E_0$ zu erreichen.

wobei die Verluste in der CdS-Schicht noch nicht berücksichtigt sind. Die Integration ergibt:

$$IQE_{RLZ} = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{1}{L_{Drift}}} \left\{ 1 - \exp\left(-W \left[\alpha + \frac{1}{L_{Drift}} \right]\right) \right\}. \quad (9.11)$$

Unter Berücksichtigung der optischen Verluste durch die CdS-Schicht mit der Dicke x_j und dem Absorptionskoeffizienten α_{CdS} sowie der Transmission des TCO-beschichteten Glassubstrats T_{Glas} ergibt sich der Beitrag der Raumladungszone zur externen Quanteneffizienz:

$$EQE_{RLZ} = T_{Glas} \cdot \exp(-\alpha_{CdS} x_j) \frac{\alpha}{\alpha + \frac{1}{L_{Drift}}} \left\{ 1 - \exp\left(-W \left[\alpha + \frac{1}{L_{Drift}} \right]\right) \right\}. \quad (9.12)$$

Die Verluste durch Volumenrekombination in der Raumladungszone werden vollständig durch die Driftlänge L_{Drift} beschrieben. Das wird daran deutlich, dass die interne Quanteneffizienz für große L_{Drift} mit $L_{Drift} \gg W$ und $\alpha L_{Drift} \gg 1$ die Form

$$IQE_{RLZ} = 1 - \exp(-\alpha W) \quad (9.13)$$

annimmt, also nur noch die wellenlängenabhängige Ladungsträgergeneration enthält. Die Driftlänge hängt mit der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L_e wie folgt zusammen:

$$L_e^2 = \frac{kT}{e} \mu_e \tau_e = \frac{2kT}{eE_0} L_{Drift}, \quad (9.14)$$

wobei k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und e die Elementarladung sind.

Der Beitrag der Basis zur EQE wird aus den Grundgleichungen 3.11 und 3.15 berechnet und mit dem Exponentialfaktor aus Gleichung (9.12) multipliziert, der die Absorption bis zu dem Ort der Basis, an dem die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares stattfindet, sowie die Rekombination bei der anschließenden Drift durch die Raumladungszone berücksichtigt. Der Ausdruck für EQE_{Basis} lautet dann:

$$EQE_{Basis} = T_{Glas} \cdot \exp(-\alpha_{CdS} x_j) \frac{\alpha L_e}{(\alpha L_e)^2 - 1} (\alpha L_e - G_F) \exp\left(-W \left[\alpha + \frac{1}{L_{Drift}} \right]\right). \quad (9.15)$$

Aufgrund der großen Weite der Raumladungszone W ist der Beitrag der Basis als gering einzuschätzen, da in einer Tiefe von mehreren Mikrometern kaum noch Strahlung absorbiert wird. Der Geometriefaktor berücksichtigt die Oberflächenrekombination am Rückkontakt, also einen nochmals viel geringeren Beitrag. Es lässt sich zeigen, dass für hinreichend große

Absorptionstiefe und vernachlässigbare Rekombination am Rückkontakt $G_F = 1$ gilt. Dann vereinfacht sich der Ausdruck für den Beitrag der Basis zur EQE zu:

$$EQE_{Basis} = T_{Glas} \cdot \exp(-\alpha_{CdS} x_j) \frac{\alpha L_e}{\alpha L_e + 1} \exp\left(-W \left[\alpha + \frac{1}{L_{Drift}}\right]\right). \quad (9.16)$$

Als zusätzlicher Verlustmechanismus ist noch die Grenzflächenrekombination h am p-n-Übergang zu berücksichtigen. Wenn ohne angelegte Spannung gemessen wird, gilt [Mitchell 1977]:

$$h = \left(1 + \frac{S}{\mu_e E_0}\right)^{-1}. \quad (9.17)$$

Die Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit S staucht die EQE unabhängig von der Wellenlänge um einen gewissen Faktor. Das ist anschaulich klar, da alle Ladungsträger den p-n-Übergang passieren müssen, die durch Absorption langwelliger Lichts in großer Tiefe erzeugten Ladungsträger gleichermaßen wie die in der Nähe des Heterokontakts erzeugten. Unter der Annahme, dass der CdS-Emitter selbst keinen Beitrag zum Photostrom leistet, ergibt sich die gesamte EQE aus den Beiträgen der Raumladungszone EQE_{RLZ} und der Basis EQE_{Basis} aus den Gleichungen (9.12), (9.16) und mit Gleichung (9.17):

$$EQE = \left(1 + \frac{S}{\mu_e E_0}\right)^{-1} \cdot (EQE_{RLZ} + EQE_{Basis}). \quad (9.18)$$

Mithilfe der dargestellten Berechnungen ist eine vollständige Anpassung des EQE-Spektrums von CdTe-Solarzellen möglich, wie im Folgenden an den EQE-Spektren von IFK-Solarzellen nachgewiesen werden soll. Zur Anpassung sind noch einige Zahlenwerte nötig. Für die maximale Feldstärke E_0 gilt:

$$E_0 = 2 \frac{U_D}{W} \quad (9.19)$$

In Tabelle 9.6 sind alle Parameter zusammengefasst, die zur Simulation der IQE benötigt werden. Die Dicke der CdS-Schicht muss vorgegeben werden.

Die Parameter, die noch eine gewisse Variation zeigen und damit U_D , E_0 und L_{Drift} beeinflussen können, sind τ_e und W . Anhand der Gleichungen (9.8) und (9.19) lässt sich die Abhängigkeit von L_{Drift} erkennen:

$$L_{Drift} = \frac{1}{2} \mu_e \cdot 2 \frac{U_D}{W} \tau_e = \mu_e \cdot U_D \cdot \frac{\tau_e}{W}. \quad (9.20)$$

Tabelle 9.6: Parameter für die Simulation der IQE.

Parameter	Wert	Quelle
N_A	$1,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	diese Arbeit, Kap. 8
W	$3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	diese Arbeit, Kap. 8
ϵ	10	[McCandless 2002b]
μ_e	$320 (\text{cm})^2(\text{Vs})^{-1}$	[Gloeckler 2005]
τ_e	$\sim 10^{-9} \text{ s}$	[Gessert 2009]
U_D	1 V	diese Arbeit, Kap. 8
$\alpha_{\text{CdS}}, \alpha_{\text{CdTe}}$		diese Arbeit, Kap. 9

Mit plausiblen Werten von 0,05 bis 1 ns für τ_e und 1 bis 3 μm für W kann L_{Drift} somit Werte zwischen 0,5 und 32 μm annehmen. Der Einfluss der Variation von τ_e auf die modellierte IQE bei $W = 3 \mu\text{m}$ bzw. $W = 1 \mu\text{m}$ für eine Solarzelle mit unendlich dicker CdTe-Schicht ist der Abbildung 9.22 zu entnehmen. Für die Simulationen wurde der in Abschnitt 9.1.1 bestimmte Absorptionskoeffizient von CdTe zu höheren Energien extrapoliert.

