

SCHRIFTENREIHE DES HZB · EXAMENSARBEITEN

**Einfluss der undotierten ZnO-
Schicht auf die elektrischen
Eigenschaften von
ZnO/Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen**

Ing. Lorena Alexandra Messmann-Vera

Masterarbeit

Institut für Technologie E-I3

Oktober 2010

Berichte des Helmholtz-Zentrums Berlin (HZB-Berichte)

Das Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie gibt eine Serie von Berichten über Forschungs- und Entwicklungsergebnisse oder andere Aktivitäten des Zentrums heraus. Diese Berichte sind auf den Seiten des Zentrums elektronisch erhältlich. Alle Rechte an den Berichten liegen beim Zentrum außer das einfache Nutzungsrecht, das ein Bezieher mit dem Herunterladen erhält.

Reports of the Helmholtz Centre Berlin (HZB-Berichte)

The Helmholtz Centre Berlin for Materials and Energy publishes a series of reports on its research and development or other activities. The reports may be retrieved from the web pages of HZB and used solely for scientific, non-commercial purposes of the downloader. All other rights stay with HZB.

Technische Universität Berlin

Fakultät IV Elektrotechnik

Eingereicht bei

Prof. Dr. Ing. Hans-Werner Schock

Betreuer: Prof. Dr. Roland Scheer

Este trabajo quiero dedicarlo
a mi amado esposo Philipp
y a mi querida familia
en Ecuador.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen.....	5
2.1 Sonnenspektrum.....	5
2.2 Physikalische Gesetze: Die Sonne als Beispiel eines Schwarzen Strahlers.....	7
2.3 Solarzelle als Halbleiter zur Stromherstellung.....	10
2.3.1 Bänderdiagramm.....	10
2.3.2 Absorptionskoeffizient.....	12
2.3.3 Aufbau und Funktionsweise.....	13
2.3.4 Solarzellenparameter als Ausprägung der elektrischen Eigenschaften.....	15
2.4 Verlustmechanismen.....	20
2.4.1 Ohmsche Verluste - Ersatzschaltbild: 1-Diodenmodell.....	20
2.4.2 Rekombination.....	21
2.4.3 Elektrische Inhomogenitäten in Solarzellen	23
2.4.4 Äquivalente Schaltkreise	24
2.4.5 Shunt-Abschirmlänge	29
3 Experimentelle Durchführung.....	32
3.1 Präparation von Chalcopyrit-Solarzellen.....	32
3.1.1 Präparation des Absorbers	35
3.1.2 Präparation der intrinsischen Zinkoxidschicht (i-ZnO)	36
3.1.3 Zellen, Module und Serien für die Untersuchungen	38
3.2 Lock-in-Thermografie.....	40

INHALT (Fortsetzung)	Seite
3.2.1 Das Prinzip der Lock-in-Thermografie	41
3.2.2 Setting-Parameter und Durchführung der Messungen	43
3.3 Weitere Charakterisierungsmethoden.....	45
3.3.1 IV-Charakterisierung.....	45
3.3.2 Quanteneffizienz	45
3.3.3 Elektronenmikroskopie – SEM und EDX.....	47
3.3.4 Optische Spektrometrie	49
3.4 Erfassung und Verarbeitung der Messwerte.....	49
4 Ergebnisse und Diskussion.....	51
4.1 Einfluss von Shunts an den Zellenverbindungen.....	51
4.2 Einfluss der i-ZnO-Schicht auf die Solarzellenparameter.....	56
4.3 Visualisierung von Shunts mit Lock-in-Thermografie.....	74
4.3.1 Makroskopische Untersuchung an Modulen.....	74
4.3.2 Mikroskopisch elektrisches Verhalten	84
4.3.3 Erzeugung von Shunts unter Belastung.....	86
5 Zusammenfassung.....	89
Anhang	III
Symbolverzeichnis	XVI
Abkürzungsverzeichnis	XVIII
Tabellenverzeichnis.....	XIX
Abbildungsverzeichnis	XX
Literaturverzeichnis.....	XXIII
Danksagung.....	XXVI

Kapitel I

Einleitung

Einer der letzten Schritte zur Herstellung von CIS/CIGS¹-Solarzellen ist das Auftragen einer sehr dünnen Schicht aus undotiertem ZnO. Diese Schicht wird auch als intrinsische ZnO-Schicht (i-ZnO) bezeichnet. Im Anschluss daran wird die Deposition einer Schicht aus dotiertem ZnO vorgenommen, die als „Fenstermaterial“ und gleichzeitig Rückkontakt der Solarzelle dient. Die Rolle von i-ZnO als Bestandteil der CIS/CIGS-Solarzellen ist noch nicht abschließend erforscht. Da die Deposition von i-ZnO im Rahmen der Massenfertigung einen signifikanten Komplexitäts- und Kostenfaktor darstellt [10], gilt es eine wichtige Frage zu beantworten: Welchen Nutzen hat die Deposition einer i-ZnO-Schicht hinsichtlich der Solarzellenparameter, die die Qualität einer Solarzelle beschreiben?

In dieser Arbeit werden Minimodule mit Cu(In,Ga)Se₂-Absorbermaterial mit dem Ziel untersucht, den Einfluss der i-ZnO-Schichtdicke auf die elektrischen Eigenschaften von CIGS-Dünnschicht-Solarzellen, die Passivierung von lokalen Kurzschlüssen, die laterale Stromdichteverteilung sowie die optische Absorption und Reflektion in Modulzellen zu beschreiben. Als experimentelle Analysemethoden werden die Lock-in-Thermografie, die JV-Charakterisierung, die Quantenausbeutemessung, die optische Spektroskopie und die Elektronenmikroskopie verwendet. Die untersuchten Minimodule, und ihre in Serie verschalteten Solarzellen, wurden in einem 3-Stufen-Verdampfungsprozess hergestellt. Alle Minimodule, die zur gleichen Produktion gehören, wurden in allen Herstel-

¹ CIGS steht als Akronym für die lichtabsorbierende Schicht mit den Elementen Kupfer (Cu), Indium (In), Gallium (Ga) und Selen (Se) oder Schwefel (S).

lungsschritten gleich behandelt. Nur die i-ZnO-Schicht wurde in vier verschiedenen ansteigenden Dicken aufgetragen, nämlich 70 nm, 140 nm und 210 nm. Außerdem wurden Minimodule ohne i-ZnO-Schicht berücksichtigt. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser experimentellen und analytischen Arbeit präsentiert. Zunächst werden die Positionen verschiedener Autoren in Hinblick auf die Rolle von i-ZnO in CIS/CIGS-Solarzellen zusammengefasst.

Es bleibt zu betonen, dass sämtliche Autoren, die experimentelle Untersuchungen zu i-ZnO veröffentlicht haben [6,10,21,22,24,31,39,44,45], nicht mit der Lock-in-Thermografie gearbeitet haben, die dazu dient, Shunts zu lokalisieren und deren Auswirkungen getrennt voneinander zu bewerten.

Bei der Würdigung der Ergebnisse dieser Masterarbeit ist zu berücksichtigen, dass die untersuchten Solarzellen Modulzellen, mit einer Streifenform und einer Fläche von 2.34 und 2.19 cm², sind².

i-ZnO als Bestandteil der Cu(In,Ga)Se₂ Solarzellen

Nach Rau et al. [21] kann das Bändermodell einen positiven Einfluss der i-ZnO-Schicht nicht erklären. Die Barriere, die die Löcher an der Rekombination hindert³, wird durch i-ZnO verkleinert, da der Abstand zwischen Fermienergie und Leitungsband anwächst. Dadurch findet mehr Rekombination in der Grenzfläche CdS/CIGS statt. Dieses würde sich auf die Leistung der Zelle negativ auswirken, jedoch sei darauf hinzuweisen, dass bei den Messungen für die vorliegende Masterarbeit gute Effizienzen für Solarzellen mit und ohne i-ZnO erreicht wurden.

Klein und Jaegermann [22] haben beobachtet, dass bei einzelnen Kristallen aus CuInSe₂ und CuGaSe₂ an der Oberfläche der Cu-Inhalt bei der Bildung des Heteroübergangs reduziert wird. Wenn kein i-ZnO vorhanden ist, ist das Fermienergie näher am Leitungsband. In diesem Fall könnten Cu-Leerstellen in der Nähe der Oberfläche von CuInGaSe₂ entstehen, und freigewordene Cu-Zwischengitteratome tief in das Material eindringen. Dadurch könnte die Defektdichte zunehmen. Das undotierte ZnO könnte die Nähe

² In der vorliegenden Arbeit wird folgende Zahlenschreibweise verwendet: als Dezimaltrennzeichen wird ein Punkt verwendet. Ein Tausendertrennzeichen wird nicht verwendet.

³ Energieabstand zwischen Valenzband und Fermienergie an der Oberfläche des Absorbers

des Leitungsbands zum Fermi-niveau verhindern. Mit speziellen Messungen⁴ konnten Rau et al. verschiedene Defektdichten bei Proben mit i-ZnO und ohne i-ZnO jedoch nicht beobachten.

Rau et al. schlagen vor, die Betrachtung auf die Inhomogenität des Halbleitermaterials zu lenken. Sie nehmen an, dass bei großen Flächen aus polykristallinem Material, mit ca. 10^8 Körnern⁵ pro cm^2 , die elektronische Qualität nicht über die gesamte Fläche konstant ist⁶. Folglich wird der Rekombinationsstrom an den Korngrenzen und an lokalen Shunts größer sein. Als Inhomogenität wird von den Autoren das Phänomen bezeichnet, dass Teile der Zellfläche niedrige elektronische Qualität haben und andere Teile eine höhere. Das führt zu niedrigeren bzw. höheren Leerlaufspannungen. Durch Simulation⁷ wurde von Rau et al. bestätigt, dass der Heteroübergang mit i-ZnO/CdS den Einfluss der Spannungsvariation durch die Errichtung eines Serienwiderstandes reduziert. Dieser Serienwiderstand begrenzt den Strom der in die Diode fließt. Durch die Kombination i-ZnO/CdS werden defekte Teile der Zelle daran gehindert die Leerlaufspannung des ganzen Bauelements zu dominieren [21]. Die Simulation zeigt, dass Zellen mit i-ZnO einen höheren Füllfaktor (FF) und eine höhere Leerlaufspannung (V_{oc}) als Zellen ohne i-ZnO aufweisen.

In dieser Masterarbeit wurden bei sehr guten Solarzellen, mit einer Effizienz von ca. 14-15 % und ohne Shunts, höhere V_{oc} ohne i-ZnO beobachtet als bei Zellen mit i-ZnO. Es konnte eine 5 bis 28 mV höhere V_{oc} festgestellt werden. Bei durchschnittlichen Solarzellen mit Effizienzen von 10-12 % und ohne Shunts waren die Werte für Zellen mit i-ZnO höher als ohne i-ZnO. Diese Verbesserung der V_{oc} entspricht 10 bis 15 mV (Rau et al. berichten 20-40 mV). Die Leerlaufspannung ist direkt auf die elektronischen Eigenschaften des Materials und insbesondere auf Defekte in CIGS bezogen [21].

Von Grabitz et al. [24] wurde durch EBIV-Messungen⁸ die Ursache von Inhomogenitäten bei Proben mit $\text{SiO}_2/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}$ -Heteroübergang, mit und ohne i-ZnO-

⁴ Admittance Spectroscopy (AS) und Capacitance Voltage (CV).

⁵ Unter der Annahme einer typischen Körngröße von $1 \mu\text{m}$.

⁶ Nach Rau et al. [23] besteht bei $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ eine Abweichung bei der V_{oc} von $\pm 100 \text{ meV}$ von Korn zu Korn. Ähnliche Ergebnisse wurden von Grabitz et al. [24] berichtet.

⁷ Bei den Simulationen wurde angenommen, dass Zellen mit schlechter elektronischer Qualität eine Fläche zwischen 1 und 5 % mit einer niedrigen Leerlaufspannung haben.

⁸ Electron Beam Induced Voltage (EBIV) und Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS).

Schicht zwischen CdS und der Dielektrika SiO₂, analysiert. Proben mit i-ZnO führen durch Lateralströme zu einem Ausgleich der Variation der lokalen V_{oc} zwischen Regionen mit hohen und niedrigen Leerlaufspannungen. Bei den Proben ohne i-ZnO beobachtet man einen Spannungsabfall in der SiO₂-Schicht. Dieser Spannungsabfall entspricht einer lokalen V_{oc} -Variation über einer Längenskala von 5-20 μm in einem Ausmaß von 100 mV. Die durch Ga/(In+Ga) oder Cu/(In+Ga) induzierte Fluktuation der globalen V_{oc} entspricht aber im Ausmaß nicht der gesamten globalen Fluktuation der V_{oc} . Gallium und Kupfer können also nicht alleinige Ursache dieser sein. Vielmehr spielt das aus Glas in den Absorber diffundierte Na eine entscheidende Rolle bei der Entstehung der beobachteten Inhomogenitäten. Generell beeinflusst Na das Absorberwachstum bei der Interaktion zwischen Na im Glas, Mo und Cu(In,Ga)Se₂ positiv. Jedoch könnten die Inhomogenitäten in den Proben, die durch das Na entstanden sind, auch durch die Inhomogenität von Mo beeinflusst werden [24].

Köble et al. [10] haben festgestellt, dass mit dem Vorhandensein einer i-ZnO-Schicht, im Vergleich zu Modulen ohne i-ZnO-Schicht, Vorteile für die Feucht-Hitze-Stabilität bestehen – diesbezüglich berichten sie über eine optimale Schichtdicke von 190 nm. Das Wachstum von dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al) wird durch i-ZnO positiv beeinflusst, indem es quasi als Saat-Schicht die Mikrostruktur verbessert, dadurch erhöht sich die Stabilität der Module.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit mit den Ergebnissen anderer Autoren, bezogen auf die Solarzellenparameter, wird in den Kapiteln IV und V dargestellt. Die im Folgenden (Kap. III, IV und V) "Serie-3" genannte Modulserie stammt aus derselben Herstellung wie die CIGS-Rekord Solarzelle des Helmholtz-Zentrum Berlin, deren Effizienz 19.4% bei einer Zellfläche von 0.5 cm² erreicht.

Kapitel II

Theoretische Grundlagen

2.1 Sonnenspektrum

Die Intensität der extraterrestrischen Sonnenstrahlung ist abhängig vom Abstand der Mittelpunkte von Sonne und Erde. Da diese Entfernung innerhalb einer Zeitperiode von einem Jahr wegen der elliptischen Erdbahn zwischen 1.47×10^8 km und 1.52×10^8 km variiert, oszilliert die Bestrahlungsstärke (einfallende Leistung pro Flächeneinheit, empfängerseitig) E_0 zwischen 1325 W/m^2 und 1412 W/m^2 . Die Solarkonstante entspricht dem Mittelwert davon, d.h. $\bar{E}_0 = 1367 \text{ W/m}^2$. Beim Eindringen der Sonnenstrahlung in die Erdatmosphäre wird die Bestrahlungsstärke des Sonnenspektrums reduziert. Zum einen geschieht dies durch die Strahlungsabsorption der Moleküle O_2 , O_3 , H_2O und CO_2 - bei den beiden letzteren vor allem im roten Teil des Spektrums - zum anderen durch die Raleigh-Streuung⁹ sowie durch die Mie-Streuung¹⁰ [2]. Somit wird auf der Erdoberfläche eine Strahlungsleistungsdichte (ausgesandte Leistung pro Flächeneinheit, senderseitig) von ca. 1000 W/m^2 erreicht. Um die zurückgelegte Strecke der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre (in Atmosphärenhöhen-Einheiten) zu beschreiben, wird der Begriff Air Mass (AM) verwendet. Die spektrale Verteilung der Strahlungsleistungsdichte der Sonne wird durch unterschiedliche Air Mass-Ausprägungen definiert: Ein AM0-Spektrum entspricht dem Sonnenspektrum außerhalb der Erdatmosphäre, während ein

⁹ Raleigh-Streuung: Wenn die Wellenlänge des Lichtes größer als die Teilchengröße von einzelnen Molekülen ist, verhalten sich diese wie schwingende Dipole mit einer Strahlungsleistung proportional zu λ^{-4} . Die Streuung verursacht Polarisations- und Farberscheinungen am Taghimmel [2]. Absorption und Raleigh-Streuung nehmen mit einer geringeren Sonnenhöhe zu.

¹⁰ Mie-Streuung: Streuung an Staubteilchen und Verunreinigungen der Luft, wo die Wellenlänge des Lichtes viel kleiner ist als die Größe der Aerosole.

AM1-Spektrum das Sonnenspektrum am Äquator bei einem senkrechten Strahlungseinfall (kürzeste Strecke) beschreibt. AM1.5d entspricht einem direkten Sonnenspektrum bei 41.8° zwischen der Erdoberfläche in Höhe des Meeresspiegels und der Sonnenhöhe. Das globale Sonnenspektrum AM1.5g wird als Standard angenommen und entspricht der direkten und diffusen¹¹ Sonnenstrahlung (siehe Abbildung 1). Die spektrale Verteilung des Sonnenspektrums ist von der geografischen Lage, dem Wetter, der Jahres- und der Tageszeit abhängig.

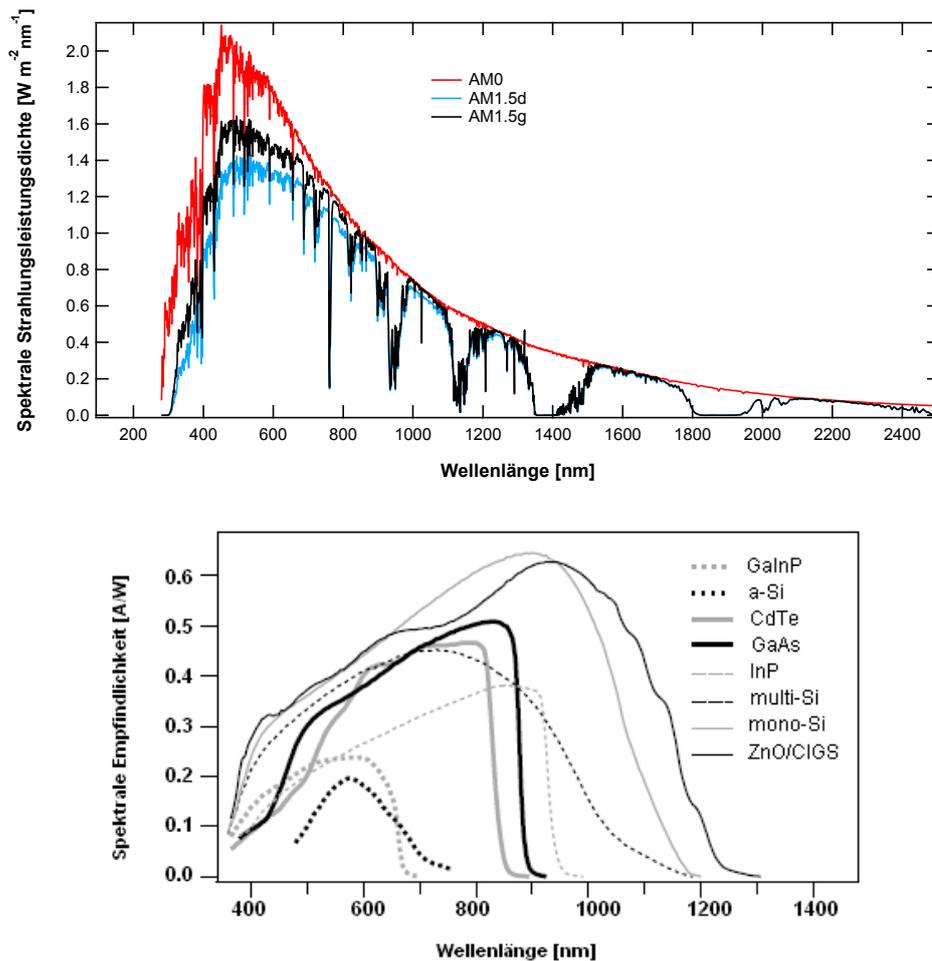


Abbildung 1. Oben: Spektrale Strahlungsleistungsdichte (Leistung der Strahlung einer Wellenlänge pro Flächeneinheit) der Sonne bei extraterrestrischer AM0-Strahlung (nach ASTM E490) und innerhalb der Erdatmosphäre bei AM1.5d (nach ASTM G173) und bei AM1.5g (nach IEC 60904-3:2008). Unten: Spektrale Empfindlichkeit verschiedener Solarzellen [41].

¹¹ Der diffusen Sonnenstrahlung entsprechen die gestreute sowie die auf der Erde reflektierte Strahlung.

Das elektromagnetische Spektrum ist in verschiedene Wellenlängen- bzw. Frequenzbereiche unterteilt. Das Sonnenspektrum, bzw. die optische Strahlung enthält den ultravioletten (UV, von 100 nm bis 380 nm), den sichtbaren (von 380 nm bis 780 nm) und den infraroten Bereich (IR, von 780 nm bis 1 mm).

Der Photostrom einer Solarzelle kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$I_{ph} = \int_{\lambda} E_{\lambda}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d\lambda \quad [A] \quad (2-1)$$

Dabei entspricht $E_{\lambda}(\lambda)$ der spektralen Strahlungsleistungsdichte und $S(\lambda)$ der spektralen Empfindlichkeit des Absorbermaterials der Solarzelle. Es besteht eine direkte Abhängigkeit des Photostroms von der Intensität der Strahlung. Die höchste Strahlungsintensität tritt bei einer Wellenlänge von ca. 500-600 nm auf, wo die Solarzelle die maximale spektrale Umwandlung von Photonen in Photostrom leisten sollte. Eine Optimierung der Solarzelle sollte auch auf den Verlauf des Sonnenspektrums ausgerichtet werden.

2.2 Physikalische Gesetze: Die Sonne als Beispiel eines Schwarzen Strahlers

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie kann durch die Wellentheorie und durch das Quantenmodell beschrieben werden. Mit den Maxwell'schen Gleichungen kann man die Ausbreitung der elektromagnetischen Strahlung, und mit der Quantentheorie die Absorption und Emission der Strahlung, mittels Planck'schen Strahlungsgesetzes, erklären. Festkörper können durch das Energiebändermodell beschrieben werden. Dadurch werden die Emission und die Absorption der elektromagnetischen Strahlung von fester Materie durch Elektronenübergänge zwischen den Energiebändern erläutert. Mit diesem Modell gelten die Energie- und Impulserhaltungssätze der beteiligten Teilchen.

Ein Schwarzer Strahler bzw. ein Schwarzer Körper stellt eine ideale Strahlungsquelle dar. Die Sonne kommt dieser idealen Strahlungsquelle am nächsten. Sie hat die Fähigkeit alle Strahlung zu absorbieren als auch zu emittieren, d.h. ihr Emissionsgrad und Absorptionsgrad ist 1. Mit dem Kirchhoff'schen Gesetz wird der Zusammenhang zwi-

schen Absorption und Emission eines Körpers, der sich im thermischen Gleichgewicht¹² befindet, folgendermaßen beschrieben: Das Absorptionsvermögen eines Körpers ist gleich seinem Emissionsvermögen. Kein Körper kann mehr Strahlung emittieren als ein Schwarzer Körper gleicher Temperatur.

Die Strahlungsleistung, die die Erde von der Sonne erreicht, lässt sich nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz berechnen. Das Gesetz besagt, dass die abgestrahlte Leistung zur vierten Potenz seiner absoluten Temperatur proportional ist.

$$P = \varepsilon \cdot A' \cdot \sigma \cdot T^4 \quad [W] \quad (2-2)$$

Dabei ist ε der Emissionsgrad (einheitslos), A' die Fläche in m^2 , T die Temperatur in Kelvin, und σ die Stefan-Boltzmann-Konstante mit $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} [W m^{-2} K^{-4}]$. Auf der Sonnenoberfläche, der Photosphäre, herrscht eine Temperatur von 5800 K.

Das Strahlungsquantenmodell wurde im Jahr 1900 von Max Planck, bezogen auf die Strahlungsemission, eingeführt. Nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz ist die spektrale Energiedichte eines Schwarzen Strahlers ausschließlich eine Funktion seiner Temperatur T und seiner Wellenlänge λ bzw. Frequenz ν . Die Gleichung (2-4) zeigt die Beziehung Energiedichte pro Frequenzintervall.

Bei dem Strahlungsquantenmodell ändert sich die Strahlungsleistung nicht kontinuierlich, sondern in Form von kleinsten Energiepaketen, den „Quanten“. Somit wird die Energie in bestimmter Menge abgegeben. Die Energie E eines Energiequants, eines Photons, ist proportional zu seiner Frequenz ν , und kann durch Gleichung (2-3) bestimmt werden. Dabei entspricht h dem Planck'schen Wirkungsquantum. Die Konversion zu [eV] erfolgt durch die Beziehung $1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ W s}$.

$$E = h \cdot \nu \quad [eV] \quad (2-3)$$

Die spektrale Energiedichte Φ_ν nach Planck lässt sich als die Energie $h \cdot \nu$ auffassen, die ein Photon der Frequenz ν zur Energiedichte Φ_ν beiträgt, multipliziert mit einer

¹² Damit das thermische Gleichgewicht erhalten bleibt, muss der Körper bei derselben Frequenz in dieselben Richtungen die absorbierte Energiemenge wieder emittieren.

Verteilungsfunktion, die angibt, wie viele Photonen dieser Frequenz ν im Gesamtspektrum vorhanden sind.

$$\Phi_{\nu}(\nu, T) = h \cdot \nu \cdot \left(\frac{8\pi}{c^3} \cdot \frac{\nu^2}{\exp\left(\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}\right) - 1} \right) \left[\frac{J s}{m^3} \right] \quad (2-4)$$

Für das Planck'sches Wirkungsquantum steht $h = 6.6260755 \cdot 10^{-34}$ [W s²], für die Lichtgeschwindigkeit c , für die Boltzmann-Konstante $k = 1,38658 \cdot 10^{-23}$ [W s K⁻¹] und für die Temperatur in Kelvin T . Mit der Beziehung $\nu = c / \lambda$ berechnet man die Energiedichte pro Wellenlängenintervall.

In Abbildung 2 werden die Verläufe der Verteilung der Energiedichte nach Planck für Temperaturen zwischen 300 und 10000 K dargestellt. Es ist erkennbar, dass mit steigender Temperatur die spektrale Energiedichte größer wird. Die Stefan-Boltzmann-Beziehung ist erfüllt, denn die Fläche unter den Kurven nimmt mit der vierten Potenz der Temperatur zu. Die Gesamtenergiedichte im Sonnenspektrum kann durch Integration der Gleichung der berechneten spektralen Energiedichte über alle Wellenlängen bzw. Frequenzen (2-4) gewonnen werden.

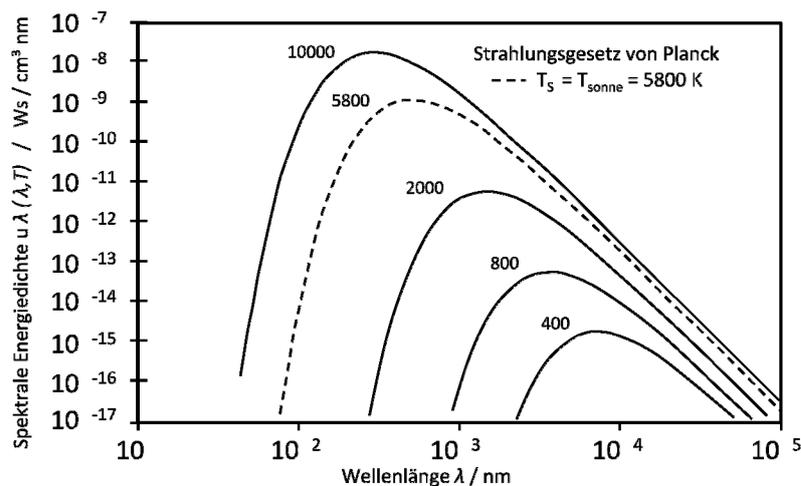


Abbildung 2. Darstellung der Verteilung der spektralen Energiedichte eines Schwarzen Körpers nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz, entnommen aus [2].

2.3 Solarzelle als Halbleiter zur Stromherstellung

Eine Solarzelle wandelt Lichtstrahlung in elektrischen Strom um. Sie besteht prinzipiell aus Halbleitermaterialien, die die Lichtstrahlung absorbieren. In dieser Arbeit werden Solarzellen der Heterostruktur ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGS analysiert. In jeder dieser Schichten werden Photonen mit einer Energie größer als ihre entsprechenden Bandlücken absorbiert. Aufgrund der hohen Bandlücken von ZnO und CdS findet die Absorption von Photonen hauptsächlich im Absorbermaterial (CIGS) statt.

Wenn die Energie der Strahlung bzw. eines Photons gleich oder größer als die Energie der Bandlücke des Absorbers ist, wird ein Elektron angeregt und vom Valenzband zum Leitungsband gehoben. Dabei hinterlässt dieses Elektron ein Loch im Valenzband. Dieser Prozess wird als Elektronen-Loch-Paar-Generation bezeichnet. Um zum Photostrom beizutragen, müssen die generierten Elektronen-Loch-Paare getrennt werden, bevor sie rekombinieren. Die Trennung der freien Ladungsträger erfolgt mittels eines elektrischen Feldes. Der entstehende Potenzialunterschied kann einen elektrischen Strom treiben.

2.3.1 Bänderdiagramm

Das Energiebändermodell von Kronig und Penny veranschaulicht für einen idealisierten Kristall die Existenz von erlaubten und verbotenen Energiebändern [4]. Energiewerte innerhalb eines Energiebandes dürfen von Elektronen besetzt werden, aber zwischen den Bändern ist eine Besetzung von Elektronen nicht erlaubt. Die Breite der Bandlücke wird vom Unterschied der Energie zwischen Leitungsband (E_L) und Valenzband (E_V) bestimmt. Zwischen diesen Energiebändern verläuft das Fermi-Niveau (E_F), das die Besetzung der Energiezustände aller Bänder mit Ladungsträgern regelt. Die Solarzellen, die in dieser Arbeit untersucht werden, basieren auf Cu(In,Ga)Se₂. Hohe Wirkungsgrade von Zellen dieser Art werden mit einer Bandlücke von 1.15 eV erzielt [5,20]. Die Absorptions- und Emissionsprozesse elektromagnetischer Strahlung finden zwischen dem Leitungs- und Valenzband statt, d.h. die Bandlücke stellt eine entscheidende Eigenschaft eines jeden Halbleiters dar, und sie gibt die Absorptionskante an. Abbildung 3 zeigt das Bänderdiagramm einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle. Der Heteroübergang wird mit dem p-Typ¹³-Verbindungshalbleiter aus Cu(In,Ga)Se₂ sowie mit CdS (n-Typ) und der

¹³ Cu(In,Ga)Se₂ ist ein p-Typ-Halbleiter, dessen Dotierung aus der Cu-Leerstelle als Akzeptor entsteht.

ZnO-Fensterschicht (n-Typ) gebildet. Das undotierte ZnO, das Bestandteil der Fensterschicht ist, hat aufgrund seiner eigenen Defekte eine inhärente n-Typ-Dotierung [6,11,24]. In der Regel soll das Fermi-Niveau nahe am Absorber-Leitungsband an der Grenzfläche sein, um die Verfügbarkeit von Löchern für die Rekombination zu minimieren [6].

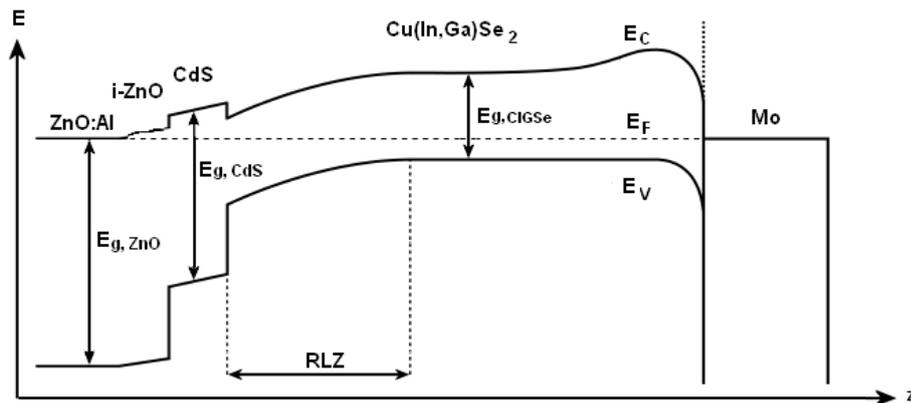


Abbildung 3. Bänderdiagramm einer Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzelle im Gleichgewicht. Die Ordinate E entspricht den Energie-Niveaus und die Abszisse z der Tiefe der Zelle. Angelehnt an [40].

In der Grafik erkennt man die unterschiedlichen Halbleiter, die aufeinander treffen. Sie führen aufgrund ihrer unterschiedlichen Bandlückenenergie zu einer Diskontinuität im Verlauf des Valenz- und Leitungsbandes. Für Cu(In,Ga)Se_2 beträgt die Bandlücke ca. 1.15 eV, für die CdS -Pufferschicht 2.4 eV und für die Fensterschicht aus ZnO:Al und i-ZnO 3.3 eV. Eine Bandlückenenergie von 2.4 eV entspricht einer Wellenlänge von 517 nm, d.h. Photonen mit größerer Wellenlänge können den CIGS-Absorber einfach erreichen. Für die Bandlückenenergie der Fensterschicht gilt, dass sie für Wellenlängen ab ca. 376 nm transparent ist. Die Raumladungszone (RLZ) wird durch den Potenzialabfall am pn-Übergang definiert (siehe Abschnitt 2.3.3).

2.3.2 Absorptionskoeffizient

Der Absorptionskoeffizient weist die Fähigkeit eines Materials auf, Photonen zu absorbieren. Cu(In,Ga)Se₂ ist ein direkter Halbleiter, d.h. der Übergang von Elektronen vom Leitungsband ins Valenzband kann bei alleiniger Wechselwirkung von einem Elektron und einem Photon erfolgen. Im Gegensatz dazu brauchen indirekte Halbleiter (wie z.B. Silizium) für den gleiche Prozess zusätzlich ein drittes Teilchen: ein Phonon, das eine Änderung des Impulses des Elektrons impliziert. Aufgrund der Tatsache, dass Cu(In,Ga)Se₂ ein direkter Halbleiter ist, eignet sich diese Zusammensetzung besonders für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen. Absorbermaterial aus Cu(In,Ga)Se₂ ist in der Lage sogar bei einer dünnen Schichtdicke, kleiner als 2 µm, das Sonnenlicht komplett zu absorbieren. Abbildung 7 zeigt, dass direkte Halbleiter einen Absorptionskoeffizienten von ca. 10⁴ cm⁻¹ haben.

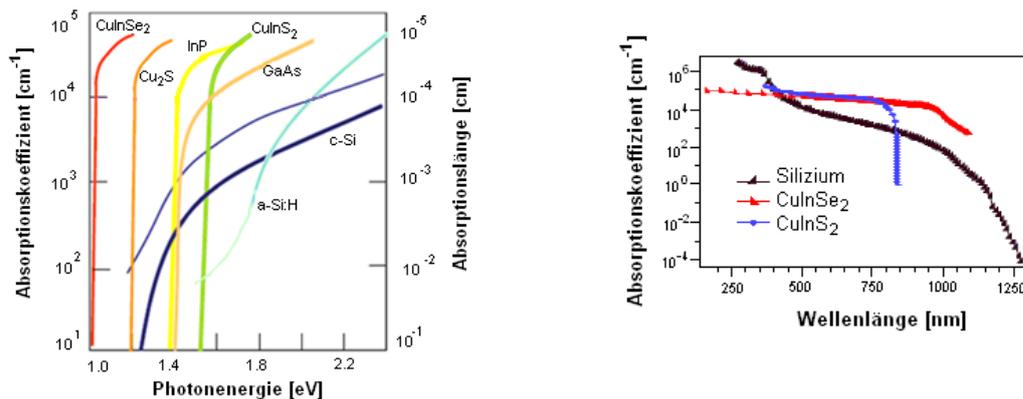


Abbildung 4. Links: Absorptionskoeffizient ausgewählter Halbleiter. Rechts: Verlauf der Absorptionskoeffizient über die Wellenlänge einiger Halbleiter. Die Grafiken wurden jeweils aus [22] und [16] entnommen.

Der Absorptionskoeffizient wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz definiert:

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad (2-5)$$

Dieses erklärt, dass die Intensität des eingedrungenen Lichtes in ein Material nach einer bestimmten zurückgelegten Strecke schwächer wird, da das Material das Licht absorbiert. Die Einheit des Absorptionskoeffizienten wird in cm⁻¹ angegeben. Dessen Kehrwert entspricht der Eindringtiefe. Die Intensität des Lichtes ist definiert als Strahlungs-

energie pro Zeit und pro Fläche. Eine Ableitung der Gleichung (2-5) führt zu dem Absorptionskoeffizient.

Beim Einfall der optischen Strahlung auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit verschiedenen Brechzahlen, wird dieses teilweise reflektiert, absorbiert und transmittiert. Aufgrund des Energieerhaltungssatzes gilt, dass die Addition des Reflexionsfaktors $R(\lambda)$, des Absorptionsfaktors $A(\lambda)$ und des Transmissionsfaktors $T(\lambda)$ in Abhängigkeit der Wellenlänge 1 ergeben muss. Man definiert einen Reflexions-, Absorptions- und Transmissionsfaktor mit der jeweils zugehörigen reflektierten, absorbierten und transmittierten Intensität im Verhältnis zur jeweils eingestrahnten Intensität der Lichtwelle.

$$R(\lambda) + A(\lambda) + T(\lambda) = 1 \quad (2-6)$$

In Abschnitt 4.2 wird die Reflexion einiger Solarzellen sowie der Reflexions-, Absorptions- und Transmissionsfaktor von i-ZnO für verschiedenen Schichtdicken analysiert.

2.3.3 Aufbau und Funktionsweise

Chalcopyrit¹⁴-Solarzellen werden in einer Substrat-Konfiguration hergestellt. Diese Zellen bestehen in der Regel aus fünf nacheinander abgeschiedenen Schichten: Molybdän als Rückkontakt, normalerweise Cu(In,Ga)Se₂ oder CuInS₂ als Absorber, CdS als Puffer-Schicht sowie undotiertes ZnO und mit Aluminium dotiertes ZnO als Fensterschicht und Frontkontakt (siehe Abbildung 5). Die genauere Erklärung der Präparation der Solarzellen bzw. der Module findet sich im Abschnitt 3.1.

Die Funktionsweise einer Solarzelle basiert auf der Absorption von Photonen und der Trennung von generierten Ladungsträgern. In Abschnitt 2.3 wurde schon darauf hingewiesen, dass Photonen, deren Energie gleich oder größer als die Bandlücke des Absor-

¹⁴ Das Wort "Chalcopyrit" ist zusammengesetzt aus den beiden griechischen Begriffen "chalkos" und "pyros". "Chalkos" bedeutet Kupfer und "pyros" bedeutet Feuer. Die allgemeine chemische Formel für diese Verbindung lautet: CuFeS₂. Chalcopyrit bezeichnet die Gruppe von chemischen Verbindungen aus drei verschiedenen Atomsorten aus den Gruppen I (z.B. Kupfer und Silber), III (z.B. Indium, Eisen, Aluminium und Gallium) und VI (z.B. Schwefel, Selen und Tellur) des Periodensystems.

bers ist, Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband heben können. Wenn die Energie des Photons größer ist, fällt das Elektron von einem höheren Energieniveau zurück, bis es das Energieniveau der Leitungsbandkante erreicht hat. Bei diesem Prozess wird die überschüssige Photonenenergie $\Delta E = h \cdot \nu - (E_L - E_V)$ in Wärme umgewandelt. Dieser Vorgang wird als Thermalisation bezeichnet. Ein entscheidender Aspekt der Funktionsweise einer Solarzelle ist die Trennung der freien Ladungsträger.

Diese Trennung erfolgt durch das elektrische Feld am pn-Übergang, das aufgrund der ungleich geladenen Halbleiter entsteht. Nämlich zum Einen aus einem p-Typ-Halbleiter mit Löchern als Majorität-Ladungsträger bzw. Elektronen als Minorität-Ladungsträger und zum Anderen aus einem n-Typ-Halbleiter mit Elektronen als Majorität-Ladungsträger und Löchern als Minorität-Ladungsträger. Beide Halbleiter-Typen werden übereinander aufgetragen, dann diffundieren Elektronen aus dem n-Typ-Bereich in den p-Typ-Bereich sowie Löcher aus dem p-Typ-Bereich in den n-Typ-Bereich. In ihren entsprechenden Bereichen hinterlassen sie entweder ein Atom mit einem Elektron weniger bzw. ein positives Ion, oder ein Atom mit einem Elektron mehr bzw. ein negatives Ion. Die aus den positiven und negativen Ionen resultierende Raumladungszone erzeugt ein elektrisches Feld. Die Diffusion der Majorität-Ladungsträger erfolgt bis das gebildete elektrische Feld stark genug ist, um der Diffusion entgegen zu wirken. Das elektrische Feld trennt die generierten Ladungsträger (Elektronen-Loch-Paare). Elektronen werden zum n-Bereich geführt und Löcher in die Gegenrichtung. Der Fluss dieser freien Ladungsträger im elektrischen Feld wird als Driftstrom bezeichnet, der entgegen dem Diffusionsstrom wirkt. Im Gleichgewicht sind Drift- und Diffusionsstrom gleich groß.

Eine elektrische Spannung entsteht, wenn Elektronen und Löcher getrennt sind und sich hin zu den Kontakten (Rück- und Frontkontakt) bewegen. Wenn diese Kontakte an einen elektrischen Schaltkreis angeschlossen werden, fließen Elektronen von einem Kontakt durch den Schaltkreis hin zum anderen Kontakt. Dieser Elektronenfluss ist der von einer Solarzelle erzeugte elektrische Strom.

