

# **Optoelektronische Eigenschaften ultradünner Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solarzellen und der Einfluss von Mikrostrukturierung**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herr Enrico Jarzembowski  
geb. am 27.11.1986 in Halle (Saale)

Tag der Verteidigung  
24. Mai 2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Roland Scheer
2. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Wehrspohn
3. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Powalla



**Abstract:** In dieser Arbeit werden die optoelektronischen Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGSe) Solarzellen hinsichtlich der Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke im Bereich von 0.2 µm bis 2.8 µm, sowie im Hinblick auf den Einfluss einer Mikrostrukturierung des Rückkontaktes auf die Effizienz der Solarzelle untersucht. Dazu werden die optischen Konstanten, die Dotierdichte, der Bandlückengradient, der Natriumgehalt, die Minoritätsladungsträgerlebensdauer und die Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit der Absorber bestimmt. Zusätzlich werden von den in diesem Zusammenhang präparierten Solarzellen die Solarzellenparameter und die externe Quanteneffizienz bestimmt. Als erstes Ergebnis stellt sich heraus, dass die Rekombinationsgeschwindigkeit an einem Standard-Molybdän-Rückkontakt  $S_{b,n} \geq 1 \times 10^5$  cm/s beträgt. Durch gezielte Natriumzugabe kann diese auf  $S_{b,n} \leq 1 \times 10^2$  cm/s gesenkt werden. Damit kann ein zunehmender Einfluss der Rückkontaktrekombination als Ursache für die abnehmende Solarzelleffizienz bei dünner werdenden Absorberschichten ausgeschlossen werden. Mit Hilfe optischer und elektrischer Simulationen basierend auf den eingangs bestimmten Materialparametern kann die geringe optische Absorption in ultradünnen Absorberschichten und das sehr kleine Reflexionsvermögen des Standard-Rückkontakts als Hauptursache für den großen Effizienzverlust mit abnehmender Absorberschichtdicke ausgemacht werden. Zur Steigerung der Reflexion am Rückkontakt und der damit verbundenen vergrößerten optischen Weglänge wird das von der PERC – Silizium Solarzelle bekannte Konzept eines mikrostrukturierten Rückkontakts auf CIGSe Solarzellen übertragen. In dieser Arbeit wird dafür ein Standard-Molybdän-Rückkontakt genutzt, welcher partiell mit einer SiO<sub>2</sub> Schicht bedeckt ist. Die geringe Diffusionslänge der Ladungsträger im Absorber erfordert dabei eine (periodische) Öffnung der Oxidschicht mit Strukturgrößen von  $\leq 1$  µm, was mit Hilfe der Laserinterferenzlithographie erreicht wird. Auf der Grundlage von optischen Simulationen kann das Rückkontaktdesign optimiert und das optische Reflexionsvermögen am Rückkontakt erheblich gesteigert werden. Mit diesem Konzept wird eine relative Steigerung der Effizienz um 40 % bei einer Absorberschichtdicke von 200 nm erreicht.

**Abstract:** In this work, the optical and electronical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGSe) based solar cells are studied with respect to the absorber layer thickness in a range of 0.2 μm to 2.8 μm. Further, the influence of a micro structured back contact on the solar cell efficiency is investigated. Therefore, the optical constants, the doping density, the bandgap gradient, the sodium content, the minority carrier lifetime, and the back contact recombination velocity of the absorbers are determined. Additionally, the solar cell parameters and the quantum efficiency of the corresponding solar cells are determined. As a first result, it comes out that the back contact recombination velocity of a standard molybdenum back contact is  $S_{b,n} \geq 1 \times 10^5$  cm/s. By the systematic addition of sodium, this can be reduced to  $S_{b,n} \leq 1 \times 10^2$  cm/s. For this reason, an increasing influence of the back contact recombination on the decreasing solar cell efficiency for reduced absorber layer thicknesses can be excluded. Based on optical and electrical simulations provided with the previously determined material parameters, the weak absorption in ultra-thin absorber layers and the small back contact reflectivity are identified as the main reasons for the large efficiency loss with decreasing absorber layer thickness. In order to improve the back contact reflectivity and consequently the optical path length, the well-known concept of a PERC – Silicon solar cell is transferred to CIGSe solar cells. In this work, a standard molybdenum back contact is used which is partially covered with SiO<sub>2</sub>. Thereby, the small minority carrier diffusion length inside the absorber layer requires a (periodical) opening of the oxide layer with structure sizes  $\leq 1$  μm. This is realized by means of laser interference lithography. Based on optical simulations, the back contact design is optimized, which results in a strongly increased optical back contact reflectivity. Using this concept, a relative efficiency improvement of around 40 % for an absorber layer thickness of 200 nm is achieved.

# Angaben zur Person und zum Bildungsgang

## Angaben zur Person

Name: M.Sc. Enrico Jarzembowski  
Anschrift: Wörlitzer Platz 2, 06110 Halle (Saale)  
E-Mail: enrico.jarzembowski@freenet.de  
Geburtsdatum & -ort: 27.11.1986 in Halle (Saale)  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
Geschlecht: Männlich

## Bildungsgang

Seit Oktober 2012	Promotionsstudent an der MLU Halle-Wittenberg Thema: Optoelektronische Eigenschaften ultradünner Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> Solarzellen und der Einfluss von Mi- krostrukturierung
Oktober 2010 - September 2012	Student an der MLU Halle-Wittenberg, mit dem Ab- schluss Master of Science (Physik) Thema: Präparati- on und Charakterisierung von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> Schich- ten für die Photovoltaik
Oktober 2007 - September 2010	Student an der MLU Halle-Wittenberg, mit dem Ab- schluss Bachelor of Science (Physik) Thema: Charak- terisierung eines Solartrackers
September 1999 - Juli 2006	Südstadtgymnasium in Halle, Abschluss: Abitur

## Publikationen

- Jarzembowski, E. ; Syrowatka, F. ; Kaufmann, K. ; Fränzel, W. ; Hölscher, T. ; Scheer, R.: *The influence of Sodium on the Molybdenum/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> interface recombination velocity, determined by time resolved photoluminescence*. In: *Applied Physics Letters* 107 (2015), 051601, DOI 10.1063/1.4928187
- Jarzembowski, E. ; Maiberg, M. ; Obereigner, F. ; Kaufmann, K. ; Krause, S. ; Scheer, R.: *Optical and electrical characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with varied absorber layer thickness*. In: *Thin Solid Films* 576 (2015), S. 75-80 DOI 10.1016/j.tsf.2015.01.004
- Jarzembowski, E. ; Hartnauer, S. ; Fränzel, W. ; Kaufmann, K. ; Scheer, R.: *Investigation of the Selenium to metal evaporation ratio with respect to absorber structure and electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells*. In: *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich: WIP-Renewable Energies*, 2013, S. 2319 - 2322, DOI 10.4229/28thEUPVSEC2013-3BV.5.49
- Hartnauer, S ; Wägele, L.A. ; Jarzembowski, E. ; Scheer, R.: *In-situ XRD study of alloyed Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>2</sub>-CuInSe<sub>2</sub> thin films for solar cells*. In: *Thin Solid Films* 582 (2014), S. 272-275, DOI 10.1016/j.tsf.2014.11.061
- Pistor, P. ; Zahedi-Azad, S. ; Hartnauer, S. ; Wägele, L.A. ; Jarzembowski, E. ; Scheer, R.: *Real time observation of phase formations by XRD during Ga-rich or In-rich Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> growth by co-evaporation*. In: *Physica Status Solidi (a)*. 212 (2015), S. 1897-1904, DOI 10.1002/pssa.201431949
- Maiberg, M. ; Spindler, C. ; Jarzembowski, E. ; Scheer, R.: *Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-solar cells by voltage dependent time-resolved photoluminescence*. In: *Thin Solid Films* 582 (2015), S. 379-382, DOI 10.1016/j.tsf.2014.09.022

