

Herstellung und Charakterisierung von CSS-CdTe-Dünnschicht-Solarzellen

Diplomarbeit

Sebastian Mack

Friedrich-Schiller-Universität Jena
Physikalisch-Astronomische Fakultät
Institut für Festkörperphysik

24. November 2006

Eingereicht am: 24. November 2006
durch: Sebastian Manuel Mack
geboren am: 15. Dezember 1979
in: Ludwigsburg

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Witthuhn
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Werner Wesch

Tag der Verleihung des Diploms:

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| I | Grundlagen | 3 |
| 2 | Die Physik der Solarzelle | 3 |
| 2.1 | Strom-Spannungs-Kennlinie | 3 |
| 2.2 | Externe Quanteneffizienz (EQE) und spektrale Empfindlichkeit (SR) | 6 |
| 3 | Solarzellen | 8 |
| 3.1 | Funktionsweise von Solarzellen | 8 |
| 3.2 | Solarzellentypen | 8 |
| 3.3 | Solarzellen aus Cadmiumtellurid | 9 |
| 3.3.1 | Allgemeine Eigenschaften | 9 |
| 3.3.2 | Strukturelle Eigenschaften | 10 |
| 3.3.3 | Elektronische Eigenschaften | 10 |
| 3.3.4 | Abscheidungsverfahren | 11 |
| 3.3.5 | Aktivierung | 13 |
| 3.3.6 | Rückkontakt | 14 |
| 4 | Messmethoden | 16 |
| 4.1 | Der Strom-Spannungs-Messplatz | 16 |
| 4.2 | Flächenwiderstand | 16 |
| 4.3 | Externe Quanteneffizienz (EQE) | 17 |
| 4.4 | Rasterelektronenmikroskop | 19 |
| 4.5 | Rasterkraftmikroskop | 20 |
| 4.6 | Dektak-Profilometer | 20 |
| 4.7 | Röntgendiffraktometrie (XRD) | 20 |
| II | Experimente und Ergebnisse | 22 |
| 5 | Herstellung einer Cadmiumtellurid-Solarzelle | 22 |
| 5.1 | Schichtherstellung | 22 |
| 5.2 | Aktivierung | 24 |
| 5.3 | Ätzschritt und Rückkontakt | 25 |
| 6 | Strukturuntersuchungen an Schichten | 27 |
| 6.1 | Substrat- und Frontkontaktmaterial | 27 |
| 6.2 | Rasterelektronenmikroskop | 33 |
| 6.3 | Rasterkraftmikroskop AFM | 42 |
| 6.4 | Dektak-Schichtdickenmessung | 44 |
| 6.5 | Röntgendiffraktometrie | 46 |
| 7 | Variation von Herstellungsparametern der Solarzelle | 52 |
| 7.1 | Variation der CdS-Schichtdicke | 52 |
| 7.2 | Variation der CdTe-Substrattemperatur | 56 |
| 7.3 | Variation der CdTe-Tiegeltemperatur | 57 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 7.4 | Aktivierung | 58 |
| 7.5 | Rückkontaktätzen | 63 |
| 7.6 | Rückkontakt | 66 |
| 7.7 | Temperschnitt | 68 |
| 7.8 | Vier-Punkt-Messung | 69 |
| 7.9 | Beste Solarzellen | 70 |
| 8 | Zusammenfassung | 73 |
| A | Übersicht hergestellter Substrate | 76 |
| B | Transmission, Reflexion und Absorption verschiedener Substrate | 77 |

1 Einleitung

Am 1.4.2000 trat in Deutschland im Anschluss an das Stromeinspeisegesetz (StrEG) das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) in Kraft. Darin wird den Produzenten von Solarstrom ein festgelegter Abnahmepreis über eine Laufzeit von 20 Jahren garantiert. Ziel dieses Gesetzes ist eine größere Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern wie Öl, welche zu einem großen Teil immer noch zur Stromerzeugung eingesetzt werden. Bis 2020 soll der Anteil der regenerativen Energien an der Primärenergieerzeugung 20% betragen [1].

Durch das EEG ist Deutschland innerhalb weniger Jahre zum weltweit führenden Land auf dem Gebiet der Photovoltaikstromerzeugung aufgestiegen. Einer Studie des Magazins PHOTON zufolge nahm 2005 die in Deutschland installierte Photovoltaikleistung um mindestens 912MW_p zu, so dass sich die am Jahresende installierte Leistung auf mindestens 1930MW_p erhöhte [2]. Besonders stach in der Studie Bayern hervor, dessen installierte Leistung mit einem Zuwachs von 419MW_p stärker stieg als in den weltweit zweit- und drittgrößten Märkten Japan (290MW_p) und USA (100MW_p) zusammen. 2006 soll Photovoltaikstrom dann knapp 0,5% des Strombedarfs in Deutschland gestellt haben [2]. Ausländische Hersteller sind auf dem deutschen Markt sehr präsent, um hier ihre Module zu verkaufen. Manche Hersteller haben eigenen Angaben zufolge zudem schon die Produktion der nächsten zwei Jahre verkauft.

Das dominierende Material in der Photovoltaikbranche ist das Silizium. Seine Eigenschaften sind nach Jahrzehnten der Verwendung in der Elektronik- und Chipindustrie bekannt und das Ausgangsmaterial aufgrund ausgereifter Herstellungsmethoden in hoher Reinheit verfügbar. Nachteilig ist, dass Silizium in der benötigten hochreinen Form sehr teuer ist. Die derzeitige Standarddicke des Materials für Solarzellen beträgt $200\mu\text{m}$, dies ist viel mehr, als zur Absorption des Lichts nötig wäre.

Dünnschichtsolarzellen bieten ein großes Potential zur Minimierung der Herstellungskosten in der Photovoltaikbranche. So beträgt die Dicke der photoaktiven Schicht nur einige Mikrometer, was mit enormen Einsparungen verbunden ist, da der größte Teil der Modulherstellungskosten materialbedingt ist.

Cadmiumtellurid als Absorberschicht bietet sich besonders an, da es aufgrund seiner direkten Bandlücke von $1,45\text{eV}$ fast ideal an das Sonnenspektrum auf der Erde angepasst ist und mit dem verwandten Cadmiumsulfid einen Heteroübergang bildet [3]. Dabei nutzt man aus, dass Cadmiumtellurid p- und Cadmiumsulfid n-dotiert aufwächst. Für die Superstrattechnologie der CdS-CdTe-Solarzellen bietet sich Fensterglas als Trägermaterial an, das aufgrund seiner Massenerstellung billig zu erwerben ist und eine ausreichende optische Qualität mit sich bringt.

Heterosolarzellen dieses Typs werden seit den 60er Jahren [4] erforscht. Der bis jetzt höchste erzielte Laborwirkungsgrad beträgt 16,5%, erzielt von Forschern am NREL, USA [5]. Kommerzielle Anbieter wie Antec Solar Energy AG aus Arnstadt, Thüringen, bieten Module mit $60 \times 120\text{cm}^2$ Fläche und einem Wirkungsgrad von etwa 7% an.

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist die Herstellung von CdS-CdTe-Zellen mit der Close-Space Sublimation (CSS)-Technologie, die Charakterisierung von Material- und Solarzeleigenschaften und damit die Identifizierung und Optimierung der sensiblen Prozessparameter.

Im ersten Teil der Arbeit werden einige Grundlagen zu der Physik von Solarzellen erläutert und einige Solarzellentypen, insbesondere CdS-CdTe-Solarzellen im Speziellen vorgestellt. Im Anschluss daran werden die eingesetzten Messmethoden kurz dargestellt.

Im zweiten Teil wird die Herstellung von CdS-CdTe-Solarzellen mit dem CSS-Verfahren beschrieben. Mit verschiedensten Messverfahren werden Schichten charakterisiert und der Einfluss variierender Herstellparameter auf die Kennlinie und die externe Quanteneffizienz der Zelle diskutiert. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse schließt die Arbeit ab.

Teil I

Grundlagen

2 Die Physik der Solarzelle

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit einigen Kenngrößen von Solarzellen, die für das Verständnis der *Strom-Spannungs-Kennlinie* und der *Spektralen Empfindlichkeit* wichtig sind. Zusätzlich wird das für das Vermessen von Solarzellen wichtige genormte Sonnenspektrum *AM 1.5* abgeleitet.

2.1 Strom-Spannungs-Kennlinie

Man erhält die I-U-Kennlinie einer Solarzelle aus der Diodenkennlinie eines p-n-Übergangs, indem man von der unbeleuchteten Diode den Photostrom abzieht [6]:

$$j(U) = j_s \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right] - j_{sc} \quad (1)$$

j_s ist die Sperrstromdichte, j_{sc} ist die durch den Photostrom erzeugte Kurzschlussstromdichte, T die Temperatur, e die Elementarladung und k die Boltzmann-Konstante. Wegen der linearen Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte von der Bestrahlungsstärke sind Solarzellen als Strahlungsempfänger auch für Messzwecke geeignet [7]. Beim Anlegen einer Spannung in Sperrrichtung an die Diode (negativer Pol an p-dotierten Bereich) fließt nur der kleine von den Minoritätsladungsträgern stammende Strom j_s . Die Diode sperrt. Bei umgekehrter Polung ist die Diode in Durchlassrichtung geschaltet.

Die Kurzschlussstromdichte j_{sc} ist die Stromdichte bei $U=0$. Die Darstellung des Stroms über die Stromdichte wird bei Solarzellen vorgezogen, um Zellen verschiedener Flächen miteinander vergleichen zu können.

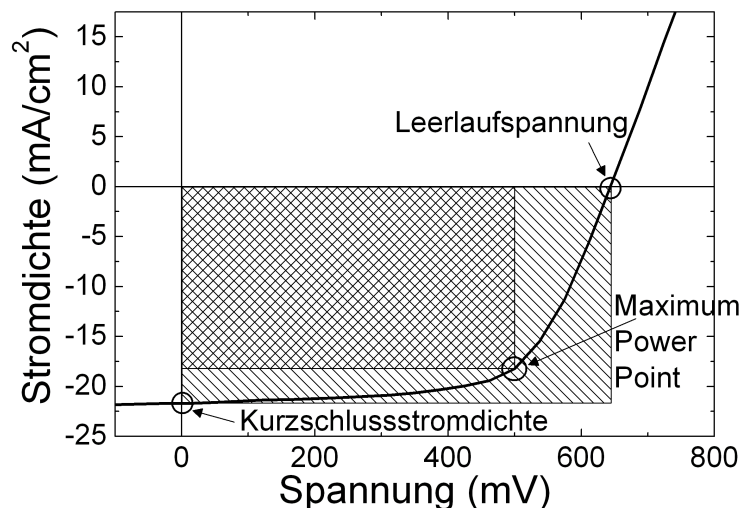


Abb. 1: Kennlinie einer Solarzelle mit den Punkten Kurzschlussstromdichte, Maximum Power Point und Leerlaufspannung

Ein weiterer wichtiger Punkt in der Kennlinie ist die Leerlaufspannung U_{oc} . Sie ist der Punkt in der Kennlinie, bei dem der Strom $j=0$ ist. Dies in Gleichung (1) eingesetzt und nach U umgestellt ergibt [6]:

$$U_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{j_{sc}}{j_s} + 1 \right) \quad (2)$$

Für eine hohe Leerlaufspannung ist es deshalb wichtig, eine möglichst geringe Sperrstromdichte j_s zu haben.

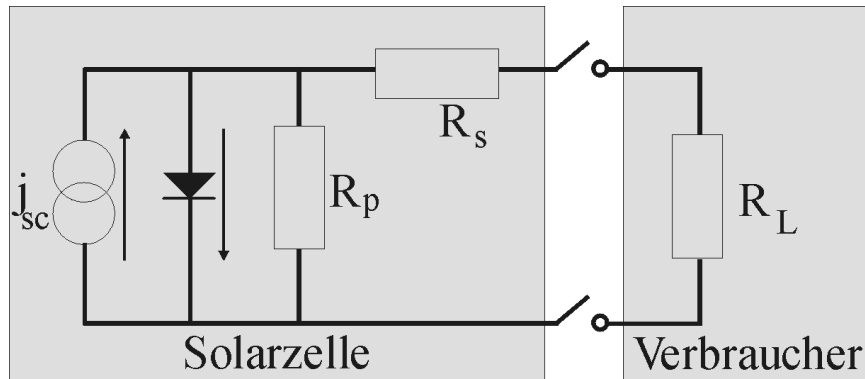


Abb. 2: Das Ersatzschaltbild einer Solarzelle im Ein-Dioden-Modell. Abgebildet sind die durch Lichteinstrahlung erzeugte Stromquelle j_{sc} , eine Diode, Serienwiderstand R_s , Parallelwiderstand R_p und ein möglicher Verbraucher R_L .

Aus der Kennlinie in Abb. 1 und dem Ersatzschaltbild in Abb. 2 kann man 2 Arten von Widerständen ermitteln:

Im Serienwiderstand $R_s = (\partial j / \partial U)^{-1} |_{U_{oc}}$: A fasst man alle Transport- und Kontaktwiderstände zusammen. Er ist das Inverse der Steigung der Kennlinie bei der Leerlaufspannung.

Der Parallelwiderstand R_p begründet sich in der Homogenität der Schichten. Er entspricht Kurzschlüssen, auch Shunts genannt, entlang von Korngrenzen oder Oberflächen [6]. Der Parallelwiderstand $R_p = (\partial j / \partial U)^{-1} |_{j_{sc}} : A - R_s$ ist bei genügend hohem Wert das Inverse der Steigung der Kennlinie bei der Kurzschlussstromdichte.

Gewünscht ist eine möglichst rechtwinklige Kennlinie, damit am *Maximum Power Point* die entnommene Leistung maximal wird (der Photostrom ist in der Photovoltaikbranche einer Konvention folgend positiv). Bildet man an diesem Punkt ein Rechteck mit den Achsen und teilt dieses durch das Rechteck, welches von den Achsen, U_{oc} und j_{sc} aufgespannt wird, so erhält man den Füllfaktor FF . Er wird maßgeblich von den diskutierten Widerständen und der Sättigungssperrstromdichte bestimmt und ist ein Maß für die Rechtwinkligkeit.

Als Wirkungsgrad einer Solarzelle definiert man den Quotienten aus abgenommener elektrischer Leistungsdichte P_{el} zu einfallender Strahlungsleistungsdichte P_{Solar} .

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_{Solar}} = \frac{U_{mpp} \cdot j_{mpp}}{P_{Solar}} = \frac{FF \cdot U_{oc} \cdot j_{sc}}{P_{Solar}}$$

U_{mpp} und j_{mpp} sind die Spannung und die Stromdichte am Maximum Power Point. Der Wirkungsgrad ist temperaturabhängig [8]. CdTe-Zellen zeichnen sich jedoch durch einen niedrigen Leistungs-Temperatur-Koeffizienten aus. Antec gibt einen Temperaturkoeffizienten für U_{oc} von $-0,26\%/K$ an [9]. Mit der Erhöhung von j_{sc} um $+0,08\%/K$ sinkt somit der Wirkungsgrad und damit die maximal abnehmbare Leistung um $-0,18\%/K$, bezogen auf einen standardmäßig ermittelten Wert bei einer Solarzellentemperatur von $25^\circ C$.

Erweitert man das einfache Ein-Dioden-Modell, welches nur die Band-Band-Rekombination j_{s1} berücksichtigt, um die Rekombination an Störstellen j_{s2} und bringt man zusätzlich noch Serien- und Parallelwiderstand in diese Gleichung ein, so erhält man eine Gleichung, die die Kennlinie realer Solarzellen gut wiedergibt. Diese Gleichung beschreibt das Zwei-Dioden-Modell [6]:

$$j = j_{s1} \left[\exp \left(\frac{eU - jAR_s}{kT} \right) - 1 \right] + j_{s2} \left[\exp \left(\frac{eU - jAR_s}{2kT} \right) - 1 \right] + \frac{U - jAR_s}{AR_p} - j_{sc} \quad (3)$$

In den Kennlinien von CdTe-Zellen tritt zuweilen das Problem des sogenannten *Roll-over*-Effekts auf. Als Roll-over wird das Abknicken der Kennlinie bei höheren Spannungen, in der Regel im ersten Quadranten, bezeichnet. Dadurch verschlechtert sich der Füllfaktor der Kennlinie und damit auch der Wirkungsgrad. Der Roll-over lässt sich weder durch das Ein-Dioden-Modell in Abb. 2 noch dem Zwei-Dioden-Modell in Gleichung (3) erklären. Stattdessen muss der Diode eine entgegengeschaltete Diode hinzugefügt werden, die am Rückkontakt zu finden ist. Der Roll-over tritt auf, wenn kein ohmscher Kontakt zwischen CdTe und Rückkontaktmetall vorhanden ist. Bei positiver Spannung, also in Durchlassrichtung der Diode, sperrt diese zusätzliche Diode und stellt eine zusätzliche Barriere für die Minoritätsladungsträger dar [4].

Die einfallende Strahlungsleistungsdichte P_{Solar} besitzt eine spektrale Verteilung. Verschiedene Solarzellentypen haben für unterschiedliche Wellenlängen verschiedene Absorptionskoeffizienten. Für das Vermessen muss man deshalb Licht mit einem genormten Leistungsspektrum nehmen, wie es in etwa die Sonne liefert. Da jedoch die Sonne je nach Stand eine unterschiedliche Strahlungsleistungsdichte besitzt, hat man den Begriff der „Air Mass“ (AM) x eingeführt.

Sei l die Dicke der Luftmasse, die das Sonnenlicht durch die Atmosphäre bis zum Auftreffen auf der Solarzelle passieren muss, l_0 die Dicke der Luftmasse am Äquator und α der Winkel des einfallenden Lichts zum Lot der Erdoberfläche. Dann gilt wie in Abb. 3:

$$x = \frac{l}{l_0} = \frac{1}{\cos \alpha}$$

Außerhalb der Erdatmosphäre wird das Sonnenspektrum mit AM 0 beschrieben, auf der Erdoberfläche bei senkrechtem Lichteinfall mit AM 1.0. Auf dem Weg durch die Atmosphäre wird das Sonnenlicht in seiner Intensität durch Streuung und Absorption geschwächt, hauptsächlich durch Moleküle wie H_2O , CO_2 , N_2O , CH_4 , O_2 , O_3 , FCKW und auch Staub [6]. Diese Absorptionsbanden lassen sich im Sonnenspektrum nachweisen und sind ein Grund, warum man nicht die ursprünglichen auftreffenden $1353kW/m^2$ (Solarkonstante) auf der Erdoberfläche messen kann [6].

Da die Einfallsrichtung der Sonne mit der geographischen Breite zusammenhängt und sich außerdem mit den Jahreszeiten ändert, muss der Neigungswinkel α der Solarzelle bei Feldmessungen

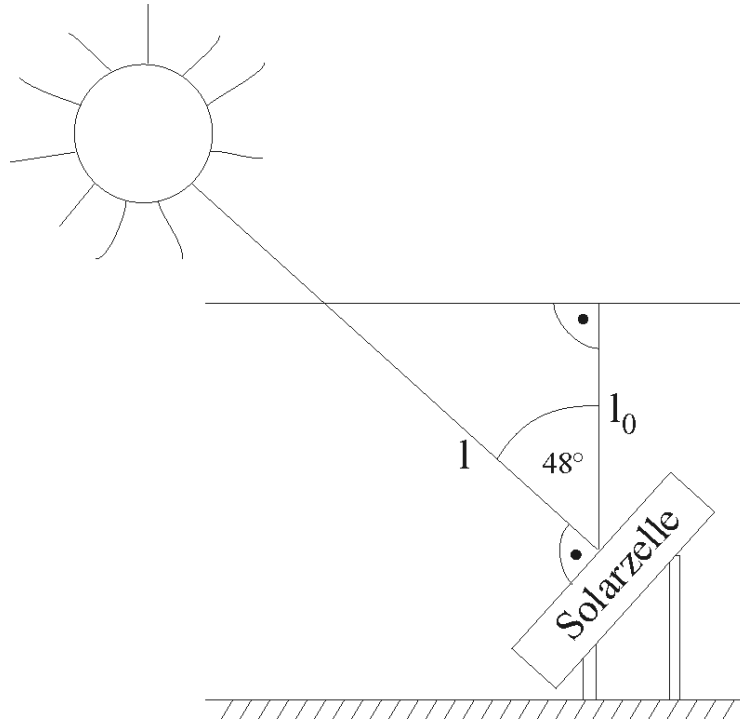


Abb. 3: „Air Mass 1.5“ bei senkrechtem Einfall auf die Solarzelle unter einem Winkel von 48° zur Normale der Erdoberfläche.

passend eingestellt werden. Am 21. März und am 21. September mittags entspricht α der geographischen Breite des Aufstellungsortes.

Solarzellen werden standardmäßig mit dem Spektrum entsprechend AM 1.5 vermessen. Das Integral über das Spektrum der Sonne, die Energiestromdichte bei senkrechtem Einfall auf die Solarzelle auf der Erdoberfläche, ist festgelegt auf [6]:

$$j_{ph} = 1 \frac{kW}{m^2}$$

2.2 Externe Quanteneffizienz (EQE) und spektrale Empfindlichkeit (SR)

Die externe Quanteneffizienz ist definiert als:

$$EQE(\lambda) := \frac{dn_e(\lambda)/d\lambda}{dn_{Ph}(\lambda)/d\lambda} \quad (4)$$

Sie gibt die erzeugte spektrale Anzahl der Elektronen $n_e(\lambda)$ pro spektraler Anzahl der einfallenden Photonen $n_{Ph}(\lambda)$ an. Die externe Quanteneffizienz nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Als spektrale Empfindlichkeit wird definiert:

$$SR(\lambda) := \frac{dI_{sc}(\lambda)/d\lambda}{dP'(\lambda)/d\lambda} \quad (5)$$

Sie gibt somit den Kurzschlussstrom an, bezogen auf die Lichtleistung $P'(\lambda)$ der auftreffenden Photonen mit Wellenlänge λ . Die SR nimmt bei größer werdender Wellenlänge bis zu der der Bandlücke entsprechenden Wellenlänge zu, da Photonen mit Energien nahe der Bandkante am

effektivsten genutzt werden.

Diese Gleichung lässt sich umformen in:

$$SR(\lambda) = EQE(\lambda) \cdot \frac{e\lambda}{hc} \quad (6)$$

wobei h , c und e für das Plancksche Wirkungsquantum, die Lichtgeschwindigkeit und die Elementarladung stehen und λ die Wellenlänge ist.

Aufgrund verschiedener Brechungsindizes von Luft und Glas wird ein bestimmter Teil der einfallenden Photonen an der Grenzfläche reflektiert. Für senkrechten Einfall beträgt das Reflexionsvermögen an Grenzflächen [10]:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (7)$$

Für Glas mit dem Brechungsindex $n_G=1,5$ ergibt dies an der Grenzfläche Luft-Glas ein Reflexionsvermögen $R=0,04$. Der Brechungsindex n_G ist trotz Dispersion für den Wellenlängenbereich zwischen 300 und 900nm annähernd konstant. An anschließenden Grenzflächen finden weitere Reflexionen statt.

3 Solarzellen

Solarzellen bestehen aus Halbleitern. In diesem Kapitel wird die Funktionsweise von Solarzellen erklärt und auf die verschiedenen Solarzellentypen eingegangen. Ein spezieller Abschnitt ist Solarzellen aus CdTe gewidmet.

3.1 Funktionsweise von Solarzellen

Solarzellen sollen die auf sie auftreffende Lichtleistung absorbieren und einen möglichst großen Anteil in elektrische Leistung umwandeln. Diese Umwandlung geschieht folgendermaßen:

Ein Photon trifft auf die Solarzelle und kann dort absorbiert werden, wenn die Energie des Photons größer ist als die fundamentale Bandlücke E_g des eingesetzten Halbleitermaterials. Dabei wird ein Elektron ins Leitungsband gehoben, in dem es frei beweglich ist. Zurück bleibt ein positiv geladenes Loch im Valenzband. Das Elektron wird im Normalfall über die Unterkante des Leitungsbandes angehoben. Das Elektron relaxiert dorthin und gibt die überschüssige Energie in Form von Phononen an das Gitter ab. Zur Stromerzeugung müssen die so generierten Ladungsträger (das Loch und das Elektron) getrennt werden. Dies geschieht in der Regel durch einen p-n-Übergang, dessen eingebautes elektrisches Feld die Ladungsträger absaugt und trennt, bevor sie rekombinieren können. Bei Anschluss eines Lastwiderstandes kann der Solarzelle dann elektrische Leistung entnommen werden.

Damit der Prozess so wie beschrieben stattfinden kann, müssen an die Solarzelle gewisse Ansprüche gestellt werden:

So dürfen die Ladungsträger nicht rekombinieren, bevor sie über die Kontakte abfließen können. Dies setzt sowohl eine ausreichend hohe Lebensdauer als auch eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger voraus. Zusätzlich soll das Halbleitermaterial Licht möglichst gut absorbieren, also einen hohen Absorptionskoeffizienten und eine dem Sonnenspektrum angepasste Bandlücke aufweisen, sich möglichst n- und p-dotieren lassen und billig und in ausreichender Menge verfügbar sein. Außerdem ist eine einfache und schnelle Abscheidung auf kostengünstigen Substraten wie zum Beispiel Fensterglas erwünscht [7].

3.2 Solarzellentypen

Es existieren viele unterschiedliche solarzellenfähige Materialien. Doch nur aus wenigen werden wirklich Solarzellen hergestellt. Im Folgenden werden einige Materialien kurz vorgestellt.

Über 95% aller derzeit verwendeten Solarzellen bestehen aus kristallinem Silizium. Kristallines Silizium besitzt eine indirekte Bandlücke, was in einem niedrigen Absorptionskoeffizienten resultiert. Man kann diese Gruppe weiter unterteilen in multi- und einkristallines Silizium (mc-, sc-Si). Module dieser zwei Typen haben Wirkungsgrade im Bereich von 14. . .16%, die derzeitige Standarddicke beträgt $200\mu\text{m}$. Da das verwendete Ausgangsmaterial sehr rein sein muss, macht dies die Solarzellen teuer in der Herstellung. Eine interessante Idee zur Lösung des Problems des hohen Materialbedarfs innerhalb der Si-Technologie ist recht dünnes CSG (Crystal Silicon on Glass). Die Produktion von CSG-Solarzellen ist 2006 angelaufen [11].

Außerdem existieren noch amorphe Siliziumzellen. Sie sind billig herzustellen und haben eine direkte Bandlücke. Jedoch haben Module dieses Typs niedrige Wirkungsgrade (etwa 6%) und zeigen lichtinduzierte Degradationserscheinungen, bevor sich der Wirkungsgrad stabilisiert.

Chalkopyrit-Solarzellen sind ebenfalls schon am Markt vertreten, zum Beispiel durch Würth Solar [12]. Sie bestehen aus Verbindungshalbleitern der Gruppe $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$. Der höchste, bis jetzt erreichte Wirkungsgrad beim quaternären System CuInGaSe_2 liegt bei 19,5% [13], typische Modulwirkungsgrade sind 12 bis 14% [12].

Galliumarsenid (GaAs)-Zellen sind wegen sehr hoher benötigter Reinheit des Ausgangsmaterials zu teuer für die Massenherstellung, bieten jedoch einen sehr hohen Wirkungsgrad, weshalb sie, auch wegen ihrer Strahlenresistenz, im Weltraum eingesetzt werden.

Erforscht werden auch organische Solarzellen, wie zum Beispiel am Institut für Organische Chemie der Universität Jena [14]. Ziel ist eine kostengünstige und großflächige Herstellung. Momentane Labor-Wirkungsgrade sind in der Größenordnung 5%.

Solarzellen aus Cadmiumsulfid/Cadmiumtellurid (CdS/CdTe) werden durch zwei Firmen am Markt verkauft (Antec [9], First Solar [15]). Modulwirkungsgrade belaufen sich auf 6 bis 8%, im Labor wurden schon 16,5% erzielt [5]. Dies liegt schon nahe an der theoretisch abgeschätzten Höchstgrenze von 18,5% [16].

3.3 Solarzellen aus Cadmiumtellurid

CdS/CdTe -Solarzellen existieren in Substrat- oder in Superstratbauweise, letztere wird auch am Institut für Festkörperphysik (IFK) Jena oder von Antec eingesetzt. In der Superstrattechnologie erfolgt der Lichteinfall durch das die Schichten tragende Fensterglas hindurch. Auf Kalknatron-Floatglas als Superstrat (ab jetzt nur noch als Substrat bezeichnet) wird als Frontkontakt ein transparentes leitfähiges Oxid (TCO) aufgesputtert. Es handelt sich in diesem Fall um ITO (Indium-Zinn-Oxid). Standardmäßig nutzt das IFK von Antec geliefertes Kalknatron-Floatglas mit schon aufgebrachtem etwa 250nm dicken ITO. Als Halbleitermaterialien werden n-CdS und p-CdTe gewählt. Molybdän wirkt als metallischer Rückkontakt. Der Aufbau einer solchen CdS/CdTe -Superstratzelle ist in Abb. 4 gegeben.

3.3.1 Allgemeine Eigenschaften

Der Grund für den Einsatz von Heterostrukturen in diesem Materialsystem anstelle von Homostrukturen liegt darin, dass sich CdTe -Schichten schlecht dotieren lassen [4, 17]. Zwar kann beim Wachsen der Cadmiumtellurid-Schicht die Dotierung durch Veränderung der Cd-Te-Stöchiometrie im Prinzip gesteuert werden [18], doch hat sich Cadmiumsulfid trotz einer Gitterfehlanpassung von etwa 10% [19] durch sein besseres Verhalten als n-dotierter Heteropartner durchgesetzt. Im CdS absorbierte Photonen sind jedoch für die Stromerzeugung verloren.

Da CdS und CdTe verschiedene Gitterkonstanten und Bandlücken haben, kommt es an der Kontaktgrenze zu Defekten im Gitter und einer Diskontinuität im Bandschema, siehe Abb. 5.

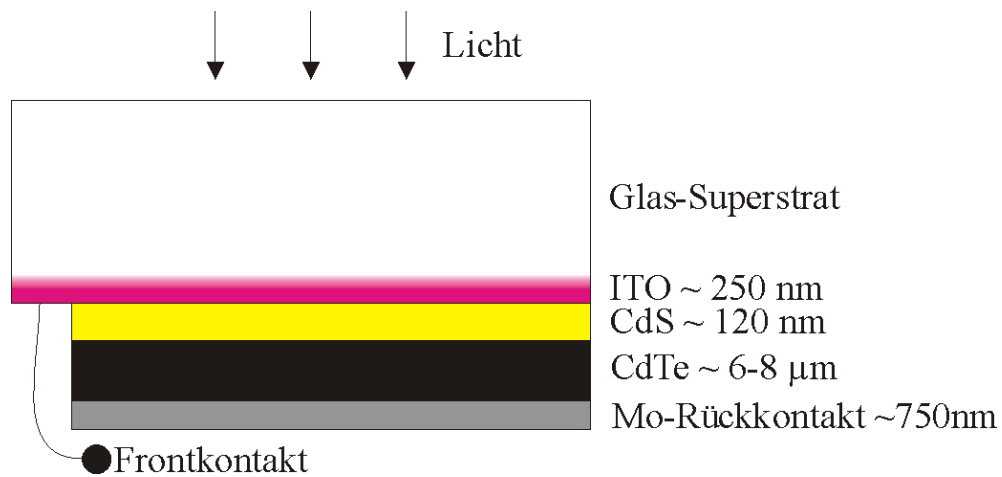


Abb. 4: Prinzipieller Aufbau einer CdS-CdTe-Solarzelle in Superstratbauweise am IFK Jena. Die Schichtdicken sind nicht maßstabsgetreu dargestellt.

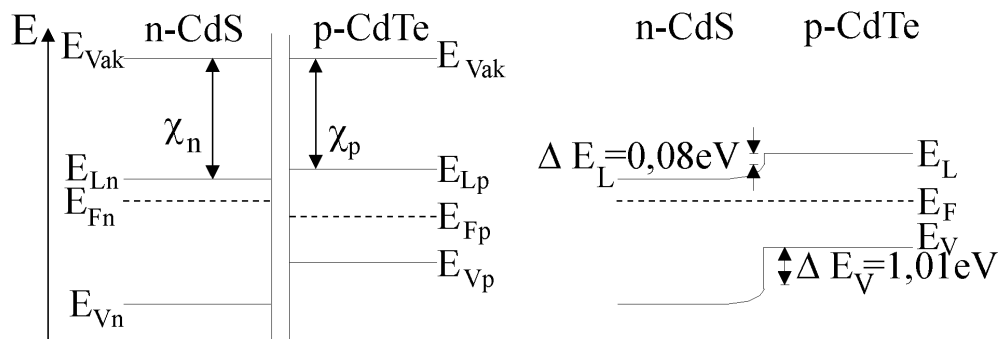


Abb. 5: Mit Photoelektronenspektroskopie ermitteltes, vereinfachtes, nicht maßstabsgetreues Energieband einer CdS-CdTe-Heterostruktur vor und nach Kontaktausbildung nach Klein [20] (ohne Durchmischung der Schichten durch eine Nachbehandlung und ohne Beleuchtung). χ_n und χ_p sind die Elektronenaffinitäten von CdS und CdTe. E_L und E_V stehen für die Energieniveaus von Leitungsband und Valenzband, E_F ist die Fermienergie.

3.3.2 Strukturelle Eigenschaften

Festes CdTe bei Atmosphärendruck existiert in der kubisch flächenzentrierten Zinkblendestruktur [4, 21]. Senkrecht zur kubischen (111)-Richtung betrachtet besteht das Gitter aus hexagonal gepackten, sich abwechselnden Schichten aus Cd und Te [21]. Bei den meisten Abscheidarten neigen diese Ebenen dazu, auf dem Substrat zu liegen, mit der (111)-Richtung senkrecht zum Substrat. Oft wird ein Säulenwachstum der Kristallite beobachtet [22, 4]. In im Vakuum abgeschiedenen CdTe-Schichten kann man auch die Wurtzitstruktur antreffen, wobei noch von keiner Probe berichtet wurde, die nur in der reinen Wurtzitstruktur kristallisiert ist [4, 21].

3.3.3 Elektronische Eigenschaften

CdS ist ein II-VI-Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 2,42eV, dies entspricht 510nm. Da das gelbe CdS Licht unterhalb dieser Wellenlänge absorbieren kann, das dann nicht mehr für die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im CdTe zur Verfügung steht, wird die Schicht dünn gehalten. CdS ist durch Schwefel-Leerstellen n-dotiert [23] und verbessert damit auch die Bandanpassung zum n^{++} -dotierten TCO.

CdTe gehört wie CdS zu den II-VI-Halbleitern und besitzt ebenfalls eine direkte Bandlücke. Sie beträgt für reines Material 1,51eV, dies entspricht etwa 820nm. Wegen des hohen Absorptionskoeffizienten von $> 5 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ genügt schon eine etwa $2\mu\text{m}$ dicke Schicht CdTe zur Absorption von 99% des einfallenden Lichts [4]. Zur Vermeidung von Kurzschlüssen wird die Schichtdicke höher gewählt. CdTe ist ein graues Material.

3.3.4 Abscheidungsverfahren

Für Schichten aus CdS oder CdTe existieren zahlreiche Abscheidungsverfahren, die sich zum Teil sehr stark unterscheiden. Einige Verfahren werden in diesem Abschnitt kurz vorgestellt. Das am Institut für Festkörperphysik verwendete Close-Space-Verfahren (CSS) wird in Kapitel 5 genauer erklärt.

Abscheidungsverfahren für CdS

- Chemische Badabscheidung:
Aus Cadmiumacetat, Ammoniumacetat, Ammoniumhydroxid und Thioharnstoff scheidet sich bei etwa 90°C CdS auf dem Substrat ab [24]. Alternativ kann man als Cadmiumquelle Cadmiumsulfat nutzen und mit Ammoniumhydroxid und Thioharnstoff bei 60°C arbeiten [25].
- Dampfdeposition:
In einem dem CSS ähnlichen Prozess wird 450°C heißes CdS auf einem kälteren Substrat abgeschieden [26].
- Spray-Abscheidung:
Thioharnstoff und Cadmiumchlorid werden auf das Substrat aufgesprüht und reagieren dort zu CdS [22].

Abscheidungsverfahren für CdTe

- Chemisches Sprühverfahren:
In einem Aerosol werden wasserlösliche Cd- und Te-Verbindungen auf ein Substrat gesprüht, woraus dann CdTe entsteht. Das Problem bisher sind unterschiedlich große Kristallite, die zudem keine Vorzugsrichtung besitzen [4].
- Galvanische Abscheidung:
In einer wässrigen Lösung sind CdSO_4 und Te_2O_3 enthalten. Bei 90°C können dann galvanisch CdTe-Schichten abgeschieden werden. Problematisch sind niedrige Abscheiderraten und die Realisierung einer homogenen Verteilung der Elemente in der Flüssigkeit [4].
- Siebdruck:
Beim Siebdruckverfahren bringt man Aufschlämmungen aus Cd- und Te-Pulver auf ein Substrat. Bei 700°C reagieren diese dann zu $5 \dots 30\mu\text{m}$ dicken Schichten aus CdTe [4].
- Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD):
Cadmium und Tellur enthaltende metallorganische Verbindungen in gasförmiger Phase werden auf ein 400°C heißes Substrat gebracht, wo sich die Verbindungen zersetzen und sich CdTe in einem stöchiometrischen Verhältnis absetzt [4].

- Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD):
CdTe-Moleküle sublimieren unter Atmosphärendruck bei 400°C und scheiden sich mit Hilfe eines Gasstroms am Substrat wieder ab [4].