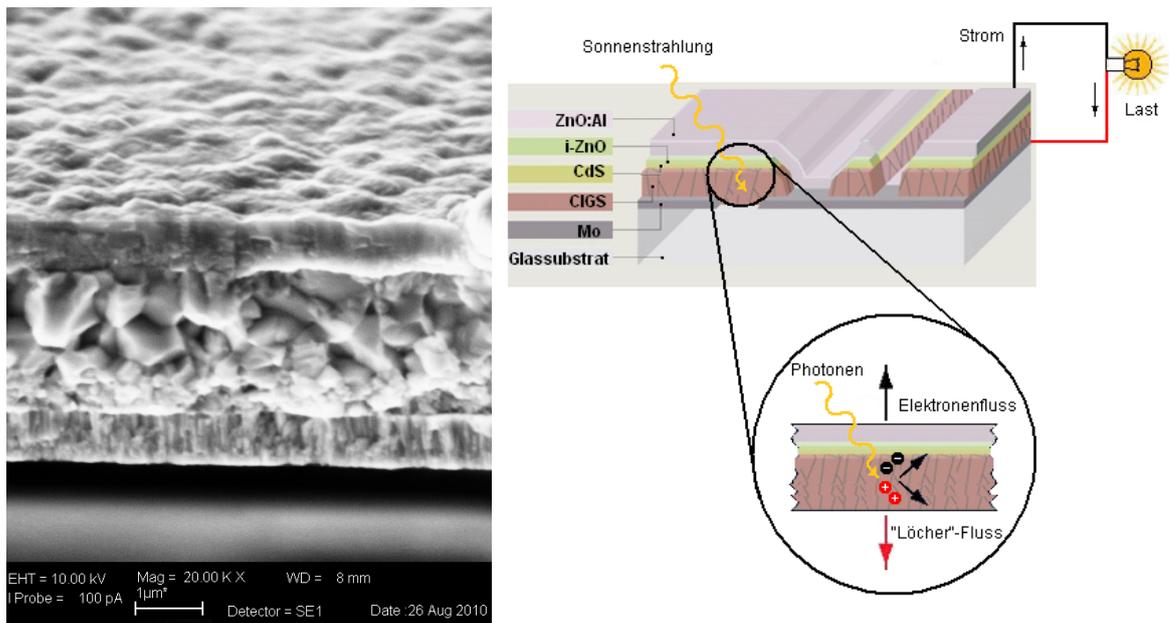


Abbildung 5. Links: Raster-Elektronenmikroskopie-Aufnahme des Querschnitts einer der untersuchten Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen der Serie-1 (ca. 10% Effizienz) in 20000-facher Vergrößerung. Rechts: Schematische Darstellung einer CIGSe-Solarzelle und ihre Funktionsweise, angelehnt an [42] und [43].

Bei den Versuchen zu dieser Arbeit wird eine äußere Spannung an die Solarzellen angelegt. Der Betrieb der Solarzelle in Durchlassrichtung entspricht einer Polarität der Spannung mit einem negativen Potential am Frontkontakt (n-Bereich), und einem positiven Potential am Rückkontakt. Beim Betrieb in Sperrrichtung wird der Plus-Pol an den negativen Frontkontakt (n-Bereich), und der Minus-Pol an den Rückkontakt angelegt.

2.3.4 Solarzellenparameter als Ausprägung der elektrischen Eigenschaften

Die elektrische Charakterisierung einer Solarzelle wird durch den Verlauf des Stroms in Abhängigkeit der Spannung definiert. Bei normalem Betrieb ist eine Solarzelle unter Beleuchtung ein Generator, da sie in der Lage ist, bei Lichteinfall eine Leistung abzugeben. Man kann auch eine Solarzelle im Dunkeln charakterisieren. In diesem Fall funktioniert sie wie eine Diode, d.h. in Durchlassrichtung wird der Durchgang von einer großen Strommenge erlaubt und in Sperrrichtung idealerweise nicht. Das elektrische Verhalten einer Solarzelle wird mittels einer IV-Kennlinie dargestellt. Aus der Kurve unter Beleuchtung kann man wichtige Parameter ablesen, die die Leistung einer Solarzelle beschreiben.

W. Shockley formulierte 1949 die Gleichung, die den IV-Kennlinienverlauf für den Fall eines idealen pn-Übergangs (ideale Diode) definiert [4].

$$J(V) = J_o \cdot \left(e^{\left(\frac{qV}{AkT} \right)} - 1 \right) \left[\frac{mA}{cm^2} \right] \quad (2-7)$$

Dabei ist die Sperrsättigungsstromdichte J_o abhängig vom Halbleiter und dessen Temperatur, q die elementare Ladung, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur in Kelvin und A der Diodenfaktor¹⁵. Die Spannung V entspricht der externen Quelle.

Bei Lichteinfall ändert sich die Gleichung (2-7), indem eine aus Photonen erzeugte Stromquelle zur Diodesstromdichte $J(V)$ addiert wird. Die Photostromdichte J_{ph} fließt, bezogen auf $J(V)$, in negative Richtung.

$$J(V) = J_o \cdot \left(e^{\left(\frac{qV}{AkT} \right)} - 1 \right) - J_{ph} \left[\frac{mA}{cm^2} \right] \quad (2-8)$$

In Abbildung 6 wird die JV-Kennlinie einer der untersuchten Solarzellen dargestellt. Die Verläufe beider Kurven sind in Abhängigkeit der Beleuchtung, die den Photostrom bestimmt, voneinander verschoben. Das Superpositionsprinzip besagt, dass sich eine nur von der Spannung abhängige Diodesstromdichte $J_{Dunkel}(V)$ und eine nur von der Bestrahlungsstärke abhängige Photostromdichte $J_{ph}(E)$ unabhängig voneinander überlagern, und die Strom-Spannung-Charakteristik einer Solarzelle unter Beleuchtung ergeben [2]. Die Photovoltaik-Parameter Leerlaufspannung (V_{oc}), Kurzschlussstromdichte (J_{sc}), Effizienz (η) und Füllfaktor (FF) beschreiben die Eigenschaften von Solarzellen bzw. von Modulen. Der Punkt für die maximale Leistung mpp ¹⁶ entspricht dem Punkt, an dem die Solarzelle durch die Absorption von Photonen maximale Leistung abgeben kann. Er ergibt sich aus dem Produkt der maximalen Spannung (V_m) und dem maximalen Strom (I_m), und entspricht einem gewissen Widerstand (R_i). In praktischer Anwen-

¹⁵ Der Diodenfaktor beschreibt die Art des Strom-Transportmechanismus über den Heteroübergang. Ein Diodenfaktor von $A = 1.7$ bei CIGS beschreibt die Rekombination durch tiefe Defekte in der Raumladungszone [13].

¹⁶ mpp : maximal power point

dung wird die Solarzelle an einen Verbraucher mit einem Lastwiderstand (R_L) angeschlossen, der (R_i) gleichstehen muss, um von der Solarzelle ihre maximale Leistung zu beanspruchen. Solarzellen werden normalerweise unter Standardtestbedingungen (STC)¹⁷ charakterisiert, die für terrestrische Anwendungen einer Temperatur von 25°C und einer Strahlungsleistungsdichte von 1000 W/m² mit einem AM1.5g-Spektrum entsprechen.

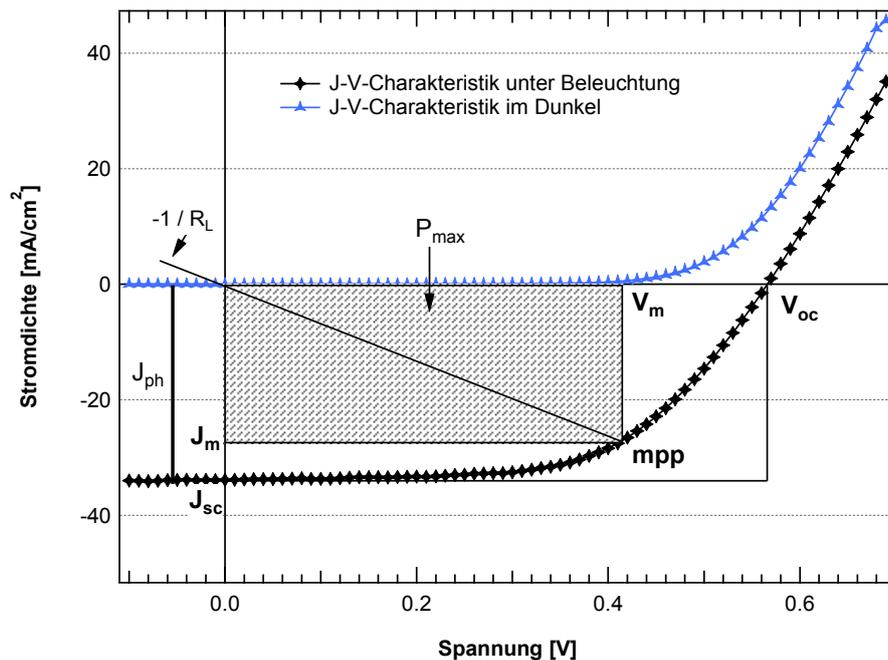


Abbildung 6. *JV*-Charakteristik einer der untersuchten Cu(In,Ga)Se_2 Solarzellen im Dunkeln (blaue Kurve) und unter Beleuchtung (schwarze Kurve).

Effizienz (η)

Die Effizienz wird auch Wirkungsgrad genannt und zeigt, wie gut die Energiewandlung der Solarzelle ist, d.h. welcher Anteil des Sonnenlichts in elektrische Strom umgewandelt wird. Sie kann als Verhältnis zwischen der maximalen Leistung der Solarzelle P_{mpp} und der einfallenden Leistung der Sonnenstrahlung P_s berechnet werden.

$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_s} \quad [\%] \quad (2-9)$$

¹⁷ STC: Standard Test Conditions

Leerlaufspannung (V_{oc})

Die Leerlaufspannung erhält man, wenn der Wert des Stroms null beträgt. Aus der Gleichung (2-8) mit $J(V) = 0$ wird der Ausdruck (2-10) für V_{oc} hergeleitet.

$$V_{oc} = \left(\frac{A \cdot k \cdot T}{q} \right) \cdot \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad [V] \quad (2-10)$$

Je höher die Sperrsättigungsstromdichte J_0 ist, desto kleiner sind die Werte für V_{oc} . Bei Dünnschichtsolarzellen ist der Heteroübergang die Diode, die durch J_0 charakterisiert wird. Niedrige Werte von J_0 bezeichnen eine gute Diode, die eine hohe Leerlaufspannung aufweist. Die Sperrsättigungsstromdichte kann als Funktion der Aktivierungsenergie E_a und der Temperatur durch folgende Beziehung (2-11) beschrieben werden:

$$J_0 = J_{oo} \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{A \cdot k \cdot T} \right)} \quad (2-11)$$

E_a ¹⁸ entspricht der Aktivierungsenergie. J_{oo} ist proportional zum Kehrwert der Lebensdauer der Elektronen, vgl. Gleichung (2-12).

Für die folgende Beziehung entspricht τ_e der Lebensdauer der Elektronen, N_d der Konzentration von Defekten, v_{th} der thermischen Geschwindigkeit für Elektronen und σ_n dem Einfangsquerschnitt für Elektronen.

$$J_{oo} \sim \frac{1}{\tau_e} \sim N_d \cdot v_{th} \cdot \sigma_n \quad (2-12)$$

Bei Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen ist die Bandlückenenergie, und dadurch die Leerlaufspannung, vom Ga/In-Verhältnis abhängig [24].

¹⁸ E_a entspricht E_g , wenn die dominante Rekombination im Quasi-Neutralem-Gebiet stattfindet, z.B. bei guten CIGS_c-Solarzellen.

Kurzschlussstromdichte (J_{sc})

Die Kurzschlussstromdichte erhält man, wenn der Wert der Spannung gleich null ist. In diesem Fall entspricht die Kurzschlussstromdichte dem Photostrom. Sie ist direkt von der Beleuchtungsstärke der Lichtquelle abhängig.

$$J_{sc} = -J_{ph} \quad (2-13)$$

Füllfaktor (FF)

Der Füllfaktor ist ein Qualitätsparameter des Heteroübergangs [12], der das Verhältnis zwischen der idealen bzw. der theoretischen Leistung¹⁹ und der maximalen Leistung der Solarzelle angibt.

$$FF = \frac{P_{mpp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad [\%] \quad (2-14)$$

Der FF ist durch den Diodenfaktor, den Serienwiderstand und die spannungsabhängige Sammlung begrenzt. Der FF hat einen Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle. Diese Beziehung wird mit folgender Formel beschrieben:

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_s} \quad (2-15)$$

Die Analyse des Einflusses der undotierten ZnO-Schichtdicke auf die Solarzellenparameter wird in dieser Arbeit im Abschnitt 4.2 präsentiert. Im Durchschnitt wurden Effizienzwerte zwischen 10 und 15 %, je nach Produktionsserie, erreicht. Bei der besten Solarzelle wurde, bei einer Fläche von 2.19 cm², eine Effizienz von 15.5 % gemessen.

¹⁹ Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom.

2.4 Verlustmechanismen

Eine nicht ideale Solarzelle weist verschiedene Verluste auf. Dazu gehören Verluste aus Reflexion der Strahlung, Rekombination der Ladungsträger in der Raumladungszone und in den Bandgebieten, sowie ohmsche Verluste über die Serien- und Parallelwiderstände.

2.4.1 Ohmsche Verluste - Ersatzschaltbild: 1-Diodenmodell

Durch parasitäre Widerstände in einer Solarzelle wird Leistung dissipiert. Diese Verlustleistung beeinträchtigt den Wirkungsgrad einer Solarzelle. Das Ersatzschaltbild für das 1-Diodenmodell stellt nach der Schaltkreis-Theorie eine reale Solarzelle in einer einfachen Weise dar (Abbildung 7). Es besteht aus einer Stromquelle (I_{ph}), die aus absorbierten Photonen generiert wird, einer Diode, die dem pn-Übergang entspricht, sowie einem Serien- (R_s) und einem Parallel- bzw. Shunt-Widerstand (R_{sh}). Um eine große Ausgangsspannung zu erreichen sollte der Serienwiderstand so klein wie möglich sein, und der Shunt-Widerstand, der parallel zur Diode und Stromquelle ist, möglichst groß, um wenig Verluste am Ausgangsstrom zu haben.

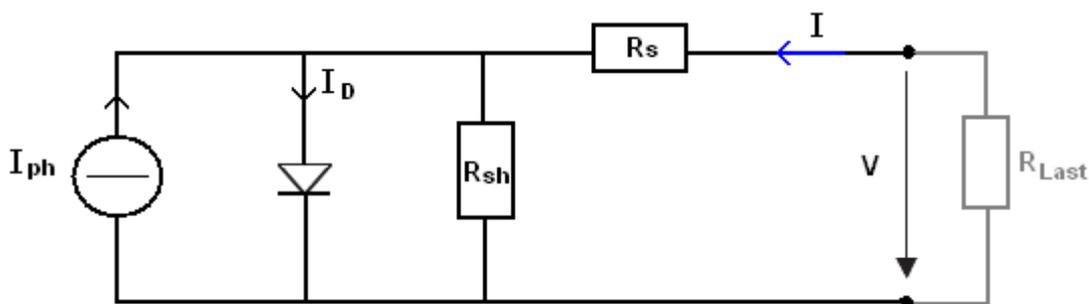


Abbildung 7. Das 1-Diodenmodell-Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle.

Die Verluste durch Rekombination äußern sich grundsätzlich in der Sperrsättigungsstromdichte der Diode (J_0). Der Serienwiderstand stellt die Widerstände an den Kontakten (Rück- und Frontkontakt) sowie Übergangswiderstände und ohmsche Verluste im Quasi-Neutralen-Gebiet dar. Bei den Solarmodulen entspricht der Serienwiderstand auch den Verlusten an den Verbindungen zwischen den einzelnen Zellen. Der Serienwiderstand beeinflusst den Kurzschlussstrom: ein sehr hoher Serienwiderstand hat einen

reduzierten Kurzschlussstrom zur Folge [14]. Gute Solarzellen haben einen Serienwiderstand $R_s < 1 \Omega \text{ cm}^2$.

Ein endlicher Shunt-Widerstand stellt Leckströme in der Zelle an Stellen hoher Leitfähigkeit am pn-Übergang oder am Rand dar. Stellen hoher Leitfähigkeit werden Kurzschlusspfade genannt. Sie werden durch Verunreinigungen oder Kristallstörungen verursacht [15]. Niedrigere Werte von R_{sh} reduzieren die Leerlaufspannung. Gute Solarzellen weisen Shunt-Widerstände größer als $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ auf [14].

Beide parasitären Widerstände modifizieren die Form der JV-Kennlinie und dadurch den Füllfaktor. Die Gleichung (2-16) definiert diesen Zusammenhang.

$$J(V) = J_o \cdot \left(e^{q \left(\frac{V - J \cdot R_s}{A \cdot k \cdot T} \right)} - 1 \right) + \left[\frac{V - J \cdot R_s}{R_{sh}} \right] - J_{ph} \quad \left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right] \quad (2-16)$$

Beim Betrachten der JV-Charakteristika im Dunkeln kann man zum Beispiel erkennen, dass bei niedrigen, positiv angelegten Spannungen der Shunt-Widerstand und die Rekombinationsprozesse die Stromdichte beeinflussen. Bei Spannungen in der Nähe von V_{oc} spielt die Rekombination eine bedeutende Rolle. Der Serienwiderstand hat bei hohen Spannungswerten einen großen Einfluss auf die Stromdichte [16].

2.4.2 Rekombination

Die Verluste durch Rekombination können als elektronische Verluste bezeichnet werden. Durch Rekombinationsvorgänge werden generierte Ladungsträger eliminiert und können somit nicht zum Photostrom bzw. zur elektrischen Leistung der Solarzelle beitragen. Prinzipiell rekombinieren Elektronen aus dem Leitungsband mit Löchern aus dem Valenzband. Die Lebensdauer der Ladungsträger ist für die Rekombination ein wichtiger Parameter.

Die Rekombination der Ladungsträger stellt einen Prozess konträr zu Generation selbiger dar, der ständig in einer Solarzelle stattfindet. Im Dunkeln und ohne angelegte Spannung ist die Rekombinationsrate gleich der Generationsrate; in diesem Fall erfolgt die Generation durch thermische Energie, und die Rekombination durch thermodynamisches Gleichgewicht der Solarzelle und der Umgebung. Man definiert diese Rekombination als strahlende Rekombination. Sie findet statt, wenn durch freiwerdende Rekombination

binationsenergie jeweils ein Photon abgestrahlt wird; dies ist der umgekehrte Prozess zur Absorption. Da diese Rekombination unvermeidbar ist, kann sie als gewünschte Rekombination beschrieben werden. Bei einer nicht strahlenden Rekombination wird die freiwerdende Rekombinationsenergie in Wärme umgewandelt. Ein Beispiel hierfür ist die Auger-Rekombination, die stattfindet, wenn Elektronen auf ein höheres Energie-niveau im Leitungsband gehoben werden und beim Zurückfallen Wärme abgegeben wird. Ein anderes Beispiel ist die Rekombination durch tiefe Defekte und Grenzflächendefekte. Mit Ausnahme der strahlenden Rekombination werden die verschiedenen Rekombinationsmechanismen auf die Materialeigenschaften bezogen [17].

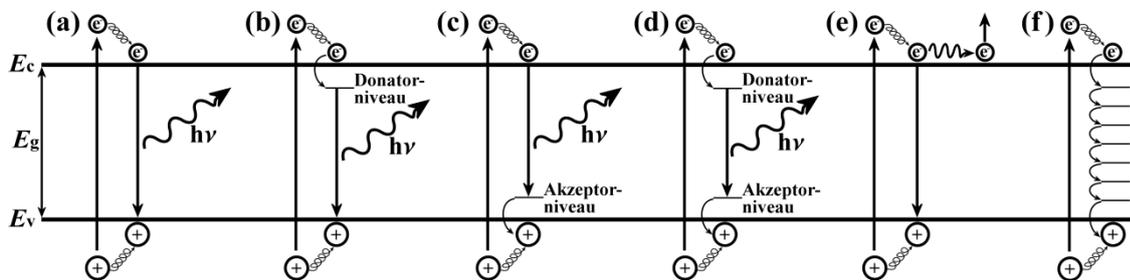


Abbildung 8. Schematische Darstellung der Rekombinationsmechanismen: a), b), c) und d) entsprechen einer strahlenden Rekombination, e) der Auger-Rekombination und f) der Rekombination durch Störstellen. Entnommen aus [40].

Rau et al. [18] zeigen²⁰ nach elektrischer Analyse von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen, dass Rekombination in der Raumladungszone der dominante Rekombinationsmechanismus ist. Die Konzentration der Defekte variiert mit dem Ga-Inhalt im Absorber. Die höchste Defektdichte findet man in reinem CuGaSe₂, hier spielt die Tunnel-Rekombination eine wichtige Rolle. Der optimale Ga-Inhalt - mit der niedrigsten Defektdichte - entspricht $x = 0.26$ für Cu(In,Ga)Se₂-Absorber.

Die Leerlaufspannung ist durch die Rekombination begrenzt. Das heißt: elektronische Eigenschaften des Materials und besonders spezifische Defekte in CIGS bestimmen die Leerlaufspannung [21]. Ein Anstieg der V_{oc} kann auch durch eine Zunahme der Bandlücke erreicht werden.

²⁰ Publikation von 2001

Nach aktuelleren Ergebnissen²¹ argumentieren M. Contreras et al. [48], dass Zellen mit höchsten Leistungen auf eine reduzierte Rekombination in der Raumladungszone zurückgeführt werden können. Außerdem akzentuieren sie eine Abhängigkeit der Bandlücke für das Erreichen von hohen Effizienzen. Sie berichten von Zellen mit 19.5 % Wirkungsgrad, $E_g = 1.14$ eV, $J_0 \sim 3 \cdot 10^{-8}$ mA/cm², und einem Diodenfaktor A zwischen 1.30 und 1.35. Die dominante Rekombination für Cu(In,Ga)Se₂-Zellen findet im Quasi-Neutralen-Gebiet statt.

2.4.3 Elektrische Inhomogenitäten in Solarzellen

Nach Analysen von J.H. Werner et al. [20] sind polykristalline Materialien wie Cu(In,Ga)Se₂ aufgrund von Versetzungen, Korngrenzen und Punktdefekten u.a. strukturell inhomogen. Im Ergebnis entstehen Potentialfluktuationen an den Valenz- und Leitungsbandkanten, die in zwei Arten unterteilt werden können: (i) in Fluktuationen in der Bandlückenenergie und (ii) in elektrostatische Fluktuationen am Valenz- und Leitungsband. Letztere sind der Grund für eine hohe Sperrsättigungsstromdichte und möglicherweise auch eines hohen Diodenfaktors.

Die lokale Fluktuation der Bandlücke kann verschiedene Ursachen haben: Zum Beispiel die Variation der Legierung, inneren Spannung und Stöchiometrie. Die Variation der Legierung ist bezogen auf die örtliche Variation des Ga-Gehalts [$x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$]. Verspannungen führen zu Gitterdeformationen und beeinflussen somit die Bandlücke. Bei der Stöchiometrie kann die Bandlücke indirekt durch den Cu-Gehalt beeinflusst werden, da der Cu-Gehalt den Ga-Gehalt in der Legierung [$y = \text{Cu}/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})$] beeinflusst. Die elektrostatischen Fluktuationen ergeben sich als Konsequenz einer inhomogenen Verteilung von Ladungen (geladene Defektzustände), die sich in Körnern, an Korngrenzen, an den Grenzflächen oder auf der Oberfläche der Cu(In,Ga)Se₂ befinden. Geladene Dotierungsatome sowie Verunreinigungen und Na-Gehalt können als Beispiele genannt werden.

Die Fluktuation der Bandlückenenergie entspricht einer unabhängigen Fluktuation des Leitungs- und Valenzbandes. Daraus resultiert die lokale Variation der Bandlückenenergie $E_g = E_L - E_V$. Die elektrostatische Fluktuation hingegen entspricht einer paralle-

²¹ Publikation von 2005

len Fluktuation des Leitungs- und Valenzbandes sowie dem Vakuum-Niveau; somit bleibt die lokale Bandlückenenergie konstant. Abbildung 9 zeigt beide Arten von Fluktuation. In einem realen Fall finden beide gleichzeitig statt [20].

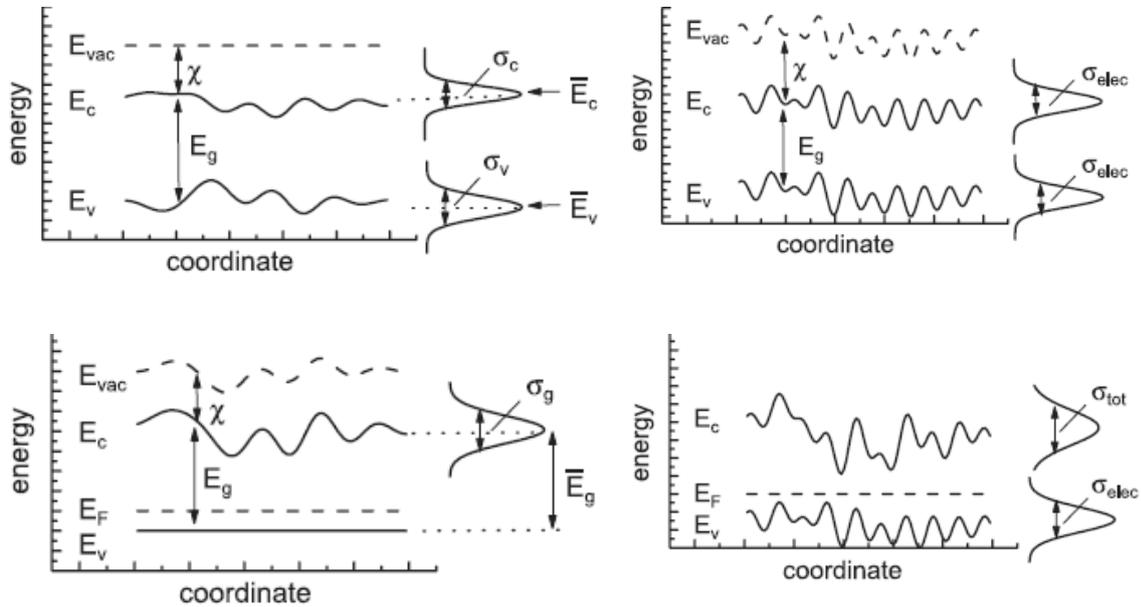


Abbildung 9. Links oben: Bandlückenfluktuation eines undotierten Halbleiters vor der Etablierung des thermischen Gleichgewichts der freien Ladungsträger. Rechts oben: elektrostatische Potentialfluktuation gleicher Bauelemente. Links unten: Bandlückenfluktuation eines p-dotierten Halbleiters. Rechts unten: elektrostatische Potential- und Bandlückenfluktuation gleicher Bauelemente. Entnommen aus [20].

2.4.4 Äquivalente Schaltkreise

Solarzellen sowie Module können durch elektrische Schaltkreise beschrieben werden. Ein Schaltkreis hat ein Inputsignal, das mit den andern elektrischen Elementen des Schaltkreises interagiert, und man erwartet daraus eine Antwort. Bei einer normal betriebenen Solarzelle werden die Strom- und Spannungsquelle als DC²² angenommen. Für die Beschreibung der äquivalenten Schaltkreise wird eine einzelne Heterojunktion betrachtet, wie es z.B. bei Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen der Fall ist.

Eine ideale Solarzelle wird durch eine ideale Stromquelle, die unabhängig von der Spannung und einer Diode ist, dargestellt [1]. Eine reale Solarzelle wurde schon in Abschnitt 2.4.1 mit dem 1-Diodenmodell en Detail betrachtet. Nach [1] wird ein Äquiva-

²² DC: Direct Current, Gleichstrom

lentschaltkreis für eine **nicht ideale Solarzelle** wie folgt beschrieben. Dieser enthält: (i) eine Stromquelle $J_{ph}(V)$, die von der Spannung abhängig sein kann - diese Abhängigkeit ist nicht-linear um das Superpositionsprinzip zu erfüllen; (ii) eine Diode D , (iii) eine Shunt-Konduktanz G_{sh} und (iv) zusätzliche Elemente die in Serie verschaltet sind, wie: einen Serienwiderstand R_s , einen Dioden-Rückkontakt D_{BC} , der eine Gegenpolarität zur Hauptdiode D hat, sowie einen Strombegrenzer in der Raumladungszone $SCLC$ ²³. Abbildung 10 zeigt diesen Äquivalentschaltkreis. Die in Serie verschalteten Elemente reduzieren die Spannung im Schaltkreis, wenn eine Spannung am Schaltkreis angelegt wird.

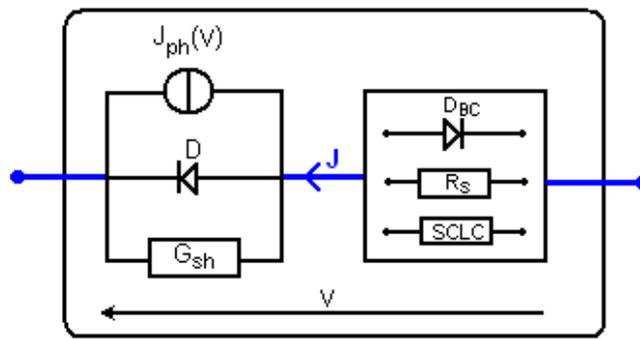


Abbildung 10. Äquivalenter Schaltkreis einer realen Solarzellen unter DC Bias Bedingungen. Angelehnt an [1].

Eine weitere Annäherung an eine reale Solarzelle stellt das Konzept des **Multidiode-Modells** dar [26]. Dieses Konzept wird aufgrund der Inhomogenitäten in polykristallinen Solarzellen eingeführt, da die Diode (vom 1-Dioden-Modell) nicht ideal sein kann. Eine Solarzelle kann als ein Netzwerk von Subzellen mit unterschiedlichen elektronischen Qualitäten betrachtet werden, die durch die elektronischen Eigenschaften der Subzellen mit lokalen inhomogenen Materialqualitäten dargestellt werden [27]. Shunts können als additional Verluste, die okkasionell wegen Stellen mit sehr niedrigem Widerstand auftauchen, angesehen werden. Sie können in zwei Kategorien unterteilt werden: (i) Shunts als Elemente mit niedrigem Parallelwiderstand R_{sh} und (ii) nicht-ohmsche Shunts mit niedrigem Serienwiderstand kombiniert mit niedriger Leerlaufspannung [26]. Beide werden durch eine lokale, hohe Stromdichte beschrieben und ent-

²³ SCLC: Space Charge Current Limitor

sprechen in diesem Modell Mikrodiode mit niedriger V_{oc} . Sie werden auch „schwache Mikrodiode“ genannt [16]. Abbildung 11 zeigt einen äquivalenten Schaltkreis, der aus einer Parallelverschaltung von Mikrodiode mit ihrem entsprechenden Serienwiderstand R_s , Parallelwiderstand R_{sh} und einer Kurzschlussstromquelle J_{sc} besteht. Die Verteilung der Parameter ist zufällig.

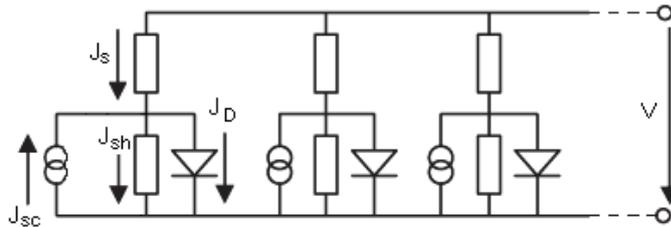


Abbildung 11. Äquivalenter Schaltkreis mit Multidiode-Modell, entnommen aus [27]. Die oben erwähnten, zusätzlichen, in Serie verschalteten Elemente (R_s , DBC, SCLC), sind hier wegen Vereinfachung nicht eingezeichnet.

Ein Modul besteht aus mehreren Solarzellen, welche miteinander in Serie verschaltet sind. Aus Messungen der Solarzellenparameter von Zellen in einem Modul kann man, aufgrund der Nicht-Homogenität, Variationen zwischen den Photovoltaik-Parametern einzelner Zellen beobachten [25]. Diese Variationen werden in der vorliegenden Arbeit in Kapitel IV (siehe auch Anhang 2) analysiert.

Jede Streifenzelle eines Moduls kann nach Shvydka et al. [26] in eine Gruppe von kleineren Subzellen unterteilt werden, die parallel verschaltet sind. Die maximale Länge einer Subzelle ist kleiner als die Länge l' , ab der eine merkliche Änderung des elektrischen Potentials festgestellt werden kann.

$$l' = x \cdot \sqrt{\frac{R_r}{R_{TCO}}} \quad [\text{cm}] \quad (2-17)$$

Dabei ist x die Zellbreite, R_{TCO} ²⁴ der Sheet-Widerstand des Frontkontaktes und R_r der Widerstand der Schnitte der Zellenverschaltung im Modul.

²⁴ TCO: Transparent Conducting Oxid. Bei CIGS-Solarzellen ist dies ZnO:Al.

Das erweiterte Multidiode-Modell (Modul) ist in Abbildung 12 dargestellt: ein Netzwerk mit Serien- und Parallelverschaltungen. Der Äquivalentschaltkreis eines integrierten Moduls entspricht Streifenzellen, die durch einen Widerstand R_r in Serie verbunden sind. Da die in einem Modul integrierten Solarzellen eine Länge von mehreren Zentimeter besitzen, könnte es möglich sein, dass aufgrund der Länge der Streifenzellen elektrisch unverbundene Stellen vorhanden sind [26]. Um diese Eventualität zu berücksichtigen, wird der Widerstand der Schnitte an der Zellenverschaltung im Modul in mehrere R_r unterteilt. Jede Streifenzelle wird durch eine Gruppe von Subzellen gebildet, die eine parallele Verschaltung zeigen; wiederum durch R_r . Jede Subzelle mit eigenen, zufällig verteilten, charakteristischen Photovoltaik-Parametern, entspricht einer Photodiode mit einem R_s - und einem R_{sh} -Widerstand.

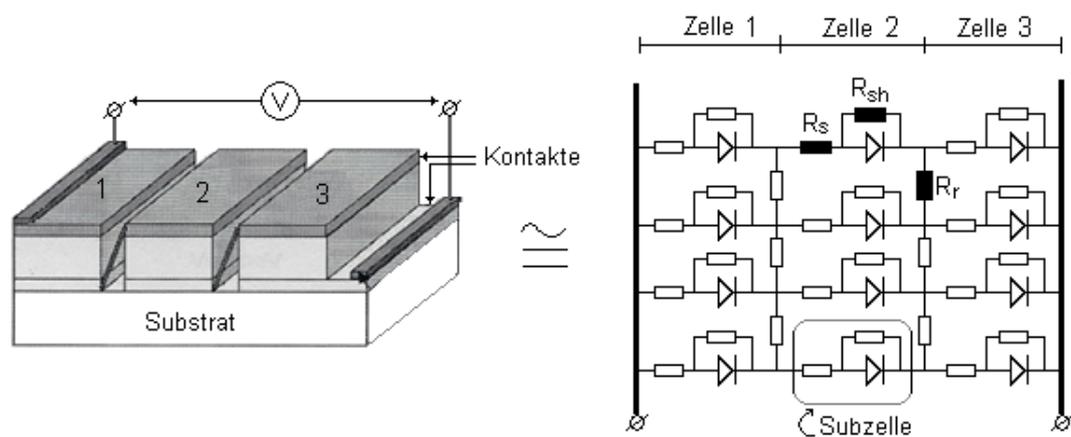


Abbildung 12. Äquivalenter Schaltkreis des Modells nach Shvydka et al. mit in parallel und in Serie verschalteten Subzellen, angelehnt an [26].

Eine noch nähere Betrachtung des **erweiterten Multidiode-Modells (Modul)** wird in [1] präsentiert. Hier wird R_r für die Verschaltung der Zellen im Modul durch zwei Komponenten in den Schnitten P1, P2 und P3 abgeleitet: eine Shunt-Konduktanz G_{P1} , die sich im P1 Schnitt befindet, und einen Kontakt-Widerstand $R_{w,BC}$, der sich aus dem Schnitt P2 ergibt. Die Abbildung 13 zeigt zwei mögliche Schemata davon.

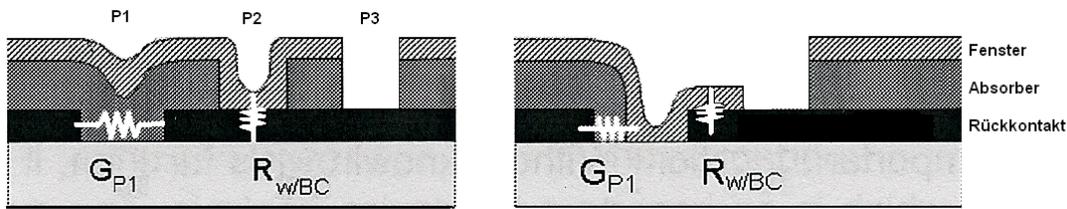


Abbildung 13. Schemata der integrierten Serienverschaltung in einem Dünnschichtsolarmodul. Links: normaler Fall - getrennte P1, P2, P3. Rechts: überlappende P1 und P2. Entnommen aus [1].

Die Leitfähigkeit der Fensterschicht (Frontkontakt) ist niedriger als die des Rückkontaktes; dadurch ist der Einfluss des R_w -Widerstands größer als R_{BC} [1]. R_w spielt eine Rolle bei der Bestimmung der optimalen Breite der Zelle. Die schematische Darstellung des Modells ist in Abbildung 14 gegeben.

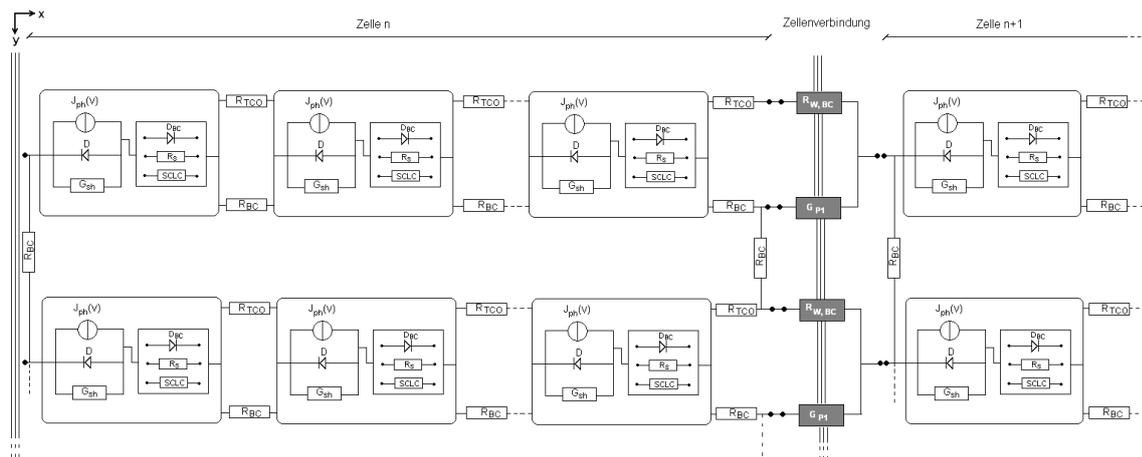


Abbildung 14. Schemata der integrierten Serienverschaltung in einem Dünnschichtsolarmodul, angelehnt an [1].

Hier bezeichnet man mit R_{TCO} und R_{BC} einzelne getrennte Teile von R_s (bezogen auf Abb.11 und Abb.12). Jede Zelle des Moduls ist als eine Kombination von Subzellen, auch Mikrodioden genannt, aufgebaut. Die Betrachtung folgt in zwei Dimensionen: die x-Achse für die Breite der Zellen, und die y-Achse für die Länge der Zellen. Subzellen, die eine Reihe auf der x-Achse bilden, sind miteinander in Serie durch den Frontkontaktwiderstand R_{TCO} und durch den Rückkontaktwiderstand R_{BC} verschaltet. Diese Reihe von Subzellen ist mit einer weiteren, gleichen Reihe von Subzellen durch den Rückkontaktwiderstand R_{BC} parallel entlang der y-Achse verschaltet. Die Verschaltung der

einzelnen Streifenzellen eines Moduls, findet am Anfang und Ende aller Subzellen-Reihen statt (vgl. Zelle n in Abb. 14). Jede Zellenverbindung wird durch die Shunt-Konduktanz G_{P1} und den Kontakt-Widerstand $R_{W,BC}$ gebildet.

Die Tatsache, dass alle Mikroioden in Serie verschaltet sind, und der Rückkontakt eine hohe Leitfähigkeit inne hat, führt dazu, dass eine schwache Mikrodiode, in einer Reihe von mehreren Mikroioden, einen starken Einfluss auf die anderen Mikroioden hat.

2.4.5 Shunt-Abschirmlänge

Das Konzept der Abschirmlänge wird von V.G. Karpov et al. [28] eingeführt, um den Effekt eines Shunts auf die elektrische Leistung des Systems zu zeigen.

Die Solarzelle bzw. das System erzeugt Ströme als Reaktion auf punktuelle Störungen, die wiederum durch Shunts entstehen. Die Abschirmlänge entspricht dabei einer Länge bzw. Fläche, die durch einen Shunt beeinträchtigt wird. In dieser Fläche befinden sich benachbarte, beeinträchtigte Mikroioden.

Ein Shunt als Widerstand und parallel verschaltete Mikroioden werden als Schaltkreis angenommen (Abbildung 15). Eine der Elektroden im Schaltkreis ist das TCO mit seinem Sheet-Widerstand R_{TCO} . Die andere Elektrode, der Rückkontakt, ist vernachlässigbar, da sie nur einen kleinen Widerstand aufweist.

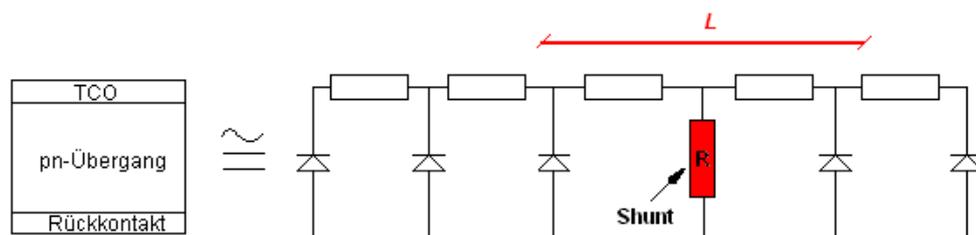


Abbildung 15. Äquivalenzschaltkreis einer Zelle mit einem Shunt, angelehnt an [28].