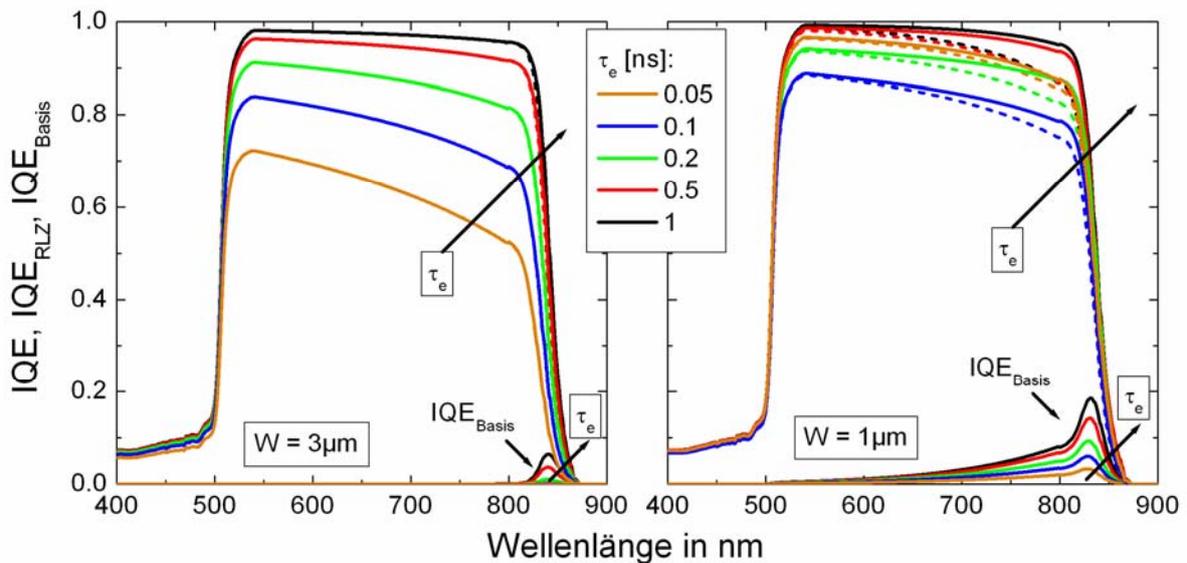


Abbildung 9.22: Einfluss der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger auf die IQE für $W=3\mu\text{m}$ (linkes Diagramm) und $W=1\mu\text{m}$ (rechtes Diagramm). Gestrichelte Kurve: IQE_{RLZ} ; Durchgezogene Kurven: $\text{IQE}_{\text{Basis}}$ und $\text{IQE}=\text{IQE}_{\text{Basis}}+\text{IQE}_{\text{RLZ}}$.

Aus den Simulationen wird deutlich, dass für $W = 3 \mu\text{m}$ fast der gesamte Photostrom in der Raumladungszone generiert wird. Das ist dadurch verständlich, dass in dieser Tiefe fast alle Strahlung absorbiert ist. Für $W = 1 \mu\text{m}$ werden noch genügend Photonen zur Basis transmittiert und dort erzeugte Ladungsträger können in die Raumladungszone diffundieren, insbesondere wenn die Lebensdauer der Elektronen groß ist.

Der Einfluss der Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit S am p-n-Übergang nach Gleichung (9.17) auf die IQE ist in Abbildung 9.23 dargestellt. Für typische Werte für S wurde die Arbeit von Mitchell et al. [Mitchell 1977] als Orientierung verwendet.

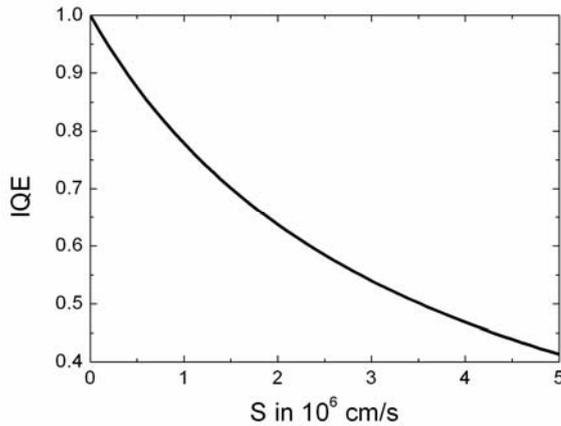


Abbildung 9.23: Einfluss der Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit S am p-n-Übergang auf die IQE.

9.3.3 Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

Zur Anpassung der gemessenen EQE-Spektren mit Gleichung 9.18 wurde die gemessene Transmission von TCO und Glas durch ein Polynom dritten Grades parametrisiert, da in der gemessenen Transmissionskurve Interferenzen auftreten, die nach der Beschichtung nicht mehr vorhanden sind. In den Abbildungen 9.24 bis 9.26 sind an IFK-Solarzellen gemessene EQE-Spektren (Messpunkte) sowie deren Anpassung (durchgezogene Linien) dargestellt.

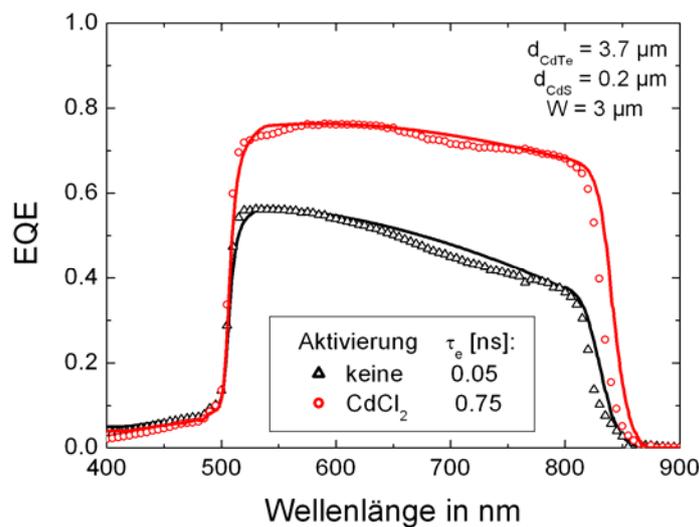


Abbildung 9.24: EQE-Spektren von Solarzellen mit bzw. ohne Aktivierung der CdTe-Schicht. Punkte: Messungen, durchgezogene Linien: Anpassung.

In den Spektren ist jeweils die Lebensdauer τ_e der Elektronen angegeben. Um die Spektren der nicht aktivierten und der aktivierten Probe in Abbildung 9.24 anzupassen, ist τ_e der einzig notwendige Parameter. Die Raumladungszone beträgt für beide Proben $3 \mu\text{m}$. Grenzflächenrekombination muss nicht in Betracht gezogen werden, um die Höhe der Spektren anzupassen. Die geringere Höhe der EQE und der stärkere Abfall mit der

Wellenlänge bei der nicht aktivierten Probe lassen sich allein durch die kürzere Lebensdauer der Elektronen von 0,05 ns im Vergleich zu 0,75 ns bei der aktivierten Probe erklären. Durch die Aktivierung wird also die elektronische Qualität der Absorberschicht verbessert. Der Einfluss der CdS-Schicht wird in Abbildung 9.25 deutlich.

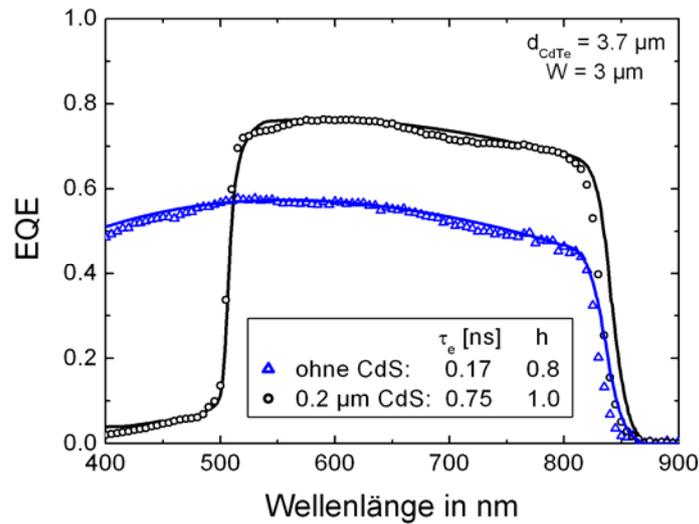


Abbildung 9.25: EQE-Spektren von Solarzellen mit bzw. ohne CdS-Schicht. Punkte: Messungen, durchgezogene Linien: Anpassung.