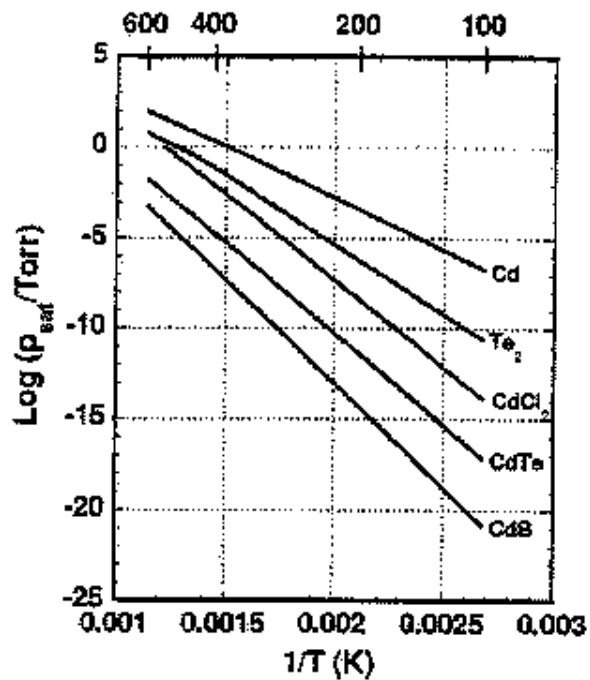


Abb. 6: Der Dampfdruck von Cd, Te_2 , CdCl_2 , CdTe und CdS über $1/T$ aufgetragen, aus [4].

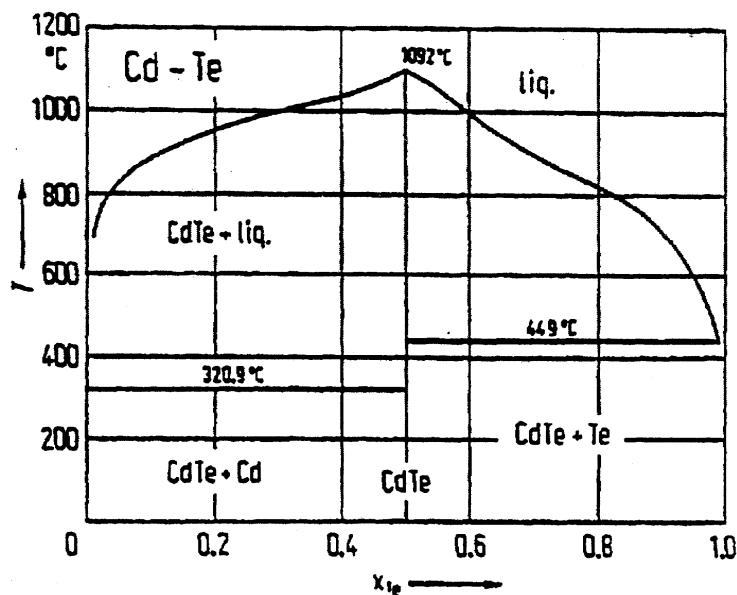


Abb. 7: Das Phasendiagramm von CdTe bei einem Druck von 1013hPa, aus [27]

In der in Abb. 6 abgebildeten Dampfdruckkurve kann man erkennen, warum man für das Wachstum der Schichten das CSS-Verfahren nutzen kann. CdTe hat einen deutlich niedrigeren Dampfdruck als seine Ausgangsmaterialien. Einmal in der Gasphase scheiden sich Cd und Te_2 dann bevorzugt in Form von CdTe ab. In Abb. 7 ist das Phasendiagramm von CdTe abgebildet. Bei

Temperaturen oberhalb von 500°C und unterhalb des Schmelzpunktes von 1092°C ist die stöchiometrische Verbindung in einer stabilen festen Phase. Es besteht jedoch eine kleine Nichtstöchiometrie in der Größenordnung 10^{-6} Atomprozent, die in der Abbildung nicht zu sehen ist. Von 500°C bis 700°C ist diese Existenzregion asymmetrisch auf der Cd-reichen Seite, von 700°C bis 1092°C ist sie asymmetrisch auf der Te-reichen Seite [4]. In der Literatur werden oft Cd-Leerstellen als Grund für die natürliche p-Dotierung des CdTe angegeben [22]. Diese besitzen zwei Niveaus bei $E_V + 0,13\text{eV}$ für einfach und $E_V + 0,21\text{eV}$ für zweifach geladene Störstellen. Reislöhner hat das Energieniveau einer Cadmiumfehlstelle mit $E_V + 0,23\text{eV}$ gemessen [28]. Die Dotierungshöhe des CdTe liegt in der Größenordnung von $\approx 10^{14}\text{cm}^{-3}$. Die Abscheidung von n-dotierten CdS-Schichten lässt sich ebenfalls mit dem CSS-Verfahren durchführen.

3.3.5 Aktivierung

Um hohe Wirkungsgrade bei CdS-CdTe-Zellen zu erreichen ist es notwendig, die Proben in Anwesenheit von Chlorverbindungen zu tempern, um die elektronischen und chemischen Eigenschaften zu verbessern [29]. Die für diese sogenannte Aktivierung am häufigsten eingesetzten Verbindungen sind CdCl_2 in Wasser oder Methanol gelöst, Cl_2 oder gasförmiges HCl . Typische Aktivierungstemperaturen liegen bei etwa 400°C. Dieser Schritt reduziert die Anzahl der Rekombinationszentren an der Grenze der Halbleiterschichten deutlich. In der Literatur wird deshalb die Aktivierung als der wichtigste Prozessschritt bei der Zellherstellung benannt [23].

Die Aktivierung fördert Rekristallisierung und Kornwachstum [4, 29, 30], vor allem bei Körnern, die einen Durchmesser von weniger als einen μm haben. Mit dem CSS-Verfahren gewachsene Schichten bestehen aber aus größeren Körnern [23] (siehe auch Kapitel 6.2). Bei diesen Schichten führt die Aktivierung nicht mehr zum Kornwachstum, sondern zu einem Verlust der Vorzugsrichtung der Körner [4, 30]. Dies liegt daran, dass bei diesem Verfahren die Korngröße schon am oder nahe eines Gleichgewichtszustands ist [30].

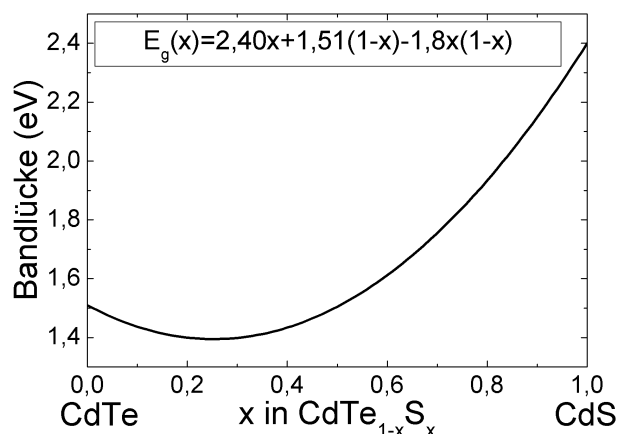


Abb. 8: Effektive Bandlücke des Übergangs CdS-CdTe als Funktion der Durchmischung der Schichten. Links die Bandlücke von reinem CdTe, rechts die Bandlücke von CdS, aus [4].

Bei der Aktivierung durchmischen CdS und CdTe an der Grenzfläche. In Abb. 8 ist die Bandlücke des Übergangs CdS/CdTe als Funktion dieser Durchmischung dargestellt. Von CdTe ausgehend sinkt mit steigendem Schwefelanteil zuerst die Bandlücke, ab etwa $x = 0,25$ steigt sie wieder an.

Bei Temperaturen von 650°C existiert im Bereich zwischen $x = 0,16$ und $x = 0,86$ eine Mischungslücke, dort können keine stabilen Verbindungen entstehen [23]. Es genügt deshalb, sich auf den Bereich bis $x = 0,16$ zu konzentrieren, da man sich beim CSS-Verfahren bei typischen Tiegeltemperaturen von 660°C nur in diesem Bereich bewegt. Das Minimum von $E_g = 1,39\text{eV}$ bei $x = 0,25$ entspricht dem Übergang des Systems von der Zinkblende- zur Wurtzitstruktur [29].

Je höher die Substrattemperatur bei der CdTe-Abscheidung, desto mehr vermischen sich CdS und CdTe. Dabei verringert sich die Gitterfehlpassung [30] und die Anzahl der Rekombinationszentren. Mit steigender Aktivierungstemperatur nimmt die Vermischung ebenfalls zu. Eine zu starke Durchmischung resultiert jedoch in schlechteren Solarzellen [30]. Zudem erhöht sich durch die Aktivierung die effektive Lebensdauer der durch Absorption von Photonen erzeugten Ladungsträger [23]. Auch ändert sich durch die Aktivierung die Dotierung des Materials von etwa 10^{13}cm^{-3} für nichtaktiviertes Material auf etwa 5 bis $10 \cdot 10^{14}\text{cm}^{-3}$ [31]. Dies geschieht unter anderem durch Bildung von Akzeptorkomplexen von Cl-Atomen mit Cd-Fehlstellen [4, 32].

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich durch die Aktivierung die elektronische und kristalline Qualität des CdS-CdTe-Schichtsystems verbessert, so dass Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte steigen [30, 4].

3.3.6 Rückkontakt

Die Realisierung von ohmschen Halbleiter-Metall-Kontakten gilt im allgemeinen als schwierig [8]. Zum besseren Verständnis muss man zwei Kenngrößen heranziehen. Zum einen benötigt man die Elektronenaffinität χ des Halbleiters, also die Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Leitungsband bis zum Vakuumniveau zu heben und damit aus dem Halbleiter zu entfernen, andererseits die Austrittsarbeit des Metalls Φ_M .

Für einen in Abb. 9a) dargestellten ohmschen Kontakt eines p-dotierten Halbleiters zu einem Metall M muss Φ_M größer sein als $\chi +$ die Bandlücke des Halbleiters, bei n-dotierten ist es umgekehrt [6]. Das Problem bei CdTe ist seine große Elektronenaffinität, sie beträgt etwa $4,28\text{eV}$ [4]. Es gibt jedoch kein Metall mit einer Austrittsarbeit $>6\text{eV}$ [30]. Um trotzdem einen ohmschen Kontakt zu realisieren, muss man eine hoch dotierte p^+ -Übergangsschicht zwischen Halbleiter und Metall schaffen [4].

Bringt man einen p-Halbleiter und ein Metall in Kontakt, so gleichen sich im thermischen Gleichgewicht ihre Fermi-niveaus E_F an. Dies führt zu einer Verbiegung der Bänder. Da die Ladungsträgerdichte im Metall um einige Größenordnungen höher ist als im Halbleiter, verbiegen sich die Bänder nur im Halbleiter [8]. Der Kontakt stellt für die Majoritätsladungsträger in CdTe, also die Löcher, eine Barriere der Größe $e\Phi_{Bh}$ dar. Diese Art von Kontakt heißt Schottky-Kontakt. Er ist in Abb. 9b) abgebildet.

Ätzt man jedoch vor Aufbringen des Rückkontaktmaterials den Halbleiter an, so kann man durch Herauslösen von Cd aus dem Material eine Tellur-Anreicherungsschicht mit reinem Te an der Oberfläche schaffen. Diese p^+ -dotierte Schicht soll nur eine dünne Raumladungszone ausbilden und den Löchern ermöglichen, sie zu durchtunneln (siehe Abb. 9c) [6]. Dieses Te lässt sich mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) oder Rutherford-Backscattering-Spektroskopie (RBS) nachweisen [31]. Ein Aufbringen von reinem Tellur auf die Oberfläche anstelle des NP-Ätzschritts resultiert in Zellen mit einem vergleichbaren Wirkungsgrad [24].

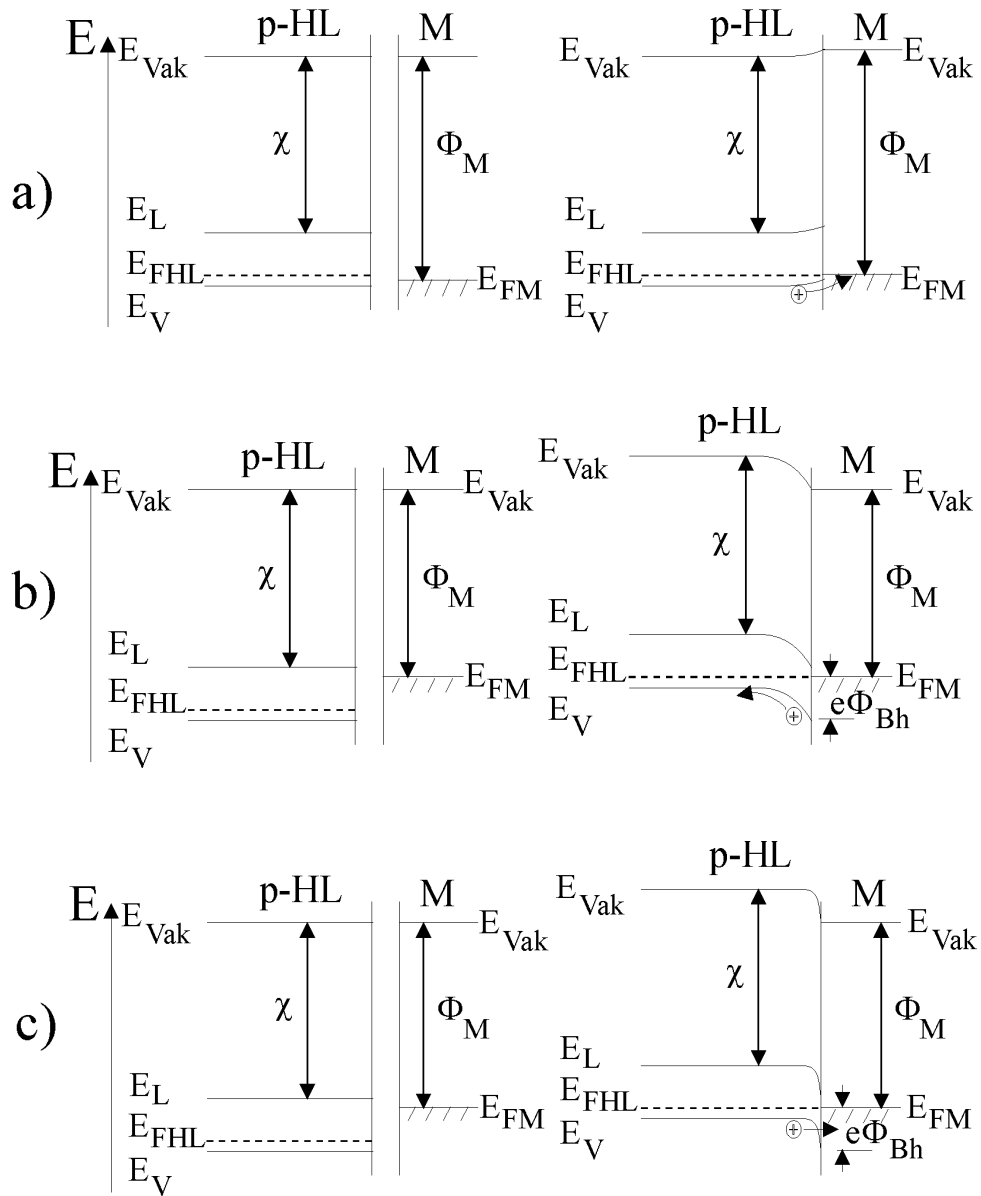


Abb. 9: Halbleiter-Metall-Rückkontakte vor und nach Kontaktbildung: a) idealer ohmscher Kontakt, b) Sperrverhalten, c) Quasi-ohmscher Kontakt durch Elektron-Tunnel-Prozess

4 Messmethoden

Für diese Arbeit wurden Solarzellen am *Strom-Spannungs-Messplatz* und am Messplatz *Spektrale Empfindlichkeit* charakterisiert. Eingesetzt wurde dabei auch die *Vier-Punkt-Messung*. CdS- und CdTe-Schichten wurden mit *Röntgendiffraktometrie*, einem *Rasterkraftmikroskop* und einem *Rasterelektronenmikroskop* untersucht. Die Schichtdickenmessung erfolgte mit einem *Dektak-Profilometer*.

4.1 Der Strom-Spannungs-Messplatz

Der Strom-Spannungs-Messplatz wird verwendet, um die Kennlinie einer Solarzelle zu vermessen.

Eine etwa mit 44A Lampenstrom betriebene Xe-Höchstdrucklampe wird aufgrund ihres breiten Linienspektrums genutzt, um in guter Näherung das AM 1.5-Sonnenspektrum wiederzugeben. Weiterhin sind dafür Spektralfilter notwendig, um starke Linien aus dem Lampenspektrum herauszufiltern.

Es ist für das Vermessen einer Solarzelle von größter Wichtigkeit, dass der Messplatz richtig kalibriert ist. Einerseits soll die Bestrahlungsstärke den AM 1.5-Standard erfüllen, andererseits muss die Solarzelle auf einer hinreichend großen Fläche von etwa $1 \times 1\text{cm}^2$ homogen bestrahlt werden. Um die Bestrahlungsstärke richtig einzustellen, wird eine Kalibrierzelle aus monokristallinem Silizium eingesetzt. Diese wurde vom Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme genau vermessen und liefert bei AM 1.5 auf einer Fläche von 4cm^2 einen Kurzschlussstrom von 144mA. Da der Solarsimulator nur für kleine Flächen eine homogene Beleuchtung zulässt, wird zur Kalibrierung eine Lochmaske bekannter Größe auf die Eichzelle gelegt, so dass sich der Kurzschlussstrom dementsprechend verringert.

Zur Messung unter Standardbedingungen soll die Solarzelle eine Temperatur von 25°C haben. Dies wird im Labor durch eine regelbare Wasserkühlung realisiert.

Die Position der Kalibrierzelle, bei der der maximale Kurzschlussstrom gemessen wird, wird mit einem Laserpointer markiert. An dieser Stelle werden später die Solarzellen vermessen. Dabei muss gegebenenfalls wegen der von der Kalibrierzelle abweichenden Dicke eine Anpassung des Höhenunterschieds vorgenommen werden. Dies geschieht mit Hilfe von Ausgleichsplatten.

4.2 Flächenwiderstand

Zur Ermittlung des Flächenwiderstands R_F einer Schicht wird folgende Gleichung genutzt [33]:

$$R_F = \frac{U}{I} \cdot CF_1 \cdot CF_2 \quad (8)$$

Die Spannung U und der Strom I bilden den gemessenen elektrischen Widerstand in Ω , der durch die zwei Korrekturfaktoren CF_1 und CF_2 in die Einheit des Flächenwiderstands Ω/\square umgerechnet wird. CF_1 hängt von den Abmessungen der Probe ab und liegt in der Größenordnung 1..4, 54. CF_2 berücksichtigt das Verhältnis von Schichtdicke zu Spitzenabstand. Für dünne Schichten ist CF_2 gleich eins.

Die Messanordnung für die klassische „Vier-Spitzen-Methode“ ist in Abb. 10 dargestellt:

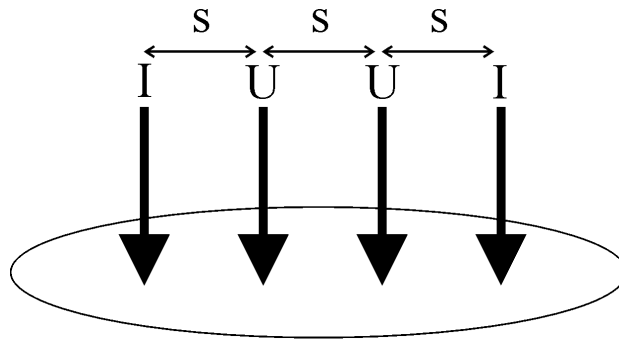


Abb. 10: Messanordnung für die 4-Spitzen-Messung zur Ermittlung des Flächenwiderstands einer Schicht.

Wählt man bei rechteckigem Substrat eine lineare Anordnung der Messspitzen parallel zur Länge der Probe und einen Abstand s der Messspitzen gleich der Breite des Substrats, so ist CF_1 ungefähr gleich eins. Es muss beachtet werden, dass die Messspitzen mittig aufgesetzt werden. Messungen am Rand des Substrats verfälschen das Messergebnis.

Ist die Dicke d der leitfähigen Schicht bekannt, so kann über folgende Gleichung aus dem Flächenwiderstand der spezifische Widerstand ρ in Ωcm ermittelt werden [33]:

$$\rho = R_F \cdot d \quad (9)$$

4.3 Externe Quanteneffizienz (EQE)

Um die spektrale Empfindlichkeit (SR spectral response) und die externe Quanteneffizienz (EQE external quantum efficiency) zu messen, wird der in Abb.11 gezeigte Meßaufbau verwendet.

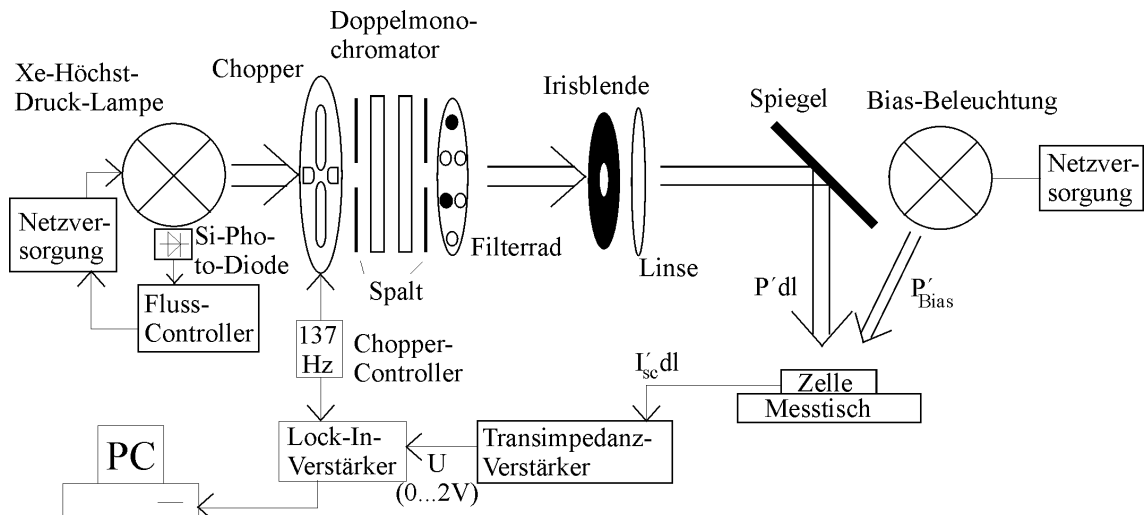


Abb. 11: Messplatz spektrale Empfindlichkeit und externe Quanteneffizienz.

Eine Xe-Hochst-Druck-Lampe dient als breitbandige Lichtquelle. Ein angeschlossener Gitter-Doppelmonochromator (*Cornerstone 1/8m* von *LOT Oriel*) ermöglicht ein Durchfahren der Wellenlänge in Ein-Nanometer-Schritten. Bei 580nm justiert man die Zelle, da dort die Quelle eine starke Lichtintensität liefert. Ein Chopper im Strahlengang codiert dabei das Signal mit 137 Hz,

das später über einen phasenempfindlich arbeitenden Lock-In-Verstärker wieder hergestellt wird.

Die auf eine Breite von 2,5mm eingestellten Eingangs- und Ausgangspalte des Doppelmonochromators verhindern, dass Licht anderer Wellenlänge als die der gewünschten registriert wird. Bei 470nm erfolgt ein Wechsel der Monochromatorgitter. Sie besitzen 1200 Linien pro mm. Das Filtrerrad mit seinen zwei Filtern bei 550nm und 830nm sorgt dafür, dass kein Licht der zweiten oder höherer Ordnung registriert wird.

Das Licht des Ausgangsspalts wird, nach einer Kalibrierung des Messplatzes mit der Si-Eichzelle des Fraunhofer ISE, mittels einer Kollimatorlinse über einen Spiegel auf die fertige Solarzelle projiziert. Außerdem wird die Zelle mit Licht einer Halogenlampe bestrahlt, um AM 1.5-Bedingungen zu simulieren. Die Halogenlampe ist in Abb. 11 mit Bias-Beleuchtung bezeichnet. Die Solarzelle liefert nun einen Kurzschlussstrom an den Transimpedanzverstärker, der eine Spannung an den phasenempfindlich arbeitenden Lock-In-Verstärker ausgibt, der daraus das Eingangssignal herausfiltert.

Um die Reflexion und Transmission und damit die Absorption der Zelle zu messen, baut man den Messplatz geringfügig um. Die Bias-Lampe und der Spiegel werden entfernt und stattdessen setzt man eine Ulbricht-Kugel in den Strahlengang.

Die Ulbricht-Kugel ist eine Kugel, die innen mit hochreflektierendem BaSO_4 mit einem Reflexionsvermögen $R > 96\%$ beschichtet ist. Durch ein Loch an der Vorderseite gelangt Licht in das Innere der Ulbricht-Kugel. An einer weiteren Öffnung an der Rückseite befestigt man die zu vermessende Solarzelle oder das zu vermessende Glassubstrat. Beide Öffnungen haben einen Durchmesser von 20mm. Auf der Oberseite ist eine 14mm große Öffnung, an die man den Si-Detektor anschließt. Zum Messen bei Wellenlängen $\leq 400\text{nm}$ ist Si wegen des geringen Absorptionskoeffizienten dort jedoch im Allgemeinen wenig geeignet. Der Kontakt mit dem PC wird wieder über Breitbandverstärker und Lock-In-Verstärker realisiert.

Um die Reflexion zu messen justiert man einmal auf eine Wand im Inneren der Ulbricht-Kugel, das andere Mal durch Verdrehen der Ulbrichtkugel auf die Probe. Wichtig ist hierbei, dass die Ulbrichtkugel immer im Strahlengang bleibt. Dies wurde über eine vorhergegangene Justage sichergestellt.

Für die Transmissionsmessung befestigt man die Probe auf dem Loch an der Kugelvorderseite und lässt die Öffnung auf der Rückseite offen, damit sich die Kugelgeometrie durch die Messung nicht ändert, wenn man danach für die Referenzmessung die Probe von Vorder- auf die Rückseite der Ulbrichtkugel bringt. Der Strahl trifft bei dieser Messung jeweils auf die Innenseite der Kugel, die diesmal nicht gedreht wird.

Durch Division der eigentlichen Messung durch die jeweilige Referenzmessung erhält man die Reflexion R und die Transmission T der Probe. Aus der Strahlungsbilanz folgt die Absorption A [10]:

$$A = 1 - R - T \quad (10)$$

Man kann damit auch R , T und damit A für einzelne Schichten messen, wie dies für die Charakterisierung der leitfähigen Oxide (TCOs) durchgeführt wurde.

Um die Bandlücke einer CdTe-Solarzelle zu bestimmen, nutzt man eine besondere Auftragung, die in der Literatur beschrieben wird [34]. Man misst die EQE des Bereichs von 810 bis 870nm in Ein-Nanometer-Schritten und trägt $(h\nu \cdot EQE)^2$ über der Energie $h\nu$ auf. Zwischen 1,48eV und 1,52eV gibt es dann im Graph einen in erster Näherung linearen Bereich. Dieser wird gefittet. Der Schnittpunkt des Fits mit der Abszisse entspricht der effektiven Bandlücke. Durch die minimale Schrittweite von einem Nanometer erhält man für die Energie eine Schrittweite von wenigen Millielektronvolt. Außerdem hat der Gitter-Doppelmonochromator einen Offset von +1nm. Wellenlängen werden somit einen Nanometer zu groß angegeben.

4.4 Rasterelektronenmikroskop

Abb. 12 zeigt eine vereinfachte Skizze eines Rasterelektronenmikroskops.

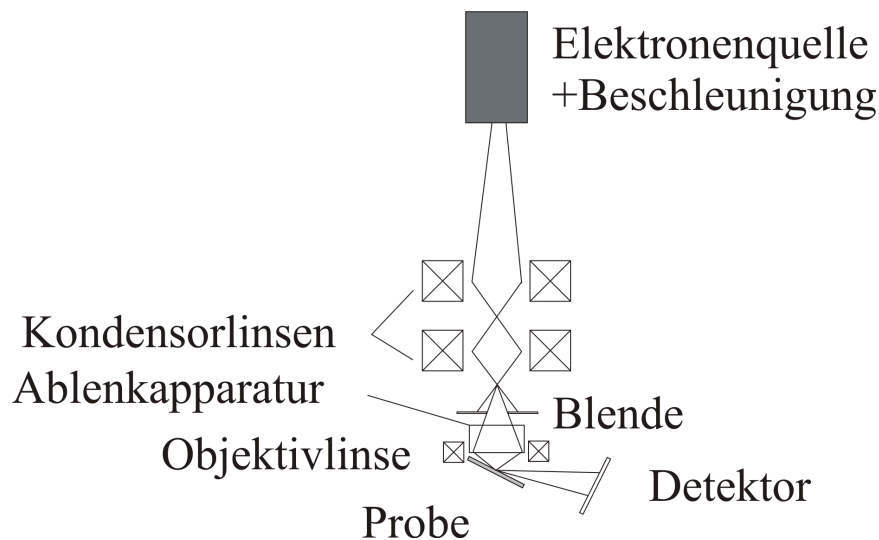


Abb. 12: Prinzipskizze eines Rasterelektronenmikroskops.

Aus einer erhitzten Glühkathode wie zum Beispiel einer Wolframhaarnadelkathode oder einer LaB_6 -Spitzenkathode treten Elektronen aus, weshalb man diese Art der Emission als thermische Emission oder Glühemission bezeichnet. Die Elektronen werden durch eine Lochanode auf Energien von wenigen keV bis zu einigen 10keV beschleunigt[35].

Eine höhere Beschleunigungsspannung ermöglicht eine bessere Auflösung des Mikroskops, jedoch stellt dies hohe Anforderungen an die Beständigkeit und Leitfähigkeit der Probe, da sich diese beim Beschuss auflädt und die zusätzlichen Ladungsträger abgeführt werden müssen, um weiterhin ein Bild zu erhalten.

Durch Spulenpaare wird ein Magnetfeld erzeugt, wodurch man über Ausnutzung der Lorentzkraft die schnellen Elektronen fokussieren kann. Die Spulen bilden ein Elektronenlinsensystem und wirken wie optische Linsen im Lichtmikroskop. Der Vorteil der Elektronenlinsen ist ihre veränderbare Brennweite. Da jedoch die anfängliche Richtung bei der Emission die Auftreffposition der Elektronen auf der Probe maßgeblich mitbestimmt, ist es notwendig, Blenden in den Strahlengang einzubauen.

Unter Normaldruck wären Elektronen nicht in der Lage, die Probe zu erreichen, ohne vorher absorbiert zu werden. Deshalb arbeiten Rasterelektronenmikroskope unter Hochvakuum.

Die Probe ist auf dem Probenhalter befestigt. Dieser ist verschieb-, dreh- und kippbar und ermöglicht auf diese Art eine beliebige Position auf der Probe mit einer fast beliebigen Neigung zu vermessen.

4.5 Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) ist ein Mikroskop zur hochpräzisen Ausmessung einer Oberfläche.

Eine an einer Feder befestigte Nadelspitze fährt dabei in geringem Abstand über die Oberfläche. Zwischen Spitze und Probe wirken dabei Kräfte. Diese lenken die Spitze und die Feder ab, deren Auslenkung wiederum mit kapazitiven oder optischen Sensoren registriert wird. Aus dem Signal kann man auf Oberflächeneigenschaften der Probe schließen [36]. Die Auflösung hängt ab vom Krümmungsradius der Spitze, der gewöhnlich etwa 10 bis 20nm beträgt. Damit erhält man Auflösungen von bis zu 0,1nm, was zur Abbildung einzelner Atome ausreicht. Um diese Auflösungen zu erreichen, müssen jedoch hohe Anforderungen an den Messaufbau bezüglich Schwingungskompensation, Luftschwankungskompensation, thermischer Stabilität und elektrischer Aufladung gestellt werden.

4.6 Dektak-Profilometer

Das Dektak ähnelt in seinem Aufbau einem Rasterkraftmikroskop. An einer Feder befestigt ist eine Diamantspitze, die über die zu untersuchende Probenoberfläche fährt. Der Kontakt ist hier jedoch mechanischer Art. Die Auslenkung der Feder wird durch Änderung eines Magnetfelds registriert. Nach Korrektur der Probenneigung erhält man das Oberflächenprofil der Probe. Noch auflösbar sind Höhenänderungen von 10nm.

4.7 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenstrahlen haben eine Wellenlänge, die in der Größenordnung von Atomabständen (1-4Å) liegt. Sie eignen sich deshalb zur Untersuchung von Kristallstrukturen.

Eine als eben angenäherte Welle trifft auf ein Kristallgitter, an dessen Gitterpunkten sie elastisch gestreut wird. Die in eine Richtung gestreute Intensität ist abhängig von der Art des Kristallsystems und der Lage der einzelnen Atome in der Elementarzelle. Dies wird in der sogenannten Strukturamplitude F zusammengefaßt [37]:

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n(hkl) e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (11)$$

$f_n(hkl)$ ist der atomare Streufaktor, der von der Anzahl und der Verteilung der Hüllenelektronen sowie von der Wellenlänge und dem Streuwinkel der Strahlung abhängt. x_n, y_n, z_n sind die Koordinaten des n-ten Atoms in der Elementarzelle. Für ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit $N = 4$ wären dann die möglichen Kombinationen $x = y = z = 0$, $x = y = \frac{1}{2}$ und $z = 0$, $x = z = \frac{1}{2}$ und $y = 0$, $y = z = \frac{1}{2}$ und $x = 0$. hkl sind die Millerschen Indizes, die eine bestimmte Ebenenschar im Kristall beschreiben. Man erhält sie aus den Schnittpunkten einer Ebene mit den

Achsen \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , Kehrwertbildung und Multiplikation mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen. Sie sind teilerfremde ganze Zahlen. $F(hkl)$ ist im kubisch flächenzentrierten Gitter gleich vier, falls alle Millerindizes gerade oder ungerade sind, andernfalls ist $F(hkl) = 0$. Intensitätsmaxima erhält man bei den Winkeln, bei denen die Bragg-Bedingung erfüllt ist [37]:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (12)$$

n gibt die Beugungsordnung an, λ die Wellenlänge und θ den Winkel zwischen einfallendem beziehungsweise gebeugtem Strahl und der Netzebene. Der Netzebenenabstand hängt mit den Millerschen Indizes für rechtwinklige Gitter folgendermaßen zusammen [37]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (13)$$

Mehrfachstreuungen an Atomen sind in der kinematischen Beugungstheorie nicht berücksichtigt. Bei der Messung wurde die $\theta - 2\theta$ -Geometrie angewandt, bei der Quelle und Detektor immer den gleichen Winkel zur Netzebene des Probenkristalls einschließen. Damit dies bei allen Winkeln erfüllt ist, wird nach einer Justage der Kristall mit der Winkelgeschwindigkeit $\dot{\theta}$ und der Detektor mit $2\dot{\theta}$ gedreht.

Teil II

Experimente und Ergebnisse

5 Herstellung einer Cadmiumtellurid-Solarzelle

Dieses Kapitel widmet sich der Herstellung einer CdS-CdTe-Solarzelle, wobei schon erste Hinweise auf sensible Prozessschritte gegeben werden. Im ersten Teil wird die Schichtabscheidung erläutert. Darauf folgt eine Beschreibung der verschiedenen Aktivierungsmöglichkeiten. Im letzten Teil wird der Ätzschritt, das Aufspütern des Rückkontakts und die Kontaktierung erklärt.

5.1 Schichtherstellung

Die Herstellung aller in der Arbeit beschriebenen CdTe-Solarzellen wurde in der Laborlinie des IFK durchgeführt. Als standardmäßiges Substratmaterial für die Herstellung der Solarzellen wird Floatglas genutzt, das von der Firma Antec Solar Energy, Arnstadt zur Verfügung gestellt wird. Dort erfolgte auch bei 250°C das Aufbringen eines transparenten leitfähigen Oxids (TCO), in diesem Fall ITO (Indium-Zinn-Oxid). Das ITO ist n^{++} -dotiert und besteht aus einer etwa 250nm dicken Schicht In_2O_3 , die mit Sn dotiert ist und auf die eine 20nm dünne Schicht intrinsisches SnO_2 folgt [31], die Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückkontakt verhindern und als Diffusionsbarriere wirken soll, da sich Indium oder Bestandteile des Glases wie Natrium im nachfolgenden Cadmiumsulfid störend auswirken würden [8, 32].

Das gelieferte Glas wird auf ein Quadrat der Seitenlänge 9,8cm zurechtgeschnitten und gereinigt. Dies geschieht durch Säubern des Glases mit einem geeigneten Lösungsmittel. Zur streifenfreien Reinigung bietet sich eine Tensidlösung in deionisiertem Wasser an, möglich sind jedoch auch Reinigungen mit Aceton oder Ethanol. Mit einem Ultraschallbad in ausreichender Größe ließen sich möglicherweise noch Verbesserungen erzielen. Um Kratzspuren im Material durch Abwischen von Flüssigkeitsresten zu vermeiden erfolgt das Trocknen durch Abblasen mit trockenem Stickstoff.

Als Aufwachsmethode der Schichten wird in den am Institut entwickelten und in Abb. 13 dargestellten Anlagen das „Close-Space-Sublimation“-Verfahren (CSS) verwendet. CSS bedeutet hierbei, dass der Abstand zwischen Tiegel und Substrat kleiner ist als 10% der Substratbreite. In den Anlagen beträgt der Abstand etwa 1,3cm, was 13% entspricht. In den zwei baugleichen Anlagen befindet sich in einem wassergekühlten Tiegel das Ausgangsmaterial in Form eines Granulats. CdS beziehungsweise CdTe sublimiert durch Heizen des Tiegels und passiert eine für die homogene Bedampfung installierte Lochmaske. Auf dem auf einer niedrigeren Temperatur als die des Tiegels gehaltenen Substrat resublimiert das Material stöchiometrisch. Da die Substrattemperatur maßgeblich die Vorzugsrichtung und die Größe der Kristallkörner bestimmt, findet die Beschichtung bei einer festen Temperatur statt. Um die Bedampfung definiert zu beginnen, nutzt man einen Shutter aus Molybdän-Blech, der sich zwischen Tiegel und Substrat befindet.