Für den Betrieb einer Solarzelle in Sperrrichtung, und nicht so hohe Spannungen in Durchlassrichtung, kann die Abschirmlänge L wie in Gleichung (2-18) definiert werden:

$$L = \sqrt{\frac{2 \cdot V_{oc}}{(J_o + J_{ph}) \cdot R_{TCO}}} \cdot \sqrt{1 - \frac{V_R}{V_{oc}}} \quad [\text{cm}] \quad (2-18)$$

Dabei ist V_R die Spannung über dem Shunt. Die Abschirmlänge ist abhängig vom Shunt-Widerstand, der Beleuchtungsstärke und von den Parametern des Bauelements.

Der Stromverlust J_R durch einen Shunt mit dem Widerstand R kann mit folgender Beziehung berechnet werden:

$$J_R = \frac{V_R}{R} = \frac{\sqrt{2} \cdot V_{oc}}{R} \cdot \sqrt{\frac{J_{ph}}{J_c} \cdot \left(\sqrt{2 + \frac{J_{ph}}{J_c}} - \sqrt{\frac{J_{ph}}{J_c}} \right)} \quad \left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right], \quad J_c \equiv \frac{V_{oc} \cdot R_{TCO}}{R^2} \quad (2-19)$$

Es wurde im Abschnitt 2.4.4. erwähnt, dass ein Shunt als eine schwache Mikrodiode bezeichnet werden kann. Diese schwache Mikrodiode entzieht ihren stärkeren Nachbar-Mikrodioden Ströme in einer Fläche gleich L^2 [29]. Der folgende mathematische Ausdruck zeigt wie die Therme sich aufeinander beziehen.

$$N = \left(\frac{L}{l} \right)^2 \gg 1 \quad (2-20)$$

Dabei ist N die Anzahl von benachbarten Mikrodioden, L die Abschirmlänge und l die Subzellengröße.

Die Gleichung (2-18) kann wie folgt vereinfacht werden. Dabei ist R_{TCO} der TCO-Sheet-Widerstand, δV die elektrische Potentialfluktuation in der schwache Mikrodiode und J die gesamte Stromdichte.

$$L = \sqrt{\frac{\delta V}{R_{TCO} \cdot J}} \quad [\text{cm}] \quad (2-21)$$

Als Beispiel wird ein Shunt angenommen, dessen Solarzelle einen TCO-Sheet-Widerstand $R_{\text{TCO}} = 10 \Omega/$ [28-29], $\delta V = 0.6 \text{ V}$ und $J = 30 \text{ mA/cm}^2$ hat. Die berechnete Abschirmlänge nach Gleichung (2-21) beträgt dann 1.41 cm.

Wenn L größer als die Zellgröße ist, dann wird der Shunt eine drastische Reduktion der Leistung der Zelle auslösen [16].

Kapitel III

Experimentelle Durchführung

3.1 Präparation von Chalcopyrit-Solarzellen

Für die Herstellung einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle werden verschiedene Schichten nacheinander auf ein starres oder flexibles Substrat aufgebracht. Glas dient als Trägermaterial und bei der Modulherstellung in der Industrie gleichzeitig als Bestandteil der späteren Verkapselung. Für diese Arbeit wurden Minimodule auf Glassubstrat hergestellt. Bei Serie-1 und Serie-2 wurde ein Pilkington-Optifloat-Glas und für die Serie-3 ein Glas-12 verwendet.

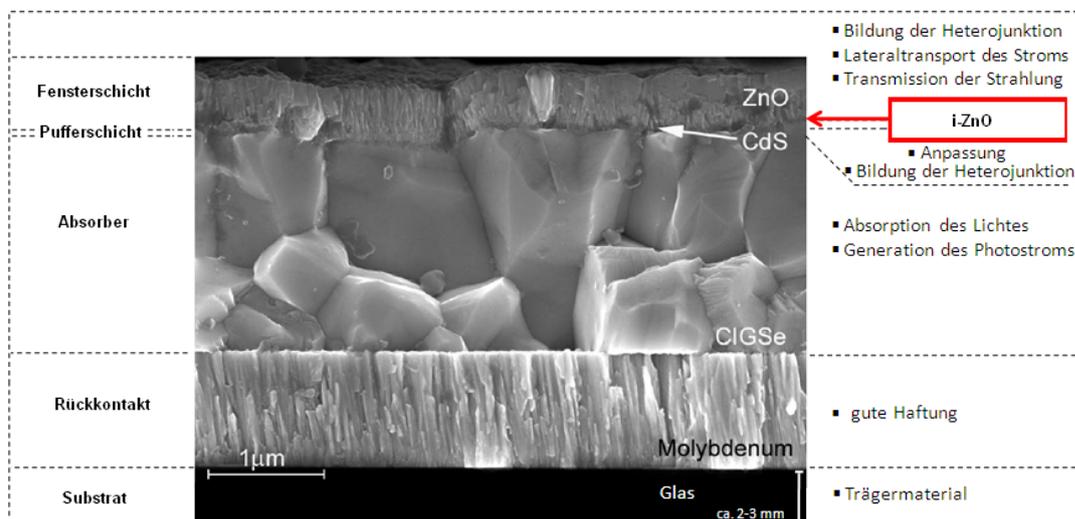


Abbildung 16. Raster-Elektronenmikroskopie-Aufnahme, Grafik entnommen aus [30]. Querschnitt von einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle, Schichten und Funktionsbeschreibung.

Die erste Schicht ist Molybdän (Mo), die als Rückkontakt dient und eine gute Haftung aufweist. Ihre Dicke beträgt 0.5-1 μm . Molybdän wird mit DC-Magnetron-Sputtern abgetragen [8]. Darauf wird der Absorber aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mit einer Dicke von ca.

2 μm aufgetragen. Die CdS-Schicht wird mittels eines chemischen Bades bei Raumtemperatur gebildet. Die Lösung besteht aus 0.0015 M CdSO₄, 1.5 M NH₄OH und 0.00755 M Thiourea. Die Temperatur dieses Bades steigt bis auf 60°C. Binnen 16 min bildet sich eine Schichtdicke von ca. 50-60 nm [9]. Sie regelt die Anpassung zwischen den verschiedenen Energiebandlücken des Absorbers und des Fensters (ZnO). Mit dem n-Typ CdS wird der Heteroübergang²⁵ gebildet. Die undotierte bzw. intrinsische Zinkoxid-Schicht (i-ZnO) ist die vorletzte Schicht der Zelle bzw. des Moduls. In einer Standardkonfiguration von Chalcopyrit-Dünnschichtsolarmodulen beträgt ihre Dicke ca. 50-200 nm [10]. Die folgende und letzte Schicht besteht aus dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al) mit einer Dicke von ca. 0.5-1 μm . Sie ist ein n-dotierter, transparenter Vorderseitenkontakt. Ihre Aufgabe ist die Bildung des Heteroübergangs, die Transmission der Strahlung in den Absorber sowie der Lateraltransport des Stroms [11]. In der folgenden Tabelle werden die entsprechenden Dicken jeder Schicht zusammengefasst.

Tabelle 1. Schichtdicken der hergestellte Minimodule

Schichte	Schichtdicke	Bemerkung
Mo	1 μm	für alle Module aller Serien
Cu(In,Ga)Se ₂	2.09 μm	für Module aus Serien-1 und 2
	2.1 μm	für Module aus Serie-3
CdS	50 nm	für alle Module aller Serien
i-ZnO	0 nm, 70 nm, 140 nm, 210 nm	(siehe Tabelle 3)
ZnO:Al	840 nm	für alle Module aller Serien

Alle diese Schichten werden mehrfach strukturiert, um die Zellen in einem Modul in Serie zu verschalten. Das ist notwendig, da eine einzelne Solarzelle unter Betriebsbedingungen normalerweise weniger als 1 Volt Spannung liefert. Bei der Strukturierung wird die Molybdänschicht mit einem Laser durch Schnitt P1 in Streifen geschnitten. Durch P2 wird die Absorberschicht dicht neben P1 entfernt, so dass nach der Abschei-

25 Nach Grabitz et al. [24] reicht die Dotierung von CdS zur Erzeugung eines photovoltaisch aktiven Heteroübergangs aus - auch wenn nicht allein durch die eigene Dotierung von CdS, sondern ebenso durch die Entstehung von positivem Ladungsstatus an der CdS/CIGS-Grenzfläche.

ung von ZnO ein elektrischer Kontakt mit Molybdän gebildet wird. Durch P3 werden die ZnO-Schichten und Absorber dicht neben P2 entfernt. Für die Schnitte P2 und P3 wird eine Hartmetallnadel verwendet.

Der Überblick des Herstellungsprozesses wird in Abbildung 17 gezeigt. Der letzte Schritt, die Verkapselung, wurde bei den Modulen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

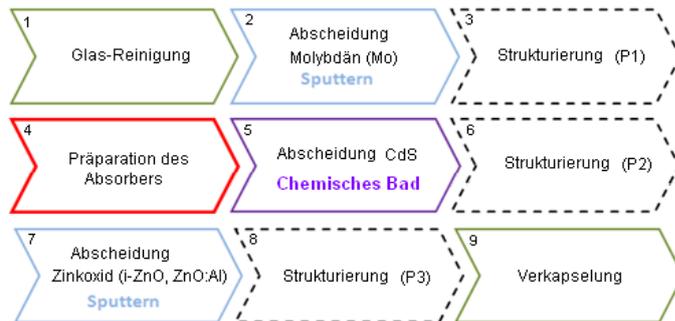


Abbildung 17. Überblick des Herstellungsprozesses von Chalcopyrit-Solarmodulen.

Abbildung 18 zeigt, dass P1 und P3 zwei benachbarte Zellen trennen, während P2 durch die ZnO-Schicht der Zelle 1 und der Mo-Schicht von Zelle 2 einen Kontakt bildet, und damit die Serienschaltung zustande kommt. Die gesamte Modulspannung ergibt sich aus der Summe aller einzelnen Zellen.

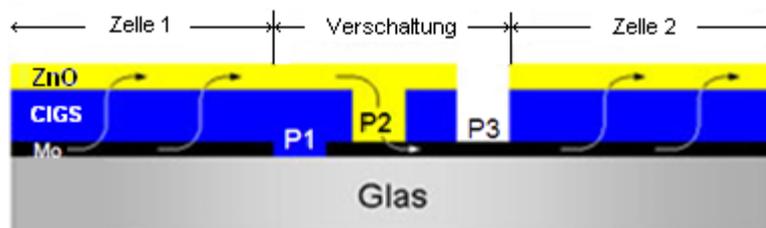


Abbildung 18. Schematische Darstellung der Serienschaltung von Chalcopyrit-Solarmodulen, entnommen aus [30].

Durch die Zellenverbindungen treten auch Verluste auf. Zum Beispiel durch die zur Verschaltung genutzte Fläche, auch "dead area" genannt, da sie nicht zum Photostrom beiträgt. Es können auch ohmsche Verluste an den Kontakten und Kurzschlüsse zwischen einzelnen Zellen auftauchen.

3.1.1 Präparation des Absorbers

Das Cu(In,Ga)Se₂-Absorbermaterial, das für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Zellen verwendet wurde, wurde in einem 3-Stufenprozess präpariert. Dieser Prozess ist ein Verdampfungsverfahren (PVD - Physical Vapor Deposition), das eine gute Kontrolle von Morphologie, Defekten, Orientierung, Bandlücke und Stöchiometrie bietet [31].

Der Absorber wächst in der ersten Stufe beim Auftragen einer (In,Ga)₂Se₃-Schicht bei einer Substrattemperatur von 330°C. Bei Anpassung des Ga-Gehaltes in dieser ersten Schicht kann die Bandlückenenergie angepasst werden. Die Prekursor-Schicht aus (In,Ga)₂Se₃ reagiert in der zweiten Stufe mit Cu und Se. Die Kontrolle der chemischen Zusammensetzung erfolgt durch die Detektion der Änderung der Reflexivität mittels LLS²⁶ (wenn CuSe sich bildet, steigt die Reflexivität) während des Übergangs von Cu-arm zu Cu-reich am Ende der zweiten Stufe. In der dritten Stufe wird In und Ga in der Se-Atmosphäre verdampft. In Abbildung 19 wird der Zeitverlauf dieses Prozesses dargestellt. Die Substrattemperatur in der zweiten und dritten Phase betrug 610°C für die Proben der Serie-3 und 530°C für die Proben der Serie-1 und Serie-2.

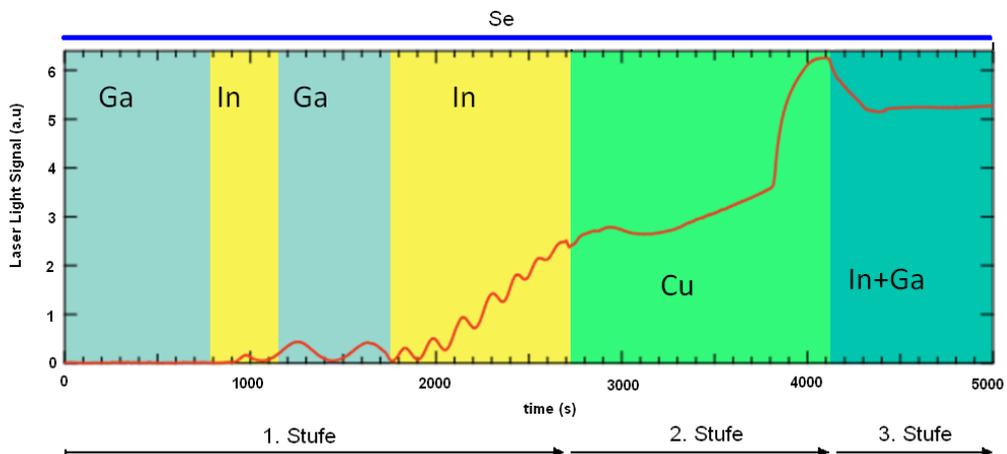


Abbildung 19. 3-Stufen-Verdampfungsprozess für die Cu(In,Ga)Se₂-Absorber-Präparation.

²⁶ LLS: Laser Light Scattering

Die Komposition der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht für die Proben dieser Arbeit werden in Tabelle 2 gezeigt. Die hergestellte Absorberschicht entspricht einer Cu-armen Endzusammensetzung, da gilt:

$$\left(\frac{Cu}{Ga + In} \right) < 1$$

Tabelle 2. Kompositionsparameter des Cu(In,Ga)Se₂

Parameter	Serie-1 und Serie-2	Serie-3
Cu [atom%]	21.33	21.94
In [atom%]	20.02	19.44
Ga [atom%]	7.72	7.65
Se [atom%]	51.03	50.97
Cu/(Ga+In)	0.77	0.81
Ga/(Ga+In)	0.28	0.28

3.1.2 Präparation der intrinsischen Zinkoxidschicht (i-ZnO)

Die Techniken und Methoden für die Deposition von ZnO sind diverse²⁷. Das undotierte ZnO wurde aus einem reinen ZnO-Keramik-Target mit 700x100 mm Größe gesputtert. Die Deposition der Schicht wurde mit RF-Sputtering bei einer hohen Frequenz von 13.8 MHz und bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Arbeitsgas wurde Argon verwendet. Eine Leistung von 1.5 kW wurde am Target angelegt. Der Grunddruck für die Vakuum-Sputterkammer lag unter 4·10⁻⁷ mbar und während der Deposition betrug der Arbeitsdruck 8 μbar.

Die "carry"-Bewegungsgeschwindigkeit entspricht 16.7 mm/s [19]. Die Schichtdicke wurde mit der Anzahl von Überläufen bzw. der Depositionszeit kontrolliert. Tabelle 3 zeigt diesen Zusammenhang.

²⁷ Unter diesen befinden sich Magnetron-Sputtering, Chemical Vapor Deposition, pulsed-laser Deposition, molecular beam epitaxy, spray-pyrolysis und (electro-) chemical deposition [11].

Tabelle 3. Schichtdicken für i-ZnO

Überläufe	Depositionszeit	i-ZnO-Schicht
9	~ 6 min	~ 65 - 70 nm
18	~ 12 min	~ 130 - 140 nm
27	~24 min	~ 200 - 210 nm

Die dotierte ZnO-Schicht hingegen wurde DC gesputtert. Ein metallisches Target aus 98 w%²⁸ ZnO und 2 w% Al₂O₃ wurde verwendet. Weitere Depositionsparameter sind: die Verwendung von Argon als Arbeitsgas, eine Leistung von 2.5 kW und ein Arbeitsdruck von 1.5 µbar. Die Substrattemperatur erreicht 160 °C. Eine Schichtdicke von ca. 840 nm entspricht 19 Überläufen mit einer Geschwindigkeit von 4.1 mm/s.

Zinkoxid

Die elektronische Struktur von Zinkoxid (ZnO) als tetraedisch verknüpfter Halbleiter ist der Chalcopyrit-Struktur sehr ähnlich. ZnO gehört zu den Zincite-Mineralien und weist ein hexagonales Gitter sowie eine Wurtzite Struktur auf [11]. ZnO bietet aufgrund seiner direkten Bandlückenenergie ≥ 3.3 eV eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich (Wellenlängen > 360 nm) und im nahen Infrarot-Bereich des Spektrums [11,34]. Es ist möglich, hoch dotiertes²⁹ (n-Typ) ZnO mit einer freien Elektronendichte $n > 10^{20}$ cm⁻³ und niedriger Resistivität $< 10^{-3}$ Ω cm zu präparieren. Jedoch ist ZnO eigentlich schon ein n-Typ-Halbleiter. Die intrinsischen Defekte werden durch den Ersatz oder die Herausnahme von Gitteratomen verursacht, d.h. die Dotierungsatome im i-ZnO sind entweder dazwischenliegende Zink-Atome oder fehlende Sauerstoff-Atome.

In Dünnschichtsolarzellen findet dotiertes ZnO als transparente, leitfähige Elektrode, und undotiertes ZnO (i-ZnO) als transparente Zwischenschicht zwischen dotiertem ZnO und der CdS-Pufferschicht, Verwendung. Als Elektrode hat ZnO einen relativ niedrigen Sheet-Widerstand, in der Regel 5-10 Ω/ [11], und als ZnO/i-ZnO/CdS-Zwischenschicht einen Sheet-Widerstand von ca. 10^3 - 10^6 Ω/ [10].

²⁸ w%: Gewichtsprozent.

²⁹ Die elektrische n-Typ-Leitfähigkeit von ZnO kann auf verschiedene Weisen kontrolliert werden; eine davon ist die Dotierung mit Al oder Ga [33]. Die Leitfähigkeit von ZnO kann, bei Zunahme der Dichte der freien Ladungsträger oder deren Beweglichkeit, vergrößert werden. Eine zu hohe Dichte bedeutet hohe Ladungsträgerabsorption im Nah-IR-Bereich [11].

3.1.3 Zellen, Module und Serien für die Untersuchungen

In Rahmen dieser Arbeit wurden drei Serien von Minimodulen auf je einem 5x5 cm großem Glassubstrat hergestellt (siehe Abschnitte 3.1.1 und 3.1.2). Das Absorbermaterial auf Basis von Cu(In,Ga)Se_2 entspricht einer Präparation in einem 3-Stufen-Verdampfungsprozess. Alle Minimodule, die zur gleichen Produktion gehören, wurden in allen Herstellungsschritten gleich behandelt und identisch produziert. Nur die i-ZnO-Schicht wurde in vier verschiedenen, ansteigenden Dicken aufgetragen, nämlich mit: 0 nm, 70 nm, 140 nm und 210 nm. Für jede Serie wurden diese Schichtdicken berücksichtigt. In Tabelle 4 wird ein Überblick über die Module, die Modulzellen und deren entsprechenden Serien gezeigt, die für die Untersuchungen dieser Arbeit zur Verfügung standen.

Tabelle 4. Überblick der Zellen und Module

i-ZnO-Schichtdicke	aus Serie-1		aus Serie-2		aus Serie-3		Module insgesamt	Modulzellen insgesamt
	Module	Zellen	Module	Zellen	Module	Zellen		
0 nm	1	7	1	7	3	21	5	35
~ 70 nm	1	7	1	7	1	7	3	21
~ 140 nm	1	7	1	7	1	7	3	21
~ 210 nm	1	7	1	7	1	7	3	21
Total	4	28	4	28	6	42	14	98

Insgesamt wurden 98 Modulzellen³⁰ mit einer Fläche von jeweils ca. 2.19 cm² einzeln gemessen. Ebenso wurden die 14 Module als Ganzes gemessen. Die Statistik, die im Abschnitt 4.2 analysiert wird, entspricht den Charakteristika von fast 100 Zellen. Aufgrund der Anzahl von Messungen und den betrachteten, relativ großen Zellflächen – bezogen auf die okkasionelle Shunt-Entstehung – ist die Aussagekraft der Ergebnisse, die in Kapitel IV beschrieben werden, statistisch repräsentativ.

Serien-2 und Serie-3 unterscheiden sich von Serie-1 prinzipiell in den Strukturierungsabständen. Die Abstände in Serie-2 und Serie-3 wurden zwischen den Schnitten P1 und

³⁰ Streifenzellen des Moduls.

P2 von 0.2 auf 0.3 mm sowie zwischen den Schnitten P2 und P3 von 0.15 auf 0.3 mm vergrößert. Damit konnten Shunts an den Zellverbindungen vermieden werden.

Die Untersuchungen wurden in folgender Weise unterteilt: (i) IV-Charakteristika, (ii) Lock-in-Thermografie und (iii) Komplementärmessungen wie Quantenausbeute, Reflexion und Transmission, Energie-Dispersive-Röntgenspektroskopie und Raster-Elektronen-Mikroskopie.

Für alle Zellen wurden die Strom-Spannung-Charakteristika gemessen. Die Auswahl der Zellen und Module für die Messung mit Lock-in-Thermografie wird in Tabelle 5 gezeigt. Eine schematische Darstellung der Kontaktierung der Modulzellen für die Messung mit dem Mikroskop-Objektiv zeigt Abbildung 20.

Tabelle 5. Auswahl für die Messungen mit Lock-in-Thermografie

Messobjekt	mit 28 mm-Objektiv	mit 2.5x-Mikroskop-Objektiv
Module	14	-
Modulzellen	28	32

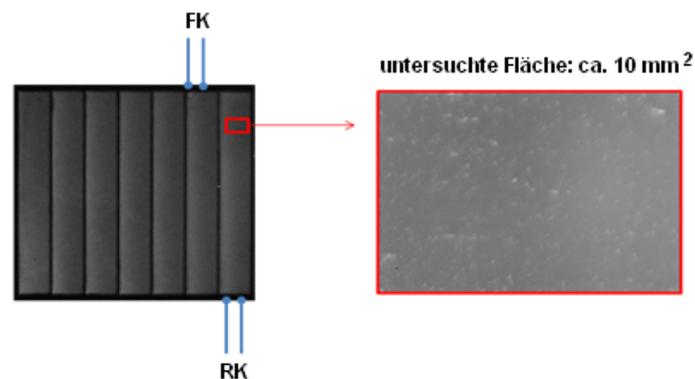


Abbildung 20. Schematische Darstellung der Kontaktierung der einzelnen Zellen im Modul (hier Zelle 7). Das rechte Bild entspricht der qualitativen Ausgabe der Information als Aufnahme; sie wird auch als Ziffer pro Pixel in einer Matrix [384x288] ausgegeben.

In den nächsten Abschnitten werden die Funktionsweise der Geräte und deren Messmethodik beschrieben, mit denen die verschiedenen Messungen durchgeführt wurden.

3.2 Lock-in-Thermografie

Die Lock-in-Thermografie wird angewendet, um lokale Wärmequellen in elektronischen Bauelementen zu untersuchen. Eine Eigenschaft von Wärme ist unter anderem sehr schnell und unmittelbar in alle Körper einzudringen; und das in Abhängigkeit der Wärmekapazität und des Wärmewiderstands des Körpermaterials. Die thermische Emission eines Körpers ist von dessen optischen Eigenschaften, bzw. von dessen Emissivität³¹ abhängig. In der Lock-in-Thermografie-Technik wird eine interne Wärmegeneration, die einer rechteckigen, modulierten Welle entspricht, verwendet. Diese interne Wärmegeneration wird mittels der Einspeisung einer elektrischen Leistung erreicht. Die Einspeisung der elektrischen Leistung entsteht durch das Anlegen einer modulierten Spannung am Bauelemente und den dadurch entstandenen Strom.

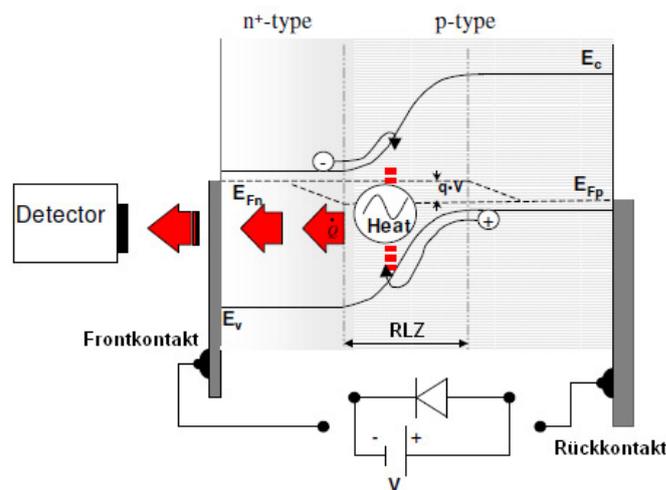


Abbildung 21. Generation, Leitung und Detektion der Hitze eines pn-Übergangs in Durchlassrichtung. E_v , E_c steht für das Valenz- und Leitungsband und E_{Fn} und E_{Fp} sind die Quasi-Fermi-Niveaus, jeweils für Löcher und Elektronen, entnommen aus [16].

Ein Stromfluss im Halbleiter führt unvermeidlich zu einer internen Wärmeentwicklung. Dies wird durch Joule-Heating³² und andere interne Energie-Dissipationsmechanismen ausgelöst, wie unter anderem durch Ladungsträgerrekombination und Thermalisation. Außerdem führen einige Arten von Defekten, wie z.B. Leckströme - leakage currents -

³¹ Für eine Chalcopyrit-Solarzelle mit einer Temperatur zwischen 320 K und 345 K kann eine Emissivität von ca. 0.8 angenommen werden [16].

³² Joule-Heating entspricht bei den durchgeführten Messungen der Erwärmung der Kontaktnadeln.

und Kurzschlüsse, in elektronischen Bauelementen zu zusätzlichen, lokalen Wärmequellen an diesen Stellen [35]. Aus diesem Grund ist die Technik der Lock-in-Thermografie geeignet um Shunts zu lokalisieren und eine Shunt-Dichte bestimmen zu können.

3.2.1 Das Prinzip der Lock-in-Thermografie

Das Ergebnis einer Lock-in-Thermografie-Untersuchung ist die Darstellung der Temperaturverteilung einer Oberfläche. Die Wärmestrahlung wird durch die Luft bis zum Kamerasensor übertragen. Die Antwort des Sensors auf die Strahlung ist ein elektrisches Signal, das an das Lock-in-System übermittelt wird. Basis dieser Methode ist die Einspeisung eines modulierten Signals in das Bauelement, dessen Frequenz der Lock-in-Frequenz $f_{lock-in}$ entspricht (siehe Abbildung 22). Das modulierte Wärmesignal wird mit einem Referenzsignal zweimal korreliert, das die gleiche Modulationsfrequenz aufweist. Die Korrelation des periodischen Wärmesignals folgt in zwei Subprozessen: Zum Einen mit dem Referenzsignal, z.B. einem Sinussignal, und zum Anderen mit dem in Phase verschobenen Referenzsignal. Der Korrelationsprozess wird für das Temperatursignal jedes einzelnen Pixels der Bildoberfläche - in Echtzeit - durchgeführt. Als Ergebnis erhält man zwei Aufnahmen. Die eine Aufnahme stellt die Amplitude des Temperaturunterschiedes dar und entspricht der Abbildung bei 0° ohne Verschiebung. Die andere ist die Phasen-Abbildung die sich aus der 90° -Verschiebung ergibt.

Der Lock-in-Korrelationsprozess kann mit dem mathematischen Ausdruck von Gleichung (3-1) aus [35] beschrieben werden. Dabei entspricht $F(t)$ dem detektierten Signal und $K(t)$ der Korrelationsfunktion $\sin(t)$ bzw. $-\cos(t)$ mit einer Phasenverschiebung um 90° . Dieses Referenzsignal unterdrückt wegen seiner Symmetrie jeden eventuellen DC-Anteil des Signals $F(t)$. Die Multiplikation wird über eine Zeit t_g integriert und durch diese gemittelt.

$$S = \frac{1}{t_g} \int_0^{t_g} F(t) K(t) dt \quad (3-1)$$

Wichtige Parameter definieren den Messprozess der Lock-in-Thermografie: (i) die Lock-in Frequenz $f_{lock-in}$, (ii) die Anzahl der Lock-in-Perioden bei der Messung N , (iii) die Anzahl der in einer Periode registrierten Frames n und (iv) die Pixel-Anzahl.

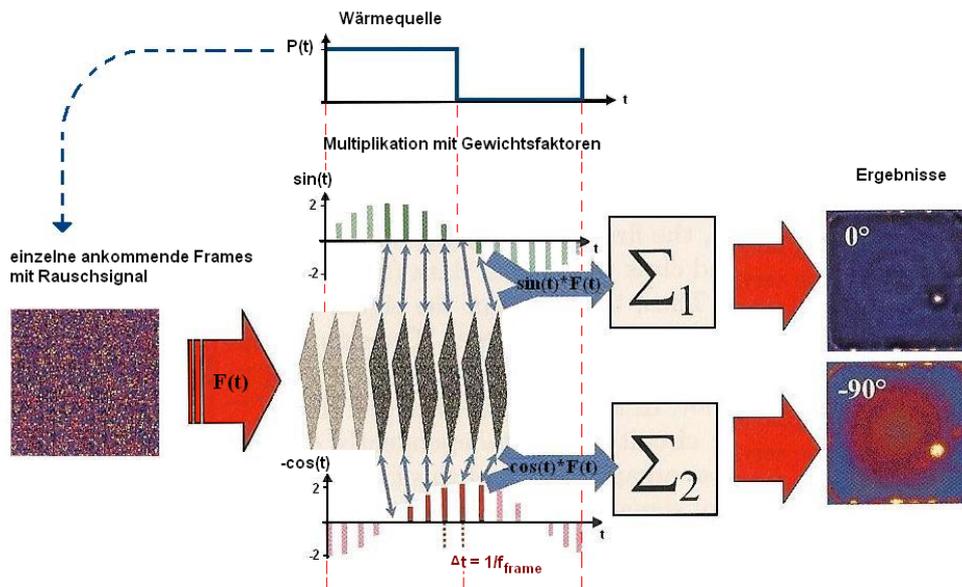


Abbildung 22. Prinzip eines sin/-cos Lock-in-Korrelationsprozess für ein, auf Kamera basierendem Lock-in-Thermografie-System, bei 16 Frames pro Periode, entnommen aus [35].

Jeder Frame, der von der Kamera registrierten Temperatur, ist eine Matrix $F(x,y)$. Dabei stellen x und y die Position jedes einzelnen Pixels im Frame dar [16]. Die Temperatur eines Pixels pro einzelnen Frame ist gegeben mit:

$$F_{i,j}(x,y)$$

$i = 1 \dots N$, i entspricht der Periodennummer

$j = 1 \dots n$, j entspricht der Framenummer pro Periode

Die Korrelationsfunktion K_j entspricht einem Set von Gewichtsfaktoren, die für jede Lock-in-Periode gleich sind. So kann das Ausgangssignal des Lock-in-Prozesses folgenderweise berechnet werden:

$$S(x,y) = \frac{1}{nN} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n K_j F_{i,j}(x,y) \quad (3-2)$$

Die Gesamtzahl der Frames pro Messung ergibt sich aus der Anzahl der Lock-in-Perioden N multipliziert mit der Anzahl der Frames pro Periode n .

Das Produkt nN entspricht der Frame-Rate f_{frame} multipliziert mit der gesamten Messzeit t_{acq} [35].

$$n N = f_{frame} \cdot t_{acq} \quad (3-3)$$

3.2.2 Setting-Parameter und Durchführung der Messungen

Für die durchgeführten Messungen wurde das TDL³³ 384 M Lock-in-System des Herstellers Thermosensorik GmbH verwendet. Der Infrarot-Detektorkopf basiert auf einer "Focal Plane Array" (FPA) von 384x288 einzelnen Detektoren aus Merkur-Cadmium-Tellurium, jeder mit einer Größe von 20x20 μm^2 [35]. Die Detektoren haben eine spektrale Empfindlichkeit im Mittel-Infrarot-Wellenlängenbereich (MWIR³⁴) zwischen 3 und 5 μm . Der Detektorkopf mit Stirling-Kühler liefert eine Auflösung von 384x288 Pixel und erreicht, ab einer Messzeit t_{acq} von 1000 s, eine thermische Auflösung von 72 μK ³⁵ [35]. Eine Ortsauflösung von 10 μm kann bei Verwendung des 2.5x-Mikroskop-Germanium-Objektivs erreicht werden [36].

Vor Beginn jedes Messprozesses wurde ein Offset-Abgleich und eine Temperaturbereich-Kalibrierung mittels Software mit der Temperatur eines Schwarzkörperstrahlers durchgeführt. Da das von der Kamera detektierte Signal nicht nur von der Temperatur des untersuchten Objekts, sondern auch von der Temperatur der Kamera, insbesondere der Linse abhängt, muss letztere für die Kalibrierung berücksichtigt werden. Somit stehen Linse, Temperatur der Probe und Integrationszeit (zur Zählung der eintreffenden Photonen) zueinander in Beziehung. Die für die Messungen verwendeten Lock-in-Setting-Parameter sind in Tabelle 6 dargestellt.

³³ TDL : Thermosensorik Defect Localization.

³⁴ MWIR: Mid-Wave Infrared.

³⁵ Ein Rauschniveau von 72 μK wird ab einer Messzeit von 1000 s erreicht. Dies entspricht einer Rauschdichte von 7 $\mu\text{K s}^{1/2}$ [35].

Tabelle 6. Lock-in-Thermografie-Setting-Parameter

Parameter	Messung mit 28 mm-Objektiv	Messung mit 2.5x Mikroskop-Objektiv
$f_{lock-in}$	10.43 Hz	9 Hz
N	2000 / 4000	9000
n	10	12
t_{acq}	240/480 s	1000 s

Die mikroskopische Untersuchung erfolgte mit Zellen, die keine Shunts aufweisen. Dafür wurde ein Mikroskop-Objektiv mit 2.5-facher Vergrößerung für den Spektralbereich von 3-5 μm benötigt. Der Arbeitsabstand betrug 21 mm. Insgesamt wurden 32 Zellen ausgewählt, davon nur 2 aus der Serie-1. Eine Fläche von ca. 10 mm^2 wurde hier pro Zelle berücksichtigt³⁶. Die Messbedingungen wurden für alle Zellen gleich gehalten. Die Lock-in-Parameter entsprachen einer modulierten Frequenz von 9 Hz für eine modulierte konstante Leistungsdichte von ca. 31 mW/cm^2 . Jede Zelle hat eine unterschiedliche JV-Charakteristik; deshalb wurde eine konstante Leistung angenommen, die durch eine Spannungsquelle kontrolliert wurde. Die Amplituden-Thermografie-Aufnahmen wurden innerhalb von 9000 Perioden mit einer Rate von 12 Frames/Periode aufgenommen. Die Anzahl der Perioden entspricht einer Messzeit von 1000 Sekunden; das ist die Zeit, ab der das niedrigste Rauschniveau erreicht wird.

Für die Messungen mit dem 28 mm-Objektiv wurden alle 14 Module herangezogen. Der Spektralbereich der Linse entspricht dem des Mikroskop-Objektivs. Der Arbeitsabstand betrug ca. 60 cm. Das modulierte Signal für die Messungen an den Modulen wurde mit einem Eingangsstrom von 70 mA durchgeführt. Hier wurde nicht eine konstante eingespeiste Leistung verwendet, da makroskopische Shunts lokalisiert werden sollten. Im Abschnitt 4.3 werden die Ergebnisse der Lock-in-Thermografie-Untersuchungen diskutiert.

³⁶ Die Auflösung der Thermografie-Kamera beträgt 384x288 Pixel mit 2.5-facher Vergrößerung. Der Pixel-Pitch beträgt 24x24 μm und entspricht dem Abstand zwischen zwei Pixeln. Die Sensorgröße ist 20x20 μm^2 . Daraus ergibt sich die untersuchte Fläche: (Pixel-Pitch/Vergrößerungsfaktor)*Pixel, (24 μm /2.5)*384*(24 μm /2.5)*288 = 10.19 mm^2 .

3.3 Weitere Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden die Strom-Spannung-Charakterisierung, die Quantenausbeutemessung, die Elektronenmikroskopie und die optische Spektrometrie beschrieben. Alle Solarzellen wurden mittels der Strom-Spannung-Messungen charakterisiert, und ausgewählte Solarzellen mit dem optischen Mikroskop und mit den anderen oben genannten Methoden untersucht.

3.3.1 IV-Charakterisierung

Die IV-Charakterisierung ist eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden in der Photovoltaik, mit der es möglich ist, Informationen über das elektrische Verhalten von Solarzellen und Solarmodulen in realem Betrieb zu erhalten; jedoch unter Berücksichtigung von Standardbedingungen (STC). Eine Messung unter STC entspricht einer Temperatur von 25°C, einer Strahlungsleistungsdichte von 1000 W/m² und einem Spektrum AM1.5g (siehe Abschnitt 2.1). Diese Charakterisierung wird mittels eines Sonnensimulators durchgeführt, dessen Spektrum dem Spektrum einer Halogenlampe entspricht, und der nicht exakt identisch mit dem Sonnenspektrum AM1.5g ist. Die Intensität der Lampe wurde vor Beginn der Messung kalibriert. Die Temperatur der Probe wird mittels einer gekühlten Platte bei ca. 25°C erhalten. An der Solarzelle wird eine Spannung angelegt, die ansteigend automatisch variiert wird, während gleichzeitig der Strom der Zelle bei der gegebenen Spannung gemessen wird. Aus dieser Messung erhält man die IV-Kennlinie unter Beleuchtung, und aus dieser ist es möglich die Photovoltaik-Parameter der Solarzellen zu ermitteln.

3.3.2 Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz beschreibt, welcher Anteil von einfallenden Photonen zum Photostrom beigetragen. Sie ist eine spektrale Größe bzw. wellenlängenabhängig, einheitenlos und nimmt im Idealfall den Wert 1 an, da maximal pro einfallendes Photon nur ein Elektron-Loch-Paar generiert werden kann.

Die Quanteneffizienz ergibt sich aus der spektralen Empfindlichkeit der Solarzelle $S(\lambda)$, indem die Photostromdichte $J_{ph}(\lambda)$ durch die elementare Ladung q , und die Strahlungsleistungsdichte $E(\lambda)$ durch die Photonenenergie $h\nu$ geteilt werden. Die Externe Quanteneffizienz EQE entspricht dem Verhältnis zwischen der Teilchenflussdichte an den Kontakten ($j_e = J_{sc}/q$) und der einfallenden Photonenflussdichte ($j_\gamma = E/h\nu$) [17]. Die

spektrale Empfindlichkeit ist in Gleichung (3-4) angegeben. Mit der Gleichung (2-13) ist die Photostromdichte gleich der Kurzschlussstromdichte. So wird in Gleichung (3-5) der Zusammenhang zwischen $EQE(\lambda)$ und $S(\lambda)$ definiert.

$$S(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{E(\lambda)} \left[\frac{A}{W} \right] \quad (3-4)$$

$$EQE(\lambda) = \frac{j_e}{j_\gamma} = \frac{h c}{\lambda q} \cdot S(\lambda) \quad (3-5)$$

Die EQE berücksichtigt die Verluste aus Reflexion und eventuelle Abschattung [40]. Die Interne Quanteneffizienz IQE berücksichtigt nur den absorbierten Anteil der Photonen und interne Verluste.

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{A(\lambda)} \quad (3-5)$$

Aufgrund der Opazität der Solarzelle ($T \approx 0$) ergibt sich die Absorption aus der Gleichung (2-6) als $A(\lambda) = I - R(\lambda)$.

Durch die Quanteneffizienz ist es möglich die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle zu bestimmen - Gleichung (3-6). Der Unterschied zur JV-Messung liegt darin, dass im Gegensatz zur Quanteneffizienzmessung, nur ein einziger Punkt mit monochromatischer Strahlung beleuchtet wird. Die Messungen wurden in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 1300 nm durchgeführt. Für den Bereich 300-1000 nm wurde eine Referenzzelle aus Si, und für die Wellenlängen 900-1300 nm eine Referenzzelle aus GaAs verwendet.

$$J_{sc} = \int_0^{\infty} \frac{dj_\gamma(\lambda)}{d\lambda} \cdot EQE(\lambda) d\lambda \quad (3-6)$$

Dabei ist $dj_\gamma/d\lambda$ die Photonenflussdichte pro Wellenlängenintervall und EQE die Externe Quanteneffizienz.

Die Quanteneffizienz beschreibt die fundamentalen Sammlungsverluste in photovoltaischen Bauelementen. In Abbildung 23 sind diese gezeigt.

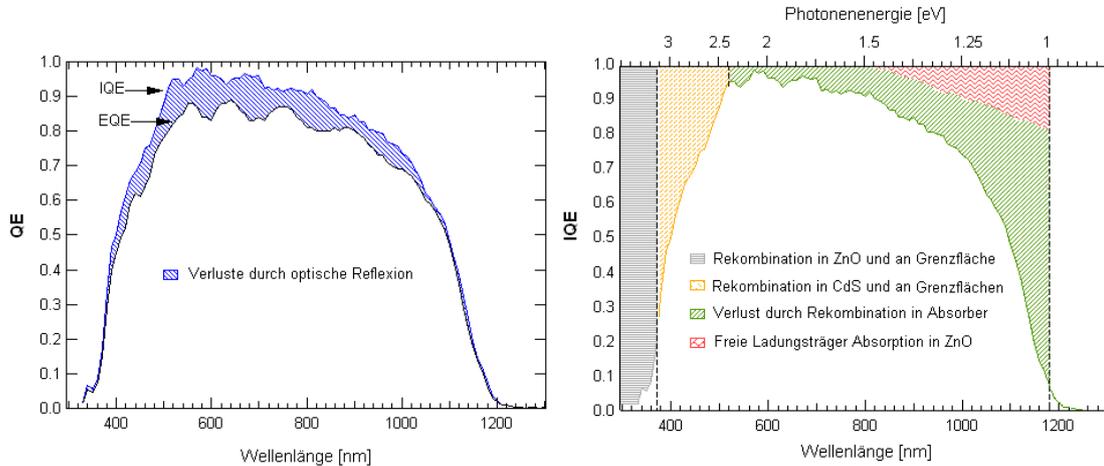


Abbildung 23. Links: Externe- und Interne Quanteneffizienz einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle. Rechts: Interne Quanteneffizienz derselben Solarzelle zur Beschreibung möglicher Sammlungsverluste.