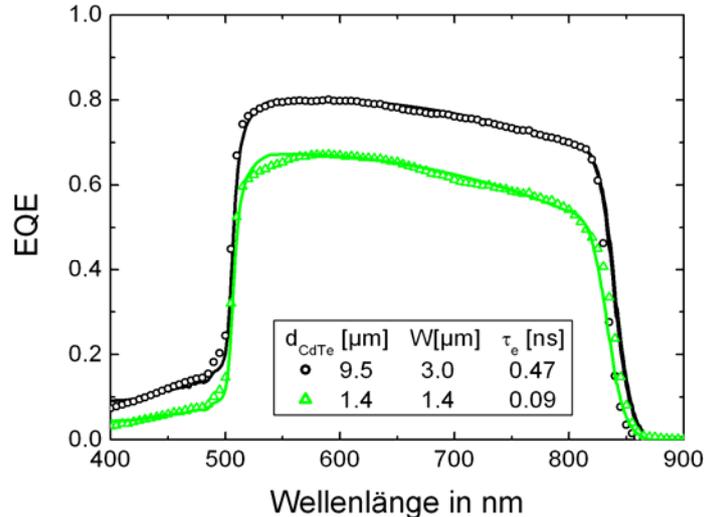


Abbildung 9.26: EQE-Spektren von Solarzellen mit 9,5 bzw. 1,4 µm dicker CdTe-Schicht. Punkte: Messung, durchgezogene Linien: Anpassung.

Bei der Solarzelle ohne CdS beträgt die Lebensdauer mit 0,17 ns nur ein Fünftel von der einer Solarzelle mit 200 nm dicker CdS-Schicht. Außerdem muss zur Anpassung der Höhe des Spektrums Grenzflächenrekombination mit einem Faktor von $h = 0,8$ angenommen werden. Die verstärkte Grenzflächenrekombination ist verständlich, da die Gitterfehlanspassung

zwischen TCO und CdTe wesentlich größer als zwischen CdS und CdTe ist und deshalb eine hohe Dichte struktureller Defekte, die als Rekombinationszentren wirken, zu vermuten ist. In Abbildung 9.26 sind die EQE-Spektren zweier Solarzellen mit 9,5 bzw. 1,4 μm dicker CdTe-Schicht verglichen. Für die Anpassung des letzteren wurde die Weite der Raumladungszone gleich der Schichtdicke angenommen, entsprechend der Messungen in Kapitel 8. Außerdem fällt der Beitrag der Basis zur EQE weg, da die Raumladungszone bis zum Rückkontakt reicht. Für die Probe mit 9,5 μm CdTe-Dicke ergibt sich $\tau_e = 0,47$ ns, was in etwa den vorher diskutierten Proben mit 3,7 μm Schichtdicke entspricht. Bei der Probe mit 1,4 μm CdTe-Dicke ist τ_e nur 0,09 ns. Außerdem muss Grenzflächenrekombination durch einen Faktor $h = 0,9$ berücksichtigt werden. Der Grund für die schlechteren elektronischen Eigenschaften dieser Zelle könnte in der fehlenden Optimierung der Aktivierung und der Cu-Au-Rückkontaktbildung für die dünne CdTe-Schicht liegen.

9.4 Zusammenfassung zu Kapitel 9

In diesem Kapitel wurden optische Messungen und EQE-Messungen an Solarzellenschichten diskutiert. Aus den optischen Messungen an CdTe- und CdS-Einzelschichten wurde der Absorptionskoeffizient von CdTe und CdS bestimmt und eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur festgestellt. Ausläufer in den niederenergetischen Bereich weisen auf tiefe Störstellen hin. Durch optische Bestimmung der CdTe-Bandlücke von CdS-CdTe-Doppelschichten wurde die Durchmischung zwischen CdS und CdTe beim Aktivierungsschritt untersucht. Dabei ergibt sich für 0,2 μm dicke CdTe-Schichten ein Schwefelgehalt von über 5%, was der Löslichkeitsgrenze entspricht. Der dabei auftretende Dickenverlust der CdS-Schicht wurde optisch zu etwa 10 nm bestimmt. Auch bei mehr als 1 μm dicken CdTe-Schichten ist noch eine Verringerung der CdTe-Bandlücke nachweisbar, bei deutlich größeren Dicken von mehreren Mikrometern dagegen nicht mehr. Die Ergebnisse deuten auf ein tiefenabhängiges Diffusionsprofil von Schwefel in der CdTe-Schicht hin.

Durch EQE-Messungen wurden die Auswirkungen der Aktivierung auf die Ladungsträgersammlung untersucht. Die Untersuchungen wurden für verschiedene Arten der Aktivierung durchgeführt. Auch diese Messungen ergaben eine Verringerung der Bandlücke von CdTe infolge des Aktivierungsschritts, die der Durchmischung mit CdS zugeschrieben wird. Mit zunehmender Aktivierungsdauer verringert sich die Bandlücke, d.h. der Schwefelgehalt steigt. Außerdem wurde eine Abhängigkeit der gemessenen Bandlücke von der Substrattemperatur bei der CdTe-Abscheidung festgestellt. Bei 270°C abgeschiedene Schichten haben nach der Aktivierung eine etwa 10 meV geringere CdTe-Bandlücke als bei

470°C abgeschiedene. Da bei ersteren die Korngröße deutlich geringer ist als bei letzteren (siehe auch Kapitel 6), wird ein stärkerer Einfluss der Korngrenzendiffusion angenommen.

Die CdS-Schicht hat einen entscheidenden Einfluss auf die EQE, obwohl kein Beitrag dieser Schicht zum Photostrom festgestellt wurde. Der Einfluss scheint vor allem in der Bandanpassung zwischen TCO und CdTe zu bestehen und in der - unerwünschten - Absorption von kurzwelligem Licht. Solarzellen mit dicker CdS-Schicht zeigen eine höhere EQE und bessere Solarzeleigenschaften als solche mit dünner bzw. ohne CdS-Schicht.

EQE-Messungen unter angelegter Sperrspannung ergeben eine wellenlängenunabhängige Zunahme der EQE um 1 bis 2%. Da im Bereich der Raumladungszone praktisch alle Strahlung absorbiert wird, gibt es also kaum einen Beitrag von Ladungsträgerpaaren, die durch langwellige Strahlung in noch größerer Tiefe generiert werden. Die Zunahme wird vermutlich durch eine spannungsabhängige Verringerung der Grenzflächenrekombination am p-n-Übergang verursacht.