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Photovoltaische Grundlagen . . . . .	5
2.1.1	p-n Übergang . . . . .	8
2.1.2	Ladungsträgergeneration . . . . .	9
2.1.3	Rekombinationsmechanismen . . . . .	11
2.1.4	Sammlungsfunktion und Photostrom . . . . .	16
2.2	Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Solarzelle . . . . .	20
2.3	Transfermatrixmethode . . . . .	22
2.3.1	Bestimmung von $n$ und $\kappa$ von Glas . . . . .	22
2.3.2	Bestimmung von $n$ und $\kappa$ des Absorbers . . . . .	23
2.4	Optische Eigenschaften der Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Solarzelle . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>28</b>
3.1	Abscheidung der Absorberschichten mit der Präparationsanlage BAK600 . .	28
3.1.1	Präparation ultradünner Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Absorberschichten . . . . .	29
3.2	Strukturierung der dielektrischen Schicht am Rückkontakt . . . . .	33
3.2.1	Vor- und Nachteile verschiedener Strukturierungsverfahren . . . . .	33
3.2.2	Rückkontaktstrukturierung mittels Dreistrahl-Laserinterferenzlitho- graphie . . . . .	35
3.3	Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz . . . . .	37

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>39</b>
4.1	Theoretische Vorbetrachtungen . . . . .	39
4.1.1	Rückkontaktreflexion . . . . .	39
4.1.2	3D-optische-Simulationen mit $S^4$ . . . . .	42
4.1.3	3D-Sammlungswahrscheinlichkeit mit ortsabhängiger Rückkontak- trekombinationsgeschwindigkeit . . . . .	46
4.2	Charakterisierung des Absorbermaterials . . . . .	49
4.2.1	Optische Charakterisierung . . . . .	49
4.2.2	Gallium-zu-Gallium-Indium-Gradient und Natriumgehalt . . . . .	52
4.2.3	Minoritätsladungsträgerlebensdauer . . . . .	53
4.2.4	Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit . . . . .	56
4.3	Charakterisierung der Solarzellen . . . . .	62
4.3.1	Frontseitenreflexion und Abschattung . . . . .	62
4.3.2	Dotierdichte des Absorbermaterials . . . . .	63
4.3.3	Strom-Spannungsmessungen . . . . .	64
4.3.4	Externe Quanteneffizienz . . . . .	67
4.4	J-V Simulationen für verschiedene Absorberschichtdicken . . . . .	71
4.5	Solarzellen mit ultradünnen Absorberschichten und mikrostrukturierten Rückkontakten . . . . .	74
4.5.1	Strom-Spannungsmessungen . . . . .	76
4.5.2	Externe Quanteneffizienz . . . . .	79
4.6	Zusammenführende Diskussion . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>84</b>

## Anhang



<b>A Zuordnung der verwendeten Proben</b>	<b>86</b>
<b>B Simulationsparameter SCAPS</b>	<b>87</b>
<b>Literatur</b>	<b>90</b>
<b>Danksagung</b>	<b>101</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>102</b>

# 1 Einleitung

Dünnschichtsolarzellen, welche auf  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  basieren, erreichen Rekord-Wirkungsgrade von bis zu 21.7% [2] bei einer Absorberschichtdicke von  $2.5\ \mu\text{m}$  bis  $3\ \mu\text{m}$ . [3, 4] Auf Grund der seltenen Materialien Indium und Gallium und im Hinblick auf Kostenreduktion ist es erstrebenswert, die Absorberschichtdicke, bei möglichst geringen Effizienzverlusten, zu reduzieren. Die Reduktion der Absorberschichtdicke führt allerdings zur Abnahme der optischen Absorption. Außerdem steigt die Kurzschlusswahrscheinlichkeit für Solarzellen mit Absorbern dünner als  $0.5\ \mu\text{m}$  erheblich an. [5, 6] Ein weiteres Problem ist der zunehmende Einfluss der Rückkontaktrekombination mit dünner werdender Absorberschicht, da die Anzahl der in der Nähe des Rückkontaktes generierten Ladungsträger ansteigt. Außerdem steigt der Dunkelstrom an, da mehr Ladungsträger zum Rückkontakt diffundieren können. Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass es für Solarzellen mit einer Absor-

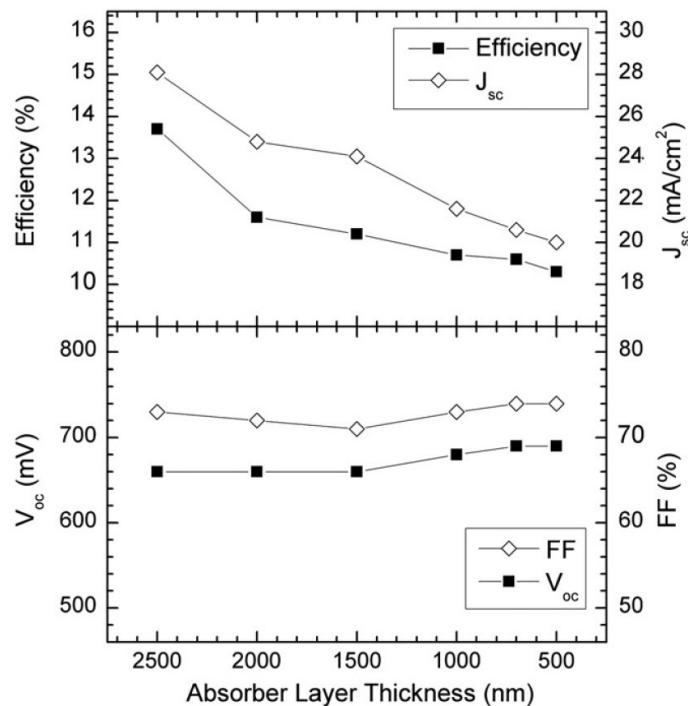


Abbildung 1: Solarzellenparameter (Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ , Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , Füllfaktor  $FF$  und Wirkungsgrad  $\eta$ ) in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke aus Ref. [1]. Es ist zu erkennen, dass die Effizienzverluste im Wesentlichen auf Verluste in der Kurzschlussstromdichte zurückzuführen sind.

berschichtdicke unter  $1.5 \mu\text{m}$  zu signifikanten Effizienzverlusten kommt [1, 7–9], wobei der Großteil dieser auf Verluste in der Kurzschlussstromdichte zurückzuführen ist. Der relative Verlust in der Kurzschlussstromdichte beträgt für eine Solarzellen mit einer  $0.5 \mu\text{m}$  dicken Absorberschicht 30% im Vergleich zu einer Solarzelle mit einem  $2.5 \mu\text{m}$  dicken Absorber. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1 anhand der Ergebnisse von Jehl et al. [1] dargestellt. Um Solarzellen mit ultradünnen Absorberschichten zu optimieren, ist es zunächst notwendig, die Ursache für die Verluste zu untersuchen. Neben optischen Verlusten, welche in diversen Veröffentlichungen untersucht wurden [7, 10], können Verluste auf Grund einer hohen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit auftreten. In der Literatur [11–15] wird von Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeiten zwischen  $1 \times 10^3 \text{ cm/s}$  und  $1 \times 10^6 \text{ cm/s}$  berichtet. Daher ist es zunächst notwendig, diese Grenzfläche näher zu untersuchen, um eine mögliche Ursache für diese großen Unterschiede zu finden. Eine Idee zur Effizienzsteigerung von Solarzellen mit ultradünem Absorber ist es, in Anlehnung an die PERC Technologie bei Silizium basierten Solarzellen [16], eine dielektrische Schicht zwischen den Rückkontakt und den Absorber zu bringen. Diese wird dann punktwiese geöffnet, um einen elektrischen Kontakt zu ermöglichen. Damit könnte sowohl eine Passivierung erreicht werden, als auch eine Steigerung der optischen Reflexion an der Zellrückseite. Ein passivierender Effekt einer dielektrischen Schicht auf  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  konnte in mehreren Veröffentlichungen [14, 15, 17] gezeigt werden. In der vorliegenden Arbeit werden die optoelektronischen Eigenschaften