Mittels der Quanteneffizienz kann man die Verluste in den verschiedenen spektralen Bereichen erkennen. In der oberen Grafik (links) entspricht der blaue Bereich den Reflexionsverlusten. In der rechten Grafik entspricht der graue Bereich den Verlusten durch Rekombination in der ZnO-Schicht und an der ZnO/CdS-Grenzfläche. Der gelbe Bereich entspricht den Verlusten in der CdS-Schicht und an den CdS/ZnO- und CdS/CIGS-Grenzflächen. Der grüne Bereich entspricht dem Verlust durch Rekombination im Absorber. Der rote Bereich zeigt die Verluste durch Absorption von freien Ladungsträgern in ZnO; dies reduziert den Beitrag von langwelliger Strahlung (ab ca. $\lambda > 800 \text{ nm}$).

3.3.3 Elektronenmikroskopie – SEM und EDX

Das Elektronenmikroskop erlaubt signifikante Vergrößerungen und Auflösungen einer Probe, da es nicht wie ein optisches Mikroskop durch die Licht-Wellenlänge begrenzt ist. In einem Elektronenmikroskop wird die Probe mittels eines Strahls von Elektronen gescannt. Die Elektronen interagieren mit den Atomen der Probe und es werden Signale erzeugt, die Informationen über Topografie, Komposition und andere Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit, angeben. Zu diesen Signalen zählen z.B. Sekundärelektronen und charakteristische Röntgenstrahlen.

SEM – Scanning Electron Microscope

Diese Methode ermöglicht die Analyse der Topographie und des Materialkontrastes. Mit einem feinen, durch elektromagnetische Linsen fokussierten, Elektronenstrahl (Primärelektronen) wird die Probenoberfläche gescannt. Die Primärelektronen werden beim Erhitzen einer Wolframkathode erzeugt und durch eine Spannung³⁷ zwischen der Kathode und Anode beschleunigt. Dieser primäre Elektronenstrahl kann Elektronen aus den Atomen der Probe herausschlagen, die Sekundärelektronen genannt werden. Die Intensität der Sekundärelektronen wird detektiert. Die Austrittstiefe dieser Sekundärelektronen ist sehr gering (wenige Atomlagen) [38] und deshalb grundsätzlich oberflächenempfindlich, obwohl die Primärelektronen ca. 1 μm in die Probe eindringen.

Ausgewählte Stellen bzw. Shunts in den Solarzellen wurden mit SEM untersucht. Die helleren Stellen in der resultierenden Abbildung entsprechen einer höheren Anzahl von detektierten Sekundärelektronen. Dies ändert sich auch durch die Topografie; somit sind Peaks heller zu sehen.

EDX – Energy Dispersive X-rays

Mittels einer EDX-Messung wird eine quantitative Elementidentifikation der untersuchten Probe ermöglicht. Atome der Probe, die durch die Interaktion mit dem Primärelektronen ein Elektron verloren haben, relaxieren; bei diesem Prozess besetzt ein Elektron der äußeren Schalen den freigewordene Zustand, und die freiwerdende Energie wird als Röntgenquant abgegeben. Die Energie dieser Röntgenstrahlung ist charakteristisch für jedes Element ($K\alpha$ und $L\alpha$). Dieses Signal wird detektiert, und man kann daraus die Konzentration der verschiedenen Elemente in der Probe ermitteln. Die Austrittstiefe der Röntgenstrahlung ist genügend groß [38] um die Zusammensetzung von mehreren Schichten erhalten zu können. Die Ergebnisse einer Messung dieser Art sind Spektren und Abbildungen, die die Elementeverteilung in der Probe darstellen.

³⁷ Für die Messungen für diese Arbeit wurde eine Spannung von 15 kV für SEM und 20 kV für EDX verwendet.

3.3.4 Optische Spektrometrie

Für die spektralen Messungen der Reflexions- und der Transmissionseigenschaften von i-ZnO sowie der Reflexion der Zellenoberflächen, wurde ein Spektrometer mit integrierter Ulbrichtkugel, verwendet. An der Innenfläche der Ulbrichtkugel wird einfallende, monochromatische Strahlung nahezu ideal reflektiert. Die reflektierte Strahlung wird mit einem Photosensor, der in der Kugel platziert ist, detektiert. Aus dem Kurzschlussstrom des Sensors wird eine zum Messsignal proportionale Spannung erzeugt, die durch einen Lock-in-Verstärker, mit einem vom Chopperrad kommenden Spannungssignal, ausgewertet wird [14]. Mit einer Software wird die Auswertung am Computer während der Messung visualisiert und als Ergebnis in eine CSV-Datei – zur weiteren Verwendung – geschrieben.

Die globale Reflexion und Transmission für die Proben mit drei unterschiedlichen i-ZnO-Schichtdicken sowie ausgewählte Solarzellen wurde in 1 nm-Schritten im Bereich von 300-1400 nm gemessen.

3.4 Erfassung und Verarbeitung der Messwerte

Die Darstellung aller durchgeführten Messungen und Auswertungen wurden mit dem wissenschaftlichen Datenanalyse- und Datendarstellungs-Programm IGOR Pro 6.1 des Softwareherstellers WaveMetrics vorgenommen, das speziell für wissenschaftliche Anwendung entwickelt wurde. Für die Auswertungen der Lock-in-Thermografie-Messungen wurde von der Autorin dieser Arbeit ein Programm geschrieben, das in IGOR kompiliert wird. Dieses generiert ein Histogramm aus den Daten der Matrix, die die Information über die Temperaturverteilung auf 110592 Pixel (384x288), angibt. Die Berechnung der Halbwertsbreite jedes Histogramms wird dabei berücksichtigt.

Abbildung 24 zeigt die schematische Illustration der Informationserfassung und der Ergebnispräsentation. Die Beschreibung des Programms sowie die entsprechende Codierung befinden sich im Anhang 1.

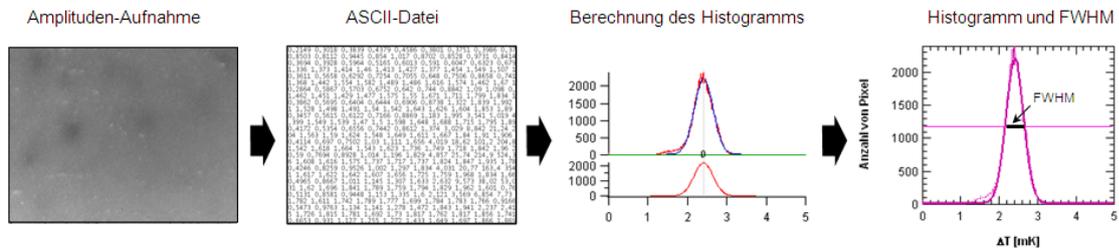
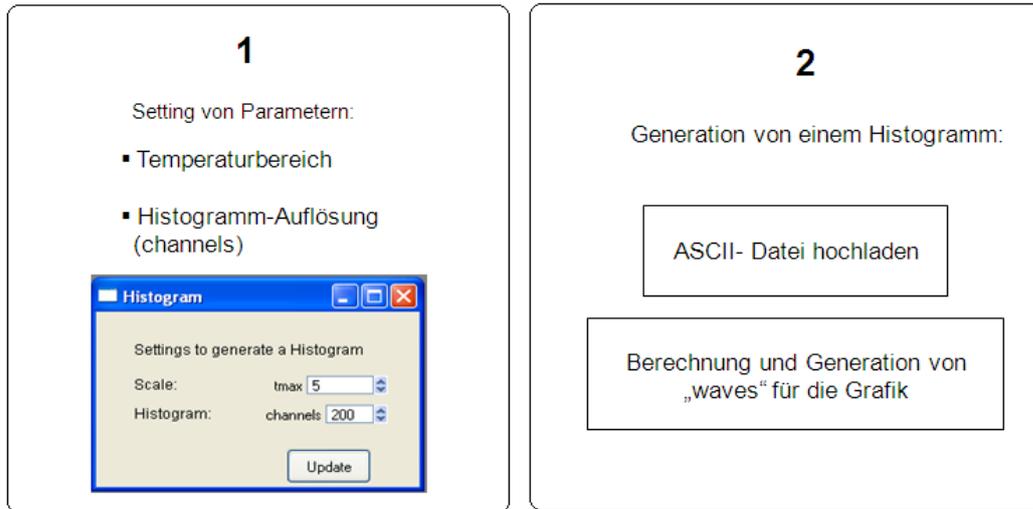


Abbildung 24. Oben: (1) Einstellung von Parametern und (2) logische Reihenfolge der Informationserfassung. Unten: Graphische Darstellung der Reihenfolge der Informationserfassung.

Kapitel IV

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente und Messungen der Module der Serie-1, Serie-2 und Serie-3 (siehe Abschnitt 3.1.3) dargestellt. Die untersuchte Minimodule wurden auf Basis eines $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers im 3-Stufen-Prozess hergestellt. Der Unterschied zwischen den Modulen besteht im Auftragen von verschiedenen i-ZnO-Schichtdicken: 70 nm, 140 nm und 210 nm. Zudem wurden auch Module ohne Auftragen einer i-ZnO-Schicht untersucht. Die i-ZnO-Schicht aller Module wurde mit RF-Sputtering präpariert. Eine dotierte ZnO:Al-Schicht wurde auf alle Module aufgetragen. Durch die Visualisierung von "hot spots" mittels Lock-in-Thermografie können qualitative und quantitative Aussagen über den Einfluss der i-ZnO-Schicht auf die Shunt-Dichte und die Inhomogenitäten in den Zellen getroffen werden. Der Effekt von Shunts und der Einfluss der i-ZnO-Schicht auf die Leistung der Solarzelle werden detailliert betrachtet.

4.1 Einfluss von Shunts an den Zellenverbindungen

Bei den Minimodulen der Serie-1 wurde das Auftreten von Shunts fast ausschließlich an den Zellverbindungen (interconnects) nachgewiesen. In Abbildung 25 werden die Amplituden-Thermografie-Bilder der analysierten Module ohne i-ZnO-Schicht und mit 140 nm i-ZnO-Schichtdicke auf einer Skala von 0 bis 4 mK dargestellt. Je heller die Fläche, desto höher ist die lokale Temperatur. Es wurde beobachtet, dass mehrere "hot spots" bei dem Modul ohne i-ZnO-Schicht auftreten. Diese "hot spots" stellen eine höhere, lokale Stromdichte dar, deren Ursache auf das Vorhandensein von Shunts zurückgeführt wird. Es muss berücksichtigt werden, dass der gesamte Strom, der durch jede Solarzelle des Moduls fließt, gleich ist. Aus diesem Grund erscheinen Solarzellen mit sehr starken Shunts (kurzgeschlossene Zellen) dunkler im Vergleich zu anderen Solarzellen, gleichwohl die Shunts selber sehr hell sind [1] (vgl. Abb. 25 oben).

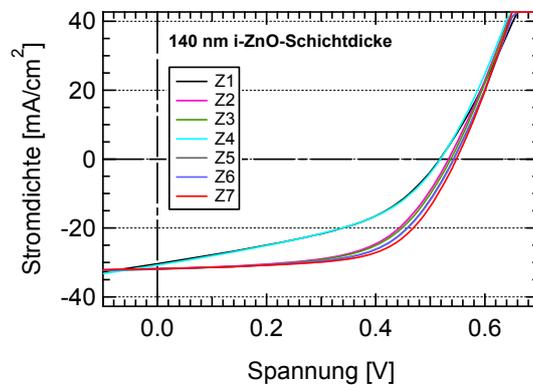
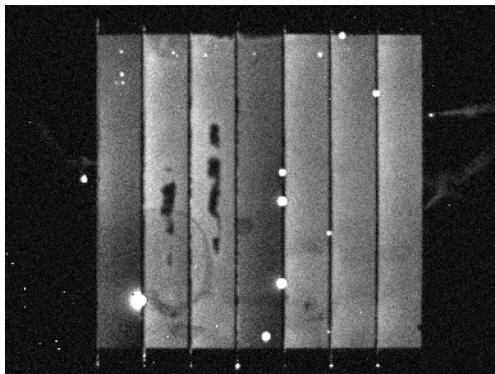
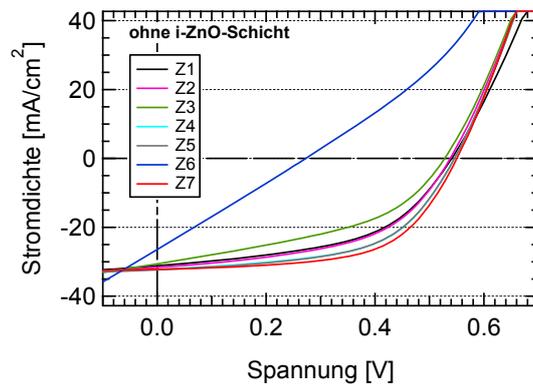
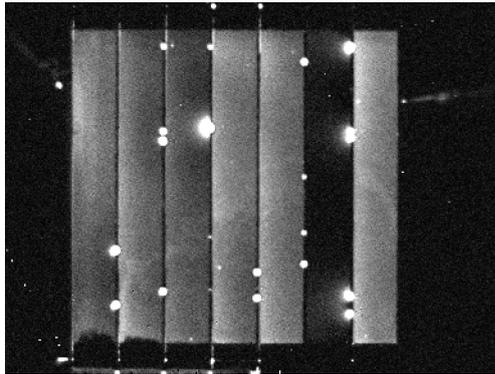


Abbildung 25. Amplituden-Thermografie-Bilder von Proben vor der Entfernung von Shunts, Skala 0-4 mK. Einstellung für die Messung: $f_{mod}=10.33$ Hz, 2000 Perioden, 10 Frames/Periode, 0 und 70 mA Eingangsstrom in Durchlassrichtung, und entsprechende JV-Kennlinien, gemessen unter Standardbedingungen (AM1.5, $T=25^{\circ}\text{C}$). Oben: Modul ohne i-ZnO-Schicht, Unten: Modul mit 140 nm i-ZnO-Schichtdicke.

Nach Beobachtung mit dem Mikroskop vor und nach jedem Schnitt während der Strukturierung, konnte verifiziert werden, dass diese Art von Shunts während des Strukturierungsprozesses entstehen. Hauptsächlich Grund dafür könnte sein, dass an einigen Stellen das Ritzen zu einem Abblättern des Absorbers (bei P2) führt. Die Abstände zwischen den Schnitten P1 und P2 betragen 0.2 mm und zwischen den Schnitten P2 und P3 0.15 mm. Abbildung 26 zeigt die Schnitte der Strukturierung. Auf der schwarzen Fläche (ZnO:Al/i-ZnO/CIGS) erkennt man den Schnitt P1 als zwei parallele, schwarze Linien, die senkrecht von oben nach unten verlaufen. Rechts neben P1 erkennt man den parallel verlaufenden Schnitt P2. Dieser befindet sich in der dunkleren Fläche in der Bildmitte (ZnO:Al/i-ZnO/Mo), die keine klaren Ränder aufweist. Wiederum rechts davon, parallel zu P2, erkennt man schwach die beiden Linien des Schnittes P3. Dieser verläuft in der

Mitte der helleren Fläche, dies ist die Molybdän-Schicht, die ebenfalls sehr unscharfe Ränder hat. Auf beiden Bildern ist gut zu erkennen, jeweils auf halber Höhe, ein Shunt, der rechts von P3 liegt.

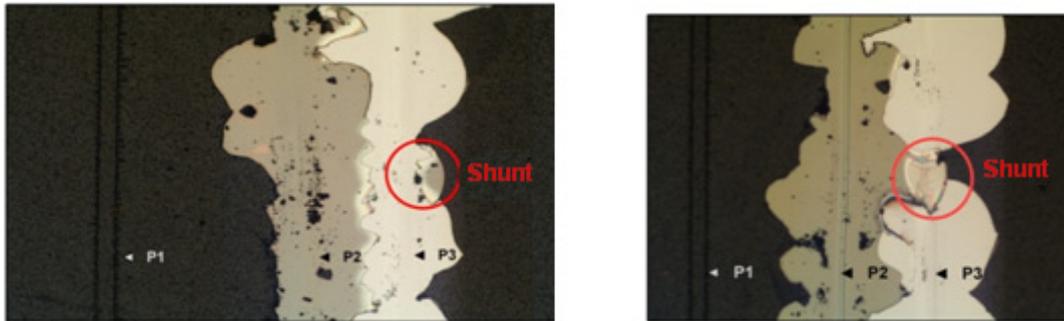


Abbildung 26. Mikroskopaufnahmen mit 20x-Objektiv an der Zellenverbindung. Links: Modul mit 70 nm i-ZnO-Schichtdicke, Shunt zwischen Zelle 1 und Zelle 2. Rechts: Modul mit 140 nm i-ZnO Schichtdicke, Shunt zwischen Zelle 4 und Zelle 5.

Durch den Schnitt P2 resultiert ein sehr unregelmäßiger und, an mehr als einer Stelle, so breiter Ritz, dass er mit dem Schnitt P3 überlappt. Dadurch kann ZnO und Mo in Kontakt kommen und es entsteht ein Shunt. Bei dieser Serie von Modulen könnte die Haftung zwischen dem Absorber (CIGS) und Molybdän nicht gut gewesen sein, was dazu geführt hat, dass der Absorber abblättert oder abplatzt. Die Haftung des Absorbers am Rückkontakt spielt folglich während des Strukturierungsprozesses in der Herstellung eine bedeutende Rolle.

Die Lock-in-Thermografie-Technik erlaubt nicht nur die Detektion von Shunts, sondern auch ihre Entfernung. Mittels eines Topografie-Bildes bzw. "live"-Bildes können "leuchtende" Shunts entfernt werden. Abbildung 27 zeigt zum Beispiel, dass die Zelle 6 des Moduls ohne i-ZnO Schicht nach der Entfernung von Shunts an der Zellenverbindung wieder "aktiv" ist. Die Entfernung der stärksten Shunts an den Zellenverbindungen wurde mit einem Eisen-Stift bei den Modulen ohne i-ZnO-Schicht, mit 70 nm und 140 nm i-ZnO-Schichtdicke durchgeführt, indem die ZnO/CdS/CIGS-Schichten der Zelle entfernt wurden. Nach diesem Prozess haben sich alle Werte der Photovoltaik-Parameter verbessert (vgl. Abbildung 28). Die noch verbleibenden Shunts sind relativ schwache Shunts, die nicht in einem "live"-Modus detektiert werden können. Das Modul mit der dicksten i-ZnO-Schicht von 210 nm weist keine Shunts auf.

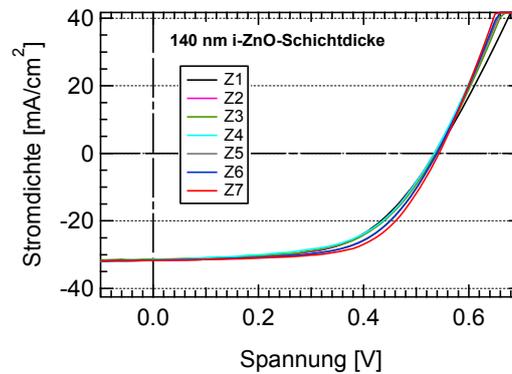
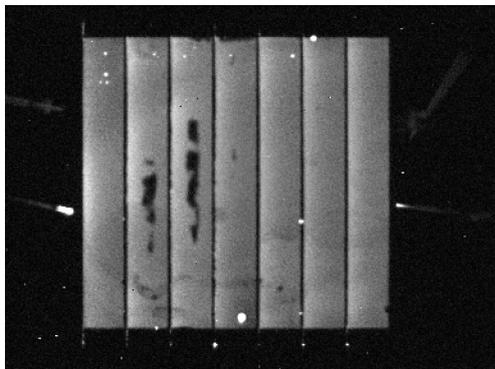
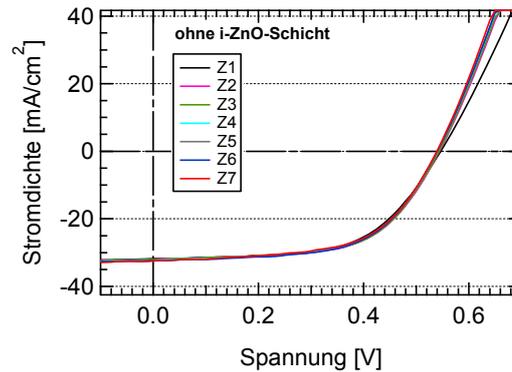
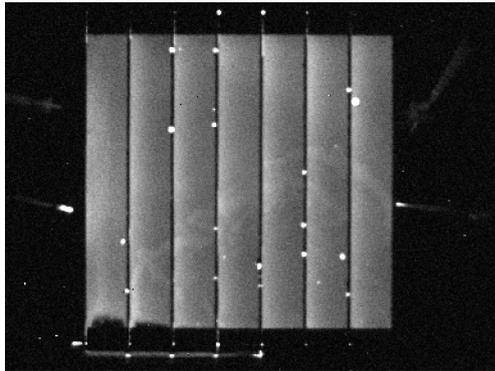


Abbildung 27. Amplituden-Thermografie-Bilder von Proben nach der Entfernung von Shunts, Skala 0-4mK. Einstellung für die Messung: $f_{\text{mod}}=10.43$ Hz, 2000 Perioden, 10 Frames/Periode, 0 und 70 mA Eingangstrom in Durchlassrichtung, und entsprechende JV-Kennlinien, gemessene unter Standardbedingungen (AM1.5, $T=25^\circ\text{C}$). Oben: Modul ohne i-ZnO-Schicht, Unten: Modul mit 140 nm i-ZnO Schichtdicke.

Die Strom-Spannung-Charakteristika der Zellen des Moduls ohne i-ZnO Schicht zeigen nach der Entfernung von Shunts einen ähnlichen Verlauf, mit einem übereinstimmenden Arbeitspunkt bei allen Zellen.

Die Minimodule mit den vier verschiedenen i-ZnO-Schichtdicken wurden vor und nach dem Entfernen von Shunts an den Zellverbindungen untersucht. Beobachtet wurden die Photovoltaik-Parameter Effizienz (η), Füllfaktor (FF), Leerlaufspannung (V_{oc}) und Kurzschlussstromdichte (J_{sc}). Dafür wurden die Strom-Spannung-Charakteristika unter Beleuchtung jeder Solarzelle der Minimodule gemessen, und die Solarzellenparameter wurden extrahiert. Im Folgenden sind die Ergebnisse der durchgeführten Messungen dargestellt.

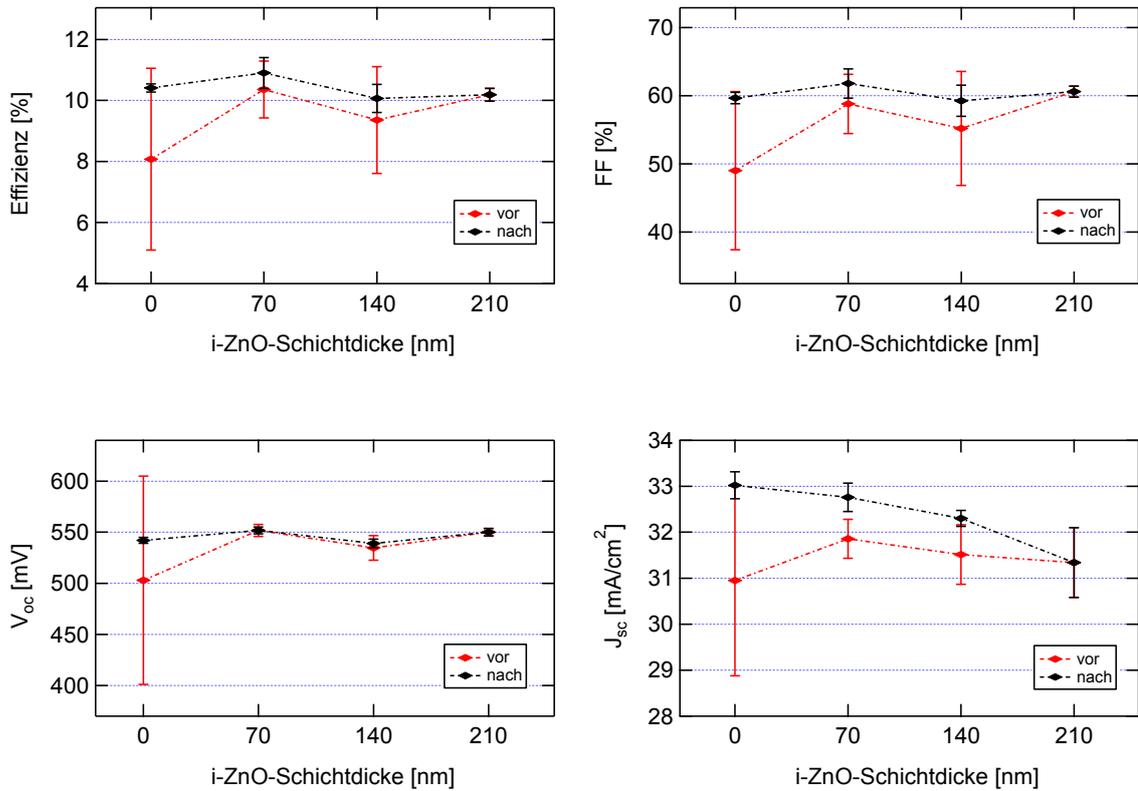


Abbildung 28. Photovoltaik-Parameter aller Einzelzellen aller Module der Serie-1 (aktive Zellfläche ca. 2.34 cm^2 , AM1.5) Die rote Kurve zeigt die Werte der Messungen vor der Entfernung von Shunts der Minimodule. Die schwarze Kurve entspricht den Werten der Messungen nach der Entfernung von Shunts an den Zellenverbindungen.

Die Grafiken in Abbildung 28 zeigen die gemessenen Werte von Effizienz, Füllfaktor, Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte, der in jedem Modul enthaltenen Solarzellen, mit jeweiligem Mittelwert und den jeweils berechneten Fehlerbalken, die die Standardabweichungen zeigen. In Tabelle 7 wird die Datenvarianz der Standardabweichung (Sd) der PV-Parameter für jede i-ZnO-Schichtdicke gezeigt. Die Tabelle enthält die Werte der Minimodule vor der Shunt-Entfernung. Jeder einzelne Wert der Standardabweichung berücksichtigt jeweils 7 Modulzellen.

Tabelle 7. Standardabweichung der Photovoltaik-Parameter jedes Moduls der Serie-1.

i-ZnO	Sd η	Sd FF	Sd V _{oc}	Sd J _{sc}
0 nm	2.98	11.60	101.92	2.07
70 nm	0.93	4.35	5.82	0.42
140 nm	1.75	8.38	12.02	0.64
210 nm	0.16	0.80	4.42	0.56

Der Einfluss der undotierten i-ZnO-Schicht ist besonders hervorzuheben, da sie zu einer Stabilisierung der Ergebnisse führt. Von den Modulen ohne i-ZnO-Schicht hin zu den Modulen mit 210 nm i-ZnO-Schichtdicke nimmt die Standardabweichung merklich ab. Das Modul mit 140 nm i-ZnO-Schichtdicke folgt dem Trend, indem es kleinere Standardabweichungen als das Modul ohne i-ZnO-Schicht aufweist. Die Erhöhungen der Werte gegenüber 70 nm i-ZnO-Schichtdicke sind auf Shunts an den Zellenverbindungen und Rändern zurückzuführen, die nicht entfernt werden konnten. Nach der Shunt-Entfernung an den Zellenverbindungen konnte eine Verbesserung aller Photovoltaik-Parameter bei allen gemessenen Zellen beobachtet werden.

4.2 Einfluss der i-ZnO-Schicht auf die Solarzellenparameter

Alle im Modul enthaltenen Solarzellen wurden unter gleichen Bedingungen gemessen, und ihre Ergebnisse miteinander verglichen. Insgesamt wurden 98 Solarzellen untersucht, davon waren 35 Zellen ohne i-ZnO-Schicht und je 21 Zellen mit einer i-ZnO-Schicht von 70, 140 und 210 nm. Für die Interpretation des Effektes von Shunts auf die Zellfläche, wurden im Folgenden die Werte der Serie-1 nach Entfernung der Shunts an den Zellenverbindungen herangezogen. Abbildung 30 zeigt den Verlauf der Mittelwerte und die dazugehörigen Standardabweichungen der einzelnen Solarzellenparameter für die verschiedenen i-ZnO-Schichtdicken. Über alle drei Serien fällt auf, dass die Standardabweichungen aller Photovoltaik-Parameter der Solarzellen ohne i-ZnO-Schicht eine signifikante Größe haben. Im Gegensatz dazu stehen die Solarzellen mit einer i-ZnO-Schicht von 210 nm. Diese weisen bei allen oben genannten Parametern (mit einer einzigen Ausnahme) eine Standardabweichung in sehr geringem Maße auf. Daraus könnte man schließen, dass bei den Solarzellen mit 210 nm i-ZnO eine relative Homogenität in der Leistung aller Solarzellen besteht. Diese Annahme wird gestützt durch den Verlauf der JV-Kennlinien der Zellen mit 210 nm i-ZnO-Schichtdicke. Abbildung 29 zeigt generell, dass die Kurvenverläufe beim maximalen Arbeitspunkt übereinstimmen. Dieses fast konstant elektrische Verhalten könnte durch die i-ZnO-Schichtdicke bewirkt werden. Die schon oben erwähnte Ausnahme ist die Standardabweichung bei der Kurzschlussstromdichte des Moduls mit der dicksten i-ZnO-Schicht der Serie-1. Dieses Modul weist einen Kratzer mit einer signifikanten Größe auf (siehe Abbildung 49). Der Strom des Moduls wird durch die Fläche der kleinsten Zelle begrenzt, daraus folgt der Unterschied in der Standardabweichung der Kurzschlussstrom-

dichte. Die große Standardabweichung für das Modul mit 140 nm i-ZnO-Schichtdicke der Serie-2 ist auf drei schwere Shunts zurück zu führen, die aufgrund des Abplatzens des Absorbers auf der Zellfläche entstanden sind. Mittels EDX wurde bestätigt, dass an der Stelle die Elemente Cu, Ga, In und Se des Absorbers fehlen. Wenn somit ZnO und Mo in direkten Kontakt kommen, kann eine i-ZnO-Schichtdicke von 140 nm keine Shunts vermeiden.

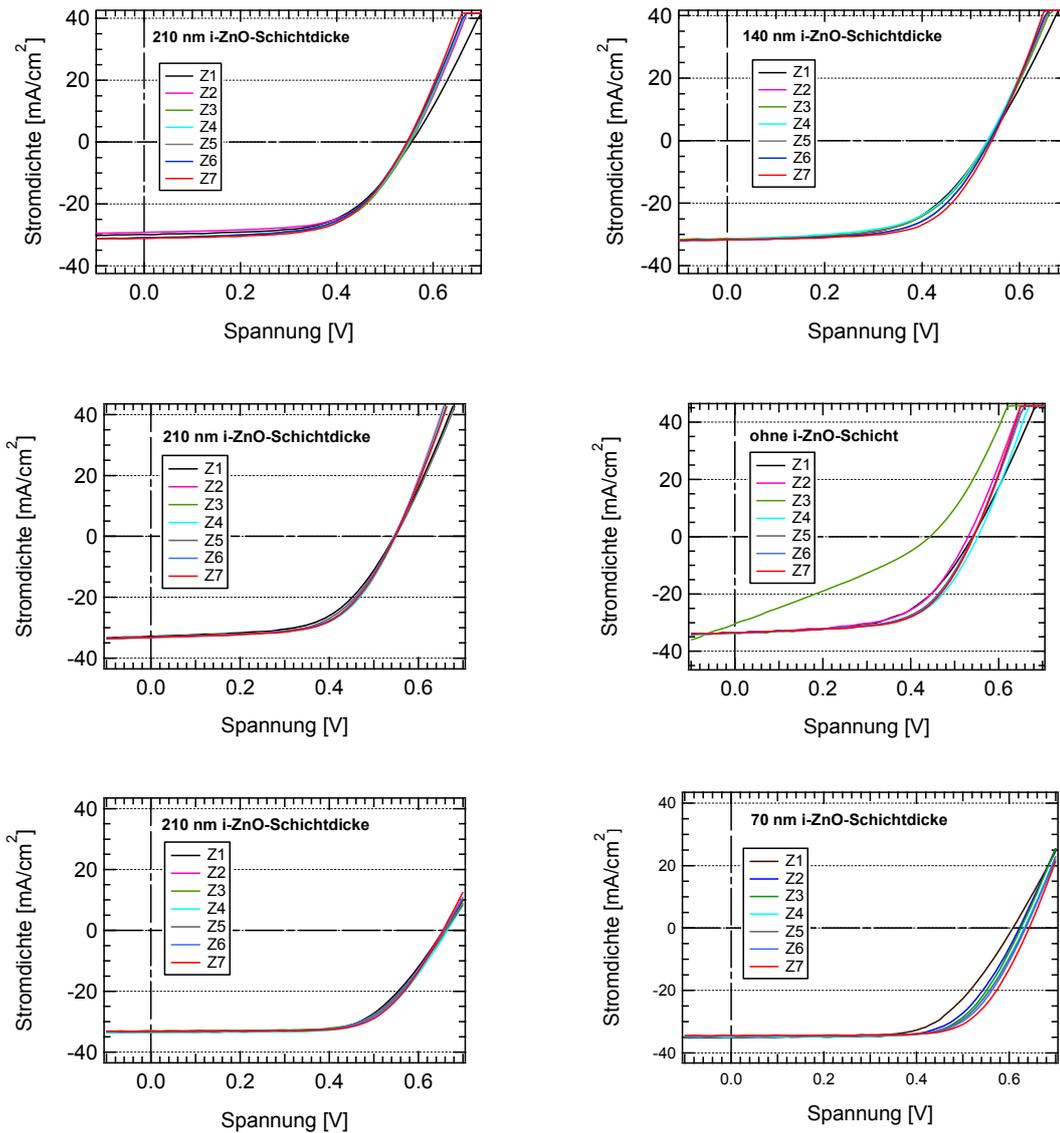


Abbildung 29. Strom-Spannung-Charakteristika unter Beleuchtung jeder Zelle des Moduls mit 210 nm i-ZnO-Schichtdicke. Oben: Serie-1. Mitte: Serie-2. Unten: Serie-3. Zum Vergleich sind daneben die entsprechenden Strom-Spannung-Charakteristika der Zellen mit 140 nm, 0 nm und 70 nm i-ZnO dargestellt.

Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen der gezeigten Kurven sind in Anhang 2 zu finden.

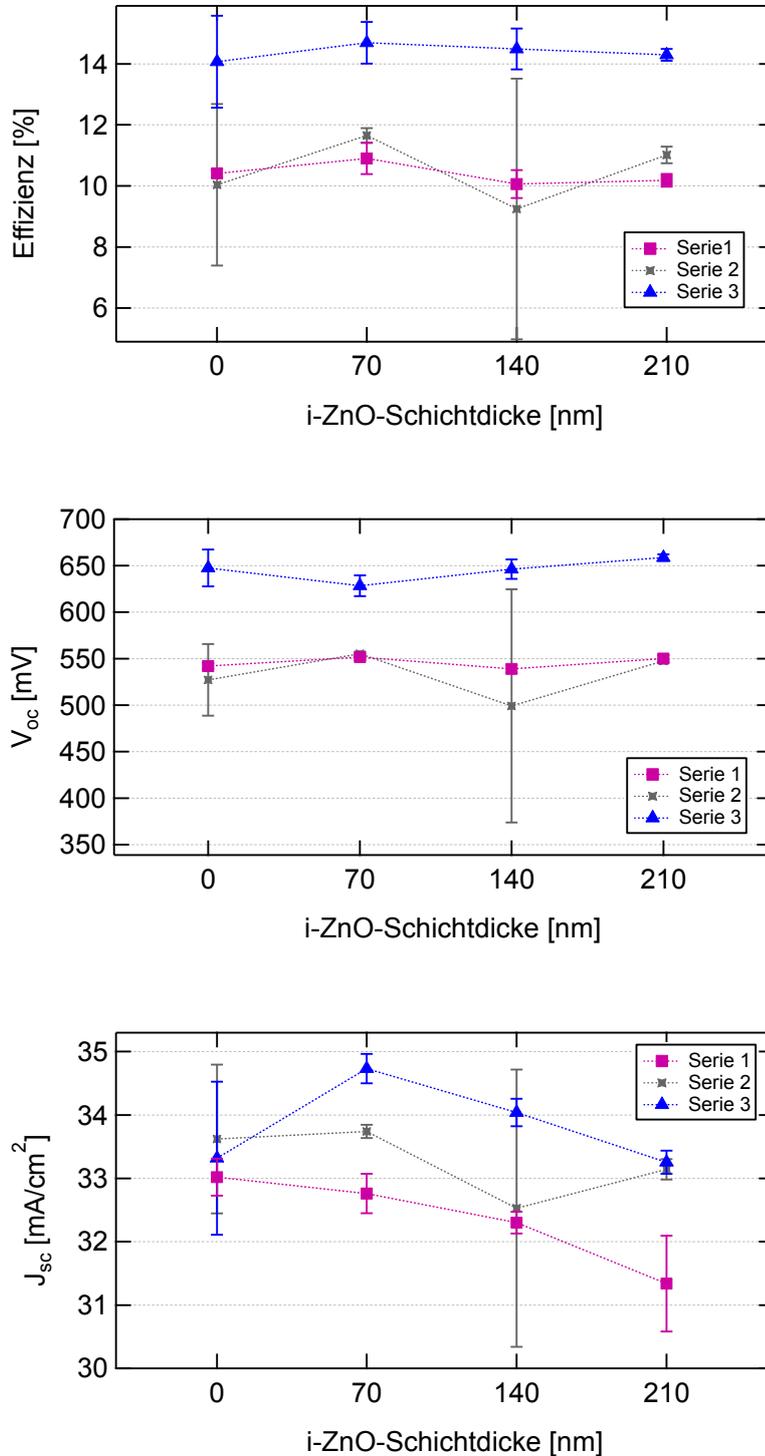


Abbildung 30. Solarzellen-Parameter aller Einzelzellen aller Module. Die Standardabweichung ist mit Balken und der Mittelwert mit Markern dargestellt. Jeder Balken zeigt die Standardabweichung aller 7 Zellen aus demselben Modul. Bei Serie-3 sind 21 Zellen ohne i-ZnO berücksichtigt.

Für den Solarzellenparameter Effizienz (η) kann konstatiert werden, dass die Mittelwerte annähernd über alle Serien einen leichten Abfall ab einer Schichtdicke von 70 nm i-ZnO zeigen (siehe Abbildung 30). Die Serie-3 weist mit maximal 14.7 % (Mittelwert) bei 70 nm Schichtdicke, den absolut höchsten Wirkungsgrad auf³⁸. Serie-1 und Serie-2, die parallel hergestellt wurden, verlaufen im Wirkungsgrad nahezu identisch und geringer als die Serie-3.

Die Leerlaufspannung (V_{oc}) zeigt im Verlauf der Mittelwerte einen konstanten Charakter, also eine Unabhängigkeit von der i-ZnO-Schichtdicke.

Die Verläufe der Mittelwerte der Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) zeigen über alle Serien einen deutlichen Abfall ab einer Schichtdicke von 70 nm. Die nicht diesem Verlauf folgende Serie-2 wird bei einer Schichtdicke von 140 nm durch einen extremen Ausreißer geprägt. Für die Zellen ohne i-ZnO-Schicht sind die Werte der Kurzschlussstromdichte ähnlich.

Beim Füllfaktor (FF) sind alle Werte vergleichbar mit denen der Effizienz. In diesem Versuch ist der Füllfaktor begrenzt durch den Serienwiderstand der Kontakte, bedingt durch den Aufbau der Zellen – nämlich den Streifenzellen des Moduls. Aus diesem Grund erfolgt die Interpretation des Füllfaktors an späterer Stelle in dieser Arbeit, mit der Untersuchung von Solarzellen mit Kontaktfingern.

In der nächsten Betrachtung werden Solarzellen, die die gleiche i-ZnO-Schichtdicke haben, miteinander verglichen. Dieser "interne" Vergleich berücksichtigt zwei Zellen: die beste Zelle, als Referenz-Zelle (100 %), und die Zelle mit den niedrigsten Solarzellen-Parametern (siehe Anhang 2, Serie-3). Damit wird die Abhängigkeit der Solarzellenparameter-Verluste von der i-ZnO-Schichtdicke beschrieben. Abbildung 31 zeigt die Darstellung dieses Effektes für die Serie-3; die Zellen dieser Serie weisen die besten Wirkungsgrade auf und zudem liegt die größte Anzahl an Messwerten vor.

³⁸ Die Referenzzelle der Produktion zu der auch die Serie-3 gehört hat eine Effizienz von 19.4 % und ist damit die bisherige CIGS-Rekordsolarzelle des Helmholtz-Zentrum Berlin.