In den EQE-Spektren von Solarzellen mit unterschiedlicher CdTe-Dicke wurden optische und elektronische Verluste quantifiziert. Die elektronischen Verluste steigen systematisch an, wenn die CdTe-Dicke verringert wird. Als Grund wird die Durchmischung mit CdS vermutet. Zur Verbindung der gemessenen spektralen Absorption von CdTe mit den EQE-Messungen wurde ein Modell entwickelt, mit dem die EQE einschließlich optischer und elektronischer Verluste vollständig beschrieben werden kann. Die freien Parameter sind dabei die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger, ein wellenlängenunabhängiger Koeffizient für die Grenzflächenrekombination am p-n-Übergang sowie die Weite der Raumladungszone, wobei letztere durch C-V-Messungen bestimmt wurde. Das entwickelte Modell berücksichtigt auch die Volumenrekombination in der Raumladungszone, im Gegensatz zur üblichen Annahme, dass dort die Ladungsträger ohne Verluste gesammelt werden [Hegedus 2004]. Es wurde gezeigt, dass sich mit dem Modell in dieser Arbeit gemessene EQE-Spektren hervorragend anpassen lassen. Aus der Anpassung werden die folgenden Schlüsse gezogen. Durch die Aktivierung erhöht sich die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger um fast zwei Größenordnungen auf etwa 0,5 ns. Dadurch erhöht sich die EQE im gesamten Spektralbereich und die Sammlung im langwelligen Bereich wird besser. Bei Solarzellen ohne CdS-Schicht ist die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger deutlich geringer als bei solchen mit CdS-Schicht. Außerdem spielt Grenzflächenrekombination eine wichtige Rolle, wodurch sich die EQE insgesamt um etwa 20% verringert. Grund sind wahrscheinlich tiefe Defekte am p-n-Übergang durch die schlechte Bandanpassung zwischen TCO und CdTe. Bei Solarzellen mit dünnen Absorbern ergibt sich eine deutlich geringere Lebensdauer als bei solchen mit dicken Absorbern. Ursache ist möglicherweise die geringere Korngröße und die verstärkte Diffusion von Schwefel.

10 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden CdTe-CdS-Heterosolarzellen hergestellt und charakterisiert.

Die Herstellung erfolgte in einem industrienahen Prozess. Durch Verwendung des CSS-Verfahrens konnten dünne CdS- und CdTe-Solarzellenschichten mit hohen Raten und hoher Qualität abgeschieden werden. Untersucht wurde der Einfluss von Herstellungsparametern, die anhand empirischer Voruntersuchungen als kritisch eingeschätzt wurden, sowohl im Hinblick auf die Eigenschaften der einzelnen Schichten als auch auf die Funktion kompletter Solarzellen. Dies sind erstens die Schichtdicken von CdS und CdTe, zweitens die Substrattemperatur, bei der die CdTe-Schicht abgeschieden wird, drittens die thermisch-chemische Nachbehandlung der Schichten im Aktivierungsschritt und viertens die Rückkontaktbildung. Die genannten Herstellungsparameter wirken sich auf die strukturellen, chemischen und elektronischen Materialeigenschaften aus und sind somit für die Funktion der gesamten Solarzelle maßgeblich. Eine besondere Schwierigkeit stellt die wechselseitige Abhängigkeit der einzelnen Parameter dar, so dass deren Variation nicht völlig unabhängig voneinander erfolgen kann. Außerdem wurde die Verwendung dünner Absorberschichten in CdTe-Solarzellen untersucht.

Die Untersuchungen des Wachstums der CdTe-Schicht zeigen eine starke Abhängigkeit der kristallinen Eigenschaften von der Substrattemperatur bei der Abscheidung. Bei Temperaturen über 400°C entstehen Schichten mit Korngrößen über 1 µm und schwacher (111)-Textur. Mit zunehmender Temperatur nimmt dabei die Korngröße zu und die Wachstumsrate exponentiell ab. Die großen Kristallite sind günstig für die elektronischen Eigenschaften dicker Absorberschichten, können aber bei dünnen Absorberschichten zu Kurzschlüssen führen. Die Aktivierung bewirkt bei diesen Schichten ein leichtes Kornwachstum und eine zunehmend statistische Textur. Sowohl die nicht aktivierten als auch die aktivierten Schichten zeigen in PL-Messungen Lumineszenz. Die Schichten, die bei einer Substrattemperatur von weniger als 300°C abgeschieden wurden, sind sehr glatt und bestehen aus nadelartigen Kristalliten mit starker (111)-Textur. In den XRD-Spektren der Schichten werden hexagonale Wurzitphasen nachgewiesen, die auf einen hohen Grad an Verspannung hinweisen. Infolge der Aktivierung dieser Schichten lässt sich eine starke Rekristallisation im Sinne von Kornwachstum und Verlust der (111)-Textur erkennen. Die genannten Verspannungen sind vermutlich die Ursache der verstärkten Rekristallisation. Dies wird auch durch PL-Untersuchungen bestätigt, in denen die nicht aktivierten Schichten keinerlei Lumineszenz zeigen, nach dem Aktivierungsschritt jedoch Lumineszenz auftritt. Ein Ergebnis

dieser Untersuchungen ist, dass durch die Abscheidung im CSS-Verfahren bei niedrigen Temperaturen zunächst eine sehr glatte CdTe-Schicht aus kleinen Kristalliten hergestellt werden kann. Durch die Behandlung dieser Schicht im Aktivierungsschritt lässt sich starke Rekristallisation und dadurch eine geschlossene Kornstruktur erreichen. Unter Ausnutzung dieser Verhältnisse konnten teiltransparente Solarzellen mit Absorberdicken von wenigen hundert Nanometern hergestellt werden.

Durch elektrische Messungen wurde die Konzentration flacher und tiefer Störstellen in der CdTe-Schicht untersucht. Es wurde gezeigt, dass eine homogene flache Dotierung von etwa $2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ und eine zehnmal so hohe tiefe Dotierung vorhanden sind. Dies führt bei der Verwendung der gewöhnlichen Auswertungsverfahren zu scheinbar über der Entfernung vom p-n-Übergang ansteigenden Dotierprofilen, die in der Literatur teilweise mit Störstellengradienten erklärt werden. Die geringe Eigendotierung des CdTe hat einerseits zur Folge, dass die Raumladungszone etwa $3 \mu\text{m}$ weit in die Absorberschicht hineinreicht. Andererseits wird dadurch eine hohe Schottky-Barriere zum metallischen Rückkontakt verursacht, so dass zusätzliche Maßnahmen zur Rückkontaktbildung erforderlich sind.

Verschiedene Maßnahmen zur Rückkontaktbildung wurden untersucht. Nach NP-Ätzen der CdTe-Schicht wurde durch RBS-Messungen eine tellurreiche Oberflächenschicht von mehreren hundert Nanometern Dicke nachgewiesen. Trotzdem tritt in den Strom-Spannungskennlinien von Solarzellen mit NP-geätzter CdTe-Schicht der *roll-over*-Effekt auf, der auf eine Rückkontaktbarriere zurückzuführen ist. Das Plasma-Ätzen kann anstelle eines nasschemischen Ätzens verwendet werden, jedoch bereiten prozessbedingte Verunreinigungen bei diesem Verfahren Probleme. Die besten Solarzellen mit über 10% Wirkungsgrad wurden durch Verwendung einer Cu-Au-Zwischenschicht zur Rückkontaktbildung erzielt. Da dieses Verfahren die strukturellen Eigenschaften der CdTe-Schicht nicht verändert, konnte die Absorberdicke außerdem auf etwa $1 \mu\text{m}$ reduziert werden. Bei CdTe-Schichten, deren Dicke deutlich geringer als die Weite der Raumladungszone ist, kann aufgrund der Bandverbiegung auch ein einfacher metallischer Rückkontakt verwendet werden.

Anhand von optischen und Quanteneffizienz-Messungen wurde festgestellt, dass sich die Bandlücke der CdTe-Schicht infolge der Aktivierung verändert. Dies wird mit der Durchmischung von CdTe und CdS am p-n-Übergang erklärt, die außerdem durch RBS- und GIXRD-Messungen nachgewiesen wurde. Die Dicke des durchmischten Bereichs beträgt mehrere hundert Nanometer. Abhängig von der Aktivierungsdauer enthält der durchmischte Bereich mehrere Prozent Schwefel. Bei einer $0,2 \mu\text{m}$ dicken CdTe-Schicht wurde ein

Schwefelanteil von 5-6% bestimmt, was auch die Löslichkeitsgrenze ist. Bei Schichten mit kleinen Körnern wurde eine kleinere Bandlücke gemessen als bei Schichten mit großen Körnern, was auf die verstärkte Korngrenzendiffusion von Schwefel hinweist. Auch in der CdS-Schicht wurde eine Bandlückenverringerng bestimmt, die auf die Eindiffusion von Tellur schließen lässt.