Das Substrat erreicht seine Temperatur aufgrund einer tieferen Solltemperatur und seiner geringeren Wärmekapazität einige Minuten vor dem Tiegel. Dies ist auch wichtig für den Beschichtungsprozess, da die Heizung jeweils über Graphitheizer erfolgt und es einige Minuten dauert, bis sich die Wärme von der Halterung auf das Glas übertragen hat und man eine homogene Temperaturverteilung erhält. Der Shutter wurde in allen Experimenten geöffnet, sobald die Temperatur

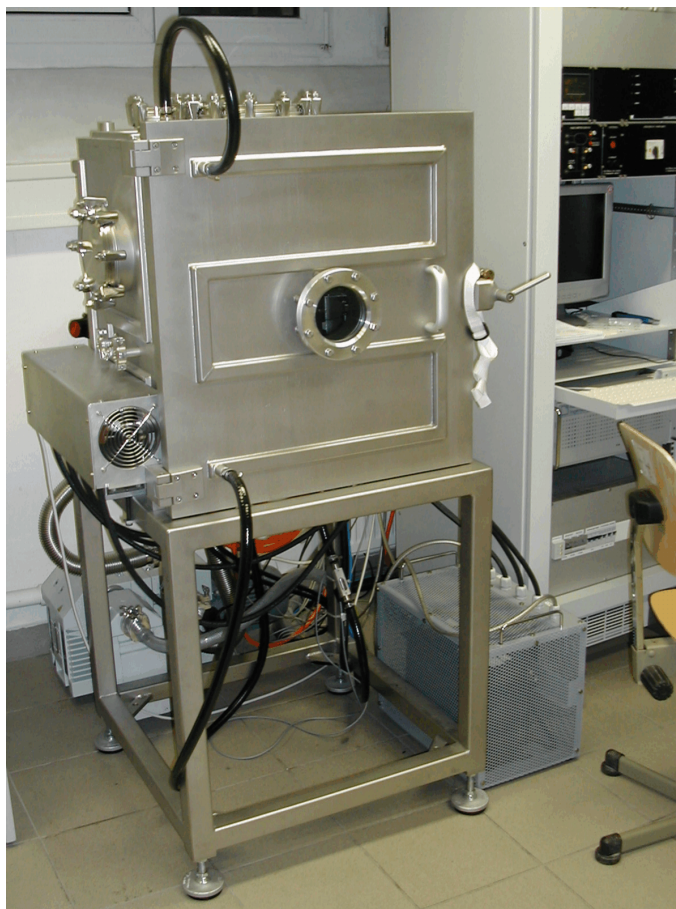


Abb. 13: Eine der zwei baugleichen verwendeten Close-Space-Sublimation-Anlagen mit Rechnersteuerung.

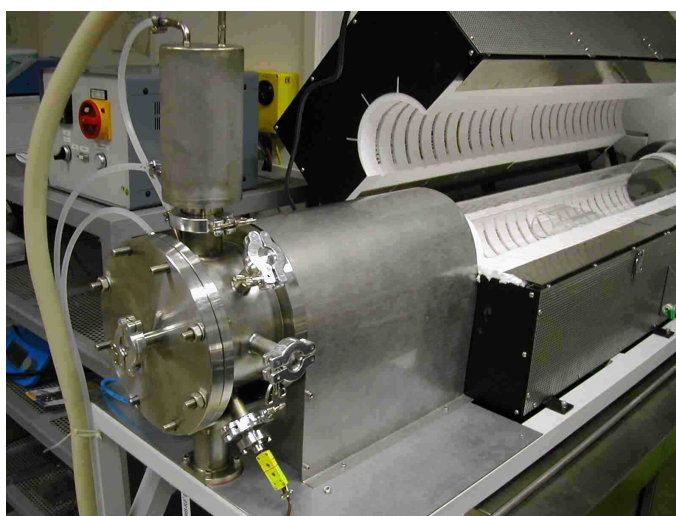


Abb. 14: Der zur Aktivierung genutzte HCl-Ofen.

am Tiegel 2,5K unterhalb der Solltemperatur war.

Typische Temperaturen für Tiegel beziehungsweise Substrat sind 680°C bzw. 500°C für CdS und 660°C bzw. 450°C für CdTe. Dies entspricht Wachstumsraten von 60nm/min für CdS und 2,5µm/min für CdTe. Die verwendete Standarddicke ist 120nm CdS und 6 bis 8µm CdTe.

Mit Öffnen des Shutters steigt der Druck um ungefähr 10^{-6} mbar an. Die ganze Bedampfung findet bei einem Restdruck von 10^{-5} mbar statt.

5.2 Aktivierung

Für die Aktivierung stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Einerseits die nasschemische Aktivierung und andererseits die Aktivierung mit gasförmigem HCl.

Bei der nasschemischen Aktivierung wurde eine Lösung aus CdCl₂ in Methanol verwendet. Die Menge von CdCl₂ wurde dabei variiert zwischen 0,1g und 1,5g pro 100ml Methanol, wobei 1,5g CdCl₂ eine gesättigte Lösung ergeben¹. Man bringt die Lösung auf die zu aktivierenden Proben, lässt das Methanol verdampfen und zurück bleibt eine Schicht aus CdCl₂ auf der Oberfläche. Die Proben werden daraufhin für 5 bis 30 Minuten zwischen 360°C und 450°C getempert. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Ofen ausgeschaltet und geöffnet. Da CdCl₂ toxisch ist, ist der ganze Prozess unter einem Chemieabzug durchzuführen.

Für die Aktivierung wurden verschiedene Möglichkeiten der Aufbringung von CdCl₂ untersucht:

- Auftropfen einer bestimmten Menge der Lösung auf die Schichten.
- Begießen der Proben mit der Lösung.
- Die Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen für ein bis vierzig Minuten in die Lösung gelegt.

Nach Abkühlen der Proben werden diese mit Methanol gereinigt, wobei auch auf die Ränder und die Glasseite Wert gelegt werden muss, um später eine sichere Handhabung zu gewährleisten. Gegebenenfalls werden CdCl₂-Rückstände im Ultraschallbad mit Methanol abgewaschen².

Zur HCl-Gas-Aktivierung wurde ein Gasgemisch aus 0,1% HCl und künstlicher Luft eingesetzt. Der Prozess wurde in dem in Abb. 14 abgebildeten Quarzrohrföfen durchgeführt. Das Gasgemisch wird auf einer Seite des Ofens eingeleitet, fließt mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit über die Proben hinweg und wird am anderen Ende wieder abgesaugt. Der Prozess findet statt bei 500mbar und Temperaturen zwischen 330°C und 400°C. Nach 28 bis 39 Minuten ab Heizbeginn gerechnet wird die Reaktionskammer abgepumpt, mit trockenem N₂ das restliche HCl aus der Leitung gespült und das System bei einem Restdruck von 1mbar abkühlen gelassen. Die Heizung des Quarzrohrs erfolgt durch außen angebrachte Heizwendel.

¹Die Höhe der Konzentration von CdCl₂ in Methanol wird entsprechend mit 0,1% bis 1,5% bezeichnet.

²Es wird nicht das ganze Substrat aktiviert, sondern nur ein Quadrat der Seitenlänge 2,5cm. Für diese Proben steht ein Ultraschallbad passender Größe zur Verfügung.

5.3 Ätzschritt und Rückkontakt

Mittels des Ätzschrittes soll der Kontakt CdTe-Metall verbessert werden, indem vor dem Aufputtern des Rückkontakts eine p⁺-dotierte Schicht im CdTe erzeugt wird.

Die dazu verwendete NP-Ätze setzt sich zusammen aus 1% 65-prozentiger Salpetersäure (HNO₃), 70% 85-prozentiger Ortho-Phosphorsäure (H₃PO₄) und 29% deionisiertem Wasser. Die Salpetersäure oxidiert die Oberfläche (Te²⁻ → Te) und ätzt selektiv Cd²⁺-Ionen aus ihr heraus [29], die Ortho-Phosphorsäure sorgt für den dafür erforderlichen niedrigen pH-Wert und löst TeO₂.

Nachdem die Proben in die Ätzlösung gelegt wurden, zeigte sich nach etwa 20s die typische Blasenbildung, über die in der Literatur berichtet wird und die mit NO und NO₂ in Verbindung gebracht werden kann [29]. Dabei zeigte sich, dass ältere Proben eine spätere Blasenbildung aufwiesen als neuere, was an der stärkeren Oxidation der Oberfläche liegt.

Nach 20 bis 60s Ätzzeit nimmt man die Proben aus der Säure und schwenkt sie in deionisiertem Wasser (DI-Wasser) um die Oberfläche von Säurerückständen zu reinigen und den Ätzschritt zu beenden. Es hat sich als positiv herausgestellt, die Proben vor dem Schwenken in Wasser noch zwei Minuten ins Ultraschallbad in DI-Wasser zu legen, da durch die Schwingungen die Säure noch effektiver entfernt wird. Durch die NP-Ätze wird eine 50 bis 100nm dicke Te-reiche Schicht erzeugt [29], indem Cd zum Teil aus dem Material herausgelöst wird. Diese Schicht ist p⁺-dotiert. In vorangegangenen Messungen wurde für die Te-Dicke mit Rutherford Backscattering Spectroscopy ein Wert von etwa 70nm ermittelt [31].

Alternativ kann mit einer schwachkonzentrierten Lösung (0,01% bis 1%) von Brom in Methanol geätzt werden. Ätzen mit Br₂:CH₃OH erzeugt eine nur 7 bis 8 Å dicke polierte Te-Schicht, die viel leichter durchtunnelt werden kann als die dicke durch NP-Ätze erzeugte Schicht [29].

Das Ätzen findet jedoch verstärkt entlang der Korngrenzen statt. Ein zu langer Aufenthalt in der Ätzlösung kann deshalb leicht zu Kurzschlüssen zwischen TCO und der CdTe-Oberfläche führen. Wegen der aggressiven Natur der NP-Ätzlösung sollten nur CdTe-Schichten dicker als 5 μm geätzt werden [29].

Nach dem Ätzen werden die Proben so schnell wie möglich in die Vakuumkammer der Sputteranlage für die Rückkontaktformation eingebaut, da ein zu langer Aufenthalt an Luft die Oberfläche oxidiert und damit nichtleitend macht (siehe Kapitel 7.6). In anderen Arbeiten wurde mit XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) gemessen, dass nach 20 Minuten an Luft schon 8% der NP-geätzten Te-Schicht zu TeO₂ oxidiert sind, nach einer Stunde sind es etwa 20% [38]. Versuche im Rahmen der Diplomarbeit haben gezeigt, dass es hilfreich ist, die Zelle im Anschluss an den Ätzschritt nach dem Trockenblasen in Methanol zu legen, um die Kontaktzeit mit Sauerstoff noch weiter zu verkürzen.

Das Aufputtern des Mo-Rückkontakts erfolgt mit Hochfrequenz bei 13MHz. Bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-3}$ mbar benötigt man 20 Minuten für eine Dicke von etwa 750nm.

Für die Kontaktierung wird verzinntes Kupferband der Firma *Parker Hannifin plc* genutzt. Dieses wird beim Rückkontakt auf das Molybdän geklebt. Für die Frontkontaktierung ist es notwendig, die TCO-Schicht freizulegen. Dies geschieht durch Entfernen der Halbleiterschichten mit einem Skalpell. Auf das TCO wird dann mit Indium ein Lötspunkt gesetzt. Nach Aufkleben des Kontakt-

streifens wird das Kupferband am Frontkontakt kurz mit dem LötKolben erhitzt, um den Kontakt zu verbessern.

6 Strukturuntersuchungen an Schichten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse struktureller Untersuchungen an Schichten dargestellt. Zuerst werden zur Untersuchung des Frontkontakts verschiedene, leitfähig beschichtete Substrate bezüglich ihrer Transmission und elektrischen Leitfähigkeit charakterisiert. Daran schließen sich Versuche an CdTe-Schichten an. Dazu werden Bilder des Oberflächenprofils und der Schichtmorphologie gezeigt, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) und einem Rasterkraftmikroskop (AFM) aufgenommen wurden. Desweiteren wurde der Verlauf der Schichtdicke auf einem Substrat mit einem Dektaprofilometer gemessen. Mit Röntgenbeugungs (XRD)-Messungen konnte die Orientierung der Körner der CdTe-Schicht ermittelt werden.

6.1 Substrat- und Frontkontaktmaterial

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Art und Dicke des transparenten leitfähigen Oxids einen großen Einfluss auf die Korngröße und den Wirkungsgrad von Solarzellen hat [32]. Umso dünner die ITO-Schicht, desto größer sind die Körner der CdS-Schicht, wodurch sich auch die Transmission der Schicht verschlechtert. Die unterschiedliche Korngröße wird durch eine Diffusion von Natriumatomen aus dem Glas in CdS erklärt. Mit dicker werdender ITO-Schicht verringere sich die Diffusion, was sich auch in der Form der Strom-Spannungs-Kennlinie auswirke. So erhöhen sich mit steigender Dicke der ITO-Schicht von $0,5\mu\text{m}$ auf $1,8\mu\text{m}$ bei sonst gleicher Prozessierung der restlichen Schichten der Füllfaktor der von N. Romeo hergestellten Zellen von 0,5 auf 0,75 und die Leerlaufspannung [32]. Zudem weise die mit einer dickeren ITO-Schicht hergestellte Zelle keinen Roll-over auf, welcher bei der dünnen ITO-Dicke deutlich ausgeprägt sei.

Die Charakterisierung verschiedener Substrate ist wichtig, da diese nicht nur das Trägermaterial der Halbleiterschichten sind, sondern auch die transmittierte Lichtleistung beeinflussen. Die Leitfähigkeit der TCOs hat zudem einen Einfluss auf den Serienwiderstand der Zellen. Inwieweit die Art des TCOs die Korngröße der Schichten und den Wirkungsgrad beeinflusst, muss durch weitere Messungen gezeigt werden.

Es wurde der Einfluss des verwendeten Substrat- und Frontkontaktmaterials auf die Transmission und die elektrische Leitfähigkeit untersucht.

Messungen an dem standardmäßig verwendetem 4mm-Kalknatronglas mit Antec-ITO, sowie an Antec-ITO auf 2mm-Borosilikatglas als auch an drei von RWE Schott gelieferten Gläsern mit TCO wurden durchgeführt. Die Beschichtungen der drei gekauften Substrate weisen einen *Haze*-Wert³ auf. Diese Beschichtung streut das in der Regel senkrecht einfallende Licht, wodurch sich der optische Weg im Material verlängert und damit die Absorptionswahrscheinlichkeit steigt. Dies ermöglicht zudem eine Reduzierung der Halbleiterdicke. Eingesetzt werden Substrate diesen Typs vor allem in Kombination mit amorphem Silizium. Außerdem wurden für Transmissionsmessungen unbeschichtetes 2mm-Borosilikatglas sowie 2mm- und 4mm-Kalknatronglas verwendet.

Die Transmissionsmessungen wurden mit Hilfe einer Antec-Probe durchgeführt, die mit einem Rückkontakt versehen wurde. Auf die Antec-Zelle A14d_4 wurde nach Eichung des Messplatzes mit der Si-Kalibrierzelle und einer Norm-Messung ohne aufgelegtes Glas ein Substratstück gelegt und eine EQE-Messung gestartet. Die Datenaufnahme erfolgte mit Lock-In-Verstärker und Rech-

³englisch: haze = Milchigkeit

ner. Gemessen wurde ohne Bias-Lampe, also im Dunkeln. Der Grund dafür ist eine ungefähre Unabhängigkeit der Quanteneffizienz von CdTe-Zellen von der einfallenden Lichtintensität. Beim Auflegen des Glassubstrats ändert sich für CdTe-Zellen im Gegensatz zur Si-Kalibrierzelle nichts an den Umgebungsbedingungen. Durch Division der Messung mit aufgelegtem Substrat durch die Messung ohne erhält man die wellenlängenabhängige Transmission der Substrate. Außerdem wurden Vergleichsmessungen mit der Ulbricht-Kugel und einem Spektrometer (*Specord M40* von Carl Zeiss Jena) durchgeführt.

Für die Leitfähigkeitsmessung wird der in Abb. 10 auf Seite 17 gezeigte Messaufbau genutzt.

| Substrattyp | Dicke Glas | Haze-Wert | angegebener Flächenwiderstand | gemessener Flächenwiderstand |
|---------------------------------------|------------|-----------|-------------------------------|------------------------------|
| Antec-ITO auf Borofloatglas ITO | 2mm | | | 8,5Ω/□ |
| Antec-ITO auf Kalknatronglas ITO | 4mm | | | 9,3Ω/□ |
| LOFTEC-7 auf Kalknatronglas FTO | 3mm | 3 – 5% | 7Ω/□ | 7,0Ω/□ |
| LOFTEC-8 auf Kalknatronglas FTO | 2,3mm | 8 – 10% | 8Ω/□ | 7,6Ω/□ |
| AFG ungehärtet auf Kalknatronglas FTO | 3,2mm | 12 – 16% | 15Ω/□ | 15,4Ω/□ |

Tab. 1: Flächenwiderstände verschiedener leitfähig beschichteter Substrate.

In Abb. 15 sind für die 4 Substrate 4mm-Kalknatronglas+ITO, AFG, LOFTEC7 und LOFTEC8 die verschiedenen Messanordnungen verglichen.

Am standardmässig verwendeten 4mm-Kalknatronglas+ITO lässt sich kein Unterschied zwischen den Messmethoden ausmachen. Das Auflegen des Glases führt bedingt durch Unregelmäßigkeiten in der Eichmessung jedoch zu Schwankungen im lang- und kurzwelligen Bereich. Spektrometer und Ulbrichtkugel liefern in etwa die selbe Transmission.

Anders sieht es aus bei den gekauften TCOs. Das Spektrometer eignet sich für diese Substrate nicht für eine repräsentative Messung der Transmission, da der Messaufbau ein linearer ist. Die mit Haze-Werten versehenen Substrate streuen Licht aus dem Strahlengang heraus. Bei der Ulbrichtkugel werden diese Strahlen über Reflexion an den Wänden wieder eingesammelt und detektiert. Die Abweichung der Spektrometermessung von der der Ulbrichtkugel ist umso größer, je höher der Haze-Wert ist und bestätigt die in Tabelle 1 vom Hersteller angegebenen Größen.

Für reproduzierbare Messungen der Transmission wurde deshalb die Ulbrichtkugel gewählt. Das Spektrometer wurde genutzt für die Bestimmung der Transmission der mit ITO beschichteten

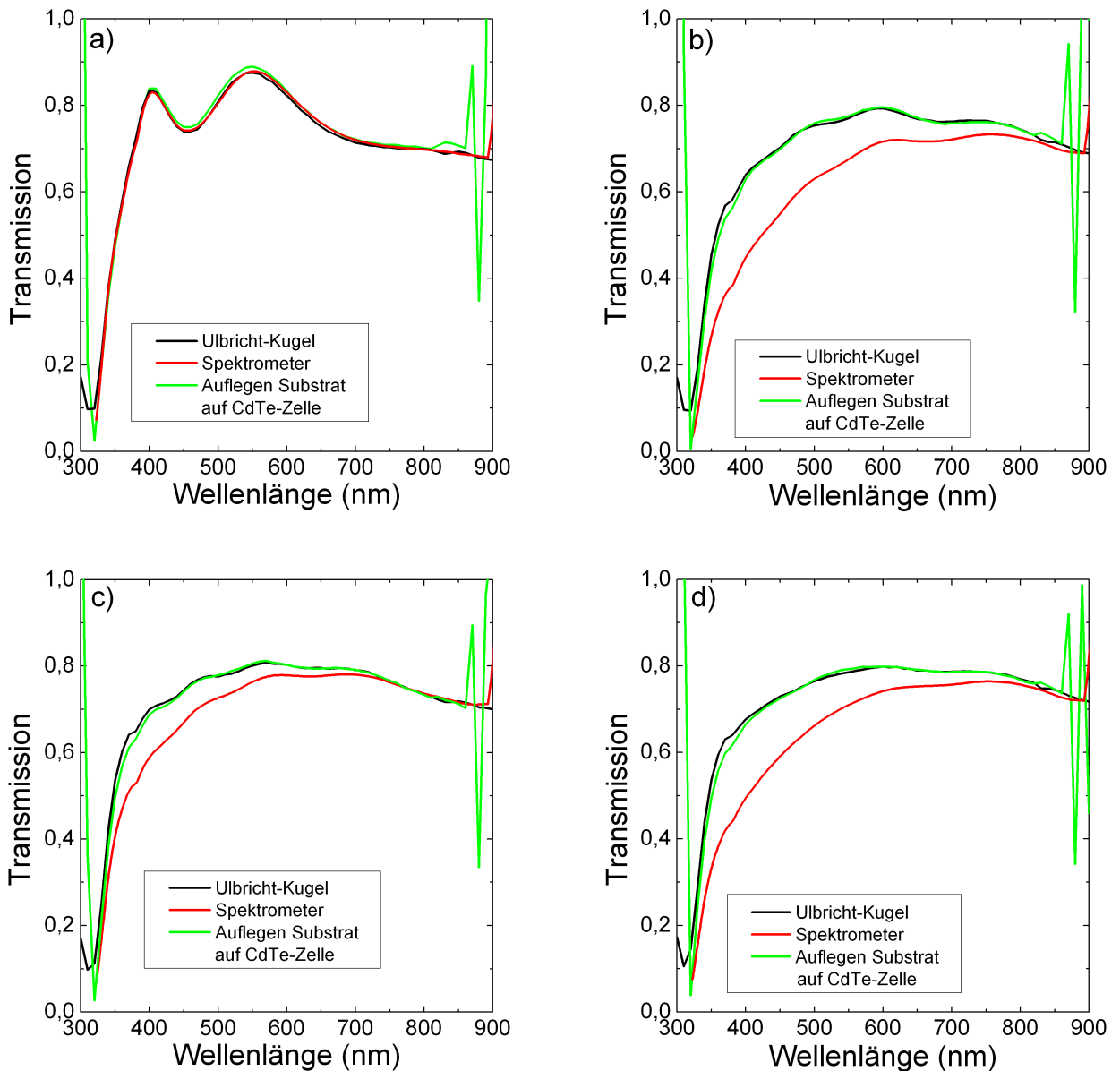


Abb. 15: Vergleich der verschiedenen Transmissionsmessungen an unterschiedlichen Substrattypen. a) 4mm-Kalknatronglas mit Antec-ITO b) AFG c) LOFTEC7 d) LOFTEC8.

Gläser, da diese keinen Haze-Wert haben.

Mit einer Dicke von 4mm ist das Kalknatronfloatglas das dickste der untersuchten Substrate. Dies ist einerseits positiv für die Stabilität der Superstratzelle, andererseits folgt die Absorption des Lichts im Glas dem Beer'schen Absorptionsgesetz [10]:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (14)$$

$I(x)$ ist die Intensität in einer Tiefe x des Glases, I_0 die einfallende Intensität, $\alpha(\lambda)$ repräsentiert den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten. Durch dickeres Glas geht nutzbare Strahlung verloren. Die anderen untersuchten Substrate sind mindestens 20% dünner als das von Antec verwendete Kalknatronglas. Wie jedoch später gezeigt wird, ist der Unterschied in der Transmission zwischen 2mm und 4mm dickem Kalknatronglas nicht besonders groß.

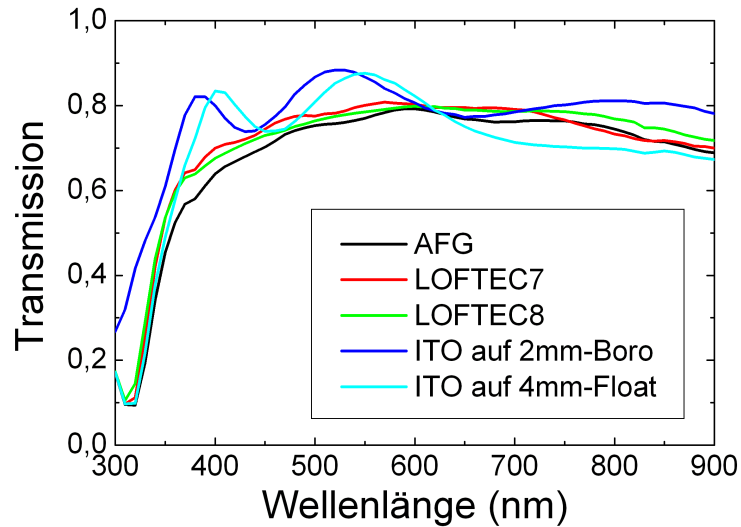


Abb. 16: Transmissionmessung an verschiedenen beschichteten Substraten.

In Abb. 16 sind die gemessenen Transmissionen der verschiedenen Substrate dargestellt. Das Kalknatronglas mit Antec-ITO weist zwischen 620 und 900nm von allen untersuchten Substraten die geringste Transmission auf. Im Bereich niedriger Wellenlängen hat es zuweilen zwar sogar die höchste Transmission, jedoch setzt der wichtige Bereich der Stromerzeugung erst bei höheren Wellenlängen ein, wie die externe Quanteneffizienz in Abb. 17 zeigt.

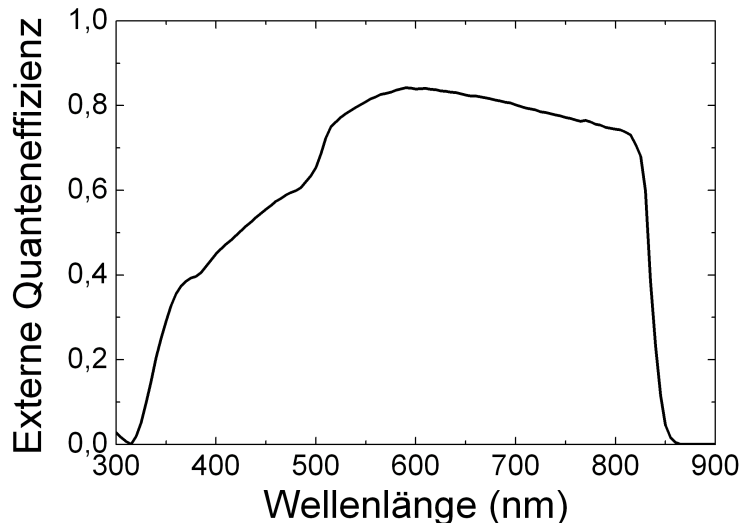


Abb. 17: Externe Quanteneffizienz der Antec-Zelle A14d_4.

Die milchigen gekauften Substrate *LOFTEC-7*, *LOFTEC-8* und *AFG ungehärtet* haben ab 450nm eine Transmission größer 70%, die sie auch bis Ende der Messung bei 860nm beibehalten. Das teurere Borofloatglas mit Antec-ITO liefert schon ab 360nm eine hervorragende Transmission von 75-90%, bei 860nm ist noch kein Abklingen zu erkennen.

Abb. 18 zeigt die Transmission von beschichtetem und unbeschichtetem 4mm-Kalknatron- und 2mm-Borofloatglas.

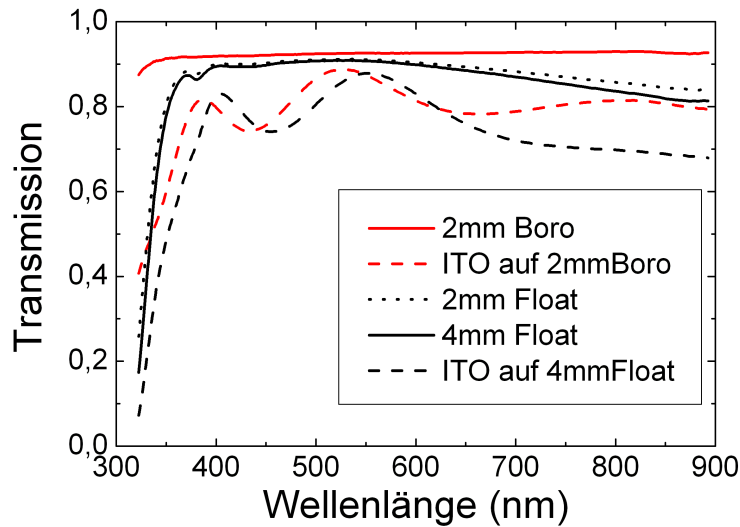


Abb. 18: Mit dem Spektrometer aufgenommene Transmission von unbeschichtetem und beschichtetem Borofloat und Kalknatronglas.

Hier wird die gute Transmission des Borofloatglases deutlich: von 320 bis 860nm liegt sie über 90%, wohingegen das Kalknatronglas nur zwischen 370 und 630nm über 90% erreicht (Wie schon in Abb. 17 gezeigt wurde, ist der Wellenlängenbereich $< 520\text{nm}$ für die Stromerzeugung in CdTe-Zellen weniger wichtig). Oberhalb von 630nm verringert sich die Transmission des Kalknatronglases, wohingegen die Transmission des Borofloatglases zu höheren Wellenlängen hin konstant bleibt. 2mm- und 4mm-Kalknatronglas unterscheiden sich in ihrer Transmission nur im längerwelligen Bereich und auch dort bloß um wenige Prozent.

In Abb. 18 lässt sich zudem die Abnahme der Transmission durch die TCO-Schicht erkennen. Die beiden Interferenzpeaks der beschichteten Gläser liegen etwa bei den gleichen Wellenlängen, weshalb man vermuten kann, dass die verwendeten TCOs ähnlich sind.

Da sowohl beschichtetes als auch unbeschichtetes Borofloatglas eine Dicke von 2mm haben, kann man aus der Transmissionsmessung durch Division durch die Messung der unbeschichteten Probe die Transmission für die Borofloatglas-ITO-Schicht berechnen. Das gleiche gilt für 4mm-Kalknatronfloatglas. Das Ergebnis ist in Abb. 19 dargestellt. Ab 366nm beziehungsweise 378nm liegt die Transmission oberhalb von guten 80%, diese wird bis 893nm auch nicht wieder unterschritten.

In Abb. 20 ist die Transmission der gekauften Substrate dargestellt. Sie zeigen trotz verschiedener Dicken und unterschiedlichen Haze-Werten fast den gleichen Verlauf der Transmission.

Im Anhang B auf Seite 77 ist für die verschiedenen Substrate die mit der Ulbrichtkugel gemessene Transmission und Reflexion dargestellt, woraus dann mit Gleichung (10) auf Seite 18 die Absorption ermittelt wurde.

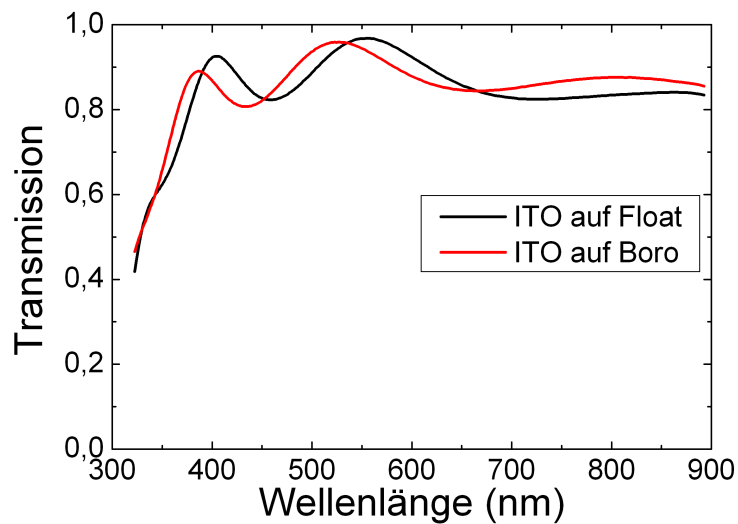


Abb. 19: Berechnete Transmission der ITO-Schicht auf 2mm-Borofloatglas und 4mm-Kalknatronfloatglas.

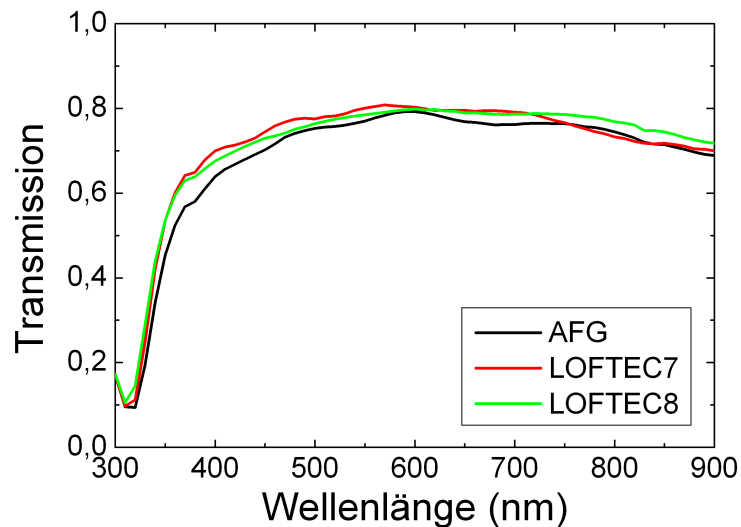


Abb. 20: Transmission der gekauften Substrate mit TCO.

Ein weiterer Unterschied der drei gekauften Gläsern zum Antec-TCO ist die Dotierung. Während es sich bei ersteren um mit Fluor dotiertes Zinnoxid handelt, ist das Antec-Indiumoxid mit Zinn dotiert, auf das eine Schicht intrinsisches Zinnoxid folgt.

In Abb. 21 sind die ermittelten Flächenwiderstände der Substrate dargestellt. Das AFG-Substrat hat mit $15,4\Omega/\square$ den mit Abstand höchsten Flächenwiderstand. Er ist damit etwa doppelt so hoch wie der der anderen, die zwischen $7,0$ und $9,3\Omega/\square$ liegen. Es wurden auf den gekauften Substraten noch keine Zellen hergestellt, jedoch ist zu erwarten, dass der Serienwiderstand des AFG-Glases höher ausfallen wird als der der LOF-Gläser. Aufgrund der vergleichbaren Lichtdurchlässigkeit werden etwas bessere Zellen auf den LOF-Substraten erwartet. AFG bietet speziell für CdTe-Zellen ein niederohmiges TCO auf Kalknatronglas mit $R_F = 6\Omega/\square$ an, das für die hier durchgeführten Messungen jedoch nicht zur Verfügung stand. Von den restlichen Substraten hat das standardmäßig verwendete ITO auf 4mm-Floatglas den höchsten Flächenwiderstand.

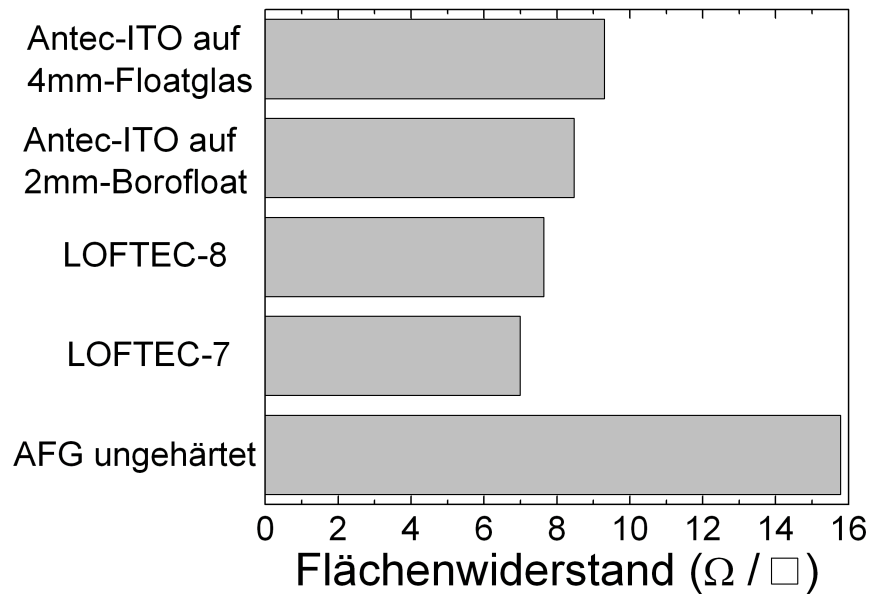


Abb. 21: Flächenwiderstände einiger verschiedener, leitfähig beschichteter Substrate.

6.2 Rasterelektronenmikroskop

Die Größe der CdTe-Körner hat einen großen Einfluss auf den Absorptionskoeffizienten und die Leitfähigkeit der Schicht. In diesem Unterkapitel wird der Einfluss von Tiegeltemperatur, Substrattemperatur und Aktivierung auf die CdTe-Korngröße dargestellt. Zur Ermittlung der Korngröße eignet sich das Rasterelektronenmikroskop, da es sehr korngrenzensensitiv ist.

Abhängigkeit der CdTe-Korngröße von der Tiegeltemperatur

In Tabelle 2 und Abbildungen 22-24 sind die Abhängigkeiten der CdTe-Korngröße von der Tiegeltemperatur angegeben. Dafür wurde bei den unterschiedlichen Bedampfungen die Tiegeltemperatur von 640°C in 20-Grad-Schritten bis 680°C erhöht. Die Substrattemperatur betrug bei allen Beschichtungen etwa 465°C.

Für die Ermittlung der Korngrößen wurden die REM-Bilder in einem Grafikprogramm geöffnet, die Körner zweidimensional ausgemessen und für eine abschließende Angabe der Korngröße als Kreise angenähert. Die Nomenklatur der Substrate und Solarzellen ist im Anhang A auf Seite 76 erklärt.

| Probe | Tiegeltemperatur | Schichtdicke | Wachstumsrate | durchschnittliche Korngröße | Standardabweichung |
|-------|------------------|-------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| C49b1 | 640°C | 7,2 μm | 7,2 $\mu\text{m}/\text{min}$ | 3,4 μm | 1,3 μm |
| C30b1 | 660°C | 7,5 μm | 3,0 $\mu\text{m}/\text{min}$ | 3,1 μm | 0,8 μm |
| C48a3 | 680°C | 6 μm | 1,2 $\mu\text{m}/\text{min}$ | 2,0 μm | 0,5 μm |

Tab. 2: CdTe-Tiegeltemperaturserie nicht aktivierter Zellen bei fester Substrattemperatur von etwa 465°C, ausgezählt wurden jeweils 50 Körner.