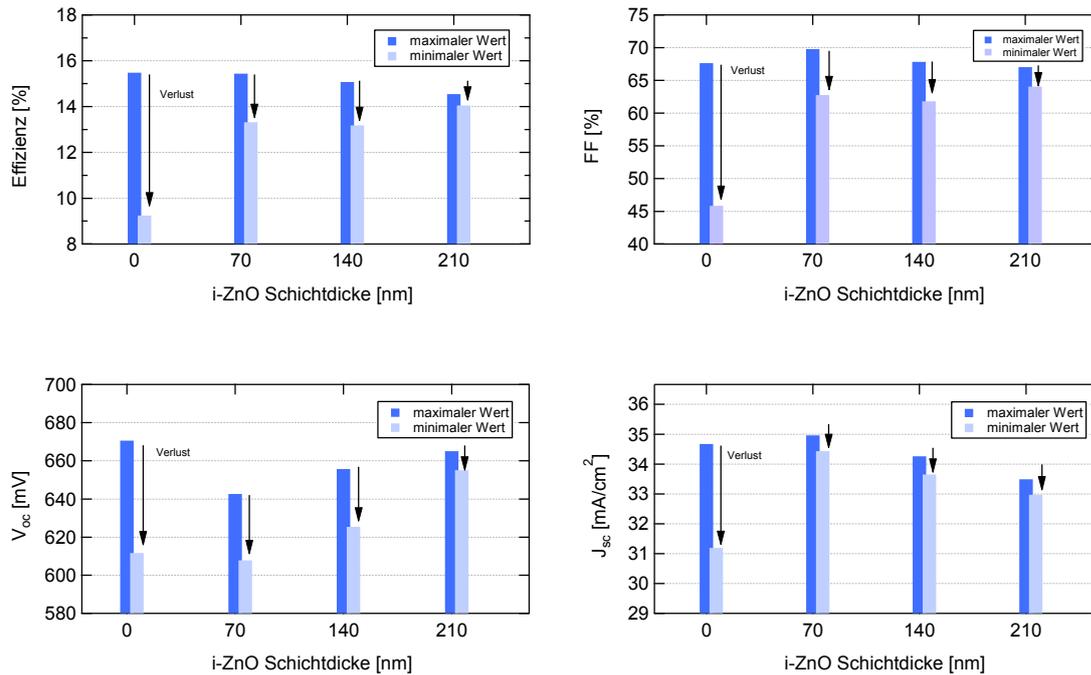


Abbildung 31. Differenz zwischen maximalem und minimalem Wert der Solarzellen-Parameter von Serie-3. Die einzelnen Messwerte dazu sind im Anhang zu finden.

Die größten Verluste sind bei den Zellen festzustellen, die keine i-ZnO-Schicht haben. Es treten ca. 40 % Verlust bei der Effizienz, ca. 32 % beim Füllfaktor, ca. 9 % bei der Leerlaufspannung und ca. 10 % bei der Kurzschlussstromdichte auf. Diese Verluste könnten als Folge der vorhandenen Shunts an der Oberfläche bezeichnet werden.

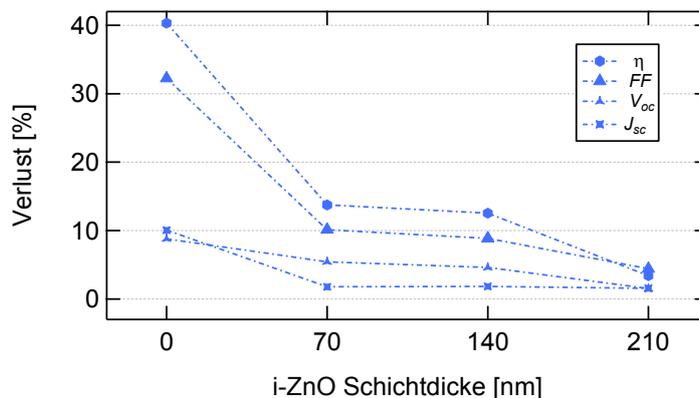


Abbildung 32. Differenz zwischen maximalem und minimalem Wert der Solarzellenparameter der Serie-3 in Abhängigkeit von der i-ZnO-Schichtdicke.

Wie Abbildung 32 zeigt, nehmen mit zunehmender Schichtdicke die Verluste ab. Eine sprunghafte Reduzierung der Verluste tritt grundsätzlich beim Vorhandensein einer i-ZnO-Schicht ein – zu beobachten zwischen den Werten der Zellen ohne i-ZnO-Schicht und denjenigen mit einer Dicke von 70 nm. Die Abnahme des Verlustes fällt indes nicht mehr so stark aus, wenn man die beiden Schichtdicken 70 nm und 140 nm vergleicht. Die Reproduzierbarkeit von Solarzellen mit stabilen Photovoltaik-Parametern verbessert sich also mit zunehmender i-ZnO-Schichtdicke.

Im Folgenden werden die Verlaufstrends der PV-Parameter dargestellt. Um den Verlaufstrend der Solarzellen-Parameter in Abhängigkeit der i-ZnO-Schichtdicke deutlich zu machen, werden die Zellen mit Shunts ausgeschlossen, und es finden nur die besten Werte Berücksichtigung, die den Trend bestimmen. Die Tendenz der drei Serien für alle Solarzellen-Parameter wird in Abbildung 33 dargestellt.

Die oberen drei Grafiken in Abbildung 33 zeigen, dass die Effizienz mit zunehmender i-ZnO-Schichtdicke tendenziell leicht fallend ist und positiv mit der Kurzschlussstromdichte korreliert. Die Reduktion der Effizienz ist auf den Abfall der Kurzschlussstromdichte zurückzuführen.

Für die Leerlaufspannung kann kein tendenziell steigender oder fallender Verlauf festgestellt werden. Man könnte einen konstanten Verlauf über alle Schichtdicken annehmen.

Der deutlichste Trend ist bei der Kurzschlussstromdichte zu beobachten. Hier fällt über alle Serien die Kurzschlussstromdichte mit zunehmender i-ZnO-Schichtdicke ab.

Um den Abfall der Kurzschlussstromdichte genauer zu betrachten, wird im Folgenden die Serie-3 herangezogen. Es werden die optischen Eigenschaften dieser Zellen untersucht. Abbildung 34 zeigt für die verschiedenen i-ZnO-Schichtdicken den Verlauf des Produktes aus der gemessenen Reflexion der Zellen und der Photonenflussdichte des Lampenspektrums des Sonnensimulators. Besonders auffallend ist, dass im Bereich von 800 bis 1000 nm bei 70 nm i-ZnO-Schichtdicke eine viel niedrigere Reflexion auftritt, als bei den anderen Schichtdicken. In Tabelle 8 werden die Maximalwerte der Kurvenverläufe gezeigt, die im Wellenlängenbereich von 800 bis 1000 nm auftreten.

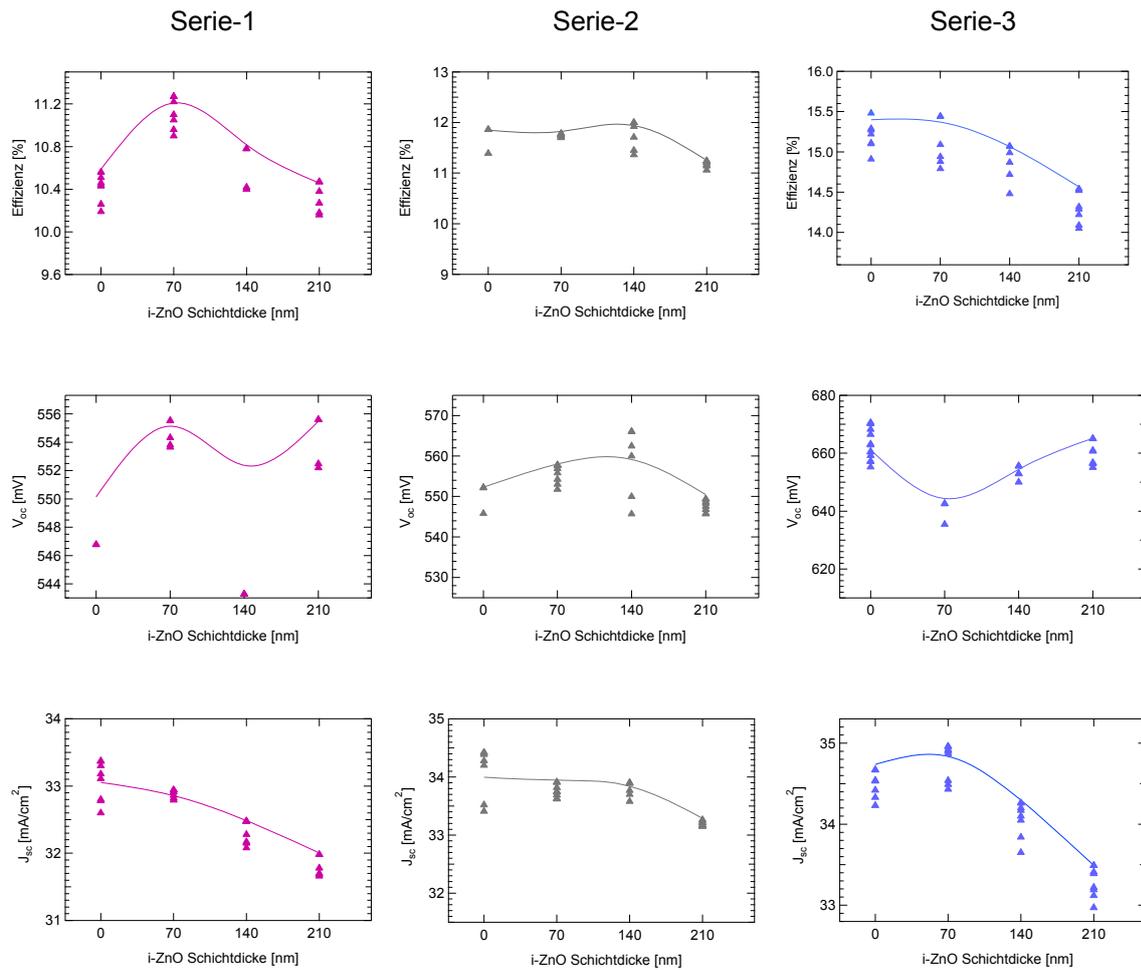


Abbildung 33. Trendverläufe der Solarzellenparameter Effizienz, Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung in Abhängigkeit der i-ZnO-Schichtdicke. Die Marker zeigen die Werte von relativ guten Zellen; Zellen mit Shunts sind bei dieser Betrachtung ausgeschlossen.

Der Trendverlauf des Füllfaktors wird am Ende dieses Abschnitts (4.2) analysiert. Die entsprechenden Grafiken zu den Trendverläufen der Modulzellen befinden sich in Anhang 3.

Besonders hervorzuheben ist, dass das Maximum II bei der Schichtdicke von 70 nm um das ca. Dreifache von den Werten der anderen Schichtdicken abweicht. Das Maximum II tritt immer zwischen 900 und 903 nm auf.

Die Ergebnisse der Reflexionsmessungen der Zellen sind in Anhang 4 zu finden. Ebenso sind dort die Ergebnisse des Produktes aus der gemessenen Reflexion und der Photonenflussdichte des Sonnenspektrums zu finden.

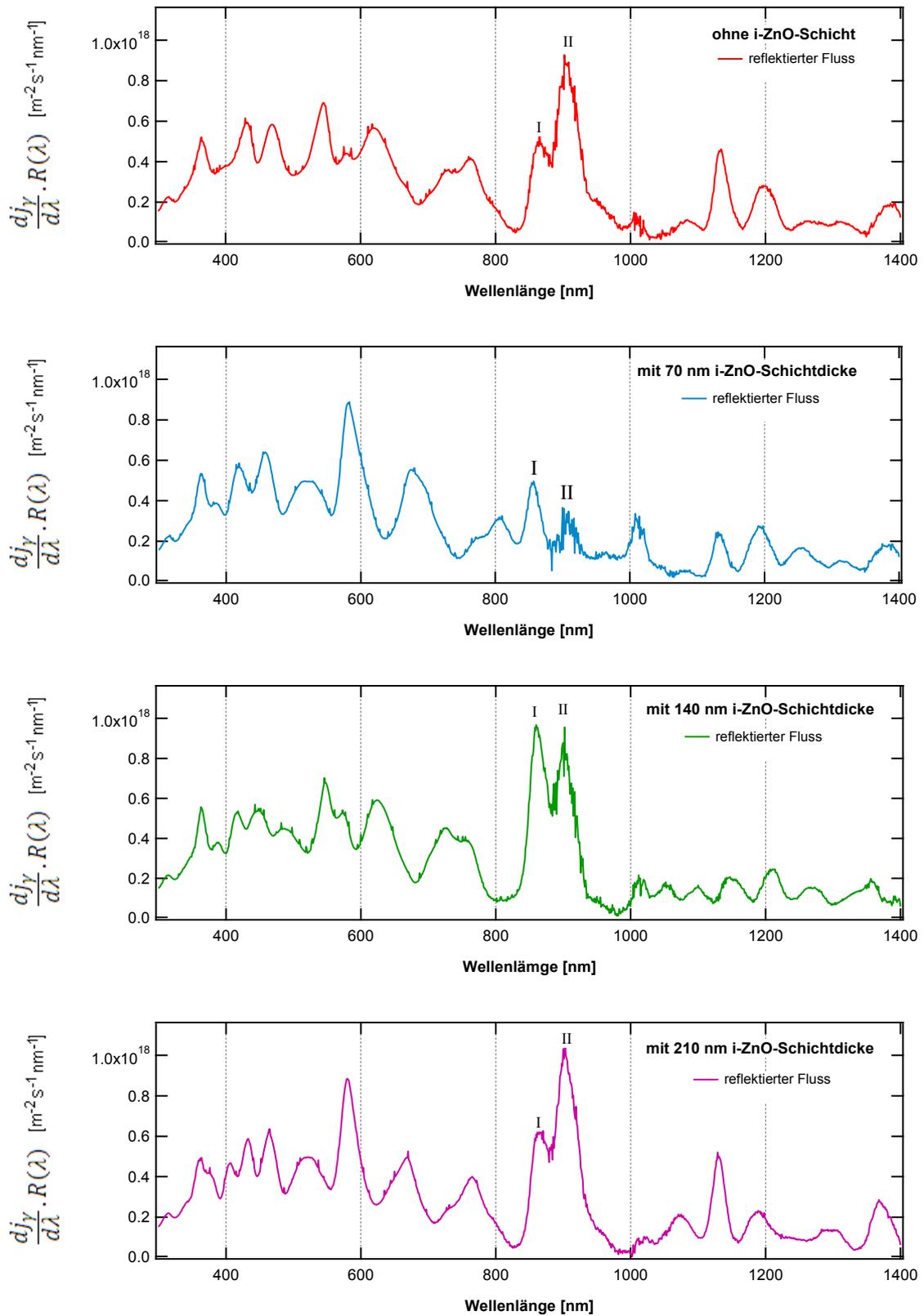


Abbildung 34. Produkt aus der gemessenen Reflexion und der Photonflussdichte des Lampenspektrums des Sonnensimulators in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Tabelle 8. Maximalwerte des Produktes aus der gemessenen Reflexion der Zellen und der Photonenflussdichte des Lampenspektrums des Sonnensimulators.

800-1000 nm	0 nm ($\times 10^{17}$)	70 nm ($\times 10^{17}$)	140 nm ($\times 10^{17}$)	210 nm ($\times 10^{17}$)
Maximum I	5.61	4.97	9.66	6.27
Maximum II	9.27	3.47	9.56	10.45

In Abbildung 35 wird ersichtlich, dass von 0 bis 140 nm eine negative Korrelation zwischen Kurzschlussstrom und dem relativen, reflektierten Anteil des Gesamtflusses, beziehungsweise eine positive Korrelation mit dem relativen, transmittierten Anteil des Gesamtflusses bestehen könnte - letzterer wurde berechnet, indem der reflektierte Anteil des Gesamtflusses von der Photonenflussdichte des Lampenspektrums in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 1400 nm subtrahiert wurde.

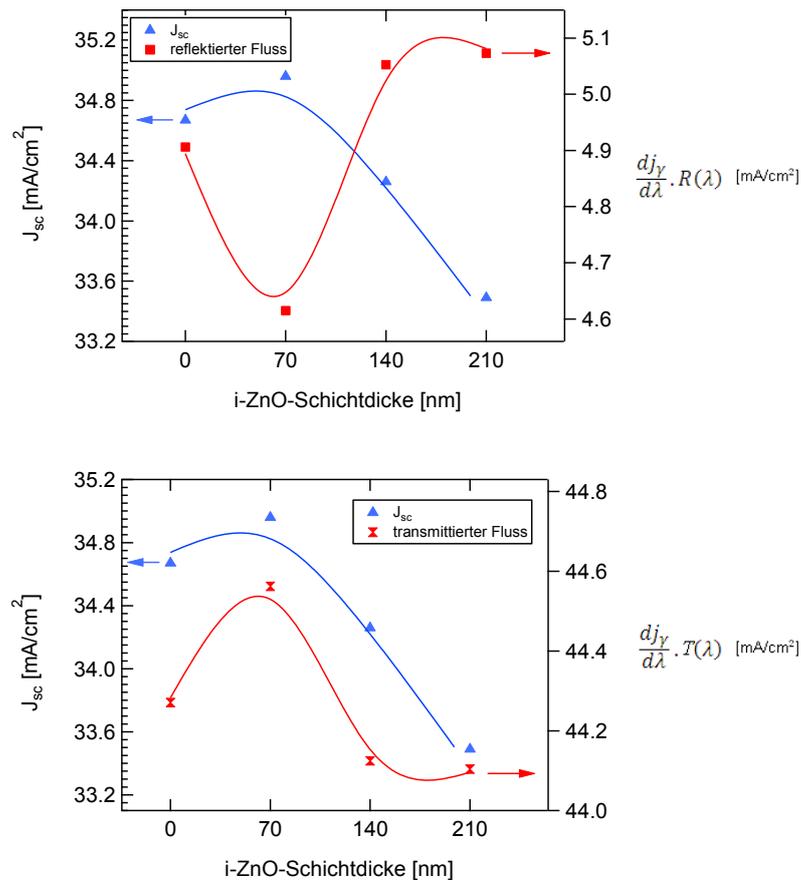


Abbildung 35. Zusammenhang zwischen der i-ZnO-Schichtdicke und dem Verlauf der Kurzschlussstromdichte und des relativen reflektierten Flusses (oben) sowie dem Verlauf der Kurzschlussstromdichte und des relativen transmittierten Flusses (unten).

Bei den Zellen mit Schichtdicken von 140 nm und 210 nm spielt die Absorption in der i-ZnO-Schicht eine bedeutende Rolle. Diese Annahme wurde durch die Untersuchung der optischen Eigenschaften (vgl. Ergebnisse Abb. 36 und 38) von auf Glas aufgetragenem, undotiertem ZnO bestätigt (siehe Abbildung 37). Diese zusätzlichen Proben (nur i-ZnO auf Glas) wurden im selben Arbeitsprozess wie die Minimodule der Serie- 2 und Serie-3 mit hergestellt. Die globale (direkte und diffuse) Transmission und die Reflexion an der i-ZnO-Schicht wurden in einer Ulbrich-Kugel gemessen. Dadurch wurde die Absorption für die verschiedenen i-ZnO-Schichtdicken berechnet. Abbildung 36 zeigt die Absorptionskurve als Funktion der Wellenlänge. Die Verläufe der Reflexion und Transmission befinden sich in Abbildung 38. Für diese beiden Verläufe sieht man, dass bei zunehmender i-ZnO-Schichtdicke Interferenzen auftreten.

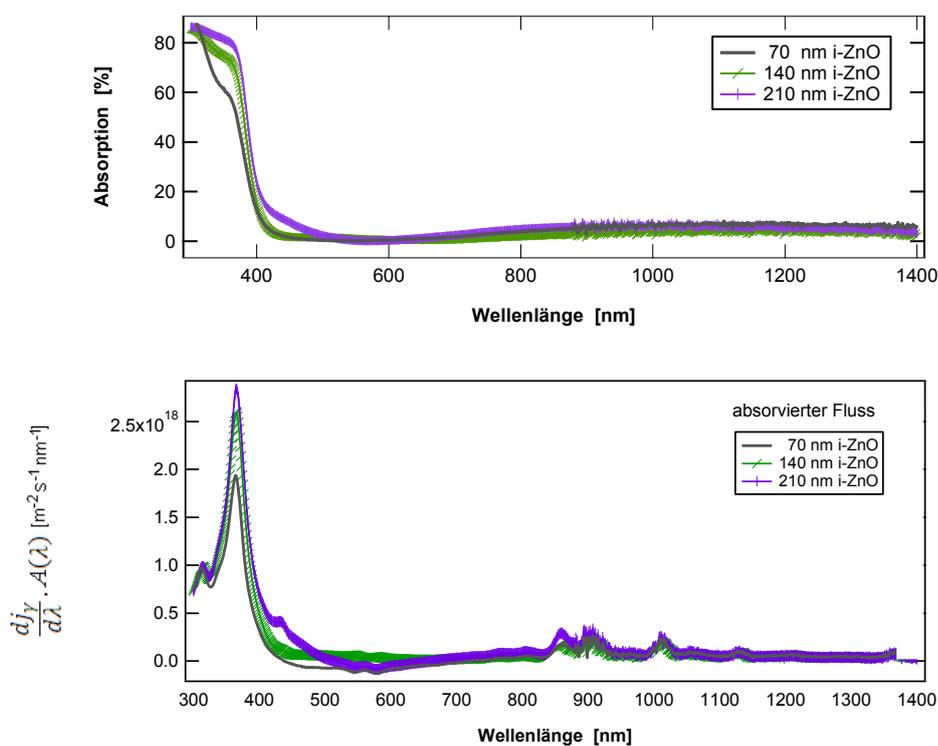


Abbildung 36. Oben: Absorption von i-ZnO in einer Wellenlängenbereich von 300-1400 nm. Unten: Produkt aus der berechneten Absorption und der Photonendichte des Lampenspektrums des Sonnensimulators.

Über den gesamten Wellenlängenbereich ist die Absorption für die dickste i-ZnO-Schicht am größten. Eine stärkere Absorption tritt für Wellenlängen zwischen 300 und 500 nm auf. Bei allen i-ZnO-Schichtdicken korreliert der relative, absorbierte Anteil des

gesamten Flusses negativ mit der Kurzschlussstromdichte. In Abbildung 37 wird dieser Zusammenhang gezeigt.

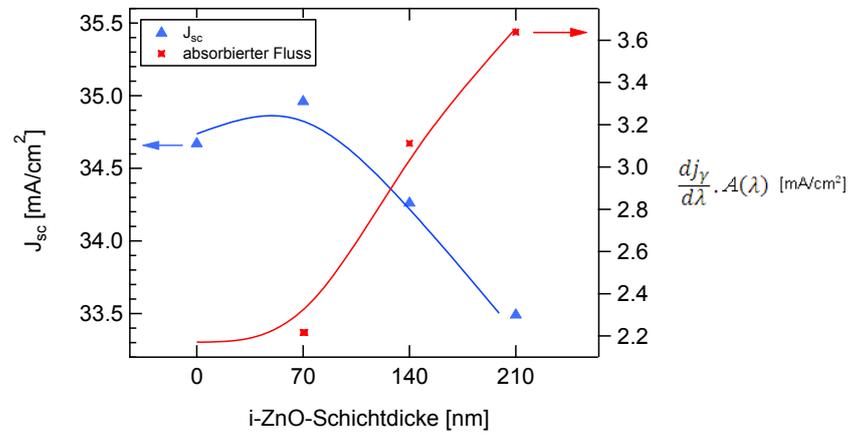


Abbildung 37. Zusammenhang zwischen der i-ZnO-Schichtdicke und dem Verlauf der Kurzschlussstromdichte sowie des relativen absorbierten Flusses.

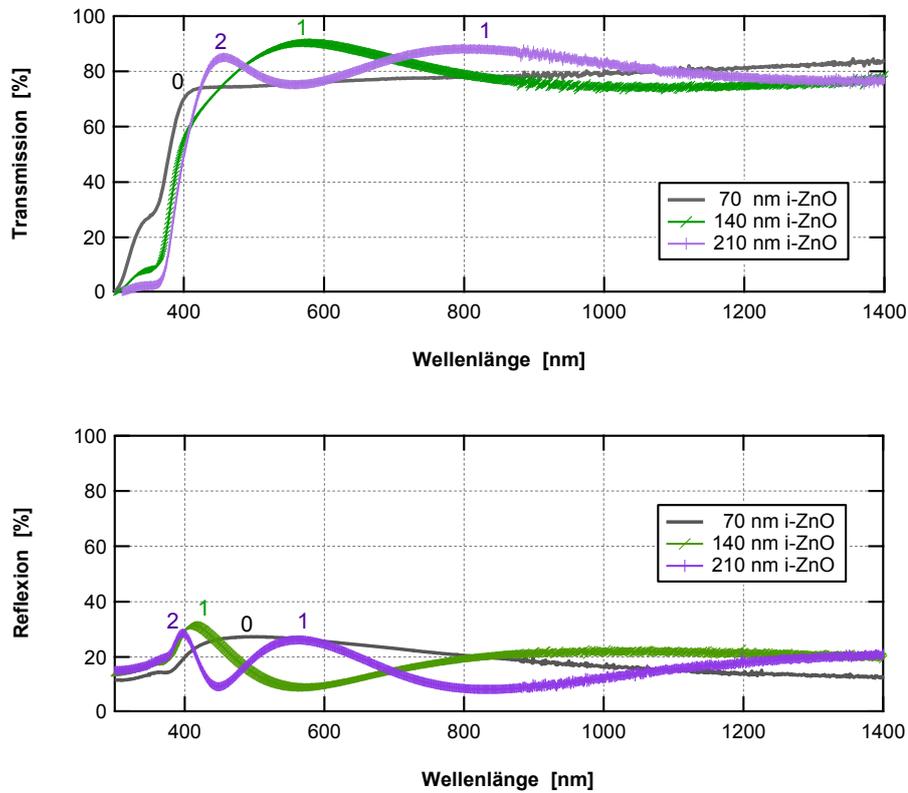


Abbildung 38. Oben: Transmissionsverlauf von i-ZnO. Unten: Reflexionsverlauf von i-ZnO.

In Abbildung 39 wird der Einfluss der i-ZnO-Schichtdicke auf die Optik und dadurch auf die elektrischen Eigenschaften der Zellen zusammengefasst. Als Referenz wird die höchste Kurzschlussstromdichte (34.96 mA/cm^2) angenommen; diese wurde bei einer Zelle mit einer i-ZnO-Schichtdicke von 70 nm gemessen. Ein Abfall der Kurzschlussstromdichte von 0.29 mA/cm^2 bei der Zelle ohne i-ZnO-Schicht entspricht einer Zunahme am reflektierten Fluss von 0.29 mA/cm^2 . Ein Abfall der Kurzschlussstromdichte von ca. 0.7 mA/cm^2 von 70 auf 140 nm i-ZnO-Schichtdicke, entspricht einer Zunahme am reflektiertem Fluss von 0.43 mA/cm^2 und einer Zunahme an Absorption in der i-ZnO-Schicht, die 0.27 mA/cm^2 entsprechen sollte³⁹. Ein weiterer Abfall von 1.47 mA/cm^2 zwischen 70 und 210 nm i-ZnO-Schichtdicke bewirkt fast den gleichen Unterschied im reflektierten Fluss, bezogen auf 140 nm und eine Zunahme der Absorption in der i-ZnO-Schicht, die eigentlich 1.02 mA/cm^2 betragen sollte. Aus dem Produkt von Absorption und der Photonenflussdichte des Lampenspektrums resultiert der Verlust durch Absorption in der i-ZnO-Schicht: bei 140 nm Schichtdicke in Höhe von 0.89 mA/cm^2 und bei 210 nm Schichtdicke in Höhe von 1.42 mA/cm^2 .

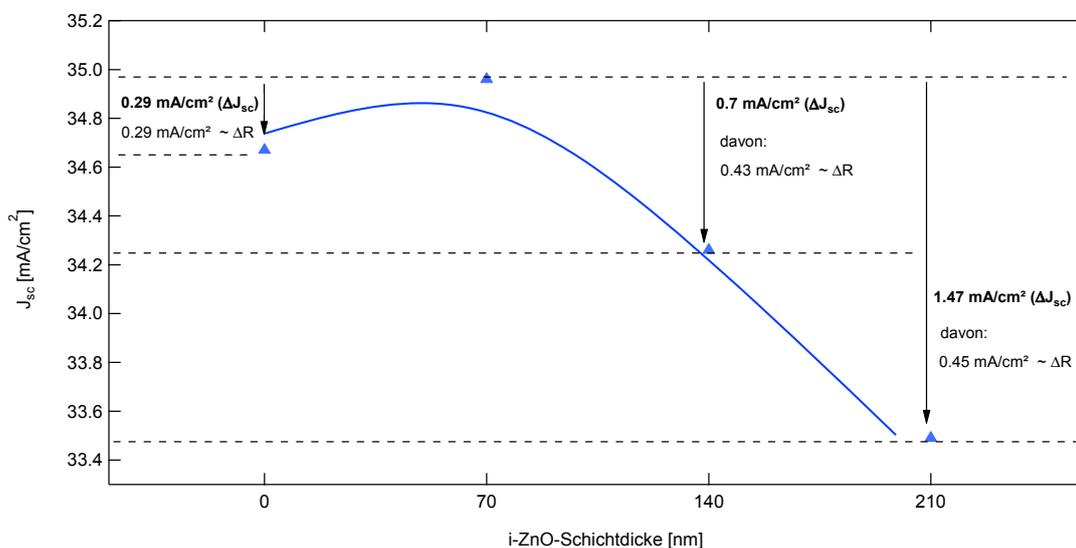


Abbildung 39. Detaillierte Betrachtung des Verlaufes der Kurzschlussstromdichte (beste Zellen der Serie-3) in Abhängigkeit der i-ZnO-Schichtdicke. Für Veränderungen der Reflexion der Zellen steht ΔR .

³⁹ Optische Eigenschaften von i-ZnO, das auf Glas gewachsen ist, differiert zu jenem, das auf einem Absorber gewachsen ist. Daraus resultieren für die Berechnungen eventuelle Abweichungen, da sich die Absorption nur auf i-ZnO bezieht, das auf Glas (glatte Oberfläche) gemessen wurde, und nicht auf einem Absorber (raue Oberfläche).

Die Verluste der Kurzschlussstromdichte werden durch Absorption in der i-ZnO-Schichtdicke und durch Änderungen der Reflexion der Zelle verursacht. Einem Verlustfaktor von 2.1 entspricht die Abnahme des Kurzschlussstroms zwischen den Zellen mit 140 nm und 210 nm i-ZnO-Schichtdicke ($\Delta J_{sc\ 140-210}$).

Die nächsten Ergebnisse zeigen Zusammenhänge der optischen Eigenschaften, die zuvor schon Erwähnung fanden. Zunächst wurde die spektrale Quanteneffizienz gemessen. Die Oszillationen, die man in der Externen Quanteneffizienz sehen kann, ergeben sich aus Interferenz-Effekten in der optischen Reflexion der Solarzellen, die aufgrund der ca. 1 μm ZnO:Al-Schichtdicke. Da sich die Interne Quanteneffizienz aus der Reflexion berechnet, werden hier die Oszillationen durch Interferenz eliminiert.

Es kann festgestellt werden (siehe Abbildung 40), dass sich mit zunehmender i-ZnO-Schichtdicke die optische Anpassung verschlechtert. Die höchste Quantenausbeute wird bei einer Schichtdicke von 70 nm erreicht, die geringste bei einer Schichtdicke von 210 nm. Daraus könnte interpretiert werden, dass eine i-ZnO-Schichtdicke von 70 nm wie eine "innere Antireflexionsschicht" wirkt.

Die ausgewählten Zellen für die Messungen der Quantenausbeute sind Zellen der Module der Serie-3 mit guten Effizienzwerten (14.5-15%). Bei diesen Messungen sind die Verluste durch Absorption in den Schichten ZnO:Al/i-ZnO/CdS bei der Zelle mit 210 nm i-ZnO-Schichtdicke leicht größer als bei 140 nm Schichtdicke. Bei der oberen Betrachtung, in Hinblick auf die Absorption von i-ZnO auf Glas (Abbildungen 36), waren die Verluste viel größer. Das könnte daran liegen, dass sich das Wachstum von i-ZnO auf einem Absorbermaterial (raue Oberfläche) anders entwickelt als das Wachstum auf Glas (glatte Oberfläche).

Aus der externen Quanteneffizienz wurde der Kurzschlussstrom berechnet. Der Verlust $\Delta J_{sc\ 70-210}$ beträgt 1.51 mA/cm², was annähernd den in Abbildung 39 gezeigten Ergebnissen entspricht. Die Quantenausbeute wurde ebenso bei den Zellen mit Kontaktfingern gemessen: Hier wiederum war der Verlustfaktor der Kurzschlussstromdichte zwischen den Zellen mit 140 und 210 nm i-ZnO-Schichtdicke ($\Delta J_{sc\ 140-210}$) ca. 2 - nämlich 1.77.

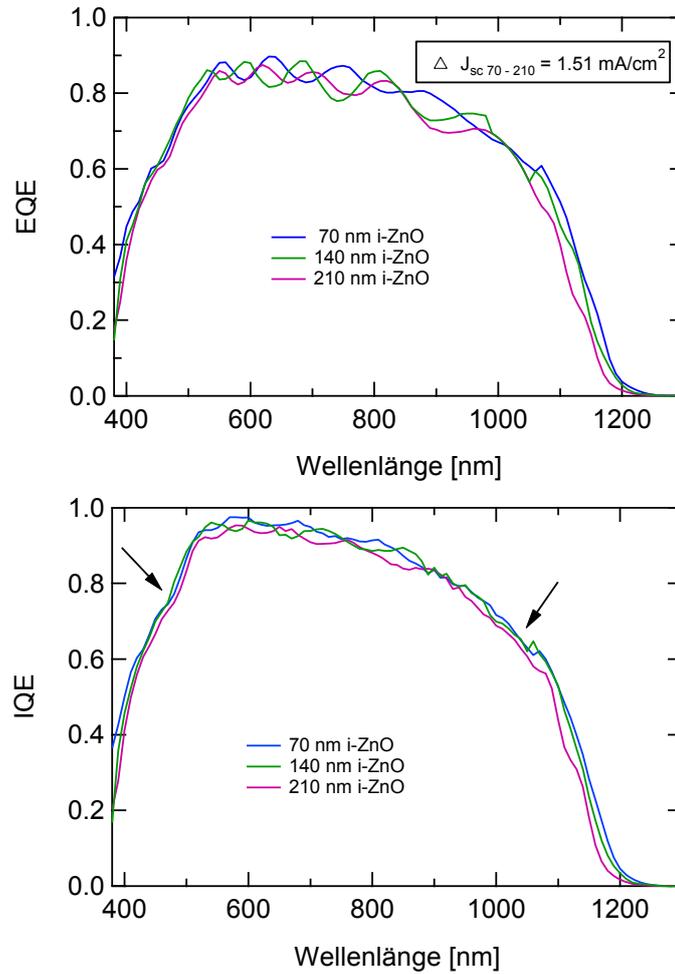


Abbildung 40. Externe und Interne Quanteneffizienz der Modulzellen für verschiedene i-ZnO-Schichtdicken.

Als nächster Solarzellen-Parameter wird der Füllfaktor analysiert. Dafür wurden Solarzellen mit einer Fläche von $0.5\ \text{cm}^2$ aus den Minimodulen der Serie-3 hergestellt. In Abbildung 41 befinden sich die Thermografie-Aufnahmen dieser Zellen.

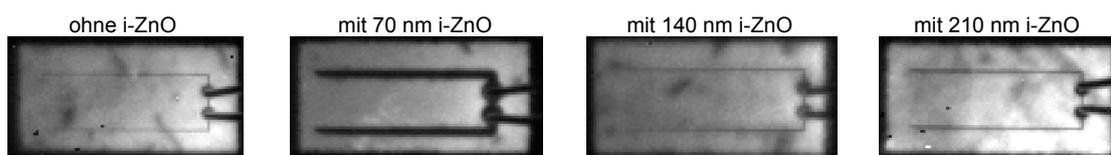


Abbildung 41. Amplituden-Thermografie-Aufnahmen ausgewählter Zellen mit Kontaktfinger der Serie-3. Einstellung für die Messung: $f_{mod}=10.34\ \text{Hz}$, 2000 Perioden, 10 Frames/Periode, 0 und 40 mA Eingangsstrom in Durchlassrichtung.

Aus den Messungen für die JV-Charakteristika der Zellen unter Beleuchtung (für FF) und im Dunkeln (für R_s) ergeben sich die in Abbildung 42 dargestellten Resultate. Der Trend zeigt, dass sich mit zunehmender i-ZnO-Schichtdicke, d.h. von 70 nm auf 210 nm, der Wert für den Serienwiderstand erhöht. Dieser Effekt spiegelt sich im Füllfaktor wieder.

Die Zellen mit 70 nm i-ZnO-Schichtdicke weisen den kleinsten Serienwiderstand auf. Von den sechs untersuchten Zellen dieser Art weisen drei einen R_s von ca. $0.9 \Omega \text{ cm}^2$ und zwei eine R_s von ca. 1 auf. Gute Zellen haben einen $R_s < 1$.

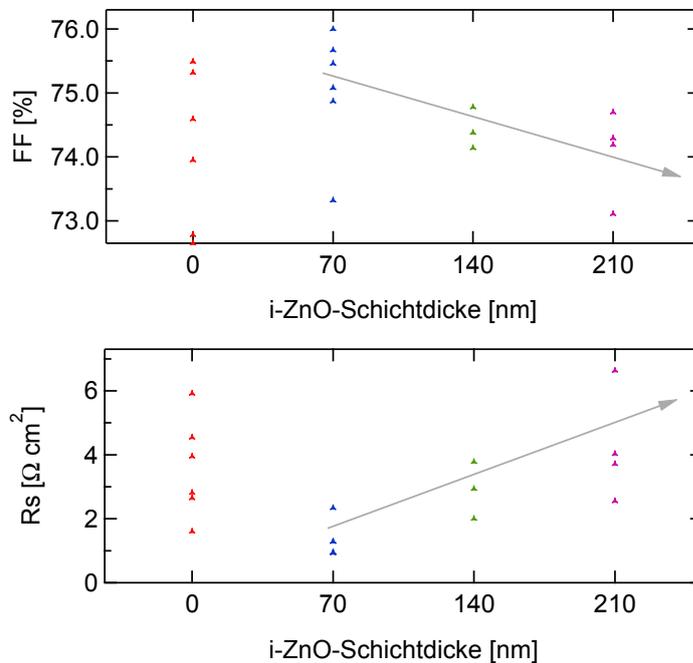


Abbildung 42. Füllfaktor und Serienwiderstand der Solarzellen der Serie-3 mit Kontaktfinger in Abhängigkeit der i-ZnO-Schichtdicke.

Der Füllfaktor zeigt eine relative Verbesserung, wenn eine i-ZnO-Schichtdicke vorhanden ist. Die Werte des Füllfaktors fallen ab einer Schichtdicke von 70 nm, leicht ab. Bei den Zellen ohne i-ZnO konnte keine Tendenz beobachtet werden. Bei Betrachtung von Modulzellen wurde eine ähnliche Abhängigkeit des Füllfaktors von der i-ZnO-Schichtdicke beobachtet. Abbildung 43 zeigt die Strom-Spannung-Charakteristika einiger Modulzellen mit unterschiedlichen i-ZnO-Schichtdicken.

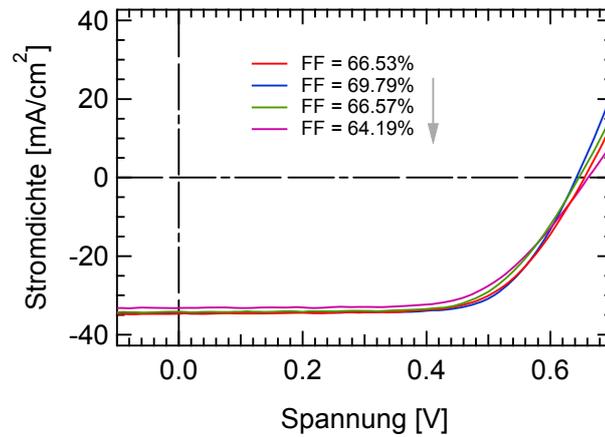


Abbildung 43. JV-Charakteristika ausgewählter Modulzellen. Die rote Kurve entspricht der Zelle 6 des Moduls ohne i-ZnO (FF = 66.53 %), die blaue der Zelle 7 des Moduls mit 70 nm i-ZnO (FF = 69.79 %), die grüne der Zelle 5 des Moduls mit 140 nm i-ZnO (FF = 66.57 %) und die magentafarbene Kurve der Zelle 5 des Moduls mit 210 nm i-ZnO (FF = 64.19 %).

Die Solarzellen-Parameter wurden in einer statistischen Auswertung zugeordnet, die repräsentativen Charakter hat. Abbildung 44 zeigt die Darstellung als Histogramme der normierten Solarzellenparameter, in denen alle Serien zusammen betrachtet werden. Die Normierung jeder einzelnen Zelle wurde zum maximalen Wert von Effizienz, Füllfaktor, Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte (siehe Tabelle 9) der jeweiligen zugehörigen Serie vorgenommen. Die Normierung wurde unabhängig von der i-ZnO-Schichtdicke innerhalb der zugehörigen Serie durchgeführt, um Abhängigkeiten der Solarzellenparameter von eben dieser darzustellen.