Aus den gemessenen Absorptions- und EQE-Spektren wurden optische und elektronische Verluste in den Solarzellen quantifiziert. Zunächst begrenzen die optischen Verluste im TCO, Glassubstrat und der CdS-Schicht den Photostrom der Solarzellen. In dicken Absorberschichten funktioniert die Ladungsträgersammlung sehr effektiv, mit internen Quanteneffizienzen von fast eins. Bei Schichtdicken von weniger als 2 μm treten zusätzliche optische Verluste durch Transmission langwelliger Strahlung durch die CdTe-Schicht auf und nehmen für abnehmende Absorberdicke zu. Außerdem erhöhen sich die elektronischen Verluste. Als Grund wird entweder die Abnahme der Korngröße mit der Schichtdicke oder die Durchmischung mit Schwefel oder beides vermutet. Zur analytischen Beschreibung der EQE einschließlich der optischen und elektronischen Verluste wurde ein Modell entwickelt, das die Generation und Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone und der Basis der Solarzelle berücksichtigt. Die häufig verwendete Annahme, dass in der Raumladungszone keine Rekombination stattfindet, gilt in der Regel für Si-Solarzellen, in denen der größte Teil des Photostroms in der Basis generiert wird. Es wurde gezeigt, dass für CdTe-Solarzellen die Weite der Raumladungszone typischerweise größer als die Absorptionstiefe ist, so dass der wesentliche Beitrag zum Photostrom in der Raumladungszone erzeugt und gesammelt wird. Aus der Anpassung der experimentellen EQE-Spektren dieser Arbeit ergibt sich für gute Solarzellen eine Lebensdauer der Elektronen von etwa 0,5 bis 0,8 ns. Für Solarzellen mit nicht aktivierten Schichten ist die Lebensdauer um fast zwei Größenordnungen schlechter. Das spricht für die Ausheilung von Defekten und die Passivierung der Korngrenzen durch die Aktivierung. Außerdem zeigt sich die Bedeutung der CdS-Schicht daran, dass in TCO-CdS-CdTe-Solarzellen die Lebensdauer höher und die Grenzflächenrekombination geringer ist als in TCO-CdTe-Solarzellen.

Referenzen

- [Agostinelli 2003] G. Agostinelli, D.L. Bätzner, M. Burgelman, *A theoretical model for the front region of cadmium telluride solar cells*. Thin Solid Films 431 (2003) 407.
- [Albin 2000] D. Albin, D. Levi, S. Asher, A. Balcioglu, R. Dhere, J. Hiltner, I. Ieee, *Precontact surface chemistry effects on CdS/CdTe solar cell performance and stability*. in *28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Anchorage, Ak, 2000.
- [Balcioglu 2000] A. Balcioglu, R.K. Ahrenkiel, F. Hasoon, *Deep-level impurities in CdTe/CdS thin-film solar cells*. Journal of Applied Physics 88 (2000) 7175.
- [Bardeen 1954] J. Bardeen, F.J. Blatt, L.H. Hall. in *Atlantic City Photoconductivity Conference*, 1954. J. Wiley and Chapman and Hall, 1956.
- [Bätzner 2004] D.L. Bätzner, A. Romeo, M. Terheggen, M. Döbeli, H. Zogg, A.N. Tiwari, *Stability aspects in CdTe/CdS solar cells*. Thin Solid Films 451 (2004) 536.
- [Bätzner 2001] D.L. Bätzner, A. Romeo, H. Zogg, R. Wendt, A.N. Tiwari, *Development of efficient and stable back contacts on CdTe/CdS solar cells*. Thin Solid Films 387 (2001) 151.
- [Beach 2007] J.D. Beach, B.E. McCandless, *Materials challenges for CdTe and CuInSe2 photovoltaics*. Mrs Bulletin 32 (2007) 225.
- [Blood 1992] P. Blood, J.W. Orton, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*, Academic Press, London 1992.
- [Bonnet 2002] D. Bonnet, R. Gegenwart, J. Beier, *Verfahren zum Aktivieren von CdTe-Dünnschichtsolarzellen* (Patent), EP 1176644A1, Europäisches Patentamt, 2002.
- [Bonnet 1998] D. Bonnet, P. Meyers, *Cadmium-telluride - Material for thin film solar cells*. Journal of Materials Research 13 (1998) 2740.
- [Bosio 2006] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari, *Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 52 (2006) 247.
- [BSW 2009] Bundesverband Solarwirtschaft, 2009, Internet: <http://www.solarwirtschaft.de>.
- [Chu 1978] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, Orlando, FL 1978.
- [Compaan 2004] A.D. Compaan, A. Gupta, S.Y. Lee, S.L. Wang, J. Drayton, *High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells*. Solar Energy 77 (2004) 815.
- [Cousins 2000] M.A. Cousins, K. Durose, *Grain structure of CdTe in CSS-deposited CdTe/CdS solar cells*. Thin Solid Films 361 (2000) 253.
- [Crabtree 2007] G.W. Crabtree, N.S. Lewis, *Solar energy conversion*. Physics Today 60 (2007) 37.
- [Dhere 2004] N.G. Dhere, R.G. Dhere, *Thin-film photovoltaics*. in *51st AVS International Symposium*. Anaheim, CA, 2004.
- [Dhere 1997] R. Dhere, D. Rose, D. Albin, S. Asher, M. Al-Jassim, H. Cheong, A. Swartzlander, H. Moutinho, T. Coutts, R. Ribelin, P. Sheldon, *Influence of CdS/CdTe interface properties on the device properties*. in *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Anaheim, Ca, 1997.
- [Doolittle 1986] L.R. Doolittle, *A Semiautomatic Algorithm for Rutherford Backscattering Analysis*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms 15 (1986) 227.
- [Durose 2004] K. Durose, S.E. Asher, W. Jaegermann, D. Levi, B.E. McCandless, W. Metzger, H. Moutinho, P.D. Paulson, C.L. Perkins, J.R. Sites, G. Teeter, M. Terheggen, *Physical characterization of thin-film solar cells*. Progress in Photovoltaics 12 (2004) 177.
- [Dutton 1958] D. Dutton, *Fundamental Absorption Edge in Cadmium Sulfide*. Physical Review 112 (1958) 785.