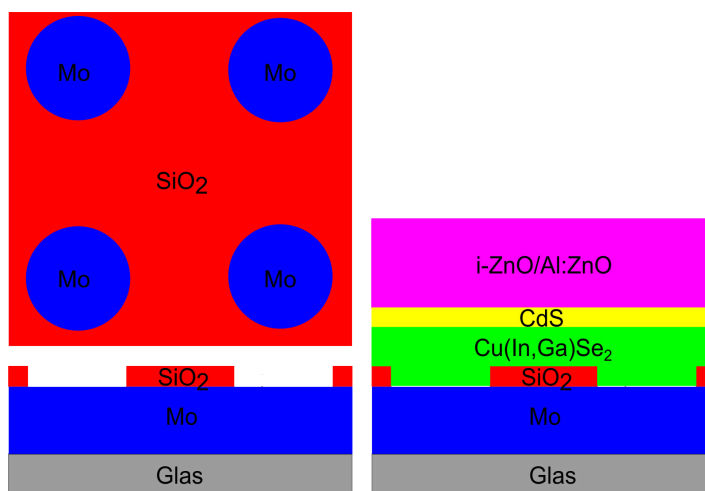


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Substrats mit punktförmig geöffnetem SiO<sub>2</sub> (linke Seite) und der daraus resultierenden Solarzelle (rechte Seite).

der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  Absorberschicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke eingehend untersucht. Dabei wird besonders auf die optische Absorption und die quantitative Bestimmung der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit eingegangen. Zur Bestimmung dieser Eigenschaften ist es notwendig, mehrere Probenserien zu untersuchen. Da beispielsweise die Messung der optischen Transmission erfordert, dass der Absorber ohne Rückkontakt auf reinem Glas präpariert wird, dies aber zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften ungeeignet ist. In Kombination mit optischen und elektrischen Simulationen kann daraus der Grund für die Abnahme der Kurzschlussstromdichte mit abnehmender Absorberschichtdicke bestimmt werden. Im Anschluss daran werden Solarzellen mit mikrostrukturiertem Rückkontakt bezüglich ihres Potentials zur Effizienzsteigerung von Solarzellen mit ultradünner Absorber untersucht. Dazu wird der Standard-Molybdän-Rückkontakt vollflächig mit Siliziumdioxid beschichtet und anschließend punktwise geöffnet. Abbildung 2 stellt schematisch den Querschnitt des Substrats und der daraus resultierenden Solarzelle dar. Dieses „neue“ Substrat wird in den gleichen Prozessschritten wie ein Standard-Referenz-Substrat zu einer kompletten Solarzelle präpariert, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang wird der Einfluss der  $\text{SiO}_2$  Schichtdicke, des Abstands der punktförmigen Öffnungen und deren Durchmesser untersucht. Zur Abhandlung der genannten Punkte ist die Arbeit wie folgt gegliedert. Im folgenden Kapitel werden die notwendigen photovoltaischen Grundlagen, der Aufbau und die Funktion der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzelle, die Transfermatrixmethode zur Bestimmung des komplexen Brechungsindex des Absorbers und die optischen Eigenschaften der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzelle vorgestellt. In Kapitel 3 wird das Verfahren zur Abscheidung ultradünner  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Absorberschichten, zur Strukturierung der dielektrischen Schicht und zur Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz beschrieben. Daran anschließend werden die Ergebnisse der Charakterisierung des Absorbermaterials und der kompletten Solarzellen vorgestellt und im Zusammenhang mit optischen und elektrischen Simulation diskutiert. Dabei wird sich herausstellen, dass die Verluste in der Kurzschlussstromdichte mit abnehmender Absorberschichtdicke im wesentlichen auf optische Verluste zurückzuführen sind und dass die Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit stark vom Natriumgehalt abhängt, weswegen es notwendig ist diesen durch kontrollierte Zugabe von NaF einzustellen. Des Weiteren werden die Ergebnisse der elektrischen Messungen von Solarzellen mit ultradünnen Absorberschichten und mikrostrukturierten Rückkontakten präsentiert und diskutiert. Woraus hervorgehen wird, dass sich die Effizienz von Solarzellen

---

mit ultradünner Absorberschicht (190 nm) durch die Einführung eines mikrostrukturierten Rückkontakts im Vergleich zu einem Standard-Rückkontakt relativ um 40% steigern lässt. Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 5 zusammengefasst.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die notwendigen physikalischen Grundlagen zur Beschreibung des p-n Übergangs, der Ladungsträgergeneration und -rekombination sowie deren Sammlung vorgestellt. Außerdem werden die Methode zur Bestimmung des Brechungsindex und die optischen Eigenschaften der einzelnen Schichten einer Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle vorgestellt.

### 2.1 Photovoltaische Grundlagen

Im Folgenden werden die physikalischen Effekte, welche die Felder und den Ladungstransport im Halbleiter beschreiben, zusammengefasst. Die Felder in einem Halbleiter können mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen beschrieben werden. Da magnetische Effekte in dieser Arbeit keine Rolle spielen, wird  $\vec{B} = 0$  gesetzt. Außerdem wird trotz der Polykristallinität der Materialien von einer näherungsweise homogenen Permittivität ausgegangen. Dadurch ergeben sich folgende zwei Maxwell-Gleichungen:

$$\epsilon_0 \epsilon_r \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0. \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\vec{E}$  das elektrische Feld,  $\rho$  die Ladungsdichte,  $\epsilon_0$  die Permittivität und  $\epsilon_r$  die Dielektrizitätszahl. Die Ladungsdichte setzt sich hierbei zusammen aus den freien und den gebundenen Ladungsträgern. Die freien Ladungsträger sind die Elektronen im Leitungsband bzw. die Löcher im Valenzband. Die festen Ladungsträger sind die positiv ionisierten Donatoren bzw. negativ ionisierten Akzeptoren  $n_D^+$  bzw.  $n_A^-$ . Somit ergibt sich

$$\rho = e_0(p - n + n_D^+ - n_A^-), \quad (2.3)$$

worin  $e_0$  die Elementarladung ist. Aus Gleichung (2.2) folgt, dass das elektrische Feld auch als Gradient eines elektrischen Potentials  $\phi$  geschrieben werden kann:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi. \quad (2.4)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.3) und (2.4) in (2.1) ergibt sich die Poisson-Gleichung

$$\epsilon_0 \epsilon_r \Delta \phi = -e_0 (p - n + n_D^+ - n_A^-). \quad (2.5)$$

Liegt in einem Halbleiter ein elektrisches Feld vor, resultiert daraus eine Kraft auf die Ladungsträger. Dadurch entsteht ein elektrischer Strom, der sogenannte Driftstrom. Des Weiteren kommt es auf Grund von Inhomogenitäten der Ladungsträgerkonzentration zu einem Diffusionsstrom. Nach [18] ergibt sich für die Gesamtstromdichte der Elektronen

$$\vec{j}_n = e_0 D_n \vec{\nabla} n + \sigma_n \vec{E}, \quad (2.6)$$

wobei  $D_n$  die Diffusionskonstante,  $\sigma_n = e_0 n \mu_n$  die Leitfähigkeit und  $\mu_n$  die Elektronenbeweglichkeit ist. Dies gilt analog für den Strom der Löcher, wobei der Diffusionsstrom dann ein negatives Vorzeichen hat. Im thermischen Gleichgewicht kompensieren sich Drift- und Diffusionsstrom, so dass der Gesamtstrom Null ist. Im Nicht-Gleichgewicht, z.B. durch das Anlegen einer äußeren Spannung  $U$ , wird jedem Ladungsträgertyp eine eigene Fermi-Energie zugewiesen. [18] Mit Hilfe dieser Quasi-Fermi-Energien  $E_{F,n}$ ,  $E_{F,p}$  können die Ladungsträgerkonzentrationen im Nicht-Gleichgewicht in Boltzmann-Näherung wie folgt beschrieben werden:

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_{F,n}}{kT}} \quad (2.7)$$

$$p = N_V e^{-\frac{E_{F,p} - E_V}{kT}}, \quad (2.8)$$

wobei  $E_C$  und  $E_V$  die energetischen Lagen des Leitungsband-Minimums bzw. Valenzband-Maximums,  $N_C$  und  $N_V$  die effektiven Zustandsdichten,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur ist. Daraus ergibt sich eine andere Schreibweise für die Gesamtstromdichte, welche durch den Gradienten der Quasi-Fermi-Energien bestimmt ist:

$$\vec{j} = \frac{\sigma_n}{e_0} \vec{\nabla} E_{F,n} + \frac{\sigma_p}{e_0} \vec{\nabla} E_{F,p}. \quad (2.9)$$

Diese allgemeine Form beinhaltet den Elektronen- und Lochstrom und gilt sowohl für das Vorhandensein eines elektrischen Feldes als auch für einen Konzentrationsgradienten. Über

die Einsteinbeziehung

$$D_n = \frac{kT}{e_0} \mu_n \quad (2.10)$$

ist die Diffusionskonstante direkt mit der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  verknüpft. Der Transport der Ladungsträger durch die beschriebenen Ströme und die Generation bzw. Rekombination von Ladungsträgern können eine zeitabhängige Ladungsträgerkonzentration zur Folge haben. Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung kann der Zusammenhang dieser Effekte mathematisch beschrieben werden

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{e_0} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_n = G_n - R_n, \quad (2.11)$$

mit der Generationsrate  $G_n$  und der Rekombinationsrate  $R_n$ . Gleichung (2.11) gilt analog für Löcher, aber mit umgekehrtem Vorzeichen für die Stromdichte.