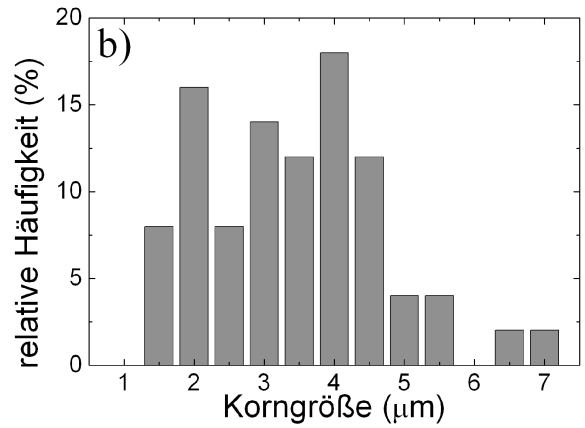
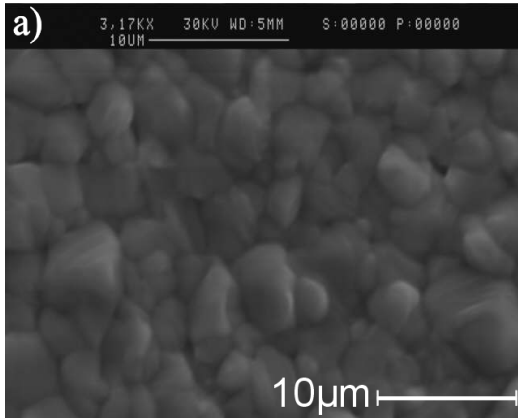


Abb. 22: Die bei einer Tiegeltemperatur von 640°C hergestellte CdTe-Schicht der Probe C49: a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

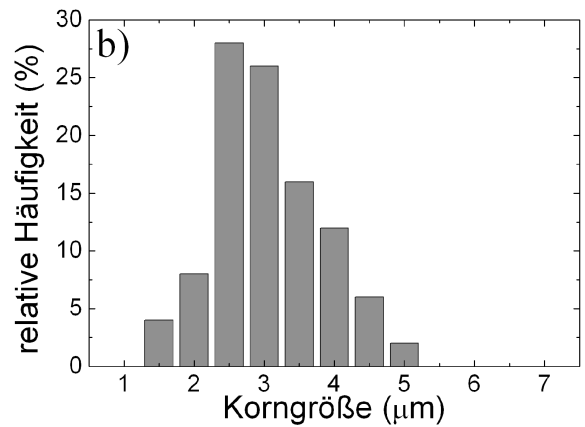
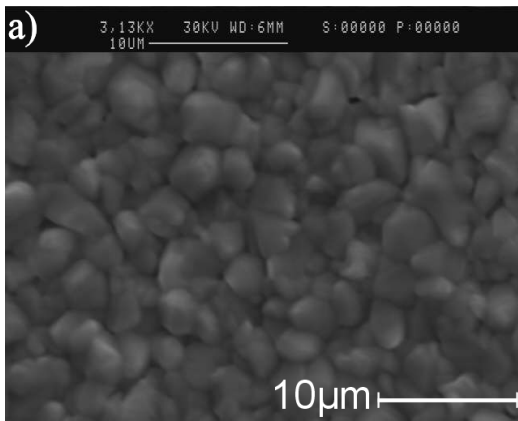


Abb. 23: Die bei einer Tiegeltemperatur von 660°C hergestellte CdTe-Schicht der Probe C30: a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

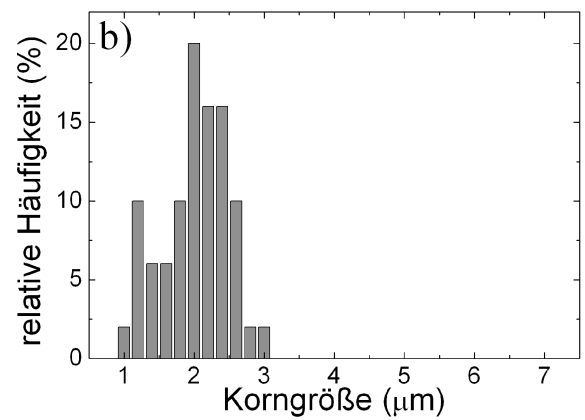
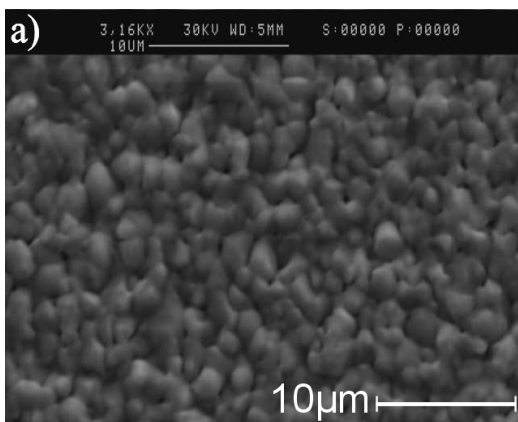


Abb. 24: Die bei einer Tiegeltemperatur von 680°C hergestellte CdTe-Schicht der Probe C48: a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

Ein Blick auf die Verteilung der Korngrößen zeigt, dass mit zunehmender Tiegeltemperatur die Korngröße stark abnimmt. Mit zunehmender Temperatur nimmt außerdem die Streuung der einzelnen Korngrößen um den Mittelwert ab. Eine bei höheren Temperaturen abgeschiedene Schicht ist homogener in ihrer Korngröße. Während bei hohen Tiegeltemperaturen und dementsprechend kleinen Körnern die Ausbildung noch kleinerer Körner energetisch unvorteilhaft ist, können bei niedrigeren Tiegeltemperaturen und großen Körnern mögliche Lücken durch die Bildung kleiner Körner gefüllt werden. Bei der bei 680°C Tiegeltemperatur hergestellten Schicht fällt außerdem das Maximum der Verteilung mit der durchschnittlichen Korngröße zusammen, wie in Abb. 25 dargestellt ist.

Die Abhängigkeit der Korngröße von der Tiegeltemperatur spiegelt den Einfluss der Wachstumsrate wider. Die mit Dektak gemessenen Schichtdicken liegen zwischen 6 und 8 μm . Der Shutter war aber bei 640°C für 5 Minuten geöffnet, bei 660°C für 2,5 Minuten und bei 680°C für nur eine Minute. Dies entspricht der Wachstumsdauer der Schicht. Bei niedrigeren Tiegeltemperaturen ist somit die Wachstumsrate geringer, weshalb die Körner langsamer wachsen, aber auch größer werden, siehe Tab. 2. Das Wachstum größerer Körner kann man zurückführen auf eine geringere Keimbildungsrate, die das Wachstum neuer Körner steuert und in der niedrigeren Sublimationsrate des Ausgangsmaterial begründet ist.

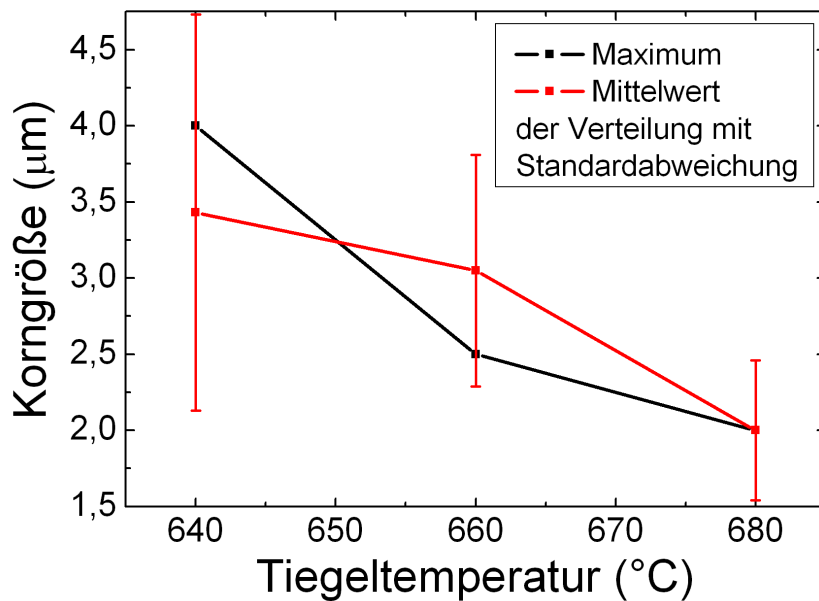


Abb. 25: Die durchschnittliche CdTe-Korngröße und das Maximum der Verteilung in Abhängigkeit von der Tiegeltemperatur bei einer Substrattemperatur von 465°C.

Abhängigkeit der CdTe-Korngröße von der Substrattemperatur

In den Bildern der Substrattemperaturserie (Abbildungen 27 bis 32) ist eine deutliche Abhängigkeit der Korngröße von der Substrattemperatur zu sehen. Es lässt sich erkennen, dass schon bei einer Erhöhung um 20K größere Körner entstehen. Zusätzlich nehmen das Maximum der Verteilung und vor allem die Standardabweichung deutlich zu. Die genauen Werte sind in Tabelle 3 und in Abb. 26 dargestellt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die CdTe-Korngröße sehr sensitiv bezüglich Veränderungen in der Substrattemperatur ist. Bei einer Erhöhung der Substrattemperatur von $\approx 420^\circ\text{C}$ auf $\approx 487^\circ\text{C}$ verdreifacht sich die durchschnittliche Korngröße. In der Literatur wird diese Abhängigkeit damit erklärt, dass mit steigender Substrattemperatur die Oberflächenbeweglichkeit der Teilchen zunimmt, was zu einer geringeren Zahl an Kristallisationskeimen und damit zu größeren Körnern führt [3, 21]. Die niedrigere Abscheiderate bei höheren Substrattemperaturen ist zurückzuführen auf ein Wiederabdampfen von CdTe vom Substrat [39].

| Probe | Substrattemperatur | Schichtdicke | durchschnittliche Korngröße | Standardabweichung |
|-------|---------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------|
| C35d4 | 420°C | $10,5\mu\text{m}$ | $1,2\mu\text{m}$ | $0,3\mu\text{m}$ |
| C34d3 | 440°C | $9,5\mu\text{m}$ | $1,4\mu\text{m}$ | $0,4\mu\text{m}$ |
| C33d4 | 450°C | $8,7\mu\text{m}$ | $1,8\mu\text{m}$ | $0,4\mu\text{m}$ |
| C30b1 | 468°C | $7,5\mu\text{m}$ | $3,1\mu\text{m}$ | $0,8\mu\text{m}$ |
| C42a1 | 476°C | $7,3\mu\text{m}$ | $3,1\mu\text{m}$ | $1,1\mu\text{m}$ |
| C4Ad4 | 487°C | $6,5\mu\text{m}$ | $3,5\mu\text{m}$ | $1,1\mu\text{m}$ |

Tab. 3: CdTe-Substrattemperaturserie nicht aktivierter Proben bei fester Tiegeltemperatur von 660°C , ausgezählt wurden jeweils 50 Körner.

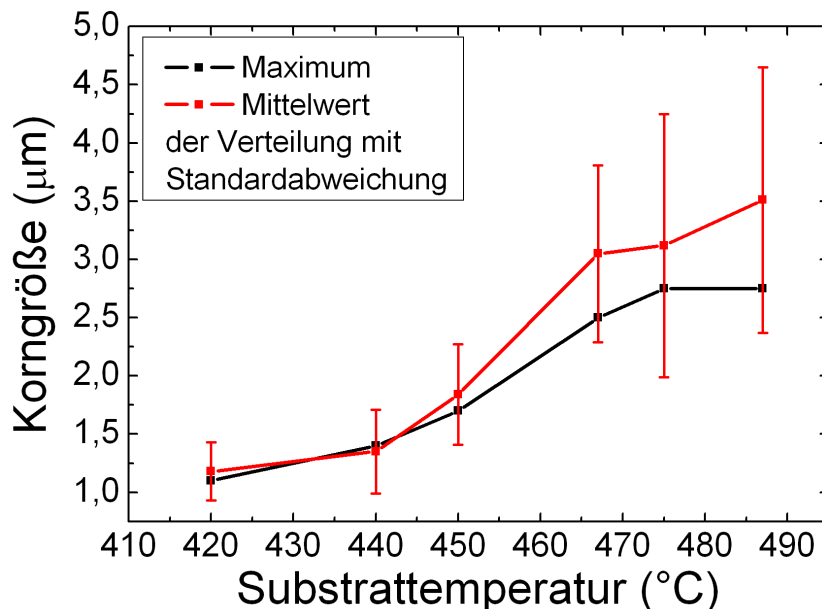


Abb. 26: Die durchschnittliche CdTe-Korngröße und das Maximum der Verteilung bei verschiedenen Substrattemperaturen und fester Tiegeltemperatur von 660°C .

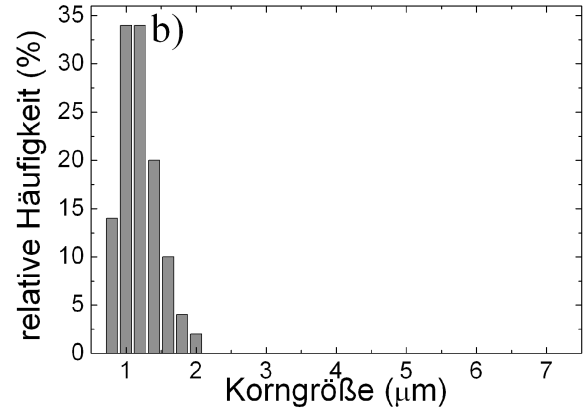
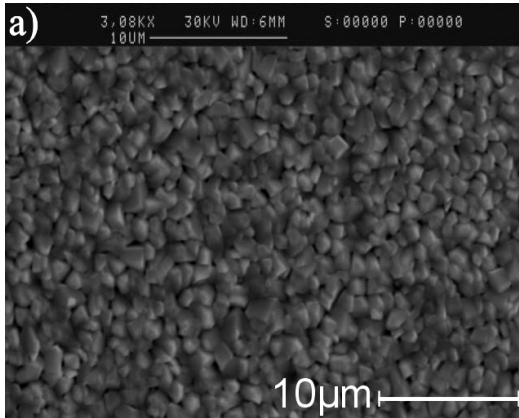


Abb. 27: Die bei einer Substrattemperatur von 420°C hergestellte CdTe-Schicht der Probe C35: a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

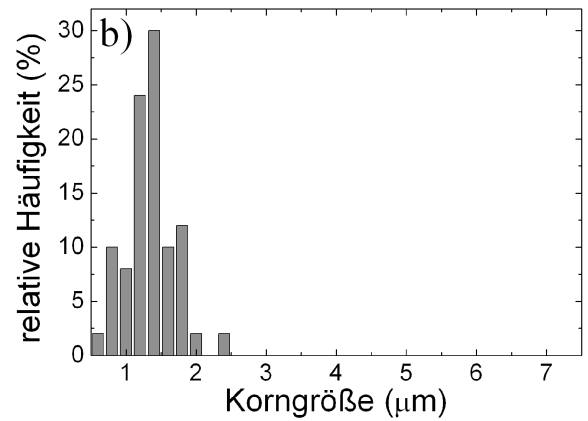
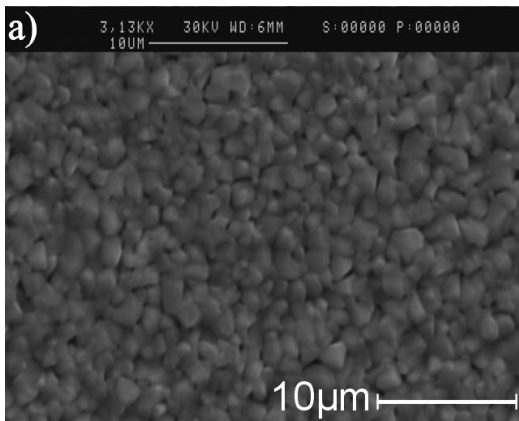


Abb. 28: Die bei einer Substrattemperatur von 440°C hergestellte CdTe-Schicht der Probe C34: a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

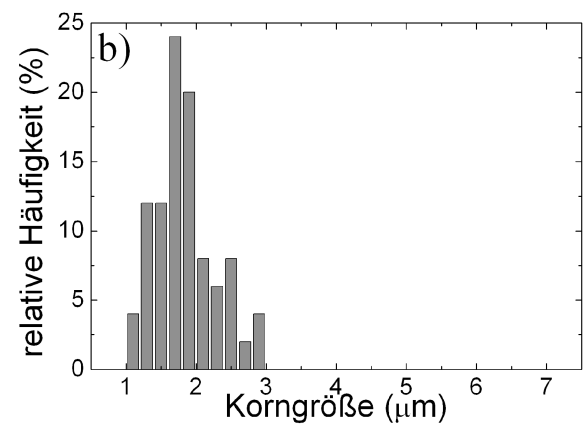
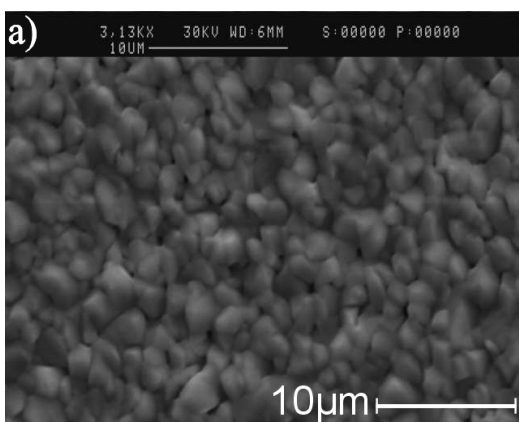


Abb. 29: Die bei einer Substrattemperatur von 450°C hergestellte CdTe-Schicht der Probe C33: a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

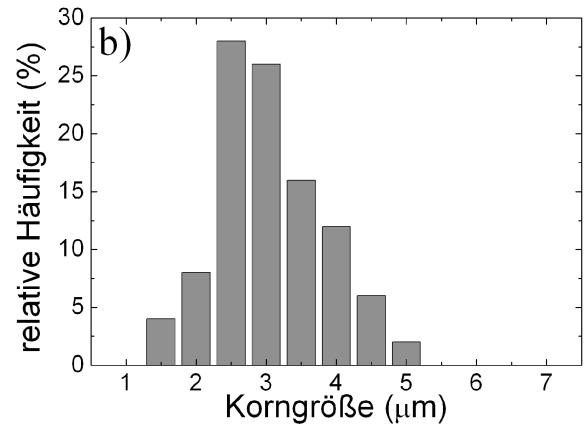
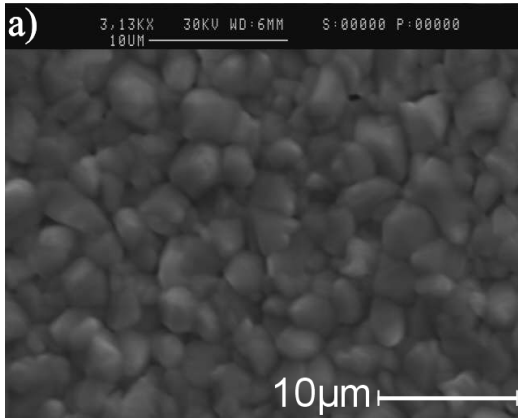


Abb. 30: Die bei einer Substrattemperatur von 468°C hergestellte CdTe-Schicht der Probe C30:
 a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

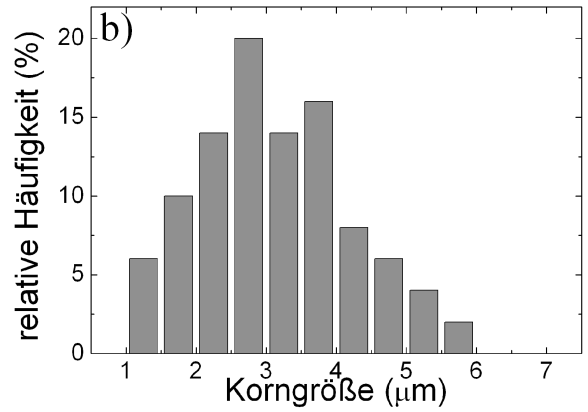
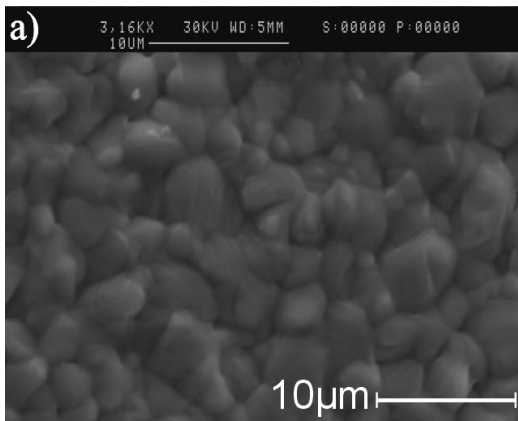


Abb. 31: Die bei einer Substrattemperatur von 476°C hergestellte CdTe-Schicht der Probe C42:
 a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

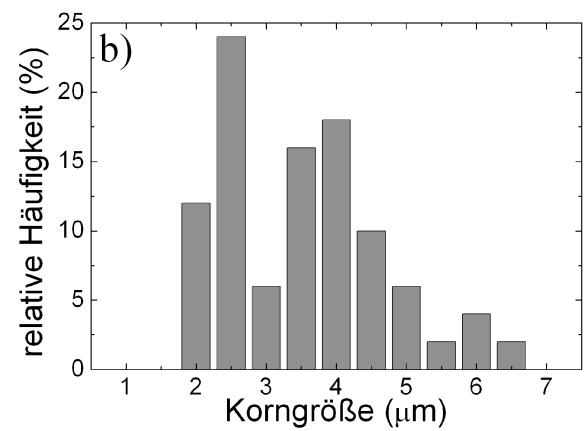
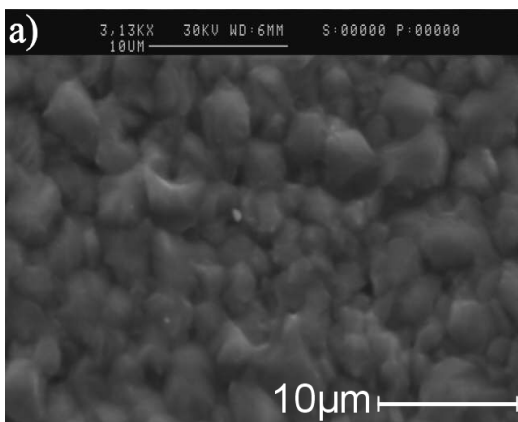


Abb. 32: Die bei einer Substrattemperatur von 487°C hergestellte CdTe-Schicht der Probe C4A:
 a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

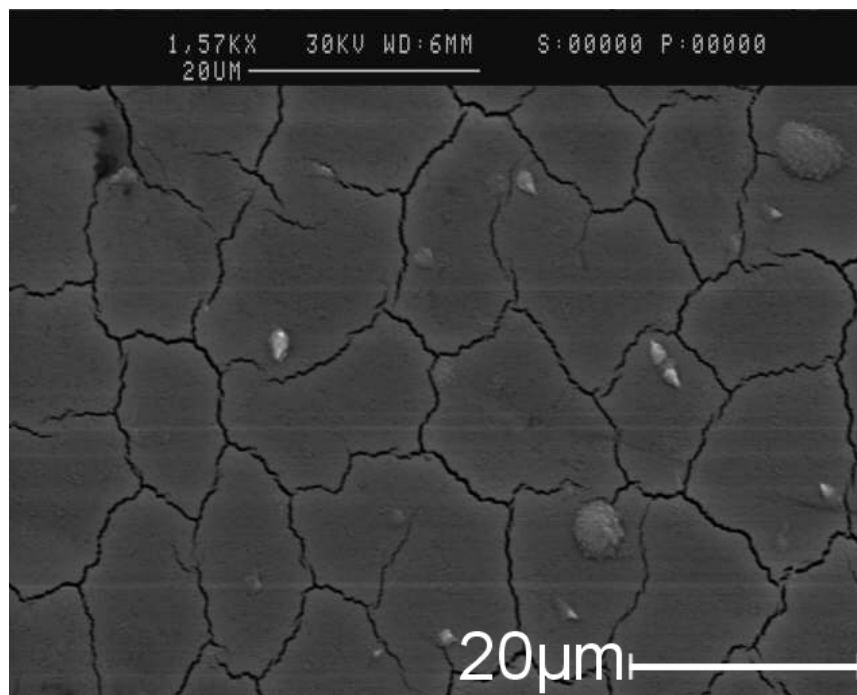


Abb. 33: REM-Bild der bei einer Substrattemperatur von etwa 265°C abgeschiedenen CdTe-Schicht der Probe C32c4. Die Tiegeltemperatur betrug 660°C.

In Abb. 33 ist die CdTe-Oberfläche des Substrats C32 gezeigt. Die Substrattemperatur änderte sich während der Bedampfung von 220 auf 310°C. Hier wird auch deutlich, warum aus Proben bei dieser Substrattemperatur keine Zellen hergestellt werden konnten. Die Schicht ist etwa alle 15 µm von tiefen Rissen durchzogen, die bis hinunter zum CdS gehen. Durch das Aufbringen des Rückkontaktmetalls schließt man somit Front- und Rückkontakt kurz. Grund für das Aufreißen der Oberfläche können thermische Spannungen im Material sein, einerseits durch den hohen Temperaturunterschied während der Herstellung, andererseits durch Aufheizen der Probe nach der Abscheidung durch Wärmestrahlung des 680°C heißen Tiegels. Die Darmstädter Gruppe um Jägermann hat diese Risse bei ihren mit dem CSS-Verfahren hergestellten Schichten ebenfalls gesehen, obwohl diese Gruppe mit einem Prozess arbeitet, der ein Aufheizen des Substrats durch Wärmeabstrahlung nach der Abscheidung verhindert [39]. Eine bei niedrigen Temperaturen abgeschiedene Schicht hat eine größere Gitterkonstante als eine bei Temperaturen > 500°C abgeschiedene Schicht [4]. Dies kann nach einer Relaxation der unter Zugspannung stehenden Schicht ebenfalls zu den Rissen in der Schicht führen. Die Korngröße beträgt bei den Körnern der Schicht C32 nur noch etwa 200 bis 300nm. Luschtz hat für eine bei ähnlichen Substrattemperaturen hergestellte Schicht 200nm ermittelt [39].

In Abb. 34 sind Bruchkantenaufnahmen der selben Probe dargestellt. Die Dicke der Schicht wurde mit Dektak auf etwa 11 µm bestimmt. In den Bruchkantenaufnahmen kann man erkennen, dass die Körner des Schichtvolumens sehr dicht gepackt sind. Große Körner scheinen jedoch fast durch die ganze Schicht hindurchzureichen. Die Säulenstruktur der Körner der bei diesen Substrattemperaturen hergestellten Schichten wurde ebenfalls in der Literatur beschrieben [39].

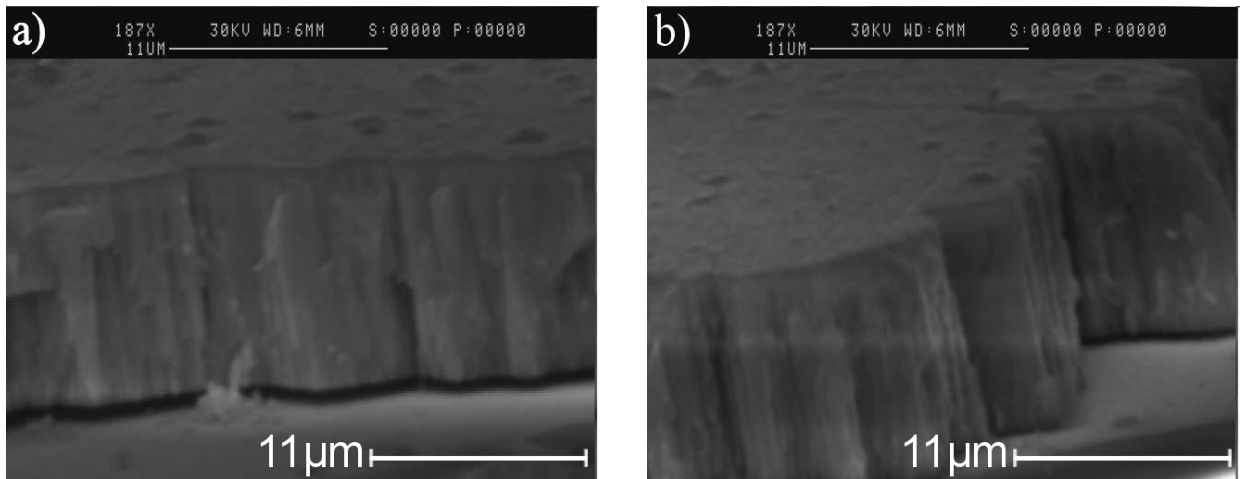


Abb. 34: a) und b) Bruchkantenaufnahmen der bei einer Substrattemperatur von etwa 265°C abgeschiedenen CdTe-Schicht der Probe C32. Die Tiegeltemperatur betrug 660°C.

Einfluss der Aktivierung auf die CdTe-Korngröße

Tabelle 4 zeigt den Unterschied in der Korngröße zwischen einer nicht aktivierten und verschieden aktivierten Proben.

| Probe | Substrattemperatur | durchschnittliche Korngröße | Standardabweichung |
|----------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|
| C30b1 nicht aktiviert | 468°C | 3,0μm | 0,8μm |
| C30a4 HCl-aktiviert | 468°C | 3,1μm | 1,3μm |
| Antec A1 dort aktiviert | | 2,3μm | 0,5μm |

Tab. 4: Vergleich der Korngrößen aktivierter und nicht aktivierter Zellen, ausgezählt wurden jeweils 50 Körner.

In den Abbildungen 35a) und 36a) sind REM-Bilder einer nicht aktivierten und einer aktivierten CdTe-Schicht dargestellt. Wie in der Literatur beschrieben [4] nimmt bei großen Körnern, wie die des bei 468°C Substrattemperatur bedampften Substrats C30, durch die Aktivierung die durchschnittliche CdTe-Korngröße kaum noch zu. Zusätzlich nimmt wie erwartet die Standardabweichung deutlich zu, da große Körner auf Kosten kleinerer wachsen. Das ist auch der Grund, warum sich das Maximum der Verteilung zu kleineren Werten hin verschiebt. Dies lässt sich in der Verteilung der Korngrößen in den Abbildungen 35b) und 36b) erkennen.

In Abb. 37 sind das REM-Bild der CdTe-Schicht einer Antec-Probe zusammen mit der Verteilung der Korngrößen dargestellt. Die Antec-Schicht besteht aus deutlich kleineren Körnern. Die Standardabweichung ist mit 0,5μm niedrig, zudem stimmt das Maximum der Verteilung mit der durchschnittlichen Korngröße überein, wie in Abb. 38 dargestellt. Die Schicht ist somit sehr homogen in der Verteilung der Korngrößen. Antec scheidet laut eigenen Angaben bei Tiegeltemperaturen > 700°C ab. Die Abnahme der Korngröße mit steigender Tiegeltemperatur wurde

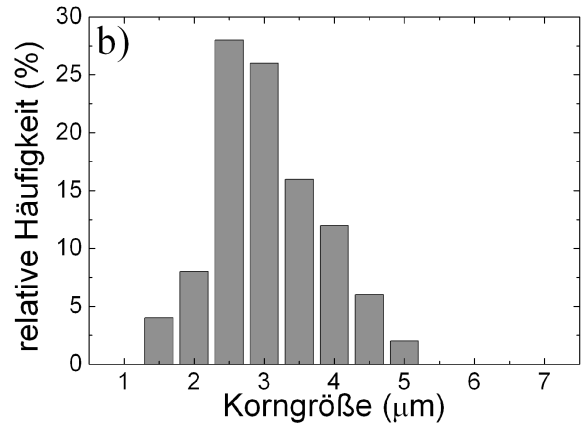
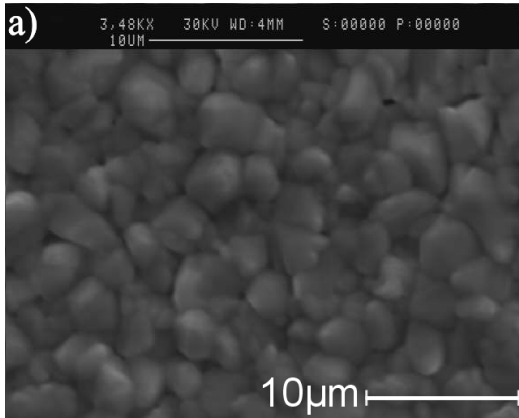


Abb. 35: Die bei einer Substrattemperatur von 468°C hergestellte, nicht aktivierte CdTe-Schicht der Probe C30: a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

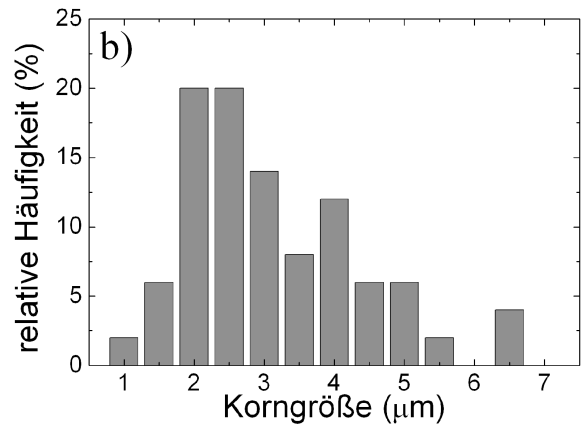
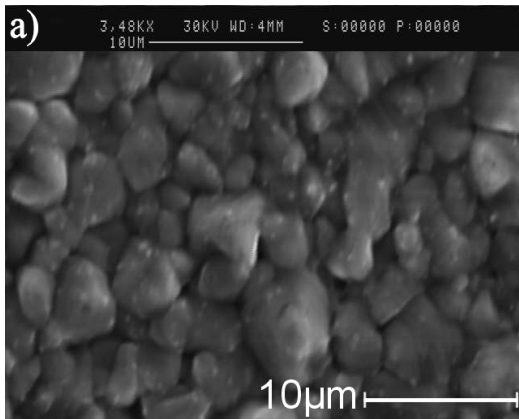


Abb. 36: Die bei einer Substrattemperatur von 468°C hergestellte, mit HCl aktivierte CdTe-Schicht der Probe C30: a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

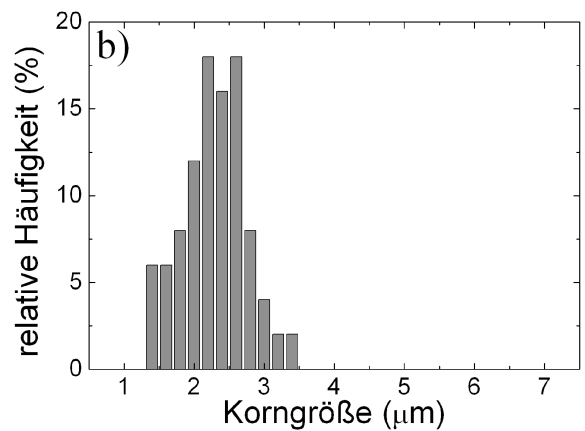
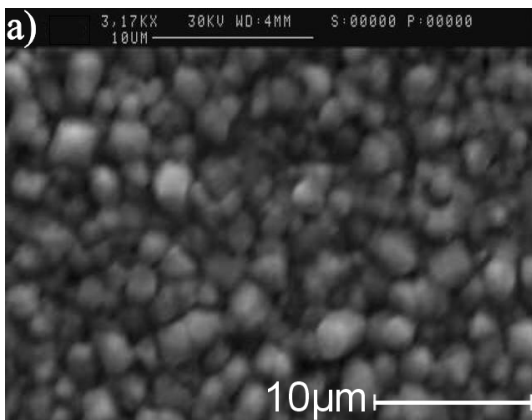


Abb. 37: Die aktivierte Antec-Probe A1: a) REM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

weiter oben schon beschrieben. Diese Abnahme wird teilweise durch eine höhere Substrattemperatur kompensiert. Diese resultiert, wie ebenfalls weiter oben beschrieben, in größeren Körnern und, wie in Kapitel 7.2 noch beschrieben wird, in Schichten mit besserer elektronischer Qualität.

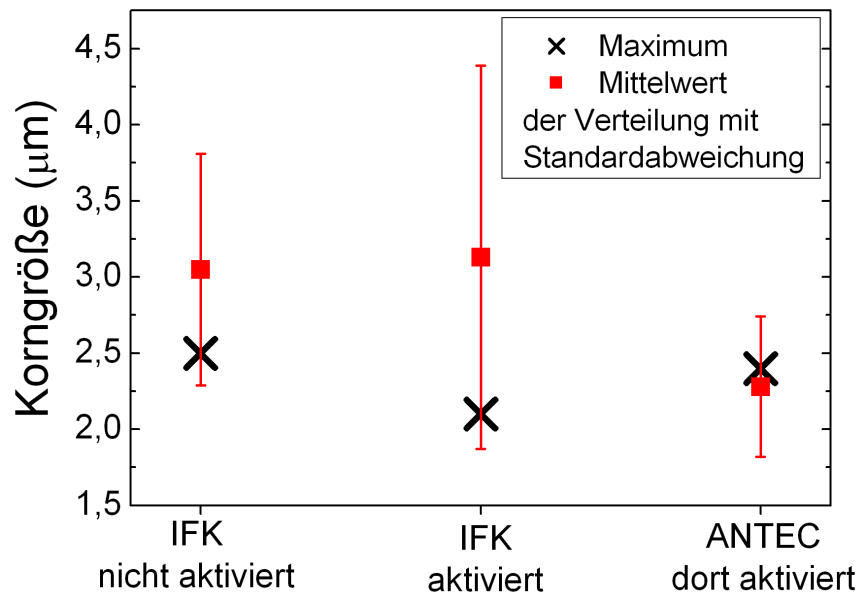


Abb. 38: Korngrößen von nicht aktivierten und aktivierten Proben im Vergleich.

6.3 Rasterkraftmikroskop AFM

Es wurden zudem AFM-Bilder von den dreien, bei verschiedenen Tiegeltemperaturen hergestellten CdTe-Schichten aufgenommen. Sie sind in Abbildungen 39 bis 41 dargestellt. Die Tiegeltemperatur wurde in 20-Grad-Schritten von 640°C bis 680°C variiert, die Substrattemperatur war ungefähr gleich und änderte sich während der Schichtabscheidung prozessbedingt von 463°C auf 473°C.