- [Eberhardt 2007] J. Eberhardt, *Photolumineszenz epitaktischer und polykristalliner CuInS₂-Schichten für Dünnschichtsolarzellen* (Dissertation), Universität Jena, 2007.
- [EPIA 2008] Press release of the European Photovoltaic Industry Association, 04.09.2008, Internet: <http://www.epia.org>.
- [Fahrenbruch 2007] A.L. Fahrenbruch, *Exploring back contact technology to increase CdS/CdTe solar cell efficiency*. in *Symposium on Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics held at the 2007 MRS Spring Meeting*. San Francisco, CA, 2007.
- [Falcao 2006] V.D. Falcao, W.A. Pinheiro, C.L. Ferreira, L.R.d.O. Cruz, *Influence of Deposition Parameters on the Properties of CdTe Films Deposited by Close Spaced Sublimation*. Materials Research 9 (2006) 29.
- [Ferekides 2004] C.S. Ferekides, U. Balasubramanian, R. Mamazza, V. Viswanathan, H. Zhao, D.L. Morel, *CdTe thin film solar cells: device and technology issues*. Solar Energy 77 (2004) 823.
- [First-Solar 2009] Pressemitteilung der Firma First Solar, 20.03.2009, Internet: <http://www.firstsolar.com>.
- [Fritsche 2002] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen, T. Mayer, A. Klein, W. Jaegermann, *Band energy diagram of CdTe thin film solar cells*. Thin Solid Films 403 (2002) 252.
- [Fthenakis 2007] V.M. Fthenakis, H.C. Kim, *CdTe photovoltaics: Life cycle environmental profile and comparisons*. Thin Solid Films 515 (2007) 5961.
- [Gessert 1996] T.A. Gessert, A.R. Mason, P. Sheldon, A.B. Swartzlander, D. Niles, T.J. Coutts, *Development of Cu-doped ZnTe as a back-contact interface layer for thin-film CdS/CdTe solar cells*. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films 14 (1996) 806.
- [Gessert 2009] T.A. Gessert, W.K. Metzger, P. Dippo, S.E. Asher, R.G. Dhere, M.R. Young, *Dependence of carrier lifetime on Cu-contacting temperature and ZnTe:Cu thickness in CdS/CdTe thin film solar cells*. Thin Solid Films 517 (2009) 2370.
- [Gibson 2002] P.N. Gibson, M.A. Baker, M.E. Ozsan, *Investigation of sulphur diffusion at the CdS/CdTe interface of thin-film solar cells*. Surface and Interface Analysis 33 (2002) 825.
- [Gloeckler 2005] M. Gloeckler, *Device Physics of Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells* (Ph.D. thesis), Colorado State University, Fort Collins, CO, USA, 2005.
- [Goetzberger 1994] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik*, Teubner, Stuttgart 1994.
- [Grecu 2000] D. Grecu, A.D. Compaan, *Rutherford backscattering study of sputtered CdTe/CdS bilayers*. Journal of Applied Physics 87 (2000) 1722.
- [Green 2006] M.A. Green, *Third Generation Photovoltaics - Advanced Solar Energy Conversion*, Springer, Berlin 2006.
- [Green 2009] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 33)*. Progress in Photovoltaics 17 (2009) 85.
- [Harris 1952] G.B. Harris, *Quantitative Measurement of Preferred Orientation in Rolled Uranium Bars*. Philosophical Magazine 43 (1952) 113.
- [Hegedus 2003] S. Hegedus, D. Ryan, K. Dobson, B. McCandless, D. Desai, *Photoconductive CdS: how does it affect CdTe/CdS solar cell performance?* in *Symposium on Compound Semiconductor Photovoltaics held at the MRS Spring Meeting*. San Francisco, Ca, 2003.
- [Hegedus 2004] S.S. Hegedus, W.N. Shafarman, *Thin-film solar cells: Device measurements and analysis*. Progress in Photovoltaics 12 (2004) 155.
- [Heisler 2009] C. Heisler, Diplomarbeit (in Fertigstellung), Universität Jena, 2009.
- [Herman 1989] M.A. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy - Fundamentals and Current Status*. Springer Series in Materials Science, Vol. 7, Springer, Berlin 1989.

- [Herndon 1999] M.K. Herndon, A. Gupta, V. Kaydanov, R.T. Collins, *Evidence for grain-boundary-assisted diffusion of sulfur in polycrystalline CdS/CdTe heterojunctions*. Applied Physics Letters 75 (1999) 3503.
- [IEC 2008] International Standard IEC 60904-3, Ed. 2, International Electrotechnical Commission, 2008.
- [IPCC 2007] *Climate Change 2007 - Synthesis Report*. in *Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, Geneva, Switzerland, Internet: <http://www.ipcc.ch/>.
- [Kittel 1973] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Wiley, Frankfurt 1973.
- [Köntges 2002a] M. Köntges, *Beleuchtungsabhängiger Ladungstransport durch tiefe Störstellen in CdTe- und Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen* (Dissertation), Universität Oldenburg, 2002a.
- [Köntges 2002b] M. Köntges, R. Reineke-Koch, P. Nollet, J. Beier, R. Schaffler, J. Parisi, *Light induced changes in the electrical behavior of CdTe and Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*. Thin Solid Films 403 (2002b) 280.
- [Kraft 2007] C. Kraft, *Untersuchung an CdTe-Dünnschichtsolarzellen mit unterschiedlichen transparenten Frontkontakten* (Diplomarbeit), Universität Jena, 2007.
- [Lane 2000] D.W. Lane, K.D. Rogers, J.D. Painter, D.A. Wood, M.E. Ozsan, *Structural dynamics in CdS-CdTe thin films*. Thin Solid Films 361 (2000) 1.
- [Lewerenz 1995] H.-J. Lewerenz, H. Jungblut, *Photovoltaik - Grundlagen und Anwendungen*, Springer, Berlin 1995.
- [Löffler 2007] C. Löffler, *Herstellung von CdS / CdTe-Heterosolarzellen ohne nasschemische Prozessschritte* (Diplomarbeit), Universität Jena, 2007.
- [Lorenz 2005] N. Lorenz, *Untersuchungen an CdTe-CdS-Heterosolarzellen* (Diplomarbeit), Universität Jena, 2005.
- [Luschitz 2007] J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, W. Jaegermann, *Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells*. Thin Solid Films 515 (2007) 5814.
- [Luschitz 2009] J. Luschitz, B. Siepchen, J. Schaffner, K. Lakus-Wollny, G. Haindl, A. Klein, W. Jaegermann, *CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance*. Thin Solid Films 517 (2009) 2125.
- [Mack 2006] S. Mack, *Herstellung und Charakterisierung von CSS-CdTe-Dünnschicht-Solarzellen* (Diplomarbeit), Universität Jena, 2006.
- [Madelung 1982] O. Madelung, ed. *Halbleiter*. Landolt-Börnstein. Vol. 17b. 1982, Springer: Berlin.
- [Madelung 1987] O. Madelung, ed. *Halbleiter*. Landolt-Börnstein. Vol. 22a. 1987, Springer: Berlin.
- [Marple 1966] D.T.F. Marple, *Optical Absorption Edge in CdTe - Experimental*. Physical Review 150 (1966) 728.
- [McCandless 1991] B.E. McCandless, R.W. Birkmire, *Analysis of Post Deposition Processing for CdTe/CdS Thin-Film Solar-Cells*. Solar Cells 31 (1991) 527.
- [McCandless 2004] B.E. McCandless, K.D. Dobson, *Processing options for CdTe thin film solar cells*. Solar Energy 77 (2004) 839.
- [McCandless 2001] B.E. McCandless, M.G. Engelmann, R.W. Birkmire, *Interdiffusion of CdS/CdTe thin films: Modeling x-ray diffraction line profiles*. Journal of Applied Physics 89 (2001) 988.
- [McCandless 2002a] B.E. McCandless, G.M. Hanket, D.G. Jensen, R.W. Birkmire, *Phase behavior in the CdTe-CdS pseudobinary system*. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films 20 (2002a) 1462.