### 2.1.1 p-n Übergang

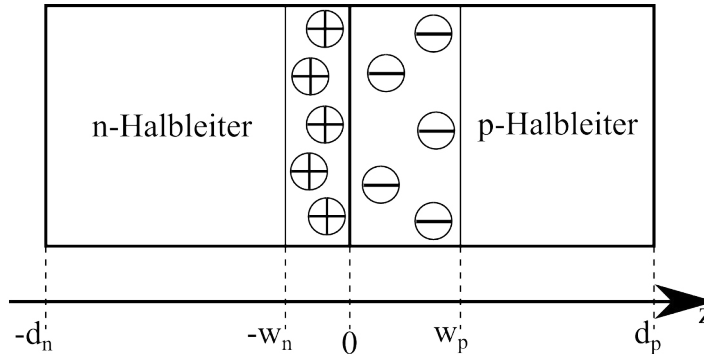


Abbildung 3: Schematische Darstellung des pn-Übergangs in Schottky-Näherung. Im Bereich zwischen  $-w_n$  und  $w_p$  bildet sich auf Grund der ionisierten Akzeptoren bzw. Donatoren eine Raumladungszone aus.

Ein pn-Übergang entsteht beim Kontakt zweier Materialien mit unterschiedlicher Lage des Fermi-niveaus, zum Beispiel beim Kontakt zweier Halbleiterschichten mit unterschiedlicher Dotierung. Die zur Charakterisierung notwendigen physikalischen Größen der Halbleitermaterialien sind die Konzentration der Elektronen im Leitungsband  $n$  bzw. der Löcher im Valenzband  $p$ , die Konzentration der Akzeptoren  $N_A$  und Donatoren  $N_D$  sowie deren energetische Lage  $E_A$  bzw.  $E_D$ , die Größe der Bandlücke  $E_g$ , die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  und die Elektronenaffinität  $\chi$ . Das Gebiet, welches mit Akzeptoren dotiert ist wird als p-Gebiet, und das mit Donatoren dotierte Gebiet als n-Gebiet bezeichnet. Abbildung 3 zeigt schematisch den Aufbau eines pn-Übergangs in Schottky-Näherung. [18] Dabei wird jeder der beiden Halbleiter in zwei Bereiche unterteilt: zum einen die Raumladungszone (RLZ) (0 bis  $w$ ) und zum anderen der quasi-neutrale Bereich (QNR) ( $w$  bis  $d$ ). Die Raumladungszone entsteht durch fixierte ionisierte Donatoren bzw. Akzeptoren. Unter der Annahme der Schottky-Näherung führt dies zu einem rechteckförmigen Raumladungsprofil. Um Ladungsneutralität zu erreichen, müssen sich die Ladungen in beiden Bereich genau kompensieren

$$0 = e_0(w_n N_D - w_p N_A). \quad (2.12)$$

Die Weite der Raumladungszone  $w_n$  bzw.  $w_p$  kann mit Hilfe der Poisson-Gleichung (2.5)

und der Ladungsneutralität berechnet werden

$$w_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_r\epsilon_0 N_A}{e_0 N_D (N_A + N_D)}} (\phi_n - \phi_p) \quad (2.13)$$

$$w_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_r\epsilon_0 N_D}{e_0 N_A (N_A + N_D)}} (\phi_n - \phi_p), \quad (2.14)$$

wobei  $(\phi_n - \phi_p)$  der Potentialdifferenz zwischen den beiden quasi-neutralen Bereichen entspricht.

In Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen liegt kein einfacher pn-Übergang, sondern ein n<sup>+</sup>np-Übergang vor. Die p-leitende Schicht wird hierbei von der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorberschicht gebildet. Daher wird im Folgenden für die Eigenschaften dieser Schicht der Index  $a$  verwendet. Unter der Annahme, dass die CdS Pufferschicht (Index  $b$ ) auf Grund der niedrigen Dotierung [19] vollständig verarmt ist ( $w_b = d_b$ ) ist und unter Vernachlässigung quadratischer Terme ergibt sich nach [20] für die Raumladungszonenweite im Absorber

$$w_a = -\frac{d_b\epsilon_a}{\epsilon_b} \sqrt{\frac{2\epsilon_a}{e_0^2 N_{A,a}} \left( e_0(V_{bi} - V) + \frac{(e_0 d_b)^2 N_{D,b}}{2\epsilon_b} \right) + \left( \frac{d_b\epsilon_a}{\epsilon_b} \right)^2}, \quad (2.15)$$

wobei  $\epsilon_a, \epsilon_b$  die Permittivitäten des Absorbers bzw. des Puffers sind,  $d_b$  die Dicke des Puffers,  $N_{A,a}$  die Akzeptordichte des Absorbers und  $N_{D,b}$  die Donatordichte des Puffers ist.

### 2.1.2 Ladungsträgergeneration

Trifft ein sich in positive  $z$ -Richtung ausbreitender monochromatischer Photonenstrom mit der Photonenstromdichte  $dj_\gamma^e(\hbar\omega)$  und der Photonenenergie  $\hbar\omega$ , mit dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar$  und der Kreisfrequenz  $\omega$ , orthogonal auf die Oberfläche eines Halbleiters ( $z = 0$ ) der Dicke  $d$ , wird er mit der Wahrscheinlichkeit  $R_1 = R_1(\hbar\omega)$  reflektiert. Im Halbleitermaterial wird ein Photon mit einer Wahrscheinlichkeit  $\alpha(\hbar\omega)dz$  innerhalb des Weges  $dz$  absorbiert. Mathematisch ausgedrückt ergibt sich

$$ddj_\gamma(\hbar\omega, z) = -\alpha(\hbar\omega)(1 - R_1)dj_\gamma(\hbar\omega, z)dz. \quad (2.16)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt das Lambert-Beer Gesetz

$$dj_{\gamma}(\hbar\omega, z) = (1 - R_1(\hbar\omega))dj_{\gamma}^e(\hbar\omega, z)e^{-\alpha(\hbar\omega)z}. \quad (2.17)$$

Der auf der Rückseite, bei  $z = d$ , ankommende Photonenstrom wird mit der Wahrscheinlichkeit  $R_2 = R_2(\hbar\omega)$  reflektiert. Unter Vernachlässigung von Streuung und Interferenz, aber unter Berücksichtigung von unendlich vielen Reflexionen innerhalb der Schicht ergibt sich mit Hilfe der Transfermatrixmethode (TMM) (Kapitel 2.3) folgende ortsabhängige Photonenstromdichte:

$$dj_{\gamma}(\hbar\omega, z) = \frac{(1 - R_1)dj_{\gamma}^e(\hbar\omega, z)(e^{\alpha(2d-z)} + R_2e^{\alpha z})}{e^{2\alpha d} - R_1R_2}. \quad (2.18)$$