Man erkennt, dass für höhere Tiegeltemperaturen die Korngröße stark abnimmt. Bei einer Temperaturerhöhung von 640K auf 680K und damit höheren Aufdampfpraten sinkt die durchschnittliche Korngröße von 3,1µm auf 1,8µm. Jedoch liegt die ermittelte durchschnittliche Korngröße bei einer Substrattemperatur von 660°C mit 3,6µm über dem Wert der bei 640°C hergestellten Schicht. Die Werte sind noch einmal in Tabelle 5 dargestellt.

| Schicht | Tiegeltemperatur | durchschnittliche Korngröße | Standardabweichung |
|---------|------------------|-----------------------------|--------------------|
| C49a4 | 640°C | 3,1µm | 1,1µm |
| C30b2 | 660°C | 3,6µm | 1,1µm |
| C48a4 | 680°C | 1,8µm | 0,5µm |

Tab. 5: Mit AFM gemessene Korngröße der CdTe-Tiegel-Temperaturserie nicht aktivierter Zellen, Substrattemperatur jeweils etwa 465°C

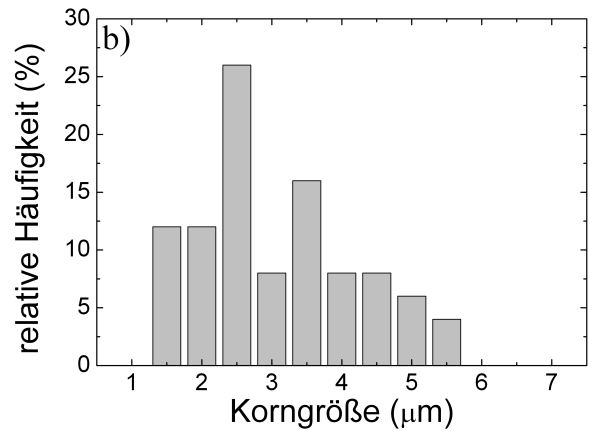
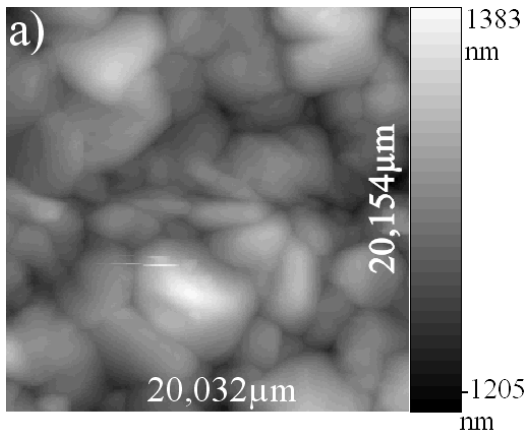


Abb. 39: Die CdTe-Schicht der Probe C49: a) AFM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

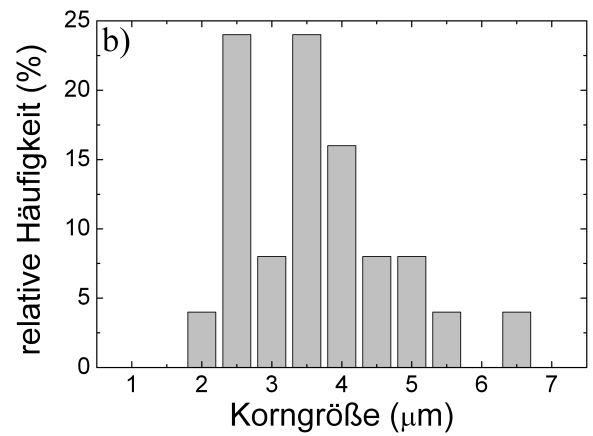
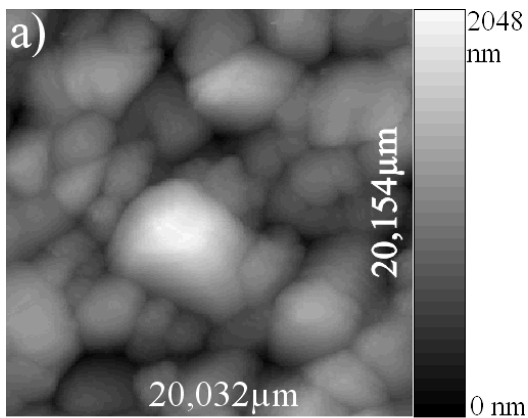


Abb. 40: Die CdTe-Schicht der Probe C30: a) AFM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

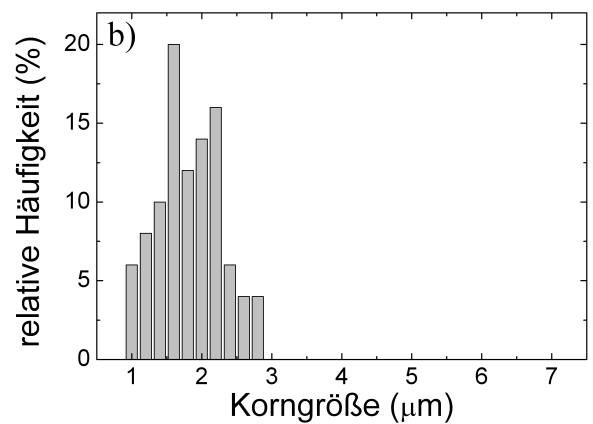
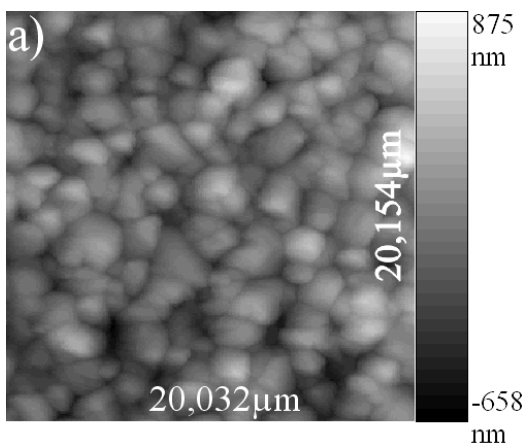


Abb. 41: Die CdTe-Schicht der Probe C48: a) AFM-Bild b) Verteilung der Korngrößen.

Die AFM-Messung bestätigt die mit REM gemessene, fallende Korngröße bei steigender Tiegeltemperatur. Jedoch liegt die bei 660°C mit AFM erhaltene Korngröße über dem mit REM ermittelten Wert. Die Standardabweichung nimmt wie bei der REM-Messung ab, auch wenn die Werte sich geringfügig unterscheiden. Die theoretisch mögliche Auflösung des verwendeten Rasterkraftmikroskops ist höher als die des Rasterelektronenmikroskops. Die Schrittweite und somit das mögliche Auflösungsvermögen der AFM-Messung betrug 67nm, jedoch verwaschen die Konturen der Körner durch die Form der Spitze. Das Auflösungsvermögen der REM-Messung kann man mit < 250nm angeben, da Elektronen als Sonden Korngrenzen genauer wiedergeben. Insgesamt liefert das REM hochauflösendere Bilder als das AFM.

6.4 Dektak-Schichtdickenmessung

In Abb. 42 ist eine Dektakschichtdickenmessung einer CdTe-Schicht über das ganze Substrat hinweg dargestellt, gemessen wurde jeweils aber nur über wenige Millimeter eines Abschnitts.

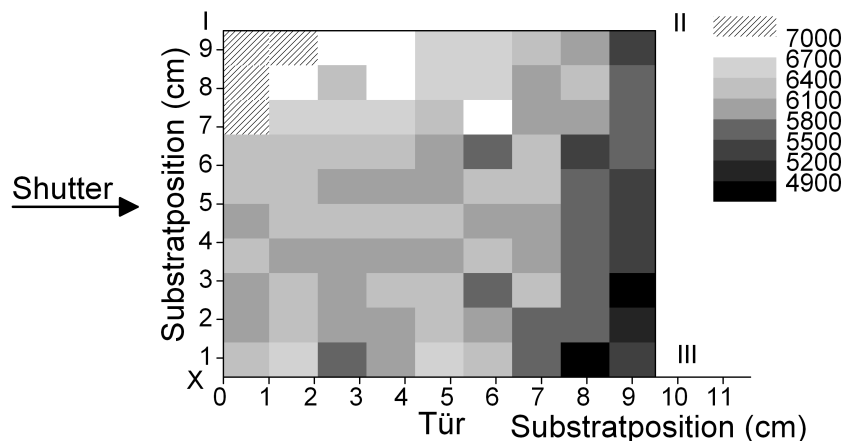


Abb. 42: Dektak-CdTe-Schichtdickenmessung des kompletten Substrats C3C.

Die dargestellte Schicht wird von oben betrachtet. Da das Substrat in den Beschichtungsanlagen mit der Schicht nach unten liegt, scheint der Shutter in dieser Graphik links angebracht. Aus der Grafik kann man herauslesen, dass die Schichtdicke von „unten“ nach „oben“ und von „rechts“ nach „links“ tendenziell zunimmt. Die Zunahme ist jedoch von „rechts“ nach „links“ deutlich stärker als von „unten“ nach „oben“, bei der sie schwächer ausgeprägt ist. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass links der Shutter und damit kein Wärmeschutzblech angebracht ist, weshalb dieser Bereich etwas kälter sein dürfte als andere Stellen auf dem Substrat. Wie aus anderen Dektakschichtdickenmessungen bekannt ist, resultiert eine niedrigere Substrattemperatur in höheren Aufwachsraten und somit in dickeren Schichten.

Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurden AFM-Messungen von den Ecken der Schicht gemacht. Ist die Substrattemperatur „oben links“ niedriger als „unten rechts“, so müssen bei letzterer die Körner größer sein (siehe Kap. 6.2). Dies kann durch die Abbildungen 43a) und b) bestätigt werden.

Die Zunahme der Schichtdicke von „unten rechts“ nach „oben links“ bestätigt zum Teil die in der vorangegangenen Arbeit veröffentlichten Ergebnissen [31]. Wichtig ist die Messung aber deshalb, weil zwischendurch der Shutter gewechselt wurde und deshalb noch keine neuen Erkenntnisse vorlagen. Bestätigt werden konnte die damals mit RBS gemessene Zunahme der Schichtdicke zu

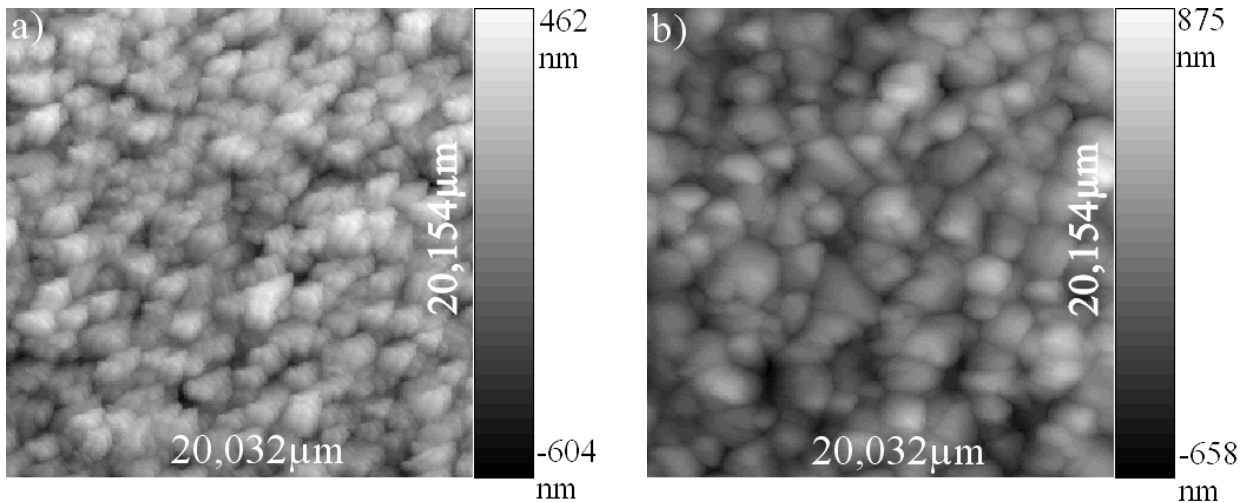


Abb. 43: AFM-Bilder zweier Ecken des Substrats für die Überprüfung der Temperaturgradientenhypothese: a) „oben links“ b) „unten rechts“. Die Zunahme der Korngröße und die Abnahme der Schichtdicke von oben links nach unten rechts sprechen für die Existenz eines Temperaturgradienten auf dem Substrat bei der Schichtabscheidung.

der Seite, auf der in den Beschichtungsanlagen der Shutter angebracht ist. Lorenz schreibt jedoch, dass nach dem Wechsel des Shutters die inhomogene Bedampfung verschwunden sei [31]. Dies konnte durch diese Messung widerlegt werden. Die Zeichen X, I, II und III in Abb. 42 entsprechen Markierungen auf der Glasseite des Substrats und dienen zur Orientierung.

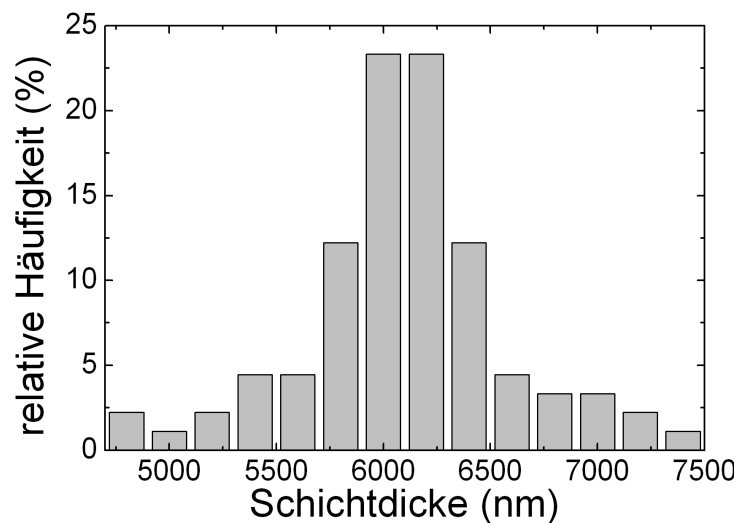


Abb. 44: Statistische Verteilung der Schichtdickenwerte

In Abb. 44 ist die Verteilung der Messwerte über der Schichtdicke aufgetragen. Ein deutliches Maximum zwischen 6000 und 6200nm ist zu erkennen. Dies passt auch sehr gut mit der durchschnittlichen Schichtdicke von 6100nm überein, siehe auch Tab. 6.

50% der Messwerte liegen innerhalb einer Abweichung vom Mittelwert von knapp 300nm, vergrößert man die tolerierte Abweichung auf 600nm, so sind dies schon 80%. Man kann deshalb von einer relativ gleichmäßig dicken Schicht sprechen. Ein Blick auf Abb. 42 zeigt außerdem,

| | | | |
|--------------------------------|--------------------|---------------|---------------|
| durchschnittliche Schichtdicke | Standardabweichung | 50% der Werte | 80% der Werte |
| 6100nm | 480nm | 5820...6320nm | 5530...6620nm |

Tab. 6: Statistik zur Schichtdicke.

dass die Messwerte mit den größten Abweichungen fast ausschließlich am Rand zu finden sind.

Ein Problem der Dektak-Messung an CdTe-Schichten ist die geringe Reproduzierbarkeit der Messung aufgrund der grobkörnigen Struktur. Die Körner haben zum Teil Dicken von einem μm , man kann deshalb die Oberfläche nicht als glatt bezeichnen. Eine Messung an einer geringfügig geänderten Position kann deshalb Abweichungen in der Schichtdicke von bis zu 300nm ergeben. Dies entspräche in Abb. 42 der Änderung von einer Farbe zur nächsten.

6.5 Röntgendiffraktometrie

Untersucht wurden bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellte CdTe-Schichten zusammen mit aktivierten Proben der selben Schicht bezüglich ihrer Reflexe.

| Winkel $2\theta(^{\circ})$ | Röntgenreflex | C32 $\approx 265^{\circ}\text{C}$ | C35 $\approx 420^{\circ}\text{C}$ | C34 $\approx 440^{\circ}\text{C}$ | C33 $\approx 450^{\circ}\text{C}$ | C30 $\approx 470^{\circ}\text{C}$ | C36 $\approx 505^{\circ}\text{C}$ |
|----------------------------|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 23,99 | (111) | 18449 | 3562 | 2942 | 1733 | 1570 | 456 |
| 39,41 | (220) | | 11 | 11 | 158 | 391 | 394 |
| 46,79 | (311) | | 13 | 25 | 169 | 322 | 301 |
| 56,90 | (400) | | 8 | 13 | 34 | 28 | 24 |
| 62,63 | (331) | | 30 | 30 | 90 | 65 | 46 |
| 71,40 | (422) | | 38 | 42 | 97 | 85 | 56 |
| 76,32 | (333)(511) | 214 | 51 | 48 | 47 | 68 | 43 |
| 84,62 | (440) | | 3 | 6 | 16 | 26 | 21 |
| 89,45 | (531) | | 32 | 33 | 63 | 67 | 60 |
| 97,64 | (620) | | 3 | 5 | 13 | 29 | 40 |
| 102,47 | (533) | | 8 | 11 | 14 | 11 | 7 |
| 110,78 | (444) | 85 | 26 | 19 | 17 | 15 | 6 |

Tab. 7: Vergleich der XRD-Zählrate einiger nicht aktivierter Proben, die bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Die Zählrate ist angegeben in Counts pro Sekunde.

In Tabelle 7 ist für bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellte CdTe-Schichten die Zählrate der Peak-Counts angegeben. Auf Probe C32 änderte sich während des Schichtwachstums die Substrattemperatur von 220 auf 310°C, bei den anderen Proben war der Temperaturunterschied mit etwa 20°C deutlich kleiner. In den Graphen 45 bis 49 sind die XRD-Spektren von nicht aktivierten und aktivierten Proben abgebildet. Außerdem ist in Abb. 50 noch eine bei hoher Substrattemperatur von 500°C hergestellte Schicht dargestellt. Aus dieser Probe konnten jedoch keine Zellen hergestellt werden. Der kleine Peak in den Spektren bei 22,9° stammt von der Röntgenanlage und kann dem Anodenmaterial Kupfer zugeordnet werden.

Die Probe C32 zeigt im in Abb. 45 dargestellten XRD-Spektrum nur wenige Reflexe. Sehr stark ausgeprägt ist der (111)-Peak. Außer diesem konnten nur der (333),(511)-Peak, die beim gleichen Winkel liegen, und der (444)-Peak gemessen werden. Durch die hohe (111)-Orientierung

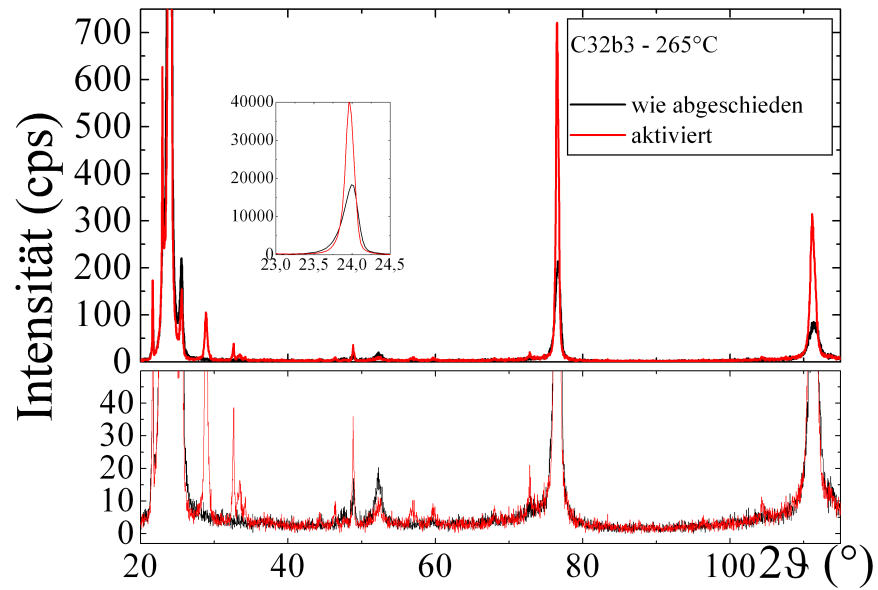


Abb. 45: XRD-Spektrum der Probe C32, aktiviert und nicht aktiviert.

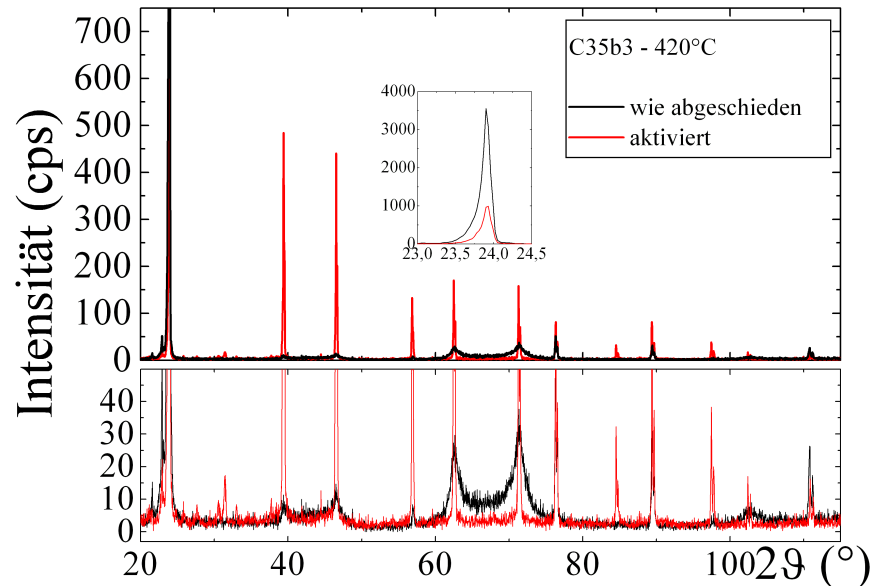


Abb. 46: XRD-Spektrum der Probe C35, aktiviert und nicht aktiviert.

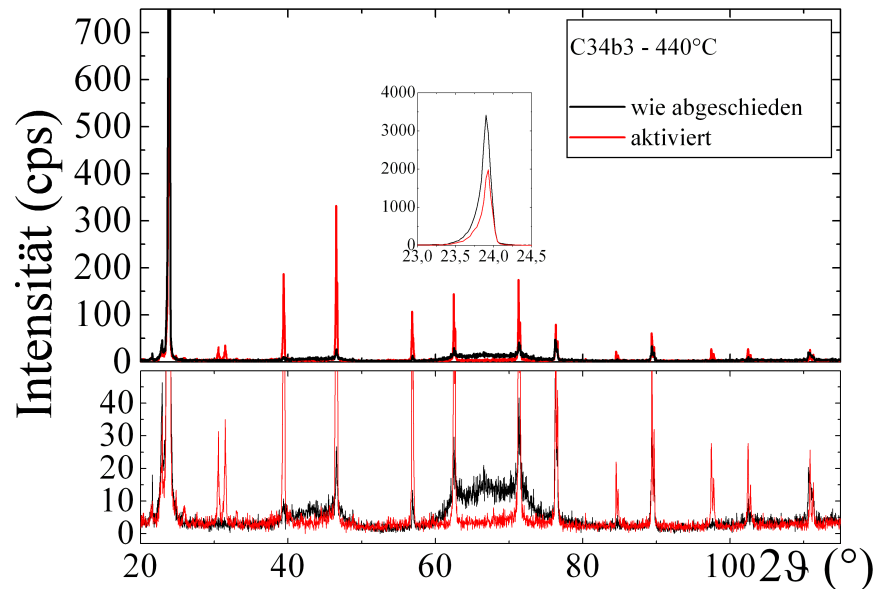


Abb. 47: XRD-Spektrum der Probe C34, aktiviert und nicht aktiviert.

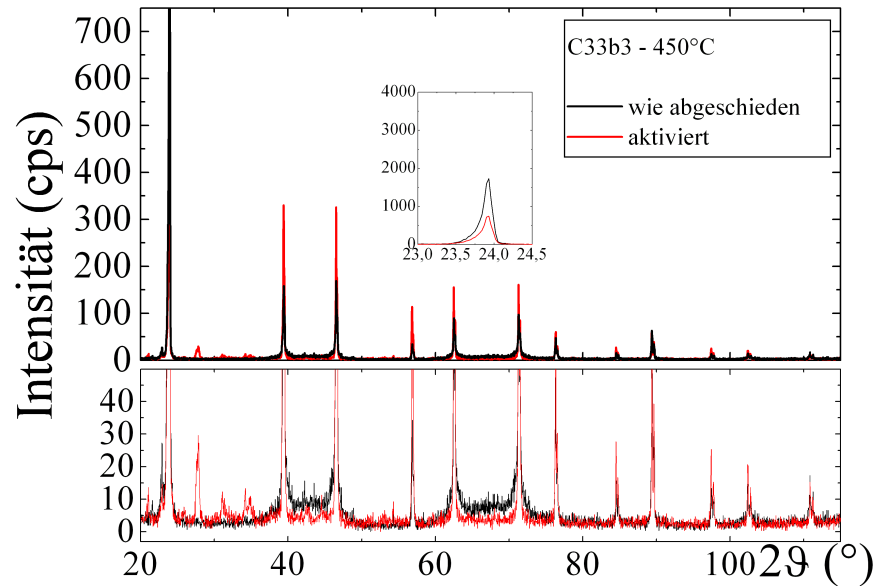


Abb. 48: XRD-Spektrum der Probe C33, aktiviert und nicht aktiviert.

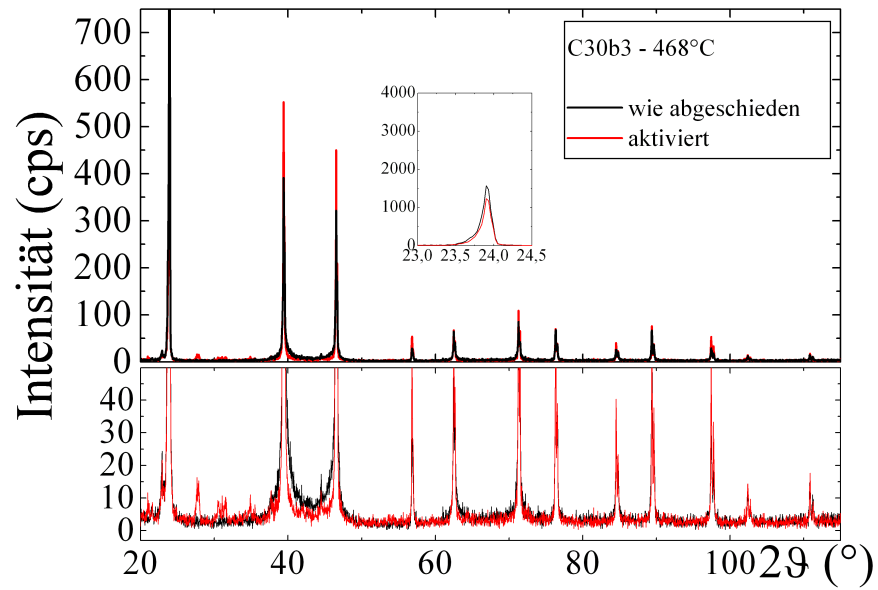


Abb. 49: XRD-Spektrum der Probe C30, aktiviert und nicht aktiviert.

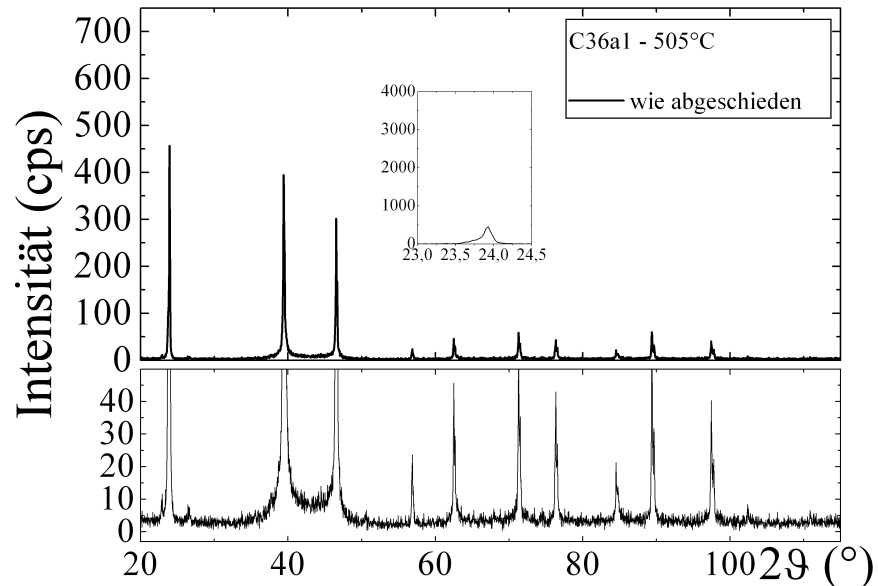


Abb. 50: XRD-Spektrum der nicht aktivierten Probe C36.

der Probe wird die starke Säulenstruktur der Schicht im REM-Bild in Abb. 33 auf Seite 39 verständlich. Das Auftreten nur weniger Reflexe, bei bei dieser Substrattemperatur hergestellten Schichten, wurde auch in der Literatur beschrieben [39].

Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt die Intensität des (111)-Peaks stark ab, von 420°C auf 450°C halbiert sich der Wert. Der (444)-Reflex nimmt ebenfalls stark ab. Dafür nehmen andere Peaks mit steigender Temperatur zu. Dies trifft zu für die Peaks (220), (311), (440), (531) und (620). Bei höheren Substrattemperaturen geht die (111)-Vorzugsrichtung verloren, wie in Abb. 51 für die auf den (111)-Peak normierten integrierten Intensitäten der einzelnen Reflexe dargestellt ist. Während bei der Niedrigtemperaturprobe C32 der (111)-Peak noch den stärksten Reflex ausmacht, ist dies bei der Hochtemperaturprobe C36 der (220)-Peak. Luschitz berichtet ebenfalls von einem Wechsel der Vorzugsrichtung von (111)-Orientierung zu vor allem (220)- und (311)-Orientierung mit steigenden Substrattemperaturen [39].

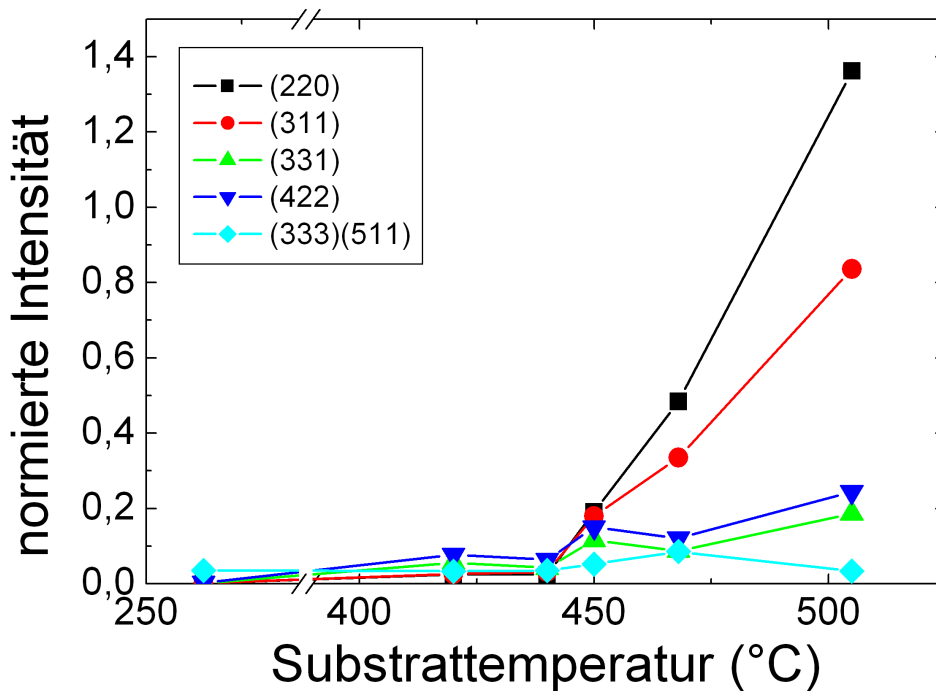


Abb. 51: Integrierte und auf den jeweiligen (111)-Peak normierte Röntgenintensität einzelner Reflexe nichtaktivierter Proben in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei der Schichterstellung.

Durch die Aktivierung wächst bei Probe C32 in Abb. 45 die Intensität des (111)-Peaks (siehe kleines Bild im Bild). Die Vorzugsrichtung wird also noch weiter verstärkt. Auch die anderen Peaks wachsen an, zusätzlich werden die Peaks deutlich schmaler. Außerdem treten einige, noch nicht vorhandene Reflexe hervor.

Bei den anderen Graphen der Serie ist durch die Aktivierung eine Abnahme des (111)-Peaks zu beobachten. Alle weiteren Peaks nehmen jedoch, wie auch bei der Niedrigtemperaturprobe C32, zu. In Abb. 52 sind die integrierten, auf den (111)-Reflex normierten Röntgenintensitäten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur angegeben. Dabei muss beachtet werden, dass die Hochtemperaturprobe C36 nicht aktiviert wurde. Außer bei Probe C32 geht durch die Aktivierung die Vorzugsrichtung verloren, die Intensitäten der einzelnen Reflexe nähern sich, wie im Ver-

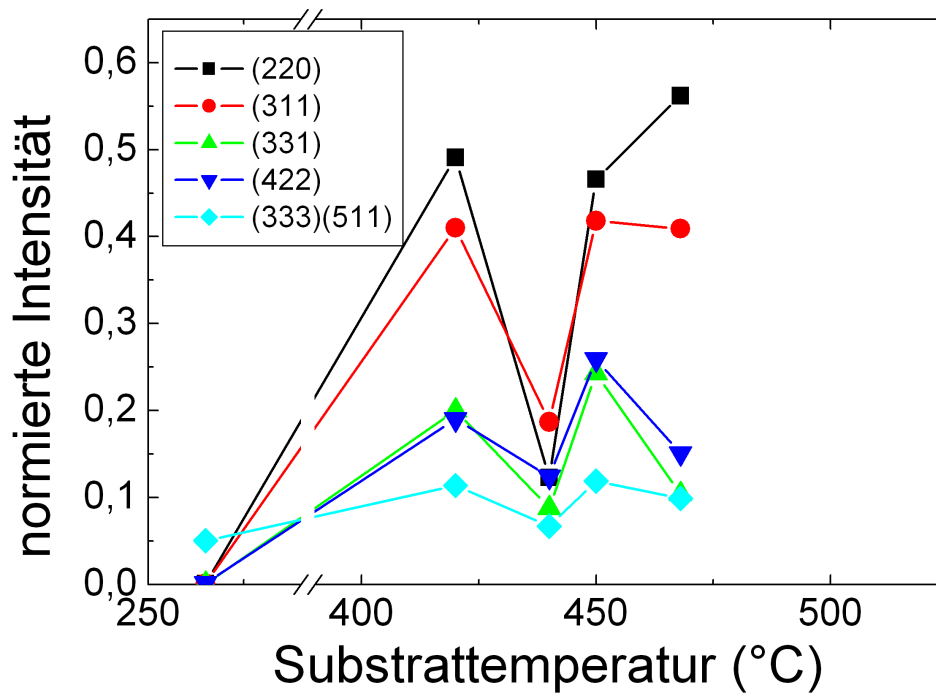


Abb. 52: Integrierte und auf den jeweiligen (111)-Peak normierte Röntgenintensität einzelner Reflexe mittlerweile aktivierter Proben in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei der Schichtherstellung.

gleich von Abb. 52 mit Abb. 51 deutlich wird, einander an. Die Änderung der Intensitäten ist jedoch durch die schon vorhandene Korngröße vor der Aktivierung bestimmt. Da unter den verglichenen Schichten die Probe C30 die größten Körner hat (siehe auch Abb. 26 auf Seite 36), können durch die Aktivierung die Körner kaum mehr wachsen und sich dementsprechend nicht mehr umordnen. Die Änderung der Peakhöhe durch die Aktivierung ist demnach für diese Probe am kleinsten, wie in Abb. 49 dargestellt ist.

Da durch die Aktivierung die Peaks anwachsen, jedoch auch schmaler werden, erhält man bei Integration über diese durch die Aktivierung bei Probe C30 eine Abschwächung der Reflexe, bei den Substraten C33 bis C35 nimmt, bis auf den (111)-Peak, die integrierte Intensität der meisten Reflexe zu. Bei Probe C32 nehmen die starken Reflexe durch die Aktivierung zu, die schwach ausgeprägten bleiben in etwa konstant. Durch die Aktivierung geht bis auf die Niedrigtemperaturprobe C32 die (111)-Vorzugsrichtung verloren, das Maß der Änderung hängt jedoch von der Substrattemperatur während des Schichtabscheidungs ab. Für die standardmäßig verwendete Temperatur 468°C, wie im Falle von Probe C30, findet man eine Abschwächung der (111)-Orientierung durch die Aktivierung. Dieser Effekt der Aktivierung wird bereits von McCandless beschrieben [4].

7 Variation von Herstellungsparametern der Solarzelle

Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, hängen die Korngröße und die Kristallorientierung stark von den Abscheidetemperaturen und der Aktivierung ab. Der Einfluss dieser Parameter auf das Verhalten von Solarzellen wird in diesem Kapitel diskutiert. Fertige Solarzellen wurden dazu im Solarlabor charakterisiert, indem am Solarsimulator die Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen und am Messplatz Spektrale Empfindlichkeit die externe Quanteneffizienz ermittelt wurde. Untersucht wurden der Einfluss von Substrat- und Tiegeltemperatur bei der Abscheidung der Schichten, verschiedener Schichtdicken sowie Aktivierungen mit dem Ziel, die Solarzeleigenschaften, insbesondere den Wirkungsgrad, zu verbessern. Diskutiert werden zusätzlich das Ätzen mit verschiedenen Lösungen zur Realisierung eines ohmschen Kontakts zwischen CdTe und Mo und eine Nachtemperung fertiger Solarzellen. Außerdem werden die Unterschiede zwischen Zwei-Punkt-Messung und Vier-Punkt-Messung bei der Vermessung der Solarzellen aufgezeigt. Ein Vergleich der für diese Arbeit selbst hergestellten Solarzellen mit Solarzellen aus industriell gefertigten Schichten schließt das Kapitel ab.