- [McCandless 2002b] B.E. McCandless, J.R. Sites, *Cadmium Telluride Solar Cells*. in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque, S. Hegedus, Editor. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, England, 2002b.
- [McCandless 1997] B.E. McCandless, L.V. Moulton, R.W. Birkmire, *Recrystallization and sulfur diffusion in CdCl₂-treated CdTe/CdS thin films*. *Progress in Photovoltaics* 5 (1997) 249.
- [Metzner 1997] H. Metzner, M. Gossila, T. Hahn, *Rutherford backscattering spectroscopy of rough films: Theoretical considerations*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 124 (1997) 567.
- [Metzner 1998] H. Metzner, T. Hahn, M. Gossila, J. Conrad, J.H. Bremer, *Rutherford backscattering spectroscopy of rough films: Experimental aspects*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 134 (1998) 249.
- [Mitchell 1977] K.W. Mitchell, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *Evaluation of CdS-CdTe Heterojunction Solar-Cell*. *Journal of Applied Physics* 48 (1977) 4365.
- [Moss 1959] T.S. Moss, *Optical Properties of Semiconductors*, Butterworth, London 1959.
- [Mott 1938] N.F. Mott, *Note on the Contact between a Metal and an Insulator or Semiconductor*. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 34 (1938) 568.
- [Moutinho 2000] H.R. Moutinho, R.G. Dhere, M.M. Al-Jassim, C. Ballif, D.H. Levi, A.B. Swartzlander, M.R. Young, L.L. Kazmerski, I. Ieee, *Study of CdTe/CdS solar cells using CSSCdTe deposited at low temperature*. in *28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Anchorage, Ak, 2000.
- [Myers 1981] T.H. Myers, S.W. Edwards, J.F. Schetzina, *Optical-Properties of Polycrystalline CdTe-Films*. *Journal of Applied Physics* 52 (1981) 4231.
- [Nagle 2007] T. Nagle, *Quantum Efficiency as a Device-Physics Interpretation Tool for Thin-Film Solar Cells* (Ph.D. thesis), Colorado State University, Fort Collins, CO, USA, 2007.
- [Nakamura 2002] K. Nakamura, T. Fujihara, T. Toyama, H. Okamoto, *Influence of CdCl₂ treatment on structural and electrical properties of highly efficient 2- μ m-thick CdS/CdTe thin film solar cells*. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 41 (2002) 4474.
- [Niemegeers 1997a] A. Niemegeers, M. Burgelman, *Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells*. *Journal of Applied Physics* 81 (1997a) 2881.
- [Niemegeers 1997b] A. Niemegeers, M. Burgelman, H. Richter, D. Bonnet, *A Simple Model for the Effects of the CdCl₂ Treatment on the Performance of CdTe/CdS Solar Cells*. in *14th European Photovoltaics Solar Energy Conference*. Barcelona, Spain, 1997b.
- [Niles 1995] D.W. Niles, X.N. Li, P. Sheldon, H. Hochst, *A Photoemission Determination of the Band Diagram of the Te/CdTe Interface*. *Journal of Applied Physics* 77 (1995) 4489.
- [Okamoto 2000] T. Okamoto, A. Yamada, M. Konagai, *Characterization of highly efficient CdTe thin film solar cells by the capacitance-voltage profiling technique*. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 39 (2000) 2587.
- [Pankove 1975] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York 1975.
- [Reislöhner 2007] U. Reislöhner, M. Hädrich, N. Lorenz, H. Metzner, W. Witthuhn, *Doping profiles in CdTe/CdS thin film solar cells*. *Thin Solid Films* 515 (2007) 6175.
- [Rietveld 1967] H.M. Rietveld, *Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement*. *Acta Crystallographica* 22 (1967) 151.

- [Romeo 2000a] A. Romeo, D.L. Batzner, H. Zogg, A.N. Tiwari, *Recrystallization in CdTe/CdS*. Thin Solid Films 361 (2000a) 420.
- [Romeo 2000b] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari, *Growth of polycrystalline CdS and CdTe thin layers for high efficiency thin film solar cells*. Materials Chemistry and Physics 66 (2000b) 201.
- [Sarlund 1996] J. Sarlund, M. Ritala, M. Leskela, E. Siponmaa, R. Zilliacus, *Characterization of etching procedure in preparation of CdTe solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells 44 (1996) 177.
- [Schatz 1992] G. Schatz, A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart 1992.
- [Sites 2007] J. Sites, J. Pan, *Strategies to increase CdTe solar-cell voltage*. Thin Solid Films 515 (2007) 6099.
- [Sites 1998] J.R. Sites, J.E. Granata, J.F. Hiltner, *Losses due to polycrystallinity in thin-film solar cells*. in *International Symposium on H₂ Fuel Cell Photovoltaic Systems*. Cancun, Mexico, 1998.
- [Stollwerck 1995] G. Stollwerck, J.R. Sites, *Analysis of CdTe Back-Contact Barriers*. in *13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Nice, France, 1995.
- [Sze 1981] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York 1981.
- [Versluys 2003] J. Versluys, P. Clauws, P. Nollet, S. Degrave, M. Burgelman, *DLTS and admittance measurements on CdS/CdTe solar cells*. Thin Solid Films 431 (2003) 148.
- [Versluys 2004] J. Versluys, R. Clauws, P. Nollet, S. Degrave, M. Burgelman, *Characterization of deep defects in CdS/CdTe thin film solar cells using deep level transient spectroscopy*. Thin Solid Films 451 (2004) 434.
- [Villars 1997] P. Villars, *Pearson's Handbook - Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Desk Edition*, ASM International, Materials Park, Ohio 1997.
- [Wagemann 1994] H.-G. Wagemann, H. Eschrich, *Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung*, Teubner, Stuttgart 1994.
- [WBGU 2003] Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen, 2003, Internet: <http://www.wbgu.de>.
- [Weber 2009] E.R. Weber, *Entwicklung des PV-Marktes aus Sicht der Forschung* (Vortrag), 24. Symposium Photovoltaische Solarenergie, Bad Staffelstein, 04.03.2009. Internet: <http://www.ise.fraunhofer.de>.
- [Wei 2000] S.H. Wei, S.B. Zhang, *Structure stability and carrier localization in CdX (X = S, Se, Te) semiconductors*. Physical Review B 62 (2000) 6944.
- [Wood 1999] D.A. Wood, D.W. Lane, K.D. Rogers, J.A. Coath, *Optical properties of Cd_{Sx}Te_{1-x} polycrystalline thin films*. in *3rd Conference on Rapid Thermal Processing*. San Diego, California, 1999.
- [Wu 2001a] X. Wu, S. Asher, D.H. Levi, D.E. King, Y. Yan, T.A. Gessert, P. Sheldon, *Interdiffusion of CdS and Zn₂SnO₄ layers and its application in CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells*. Journal of Applied Physics 89 (2001a) 4564.
- [Wu 2001b] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, A. Duda, T. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, *16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell*. in *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Munich, 2001b.
- [Wu 2007] X. Wu, J. Zhou, A. Duda, Y. Yan, G. Teeter, S. Asher, W.K. Metzger, S. Demtsu, S.H. Wei, R. Noufi, *Phase control of CuxTe film and its effects on CdS/CdTe solar cell*. Thin Solid Films 515 (2007) 5798.
- [Yan 2000] Y. Yan, M.M. Al-Jassim, K.M. Jones, S.H. Wei, S.B. Zhang, *Observation and first-principles calculation of buried wurtzite phases in zinc-blende CdTe thin films*. Applied Physics Letters 77 (2000) 1461.
- [Yan 2001a] Y. Yan, D. Albin, M.M. Al-Jassim, *Do grain boundaries assist S diffusion in polycrystalline CdS/CdTe heterojunctions?* Applied Physics Letters 78 (2001a) 171.

- [Yan 2001b] Y. Yan, R.G. Dhere, K.M. Jones, M.M. Al-Jassim, *Influence of substrate structure on the growth of CdTe thin films*. Journal of Applied Physics 89 (2001b) 5944.
- [Zanio 1978] K. Zanio, *Cadmium Telluride: Materials Preparation; Physics; Defects*. in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 13. Academic Press, San Diego, CA, 1978.

Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

1. M. Hädrich, N. Lorenz, H. Metzner, U. Reislöhner, S. Mack, M. Gossila, W. Witthuhn, *CdTe–CdS solar cells — Production in a new baseline and investigation of material properties*,
Thin Solid Films 515 (2007) 5804.
2. U. Reislöhner, M. Hädrich, N. Lorenz, H. Metzner, W. Witthuhn, *Doping profiles in CdTe/CdS thin film solar cells*,
Thin Solid Films 515 (2007) 6175.
3. M. Hädrich, S. Mack, H. Metzner, U. Reislöhner, W. Witthuhn, *Influence of Deposition Parameters on the Morphology of CdTe Films and on the Performance of CdTe Solar Cells*,
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1012 (2007) Y12-22.
4. M. Hädrich, C. Kraft, C. Löffler, H. Metzner, U. Reislöhner, W. Witthuhn, *Pathways to thin absorbers in CdTe solar cells*,
Thin Solid Films 517 (2009) 2282.
5. M. Hädrich, C. Kraft, H. Metzner, U. Reislöhner, C. Löffler, W. Witthuhn, *Formation of CdS_xTe_{1-x} at the p-n junction of CdS-CdTe solar cells*,
Physica Status Solidi (c) 6 (2009) 1257.

Danksagung

Prof. Dr. Wolfgang Witthuhn möchte ich für die Betreuung meiner Arbeit und die Übernahme des Erstgutachtens danken. Außerdem erkenne ich seinen Einsatz für die Photovoltaikgruppe, auch nach der Emeritierung, hoch an. Mit seiner unkomplizierten Art, Probleme zu lösen, hat er vieles möglich gemacht.

PD Dr. Heinrich Metzner danke ich herzlich für die fachliche Auseinandersetzung mit meiner Arbeit, für Rat und Tat auch in schwierigen Zeiten. Außerdem ist das freundliche und produktive Arbeitsklima in der Gruppe wesentlich sein Verdienst.

Prof. Dr. Carsten Ronning und Prof. Dr. Werner Wesch danke ich für die Weiterführung und Unterstützung der Photovoltaik-Arbeitsgruppe.

Dr. Rüdiger Goldhahn und Pascal Schley gilt mein Dank für die PL-Messungen an meinen Proben und für die Bereitschaft, sich Zeit für die Diskussion und Interpretation zu nehmen.

Prof. Susan Schorr und ihre Arbeitsgruppe waren so freundlich, GIXRD-Messungen an meinen Proben durchzuführen.

Dr. Jürgen Kräußlich sei für den Zugang zum XRD-Messaufbau am Institut für Optik und Quantenelektronik und für die fachkundige Einweisung gedankt.

Helga Rudolph (IFK) und Dr. Jürgen Heindl (Firma Jeol) danke ich für die Anfertigung mehrerer REM-Aufnahmen.

Allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe gilt mein Dank für die hervorragende Zusammenarbeit. Dr. Udo Reislöhner hat durch umfangreiche Diskussionen und seine konstruktive Kritik viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Außerdem ist die Durchführung elektrischer Messungen und deren Interpretation wesentlich sein Verdienst. Allen Diplomanden im CdTe-Projekt, Nina Lorenz, Sebastian Mack, Christian Kraft, Christiane Löffler und Christoph Heisler, danke ich für ihre Motivation und ihren Fleiß, die unsere Forschung insgesamt voran gebracht haben und nicht zuletzt für unseren freundschaftlichen Umgang. Dr. Jens Eberhardt war ein großartiger Reisegefährte bei mehreren Tagungen und Workshops.

Den Kollegen im roten Haus möchte ich für ihre umgängliche Art danken. Insbesondere danke ich Carmen Voigt für das schnelle und unkomplizierte Besorgen von Literatur sowie Ulli Barth und Frank Jehn für technische Unterstützung, vor allem bei den Strahlzeiten am Beschleuniger.

Anja Mittelstädt und Uta Bornkessel haben mich beim Umgang mit der Bürokratie und der Rechentechnik bestens unterstützt.

Peter Hanse von der Mechanikwerkstatt und Peter Engelhardt von der Elektronikwerkstatt sowie ihren Kollegen sei gedankt für die Entwicklung praktischer Lösungen für vielfältige technische Aufgaben.

Meiner Familie danke ich dafür, dass sie mir stets ein sicherer Hafen ist. Besonders meinen Eltern und meinen Schwiegereltern bin ich außerdem dankbar für die Unterstützung bei vielerlei praktischen Dingen des Alltags.

Meinen Freunden danke ich für viele schöne Stunden, Thorsten und Teresa außerdem für die Zeit abwechselnder Kinderbetreuung und Martina für ihre treue Freundschaft sogar über Kontinente hinweg.

Meiner Tochter Mathilde gilt mein Dank dafür, dass sie ihr Lachen und ihre unbändige Lebensfreude mit mir teilt.

Meiner lieben Frau Anke möchte ich dafür danken, dass wir unseren Weg gemeinsam gehen und auch die Herausforderungen dabei gemeinsam meistern. Mit Dir ist alles doppelt so gut!

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Dr. R. Goldhahn und P. Schley (TU Ilmenau) führten die PL-Messungen durch.
2. Die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Schorr (FU Berlin) führte die GIXRD-Messungen durch.
3. Dr. U. Reislöhner (Institut für Festkörperphysik der Uni Jena) führte einzelne elektrische Messungen durch und unterstützte mich bei deren Auswertung und Interpretation.
4. Dr. M. Gossila (ehem. Institut für Festkörperphysik der Uni Jena) führte die Computersimulationen für die theoretischen Bedampfungsprofile durch.
5. Einzelne Proben, die im Rahmen der Diplomarbeiten von N. Lorenz, S. Mack, C. Kraft, C. Löffler und C. Heisler hergestellt wurden, wurden für Messungen in dieser Arbeit verwendet.
6. Die Herren U. Barth und F. Jehn (Institut für Festkörperphysik der Uni Jena) unterstützten mich bei der Bedienung des institutseigenen Beschleunigers JULIA zur Durchführung der RBS-Messungen.
7. Einzelne REM-Aufnahmen wurden von H. Rudolph (Institut für Festkörperphysik der Uni Jena), Dr. J. Heindl (Firma Jeol Deutschland) sowie von Dr. G. Völksch (Otto-Schott-Institut für Glaschemie der Uni Jena) angefertigt.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 6. Mai 2009

Mathias Hädrich

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Hädlich
Vorname	Mathias
Geburtsdatum	14.05.1980
Geburtsort	Rüdersdorf bei Berlin
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet, eine Tochter

Schulausbildung

1986–1991	Polytechnische Oberschule "Rosa Luxemburg" in Ilmenau
1991–1998	staatliches Gymnasium "Am Lindenberg" in Ilmenau
09.07.1998	Abitur

Grundwehrdienst

09/1998–06/1999	Kaserne „Am Hahnenkamm“, Heidenheim/Mittelfranken
-----------------	---

Studium

10/1999–09/2001	Studiengang Technische Physik (Diplom) an der Technischen Universität Ilmenau, Vordiplom
10/2001–10/2004	Studiengang Physik (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
10/2003-10/2004	Diplomarbeit zum Thema „Superlumineszenzdioden mit geringer Kohärenzlänge“
22.10.2004	Abschluss Diplom-Physiker
seit 11/2004	Promotionsarbeit am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Berufliche Tätigkeit

seit 01/2005	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena
--------------	---

Jena, den 6. Mai 2009

Mathias Hädlich