Mit Hilfe von Gleichung (2.16) und (2.18) lässt sich die ortsabhängige Generationsfunktion für Elektronen ( $G_n(z)$ ) und Löcher ( $G_p(z)$ ) unter der Annahme, dass jedes absorbierte Photon ein Elektron-Loch Paar erzeugt, bestimmen:

$$G(z) = G_n(z) = G_p(z) = \int_{E_g}^{\infty} \frac{\alpha(e^{\alpha(2d-z)} + R_2e^{\alpha z})}{e^{2\alpha d} - R_1R_2} (1 - R_1) \frac{dj_{\gamma}^e(\hbar\omega)}{d(\hbar\omega)} d(\hbar\omega). \quad (2.19)$$

Mit Hilfe der Transfermatrixmethode kann die Generationsrate aus der Photonenstromdichte (2.18) auch unter Berücksichtigung von Interferenz für mehrschichtige Systeme bestimmt werden. Da dies aber schon für zweischichtige Systeme sehr umfangreich ist, werden diese Ausdrücke nicht mehr angegeben. Um eine bessere Vorstellung vom Einfluss der Absorberschichtdicke und der Rückseitenreflexion auf die Generationsfunktion zu bekommen, ist in Abbildung 4 die Generation (nach Gleichung (2.19)) in Abhängigkeit von  $z$  für unterschiedliche Absorberschichtdicken (2.8  $\mu\text{m}$ , 0.8  $\mu\text{m}$ , 0.4  $\mu\text{m}$  und 0.2  $\mu\text{m}$ ) mit unterschiedlicher Reflexion an der Rückseite  $R_2 = 0, \dots, 1$  in Schritten von 0.1 und keiner Reflexion an der Vorderseite ( $R_1 = 0$ ) dargestellt. Zur Berechnung wurde die Photonenstromdichte der Sonne (AM1.5g) [21] im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm und der in dieser Arbeit bestimmte Absorptionskoeffizient für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Absorberschichten (aus Kapitel 4.2.1) verwendet. Daran ist zu erkennen, dass die Rückseitenreflexion für Absorberschichtdicken oberhalb von 400 nm die Generationsrate kaum beeinflusst. Für dünnere Absorber hingegen ist ein Zunahme der Generationsrate über die gesamte Tiefe des Absorbers mit zunehmender Rückseitenreflexion zu sehen. Daher ist eine vergrößerte Ladungsträgergeneration, auf Grund

erhöhter Rückseitenreflexion, nur für Absorber mit Schichtdicken  $\leq 0.4 \mu\text{m}$  zu erwarten.

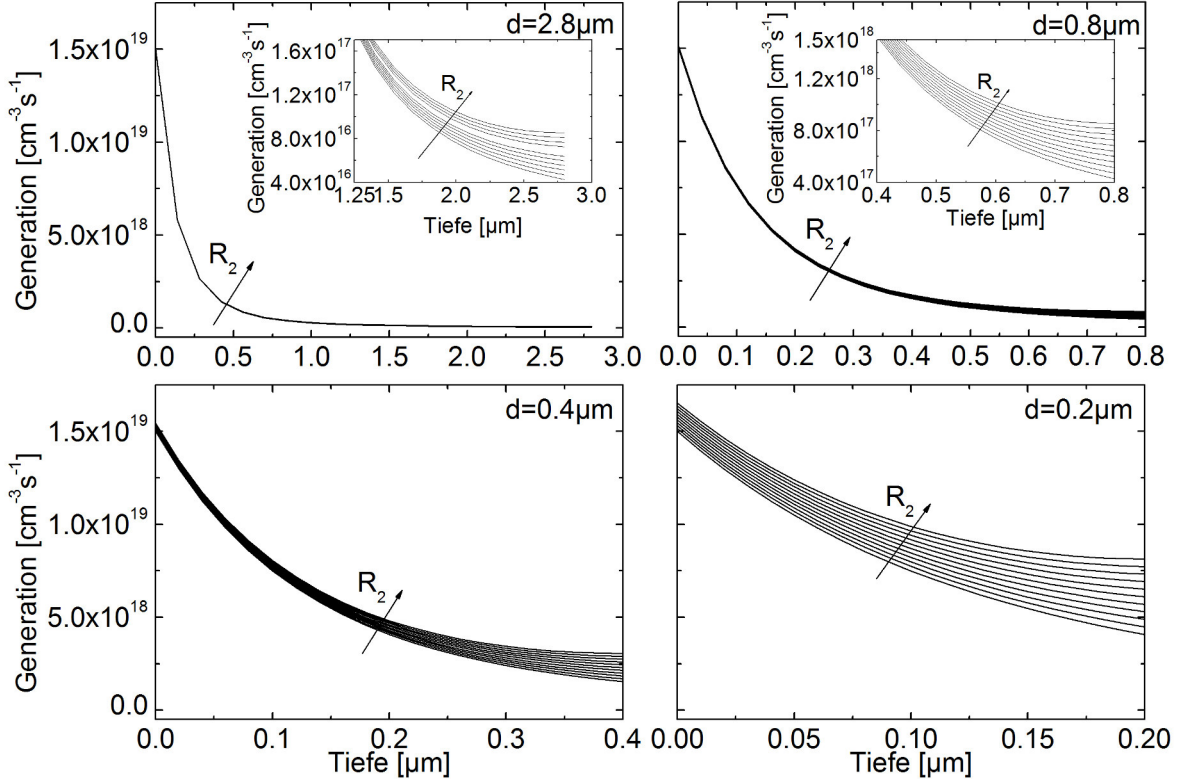


Abbildung 4: Ladungsträgergeneration (nach Gleichung (2.19)) in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  für unterschiedliche Absorberschichtdicken  $d$  (2.8 μm, 0.8 μm, 0.4 μm und 0.2 μm) mit unterschiedlicher Reflexion an der Rückseite  $R_2 = 0, \dots, 1$  in Schritten von 0.1 und keiner Reflexion an der Vorderseite ( $R_1=0$ ). Zur Berechnung wurde die Photonenstromdichte der Sonne (AM1.5g) [21] im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm und der in dieser Arbeit bestimmte Absorptionskoeffizient für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Absorberschichten (aus Kapitel 4.2.1) verwendet.

### 2.1.3 Rekombinationsmechanismen

Im Folgenden werden die verschiedenen in einem Halbleiter vorherrschenden Rekombinationsmechanismen beschrieben und deren jeweilige Rekombinationsrate bestimmt. Dabei wird sich herausstellen, dass jeder Rekombinationsart eine Ladungsträger-Lebensdauer  $\tau_i$  zugeordnet werden kann. Nach der Matthiessenschen-Regel lässt sich daraus eine effektive Rekombinationslebensdauer  $\tau_{eff,rek}$  bestimmen. Im Experiment hingegen ist meist nur eine ef-

effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{eff}$  zugänglich, welche auf Grund von flachen Defekten nicht unbedingt mit  $\tau_{eff,rek}$  übereinstimmen muss. [22]

$$\frac{1}{\tau_{eff,rek}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (2.20)$$

### Strahlende Rekombination

Die strahlende Rekombination ist der genaue Umkehrprozess zur Absorption eines Photons. Dabei rekombiniert ein Elektron mit einem Loch unter Aussendung eines Photons. Die Nettorekombinationsrate  $R_{st}$  ist also direkt proportional zur Ladungsträgerkonzentration

$$R_{st} = B(np - n_i^2), \quad (2.21)$$

wobei  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerdichte und  $B$  eine vom Halbleitermaterial abhängige Konstante ist. Wird der Nicht-Gleichgewichts Fall betrachtet, kommt es auf Grund von Ladungsträgergeneration zu einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration. Diese lässt sich nun als eine Summe aus der Ladungsträgerkonzentration im Gleichgewicht  $n_0$  und der durch äußere Anregung hinzukommenden Ladungsträgerkonzentration  $\Delta n$  beschreiben

$$n = n_0 + \Delta n. \quad (2.22)$$

Für den Fall, dass die zusätzlich generierte Ladungsträgerkonzentration viel kleiner als die Dotierkonzentration ist, wird vom Niederanregungsfall gesprochen. Für einen p-dotierten Halbleiter vereinfacht sich Gleichung (2.21) zu

$$R_{st} = B\Delta n N_A, \quad (2.23)$$

unter der Annahme, dass  $N_A > \Delta n > n_0$  und  $\Delta n = \Delta p$  ist. Um den zeitlichen Verlauf der Überschussladungsträgerkonzentration nach Abschalten der Generation zu untersuchen, werden (2.22) und (2.23) in die Kontinuitätsgleichung (2.11) eingesetzt. Die Lösung ergibt einen exponentiellen Abfall der Überschussladungsträgerkonzentration

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) e^{\left(-\frac{t}{\tau_{st,n}}\right)} \quad (2.24)$$

mit der charakteristischen Lebensdauer der Elektronen für strahlende Rekombination  $\tau_{st,n} = \frac{1}{BN_A}$ . Somit lässt sich die Rekombinationsrate der Minoritätsladungsträger auch in Abhängigkeit von der Lebensdauer schreiben

$$R_{st} = \frac{\Delta n}{\tau_{st,n}}. \quad (2.25)$$

Für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Absorberschichten beträgt die Dotierung typischerweise  $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und die Materialkonstante  $B \sim 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . [23] Damit ergibt sich  $\tau_{st,n} \sim 1 \text{ } \mu\text{s}$ .