Tabelle 9. Gemessene, maximale Solarzellenparameter

	η [%]	FF [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]
Serie 1	11.27 70 nm i-ZnO Zelle 7, 1668_2	63.51 70 nm i-ZnO Zelle 7, 1668_2	555.60 210 i-ZnO Zelle 1, 1668_4	33.37 0 i-ZnO Zelle 5, 1668_1
Serie 2	12.00 140 nm i-ZnO Zelle 2, 1668_7	68.80 140 nm i-ZnO Zelle 7, 1668_7	566.04 140 nm i-ZnO Zelle 1, 1668_7	34.42 0 nm i-ZnO Zelle 4, 1668_5
Serie 3	15.48 0 nm i-ZnO Zelle 7, 1693_23	69.79 70 nm i-ZnO Zelle 7, 1693_20	670.51 0 nm i-ZnO Zelle 7, 1693_23	34.96 70 nm i-ZnO Zelle 2, 1693_20

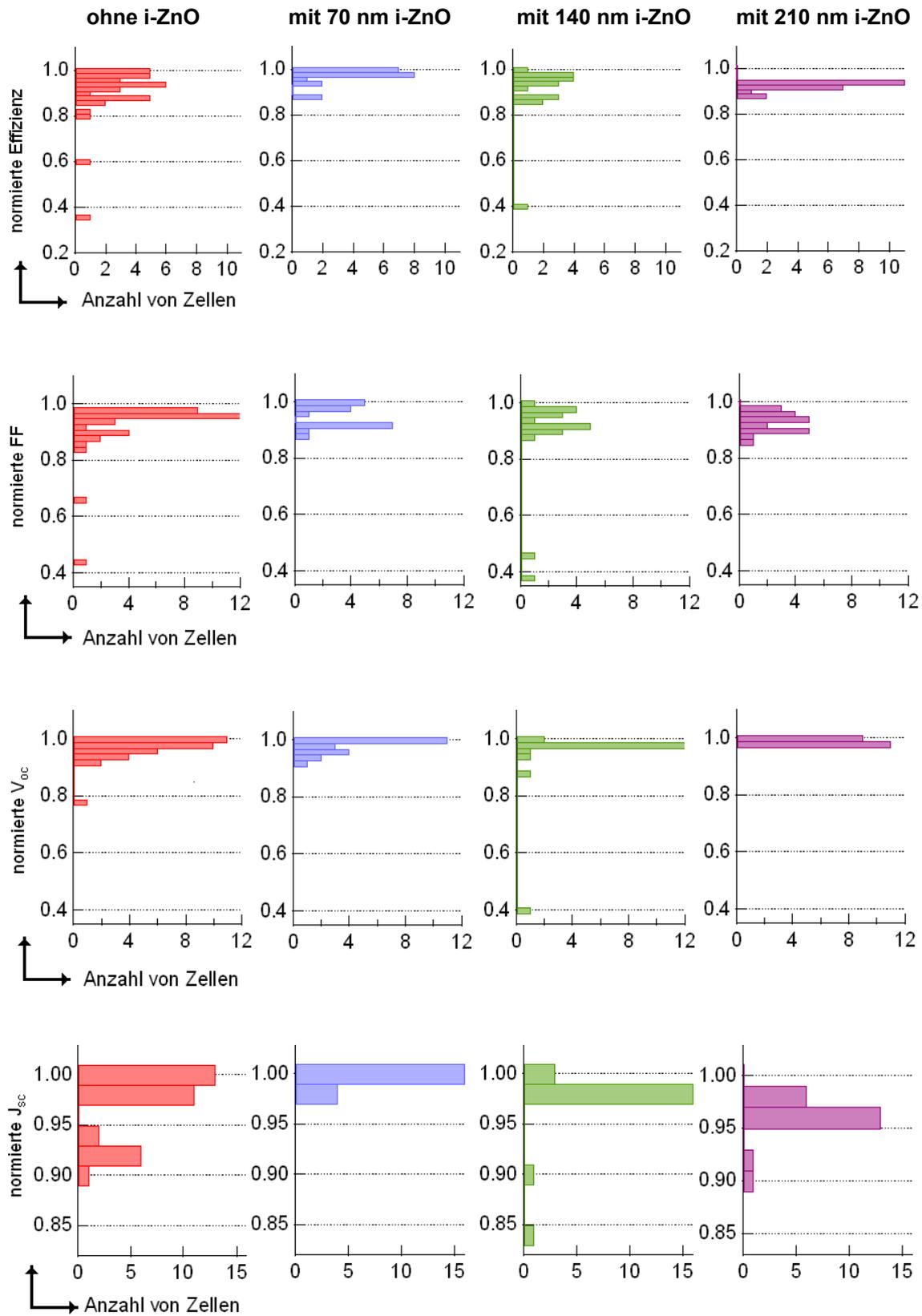


Abbildung 44. Normierte Solarzellen-Parameter: Die Histogrammen, über 98 Modulzellen, haben eine Auflösung von 0.02/Kanal mit 50 Kanälen. (Die Skala der normierten J_{sc} differiert von Eff., FF und V_{oc} .)

In der Grafik kann man deutlich erkennen, dass die Verteilung bei den Zellen ohne i-ZnO-Schicht wesentlich breiter ist, als bei den anderen Zellen. Zellen mit 70 nm i-ZnO-Schicht zeigen nicht nur die höchsten Effizienzwerte, sondern auch die größte Anzahl von Zellen, die fast genau bei 1 liegen. Bei den Zellen mit 210 nm i-ZnO-Schichtdicke erkennt man, dass die Balken ganz kompakt zusammen liegen, aber andererseits weisen sie niedrigerer Effizienzwerte auf. In Bezug auf den Füllfaktor erreichen Zellen mit 70 nm i-ZnO-Schicht die besten Werte. Bei der Leerlaufspannung ähneln sich alle Histogramme, d.h. der Einfluss der i-ZnO-Schichtdicke ist hier sehr gering. Bei Betrachtung der Kurzschlussstromdichte treten noch einmal die besten Werte bei einer i-ZnO-Schichtdicke von 70 nm auf. Gut zu sehen, ist auch der Abfall der Werte der Kurzschlussstromdichte mit zunehmender i-ZnO-Schichtdicke.

4.3 Visualisierung von Shunts mit Lock-in-Thermografie

Nach der Analyse der Solarzellenparameter, werden in diesem Teil des Kapitels die Untersuchungen der Minimodule aller Serien mittels der Lock-in-Infrarot-Thermografie diskutiert. Dabei wird bestätigt, dass Shunts den Hauptgrund darstellen, die Effizienz eines Solarmoduls zu reduzieren [47]. Die Lock-in-Thermografie-Methode bietet die Möglichkeit, die lokale Verlustleistung in einer Solarzelle zu bestimmen. Zwei Aspekte werden betrachtet: Erstens makroskopische Kurzschlüsse und zweitens mikroskopische Inhomogenitäten - nämlich Potentialfluktuationen im Absorber. Beide Aspekte werden in Abhängigkeit der i-ZnO-Schichtdicke analysiert.

4.3.1 Makroskopische Untersuchung an Modulen

Im Folgenden werden die Thermografie-Aufnahmen der Module aller Serien pro i-ZnO-Schichtdicke präsentiert. Eine Thermografie-Aufnahme zeigt die Oberflächen-Temperaturverteilung einer Zelle. Je heller die Fläche ist, desto höher ist die lokale Temperatur und damit die lokal umgesetzte elektrische Leistung. Die Linse der Thermokamera, die für die hier erläuterten Untersuchungen verwendet wurde, ist einem Infrarot-Objektiv für den Spektralbereich 3-5 μm , mit einer Brennweite von 28 mm.

Die Analyse der Module mittels Lock-in-Thermografie, wie im Abschnitt 3.2 im Detail erklärt wurde, erfolgt im Dunkeln unter Spannungsmodulation. Mit der Lock-in-Thermografie werden die Solarzellen aufgrund der Abwesenheit von Beleuchtung als Diode betrachtet. Wenn an ein Bauelement eine Spannung angelegt wird, fließt durch dieses ein Strom hindurch. Dieser Strom ist an Stellen mit einem niedrigen Widerstand und an Stellen wo sich Defekte befinden höher. Eine höhere Stromdichte bezeichnet einen Shunt und stellt einen Leckstrom (Verluststrom) dar, der die Leistung einer Solarzelle beeinträchtigt bzw. mindert.

Es wurde eine höhere elektrische Shunt-Dichte bei Modulen ohne i-ZnO-Schicht beobachtet. Es ist nach [45] möglich, dass die Fläche der Absorber-Schicht nicht komplett mit der CdS-Schicht beschichtet wird. An Stellen, wo Spalten und Risse im Absorber nicht mit CdS beschichtet werden, kann ein direkter Kontakt - Kurzschlusspfad (shunt path) - zwischen dem Frontkontakt und der Absorber-Schicht oder dem Frontkontakt und dem Molybdän zustande kommen. Ohne eine i-ZnO-Schicht können Kurzschlusspfade einfacher entstehen [45]. In [44] wird darauf verwiesen, dass aus einem direkten

Kontakt zwischen dotiertem ZnO und dem Absorber eine große Bandlücken-Diskontinuität resultiert, und als Konsequenz davon Verluste an der Leerlaufspannung auftreten. Dies könnte mit einer Vergrößerung der Grenzflächenrekombination aufgrund einer reduzierten Inversion erklärt werden.

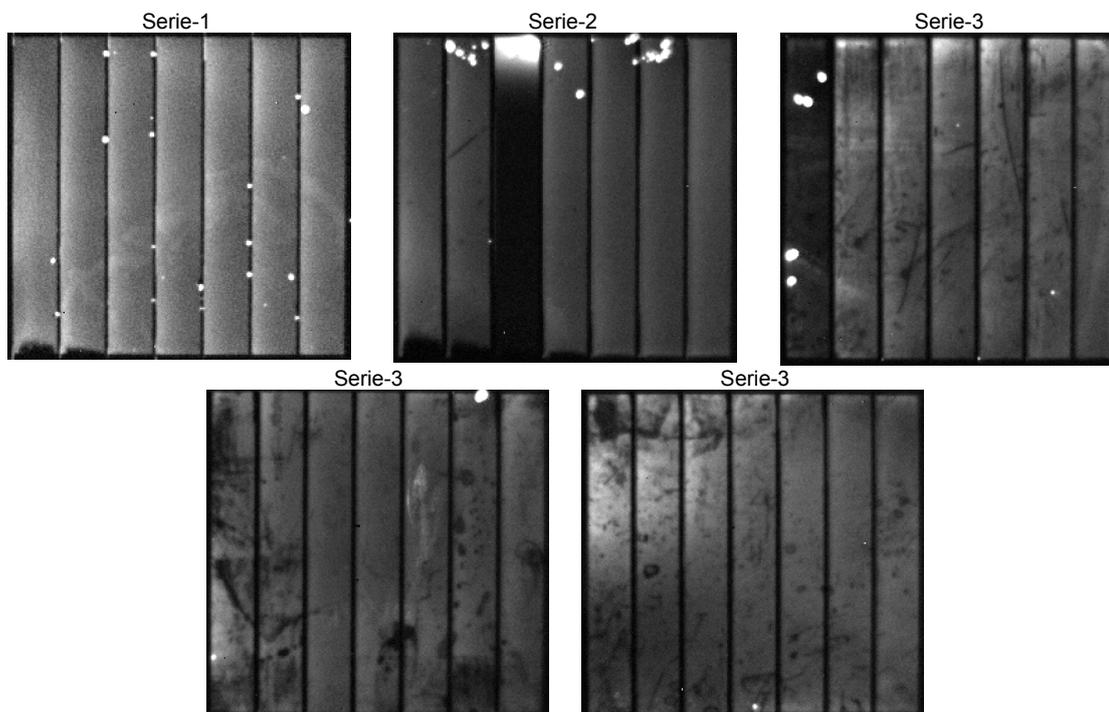


Abbildung 45. Amplituden-Thermografie-Aufnahmen der Module ohne *i*-ZnO-Schichtdicke aller Serien. Skala 0-4mK. Einstellung für die Messung: $f_{mod}=10.43$ Hz, 2000 Perioden für Serie-1 und 4000 Perioden für Serie-2 und Serie-3, 10 Frames/Periode, 0 und 70 mA Eingangsstrom in Durchlassrichtung.

Die Aufnahmen in Abbildung 45 zeigen, dass bei den Modulen ohne *i*-ZnO-Schicht mehr Shunts vorhanden sind, als bei den Modulen mit *i*-ZnO-Schicht. Thermografie-Untersuchungen zeigen, dass bei dem Modul ohne *i*-ZnO-Schicht der Serie-1 die Shunts einen ohmschen Charakter, nämlich eine lineare JV-Charakteristik besitzen. Nur wenn ein Shunt in einem in Durchlassrichtung sowie in einem in Sperrrichtung aufgenommenen Thermografie-Bild sichtbar ist, und das mit einer vergleichbaren Helligkeit, dann ist seine JV-Charakteristik linear (ohmsch). Wenn die Helligkeit in Durchlassrichtung größer ist, zeigt dieser Shunt eine nicht-lineare (Dioden-artige) JV-Charakteristik [35]. Da eine Anregung in Sperrrichtung den Zellen schaden kann, wurden die anderen Module nicht unter dieser Bedingung untersucht.

Bei den Modulen der Serie-3 kann man dunkle Flecken auf den Zellenoberflächen sehen. Dieser Kontrast entsteht wahrscheinlich durch ein nicht gut gereinigtes Substrat. Es wurde auch beobachtet (siehe Abbildung 46), dass bei den Modulen mit 70 nm i-ZnO-Schichtdicke weniger Shunts auftreten als bei den Modulen ohne i-ZnO-Schicht. Der Hell-Dunkel-Kontrast zeigt die unterschiedliche Temperaturverteilung an der Oberfläche. Die dunklen vertikalen Linien zeigen die Zellenverbindungen, insbesondere den Schnitt P3, also Molybdän. Da es ein Metall ist, wird es durch eine hohe Reflektivität und eine kleine Absorption bzw. Emissivität charakterisiert; außerdem ist die Leitfähigkeit höher.

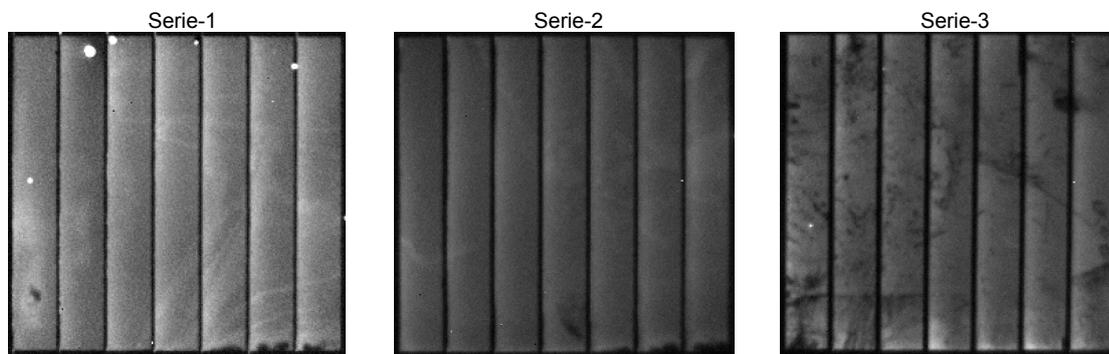


Abbildung 46. Amplituden-Thermografie-Aufnahmen der Module mit 70 nm i-ZnO-Schichtdicke aller Serien. Skala 0-4mK. Einstellung für die Messung: $f_{mod}=10.43$ Hz, 2000 Perioden für Serie-1 und 4000 Perioden für Serie-2 und Serie-3, 10 Frames/Periode, 0 und 70 mA Eingangsstrom in Durchlassrichtung.

In Abbildung 47 ist eine gescannte Linie dargestellt, die lateral die gesamte Oberfläche des Moduls der Serie-2 überquert. Man sieht einen Akkumulations-Effekt der Stromdichteverteilung bzw. Temperaturverteilung, indem am Anfang jeder Zelle des Moduls viel mehr Strom fließt als an deren Ende, und diese dann kontinuierlich bis zur nächsten Zellen um ca. 35 % ab fällt. In der Grafik kann man die 7 Zellen des Moduls identifizieren. Die Minima treten alle 6 mm auf, da diese Werte der Zellbreite entsprechen. Der Akkumulation-Effekt der Stromdichteverteilung wurde bei allen Zellen aller Module beobachtet. Abbildung 21 (rechts) zeigt die relative (ohne Einheiten) Intensität der Shunts der Zelle 1 des Moduls der Serie-1.

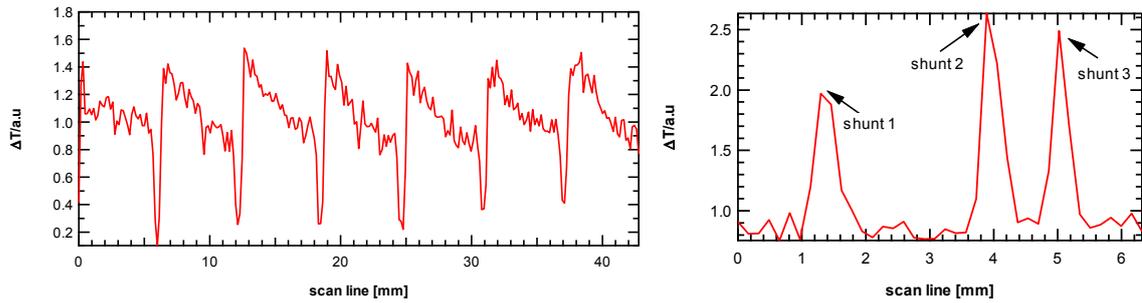


Abbildung 47. Plot des Temperaturunterschieds. Links: gescannte Linie auf dem Modul mit 70 nm i-ZnO Schichtdicke. Rechts: gescannte Linie auf der Zelle 1 vom Modul mit 140 nm i-ZnO Schichtdicke der Serie-1; die gescannte Linie hat eine Länge von ca. 0,65 cm und überquert 3 kleine Shunts am oberen Teil der Zelle.

In Abbildung 48 werden die Ergebnisse für das Modul mit 140 nm i-ZnO-schichtdicke dargestellt. Shunts der Module der Serie-1 und der Serie-2 wurden mit EDX untersucht, um die Ursache deren Entstehung zu erkennen. Nach der Multidiode-Model und Abschirmlänge-Theorie, die im Abschnitt 2.4.4 erläutert wurde, nehmen Shunts den Strom der Nachbar-Mikrodioden in einem bestimmten Umkreis auf. Dadurch erscheint der sichtbare Shunt-Bereich größer als die Größe des eigentlichen Shunts.

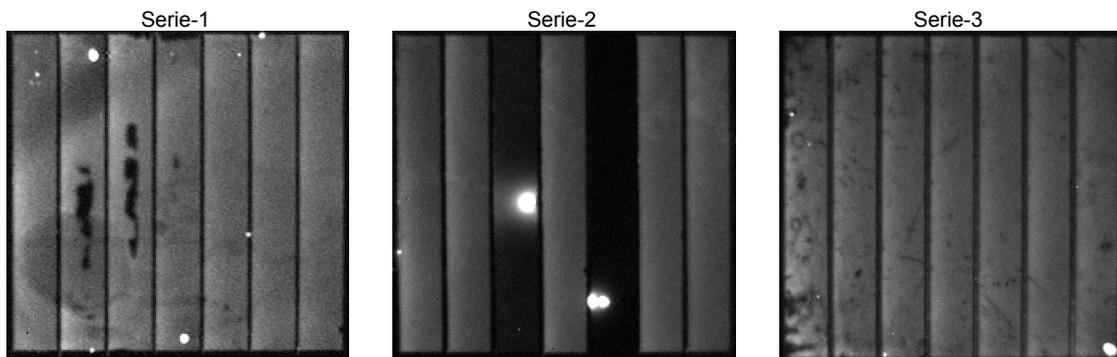


Abbildung 48. Amplituden-Thermografie-Aufnahmen der Module mit 140 nm i-ZnO-Schichtdicke aller Serien. Skala 0-4mK. Einstellung für die Messung: $f_{mod}=10,43$ Hz, 2000 Perioden für Serie-1 und 4000 Perioden für Serie-2 und Serie-3, 10 Frames/Periode, 0 und 70 mA Eingangsstrom in Durchlassrichtung.

Bei den Modulen mit 210 nm i-ZnO-Schichtdicke sind anscheinend keine Shunts zu beobachten (siehe Abbildung 49). Eine dickere Schicht hat einen höheren Widerstand zur Folge, und dieser könnte Shunts vermeiden oder diese abschwächen. Die Vermeidung oder Abschwächung von möglichen Shunts wird durch die Erhöhung des Übergangswiderstands zwischen Molybdän und dem dotierten ZnO erklärt. Ein Optimal-

punkt – oder auch Schwellenwert – wird gesucht, der das optimale Verhältnis von Schichtdicke und Leistung beschreibt.

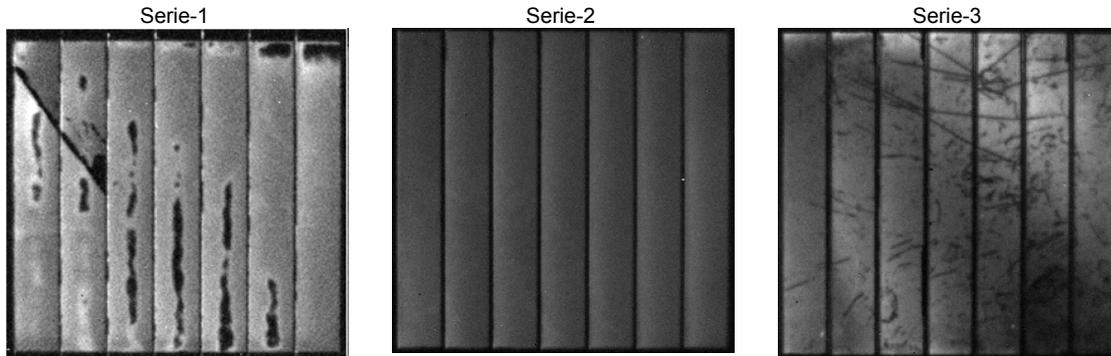


Abbildung 49. Amplituden-Thermografie-Aufnahmen der Module mit 210 nm i-ZnO-Schichtdicke aller Serien. Skala 0-4mK. Einstellung für die Messung: $f_{\text{mod}}=10.43$ Hz, 2000 Perioden für Serie-1 und 4000 Perioden für Serie-2 und Serie-3, 10 Frames/Periode, 0 und 70 mA Eingangsstrom in Durchlassrichtung.

Die Amplituden-Thermografie-Aufnahmen, die oben nur qualitativ betrachtet wurden, werden in diesem Abschnitt quantitativ dargestellt, indem jeder Temperaturwert jedes einzelnen Pixels der Thermografie-Aufnahmen in ein Histogramm abgetragen wird. Die Darstellung als Histogramm ist eine statistische Darstellung, die die Häufigkeit der verschiedenen einzelnen Werte zeigt, d.h. die Verteilung der modulierten Temperatur im Modul bzw. in den Zellen. Für die Präsentation der entsprechenden quantitativen Ergebnisse wurden 4 Module aus der Serie-3 berücksichtigt. Abbildung 50 zeigt die Temperaturverteilung der Module für die verschiedenen i-ZnO-Schichtdicken. Es ist deutlich erkennbar, dass: je dicker die Schicht ist, desto mehr konzentriert sich die Temperaturverteilung auf einen kleineren Bereich.

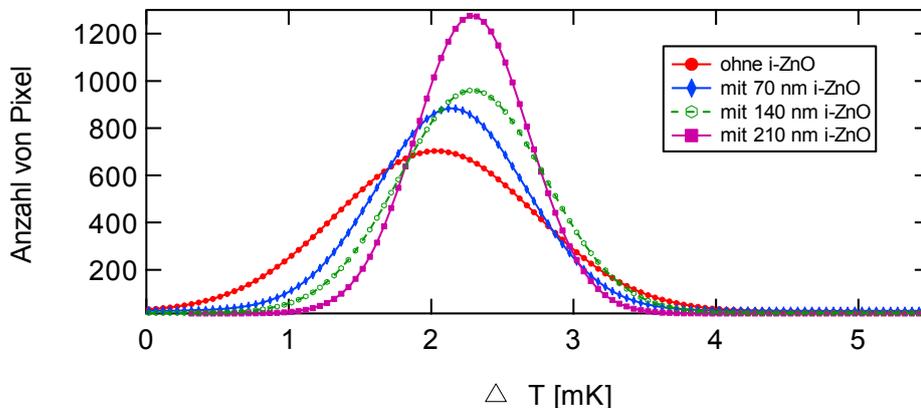


Abbildung 50. Histogramme der Amplituden-Thermografie-Aufnahmen der Module der Serie-3 mit einer Auflösung von 0.033 mK/Kanal und 300 Kanälen.

Der Effekt der i-ZnO-Schicht wird als ein quantitatives Ergebnis, als Wert der Halbwertsbreite (FWHM – Full Width at Half Maximum) der Gauss-Kurve, in Abbildung 51 dargestellt. Aus Serie-3 wurden insgesamt 6 Module, davon 3 ohne i-ZnO, berücksichtigt. Aus Serie-2 fanden 4 Module, je eines pro Schichtdicke, Verwendung (siehe Tabelle 4).

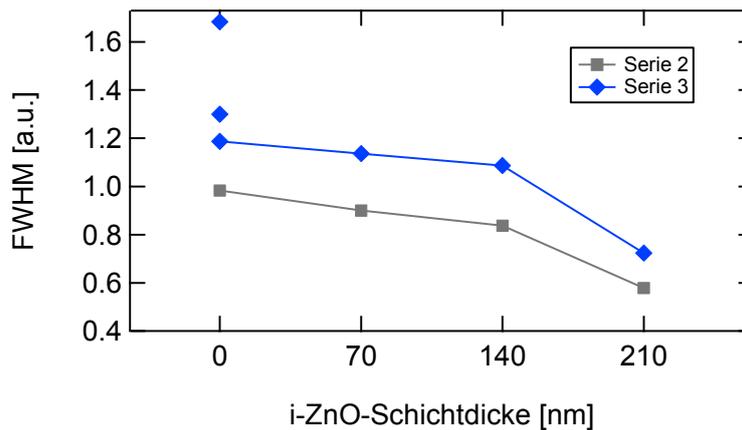


Abbildung 51. Halbwertsbreite der Histogramme der Amplituden-Thermografie-Aufnahmen der Module der Serie-2 (grau) und der Serie-3 (blau).

Der Verlauf der beiden Kurven in Abbildung 51 zeigt die Abhängigkeit der i-ZnO-Schicht bezogen auf die Shunt-Dichte. Die höchste Shunt-Dichte tritt bei dem Modul ohne i-ZnO auf, und bei 210 nm ist die Shunt-Dichte gleich Null. Eine nicht-homogene Verteilung, die auch das Vorhandensein von Shunts berücksichtigt, reduziert sich linear-kontinuierlich bis zu einer Schichtdicke von 140 nm. Ab dieser Schichtdicke ist die Steigung der Geraden größer und erreicht bei der dicksten i-ZnO-Schicht ein Minimum. Die Verschiebung der blauen Kurve entsteht, weil der Parameter Strom konstant gehalten wurde. Bei einer guten Zelle zeigt die IV-Kennlinie im Dunkeln für gleichen Strom eine größere Spannung bzw. Leistung, als bei einer Zelle mit niedrigeren Solarzellenparametern. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich, dass die Halbwertsbreite für die Serie-3 in einer größeren Ordnung als bei Serie-2 ist.

An einigen Stellen, an denen Shunts auftreten, wurden mittels der Elektronenmikroskopie (SEM und EDX) ergänzende Analysen durchgeführt. Die Zelle 5 des Moduls der Serie-2 mit 140 nm i-ZnO wurde für die Berechnung der Halbwertsbreite nicht berücksichtigt, da die Natur der Shunts dieser Zelle dem Abplatzen des Absorbers, vermutlich

aufgrund eines Fadens - der die Zellenverbindung überquerte - entspricht, und dies keinen normalen Herstellungsprozess widerspiegelt. Abbildung 52-a zeigt die Topografie dieses Shunts. Man sieht, dass wahrscheinlich nach dem Auftragen von Mo ein Faden auf der Oberfläche lag. Nach der CIGS-Deposition oder während des chemischen Bades, für das Bilden von CdS, wurde der Absorber mit dem Faden abgerissen. Man erkennt beim EDX-Element-Mapping, in den Abbildungen 52-b, 52-c und 52-d, dass die Absorber- und Puffer-Schicht fehlt. Das gleichmäßig verteilte ZnO hat direkten Kontakt mit Mo. Je heller die Fläche ist, desto höher ist die Fluoreszenz-Zählrate des Elementes. Fehlende Röntgenabsorption in einer fehlenden Schicht führt zu einer Erhöhung des Signals einer tiefer liegenden Schicht.

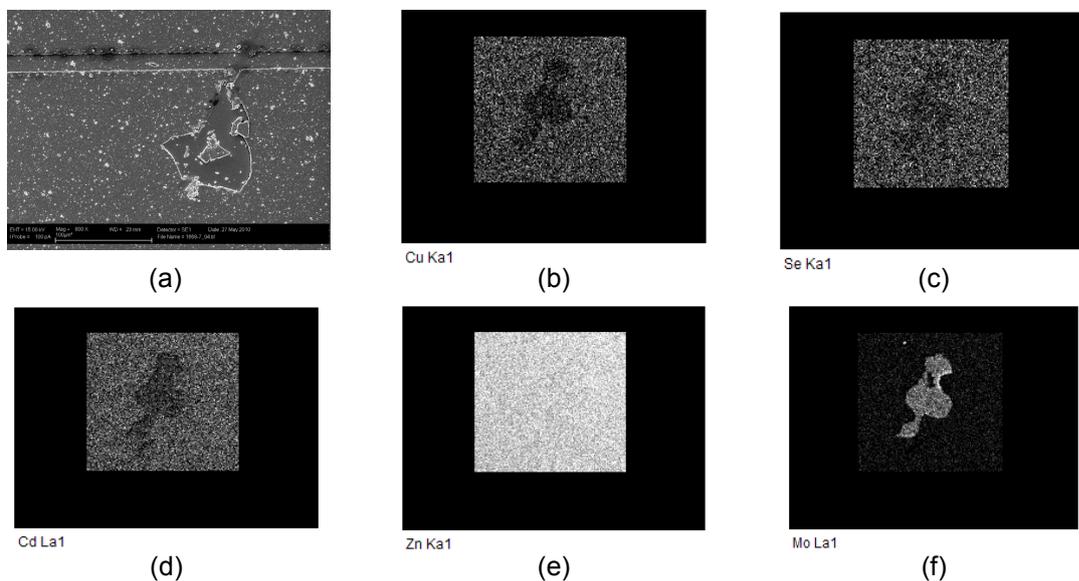


Abbildung 52. a) Aufsicht-Aufnahme (SEM), Konzentration der Elemente: b) Kupfer (Cu), c) Selen (Se), d) Cadmium (Cd), e) Zink (Zn) und f) Molybdän (Mo).

Kurzschlüsse können aus verschiedenen Gründen entstehen: Zum einen kann ein Absorber z. B. wegen Schmutz auf dem Substrat nur gestört wachsen. Dadurch können in der Folge Shunts entstehen. Zum anderen ist ein Cu-reiches Material eine der größten Ursachen von Shunts. Deshalb werden Zellen auf Basis eines Cu-armen Materials hergestellt. Trotzdem sind in einigen Fällen Cu-Spritzer der Grund für die Entstehung eines Shunts. Beim Modul der Serie-1 mit 140 nm i-ZnO-Schichtdicke wurde der Shunt im oberen Teil der Zelle 2 (Kreis in Abbildung 53-a) und der Shunt im unteren Teil der Zelle 4 (Kreis in Abbildung 54-a) untersucht.

Bei der Zelle 2 sieht man, dass die Shunt-Oberfläche sehr rau ist. Die körnige Oberfläche ist gut erkennbar (Abbildung 53-b). Während der Verdampfung könnte sich ein Cu-Spritzer im Absorber abgesetzt haben. In diesem Fall bildet sich lokal Cu_2Se , das sehr leitfähig ist und eine Stelle niedriger Barrierenhöhe und hoher Stromdichte darstellt. Aus diesem Material diffundiert Kupfer und kann Shunts verursachen. Die örtliche Verteilung der Konzentration der Elemente (Abbildung 53-c, 53-d) zeigt eine Zusammensetzung mit mehr Kupfer und auch einen Überschuss an Selen.

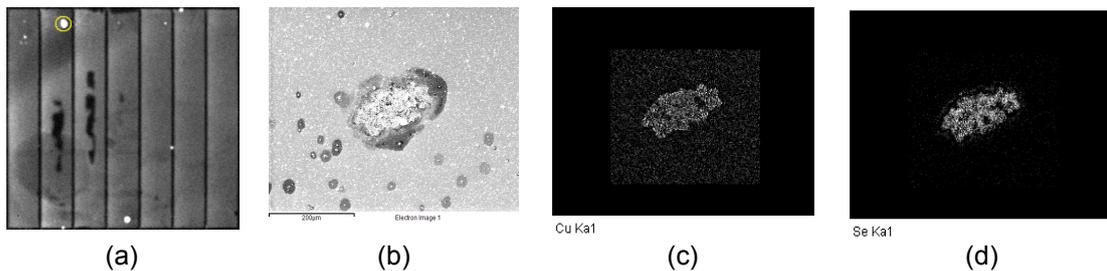


Abbildung 53. a) Thermografie-Aufnahme des Moduls der Serie-1 mit 140 nm $i\text{-ZnO}$ - der Kreis in Zelle 2 zeigt die Stelle des Shunts, b) Aufsicht-Aufnahme (SEM) entsprechender Shunt der Zelle 2, c) Konzentration von Kupfer (Cu), d) Konzentration von Selen (Se).

Die Ursache des Shunts in Zelle 4 (Abbildung 54) scheint auch ein Cu-Spritzer zu sein. Der Unterschied gegenüber dem Shunt in Zelle 2 besteht darin, dass er unter einem Partikel aus CdS liegt. Während des chemischen Bades findet in der Regel ein heterogenes Wachstum von CdS mit einer Schichtdicke bis zu 30 nm statt. An einigen vereinzelt Stellen kann es passieren, dass sich CdS-Partikel aus dem homogenen Wachstum anlagern. Dadurch kann die CdS-Schichtdicke lokal erhöht sein.

Die Grafik in Abbildung 54-b (vergrößert in Anhang 5) zeigt, dass die Oberfläche rau ist und anscheinend Löcher aufweist. Die Körner des Absorbers sind klar erkennbar, da ZnO sich an die Form der CIGS-Körner anpasst. Vermutlich handelt es sich um Löcher im Absorber, die durch die Oberflächenspannung von Cu_2Se entstehen. Die dunkleren Stellen liegen genau an den Körnern, weil wenige Elektronen bei der SEM-Messung aufgrund ihrer Form herausgeschlagen werden.

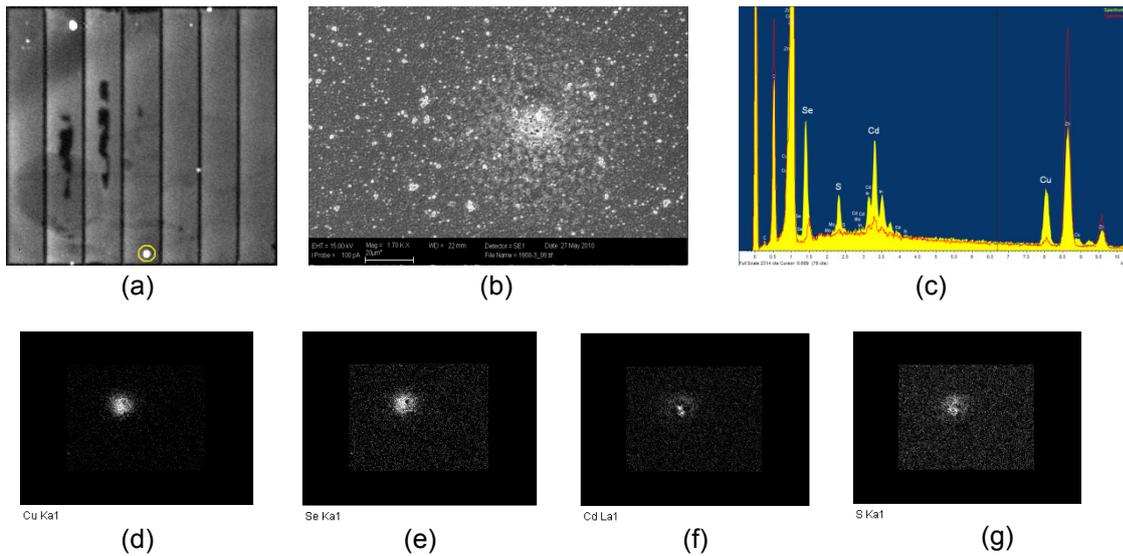


Abbildung 54. a) Thermografie-Aufnahme des Moduls der Serie-1 mit 140 nm *i*-ZnO - der Kreis in Zelle 4 zeigt die Stelle des Shunts, b) Aufsicht-Aufnahme (SEM) des entsprechenden Shunts der Zelle 4, c) Spektren der Oberfläche ohne Shunt (rot) und Oberfläche mit Shunt (gelb) - vergrößert in Anhang 5, d) Konzentration von Kupfer (Cu), e) Konzentration von Selen (Se), f) Konzentration von Cadmium (Cd), g) Konzentration von Schwefel (S) .

Beim Modul der Serie-2 ohne *i*-ZnO (Abbildung 55) liegt die Ursache der Shunts wahrscheinlich in einem Partikel bzw. dem Wachstum des, durch eine kontaminierte Oberfläche beeinflussten, Absorbers. Die Komposition der Elemente an der Stelle des Shunts zeigt die Präsenz von Kohlenstoff (C), charakteristisch für einen Partikel, und nur wenig von den Elementen Cadmium (Cd), Indium (In) und Kupfer (Cu). Die Zusammensetzung einer Oberfläche ohne Shunt und die untersuchte Oberfläche werden mittels beider Spektren der Röntgenquanten der Elemente in Abbildung 55-c verglichen.

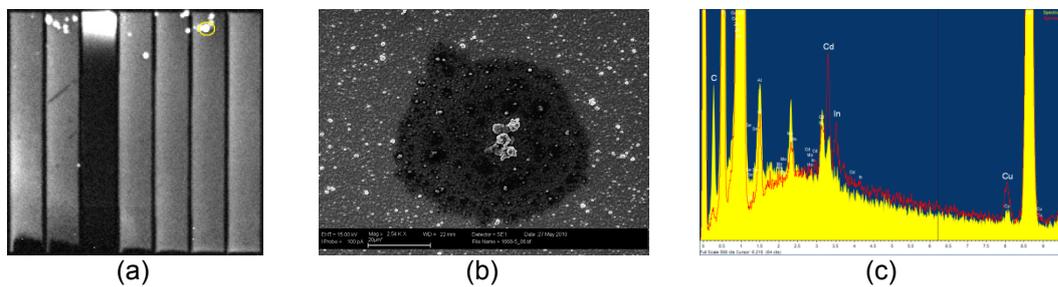


Abbildung 55. a) Thermografie-Aufnahme des Moduls der Serie-2 ohne *i*-ZnO - der Kreis in Zelle 6 zeigt die Stelle des Shunts, b) Aufsicht-Aufnahme (SEM) des entsprechenden Shunts der Zelle 6, c) Spektren der Oberflächen ohne Shunt (rot) und Oberfläche mit Shunt (gelb) - vergrößert in Anhang 6.

Die in dieser Arbeit beobachteten Shunts lassen sich in drei Kategorien unterteilen:

- (i) Verunreinigungen auf Molybdän, die eingegraben wurden und dadurch ein Wachstum im Absorber induzieren.
 - Shunts, die durch ein gestörtes Absorberwachstum entstehen.
- (ii) Verunreinigungen bzw. Staubpartikel (aus Silizium, Calcium und Kohle) auf Molybdän, die die Absorberhaftung beeinflussen, und dadurch ein Loch im Absorber verursachen.
 - Shunts, die aus dem Abplatzen eines Teils der Absorberschicht entstehen.
 - Shunts, die als Ursache Hohlräume bzw. Löcher im Absorber haben.
- (iii) Spritzer aus Kupfer oder Indium
 - Shunts, die (in der Regel) durch einen Cu-Spritzer entstehen, der eine Verbindung zwischen ZnO und Mo herstellt.

Als Shunts werden allgemein jede Art von lokalen Leckströmen in Solarzellen bezeichnet, die die Leistung in Solarzellen verringern, insbesondere den Füllfaktor (FF) und die Leerlaufspannung (V_{oc}). Die Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) ist am wenigsten betroffen.

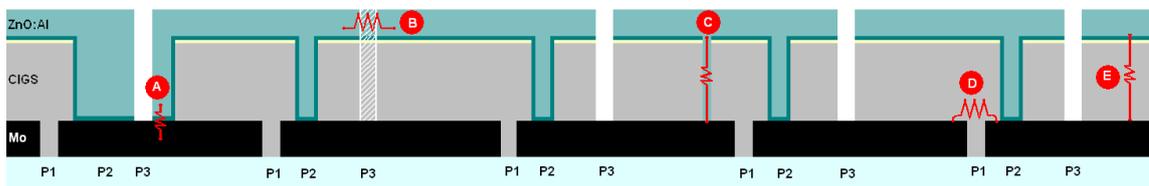


Abbildung 56. Mögliche Kurzschlusspfade in einem Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichtsolarmodul. Die dünnen Schichten aus CdS (helles gelb) und $i\text{-ZnO}$ (dunkles grün) befinden sich zwischen den mit CIGS und ZnO:Al beschrifteten Schichten.

Shunts an Zellenverbindungen können als technologisch bedingte Shunts kategorisiert werden, die im Zusammenhang mit einem eventuellen Abplatzen des Absorbers entstehen. Abbildung 56 zeigt einige Beispiele: (A) Kurzschlusspfad aufgrund des Überlappens zwischen P2 und P3; (B) Kurzschlusspfad aufgrund eines nicht komplett durchgeführten Schnitts P3, der zu einem Kontakt zwischen zwei Frontkontakten von benachbarten Zellen im Modul führt, (C) Kurzschlusspfad eines direkten Kontakts zwischen Front- und Rückkontakt einer gleicher Zelle. Die Fälle (D) und (E) wurden auch beobachtet und zählen ebenso als Shunts - deren Ursache jedoch anders zu erklären ist.

Das Beispiel (D) entspricht einer eventuellen Verbindung von zwei Rückkontakten durch die Absorberschicht. In der Regel ist die Resistivität des Absorbers groß genug, um einen Kurzschlusspfad zu vermeiden. Wenn aber die Schicht degradiert, wird dort ein schwacher pn-Übergang entstehen. Shunts dieser Art sind vermutlich diejenigen, die beim Experiment, das in Abschnitt 4.3 beschrieben wird, entstanden sind. Den Kurzschlusspfaden des Beispiels (E) entsprechen Shunts an der Zellfläche, die z.B. durch Löcher im Absorber oder durch Cu-Spritzer auftreten könnten.