7.1 Variation der CdS-Schichtdicke

Konstante Substrattemperatur, variierende Abscheidedauer

CdS-Schichten unterschiedlicher Dicke wurden hergestellt, indem bei jeweils gleicher Substrat- und Tiegeltemperatur, also bei gleicher Abscheiderate, unterschiedlich lang bedampft wurde. In Abb. 53 ist der Einfluss der CdS-Schichtdicke auf den Verlauf der I-U-Kennlinie und in Abb. 54 auf die externe Quanteneffizienz gezeigt. Abgebildet sind die Zellen mit den jeweils höchsten Wirkungsgraden.

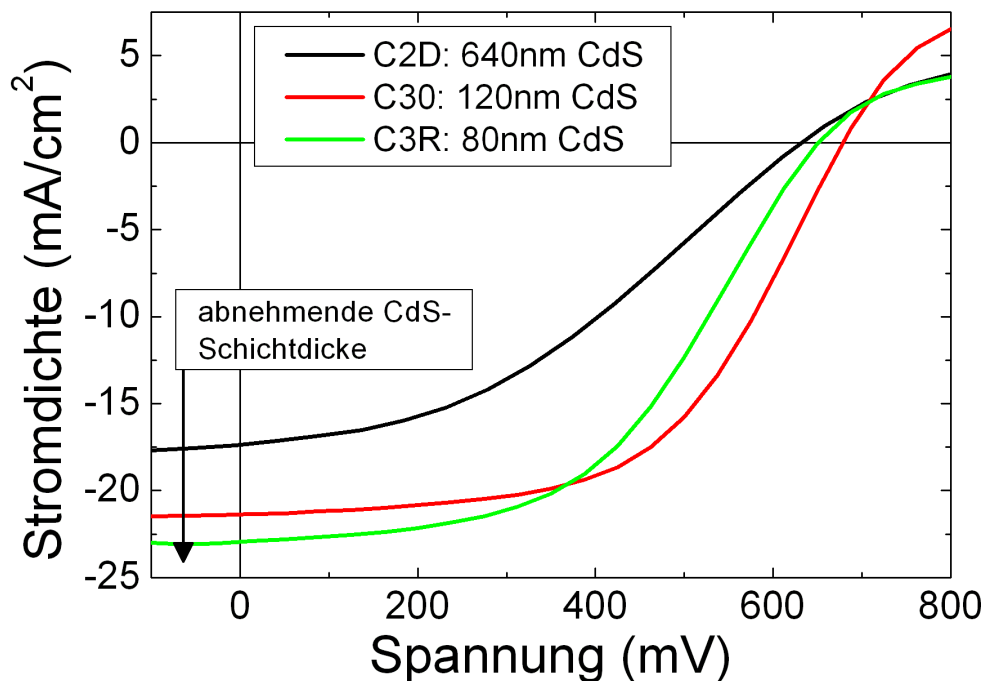


Abb. 53: Abhängigkeit der I-U-Kennlinie von der CdS-Schichtdicke, alle Proben gleich aktiviert (HCl 360°C, 39min), nominell gleiche CdTe-Schichtdicke.

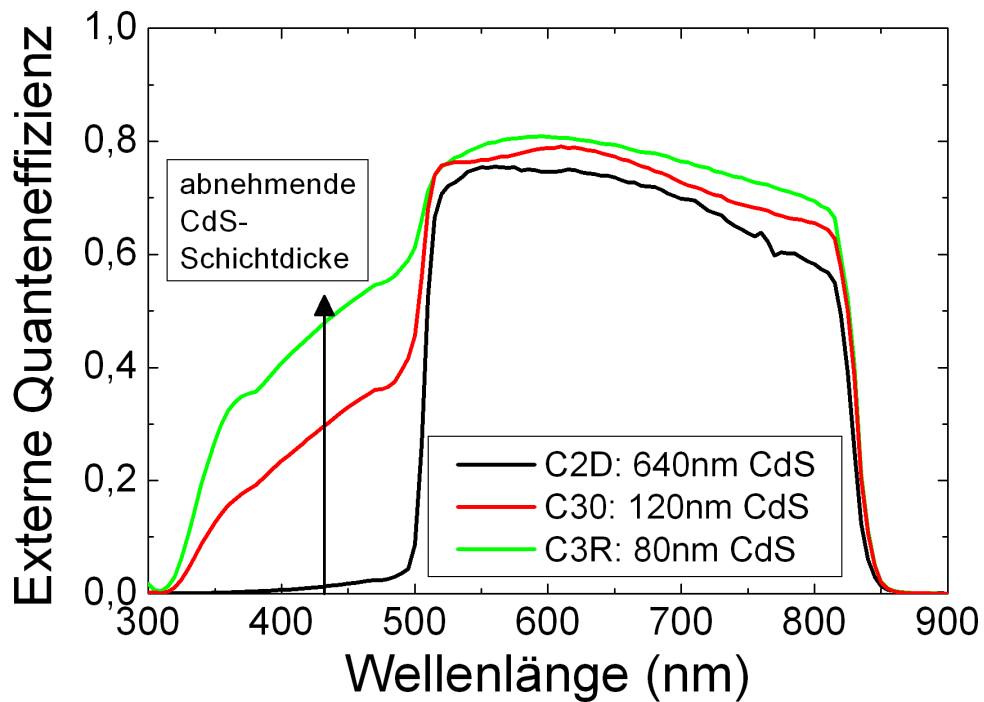


Abb. 54: Abhängigkeit der EQE von der CdS-Schichtdicke, alle Proben gleich aktiviert (HCl 360°C, 39min), nominell gleiche CdTe-Schichtdicke.

| Zelle | CdS-Dicke (nm) | Fläche A (cm ²) | U_{oc} (mV) | j_{sc} (mA/cm ²) | $R_s \cdot A$ (Ωcm ²) | $R_p \cdot A$ (Ωcm ²) | FF | η (%) |
|---------|----------------|-------------------------------|---------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------|------------|
| C2Dd4_4 | 640nm | 0,86 | 632,9 | 17,5 | 22,4 | 230,1 | 0,38 | 4,2 |
| C30a3_1 | 120nm | 1,05 | 679,6 | 21,4 | 10,6 | 629,5 | 0,56 | 8,1 |
| C3Rc2_1 | 80nm | 0,85 | 653,1 | 22,9 | 11,5 | 486,7 | 0,49 | 7,4 |

Tab. 8: Daten von Solarzellen mit unterschiedlich dicker CdS-Schicht.

In Tab. 8 lässt sich erkennen, dass mit abnehmender CdS-Schichtdicke die Kurzschlussstromdichte zunimmt. Die Solarzelle C3R mit der dünnsten CdS-Schicht (80nm) hat eine etwa 5mA/cm² höhere Kurzschlussstromdichte als die mit der dicksten CdS-Schicht C2D (640nm).

Auch der Serienwiderstand scheint dadurch beeinflusst zu sein, mit dünnerer CdS-Schicht nimmt die Steigung der Kennlinie bei der Leerlaufspannung eher ab. Der Parallelwiderstand ist für die dünnste CdS-Schicht C3R niedriger als für die etwa 50% dickere Schicht der Probe C30. Auch die Leerlaufspannung ist niedriger als bei Probe C30. In der Literatur wird ebenfalls von einer Abnahme der Leerlaufspannung berichtet, falls die CdS-Schichtdicke etwa 100nm unterschreitet [29, 3]. Als Grund dafür werden mikroskopisch kleine Inhomogenitäten in CdS angegeben, die mit sinkender Dicke häufiger auftreten [29].

Ein Blick auf Abb. 54 verdeutlicht die Zunahme des Kurzschlussstroms mit abnehmender CdS-Schichtdicke. Mit abnehmender CdS-Schichtdicke steigt die externe Quanteneffizienz im Bereich niedriger Wellenlängen bis 500nm stark an. Die niedrigen EQE-Werte in diesem Bereich sind bedingt durch Absorption von Photonen im CdS, die dann nicht mehr zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im CdTe zur Verfügung stehen. Je dicker die CdS-Schicht, desto mehr Photonen gehen verloren.

Ab Wellenlängen > 520nm wird CdS transparent und wirkt als Fenster, Absorption findet nur im CdTe statt. Als Folge davon steigt die externe Quanteneffizienz an. Da alle Proben die typische Schulter bei $\approx 520\text{nm}$ zeigen, hat sich die CdS-Schicht bei der Aktivierung nicht komplett mit der CdTe-Schicht vermischt. Die Höhe der Stufe der EQE zwischen 500 und 520nm ist ein Maß für die CdS-Schichtdicke. Der Abfall der EQE oberhalb von etwa 815nm ist auf die Bandlücke bei 1,5eV ($\approx 830\text{nm}$) zurückzuführen.

Variierende Substrattemperatur, konstante Abscheidedauer

Bei konstanter Abscheidedauer wurden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen Schichten hergestellt. Durch die mit sinkender Substrattemperatur steigende Wachstumsrate ergeben sich dadurch verschiedene CdS-Schichtdicken. Der Einfluss der CdS-Abscheidetemperatur auf die Kennlinie und die EQE ist in Abbildungen 55 und 56 dargestellt. Tab. 9 zeigt einige Daten der Kennlinien.

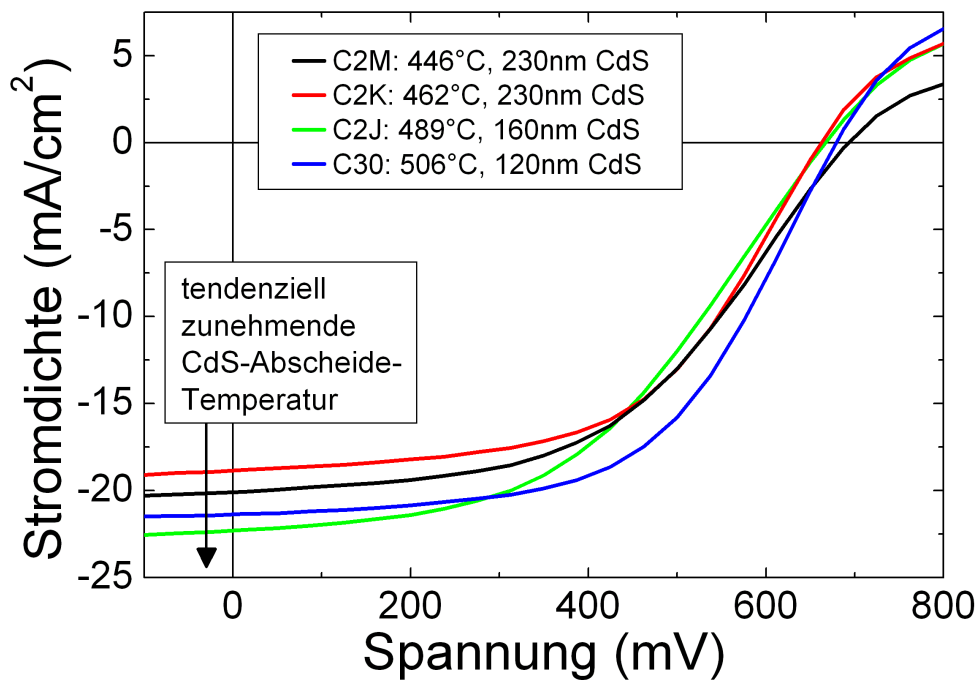


Abb. 55: Abhängigkeit der I-U-Kennlinie von der CdS-Abscheidetemperatur, alle Proben gleich aktiviert (HCl 360°C, 39min), nominell gleiche CdTe-Schichtdicke.

| Zelle | CdS-Dicke (nm) | Fläche A (cm ²) | U_{oc} (mV) | j_{sc} (mA/cm ²) | $R_s \cdot A$ (Ωcm^2) | $R_p \cdot A$ (Ωcm^2) | FF | η (%) |
|---------|----------------|-------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------|------------|
| C2Mc4_4 | 230nm | 0,99 | 693,1 | 20,0 | 17,8 | 524,7 | 0,50 | 6,9 |
| C2Kb1_1 | 230nm | 0,74 | 660,1 | 18,9 | 11,5 | 395,4 | 0,55 | 6,8 |
| C2Ja2_2 | 160nm | 0,83 | 667,3 | 22,3 | 15,2 | 350,4 | 0,47 | 7,0 |
| C30a3_1 | 120nm | 1,05 | 679,6 | 21,4 | 10,6 | 629,5 | 0,57 | 8,1 |

Tab. 9: Daten von Solarzellen, deren CdS-Schicht bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschieden wurde.

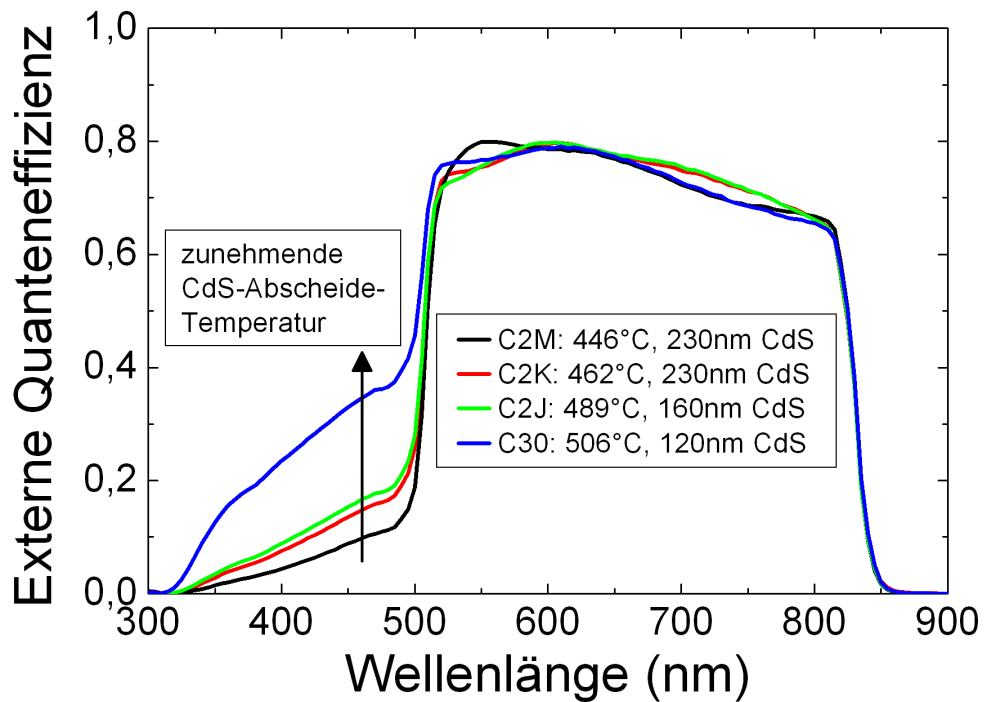


Abb. 56: Abhängigkeit der EQE von der CdS-Abscheidetemperatur, alle Proben gleich aktiviert (HCl 360°C, 39min), nominell gleiche CdTe-Schichtdicke.

Wie für CdTe in Kapitel 6.2 gezeigt wurde, resultiert eine höhere Substrattemperatur in größeren Körnern und niedrigeren Abscheideraten. Dies lässt sich übertragen auf CdS. Für die Kurzschlussstromdichte in Abb. 55 lässt sich keine direkte Abhängigkeit mit der Substrattemperatur angeben, die Kurzschlussstromdichte nimmt mit steigender Substrattemperatur bei der CdS-Abscheidung jedoch tendenziell eher zu. Zudem sind bei der dünnsten CdS-Schicht der Probe C30 der Füllfaktor mit 0,57 und der Wirkungsgrad mit 8,1% am Höchsten. Deren CdS-Schicht wurde bei der höchsten Substrattemperatur abgeschieden. Sie hat von den hier dargestellten Zellen mit $629,5\Omega\text{cm}^2$ auch den höchsten mit der Fläche multiplizierten Parallelwiderstand. Einerseits kann man sich vorstellen, dass sich durch die hohe Substrattemperatur und die daraus resultierende langsame Wachstumsrate und hohe Korngröße sich homogene Schichten bilden. Andererseits soll, wie von vielen Gruppen dargestellt wird [32, 3, 5], die CdS-Schicht aus kleinen CdS-Körnern bestehen, was nur zu einer schwachen Durchmischung von CdS und CdTe führt und es ermöglicht, die CdS-Schicht dünner zu machen. Kleine Körner erhält man bei niedrigen Substrattemperaturen, höheren Tiegeltemperaturen, dickeren ITO-Schichten oder Sauerstoffanwesenheit bei der CdS-Schichtherstellung. Versuche mit niedrigen Substrattemperaturen führten am IFK bis jetzt nicht zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades, sollten aber weitergeführt werden.

In Abb. 56 nimmt im CdS-relevanten Bereich $< 520\text{nm}$ mit steigender Substrattemperatur die EQE zu. Dies kann, wie oben gezeigt, an den abnehmenden Schichtdicken liegen. Wie schon in Kapitel 6.1 erwähnt wurde, führen jedoch größere Körner auch zu einer stärkeren Absorption. Um den Einfluss der unterschiedlichen Korngröße herauszuarbeiten, müssten in einem weiteren Experiment Schichten gleicher Dicke bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt werden.

7.2 Variation der CdTe-Substrattemperatur

Der Einfluss der Substrattemperatur bei der Abscheidung auf die Morphologie von CdTe wurde bereits in Kap. 6.2 und Kap. 6.5 untersucht. Aus den bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellten Schichten wurden Solarzellen produziert. Aktiviert wurde mit einem HCl-Luft-Gemisch bei 360°C für 39 Minuten.

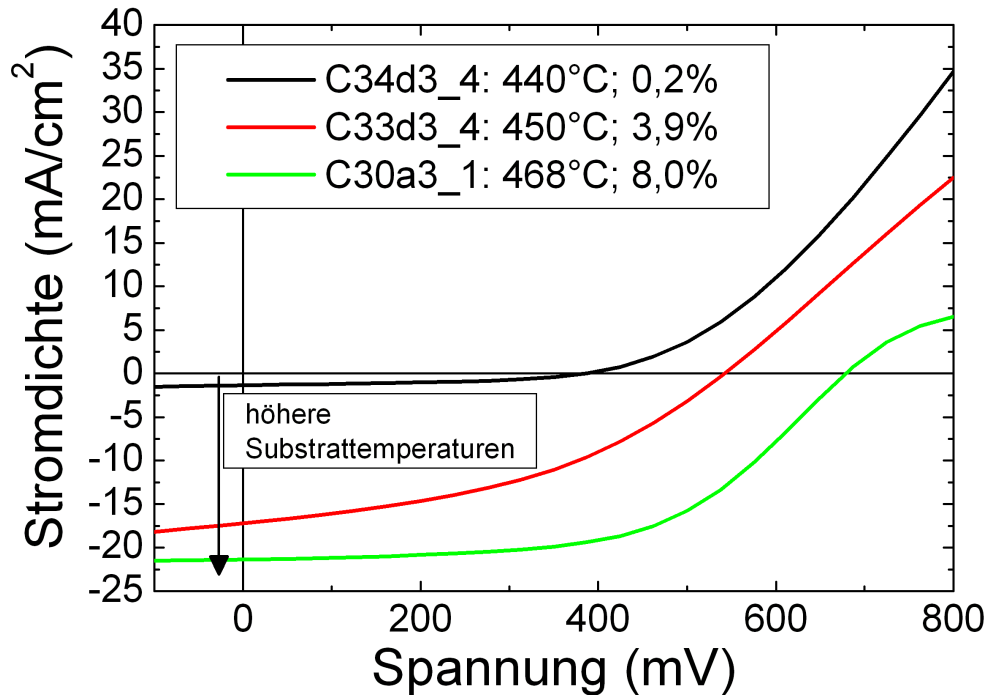


Abb. 57: Die Kennlinien dreier bei verschiedenen CdTe-Substrattemperaturen hergestellten, aber sonst gleich zu Ende prozessierten Zellen. Die Zellen wurden mit einem HCl-Luft-Gemisch bei Temperaturen um 360°C aktiviert.

In Abbildung 57 sind die Kennlinien dreier Zellen gezeigt, deren Substrattemperatur bei der Herstellung leicht verändert wurde. Nach der Aktivierung konnten nur bei CdTe-Substratsolltemperaturen von $\geq 350^\circ\text{C}$ Zellen hergestellt werden, dies entspricht Ist-Temperaturen am Substrat von $\approx 440^\circ\text{C}$. Man könnte dies darauf zurückführen, dass, wie in Abb. 52 auf Seite 51 dargestellt, eine zu starke (111)-Vorzugsrichtung der Kristallite in der CdTe-Schicht Kurzschlüsse fördert. Die Vorzugsrichtung geht erst bei höheren Temperaturen verloren.

Alle Parameter der Kennlinie verbessern sich für höhere Substrattemperaturen, besonders stark betrifft dies die Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte. Bei einer Substrattemperatur von 500°C konnten dagegen keine Zellen hergestellt werden. Dies sollte jedoch durch einen Versuch überprüft werden, da in der Arbeit von N. Lorenz alle CdTe-Schichten bei einer Substrattemperatur von 500°C, jedoch auch bei einer höheren Tiegeltemperatur von 680°C abgeschieden wurden [31]. Wegen der Abhängigkeit des Wirkungsgrads von der Substrattemperatur wurden weitere CdTe-Schichten nur bei Substrattemperaturen größer 460°C hergestellt.

7.3 Variation der CdTe-Tiegeltemperatur

In einem ersten Versuch gelang es, aus den bei 640°C, 660°C und 680°C Tiegeltemperatur hergestellten CdTe-Schichten Solarzellen herzustellen. Die CdTe-Schichtdicke beträgt bei diesen Substraten jeweils 6 – 8 μm, wegen der unterschiedlichen Wachstumsrate bei verschiedenen Tiegeltemperaturen wurde unterschiedlich lange bedampft. Die Proben wurden für die Aktivierung mit gesättigter CdCl₂:CH₃OH-Lösung begossen und für 20 Minuten ab 360°C getempert. CdCl₂-Rückstände nach der Temperung wurden im Ultraschallbad in Methanol gelöst. Die Zellen wurden für 40s NP-geätzt und direkt danach in Methanol gelegt. In Tab. 10 sind die Daten der Solarzellen gezeigt.

| Zelle | Tiegeltemperatur | Fläche A (cm ²) | U _{oc} (mV) | j _{sc} (mA/cm ²) | R _s · A (Ωcm ²) | R _p · A (Ωcm ²) | FF | η (%) |
|---------|------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------------------------|--|--|------|-------|
| C49c4_4 | 640°C | 0,31 | 648,0 | 21,8 | 10,0 | 370,7 | 0,52 | 7,3 |
| C43d4_1 | 660°C | 0,83 | 689,6 | 22,2 | 11,5 | 446,7 | 0,51 | 7,9 |
| C48a2_4 | 680°C | 0,28 | 611,3 | 19,3 | 14,3 | 159,8 | 0,43 | 5,0 |

Tab. 10: Daten von Solarzellen, deren CdTe-Schicht bei unterschiedlichen Tiegeltemperaturen abgeschieden wurden.

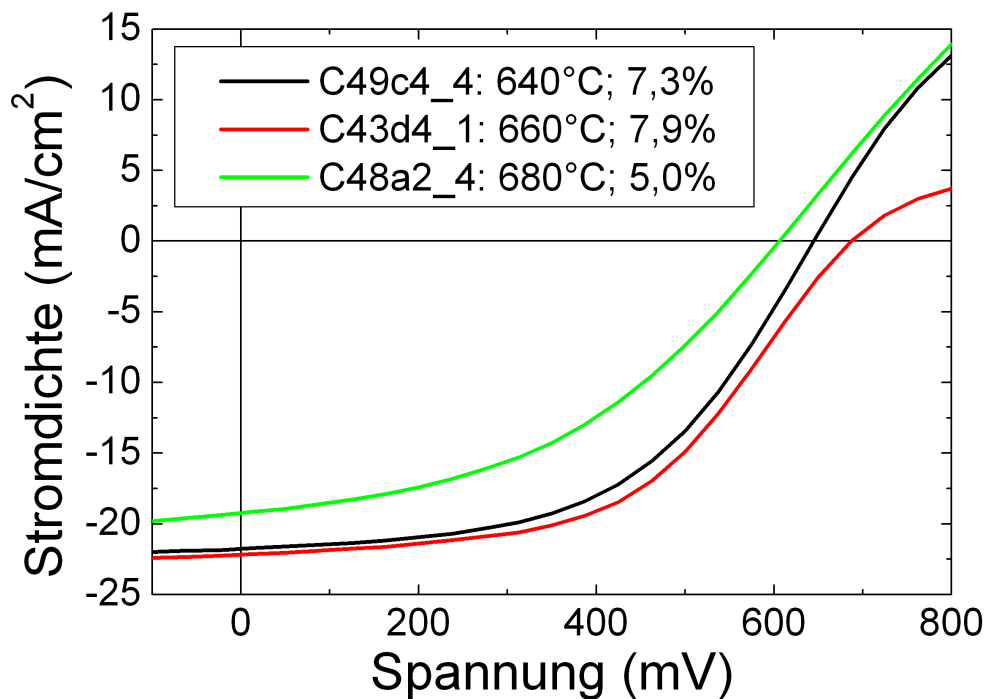


Abb. 58: Kennlinien der bei 640°C (C49), 660°C (C43) und 680°C (C48) CdTe-Tiegeltemperatur hergestellten Zellen.

In Abb. 58 sind Kennlinien dreier Zellen dargestellt, deren CdTe-Tiegeltemperatur in 20K-Schritten variiert wurde. Die bei niedrigerer Temperatur abgeschiedene Schicht C49 mit ihren großen Körnern liefert mit 7,3% einen höheren Wirkungsgrad als Probe C48 mit 5,0%. Der hohe Parallelwiderstand × Fläche bei C49 von 370,7 Ωcm² spricht für eine geschlossene Schicht trotz großer Körner, auch der Serienwiderstand × Fläche ist mit 10 Ωcm² gut. Interessanterweise zeigt die Schicht mit den kleineren Körnern C48 einen niedrigeren Parallelwiderstand × Fläche von

159,8 Ωcm^2 . Auch die anderen Parameter der Kennlinie sind für die bei niedrigeren Temperaturen abgeschiedene Schicht besser. Es fällt jedoch auf, dass die Leerlaufspannung bei beiden Zellen nicht besonders hoch ist, bei C49 liegt sie immerhin fast bei 650mV. Ein Grund dafür kann die bis jetzt auf andere Korngrößen optimierte Aktivierung sein.

Der Wirkungsgrad erreicht mit maximalen 7,3% jedoch nicht die Werte, die bei einer Abscheidetemperatur von 660°C für die gleich aktivierte Zelle C43 erreicht wurden. Vielleicht wäre es möglich, durch eine geeignete Kombination von höheren Tiegeltemperaturen und höheren Substrattemperaturen Zellen mit einem höheren Wirkungsgrad herzustellen.

7.4 Aktivierung

Einlegen der Proben in CdCl₂-Lösung

Untersucht wurde ein Aufbringen des CdCl₂ durch Einlegen von Proben des Substrats C2U in CdCl₂-Lösung für eine bestimmte Zeit. Die verwendete Lösung hatte eine Konzentration von 0,5%. Für eine bei Raumtemperatur aufgebraute Lösung konnte, bei einer Zeit in der Lösung von einer Minute, eine Zelle mit über 6%-Wirkungsgrad hergestellt werden. Die Kennlinien sind in Abb. 59 gezeigt. Bei einer Lösung bei 50°C erhielt man die beste Zelle mit einem Wirkungsgrad von 3,9% bei einer Zeit von 5 Minuten in der Lösung. Die Kennlinien dieser Serie sind in Abb. 60 dargestellt. Nach Herausnehmen aus der Lösung wurden die Proben senkrecht gehalten, so dass überschüssiges CdCl₂ abließ. Getempert wurden die Proben beider Serien für 10 Minuten zwischen 400 und 420°C.

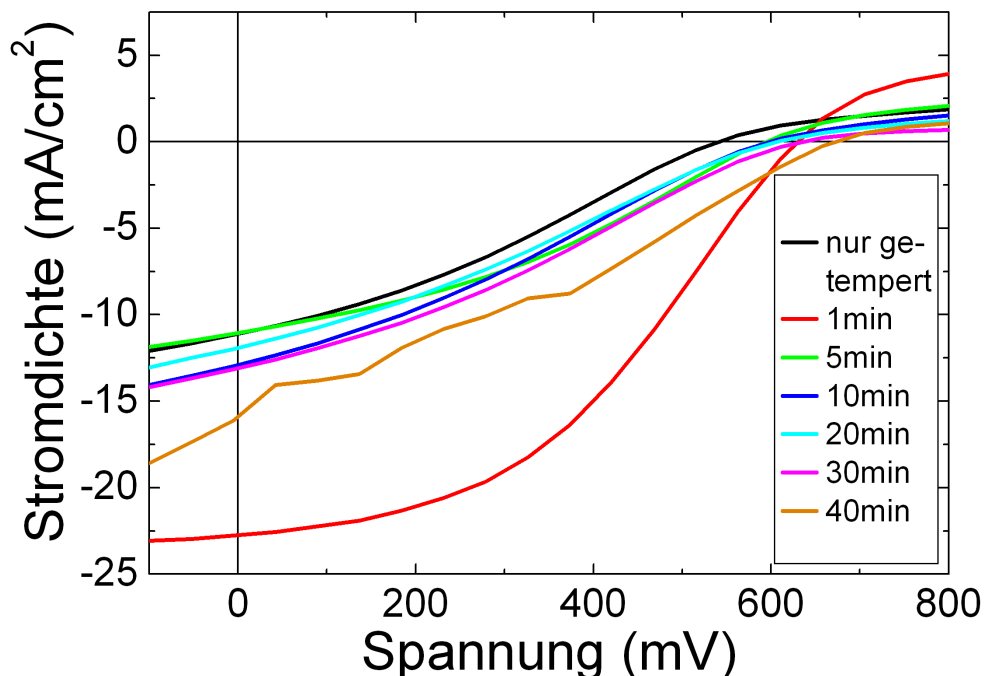


Abb. 59: Die Kennlinien der Zellen, die in eine 0,5%-CdCl₂-Lösung bei Raumtemperatur gelegt und anschließend getrocknet und getempert wurden.

Abb. 61 zeigt die EQE-Spektren der untersuchten Zellen. Ein Vergleich mit den ohne CdCl₂ getemperten Zellen zeigt eine deutliche Verbesserung der Quantenausbeute durch die Aktivierung.

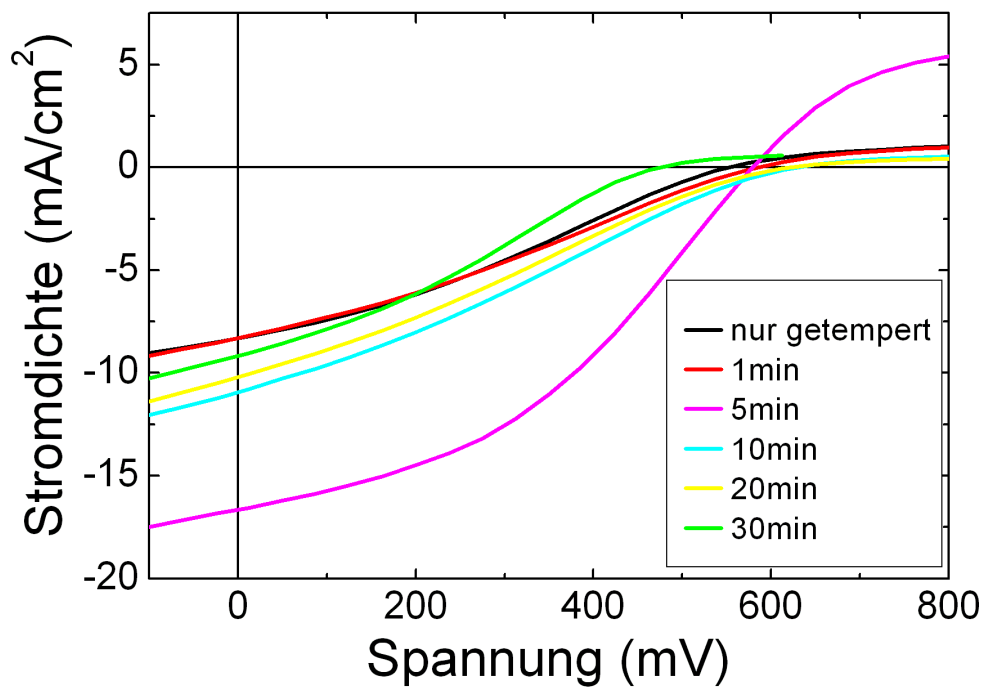


Abb. 60: Die Kennlinien der Zellen, die in eine 0,5%-CdCl₂-Lösung bei 50°C gelegt und anschließend getrocknet und getempert wurden.

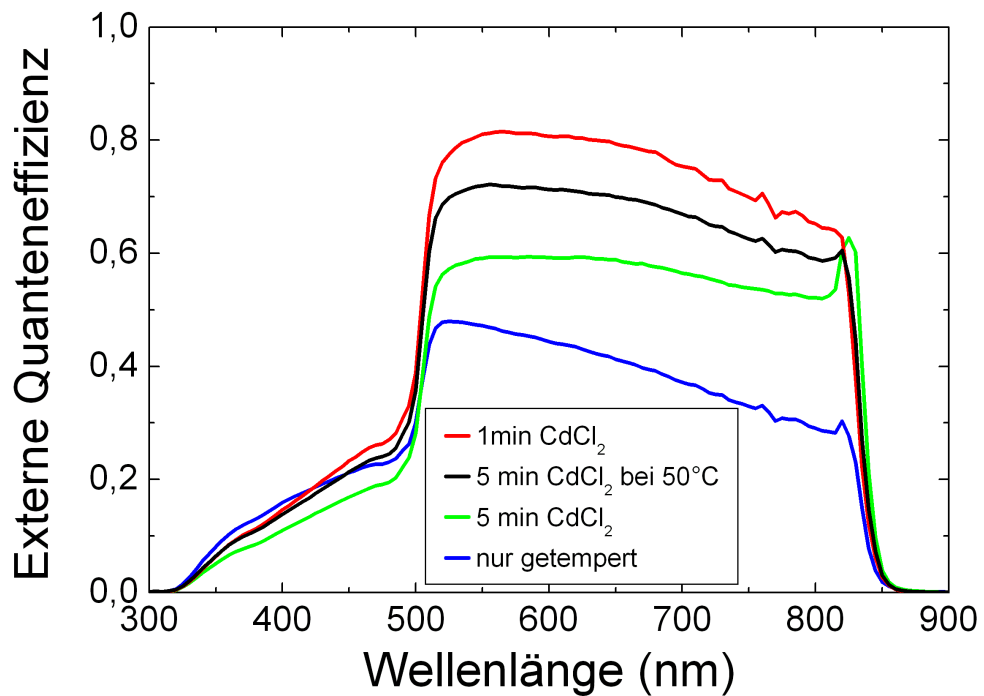


Abb. 61: Externe Quanteneffizienz von Zellen des Substrats C2U für verschiedene Aktivierungen mittels CdCl₂.

Das Aufbringen von CdCl_2 auf die Oberfläche der Proben war erfolgreich, jedoch war die aufgebrauchte Menge wahrscheinlich zu niedrig. Die Leerlaufspannungen in Abb. 59 sind mit Werten zwischen 600 und 660mV niedrig, bei der 50°C-Serie in 60 zum Teil noch niedriger. Alle Kennlinien zeigen einen starken Roll-Over und besitzen schlechte Füllfaktoren.

Es wird befürchtet, dass das Ablauen lassen durch Querstellen der Probe die Messung der Kennlinie verfälscht und eine Darstellung von Kennlinien bei verschiedenen Zeiten in der Lösung nicht repräsentativ ist, da ein Großteil des CdCl_2 nicht durch Verdunsten des Lösungsmittels auf der Probenoberfläche verbleibt, sondern mit dem Lösungsmittel abläuft. Der Aufenthalt der Proben in der Lösung führt der Literatur nach noch nicht zu einer chemischen Reaktion auf der Oberfläche. Diese findet erst beim Tempern statt [40].

Aktivierung mit gasförmigem HCl

Alternativ zu der nasschemischen Aktivierung steht auch eine Aktivierung mit einem HCl-Luft-Gemisch zur Verfügung. In Abb. 62 ist für verschiedene Zellen des Substrats C3E die Abhängigkeit der externen Quanteneffizienz von der Temperatur bei der HCl-Aktivierung dargestellt. Als Aktivierungsdauer wurden 39 Minuten gewählt. Die EQE ist wegen der dicken CdS-Schicht von etwa 300nm wie in Kapitel 7.1 beschrieben unterhalb von 500nm sehr niedrig.

Bei 330°C Maximaltemperatur im Aktivierungsofen erhält man Zellen, die sich in ihrem Wirkungsgrad und wie abgebildet in der EQE kaum von nichtaktivierten Zellen unterscheiden (siehe auch Tab. 11). Die EQE verläuft bei sehr niedrigen Werten auch im CdTe-Bereich zwischen 500 und 850nm, da die Temperatur hier nicht hoch genug war.

Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 350 oder 360°C erhält man die aus der nasschemischen Aktivierung bekannten Quantenausbeuten von $\approx 0,8$ mit höheren Werten bei 360°C. Bei diesen zwei Prozesstemperaturen wurden bei unterschiedlichsten Substraten die besten Solarzellen hergestellt. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 380°C sinken Wirkungsgrad und EQE der Zelle wieder. Die Zelle wird dann zu stark aktiviert.

| Zelle | Aktivierungstemperatur | Bandlücke | Fehler | Wirkungsgrad |
|---------|------------------------|-----------|----------------------|--------------|
| C3Ea1_1 | nicht aktiviert | 1,482eV | $\pm 0,002\text{eV}$ | 1,3% |
| C3Eb2_5 | 330°C | 1,499eV | $\pm 0,002\text{eV}$ | 1,3% |
| C3Ea2_4 | 350°C | 1,488eV | $\pm 0,002\text{eV}$ | 7,0% |
| C3Eb1_2 | 360°C | 1,486eV | $\pm 0,002\text{eV}$ | 4,7% |
| C3Ec1_2 | 380°C | 1,483eV | $\pm 0,002\text{eV}$ | 4,1% |

Tab. 11: Bandlücke für verschiedene HCl-Aktivierungstemperaturen am Beispiel C3E.