### Auger-Rekombination

Ein Elektron oder Loch mit großer kinetischer Energie kann durch Stoßionisation ein Elektron-Loch Paar erzeugen. Der Umkehrprozess dazu ist die Auger-Rekombination. Dabei wird die bei der Rekombination von Elektron und Loch frei werdende Energie von einem weiteren Elektron oder Loch aufgenommen und durch Stöße mit Phononen an das Gitter abgegeben. Demzufolge handelt es sich um einen nicht-strahlenden Rekombinationsprozess. Bei dieser Art der Rekombination sind immer ein Elektron-Loch Paar und ein Elektron bzw. Loch beteiligt. Die Rekombinationsrate der Auger-Rekombination ergibt sich zu

$$R_{aug} = np(C_n n + C_p p). \quad (2.26)$$

$C_n$  und  $C_p$  sind die materialabhängigen Auger-Konstanten. Für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGSe) Halbleiter ist der Term für die Elektronen auf Grund der p-Dotierung im Niederanregungsfall vernachlässigbar. Aus der Rekombinationsrate lässt sich analog zur strahlenden Rekombination eine charakteristische Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_{aug} = \frac{1}{C_p N_A^2}$  bestimmen. Da die Auger-Rekombination wie die strahlende Rekombination ein unvermeidbarer Prozess ist, ist es wichtig, auch diese Größe abzuschätzen. Für die Auger-Konstante gilt eine obere Schranke  $C_p \leq 10^{-28} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$ . [24] Bei einer typischen Dotierung ergibt sich  $\tau_{aug} \geq 100 \text{ } \mu\text{s}$ . Somit kann die Auger-Rekombination für kleine äußere Anregungen vernachlässigt werden.

### Shockley-Read-Hall-Rekombination

Bei der Störstellen-Rekombination können Elektronen und Löcher durch sukzessive Energieabgabe von einer Störstelle, welche beispielsweise durch Defekte im Volumen des Halbleitermaterials entstehen kann, eingefangen werden. Durch diese strahlungslose Energieabgabe in Form von Phononen steigt die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons vom

Leitungsband in das Valenzband. Besonders effektiv sind dabei Störstellen, welche energetisch in der Mitte der Bandlücke liegen. Die Einfang- und Emissionsraten der Elektronen ( $R_{n,St}, G_{n,St}$ ) und der Löcher ( $R_{p,St}, G_{p,St}$ ) hängen von den Konzentrationen der Ladungsträger im Leitungs- ( $n$ ) bzw. Valenzband ( $p$ ), den Einfangquerschnitten  $\sigma_n, \sigma_p$ , den thermischen Geschwindigkeiten der Ladungsträger  $v_n, v_p$ , den Emissionskoeffizienten  $\beta_n, \beta_p$ , der Dichte der besetzten Defekte  $n_{St}$ , der Dichte der unbesetzten Defekte ( $N_{St} - n_{St}$ ) sowie deren energetischer Lage  $E_{St}$  ab. Die Größe der Einfangquerschnitte ist im Wesentlichen durch die Art der Störstelle bestimmt. Beispielsweise weist eine unbesetzte neutrale akzeptorartige Störstelle einen kleineren Einfangquerschnitt für die Elektronen auf als eine unbesetzte positiv geladene donatorartige Störstelle. Ist eine akzeptorartige Störstelle mit einem Elektron besetzt und damit negativ geladen, weist sie einen größeren Einfangquerschnitt für Löcher auf als eine besetzte und damit neutrale donatorartige Störstelle. Im Folgenden sind die Einfang- und Emissionsraten für einen Defekt der Dichte  $N_{St}$  gegeben:

$$R_{n,St} = \sigma_n v_n n (N_{St} - n_{St}) \quad (2.27)$$

$$G_{n,St} = \beta_n n_{St} \quad (2.28)$$

$$R_{p,St} = \sigma_p v_p p n_{St} \quad (2.29)$$

$$G_{p,St} = \beta_p (N_{St} - n_{St}). \quad (2.30)$$

Zur Bestimmung der Emissionskoeffizienten wird die Kontinuitätsgleichung (2.11) im Gleichgewicht und ohne externe Anregung betrachtet:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \beta_n n_{St} - \sigma_n v_n n (N_{St} - n_{St}) = 0. \quad (2.31)$$

Daraus ergibt sich für den Emissionskoeffizienten von Elektronen aus der Störstelle in das Leitungsband

$$\beta_n = \sigma_n v_n N_C e^{-\frac{E_C - E_{St}}{kT}}, \quad (2.32)$$

und für den Emissionskoeffizienten von Löchern aus der Störstelle in das Valenzband

$$\beta_p = \sigma_p v_p N_V e^{-\frac{E_{St} - E_V}{kT}}. \quad (2.33)$$

Auf Grund der schnellen Thermalisierung sind die Energie- und Geschwindigkeitsverteilung

der Elektronen und Löcher, sowie die Einfangquerschnitte und die Emissionskoeffizienten unter Beleuchtung etwa gleich derer im Dunkeln. [18] Aus den Bilanzgleichungen und der Ladungsneutralität des Halbleiters lässt sich die Rekombinationsrate ( $R_{SRH}$ ), die sogenannte Shockley-Read-Hall-Gleichung bestimmen [18]

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{SRH,p0}(n + n^*) + \tau_{SRH,n0}(p + p^*)}. \quad (2.34)$$

Darin ist  $n^* = N_C e^{-\frac{E_C - E_{St}}{kT}}$ ,  $p^* = N_V e^{-\frac{E_{St} - E_V}{kT}}$  und die minimalen Lebensdauern der Elektronen bzw. Löcher  $\tau_{SRH,(n_0,p_0)} = (\sigma_{n,p} v_{n,p} N_{St})^{-1}$ . Eine Abschätzung des Einflusses der Störstellen-Rekombination auf die effektive Rekombinationslebensdauer der Minoritätsladungsträger für eine typische CIGSe-Solarzelle mit  $v_n = 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $\sigma_n = 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  und  $N_{St} \gg 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [25], ergibt  $\tau_{SRH,n0} \leq 10 \text{ ns}$ . Daran ist zu erkennen, dass die Störstellen-Rekombination der dominierende Rekombinationsprozess in einer Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle ist.