4.3.2 Mikroskopisch elektrisches Verhalten

In diesem Teil der Arbeit werden Zellen, die keine Shunts aufweisen, mit Lock-in-Thermografie untersucht, um Potential-Fluktuationen im Absorber zu analysieren. Elektronen werden durch die periodisch angelegte Spannung in die Zelle injiziert. Es findet Rekombination der Ladungsträger über Defekte statt und langwellige Photonen werden emittiert. An den Stellen mit hoher Stromdichte gibt es eine lokale Erhöhung der Temperatur. Die abgestrahlte Wärmeleistung wird mit der Thermografie-Kamera detektiert. Die lokale Temperaturverteilung in den Zellen, bzw. die lokale Stromverteilung, wird qualitativ als eine Amplituden-Thermografie-Aufnahme gezeigt. Die quantitativen Ergebnisse der Halbwertsbreite der Histogramme aus den Thermografie-Untersuchungen werden als Indikator der Inhomogenität der Zellen betrachtet.

Die Voraussetzung um eine Leistung konstant zu halten, unterliegt einer gewissen Schwierigkeit. Viele Zellen wurden mehr als ein Mal gemessen, um diese Bedingung zu erfüllen. Dabei wurde eine maximale Abweichung von 3 mW/cm^2 akzeptiert. Um zu bestätigen, dass die eingespeiste Leistung für alle Zellen gleich war, wurde von einer direkten Proportionalität der Temperatur zur Leistung ausgegangen. Für eine bestimmte Temperaturdifferenz (ΔT) wurde ein Histogramm mit der Anzahl der Pixel definiert. Das Produkt aus der Anzahl der Pixel und ihrer entsprechenden Temperaturdifferenz entspricht der Leistungsverteilung an der Zelloberfläche; auf diese Weise entspricht die Fläche unter der Kurve bzw. das Integral dieser Funktion, der gesamten in die Solarzelle eingespeisten Leistung. Jede Messung wurde mit dieser Methode überprüft. Für die Darstellung der folgenden Grafik (Abbildung 57) wurden von den 30 überprüften Zellen 25 berücksichtigt, 5 Ergebnisse wurden aufgrund der oben genannten Abweichung ausgeschlossen.

Da die Temperatur direkt proportional zur Leistung ist, wurde der Durchschnittswert der Temperatur in den Zellen berechnet, indem die Fläche unter der Kurve durch die gesamte Anzahl der Pixel (384x288) geteilt wurde. Bei einer Leistungsdichte von 31 mW/cm^2 herrscht in jeder Zelle eine Durchschnittstemperatur von $\Delta T = 3.05 \text{ mK}$.

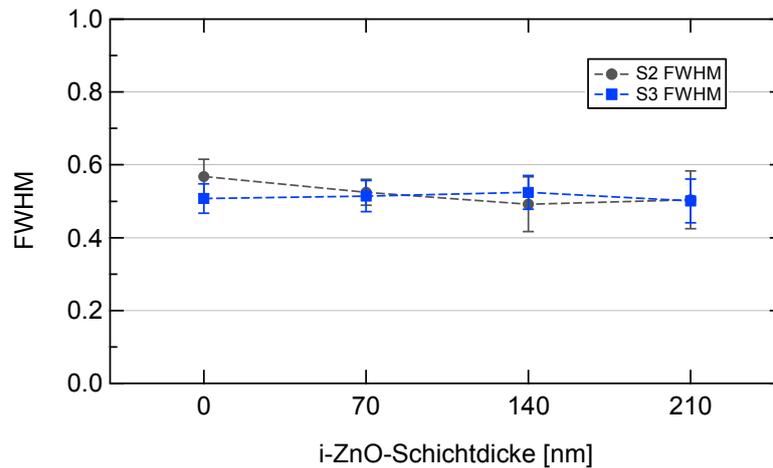


Abbildung 57. Halbwertsbreite der Histogramme aus Serie-2 und Serie-3 in Abhängigkeit der Dicke von *i*-ZnO aus einer Gesamtheit von 25 untersuchten Zellen.

Abbildung 57 zeigt, dass die Homogenität bei den untersuchten Flächen der Zellen unabhängig von der Dicke der *i*-ZnO-Schicht ist. Beide Kurven folgen dem Verlauf einer Geraden. Besonders interessant ist, dass obwohl die Zellen der Serie-2 eine Effizienz von 3-4 %-Punkten unter den Effizienzwerten der Serie-3 lagen, diese mit dem Verlauf der Geraden aus Serie-3 übereinstimmen. Es kann daraus geschlossen werden, dass die undotierte ZnO-Schicht nicht die laterale Homogenität des Rekombinationsstroms beeinflusst, sondern lediglich den Einfluss von Shunts reduziert. Außerdem ist somit die Effizienz der Zellen nicht auf deren Inhomogenität zu beziehen, sondern eher auf die Rekombinationsrate der Ladungsträger in der Zelle.

4.3.3 Erzeugung von Shunts unter Belastung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das im Folgenden beschriebene Experiment durchgeführt, um Shunts gezielt zu erzeugen. Dafür wurde eine negative Spannung mit einer Strombegrenzung von 100 mA bzw. ca. 45 mA/cm² an einzelne Modulzellen angelegt. Die Zellen mit den besten Wirkungsgraden von Serie-2 wurden ausgewählt; deren IV-Charakteristika im Dunkeln, bei Spannungen unter -3 V und vor einer sichtbaren Wirkung (in der IV-Kennlinie) aufgrund der Spannungsbelastung, werden in Abbildung 58 gezeigt. Es ist deutlich ein Trend zu erkennen: Je dünner die i-ZnO-Schichtdicke ist, desto größer ist die Stromdichte bei negativer Spannung (Grafik links) bzw. eine Erhöhung der i-ZnO-Schichtdicke (Grafik rechts) führt zu einem niedrigeren Shunt-Strom (I_{shunt}). Außerdem könnte man erwarten, dass je dicker die i-ZnO-Schicht ist, desto später tritt der Durchbruch ein.

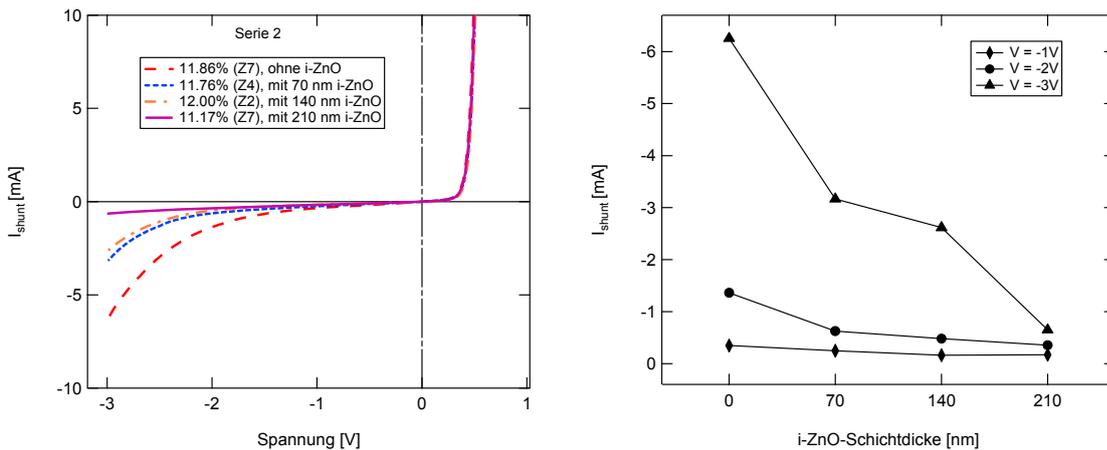


Abbildung 58. Links: IV-Charakteristika einiger Zellen der Serie-2 unter negativer Spannung. Der Buchstabe Z steht für Zelle und die daneben stehende Ziffer entspricht der Modulzellennummer. Rechts: Abhängigkeit des I_{shunt} von der i-ZnO-Schichtdicke der selben Zellen.

Um neue Shunts zu verschiedenen Zeitpunkten zu lokalisieren, wurde die Lock-in-Thermografie-Methode verwendet. An Solarzellen, die keine Shunts aufwiesen, wurde eine negativ modulierte Spannung angelegt. So wurde jede einzelne Solarzelle unter Betrieb in Sperrrichtung gemessen. Bei den Messungen wurde ein Bereich von -1 V bis -6 V berücksichtigt. Fast bei allen Solarzellen sind unabhängig von der i-ZnO-Schichtdicke Shunts entstanden. Die meisten davon liegen am Rand oder an den Zellenverbindungen. Während der Messungen wurde an einer Stelle, an der ein Shunt aufge-

treten ist, ein dunkelroter Funke beobachtet. Die Ergebnisse der Messungen zeigen keinen Zusammenhang zwischen der i-ZnO-Schichtdicke und der Erzeugung von Shunts unter Belastung (siehe Abb. 59 und 60). Daraus könnte gefolgert werden, dass die i-ZnO-Schicht keinen Schutz bewirkt, wenn die Solarzelle absichtlich in Sperrrichtung betrieben wird.

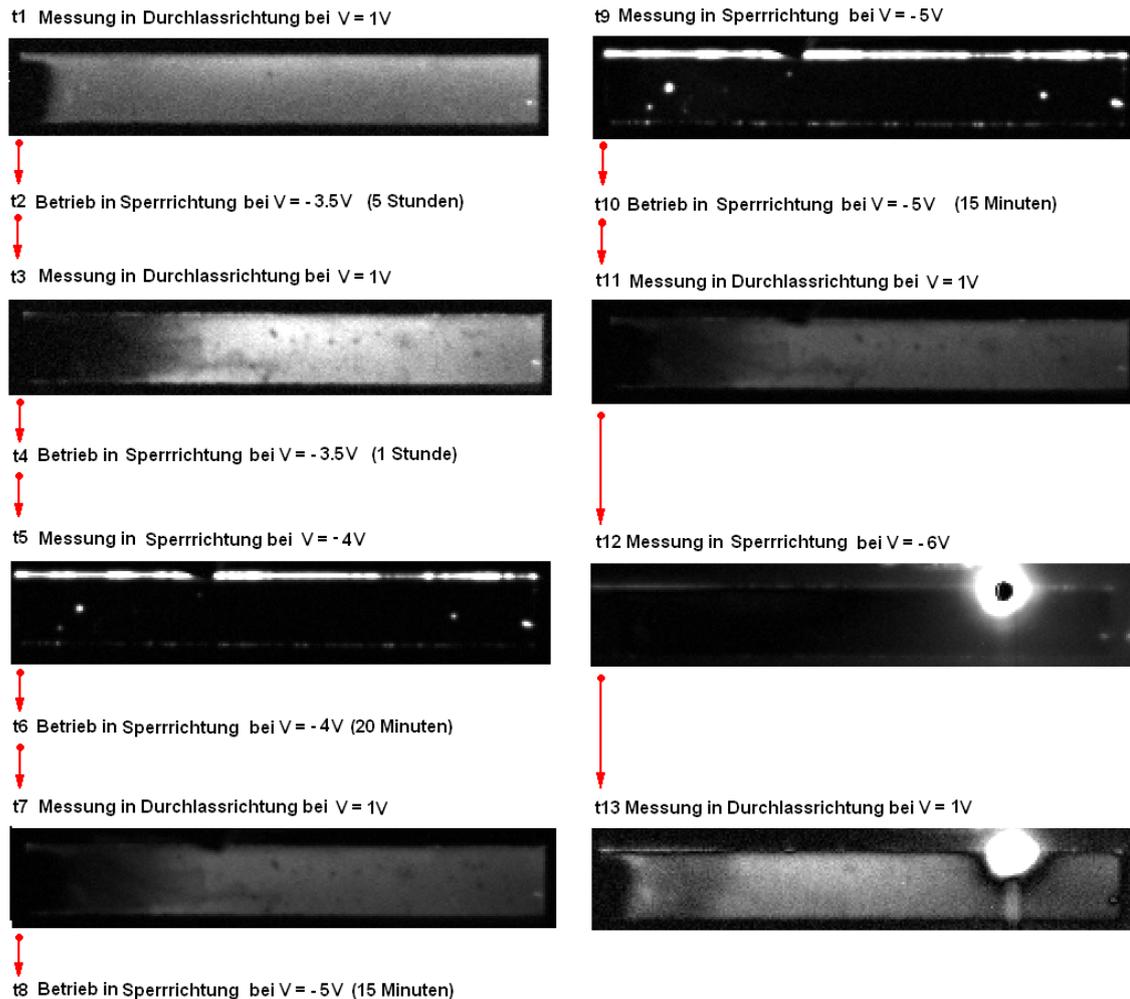


Abbildung 59. Lock-in-Thermografie-Aufnahmen (Skala: 0 bis 10 mK) in Durchlass- und Sperrrichtung der Zelle 1 des Moduls der Serie-2 ohne i-ZnO-Schicht. Die Nomenklatur t1 bis t13 weist auf die entsprechenden Zeitpunkte hin.

Abbildung 60 zeigt zwei Aufnahmen pro Zelle. Die erste (t1) entspricht dem Status vor ihrer Anregung mit negativer Spannung. Bei dieser Zelle ist unmittelbar ein Shunt aufgetaucht, sobald die negative Spannung angelegt wurde. An der Stelle des Shunts resultiert an der Zelloberfläche eine Materialdegradation in einem Umkreis von ungefähr

1 mm². Eine Entfernung des Shunts war nicht möglich in dem Sinn, dass am Rand der entfernten Fläche – bei einem weiteren Betrieb in Durchlass- oder Sperrrichtung – ein neuer Shunt entstanden ist. Der Effekt des in diesem Abschnitt beschriebenen Shunts ist irreversibel.

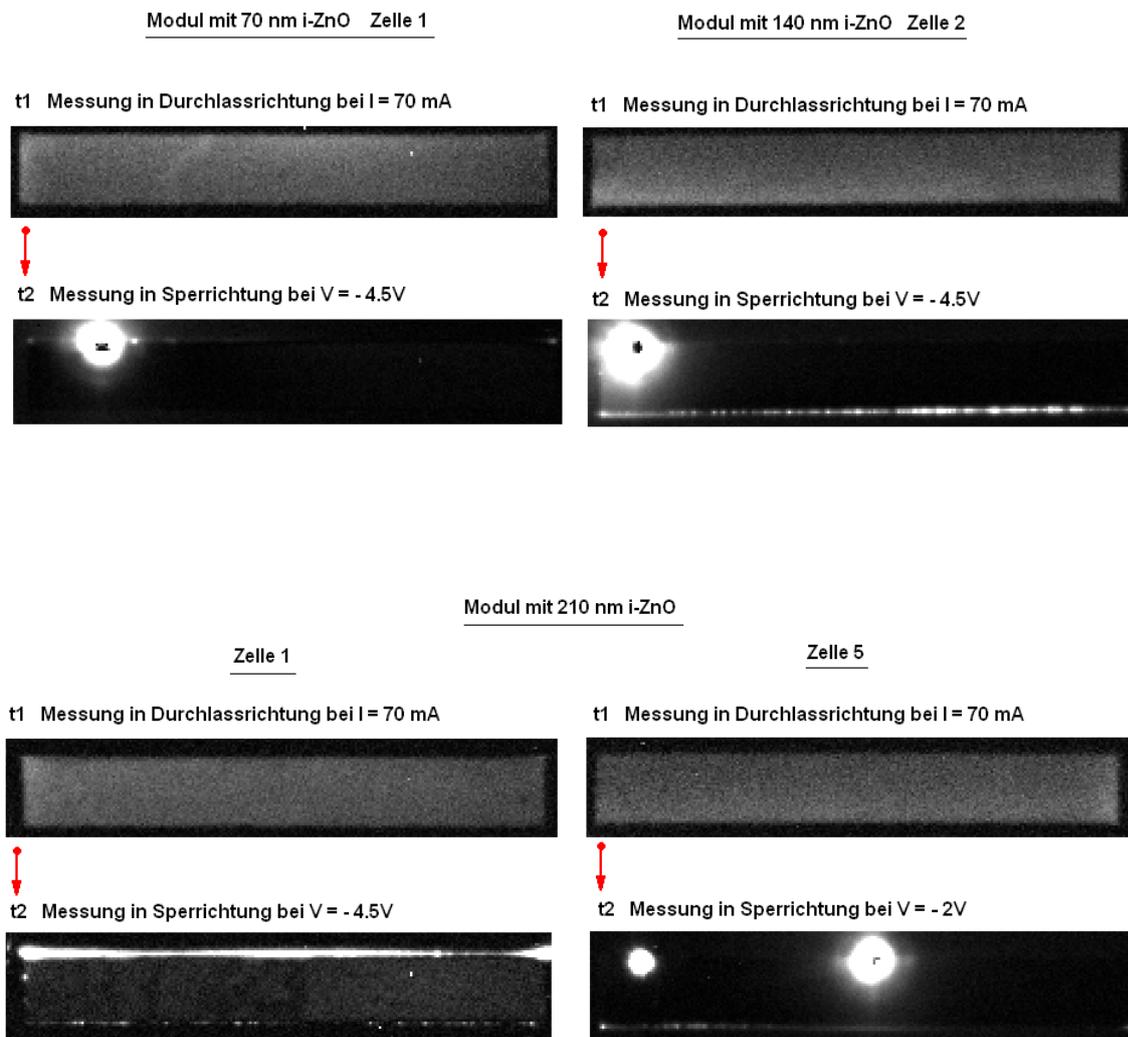


Abbildung 60. Lock-in-Thermografie-Aufnahmen (Skala: 0 bis 10 mK) in Durchlass- und Sperrrichtung verschiedener Zellen von Modulen der Serie-2 mit 70, 140 und 210 nm i-ZnO-Schichtdicke. Die Nomenklatur t1 bis t2 weist auf die entsprechenden Zeitpunkte hin.

Um gezielt Shunts in Sperrrichtung zu erzeugen und eine Shunt-Dichte bestimmen zu können, muss eine andere Messmethode gewählt werden. Eine geeignete Anregung wäre ein Impulssignal, das mehrmals wiederholt werden müsste – und nicht ein moduliertes oder kontinuierliches Spannungssignal.

Kapitel V

Zusammenfassung

Als Hypothese dieser Arbeit wurde von der Annahme ausgegangen, dass die i-ZnO-Schicht als Prävention vor Leckströmen und Shunts dient. In diesem Sinne wurde bestätigt, dass mit dickeren i-ZnO-Schichten Shunts abgedämpft werden. Diese Feststellung ist mit den Lock-in-Thermografie-Messergebnissen und der Berechnung der Halbwertsbreiten der Oberflächen-Temperaturverteilung der untersuchten Proben zu belegen. Es konnte eine Abhängigkeit der Shunt-Dichte von der i-ZnO-Schichtdicke festgestellt werden. Die höchste Shunt-Dichte tritt bei Solarzellen bzw. Modulen ohne i-ZnO auf. Bei einer i-ZnO-Schichtdicke von 210 nm ist die Shunt-Dichte gleich Null. Die Effekte von Shunts werden durch die Erhöhung des Übergangswiderstandes zwischen Molybdän und des dotierten ZnO mittels der i-ZnO-Schicht abgeschwächt. Die nicht-homogene Verteilung des Stroms aufgrund von Kurzschlüssen reduziert sich kontinuierlich-linear bis zu einer i-ZnO-Schichtdicke von 140 nm. Ab dieser Schichtdicke tritt ein Gefälle auf, dessen Minimum bei den Zellen mit einer i-ZnO-Schichtdicke von 210 nm liegt.

Die Potential-Fluktuationen im Absorber wurden an Zellen untersucht, die keine Shunts aufwiesen. Dazu wurde die Methode der Lock-in-Infrarot-Thermografie unter Verwendung eines Mikroskop-Objektives, das eine Ortsauflösung von 10 μm erlaubt, genutzt. Es konnte festgestellt werden, dass die Homogenität der Solarzellen bei Flächen von 10 mm^2 unabhängig von der Dicke der i-ZnO-Schicht ist. Also beeinflusst die undotierte ZnO-Schicht nicht die laterale Homogenität des Rekombinationsstroms. Die Effizienz der Zellen ist nicht auf deren Inhomogenität zu beziehen, sondern eher auf die Rekombination von Ladungsträgern in der Zelle. Die Halbwertsbreiten der Zellen der Serie-2, mit einer Effizienz von 3-4 %-Punkten unterhalb der Effizienzwerte der Serie-3, stimmen bei allen i-ZnO-Schichtdicken mit den Halbwertsbreiten der Serie-3 überein.

In Hinblick auf die Leistung der Solarzellen wurde nach einer Auswertung der Messungen von 98 Modulzellen herausgefunden, dass im Mittel - bei einer Betrachtung von Zellen mit und ohne Shunts - die Effizienz ab einer i-ZnO-Schichtdicke von 70 nm leicht abfällt. Die Leerlaufspannung weist Mittelwerte auf, die unabhängig von der i-ZnO-Schichtdicke sind. Der Kurzschlussstrom hingegen zeigt einen deutlichen Abfall ab einer Schichtdicke von 70 nm. Für die Zellen ohne i-ZnO über alle Serien konnte eine signifikante Standardabweichung für alle Photovoltaik-Parameter beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ist die Standardabweichung für die Zellen mit 210 nm i-ZnO am geringsten. Durch die JV-Charakterisierung wurde ebenso festgestellt, dass bei Solarzellen mit einer i-ZnO-Schichtdicke von 210 nm eine relative Homogenität in der Leistung aller Zellen eines Moduls besteht.

Bei der Betrachtung der besten Zellen für eine gegebene i-ZnO-Schichtdicke, wurden Trends für die Photovoltaik-Parameter Effizienz, Füllfaktor und Kurzschlussstromdichte gefunden. Die Effizienz ist, wie auch in [39,45] berichtet, mit zunehmender i-ZnO-Schichtdicke tendenziell fallend. In Übereinstimmung mit [6,31,45] zeigt die Leerlaufspannung keinen tendenziell steigenden oder fallenden Verlauf. Aufgrund eines Anstiegs des Serienwiderstandes mit zunehmender i-ZnO-Schichtdicke, nimmt der Füllfaktor bei Schichtdicken größer als 70 nm ab. Ähnliches berichten Autoren auf der Basis von experimentellen [6,45] und numerischen [46] Ergebnissen. Für Solarzellen ohne i-ZnO wurde eine hohe Streuung des Füllfaktors beobachtet. Bei Zellen ohne Shunts wurden gute sowie schlechte Werte für den Füllfaktor gemessen. Es wurde eine relative Verbesserung des Füllfaktors festgestellt, wenn i-ZnO vorhanden ist. Die Kurzschlussstromdichte zeigt eine sehr klare Tendenz: mit zunehmender i-ZnO-Schichtdicke fällt diese deutlich ab. Dieser Zusammenhang kann nicht mit den experimentellen Studien von [6,31,45] in Übereinstimmung gebracht werden. Aus den Untersuchungen der Zellen der Serie-3 wurde ein Verlust des Kurzschlussstroms von 1.47 mA/cm^2 bei Zellen mit 210 nm i-ZnO-Schichtdicke, und von 0.7 mA/cm^2 bei Zellen mit 140 nm i-ZnO-Schichtdicke gemessen. Die höchste Kurzschlussstromdichte wurde bei Zellen mit 70 nm i-ZnO-Schichtdicke erreicht. Der Abfall des Kurzschlussstroms könnte auf eine Änderung der optischen Eigenschaften der Zellen in Abhängigkeit der Dicke der i-ZnO-Schicht zurückgeführt werden. Hierbei muss beachtet werden, dass die folgenden Rückschlüsse zur Optik nur auf die Zellen der Serie-3 bezogen sind. Für die Optimierung von

Solarzellen bezüglich der Optik sollte auch die Fensterschicht als eine Einheit unter einer konstanten ZnO-Dicke und gleichzeitiger Variation der beiden Schichtanteile i-ZnO und ZnO:Al betrachtet und im Zusammenhang mit dem (realen) Sonnenspektrum analysiert werden. Zellen mit der niedrigsten Reflexion (hier Serie-3) sind diejenigen mit 70 nm i-ZnO-Schichtdicke. Es wurde eine negative Korrelation zwischen der Kurzschlussstromdichte und dem relativen, reflektierten Anteil des Gesamtflusses der Zellen ohne i-ZnO und mit i-ZnO-Schichtdicken von 70 und 140 nm beobachtet. Die Kurzschlussstromdichte und der relative, absorbierte Anteil des Gesamtflusses in der i-ZnO-Schicht korrelieren bei allen Schichtdicken negativ. Die oben erwähnte Abnahme der Kurzschlussstromdichte ist bei Zellen ohne i-ZnO-Schicht allein auf die Reflexion zurückzuführen, und bei einer i-ZnO-Schichtdicke von 140 nm und 210 nm auf die Reflexion der Zellen und die Absorption in der i-ZnO-Schicht.

Betrachtet man die besten Zellen als Referenz im Verhältnis zu den Zellen, die aufgrund des Vorhandenseins von Shunts die niedrigsten Photovoltaik-Parametern aufweisen, so beobachtet man - wie erwartet - dass die Effizienz am stärksten betroffen ist, da sie sich aus dem Produkt der Leerlaufspannung, des Füllfaktors und der Kurzschlussstromdichte ergibt. Verluste des Füllfaktors sind dabei größer als diejenigen der Leerlaufspannung. Aus der Auswertung von 98 gemessenen Solarzellen wurde geschlossen, dass sich die Reproduzierbarkeit von Solarzellen mit stabilen Photovoltaik-Parametern mit zunehmender i-ZnO-Schichtdicke deutlich verbessert. Darüber hinaus zeigen Solarzellen mit 70 nm i-ZnO-Schichtdicke die besten Leistungen aller untersuchten Solarzellen.

Die i-ZnO-Schicht als Bestandteil von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen führt zu lokalen Serienwiderständen, die die Effekte von möglichen Shunts mildern. Gleichzeitig führt sie jedoch zu einem homogen-elektrischen Verhalten, das nicht unbedingt eine bessere Leistung bzw. bessere Photovoltaik-Parameter der Solarzelle nach sich zieht.

Für den Betrieb der Solarzellen in Sperrrichtung, bei negativen Spannungen bis zu -6 V, wurde bei der verwendeten Methode (einer negativen, modulierten Anregung) kein Zusammenhang zwischen der i-ZnO-Schichtdicke und der Erzeugung von Shunts unter Belastung herausgefunden. Daraus könnte gefolgert werden, dass die i-ZnO-Schicht keinen Schutz bewirkt, wenn die Solarzelle absichtlich in Sperrrichtung betrieben wird.

Anhang

Anhang 1

Codierung des Programms zur Berechnung und Darstellung der Histogramme in IGOR

```
#pragma rtGlobals=1// Use modern global access method.
#include <Waves Average>
#include <Multi-peak fitting 2.0>
variable/G g_num, chanel=100, tmax=10

Menu "Macros"
  "Settings"
  "Histogram_1"
  "Histogram_2"
  "Histogram_3"
  "Histogram_4"
  "See_ASCII_Table"

End

Macro Settings() : Panel

PauseUpdate; Silent 1
NewPanel /W=(246,125,500,320) as "Histogram"
SetDrawLayer UserBack
DrawText 30, 40, "Settings to generate a Histogram"
DrawText 30, 70, "Scale:"
DrawText 30, 95, "Histogram:"
setvariable temp, pos= {140,55}, size={90,18}, value=tmax
setvariable canal, pos= {140,80}, size={90,18}, value=chanel
Button b1,pos={150,150},size={67,30}, title="Update",proc=Update_Graphs

End

Proc Update_Graphs(ctrlName) : ButtonControl
String ctrlName
Update()

End

Function Histogram_1 ()

Nvar chanel, tmax
variable steps, rows, columns
wave fit_mode1_Hist, W_coef
Beep; LoadWave/G/M/A=wave
Duplicate/O wave0, mz_1; KillWaves wave0 // anstatt: Rename wave0 ,m_z;

rows=DimSize(mz_1,0)
columns=DimSize(mz_1,1)
steps=tmax/chanel
print steps, rows, columns
Duplicate/O mz_1, mode1

Make/N=(chanel)/O mode1_Hist;DelayUpdate
Histogram/C/B={0,steps,chanel} mode1,mode1_Hist
Display mode1_Hist
```

IV

```
CurveFit/NTHR=0 gauss mode1_Hist /D
fit_mode1_Hist= W_coef[0]+W_coef[1]*exp(-((x-W_coef[2])/W_coef[3])^2)
ModifyGraph lstyle(mode1_Hist)=1
ModifyGraph lsize(fit_mode1_Hist)=1.15
```

```
WaveStats fit_mode1_Hist
Make/O/N=(chanel*10) Half_Peak1
Half_Peak1=V_max/2
AppendToGraph Half_Peak1
AppendToGraph Half_Peak1 vs x_wave[0,2999]
ModifyGraph tick=2,mirror=1,minor=1,standoff=0;DelayUpdate
Label left "\f01Anzahl von Pixel";DelayUpdate
Label bottom "\f01\F'Symbol'D\F'Arial'T \U[mK]"
```

End

Function Histogram_2 ()

```
Nvar chanel, tmax
variable steps, rows, columns
wave fit_mode2_Hist, W_coef
Beep; LoadWave/G/M/A=wave
Duplicate/O wave0, mz_2; KillWaves wave0
```

```
rows=DimSize(mz_2,0)
columns=DimSize(mz_2,1)
steps=tmax/chanel
print steps, rows, columns
Duplicate/O mz_2, mode2
```

```
Make/N=(chanel)/O mode2_Hist;DelayUpdate
Histogram/C/B={0,steps,chanel} mode2,mode2_Hist
Display mode2_Hist
ModifyGraph rgb(mode2_Hist)=(0,15872,65280)
```

```
CurveFit/NTHR=0 gauss mode2_Hist /D
fit_mode2_Hist= W_coef[0]+W_coef[1]*exp(-((x-W_coef[2])/W_coef[3])^2)
ModifyGraph lstyle(mode2_Hist)=1
ModifyGraph lsize(fit_mode2_Hist)=1.15
ModifyGraph rgb(fit_mode2_Hist)=(0,15872,65280)
```

```
WaveStats fit_mode2_Hist
Make/O/N=(chanel*10) Half_Peak2
Half_Peak2=V_max/2
AppendToGraph Half_Peak2
AppendToGraph Half_Peak2 vs x_wave[0,2999]
ModifyGraph rgb(Half_Peak2)=(0,15872,65280)
ModifyGraph tick=2,mirror=1,minor=1,standoff=0;DelayUpdate
Label left "\f01Anzahl von Pixel";DelayUpdate
Label bottom "\f01\F'Symbol'D\F'Arial'T \U[mK]"
```

End

Function Histogram_3 ()

```
Nvar chanel, tmax
variable steps, rows, columns
wave fit_mode3_Hist, W_coef
Beep; LoadWave/G/M/A=wave
Duplicate/O wave0, mz_3; KillWaves wave0
```

```
rows=DimSize(mz_3,0)
```

```

columns=DimSize(mz_3,1)
steps=tmax/channels
print steps, rows, columns
Duplicate/O mz_3, mode3

Make/N=(channels)/O mode3_Hist;DelayUpdate
Histogram/C/B={0,steps,channels} mode3,mode3_Hist
Display mode3_Hist
ModifyGraph rgb(mode3_Hist)=(52224,0,41728)

CurveFit/NTHR=0 gauss mode3_Hist /D
fit_mode3_Hist= W_coef[0]+W_coef[1]*exp(-(x-W_coef[2])/W_coef[3])^2)
ModifyGraph lstyle(mode3_Hist)=1
ModifyGraph lsize(fit_mode3_Hist)=1.15
ModifyGraph rgb(fit_mode3_Hist)=(52224,0,41728)

WaveStats fit_mode3_Hist
Make/O/N=(channels*10) Half_Peak3
Half_Peak3=V_max/2
AppendToGraph Half_Peak3
AppendToGraph Half_Peak3 vs x_wave[0,2999]
ModifyGraph rgb(Half_Peak3)=(52224,0,41728)
ModifyGraph tick=2,mirror=1,minor=1,standoff=0;DelayUpdate
Label left "\f01Anzahl von Pixel";DelayUpdate
Label bottom "\f01\F'Symbol'D\F'Arial'T \U[mK]"

End

Function Histogram_4 ()

Nvar channels, tmax
variable steps, rows, columns
wave fit_mode4_Hist, W_coef
Beep; LoadWave/G/M/A=wave
Duplicate/O wave0, mz_4; KillWaves wave0

rows=DimSize(mz_4,0)
columns=DimSize(mz_4,1)
steps=tmax/channels
print steps, rows, columns
Duplicate/O mz_4, mode4

Make/N=(channels)/O mode4_Hist;DelayUpdate
Histogram/C/B={0,steps,channels} mode4,mode4_Hist
Display mode4_Hist
ModifyGraph rgb(mode4_Hist)=(0,26112,0)

CurveFit/NTHR=0 gauss mode4_Hist /D
fit_mode4_Hist= W_coef[0]+W_coef[1]*exp(-(x-W_coef[2])/W_coef[3])^2)
ModifyGraph lstyle(mode4_Hist)=1
ModifyGraph lsize(fit_mode4_Hist)=1.15
ModifyGraph rgb(fit_mode4_Hist)=(0,26112,0)

WaveStats fit_mode4_Hist
Make/O/N=(channels*10) Half_Peak4
Half_Peak4=V_max/2
AppendToGraph Half_Peak4
AppendToGraph Half_Peak4 vs x_wave[0,2999]
ModifyGraph rgb(Half_Peak4)=(0,26112,0)
ModifyGraph tick=2,mirror=1,minor=1,standoff=0;DelayUpdate
Label left "\f01Anzahl von Pixel";DelayUpdate
Label bottom "\f01\F'Symbol'D\F'Arial'T \U[mK]"

End

```

VI

```
Macro See_ASCII_Table ()
Edit mz_1
Edit mz_2
Edit mz_3
Edit mz_4
end

Function Update()

Nvar chanel, tmax
variable steps, rows, columns
wave fit_mode1_Hist, fit_mode2_Hist, fit_mode3_Hist, fit_mode4_Hist, W_coef
steps=tmax/chanel

Make/N=(chanel)/O mode1_Hist;DelayUpdate
Histogram/C/B={0,steps,chanel} mode1,mode1_Hist
CurveFit/NTHR=0 gauss mode1_Hist /D
fit_mode1_Hist= W_coef[0]+W_coef[1]*exp(-((x-W_coef[2])/W_coef[3])^2)

WaveStats fit_mode1_Hist
Make/O/N=(chanel*10) Half_Peak1
Half_Peak1=V_max/2

Histogram/C/B={0,steps,chanel} mode2,mode2_Hist
CurveFit/NTHR=0 gauss mode2_Hist /D
fit_mode2_Hist= W_coef[0]+W_coef[1]*exp(-((x-W_coef[2])/W_coef[3])^2)

WaveStats fit_mode2_Hist
Make/O/N=(chanel*10) Half_Peak2
Half_Peak2=V_max/2

Histogram/C/B={0,steps,chanel} mode3,mode3_Hist
CurveFit/NTHR=0 gauss mode3_Hist /D
fit_mode3_Hist= W_coef[0]+W_coef[1]*exp(-((x-W_coef[2])/W_coef[3])^2)

WaveStats fit_mode3_Hist
Make/O/N=(chanel*10) Half_Peak3
Half_Peak3=V_max/2

Histogram/C/B={0,steps,chanel} mode4,mode4_Hist
CurveFit/NTHR=0 gauss mode4_Hist /D
fit_mode4_Hist= W_coef[0]+W_coef[1]*exp(-((x-W_coef[2])/W_coef[3])^2)

WaveStats fit_mode4_Hist
Make/O/N=(chanel*10) Half_Peak4
Half_Peak4=V_max/2

End
```

Anhang 2

Solarzellenparameter aller Serien, Mittelwerte und Standardabweichungen

i-ZnO-Schichtdicke	Serie-1* ⁴⁰				Serie-2			
	0 nm	70 nm	140 nm	210 nm	0 nm	70 nm	140 nm	210 nm
	Effizienz [%]							
z1	10.19	10.9	9.72	9.91	10.49	11.11	11.36	10.49
z2	10.51	9.79	9.74	9.95	10.30	11.72	12.00	11.14
z3	10.56	11.1	9.78	10.38	4.15	11.70	4.69	11.21
z4	10.44	11.22	9.6	10.27	11.39	11.76	11.92	11.24
z5	10.46	11.05	10.4	10.16	11.00	11.74	1.59	10.82
z6	10.43	10.96	10.42	10.18	11.11	11.76	11.45	11.06
z7	10.26	11.27	10.78	10.47	11.86	11.78	11.71	11.17
	FF [%]							
z1	58.64	61.11	57.15	59.61	56.96	59.77	59.19	58.64
z2	60.42	57.26	57.54	61.73	57.98	62.50	63.83	61.33
z3	60.78	62.42	58.12	60.88	30.24	62.42	31.52	61.66
z4	59.78	63.1	57.1	60.41	59.9	62.72	62.76	61.65
z5	59.55	62.86	61.06	59.82	59.51	62.66	25.26	59.42
z6	59.83	62.43	61.14	60.35	61.22	62.45	62.27	60.91
z7	58.55	63.51	62.66	61.51	63.17	62.83	68.80	61.46
	Voc [mV]							
z1	546.77	555.52	537.03	555.60	537.40	551.75	566.04	545.70
z2	544.38	546.66	534.52	552.48	530.23	553.04	560.00	546.82
z3	543.18	553.81	537.77	552.20	441.02	554.28	489.14	548.34
z4	540.02	554.33	534.14	550.02	552.16	555.84	562.45	548.66
z5	540.18	549.82	543.15	548.33	540.19	556.91	220.80	549.36
z6	540.00	548.55	543.28	545.99	543.03	557.79	545.69	545.82
z7	539.68	553.66	543.12	545.65	545.83	557.59	550.00	547.58
	Jsc [mA/cm²]							
z1	32.60	32.94	32.48	30.68	34.28	33.69	33.90	32.78
z2	32.78	32.07	32.47	29.91	33.52	33.91	33.58	33.21
z3	32.80	32.94	32.08	31.66	31.13	33.82	30.43	33.15
z4	33.18	32.91	32.28	31.70	34.42	33.74	33.77	33.22
z5	33.37	32.79	32.15	31.78	34.20	33.63	28.46	33.15
z6	33.11	32.82	32.17	31.69	33.41	33.75	33.70	33.26
z7	33.30	32.86	32.47	31.98	34.39	33.62	33.89	33.18

⁴⁰ * Für die Serie-1 wurden die Werte nach der Entfernung der Shunts berücksichtigt.

VIII

Serie-3

i-ZnO-Schichtdicke	0 nm	0 nm	0 nm	70 nm	140 nm	210 nm
Effizienz [%]						
z1	9.24	12.48	13.68	13.32	14.10	14.05
z2	15.29	13.48	14.79	14.38	14.99	14.32
z3	15.27	13.50	14.57	14.79	15.07	14.22
z4	15.22	13.38	15.00	14.94	14.87	14.52
z5	15.10	13.11	15.02	14.88	14.72	14.09
z6	15.11	12.08	15.31	15.09	14.48	14.29
z7	14.91	13.47	15.48	15.44	13.18	14.54
FF [%]						
z1	45.82	62.45	66.97	62.74	63.92	64.07
z2	67.63	66.97	66.97	66.15	67.83	65.31
z3	67.34	67.27	67.27	67.82	67.79	65.30
z4	67.29	67.15	67.15	67.73	66.94	65.19
z5	66.55	66.49	66.49	67.98	66.57	64.19
z6	66.53	62.31	62.31	68.86	66.06	65.58
z7	66.45	67.58	67.58	69.79	61.82	67.02
Voc [mV]						
z1	616.52	640.60	659.20	607.79	655.59	656.66
z2	662.86	635.05	660.44	621.74	652.87	656.28
z3	660.57	630.31	663.18	625.31	653.00	660.68
z4	657.29	625.13	666.53	631.84	650.00	665.02
z5	657.13	620.20	668.30	633.82	646.61	660.96
z6	655.21	611.71	670.22	635.46	639.69	656.70
z7	649.43	619.66	670.51	642.60	625.43	655.04
Jsc [mA/cm²]						
z1	32.71	31.19	33.92	34.92	33.65	33.39
z2	34.11	31.69	33.98	34.96	33.84	33.41
z3	34.33	31.83	33.96	34.87	34.05	32.97
z4	34.42	31.87	34.00	34.90	34.17	33.49
z5	34.53	31.80	33.97	34.54	34.20	33.22
z6	34.67	31.71	34.06	34.49	34.26	33.19
z7	34.54	32.17	34.23	34.43	34.10	33.12

Die hervorgehobenen Werte entsprechen den jeweils besten Solarzellenparametern pro Schichtdicke.