Die Ermittlung der Bandlücke erfolgt wie auf Seite 18 und in Abb. 63 dargestellt. In Tabelle 11 ist die Bandlücke für die verschiedenen Aktivierungen gezeigt. Es wird ersichtlich, dass mit höherer Aktivierungstemperatur die Bandlücke abnimmt. Grund dafür ist eine stärkere Vermischung der zwei Halbleiterschichten. Wie in Abb. 8 auf Seite 13 dargestellt, resultiert ein höherer Schwefelanteil x in $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ in einer kleineren Bandlücke. Dies ist im Einklang mit der Literatur [30]. Für die Bandlückenbestimmung wurde der Offset des Gitterdoppelmonochromators von einem Nanometer berücksichtigt. Der Fehler ergibt sich durch die Ungenauigkeit des linearen Fits.

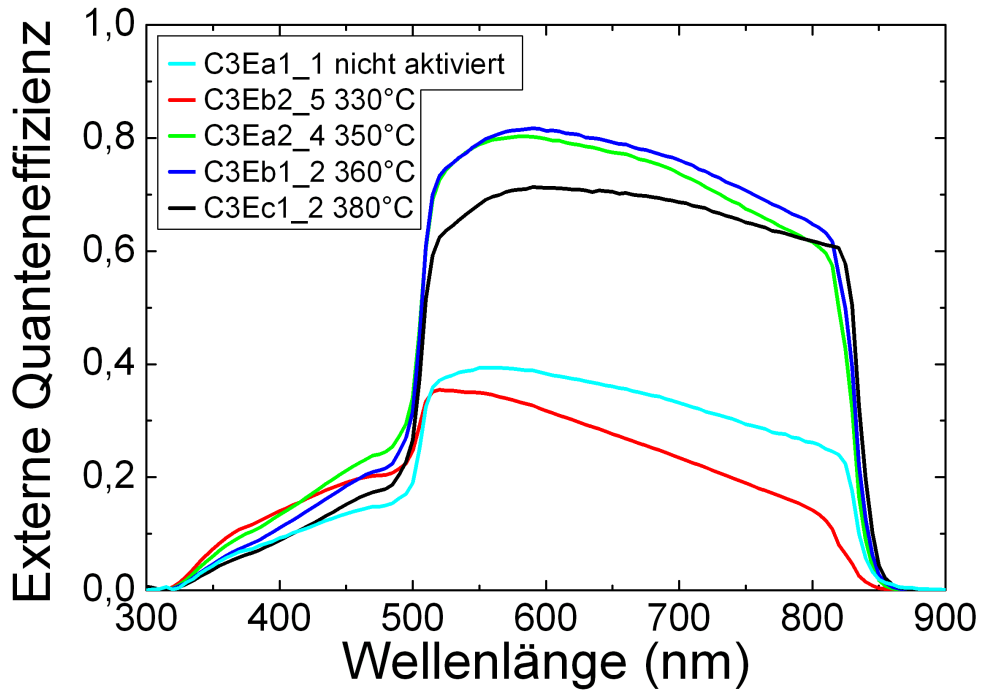


Abb. 62: Externe Quanteneffizienz von Zellen des Substrats C3E für verschiedene Temperaturen bei der HCl-Aktivierung.

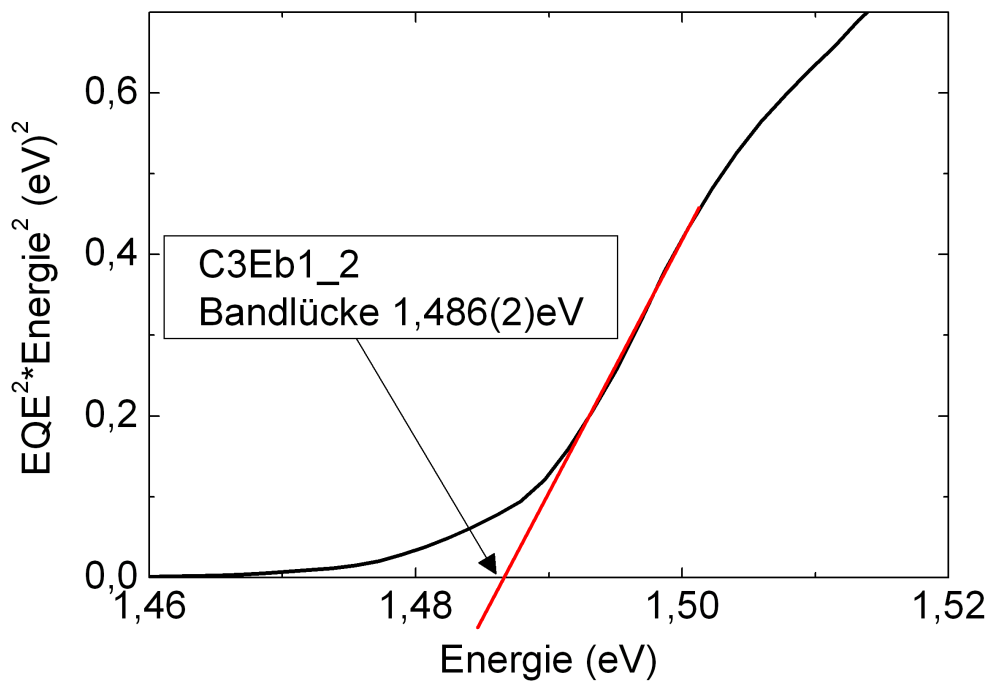


Abb. 63: Bestimmung der Bandlücke einer Solarzelle durch Auftragung von $(h\nu \cdot EQE)^2$ über der Energie $h\nu$. Der Schnittpunkt des linearen Fits mit der Abszisse entspricht der Bandlücke.

Es konnten mit der HCl-Aktivierung jedoch nur wenige Proben aktiviert werden, da Wasserdampf durch Lecks in Leitungen in die Anlage gelangte und mit dem HCl-Dampf zu Salzsäure reagierte. Diese beschädigte die Anlage und den Flussregler, der daraufhin ausgetauscht werden musste.

Auftropfen von CdCl_2 -Lösung

In einem anderen Versuch wurde versucht, eine definierte Menge an Chlor durch Auftropfen von 0,2% CdCl_2 : CH_3OH -Lösung auf die Proben zu bringen. Im Anschluss folgte ein Tempersschritt von 10 Minuten bei über 400°C . Die gemessenen Kennlinien sind in Abb. 64 dargestellt.

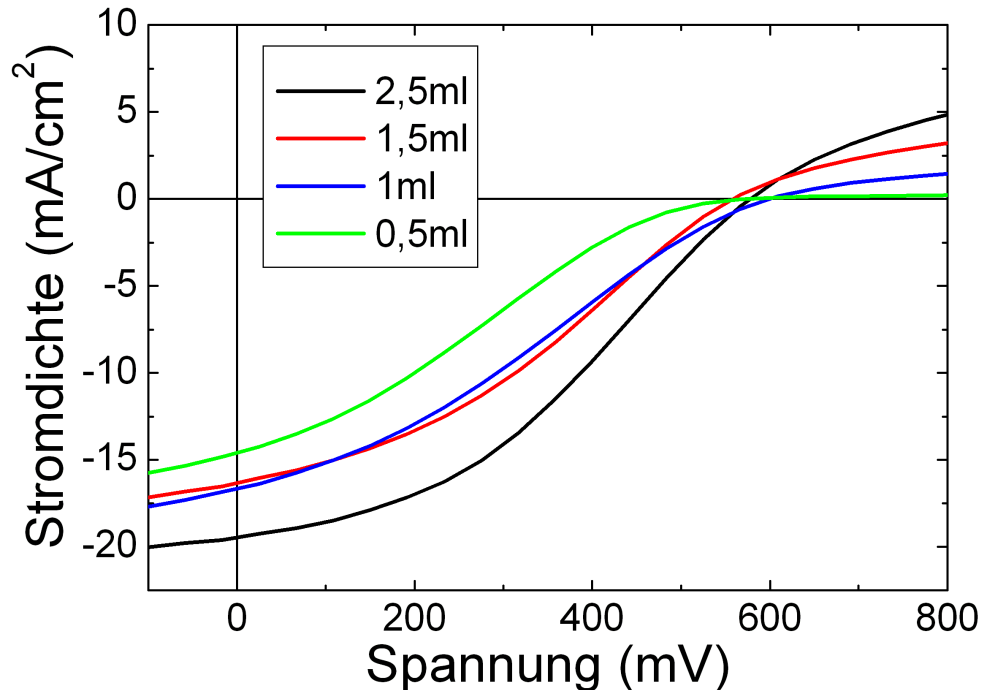


Abb. 64: Kennlinien von Zellen des Substrats C30, die zur Aktivierung mit der angegebenen Menge von CdCl_2 : CH_3OH betropft wurden.

Bei der geringsten Menge erhält man eine Kennlinie, die der einer nicht-aktivierten Probe ähnelt. Die Kennlinie verläuft sehr flach, die Leerlaufspannung ist sehr niedrig und die Kennlinie weist einen starken Roll-over auf. Bis zur fünffachen Menge an CdCl_2 erhöhen sich Kurzschlussstromdichte und Füllfaktor. Bei den zwei mittleren Mengen ist kein Unterschied auszumachen. Außerdem verringert sich mit steigender Menge der Roll-over. Bedingt durch die niedrige Konzentration des Lösungsmittels war die in diesem Versuch aufgebrauchte Menge an CdCl_2 nicht hoch genug.

Begießen der Proben mit gesättigter CdCl_2 -Lösung

Deshalb wurde in einer weiteren Serie das Begießen der Proben mit einer gesättigten Lösung von CdCl_2 in Methanol (1,5g CdCl_2 in 100ml CH_3OH) untersucht. Versuche mit etwas niedrigeren Temperaturen als den bisherigen (20 Minuten ab 360°C statt wie bisher 380°C) resultierten in höheren Wirkungsgraden. Diese Aktivierung stellte sich als die bisher beste nasschemische heraus. Die aufgebrauchte Menge an CdCl_2 ist hoch, dies resultiert in einer ebenfalls hohen Leerlaufspannung.

In Abb. 65 sind die Kennlinien einer nichtaktivierten, einer mit HCl aktivierten und einer auf die beschriebene Art aktivierten Zelle der Schicht C2H abgebildet. Der starke Einfluss der Aktivierung auf die Kennlinie wird deutlich: Leerlaufspannung, Kurzschlussstromdichte, sowie Füllfaktor als auch Wirkungsgrad steigen stark an.

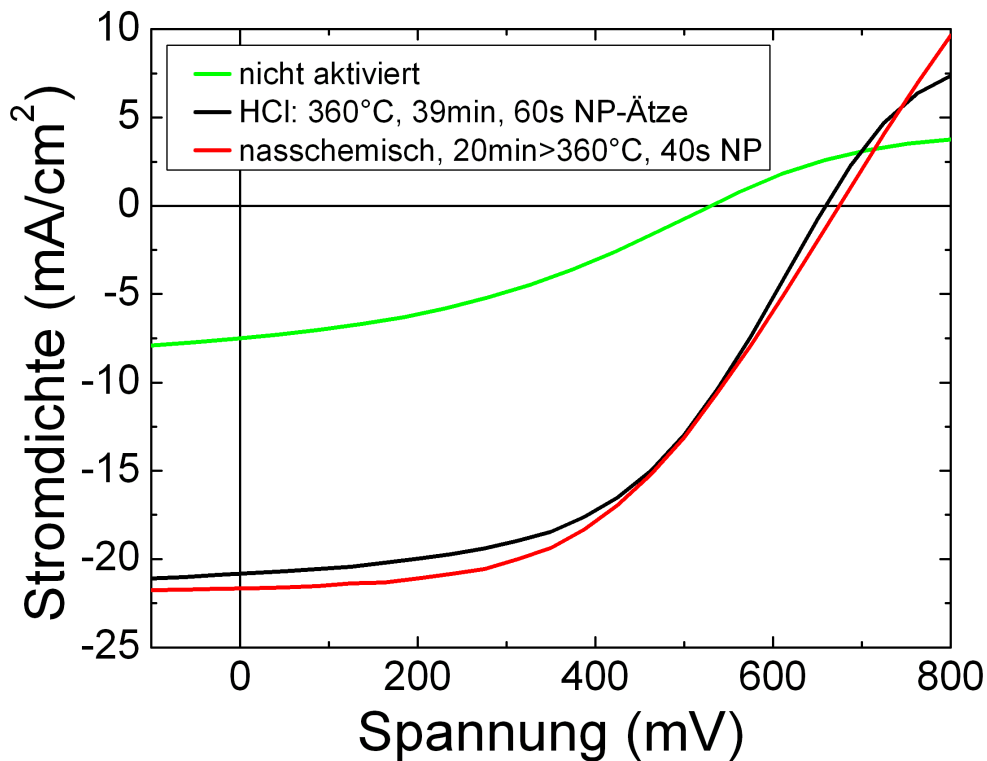


Abb. 65: Die nasschemische Aktivierung durch Begießen mit gesättigter CdCl_2 -Lösung am Beispiel der Zelle C2Hc4_2. Dargestellt sind auch die Kennlinie einer mit HCl aktivierten (C2Ha2_6) und einer nichtaktivierten (C2Hb2_1) Zelle.

Begießen von Proben mit gesättigter CdCl_2 -Lösung produziert Zellen, die ähnlich gut sind wie die mit HCl aktivierten Zellen. Es konnten sogar Zellen mit einem höheren Wirkungsgrad hergestellt werden. Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung sind in diesem Fall etwas höher als bei der HCl-Aktivierung. Der hohe Parallelwiderstand ergibt keinen Hinweis auf Kurzschlüsse. Von den dargestellten Kennlinien besitzt die der nasschemisch aktivierten Zelle außerdem den geringsten Roll-over.

7.5 Rückkontaktätzen

Ätzen mit NP-Ätzlösung

Zur Realisierung von ohmschen Rückkontakten werden CdTe-Schichten vor der Abscheidung des Rückkontaktmaterials in einem Übergangsbereich hoch dotiert. Dies geschieht durch Einlegen in eine Säure. Dazu wurde der Einfluss der Ätzdauer in NP-Ätzlösung an Antec-Schichten untersucht. Alle Proben wurden nach dem Ätzschritt in Methanol gelegt, um den Aufenthalt in Luft so kurz wie möglich zu halten. Diesem wurden sie erst direkt vor dem Einbau in die Sputteranlage entnommen, in der die Solarzellen mit einer 750nm dicken Mo-Schicht versehen wurden.

Je Ätzzeit wurden 5 bis 6 Zellen vergleichbarer Größe hergestellt. In Abb. 66 sind die Kennlinien von verschieden lang geätzten Solarzellen dargestellt.

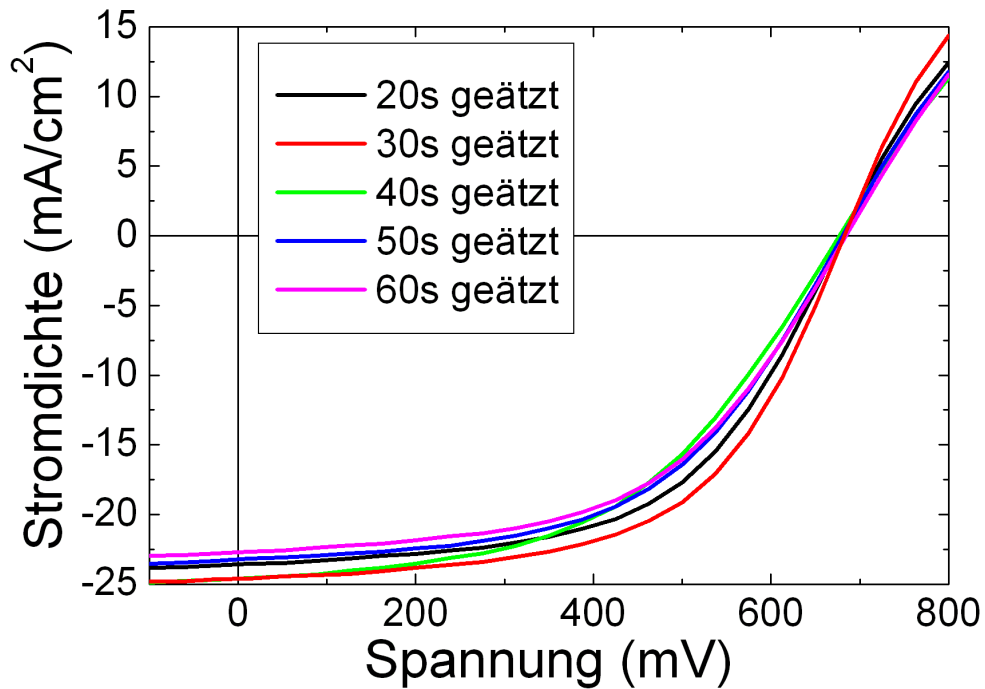


Abb. 66: Abhängigkeit der I-U-Kennlinien der Antec-Zellen von der NP-Ätzzeit.

| Ätzdauer | Fläche A (cm^2) | U_{oc} (mV) | j_{sc} (mA/cm^2) | $R_s \cdot A$ (Ωcm^2) | $R_p \cdot A$ (Ωcm^2) | FF | η (%) |
|----------|---------------------------------|------------------|---|--|--|------|---------------|
| 20s | 0,49 | 681,3 | 23,7 | 8,0 | 361,6 | 0,55 | 8,9 |
| 30s | 0,45 | 683,8 | 24,6 | 6,8 | 384,3 | 0,57 | 9,6 |
| 40s | 0,49 | 679,1 | 24,6 | 9,8 | 334,0 | 0,49 | 8,3 |
| 50s | 0,54 | 681,6 | 23,4 | 9,0 | 324,4 | 0,53 | 8,4 |
| 60s | 0,60 | 686,0 | 22,8 | 9,4 | 331,6 | 0,52 | 8,2 |

Tab. 12: Parameter der Zellen der Antec-NP-Ätzserie A0160. Die Genauigkeit des Wirkungsgrads wird mit 0,2% absolut abgeschätzt.

Man sieht, dass die Ätzzeit einen Einfluss auf die Form der Kennlinie der Zelle hat. Der Füllfaktor und der Wirkungsgrad steigen von 20s zu 30s Ätzzeit an und fallen bei längeren Ätzzeiten tendenziell wieder ab. Der Wert von 40s passt nicht in dieses Schema, die Messung sollte deshalb noch einmal wiederholt werden. Einen großen Einfluss auf die Kennlinie hat auch die Tatsache, dass alle Rückkontakte der 50s lang geätzten Probe noch einmal mit dem LötKolben erhitzt wurden. Dies kann bei nicht zu langem Aufdrücken den Kontakt und damit R_s , FF und η verbessern.

Die Leerlaufspannung ist im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Ätzdauer. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Zellen einer Ätzzeit liegen bei $\pm 5\text{mV}$, bedingt durch Unregelmäßigkeiten in der Homogenität von Schichten und Aktivierung. Mit $\approx 680\text{mV}$ liegt die Leerlaufspannung nicht besonders hoch, dies lässt noch Raum für Verbesserungen. Eine höhere Leerlaufspannung könnte eventuell durch eine Nachaktivierung der schwach aktivierten Antec-Schichten erreicht werden. Antec gibt bei seiner besten Modulart pro Zelle eine Leerlaufspannung

von 720mV an.

Alle Zellen haben im Vergleich zu Zellen aus selbst hergestellten Schichten eine recht hohe Kurzschlussstromstärke. Auch hier kann man die gleiche Tendenz herauslesen wie bei Füllfaktor und Wirkungsgrad: Ein Maximum scheint hier bei 30s Ätzzeit zu liegen und j_{sc} bei längeren Zeiten wieder kleiner zu werden. Das Ätzen beeinflusst also den Kontakt zwischen Halbleiter und Rückkontaktmetall.

Dieselbe oben beschriebene Tendenz trifft auch in etwa für die Widerstände zu. Der Parallelwiderstand hat ein Maximum, der Serienwiderstand ein Minimum für 30s Ätzzeit. Bei Annäherung an diese Ätzdauer von beiden Richtungen aus verbessern sich diese Werte tendenziell. Für den Parallelwiderstand beträgt der Unterschied etwa 15%, für den Serienwiderstand etwa 30%. Dies macht sich wie oben beschrieben im Füllfaktor bemerkbar.

Auch bleibt positiv zu bemerken, dass keine der Zellen einen ausgeprägten Roll-over-Effekt zeigt. Dies spricht für den Ätzprozess und die Kontaktierung.

Ätzen mit Brommethanol

Alternativ zur NP-Ätzlösung ist es möglich, CdTe-Schichten in Brommethanol zu ätzen. Auch damit konnten Solarzellen hergestellt werden. Die Kennlinien der erhaltenen Zellen sind in Abb. 67 dargestellt. Gelöst waren 0,5 Volumenprozent Br_2 in Methanol.

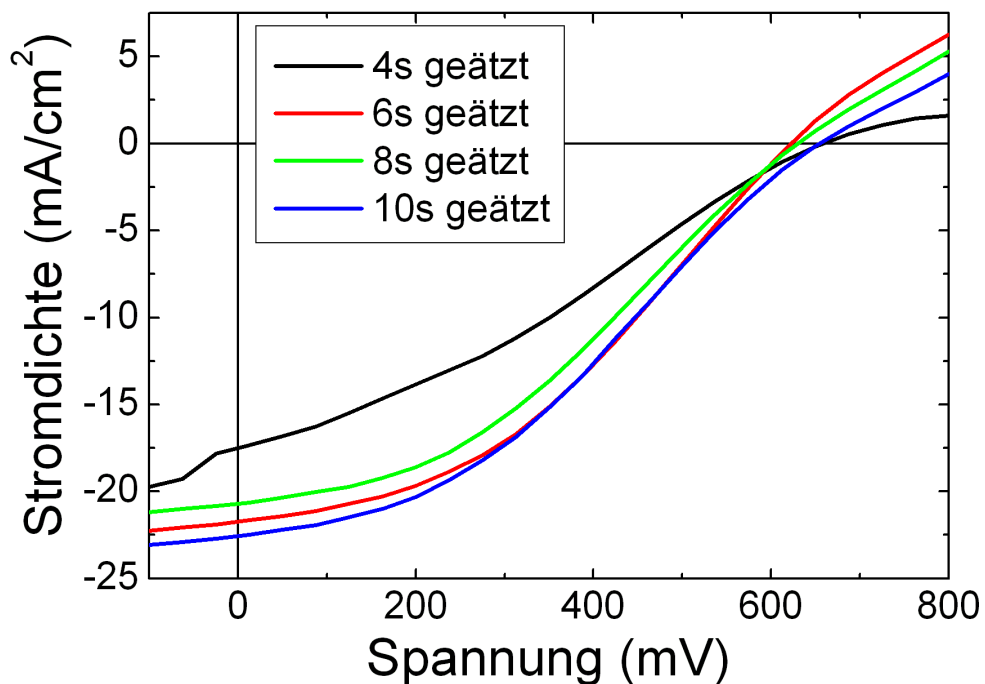


Abb. 67: Abhängigkeit der I-U-Kennlinien der Antec-Zellen von der Brom-Methanol-Ätzzeit.

Einen schlechten Kontakt kann man bei etwa -20mV in Abb. 67 für die 4s lang geätzte Schicht finden. Es gibt einen Knick in der Kennlinie, ein Zeichen für Kontaktprobleme und eventuell schlecht haftende Schichten. Sieht man von der für 4s geätzten Solarzelle ab, die anscheinend

kurzgeschlossen ist, ist kein deutlicher Einfluss der Ätzzeit zu erkennen.

| Ätzzeit | Fläche A (cm^2) | U_{oc} (mV) | j_{sc} (mA/cm^2) | $R_s \cdot A$ (Ωcm^2) | $R_p \cdot A$ (Ωcm^2) | FF | η (%) |
|---------|---------------------------------|------------------|---|--|--|------|---------------|
| 4s | 0,37 | 652,0 | 17,5 | 26,8 | 54,6 | 0,31 | 3,8 |
| 6s | 0,44 | 629,2 | 21,7 | 17,5 | 167,3 | 0,39 | 5,3 |
| 8s | 0,46 | 634,8 | 20,7 | 19,1 | 167,7 | 0,36 | 4,8 |
| 10s | 0,84 | 657,8 | 22,6 | 17,8 | 164,1 | 0,36 | 5,3 |

Tab. 13: Parameter der Zellen der Antec-Brommethanol-Ätzserie A0170. Die Genauigkeit des Wirkungsgrads wird mit 0,2% absolut abgeschätzt.

Der Parallelwiderstand der Zellen ist sehr niedrig, was an inhomogenen Schichten liegen könnte. Da für den Versuch Antec-Zellen genommen wurden, die sonst gute Parallelwiderstände besitzen, liegt der Grund dafür wohl beim Ätzvorgang. Aus den schlechten Widerstandswerten folgt ein niedriger Füllfaktor und eine wenig rechtwinklige Kennlinie. Die Kurzschlussstromdichte ist gut, jedoch ändert sich mit verschiedener Ätzzeit die Leerlaufspannung sehr stark. Normalerweise schließt sich an die Aufbringung des metallischen Rückkontakts auf mit Brommethanol geätzte Schichten ein Temperschritt an, um den Kontakt zwischen Halbleiter und Metall zu verbessern [3]. Dies ist jedoch nicht durchgeführt worden, weshalb das Ätzen mit Brommethanol in einem weiteren Versuch mit Temperschritt wiederholt werden sollte.

Der größte Unterschied zu den NP-geätzten Zellen lässt sich nicht in der Kennlinie erkennen. Der Rückkontakt hielt sehr schlecht auf der angeätzten Oberfläche. Dies kann daran liegen, dass beim Ätzen mit Brommethanol die Schicht nicht selektiv geätzt, sondern als ganzes gedünnt wird [29]. Außerdem erfolgt eine Glättung der Schicht, da exponierte Stellen eine größere Angriffsfläche bieten als eine glatte Schicht (Dies ist ein Unterschied zur NP-Ätze, die selektiv Ionen herauslöst und eine rauhe Schicht hinterlässt). Schon bei leichter Berührung der Schicht beim Kontaktieren lösten sich bis zu einem Viertel Quadratzentimeter große Mo-Plättchen. Dementsprechend war es oft auch schwer, bei der I-U-Messung ein Signal der Zelle zu messen. Am besten haftete noch die für 6s-geätzte Schicht. Dort hielt als einziges der komplette Rückkontakt ohne sich zu lösen. Bei allen anderen löste sich während der Kontaktierung ein Teil der Schicht. Für alle $\text{Br}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ -geätzten Zellen gilt, dass sie einen sehr hohen Serienwiderstand \times Fläche von 17,5 bis $26,8\Omega\text{cm}^2$ haben, eine Folge des schlecht haftenden Rückkontakts.

7.6 Rückkontakt

Nach dem NP-Ätzen ist es von besonderer Wichtigkeit, den Aufenthalt der Zellen in Luft so kurz wie nur möglich zu lassen. Der in der Luft enthaltene Sauerstoff oxidiert die durch die Ätzlösung erzeugte Te-reiche Schicht an der Oberfläche, was zu einer Verschlechterung des Halbleiter-Metall-Kontakts führt. Abb. 68 zeigt die Kennlinie der Zelle C41b4_1, die nach der NP-Ätze eine Stunde an Luft lag, bevor sie in die Sputteranlage für die Rückkontaktabscheidung eingebaut wurde.

Die dargestellte Zelle b4_1 soll hier stellvertretend für das ganze Substrat C41 stehen. Das ganze Substrat wurde simultan aktiviert, drei Viertel davon wurden zu Zellen prozessiert, die, falls ein Kontakt bei der Kennlinienmessung überhaupt zustande kam, Wirkungsgrade von 1,9 bis 2,5% lieferten. Bei 32 von 48 Zellen konnte keine Kennlinie gemessen werden! Normalerweise liegt

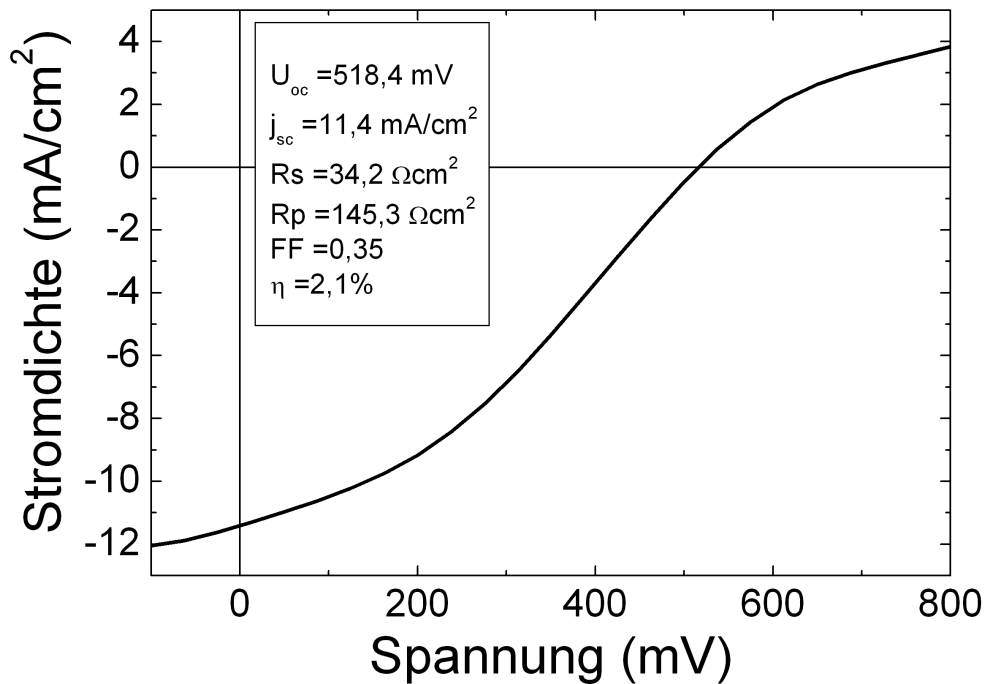


Abb. 68: Kennlinie der Zelle C41b4_1.

die Ausfallquote in der Größenordnung von fünf Prozent.

Die Solarzelle C41b4_1 unterscheidet sich von der Solarzelle C2Ha2_6, deren Kennlinie in Abb. 65 auf Seite 63 dargestellt ist, nur durch den einstündigen Aufenthalt in Luft vor Aufbringung des metallischen Rückkontakts. Verglichen mit dieser zeigt die Kennlinie in Abb. 68 einen extrem hohen Serienwiderstand, einen niedrigen Parallelwiderstand, beides resultierend in einem schlechten Füllfaktor, sowie sehr niedrigen Werten für Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte. Außerdem tritt hier der sogenannte Roll-over-Effekt stark auf, also das Abknicken der Kennlinie bei höheren Spannungen. Man kann diese Kennlinie nicht mit dem Ein-Dioden-Modell beschreiben, sondern muss eine in Gegenrichtung geschaltete Diode hinzufügen. Diese ist am Rückkontakt zu finden.

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, oxidiert eine NP-geätzte Oberfläche in Luftatmosphäre. Deshalb werden die Zellen nach dem NP-Ätzschritt und Reinigung in deionisiertem Wasser (eventuell noch im Ultraschallbad) in Methanol gelegt. Erst direkt vor dem Einbau in die Sputteranlage werden sie dem Methanol entnommen und mit trockenem Stickstoff trockengeblasen.

Zur Minimierung des Aufenthalts an Luft wurden in einem anderen Versuch Proben eines Substrats nach dem Ätzen für einige Minuten anstatt in Methanol in deionisiertes Wasser gelegt. Aber auch bei dieser Probe scheint die Oberfläche oxidiert zu sein.

Die Kennlinie der besten erhaltenen Solarzelle ist in Abbildung 69 dargestellt. Die Kennlinie ist relativ linear und weist einen starken Rollover auf, der den Füllfaktor noch weiter verschlechtert als er schon durch die Widerstände ist. Man kann also davon ausgehen, dass Wasser die NP-geätzte Oberfläche ebenfalls oxidiert. In der Literatur wird Wert darauf gelegt, dass geätzte Zellen sofort in Vakuum oder trockener Luft aufbewahrt werden sollten [29]. Feuchtigkeit hat einen großen Einfluß auf die Kennlinie der Zelle und sollte vermieden werden.

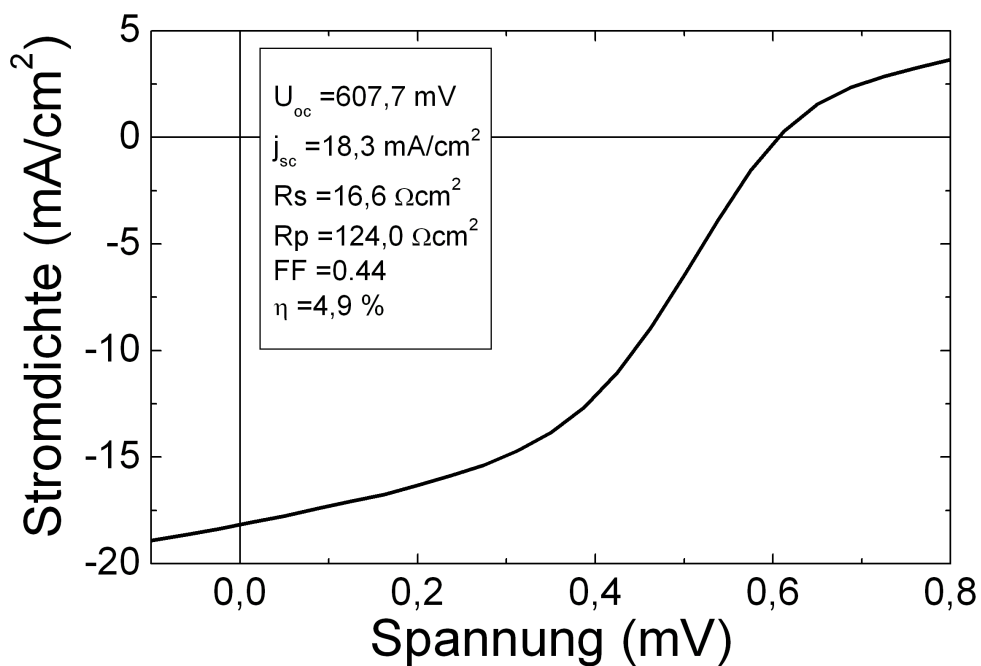


Abb. 69: Kennlinie der besten in Wasser aufbewahrten Zelle C42c4_1.

7.7 Temperschnitt

In einigen Veröffentlichungen [29, 3] wird erläutert, dass bei kupferhaltigen Graphitrückkontakten eine Temperung fertiger Zellen einen besseren Kontakt zwischen Metall und Halbleiter liefert, indem sie die chemischen Reaktionen zwischen Te und Cu ermöglicht.

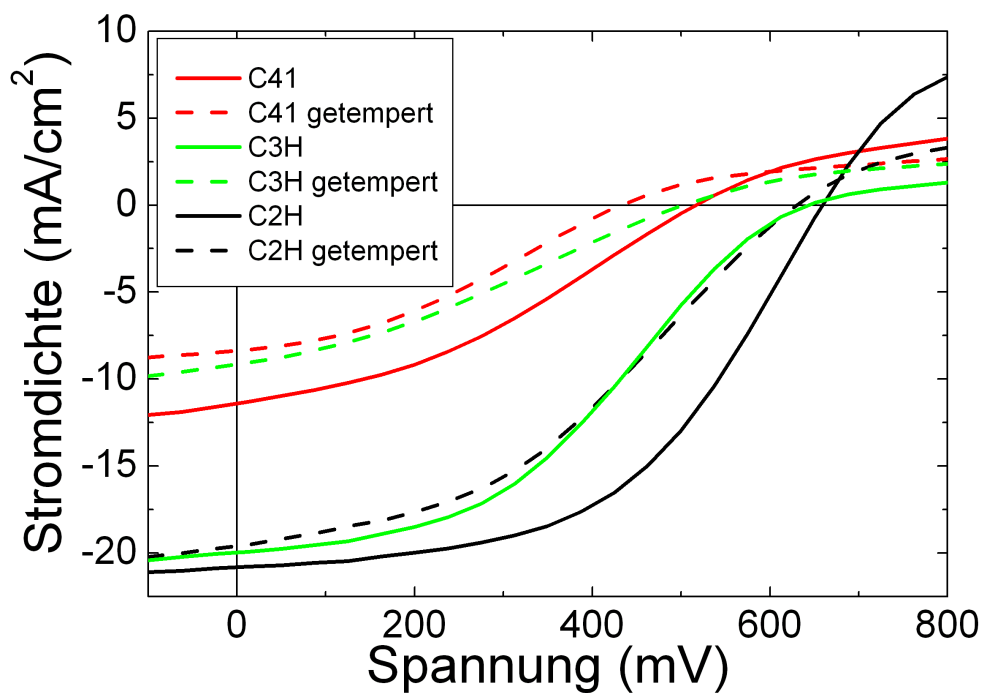


Abb. 70: Einfluss eines Temperschnittes auf die Kennlinie. Getempert wurde vor Kontaktierung eine Stunde lang bei über 100°C unter Luftatmosphäre.

Abb. 70 zeigt die Kennlinien von sechs Solarzellen dreier verschiedener Substrate. Je Substrat sind die Kennlinien von zwei Solarzellen abgebildet, die, bis auf den Temperschnitt von einer Stunde bei etwa 100°C unter Luftatmosphäre, gleich hergestellt wurden. Die Temperung führt zu einer Degradation der Zellen durch künstliche Alterung, wie sie auch von McCandless beschrieben wird [4]. Alle Daten der Kennlinie verschlechtern sich. Zur Überprüfung des Einflusses der Luftatmosphäre sollten andere Proben unter Inertgas oder in Vakuum getempert werden.