### Oberflächenrekombination

Analog zur Störstellen-Rekombination im Volumen erfolgt hier die Rekombination von Elektron und Loch strahlungslos über Defektzustände innerhalb der Bandlücke. Auf Grund der fehlenden Nachbaratome bzw. durch das Auftreten von Fremdatomen an Oberflächen oder Grenzflächen treten solche Zustände besonders häufig und meist mit einer kontinuierlichen Energieverteilung auf. Die Rekombinationsrate  $R_{Ob,n}$  pro Fläche für Elektronen lässt sich schreiben als

$$R_{Ob,n} = \sigma_{Ob,n} v_n N_{Ob,p} n. \quad (2.35)$$

Hierin ist  $N_{Ob,p}$  die Gesamtdichte (pro Fläche) der Oberflächendefekte. Die Güte einer Oberfläche wird durch ihre maximale Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{n0}$  bestimmt

$$S_{n0} = \sigma_{Ob,n} v_n N_{Ob,p}. \quad (2.36)$$

Um den Einfluss der Oberflächenrekombination auf die effektive Rekombinationslebensdauer bestimmen zu können, hat Sproul [26] numerisch die kleinsten Eigenwerte  $a_0$  der Gleichung

$$\frac{1}{\tau_{Ob,n}} = a_0^2 D_n \quad (2.37)$$



mit

$$\tan(a_0 d) = \frac{S_1 + S_2}{a_0 D_n - \frac{S_1 S_2}{a_0 D_n}} \quad (2.38)$$

bestimmt. Darin sind  $S_1$  und  $S_2$  die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten der Vorder- bzw. der Rückseite. Unter der Annahme, dass nur eine der beiden Grenzflächen rekombinationsaktiv ist ( $S_1$  oder  $S_2$  gleich Null), lässt sich der Einfluss der Oberflächenrekombination in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Diffusionskonstante abschätzen [26]

$$\frac{1}{\tau_{Ob,n}} = \frac{1}{\frac{d}{S_{n_0}} + \frac{4}{D_n} \left(\frac{d}{\pi}\right)^2}. \quad (2.39)$$

Oberflächen geringer Qualität besitzen Rekombinationsgeschwindigkeiten im Bereich von  $10^5 \text{ cm s}^{-1}$  bis  $10^6 \text{ cm s}^{-1}$ . Für eine CIGSe-Absorberschicht mit  $D_n = 0.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $S_{n_0} = 10^5 \text{ cm s}^{-1}$  und einer Dicke von  $3 \mu\text{m}$  ergibt sich nach Gleichung (2.39)  $\tau_{Ob,n} = 76 \text{ ns}$ . Wird die Absorberschichtdicke auf  $d = 0.2 \mu\text{m}$  reduziert, ergibt sich  $\tau_{Ob,n} = 0.5 \text{ ns}$ . Daran ist zu erkennen, dass die Oberflächenrekombination vor allem für sehr dünne Schichten eine entscheidende Rolle spielt. Um einen Eindruck dafür zu bekommen, welche Rekombinationsgeschwindigkeit in der Realität für gute Grenzflächen erreichbar ist, wird hier das Beispiel der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche angeführt. Daran lassen sich sehr niedrige Rekombinationsgeschwindigkeiten  $\leq 10 \text{ cm s}^{-1}$  erreichen. [18] Unter der Annahme, dass eine so geringe Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit auch für CIGSe erreicht werden kann, ergibt sich für eine CIGSe-Absorberschicht mit  $D_n = 0.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $S_{n_0} = 10^1 \text{ cm s}^{-1}$  und einer Dicke von  $3 \mu\text{m}$  nach Gleichung (2.39)  $\tau_{Ob,n} = 30 \mu\text{s}$ . Wird die Absorberschichtdicke auf  $d = 0.2 \mu\text{m}$  reduziert, ergibt sich  $\tau_{Ob,n} = 2 \mu\text{s}$ . Durch die Verringerung der Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit, würde deren Einfluss auch für ultradünne CIGSe-Absorberschichten vernachlässigbar klein.

#### 2.1.4 Sammlungsfunktion und Photostrom

Nachdem nun die Generation und die Rekombinationsmechanismen bekannt sind, kann die Photostromdichte  $j_{Ph}$  bestimmt werden

$$j_{ph} = -e_0 \int_{-d_n}^{d_p} G(z) \eta_c(z) dz. \quad (2.40)$$

Dabei wird  $\eta_c(z)$  als ortsabhängige Sammlungsfunktion bezeichnet. Die Sammlungsfunktion gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Ladungsträger, welcher am Ort  $z$  generiert wird, zum Photostrom beiträgt. Innerhalb der Raumladungszone gilt  $\eta_c(w_p \geq z \geq -w_n) = 1$ . Ein Ladungsträger im quasi-neutralen Bereich kann durch Diffusion zur RLZ gelangen oder rekombinieren. Mit Hilfe des Reziprozitätstheorems [27] kann  $\eta_c(z)$  im quasi-neutralen Bereich aus der normierten Überschussladungsträgerdichte eines unbeleuchteten p-n Übergangs mit angelegter Spannung bestimmt werden

$$\eta_c(z) = \frac{\Delta n(z)}{\Delta n(w_p)}. \quad (2.41)$$

Durch Lösen der stationären Kontinuitätsgleichung mit den Randbedingungen für die Sammlungsfunktion

$$\eta_c(w_p) = 1 \quad (2.42)$$

$$e_0 D_n \left. \frac{d\eta_c(z)}{dz} \right|_{z=d_p} = e_0 S_{n_0} \eta_c(d_p) \quad (2.43)$$

ergibt sich im eindimensionalen Fall die orts- und spannungsabhängige Sammlungsfunktion

$$\eta_c(z, U) = \frac{\frac{1}{L_n} \cosh\left(\frac{-z-d_p}{L_n}\right) - \frac{S_{n_0,b}}{D_n} \sinh\left(\frac{-z-d_p}{L_n}\right)}{\frac{S_{n_0,b}}{D_n} \sinh\left(\frac{d_p-w_p(U)}{L_n}\right) + \frac{1}{L_n} \cosh\left(\frac{d_p-w_p(U)}{L_n}\right)}. \quad (2.44)$$

Hierbei ist  $L_n = \sqrt{D_n \tau_{eff,n}}$  die Diffusionslänge der Elektronen im p-Gebiet des Halbleiters und  $S_{n_0,b}$  die Rekombinationsgeschwindigkeit am Rückkontakt. Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich der Einfluss der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit auf die Sammlungswahrscheinlichkeit abschätzen. Ist  $S_{n_0,b} < D_n/L_n$ , ist ihr Einfluss vernachlässigbar.

Um den Einfluss einer ortsabhängigen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit auf die Sammlungsfunktion zu untersuchen, ist es notwendig, diese für zwei oder drei Dimensionen zu berechnen. Die Lösung der Kontinuitätsgleichung im Mehrdimensionalen ist nur für wenige Spezialfälle möglich. Dazu zählt beispielsweise die „Zweidimensionale Wärmeleitung in parallel berandeten Platten“ bei bestimmten Randbedingungen. [28] Da aber die Lösung der stationären Kontinuitätsgleichung mit den gegebenen Randbedingungen analytisch nur für den eindimensionalen Fall möglich ist, wird im Folgenden eine numerische Lösung vor-

gestellt. Für den dreidimensionalen Fall muss Gleichung (2.45) mit den Randbedingungen (2.46) - (2.48) gelöst werden. Dies geschieht in einer Einheitszelle mit periodischen Randbedingungen ((2.49) - (2.52)).

$$\frac{1}{\tau_{eff}} \eta_c(x, y, z) = D_n \left( \frac{\partial^2 \eta_c(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta_c(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta_c(x, y, z)}{\partial z^2} \right) \quad (2.45)$$

$$\eta_c(x, y, -w_p) = 1 \quad (2.46)$$

$$S_{n_0, A} \eta_c(x, y, -d_p) = D_n \left. \frac{\partial \eta_c(x, y, z)}{\partial z} \right|_{z=-d_p} \quad \text{für } x, y \in \mathbb{A} \quad (2.47)$$

$$S_{n_0, B} \eta_c(x, y, -d_p) = D_n \left. \frac{\partial \eta_c(x, y, z)}{\partial z} \right|_{z=-d_p} \quad \text{für } x, y \in \mathbb{B} \quad (2.48)$$

$$\eta_c(0, y, z) = \eta_c(L_x, y, z) \quad (2.49)$$

$$\eta_c(x, 0, z) = \eta_c(x, L_y, z) \quad (2.50)$$

$$\left. \frac{\partial \eta_c(x, y, z)}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \eta_c(x, y, z)}{\partial x} \right|_{x=L_x} \quad (2.51)$$

$$\left. \frac{\partial \eta_c(x, y, z)}{\partial y} \right|_{y=0} = \left. \frac{\partial \eta_c(x, y, z)}{\partial y} \right|_{y=L_y} \quad (2.52)$$