Mittelwerte und Standardabweichungen der Solarzellenparameter

Serie-1*

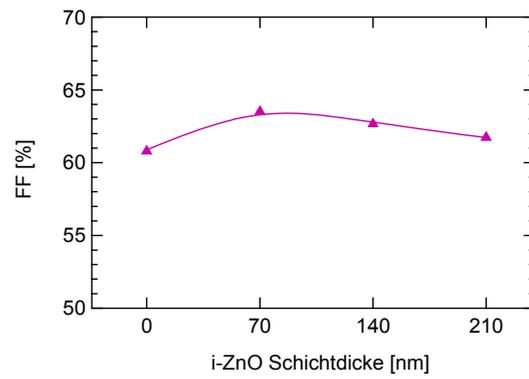
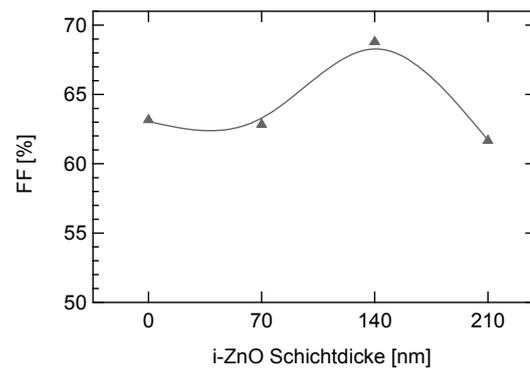
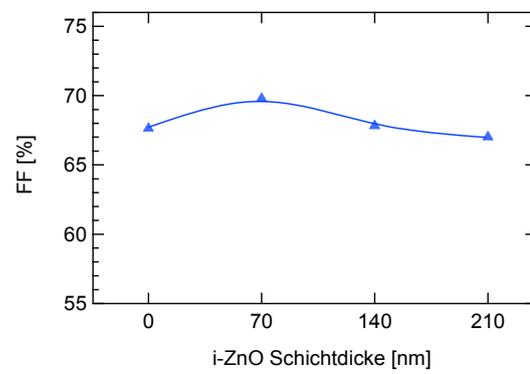
i-ZnO [nm]	$\bar{\eta}$ [%]	Sd _{η}	\bar{FF} [%]	Sd _{FF}	\bar{V}_{oc} [mV]	Sd _{Voc}	\bar{J}_{sc} [mA/cm ²]	Sd _{Jsc}
0	10.41	0.13	59.65	0.83	542.03	2.78	33.02	0.29
70	10.9	0.51	61.81	2.14	551.76	3.38	32.76	0.31
140	10.06	0.46	59.25	2.3	539.00	4.11	32.3	0.17
210	10.19	0.16	60.62	0.8	550.04	4.42	31.34	0.56

Serie-2

i-ZnO [nm]	$\bar{\eta}$ [%]	Sd _{η}	\bar{FF} [%]	Sd _{FF}	\bar{V}_{oc} [mV]	Sd _{Voc}	\bar{J}_{sc} [mA/cm ²]	Sd _{Jsc}
0	10.04	2.65	55.57	11.35	527.12	38.58	33.62	1.17
70	11.65	0.24	62.19	1.08	555.31	2.35	33.74	0.10
140	9.25	4.27	53.38	17.4	499.16	125.51	32.53	2.19
210	11.02	0.27	60.72	1.21	547.47	1.42	33.14	0.16

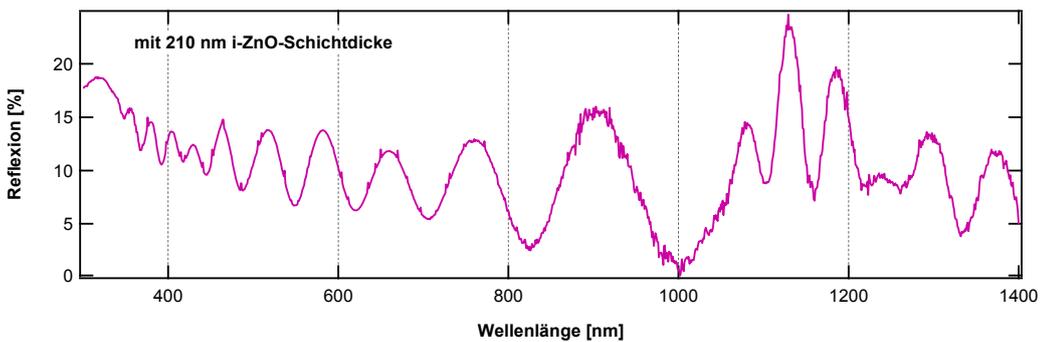
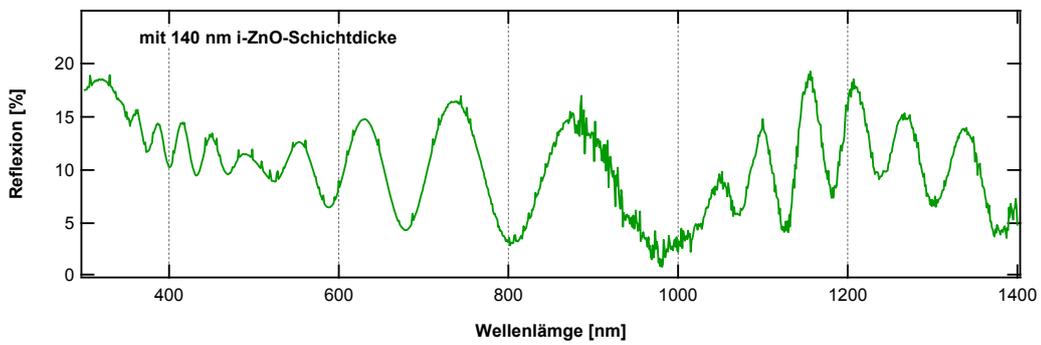
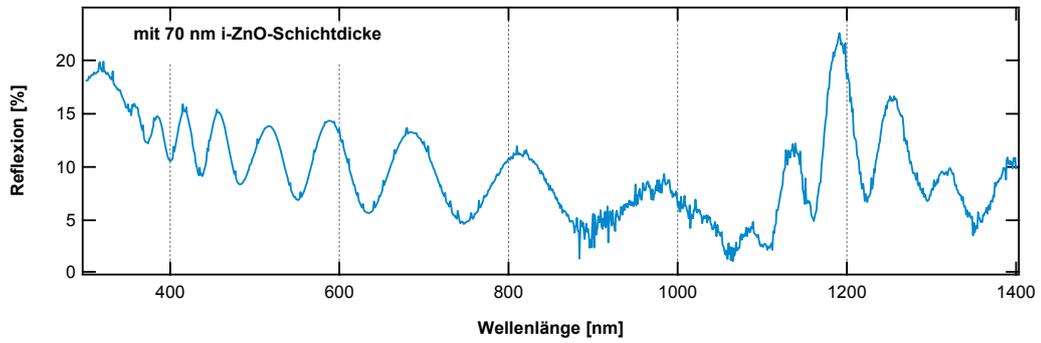
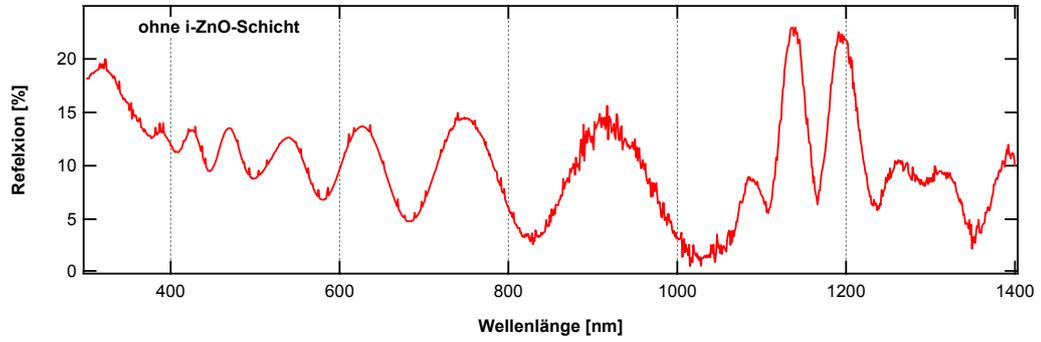
Serie-3

i-ZnO [nm]	$\bar{\eta}$ [%]	Sd _{η}	\bar{FF} [%]	Sd _{FF}	\bar{V}_{oc} [mV]	Sd _{Voc}	\bar{J}_{sc} [mA/cm ²]	Sd _{Jsc}
0	14.07	1.51	65.07	4.78	647.62	19.76	33.32	1.21
70	14.69	0.68	67.30	2.30	628.37	11.34	34.73	0.23
140	14.49	0.66	65.85	2.21	646.17	10.55	34.04	0.22
210	14.29	0.19	65.24	0.98	658.76	3.57	33.26	0.18

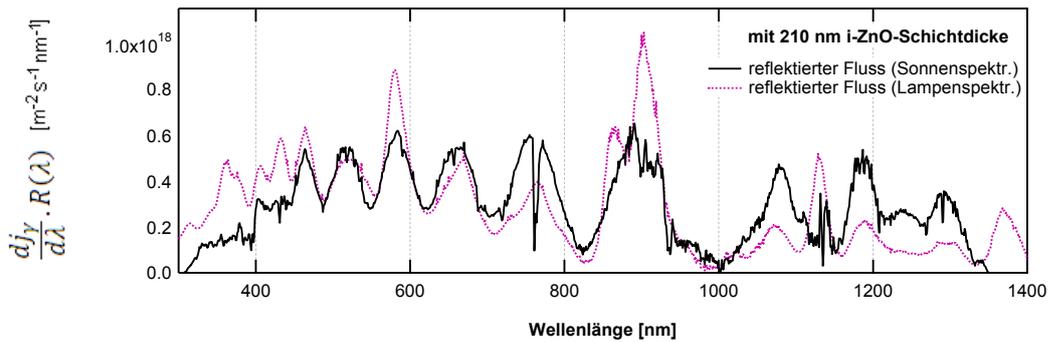
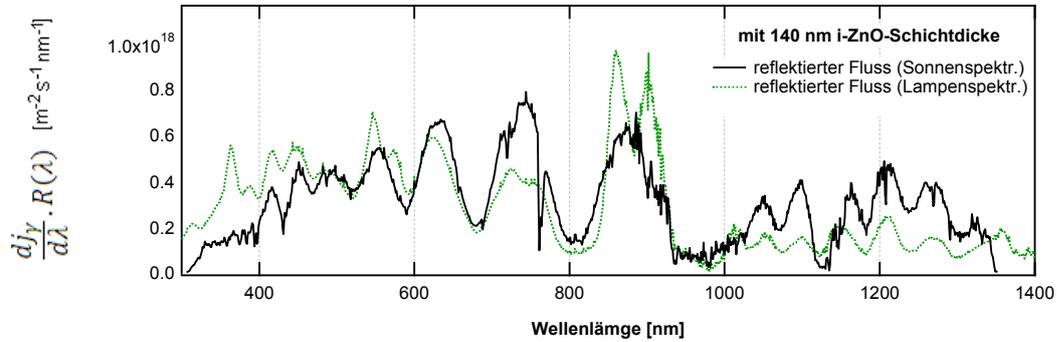
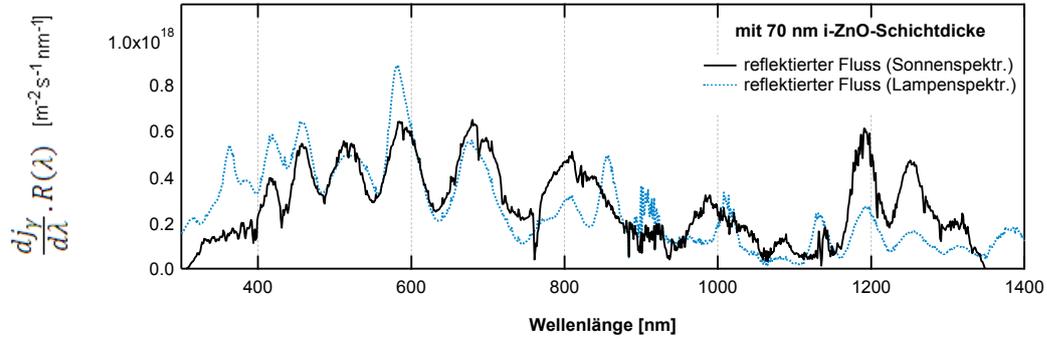
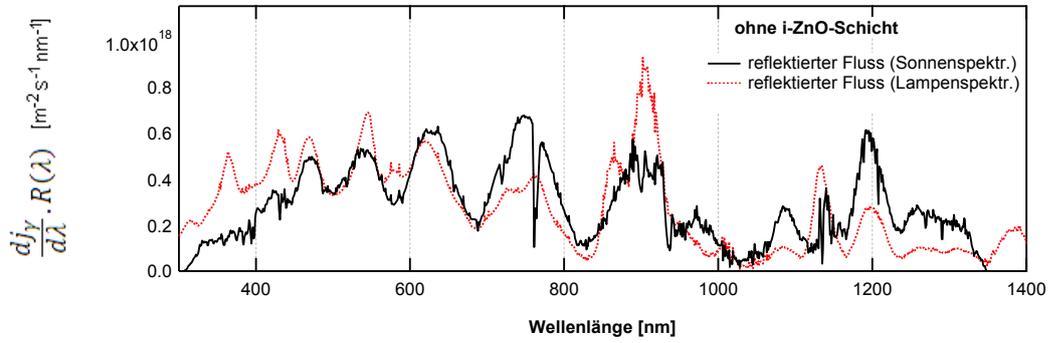
Anhang 3**Trendverlauf des Füllfaktors der Modulzellen aller Serien****Serie-1****Serie-2****Serie-3**

Anhang 4

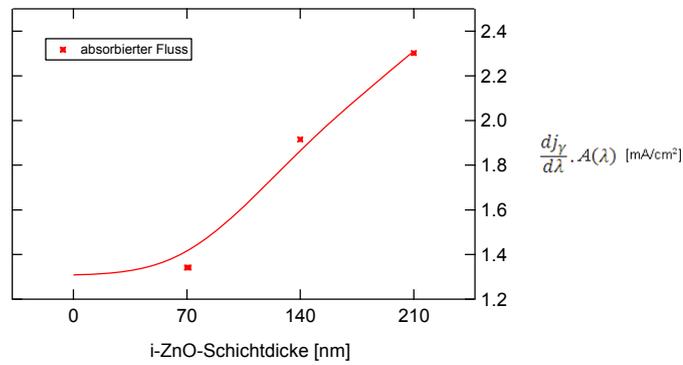
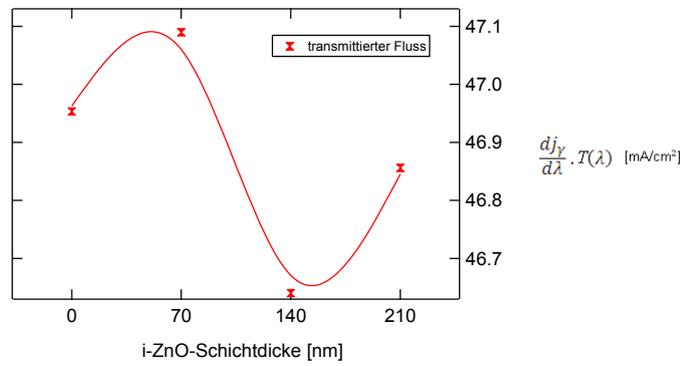
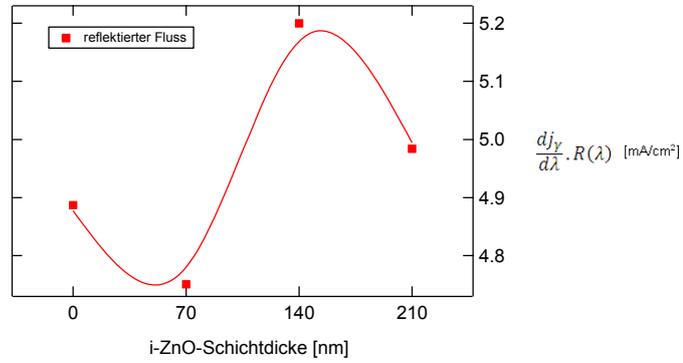
Reflexion der Zellen (Serie-3)



**Produkt aus der gemessenen Reflexion und der
Photonenflussdichte des Sonnenspektrums (AM1.5g)**



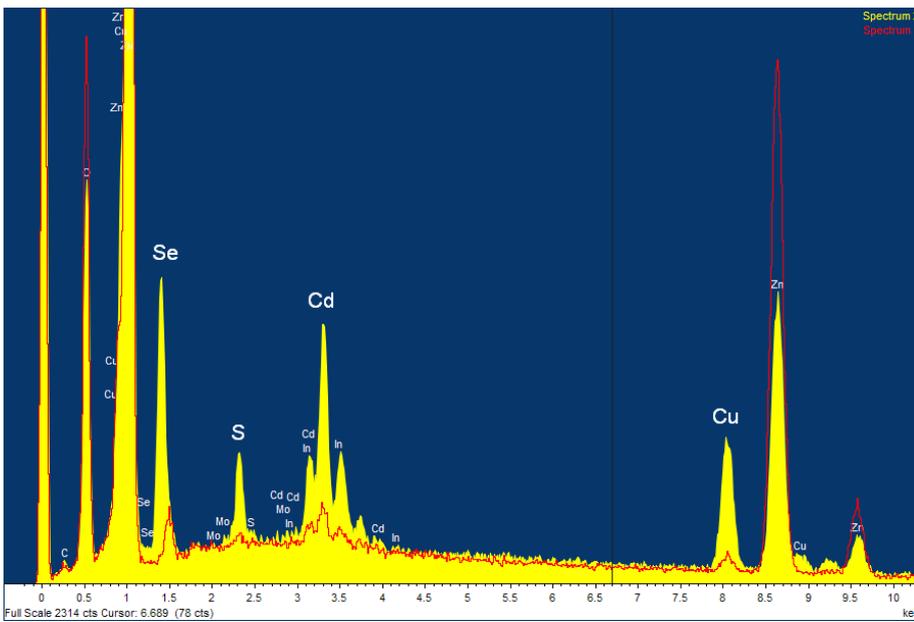
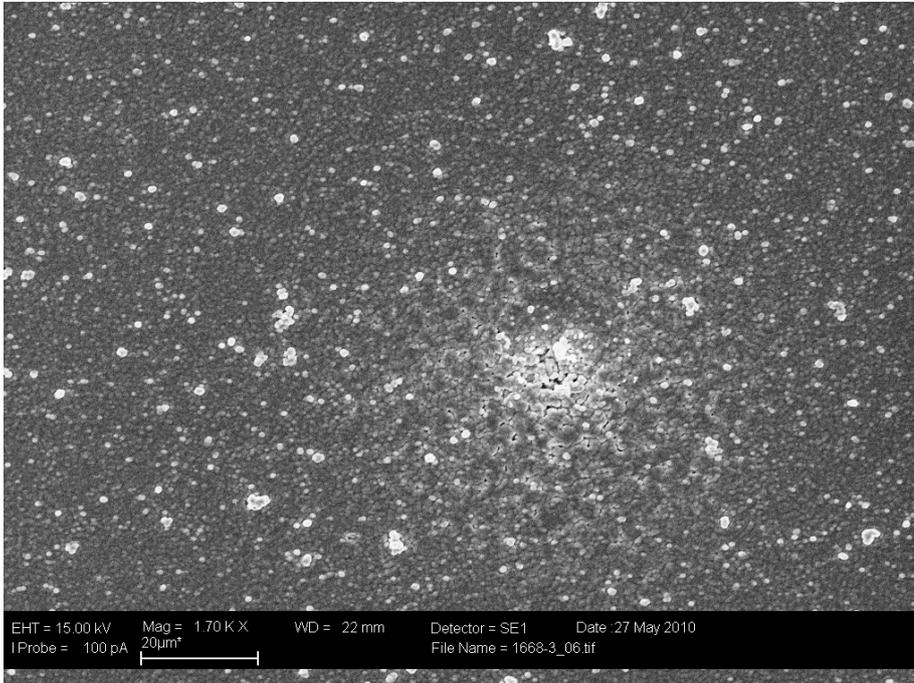
Relativer, reflektierter, transmittierter und absorbiertes Anteil des Gesamtflusses (bezogen auf das Sonnenspektrum AM1.5g)



Verluste durch Optik			
Sonnenspektrum (vgl. S. XIII)	$\Delta R_{70-0} = 0.14 \text{ mA/cm}^2$	$\Delta R_{70-140} = 0.45 \text{ mA/cm}^2$	$\Delta R_{70-210} = 0.23 \text{ mA/cm}^2$
		$\Delta A_{70-140} = 0.57 \text{ mA/cm}^2$	$\Delta A_{70-210} = 0.96 \text{ mA/cm}^2$
Lampenspektrum (vgl. S. 67)	$\Delta R_{70-0} = 0.29 \text{ mA/cm}^2$	$\Delta R_{70-140} = 0.43 \text{ mA/cm}^2$	$\Delta R_{70-210} = 0.45 \text{ mA/cm}^2$
		$\Delta A_{70-140} = 0.89 \text{ mA/cm}^2$	$\Delta A_{70-210} = 1.42 \text{ mA/cm}^2$

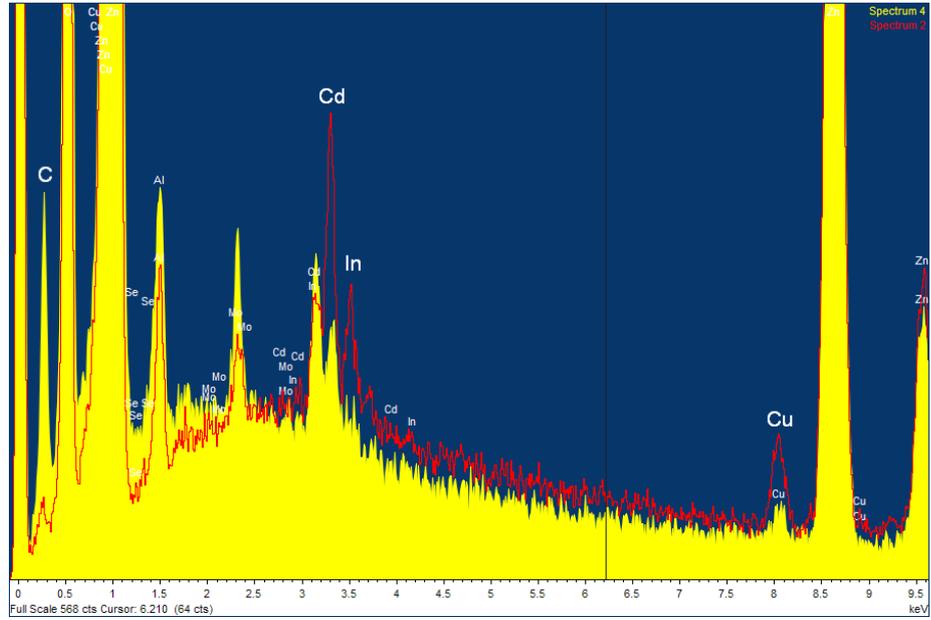
Anhang 5

SEM- und EDX-Messung Abbildung 54-b und 54-c



Anhang 6

EDX-Messung Abbildung 55-c



Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	-	Dioden-Qualitäts-Faktor
A'	m^2	Fläche
$A(\lambda)$	-	Absorptionsgrad
$\alpha(\lambda)$	m^{-1}	Absorptionskoeffizient
c	m/s	Lichtgeschwindigkeit
E_A	eV	Aktivierungsenergie
E_F	eV	Energetische Position des Fermi-Niveaus
E_{Fn}	eV	Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen
E_{Fp}	eV	Quasi-Fermi-Niveau der Löcher
E_g	eV	Bandlückenenergie
E_L	eV	Energetische Position des Leitungsbandminimums
E_V	eV	Energetische Position des Valenzbandmaximums
E_λ	$\text{W/m}^2 \text{ nm}$	Spektrale Strahlungsleistungsdichte
E_0	W/m^2	Bestrahlungsstärke
\bar{E}_0	W/m^2	Solarkonstante
EQE	-	Externe Quanteneffizienz
$\varepsilon(\lambda)$	-	Emissionskoeffizient
η	%	Effizienz
FF	%	Füllfaktor
f_{frame}	Hz	Frame-Rate
$f_{lock-in}$	Hz	Lock-in-Frequenz
G_{PI}	S	Shunt-Konduktanz
h	J s	Planck'sche Konstante
I	A	Strom
I_m	A	Strom bei maximaler Leistung
I_{sc}	A	Kurzschlussstrom
I_{Shunt}	A/m^2	Strom unter negativen, angelegten Spannungen
IQE	-	Interne Quanteneffizienz
J	A/m^2	Stromdichte
J_o	A/m^2	Sperr sättigungsstromdichte
J_{oo}	A/m^2	Referenz-Sperr sättigungs-Stromdichte
J_D	A/m^2	Diodenstromdichte
J_{ph}	A/m^2	Photostromdichte
J_{sc}	A/m^2	Kurzschlussstromdichte
j_γ	$1/\text{m}^2\text{s}$	Photonenflussdichte

XVII

j_e	1/m ² s	Teilchenflussdichte
k	J/K	Boltzmann-Konstante
L	m	Abschirmlänge
l	m	Subzellengröße
λ	m	Wellenlänge
N	-	Anzahl von Lock-in-Perioden
N_d	m ⁻³	Dichte von Defekten
n	-	Anzahl von Frames pro Lock-in-Periode
n_{IF}	m ⁻³	Intrinsische Ladungsträgerdichte
ν	Hz	Frequenz
Φ_ν	Ws/cm ³ Hz	Spektrale Energiedichte
P	W	Leistung
p_{IF}	m ⁻³	Intrinsische Ladungsträgerdichte
P_s	W	einfallende Leistung der Sonnenstrahlung
P_m	W	Maximale Leistung
q	C	Elementarladung
$R(\lambda)$	-	Reflexionsgrad
R	%	Reflexion
R_{TCO}	$\Omega/$	Sheet-Widerstand von TCO
R_S	Ωm^2	Serienwiderstand
R_{Shunt}	Ωm^2	Parallelwiderstand
R_W	Ω	Fensterwiderstand
R_{BC}	Ω	Rückkontaktwiderstand
$S(\lambda)$	A/W	Spektrale Empfindlichkeit
σ_n	m ²	Einfangsquerschnitt für Elektronen
σ	W/m ² K ⁴	Stefan-Boltzmann-Konstante
T	K	Absolute Temperatur
$T(\lambda)$	-	Transmissionsgrad
T	%	Transmission
τ_e	ms	Lebensdauer der Elektronen
V	V	Spannung
V_m	V	Spannung bei maximaler Leistung
V_{oc}	V	Leerlaufspannung
v_{th}	m/s	Thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger
χ	eV	Elektronenaffinität

Abkürzungsverzeichnis

AM	Air Mass
AS	Admittance Spectroscopy
CIGS-CIGSe	Cu(In,Ga)Se ₂
CV	Capacitance Voltage
CSV	Character Separated Values
DC	Direct Current
EBIV	Electron Beam Induced Voltage
EDX	Energy Dispersiv X-Rays
FPA	Focal Plane Array
IV	Strom-Spannung
JV	Stromdichte-Spannung
LLS	Laser Light Scattering
mpp	Maximal power point
MWIR	Mid-Wave Infrarot
TCO	Transparent Conducting Oxid
TDL	Thermosensorik Defekt localization
PVD	Physical Vapor Deposition
RF	Radio Frequenz
RLZ	Raumladungszone
SEM	Scan-Elektronen-Mikroskop
SCLC	Space Charge Current Limitor
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
STC	Standar Test Conditions

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tabelle 1. Schichtdicken der hergestellte Minimodule.....	33
Tabelle 2. Kompositionsparameter des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	36
Tabelle 3. Schichtdicken für i-ZnO	37
Tabelle 4. Überblick der Zellen und Module.....	38
Tabelle 5. Auswahl für die Messungen mit Lock-in-Thermografie.....	39
Tabelle 6. Lock-in-Thermografie-Setting-Parameter.....	44
Tabelle 7. Standardabweichung der Photovoltaik-Parameter jedes Moduls der Serie-1.....	55
Tabelle 8. Maximalwerte des Produktes aus der gemessenen Reflexion der Zellen und der Photonenflussdichte des Lampenspektrums des Sonnensimulators.....	64
Tabelle 9. Gemessene, maximale Solarzellenparameter.....	71

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abbildung 1. Strahlungsleistungsdichte der Sonne - Spektrale Empfindlichkeit von Solarzellen.....	6
Abbildung 2. Spektrale Energiedichte eines Schwarzen Körpers nach Planck.....	9
Abbildung 3. Bänderdiagramm einer Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzelle in Gleichgewicht	11
Abbildung 4. Absorptionskoeffizient ausgewählter Halbleiter.....	12
Abbildung 5. Schematische Darstellung einer CIGSe-Solarzelle	15
Abbildung 6. JV-Charakteristik einer Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzelle.....	17
Abbildung 7. Das 1-Diodenmodell- Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle.	20
Abbildung 8. Schematische Darstellung der Rekombinationsmechanismen	22
Abbildung 9. Bandlückenfluktuation und elektrostatische Potentialfluktuation.....	24
Abbildung 10. Äquivalenter Schaltkreis einer realen Solarzellen unter DC-Bias-Bedingungen	25
Abbildung 11. Äquivalenter Schaltkreis mit Multidioden-Modell	26
Abbildung 12. Äquivalenter Schaltkreis des Modells nach Shvydka et al.....	27
Abbildung 13. Schemata der integrierten Serienverschaltung in einem Dünnschichtsolar-Modul.....	28
Abbildung 14. Schemata der integrierten Serienverschaltung in einem Dünnschichtsolar-Modul.....	288
Abbildung 15. Äquivalenzschaltkreis einer Zelle mit einem Shunt.....	29
Abbildung 16. Querschnitt einer Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzelle	32
Abbildung 17. Überblick des Herstellungsprozesses von Chalkopyriten-Solarmodulen.	34
Abbildung 18. Schematische Darstellung der Serienverschaltung von Chalkopyrite-Solarmodule.	34
Abbildung 19. 3-Stufen-Verdampfungsprozess für Cu(In,Ga)Se ₂	35
Abbildung 20. Schematische Darstellung der Kontaktierung der einzelnen Zellen im Modul	39
Abbildung 21. Generation, Leitung und Detektion der Hitze eines pn-Übergangs.....	40
Abbildung 22. Prinzip eines sin/-cos Lock-in Korrelationsprozesses.....	42
Abbildung 23. Externe und Interne Quanteneffizienz einer Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzelle	47
Abbildung 24. Einstellung von Parameter und Reihenfolge der Informationserfassung in IGOR.....	50

Abbildung 25. Amplitud-Thermografie-Bilder von Proben vor der Entfernung von Shunts.....	52
Abbildung 26. Mikroskopaufnahmen mit 20x-Objektiv an der Zellenverbindung.....	53
Abbildung 27. Amplitud-Thermografie-Bilder von Proben nach der Entfernung von Shunts	54
Abbildung 28. Photovoltaik-Parameter aller Einzelzellen aller Module der Serie-1.....	55
Abbildung 29. Strom-Spannung-Charakteristika unter Beleuchtung.....	57
Abbildung 30. Solarzellen-Parameter aller Einzelzellen aller Module.....	58
Abbildung 31. Maximaler und minimaler Wert der Solarzellen-Parameter der Serie-3.....	60
Abbildung 32. Variation der Solarzellen-Parameter der Serie-3	60
Abbildung 33. Trendverläufe der Solarzellenparameter	62
Abbildung 34. Produkt aus der gemessenen Reflexion mit der Photonenflussdichte des Lampenspektrums des Sonnensimulators in Abhängigkeit von der Wellenlänge.	63
Abbildung 35. Korrelation: Kurzschlussstromdichte - Reflexion - Transmission	64
Abbildung 36. Absorptionskoeffizient von i-ZnO.....	65
Abbildung 37. Korrelation: Kurzschlussstromdichte und Absorption.....	66
Abbildung 38. Transmission und Reflexion von i-ZnO.....	66
Abbildung 39. Die Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit der i-ZnO-Schichtdicke.....	67
Abbildung 40. Externe und Interne Quanteneffizienz der Modulzellen	69
Abbildung 41. Amplitud-Thermografie-Aufnahmen von ausgewählten Zellen mit Kontaktfinger.....	69
Abbildung 42. Füllfaktor und Serienwiderstand in Abhängigkeit der i-ZnO-Schichtdicke.....	70
Abbildung 43. JV-Charakteristika ausgewählter Modulzellen.....	71
Abbildung 44. Normierte Solarzellen-Parameter.....	72
Abbildung 45. Amplitud-Thermografie-Aufnahmen der Module ohne i-ZnO-Schichtdicke..	75
Abbildung 46. Amplitud-Thermografie-Aufnahmen der Module mit 70 nm i-ZnO-Schichtdicke.....	76
Abbildung 47. Plot der Temperaturunterschiede auf gescannten Linien	77
Abbildung 48. Amplitud-Thermografie-Aufnahmen der Module mit 140 nm i-ZnO-Schichtdicke.....	77
Abbildung 49. Amplitud-Thermografie-Aufnahmen der Module mit 210 nm i-ZnO-Schichtdicke.....	78
Abbildung 50. Histogramme der Amplitud-Thermografie-Aufnahmen der Module der Serie-3.	78

Abbildung 51. Halbwertbreite der Histogramme der Module der Serie-2 und Serie-3.....	79
Abbildung 52. SEM und EDX des Shunts des Moduls mit 140 nm i-ZnO der Serie-2	80
Abbildung 53. Lock-in-Thermografie-Aufnahme, SEM und EDX eines Shunts der Zelle 2 des Moduls mit 140 nm i-ZnO der Serie-1	81
Abbildung 54. Thermografie-Aufnahme, SEM und EDX eines Shunts der Zelle 4 des Moduls mit 140 nm i-ZnO der Serie-1	82
Abbildung 55. Thermografie-Aufnahme, SEM und EDX des Moduls ohne i-ZnO der Serie-2	82
Abbildung 56. Mögliche Kurzschlussfäden in einem Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichtsolar-Modul.....	83
Abbildung 57. Halbwertsbreite der Histogramme der Zellen der Serie-2 und Serie-3 bei mikroskopischer Betrachtung mittels Lock-in-Thermografie	85
Abbildung 58. IV-Charakteristika einiger Zellen der Serie-2 unter negativer Spannung	86
Abbildung 59. Lock-in-Thermografie-Aufnahmen in Durchlass- und Sperrrichtung von Zellen ohne i-ZnO-Schicht.....	87
Abbildung 60. Lock-in-Thermografie-Aufnahmen in Durchlass- und Sperrrichtung von Zellen mit i-ZnO-Schichtdicke	88

Literaturverzeichnis

- [1] R. Scheer, H.W. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics- Physics, Technologies, and Thin Films Devices*, Wiley-VCH, 2011. ISBN-10: 3-527-31459-8
- [2] H.G. Wagemann, H. Eschrich, *Photovoltaik - Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften*, Teubner, Wisbaden, 2007
- [3] A. Sperling, *Metrologie für die Photovoltaik*, Physikalische-Technischen Bundesanstalt PTB
- [4] H.G. Wagemann, *Optoelektronische Halbleiterbauelemente*, Vorlesungsskript, 1978
- [5] R. Scheer; *Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen mit hoher Bandlücke*, FVS Themen, S. 90-93, 2003
- [6] S. Gledhill, A. Grimm, N. Allsop, T. Koehler, C. Camus, M. Lux-Steiner, C. Fischer, *A spray pyrolysis route to the undoped ZnO layer of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells*, Thin Solid Films 517 2309-2311, 2009
- [7] H.L. Hartnagel, A.L. Dawas, A.K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics, Bristol, Philadelphia, 1995
- [8] M. Powalla, *CIS-Dünnschichtsolarmodule*, FVS Themen, S. 133, 2000
- [9] K. Ramanathan, G. Teeter, J.C. Keane, R.Noufi, *Properties of high-efficiency CuInGaSe₂ thin film solar cells*, Thin Solid Films 480-481 499-502, 2005
- [10] Ch. Köble, D. Greiner, J. Klaer, I. Lauermann, R. Klenk, *The Role of undoped ZnO in CuInS₂ based thin film solar modules*, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, EU PVSEC; proceedings of the international conference (Hamburg) , Munich: WIP, 2924-2927, 2009
- [11] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide –Basics and Applications in Thin Films Solar Cells*, Springer, Berlin, 2008
- [12] A. Virtuani, E. Lotter, M. Powalla, *Performance of CuInGaSe₂ Solar cells under low irradiance*, Thin Solid Films 431-432 443-447, 2003
- [13] U. Rau, HW. Schock, *Journal for Applied Physics A* 69 131, 1999
- [14] HW. Schock, *Herstellung einer Silizium-Solarzelle*, Praktikumsskript, 2009
- [15] E.van Dyk, E.Meyer, *Analysis of the effect of parasitic resistance on the performance of photovoltaic modules*, Renewable energy, 29(3), S. 333, 2004
- [16] I. Gavilanes Pérez, *Non Destructive Electrical and Morphological Characterisation of Chalcopyrite Solar Cells by Infrared Thermographical Analysis*, Ph. D. Thesis, Universidad de Salamanca, 2003

- [17] K. Orgassa, *Coherent optical analysis of the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell*, Ph. D. Thesis, Universität Stuttgart, 2004
- [18] U. Rau, M. Schmidt, A. Jasenek, G. Hanna, H.W. Schock, *Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells and the role of defects for the device performance*, Solar Energy Materials & Solar Cells 67 137-143, 2001
- [19] Persönliches Interview mit Michael Kirsch, *Präparation von ZnO*, HZB - Institut Heterogene Materialsysteme, 13.05.2010.
- [20] J. H. Werner, J. Mattheis, U. Rau, *Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se₂*, Thin Solid Films 480-481 399-409, 2005
- [21] U. Rau, M. Schmidt, *Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells – aspects of heterojunction formation*, Thin Solid Films 387 141-146, 2001
- [22] A. Klein, W. Jaegermann, Applied Physics. Lett. 74 2283, 1999
- [23] D. Eich, U. Herber, U. Groh, U. Stahl, C. Heske, M. Marsi, M. Kiskinova, W. Riedl, R. Fink, E. Umbach, Thin Solid Films 258 360-361, 2000
- [24] O. Grabitz, U. Rau, B. Wille, G. Bilger, J. Werner, *Spatial Inhomogenities in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells analyzed by an electron beam induced voltage technique*, Applied Physics 100 124501, 2006
- [25] V.G. Karpov, A.D. Compaan, D. Shvydka, Applied Physics Lett. 80, S. 4256, 2002
- [26] D. Shvydka, V.G. Karpov, *Modeling of non-uniformity losses in integrated large-area solar cell modules*, 0-7803-8707-4/05 IEEE, 2005
- [27] O. Grabitz, U. Rau, J. Werner, *A multi-diode model for spatially inhomogeneous solar cells*, Thin Solid Films 487 14-18, 2005
- [28] V.G. Karpov, G.A. Rich, A.V. Subashiev, G. Dorer, *Shunt screening, size effects and I/V analysis in thin-film photovoltaics*, Applied Physics 89 9, 2001
- [29] V.G. Karpov, A.D. Compaan, D. Shvydka, *Micrononuniformity effects in thin-film photovoltaics*, 0-7803-7471-1/02 IEEE, 2002
- [30] Internetseite: [http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/technologie/ praeparation](http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/technologie/praeparation), 14.05.2009
- [31] K. Ramanathan, J. Keane, R. Noufi, *Properties of High-Efficiency CIGS Thin-Films Solar Cells*, 0-7803-8707-4/05 IEEE, 2005
- [32] H.W. Schock, B. Rech, *Photovoltaik II*, Vorlesungsskript, 2009
- [33] S.Y Myong, K.S. Lim, Applied Physics Lett. 82 3026, 2003

- [34] D.H. Kim, H. Jeon, J.Y. Leem, M. Jeon, *Influence of Grain Size and Room-Temperature Sputtering Condition on Optical and Electrical Properties of Undoped and Ga-Doped ZnO thin Films*, Journal of the Korean Physical Society, 51 6, S. 1987-1992, 2007
- [35] O. Breitenstein, M. Langenkamp, *Lock-in Thermography*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2003
- [36] Thermosensorik GmbH (www.thermosensorik.de), Infrarot Wechselobjektive für Thermosensorik-Systeme – Beschreibung und Leistungsdaten, 2001
- [37] Internetseite: http://www.thermosensorik.de/html/03_loesungen/laborsysteme_01.htm, 12.06.2010
- [38] Internetseite: <http://www.nanoanalytik-muenster.de/output.php?>, 14.06.210
- [39] S. Puttnins, S. Heinker, S. Jander, K. Sols, A. Rahm, M. Grundmann, *Influence of i-ZnO and ZnO:Al Properties on Low-Irradiance Effizienz of Flexible Cu(In,Ga)Se₂ Solar cells*, Institut für Experimentelle Physik II - Universität Leipzig, 2010
- [40] J. Kavalakkat, *Elektrische Eigenschaften von Chalcopyrithalbleitern*, Diplomarbeit, TU-Berlin, S. 6 (Grafik) S.15 (Grafik), 2010
- [41] H. Field, *Solar Cell Spectral Response Measurement Errors Related to Spectral Band Width and Chopped Light Waveform*, 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1997
- [42] Internetseite: http://www.wuerth-solar.de/web/de/wuerth_solar_2009/produkte_8/unser_modul__genecis/herstellungsprozess/Der_Herstellungsprozess_2.php, vom 14.05.2009
- [43] Verband Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen VSE, www.strom.ch
- [44] A. H. Jahagirdar, A. A. Kadam, N. G. Dhere, *Role of i-ZnO in optimizing open circuit voltage of CIGS₂ and CIGS thin film solar cells*, 1-4244-0016-3/06 IEEE, 2006
- [45] S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, H. Nakanishi, T. Kojima, S. Niki, *Fabrication of wide-gap Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness*, Solar Energy Materials & Solar Cells 87 541-548, 2005
- [46] U. Rau, P.O. Grabitz, J.H. Werner, *Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells*, Applied Physics Lett. 85 24, 2004
- [47] J. Klaer, I. Luck, A. Boden, R. Klenk, I. Gavilanes Perez, R. Scheer, *Minimodules from a CuInS₂ baseline process*, Thin Solid Films 431-432 534-537, 2003
- [48] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abu Shama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells*, Progress in Photovoltaics, 13 209-216, 2005

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank zum Ausdruck bringen. Mein Dank gilt zunächst Prof. Dr. Ing. Hans-Werner Schock, Leiter des Instituts für Technologie im Helmholtz-Zentrum Berlin, und Professor an der Technischen Universität Berlin, für das mir entgegen gebrachte Vertrauen, diese Masterarbeit anfertigen zu dürfen. Trotz seiner zahlreichen Termine hat er sich auch stets für Diskussionen und richtungsgebende Hinweise Zeit genommen. Meinem Betreuer, Prof. Dr. Roland Scheer, zunächst stellvertretender Leiter des Instituts für Technologie des Helmholtz-Zentrum Berlin und nun Professor an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, gilt mein größter Dank. In unzähligen, oft spontanen Gesprächen hat er mir mit detaillierten Erklärungen und interessanten Diskussionen zur Seite gestanden, und mir zum weiteren Nachdenken über viele Einzelaspekte meines Themas Anregungen gegeben.

Ebenso sei hier allen aus den Instituten für Technologie und für Heterogene Materialien des HZB gedankt, die mir mit viel Zeit und Geduld geholfen haben. Sie haben zum Gelingen meiner Versuche beigetragen und meinen Horizont nachhaltig erweitert.

Zuletzt möchte ich auch diesem tollen Land danken, dem Land der Ideen - Deutschland! Hier wurde mir ermöglicht, an der aktuellsten Solarforschung mitzuwirken und vom weltweit angesehenen Wissen zu profitieren. Ich bin davon überzeugt, dass eines Tages die Technik der Photovoltaik auch im Land der Sonne - Ecuador (AM1!) - ihren Siegeszug antreten wird.

Danke!

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Die selbständige und eigenständige Anfertigung versichert an Eides statt.

Berlin, den Oktober 2010

Lorena Alexandra Messmann-Vera