7.8 Vier-Punkt-Messung

Für das Vermessen der I-U-Kennlinie wurde bisher eine „Pseudo-Vier-Punkt-Messung“ eingesetzt. Die eigentlich räumlich getrennten Messspitzen für Strom und Spannung waren kurzgeschlossen. Im Gegensatz zu einer einfachen 2-Punkt-Messung konnten so die Kontaktwiderstände verringert werden, von $0,5$ bis 1Ω bis hinunter zu $0,2\Omega$, gemessen an mit Zinn dotiertem Kupferband mit einem *Keithley 2420*-Multimeter bei einem Spitzenabstand von $1,7\text{cm}$ und einer Breite des Cu-Bandes von $0,8\text{cm}$. Die Verbesserung wird beim Vergleich mit der CdTe-Weltrekordzelle deutlich, deren Serienwiderstand etwa zwei Ω beträgt, siehe auch Kapitel 7.9.

Durch die Verwendung von getrennten Kreisen für Strom- und Spannungsmessung können Spannungsabfälle im Messkreis durch Kontakt- und Leitungswiderstände jedoch fast komplett eliminiert werden. Man geht deshalb zu einer echten 4-Punkt-Messung über.

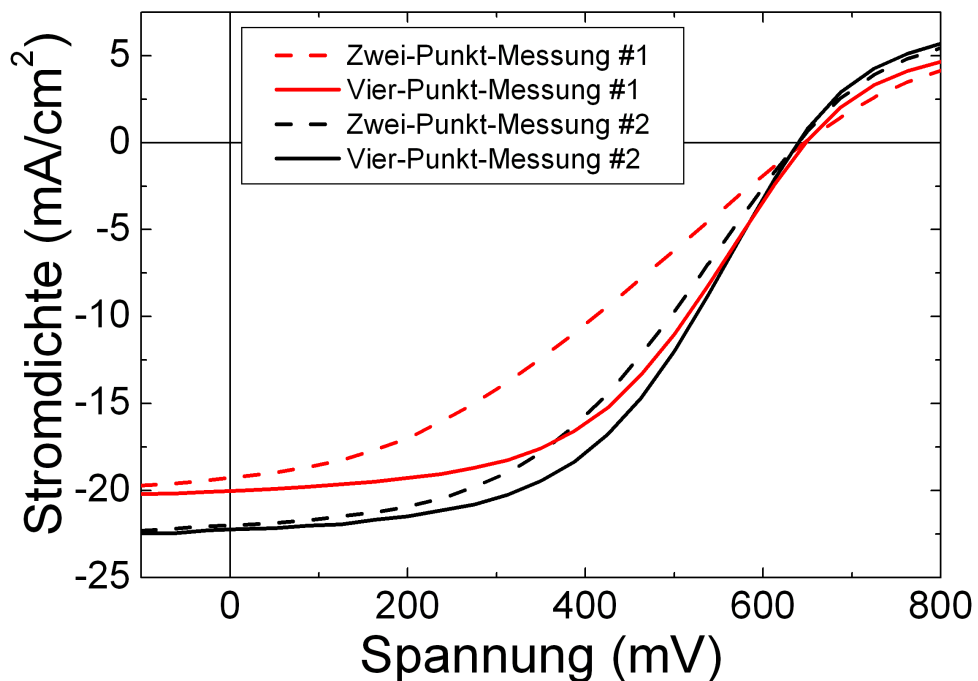


Abb. 71: Einfluss der verwendeten Messmethode auf die Form der Kennlinie. Dargestellt sind die Zellen 1 und 2 der Probe C43c2.

Als Ergebnis kann man feststellen, dass die Kontaktwiderstände fast völlig verschwinden. Mehrfache Messungen ergaben einen Widerstand von $1\text{m}\Omega$. Dies hing weder von der Art des verwendeten Kabels ab, noch ob Reiter aufgesetzt wurden oder ob die Anschlüsse gelötet waren. Dieser Widerstand entspricht dem direkten ohmschen Widerstand des Cu-Bandes, der in dieser

Größenordnung liegt. In Abb. 71 sind für zwei Zellen die Kennlinien bei Zwei- und Vier-Punkt-Messung dargestellt. Der Serienwiderstand \times Fläche in der Kennlinie sinkt durch die Verwendung einer Vier-Punkt-Messung stark. Bei Messungen ergab sich eine Abnahme um bis zu $10\Omega\text{cm}^2$, was im Fall jener Zelle fast 50% ausmachte. Der Füllfaktor steigt dadurch an der gleichen Zelle im Fall der Zelle 1 um 0,16, bei Zelle 2 beträgt die Zunahme 0,06. Zudem erhöht sich durch die Verwendung einer Vier-Punkt-Messung die Reproduzierbarkeit. Die hohe Zunahme von 0,16 im Füllfaktor bei Zelle 1 ist auf einen schlechten Kontakt bei der Zwei-Punkt-Messung zurückzuführen.

7.9 Beste Solarzellen

In diesem Unterkapitel werden die besten hergestellten Solarzellen aus eigener Produktion und aus der Antec-Produktion dargestellt und verglichen. In Tabelle 14 sind neben deren Daten zudem die Daten eines Antec-Moduls und die der Weltrekordzelle vom NREL, USA gezeigt.

| | Antec-Modul ATF50 (118 Zellen in Reihe/pro Zelle) | Antec-Laborzelle A0160b_1 | beste IFK-Zelle C40b3_6 | Weltrekordzelle NREL |
|---------------|--|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| A | $7200\text{cm}^2/61,0\text{cm}^2$ | $0,45\text{cm}^2$ | $0,51\text{cm}^2$ | $1,032\text{cm}^2$ |
| U_{oc} | $85\text{V}/720\text{mV}$ | $683,8\text{mV}$ | $712,7\text{mV}$ | $845,0\text{mV}$ |
| j_{sc} | $1,11\text{A}/(16,5\text{mA}/\text{cm}^2)$ | $24,6\text{mA}/\text{cm}^2$ | $22,1\text{mA}/\text{cm}^2$ | $25,88\text{mA}/\text{cm}^2$ |
| $R_s \cdot A$ | $12,2\Omega\text{cm}^2$ | $6,8\Omega\text{cm}^2$ | $8,9\Omega\text{cm}^2$ | $2\Omega\text{cm}^2$ |
| $R_p \cdot A$ | $402,5\Omega\text{cm}^2$ | $384,3\Omega\text{cm}^2$ | $422,4\Omega\text{cm}^2$ | $3 \cdot 10^3\Omega\text{cm}^2$ |
| FF | 0,52 | 0,57 | 0,59 | 0,76 |
| η | 6,9% | 9,6% | 9,2% | 16,5% |

Tab. 14: Vergleich einiger CdS-CdTe-Zellen.

In Abb. 72 sind die Kennlinien der besten IFK- und der besten hergestellten Antec-Zelle dargestellt. Der Antec-Wirkungsgrad wurde erreicht. Bei vergleichbarer Fläche haben die selbst hergestellten Solarzellen eine höhere Leerlaufspannung und einen höheren Füllfaktor als Antec-Zellen. Diese weisen jedoch eine höhere Kurzschlussstromdichte auf. Außerdem ist der Parallelwiderstand der IFK-Zelle deutlich höher als der der Antec-Zelle. Ein Ziel weiterer Forschungen sollte die Verringerung des Serienwiderstandes an IFK-Zellen sein. Dieser ist noch nicht optimal, wodurch einige Prozentpunkte im Füllfaktor verschenkt werden. Positiv fällt auf, dass die Antec-Zelle keinen Roll-over zeigt, welcher bei der IFK-Zelle schwach ausgeprägt ist.

In Abb. 73 wird die EQE der besten IFK-Zelle mit der der besten mit IFK-Rückkontakt hergestellten Antec-Solarzelle verglichen. Die Antec-Zelle hat bei niedrigen Wellenlängen eine höhere Quanteneffizienz als die IFK-Zelle. Eine geringfügige Reduzierung der CdS-Schichtdicke der IFK-Zellen dürfte sich positiv auswirken auf den Verlauf der EQE in diesem Bereich und die Kurzschlussstromdichte erhöhen. Bei höheren Wellenlängen zeigen beide Zellen einen etwa gleichen Verlauf.

Das ITO und das Glas des Substrats wurden bei Probe C40 für eine möglichst saubere Oberfläche vor der Bedampfung mit CdS mit Aceton geputzt. Standardmäßig wird eine Tensidlösung zur Reinigung verwendet. Acetonreste wurden mit deionisiertem Wasser entfernt. Die Bedampfungstemperaturen und -dauern sind im Anhang A dargestellt. Die Probe wurde für die Aktivierung mit gesättigter CdCl_2 -Lösung begossen, diese ließ man eintrocknen und temperte dann für 20 Minuten ab 360°C . Im Ultraschallbad wurden CdCl_2 -Reste in Methanol gelöst. Nach einem

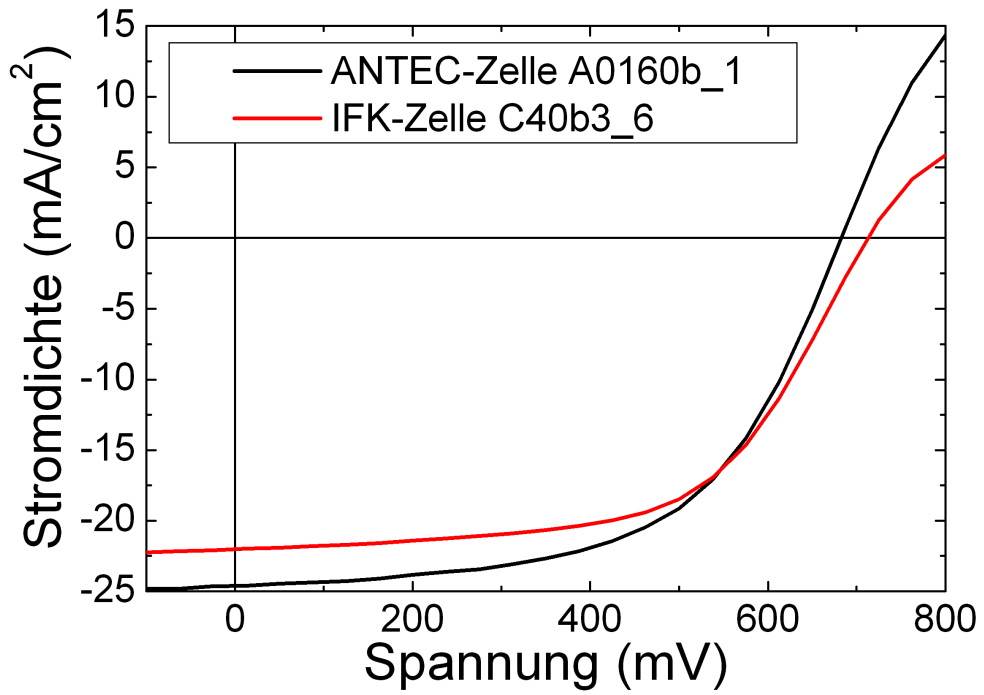


Abb. 72: Die Kennlinie der besten hergestellten Antec-Zelle und der besten IFK-Zelle.

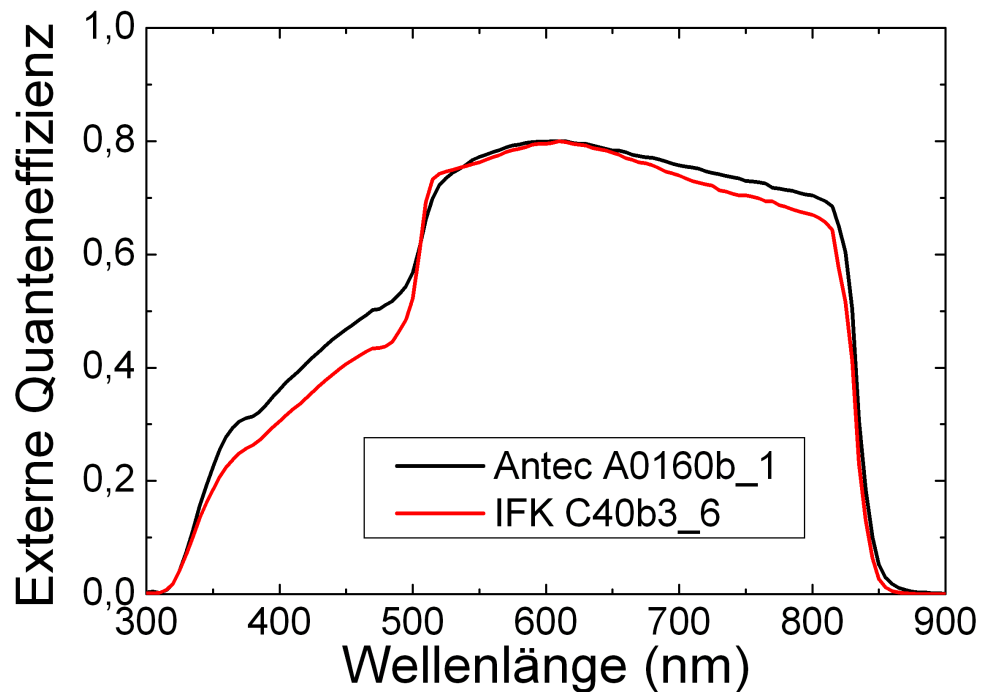


Abb. 73: Die externe Quanteneffizienz der besten hergestellten Antec-Zelle und der besten IFK-Zelle.

vierzigsekündigen Ätzschritt in NP-Ätzlösung (30 Sekunden für die Antec-Probe) und einem weiteren Ultraschallbad in deionisiertem Wasser zur Beendigung des Ätzschrittes wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, den Aufenthalt in Luft so kurz wie möglich zu halten. Die Proben wurden sofort in Methanol gelegt und diesem erst direkt vor dem Einbau in die Sputteranlage entnommen, in der sie standardmäßig mit 750nm Mo beschichtet wurden.

Die in der Tabelle 14 dargestellte und NREL bezeichnete Zelle darf nur bedingt als Vergleich herangezogen werden, da sie sich in ihrem Aufbau etwas von den anderen unterscheidet. Ziel war dort ein möglichst hoher Wirkungsgrad unter Einsatz optimierter Materialien [5]:

Als Substratmaterial wurde aufgrund seiner besseren thermischen und optischen Eigenschaften Borosilikatglas gewählt. Das SnO_2 wird ersetzt durch eine Cd_2SnO_2 -Schicht, die einerseits nur einen Flächenwiderstand $R_F=2,6\Omega/\square$ und andererseits eine bessere optische Transmission hat. Eine Pufferschicht aus ZnSO_x verringert die Anzahl der Shunts, da sie auch als „Ätzstop-Schicht“ wirkt. Sie ermöglicht zudem eine Reduzierung der CdS-Schichtdicke. Es folgen 70 – 100nm CdS hergestellt mit chemischer Badabscheidung, ungefähr $10\mu\text{m}$ CdTe per CSS und ein Rückkontakt aus $\text{C:HgTe:Cu}_x\text{Te}$. Der mit chemischer Badabscheidung hergestellten CdS-Schicht wird jedoch prinzipiell eine nanokristalline CdS:O-Schicht mit 3 bis 5nm großen Körnern vorgezogen, die die Durchmischung mit CdTe verringert und in einer höheren Quanteneffizienz bei niedrigen Wellenlängen resultiert [5]. Beim Übertragen der beschriebenen Struktur auf kommerzielles Kalknatronglas mit LOF- SnO_2 reduziert sich der Wirkungsgrad auf immer noch hervorragende 14%.

8 Zusammenfassung

Selbst hergestellte Schichten und industrielle Schichten des Herstellers Antec Solar Energy AG waren das Ziel eingehender Untersuchungen. Aus ihnen wurden zahlreiche Solarzellen prozessiert. Untersucht wurden dabei der Einfluss der Abscheidetemperaturen und -dauern, der Aktivierung und des Ätzschrittes. Für die Charakterisierung der Schichten eingesetzte Messmethoden beinhalteten XRD, REM, Dektak und AFM. Verschiedene Substrate wurden mit Ulbrichtkugel und Spektrometer bezüglich ihrer Transmission und Reflexion untersucht, ihre Leitfähigkeit wurde mit einer Vier-Punkt-Messung ermittelt. Solarzellen wurden bezüglich ihrer EQE und I-U-Kennlinie charakterisiert.

Die wesentlichen Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst:

- Verschiedene, leitfähig beschichtete Glassubstrate wurden bezüglich Leitfähigkeit und mit unterschiedlichen Methoden auf Transmission, Reflexion und Absorption hin charakterisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass das verwendete Kalknatronglas mit Antec-ITO oberhalb von 620nm die niedrigste Transmission besitzt. Ein Wechsel des verwendeten Substratmaterials zu einem mit höherer Transmission könnte sich damit positiv auf den Wirkungsgrad auswirken.
- Durch REM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die CdTe-Korngröße stark mit der Tiegeltemperatur korreliert ist. Bei höheren Werten nimmt nicht nur die Abscheiderate zu, sondern die entstehenden Körner sind auch deutlich kleiner. Zudem nimmt die Schwankung um die mittlere Korngröße ab. Bis auf kleine Abweichungen bestätigen AFM-Messungen diese Befunde.
- Durch weitere REM-Messungen wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf die mittlere CdTe-Korngröße herausgearbeitet. Diese wächst mit steigenden Substrattemperaturen. Außerdem erhöht sich die Schwankung um diesen Mittelwert. Bei standardmässigen Temperaturen (660°C am Tiegel und 468°C am Substrat) abgeschiedene Schichten besitzen eine durchschnittliche Korngröße von etwa 3 μ m.
- Eine Aktivierung der beschriebenen Standardschichten führt kaum noch zu einem Kornwachstum. Jedoch erhöht sich die Standardabweichung, da große Körner auf Kosten kleinerer wachsen.
- Ein in der Literatur beschriebenes Säulenwachstum der Körner einer bei niedrigen Substrattemperaturen abgeschiedenen Schicht konnte, ebenfalls per REM, bestätigt werden.
- Mittels Dektak-Messungen wurde dargestellt, dass die Schichtdicke der in dieser Arbeit hergestellten CdTe-Schichten bis auf die Randbereiche annähernd konstant ist. Abweichungen ergeben sich durch einen Temperaturgradienten bei der Herstellung, dessen Einfluss durch AFM-Messungen nachgewiesen werden konnte.
- In den XRD-Spektren der CdTe-Schichten konnte eine deutliche Abhängigkeit der (111)-Vorzugsrichtung von der Substrattemperatur während der Abscheidung festgestellt werden. Mit steigender Abscheidetemperatur nimmt diese Texturierung ab. Abgesehen von der bei niedrigen Substrattemperaturen hergestellten Schicht geht durch die Aktivierung die bestehende Vorzugsrichtung verloren.

- In EQE-Messungen konnte der Einfluss der CdS-Schichtdicke auf den Verlauf der Kurve dargestellt werden. Der Zusammenhang mit der bei zunehmender Dicke kleiner werdenden Kurzschlussstromdichte in der I-U-Kennlinie wurde erläutert.
- Die bei höheren Substrattemperaturen abgeschiedenen CdS-Schichten resultieren in Zellen eines höheren Wirkungsgrads. Im Bereich $< 520\text{nm}$ erhält man für Zellen einer höheren Substrattemperatur höhere EQE-Werte.
- Die CdTe-Tiegeltemperatur 660°C erwies sich in einem ersten Vergleich als die bis jetzt optimale. Dies kann aber auch an der für diese Temperatur optimierten Aktivierung liegen.
- Unterhalb von Substrattemperaturen von $\approx 450^\circ\text{C}$ bei der CdTe-Abscheidung konnten keine Zellen hergestellt werden. Für Temperaturen zwischen 200°C und 300°C konnten mit einem REM detektierte Risse im CdTe dafür verantwortlich gemacht werden.
- Die Verbesserung der Kennlinie von Solarzellen durch verschiedene Aktivierungen wurde gezeigt. Als am reproduzierbarsten und wirkungsvollsten stellten sich die HCl-Aktivierung und das Begießen der Proben mit einer gesättigten CdCl_2 -Lösung heraus. Andere Versuche der Abscheidung ergaben, dass eine zu geringe Menge an CdCl_2 aufgebracht wurde.
- Der Einfluss der Temperatur bei der HCl-Aktivierung wurde erörtert. Die besten Solarzellen konnten für Temperaturen zwischen 350°C und 360°C hergestellt werden. Mit steigender Temperatur verringert sich zudem die effektive Bandlücke durch Durchmischung von CdS und CdTe.
- Als beste Ätzdauer von ANTEC-Zellen wurden für die NP-Ätzlösung 30s und für das Ätzen mit 0,5-prozentiger Brommethanollösung 6s ermittelt. Der NP-Ätzschritt resultiert in besseren Zellen und in einer höheren Ausbeute. Bei den in Brommethanol geätzten Schichten hielt das Rückkontaktmetall sehr schlecht. Als Folge davon ergaben sich Kontaktschwierigkeiten beim Vermessen und sehr hohe Serienwiderstände.
- Es wurde eine Verschlechterung von Zellen aufgezeigt, falls diese nach dem NP-Ätzschritt für eine begrenzte Zeit in Luft oder Wasser aufbewahrt wurden. Dies wurde der Literatur nach mit einer Oxidation der Oberfläche in Verbindung gebracht. Eine Verschlechterung der Zellen durch Aufbewahrung in Methanol konnte nicht beobachtet werden.
- Eine Temperung kompletter Zellen mit einem Mo-Rückkontakt unter Luftatmosphäre führt nicht zu einer Verbesserung des Kontakts Metall-Halbleiter. Stattdessen verschlechtern sich aus diesen Proben hergestellte Zellen verglichen mit nicht getemperten Proben. Dies wird mit einer Alterung der Zellen in Verbindung gebracht.
- Durch den Wechsel von Zwei-Punkt- zu Vier-Punkt-Messung konnte die Genauigkeit des verwendeten Messplatzes zur Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien verbessert werden. An der gleichen Solarzelle verbesserten sich dadurch Füllfaktor und Wirkungsgrad um 14% relativ.
- Die besten hergestellten Zellen haben einen Wirkungsgrad von 9,2% für selbst abgeschiedene Schichten und 9,6% für Antec-Schichten mit IFK-Rückkontakt. Antec-Schichten zeigen dabei eine höhere Kurzschlussstromdichte und einen geringeren Serienwiderstand, IFK-Schichten dagegen eine höhere Leerlaufspannung und einen größeren Parallelwiderstand. Die höhere Kurzschlussstromdichte der Antec-Probe wurde nach EQE-Messungen mit einer dünneren CdS-Schicht in Verbindung gebracht. Eine geringfügige Reduzierung der

CdS-Schichtdicke bietet deshalb die Möglichkeit einer Erhöhung des Wirkungsgrades von IFK-Zellen.

A Übersicht hergestellter Substrate

Die Durchnummerierung der Substrate erfolgt chronologisch. Die Proben eines Substrats werden mit einem Kleinbuchstaben und einer Zahl versehen, um später die Probe wieder ihrer ursprünglichen Substratposition zuordnen zu können. Eine weitere Zahl in Form von „_1“ gibt die Solarzellenummer auf dieser Probe an.

In dieser Tabelle sind weder Informationen zu Art und Dauer der Aktivierung noch zur Ätzzeit dargestellt. Diese befinden sich an den entsprechenden Stellen im Text.

| Substrat | CdS | | | CdTe | | |
|----------|------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|
| | Tiegeltemperatur | Substrattemperatur | Bedampfungsdauer | Tiegeltemperatur | Substrattemperatur | Bedampfungsdauer |
| C2D | 680°C | 500..512°C | 10min | 660°C | 462..477°C | 2min30s |
| C2H | 680°C | 503..510°C | 2min | 660°C | 481..492°C | 2min30s |
| C2J | 680°C | 484..493°C | 2min | 660°C | 462..478°C | 2min30s |
| C2K | 680°C | 452..472°C | 2min | 660°C | 462..477°C | 2min30s |
| C2M | 680°C | 434..457°C | 2min | 660°C | 462..477°C | 2min30s |
| C30 | 680°C | 502..510°C | 2min | 660°C | 462..475°C | 2min30s |
| C32 | 680°C | 502..510°C | 2min | 660°C | 220..310°C | 2min30s |
| C33 | 680°C | 502..509°C | 2min | 660°C | 438..460°C | 2min30s |
| C34 | 680°C | 502..509°C | 2min | 660°C | 430..452°C | 2min30s |
| C35 | 680°C | 502..510°C | 2min | 660°C | 410..432°C | 2min30s |
| C36 | 680°C | 502..509°C | 2min | 660°C | 502..507°C | 2min30s |
| C3E | 660°C | 463..483°C | 5min | 660°C | 462..478°C | 3min |
| C3R | 680°C | 502..508°C | 1min20s | 660°C | 469..482°C | 2min30s |
| C40 | 680°C | 502..509°C | 2min | 660°C | 464..478°C | 2min30s |
| C41 | 680°C | 502..509°C | 2min | 660°C | 462..478°C | 2min30s |
| C42 | 680°C | 502..509°C | 2min | 660°C | 470..482°C | 2min30s |
| C43 | 680°C | 502..509°C | 2min | 660°C | 466..478°C | 2min30s |
| C48 | 680°C | 500..509°C | 2min | 680°C | 463..473°C | 1min |
| C49 | 680°C | 502..509°C | 2min | 640°C | 460..470°C | 5min |
| C4A | 680°C | 502..510°C | 2min | 660°C | 482..492°C | 2min30s |

Tab. 15: Herstellparameter der aufgeführten Substrate.

B Transmission, Reflexion und Absorption verschiedener Substrate

Die in diesem Kapitel dargestellten Transmissionen und Reflexionen wurden mit einer Ulbrichtkugel gemessen. Daraus wurde dann mit Gleichung (10) auf Seite 18 die Absorption ermittelt.

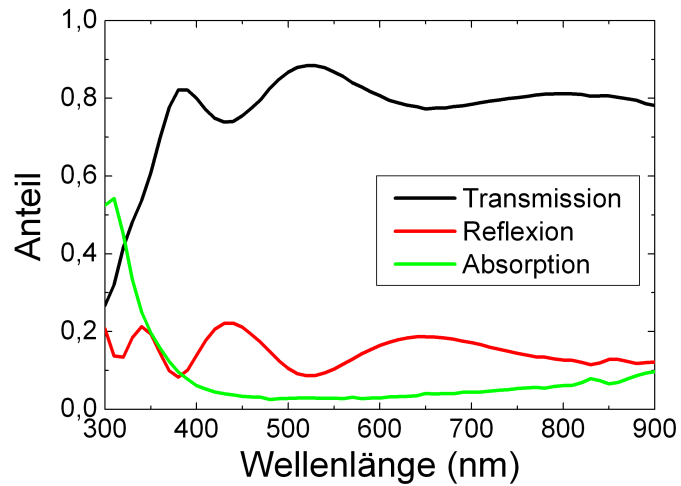


Abb. 74: 2mm-Borofloatglas+ANTEC-ITO.

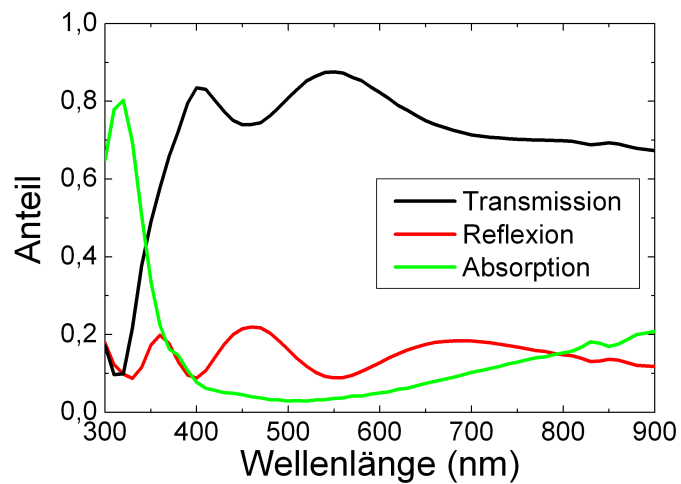


Abb. 75: 4mm-Kalknatronfloatglas+ANTEC-ITO.

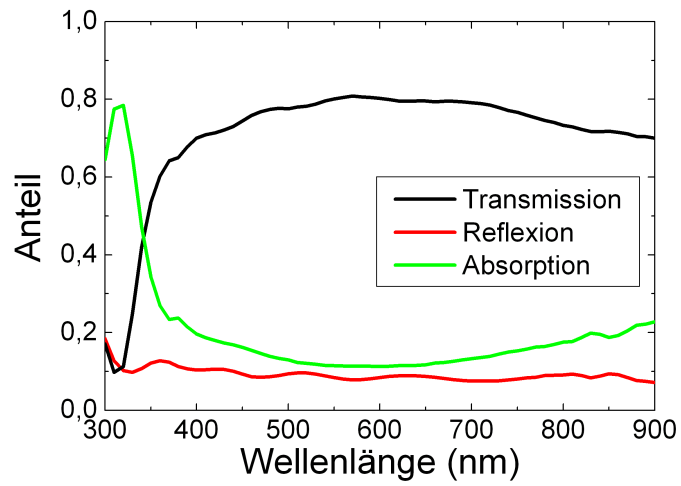


Abb. 76: 3mm-Kalknatronfloatglas+LOFTEC7-FTO.

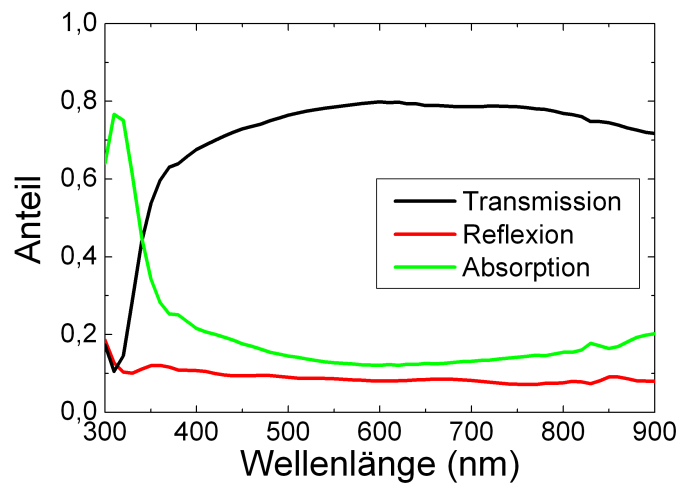


Abb. 77: 2,3mm-Kalknatronfloatglas+LOFTEC8-FTO.

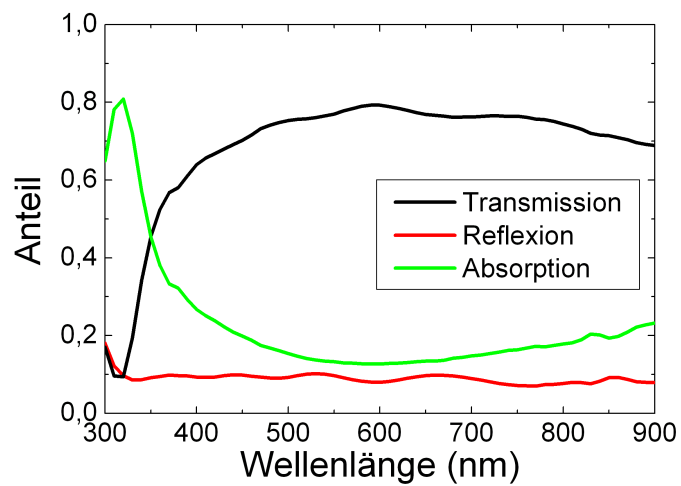


Abb. 78: 3,2mm-Kalknatronglas+AFG-FTO.

Literatur

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG).
- [2] Anne Kreuzmann, Henri Felten. Ein Herz für Solaranlagen. *PHOTON*, pages 51–54, November 2006.
- [3] C. Ferekides et. al. High efficiency CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:520–526, 2000.
- [4] B. McCandless, J. Sites. Cadmium Telluride Solar Cells;. In S.S. Hegedus A.Luque, editor, *Handbook of Photovoltaik - Science and Engineering*, chapter 15, pages 617–662. Wiley, 2003.
- [5] X. Wu. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar Energy*, 77:803–814, 2004.
- [6] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 1995.
- [7] D. Meissner. *Solarzellen, Physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik*. Vieweg Verlag, Braunschweig Wiesbaden, 1993.
- [8] F. Falk. Photovoltaik-Skript zur Vorlesung, Wintersemester 2004/05.
- [9] Homepage der Firma Antec Solar. www.antec-solar.de.
- [10] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [11] Homepage der Firma CSG Solar. www.csgsolar.com.
- [12] Homepage der Firma Würth Solar. www.würth-solar.de.
- [13] Homepage des „National Regenerative Energies Laboratory“, USA. www.nrel.gov.
- [14] Homepage des Instituts für organische Chemie der Universität Jena. http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/klemm_e/.
- [15] Homepage der Firma First Solar. www.first-solar.de.
- [16] J.R. Sites. Subcontract report: Device Physics of Thin-Film Polycrystalline Cells and Modules. Technical report, Colorado State University, 6. Dezember 1993 - 31. März 1998.
- [17] R. Dhere, K. Ramanathan, J. Keane, J. Zhou, H. Moutinho, S. Asher, R. Noufi. Effect of Na incorporation on the growth and properties of CdTe/CdS devices. *Prepared for the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference.*, 2005.
- [18] F. Krüger, D. de Nobel. *Journal of Electronics*, 1:190–202, 1955.
- [19] S. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. 2. Auflage. Wiley New York, 1981.
- [20] A. Klein, W. Jägermann, J. Fritsche, R. Hunger, D. Kraft, F. Säuberlich, T. Schulmeyer, B. Späth. Interfaces in thin film solar cells. In *31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, pages 205–210, 2005.

- [21] M. M. Al-Jassim, Y. Yan, H. R. Moutinho, M. J. Romero, R. D. Dhere, K. M. Jones. TEM, AFM, and cathodoluminescence characterization of CdTe thin films. *Thin Solid films*, 387:246–250, 2001.
- [22] D. Bonnet, P. Meyers. Cadmium-telluride, Material for thin film solar cells. *J. Mater. Res.*, 13:2740–2753, 1998.
- [23] D. Bonnet. Manufacturing of CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:547, 2000.
- [24] D. Rose et. al. Fabrication procedures and process sensitivities for CdS/CdTe solar cells. *Progress in photovoltaics: research and applications*, 7:331–340, 1999.
- [25] B. McCandless, W. Buchanan, R. Birkmire. High throughput processing of CdTe/CdS solar cells. In *31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 295–298, 2005.
- [26] A. Romeo. Growth and characterization of high efficiency CdTe/CdS solar cells. Dissertation, ETH Zürich, 2002.
- [27] Landolt-Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie*, volume 17 a-i of 3. Springer Verlag Berlin, 1985.
- [28] U. Reislöhner, J. Grillenberger, W. Witthuhn. Band-gap level of the cadmium vacancy in CdTe. *Journal of Crystal Growth*, 184/185:1160–1164, 1998.
- [29] B.E. McCandless, K. Dopson. Processing options for CdTe thin film solar cells. *Solar Energy*, 77:839–856, 2004.
- [30] D. Bonnet. CdTe Thin Film PV modules.
- [31] N. Lorenz. Untersuchungen an CdTe-CdS-Heterosolarzellen. Diplomarbeit, FSU Jena, 2005.
- [32] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari. Back contacts to CSS CdS/CdTe solar cells and stability of performances. *Thin Solid Films*, 361-362:327–329, 2000.
- [33] www.mems.louisville.edu/lutz/resources/sops/sop45.html: Four Point Resistivity and Conductivity Type Measurements.
- [34] J. Kessler, D. Schmid, R. Schöffler, H. Schock. Electro-optical and Photo-electrochemical studies of CuIn₃Se₅ chalcopyrite films. In *23. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 549–554, 1993.
- [35] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
- [36] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [37] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1969.
- [38] D. Niles, X. Li, P. Sheldon, H. Höchst. A photoemission determination of the band diagram of the Te/CdTe interface. *Journal of Applied Physics*, 77:4489–4493, 1995.
- [39] J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, W. Jägermann. Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells.

- [40] D. Niles, D. Waters, D. Rose. Chemical reactivity of CdCl₂ wet deposited on CdTe films studied by X-Ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, 136:221–229, 1998.

Danksagung

Zuallererst ein ganz großes „Danke!“ an meine Familie für all die Jahre der Unterstützung und ohne die das Studium nicht möglich gewesen wäre.

Am Institut möchte ich Professor Witthuhn danken, der es mir ermöglicht hat, in dieser Arbeitsgruppe die Diplomarbeit zu schreiben. Desweiteren gebührt mein Dank Professor Wesch für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Für die sehr angenehme Zeit am Institut, für die Betreuung der Diplomarbeit und die vielen Hinweise danke ich Dr. Heiner Metzner („Kennst du die BBC News?“) und Dr. Udo Reislöhner. Insbesondere geht ein großer Dank an meinen Zimmernachbarn Mathias Hädrich, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Ein großes Dankeschön möchte ich Frau Voigt aussprechen, die immer Zeit gefunden hat, Dektak- und AFM-Messungen für mich durchzuführen. Uta Bornkessel und Anja Mittelstädt danke ich für die Hilfe bei kleinen Problemen und die Bereitstellung von Technik und Schreibutensilien.

Die REM-Messungen wurden von Frau Rudolph durchgeführt. Außerdem danke ich Dr. Kräußlich von Institut für Optik und Quantenelektronik, der zusammen mit Dr. Mario Gossila die XRD-Spektren aufgenommen hat.

Danke auch an die Jungs vom „Halb-12-Mittagessen-Tisch“ (Wir hams doch noch gepackt), Jens Eberhardt vom „Ein-Uhr-Mittagessen-Tisch“ („Die Bilder sind ZK!“), alle weiteren Kollegen am Institut und alle Freunde für die notwendige Ablenkung vom Studium.

Ein großer Dank geht an meinen Bruder Alex für 25 Jahre Rivalität und viel Spaß miteinander.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Diplomarbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Jena, den 24. November 2006

Sebastian Mack

Meinerseits bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, den 24. November 2006

Sebastian Mack