Dabei wird ein Volumen  $[0, L_x] \times [0, L_y] \times [w_p, d_p]$  betrachtet, wobei die Fläche bei  $z = d_p$  aus einem Gebiet  $\mathbb{A}$  mit der Rekombinationsgeschwindigkeit  $S_{n_0, \mathbb{A}}$  und einem Gebiet  $\mathbb{B}$  mit der Rekombinationsgeschwindigkeit  $S_{n_0, \mathbb{B}}$  besteht. Abbildung 5 ist eine schematische Darstellung der Einheitszelle, in welcher das Gleichungssystem gelöst wird. Mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode kann dieses System punktweise gelöst werden. Die Ergebnisse für unterschiedliche Rekombinationsgeschwindigkeiten werden in Kapitel 4.1.3 vorgestellt. Eine weitere Möglichkeit die Photostromdichte zu bestimmen, ist die Integration (Gleichung (2.53)) über das Produkt aus der wellenlängenabhängigen externen Quanteneffizienz (EQE) einer Solarzelle und der Photonenstromdichte  $\Phi$  des Sonnenspektrums. Die EQE gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein auf die Solarzelle treffendes Photon einer bestimmten Wellenlänge zum Photostrom beiträgt. Die Photonenstromdichte der Sonne auf der Erde (AM1.5g) ist in Abbildung 6 für den in dieser Arbeit relevanten Wellenlängenbereich dargestellt.

$$j_{Ph} = -e_0 \int_0^\infty EQE[\lambda] \Phi[\lambda] d\lambda \quad (2.53)$$

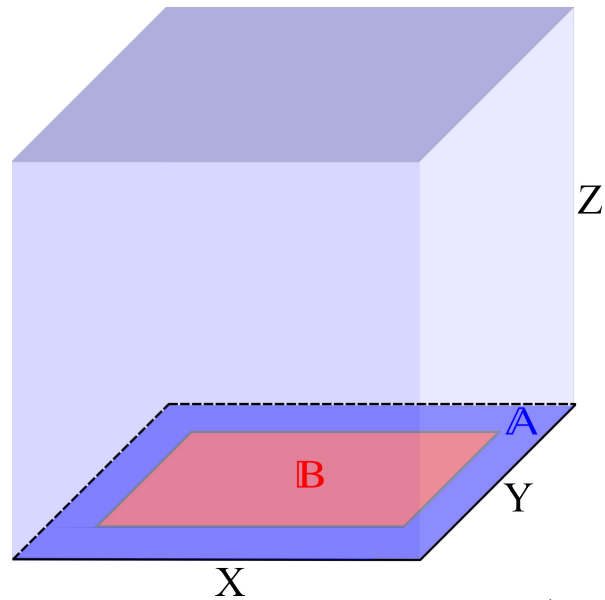


Abbildung 5: Einheitszelle in welcher das Gleichungssystem (2.45) - (2.52) gelöst wird. Die Grundfläche beinhaltet die Gebiete  $\mathbb{A}$  (blau) und  $\mathbb{B}$  (rot) mit unterschiedlicher Rekombinationsgeschwindigkeit.

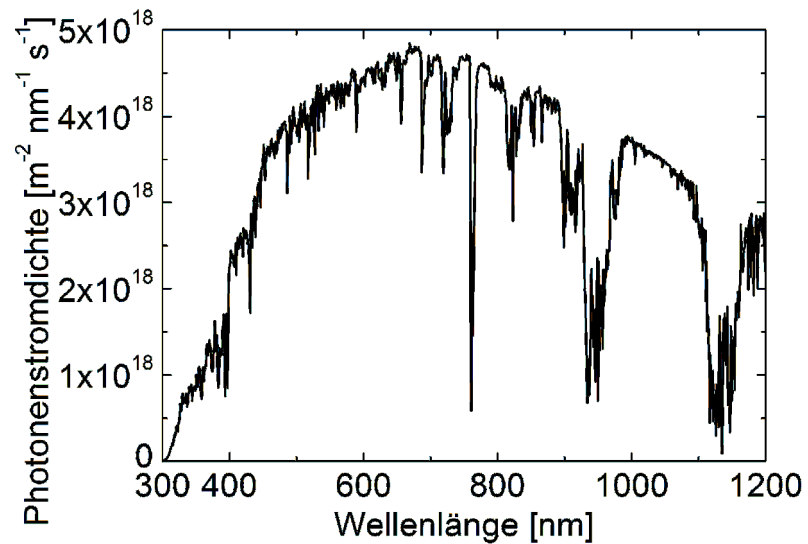


Abbildung 6: Photonenstromdichte der Sonne auf der Erde (AM1.5g). [21]

## 2.2 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich mit der Herstellung und Untersuchung von Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid Dünnschichtsolarzellen befasst. Das Schichtsystem, aus welchem diese Dünnschichtsolarzelle besteht, ist in Abbildung 7 dargestellt. Als Substrat dient ein 3mm dickes Kalk-Natron Glas, auf welches für einige Proben eine Barrierschicht aus  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  abgeschieden wird, um die Diffusion von Alkalimetallen aus dem Glas in die darüber liegenden Schichten zu vermeiden. Darauf wird der Molybdän Rückkontakt mittels Sputterdeposition abgeschieden. Per physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) wird der Absorber ( $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ) aufgebracht. Dabei kommt es zur Bildung einer  $\text{MoSe}_2$  Schicht zwischen dem Rückkontakt und dem Absorbermaterial [29–33]. Auf den Absorber wird eine dünne Pufferschicht aus CdS nasschemisch abgeschieden. Als transparenter Frontkontakt wird eine Kombination aus intrinsischem ZnO und hoch dotiertem Al:ZnO verwendet. Abschließend wird zur besseren Kontaktierung ein Kontaktgitter aus ca.  $3\ \mu\text{m}$  Ni/Al/Ni mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden. Der p-n Übergang zur Trennung der Ladungsträger besteht in diesem Schichtsystem aus dem p-leitenden Absorber mit einer Bandlücke zwischen 1.02 eV und 1.69 eV [34] und den beiden n-leitenden Schichten CdS ( $E_g=2.4\ \text{eV}$  [35]) und Al:ZnO ( $E_g=3.3\ \text{eV}$  [35]). Auf Grund der sehr hohen Dotierung des Al:ZnO ( $\sim 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$  [36]) im Vergleich zur geringen Dotierung des Absorbers ( $10^{14}\ \text{cm}^{-3}$  bis  $10^{16}\ \text{cm}^{-3}$  [37]) befindet sich nahezu die gesamte Raumladungszone im Absorbermaterial und im Puffer. Wie im Banddiagramm (Abbildung 8) zu sehen ist, kommt es im Bereich

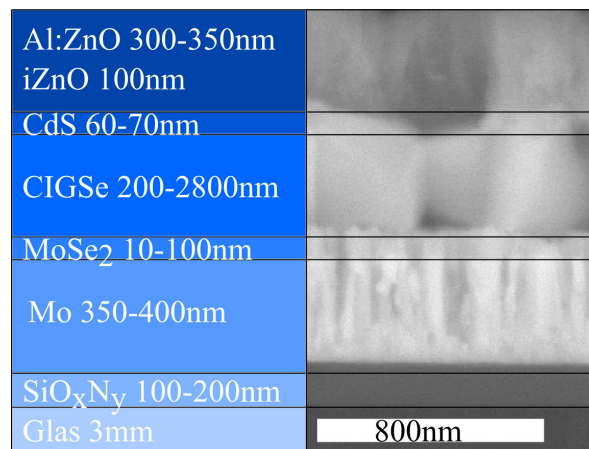


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer CIGSe-Solarzelle anhand einer Querschnittsaufnahme.

der Raumladungszone zur Bandverbiegung. Die in der RLZ getrennten Elektron-Loch Paare werden zu den entsprechenden Kontakten beschleunigt: die Löcher zum Rückkontakt und die Elektronen zum Frontkontakt. Der so entstehende Ladungsträgerfluss entspricht dem Photostrom, welcher vermindert um den Dunkelstrom den Gesamtstrom bildet. Das  $\text{MoSe}_2$  am Rückkontakt spielt dabei eine kritische Rolle. Einerseits bildet sich an der  $\text{MoSe}_2/\text{CIGSe}$  Grenzfläche ein ohmscher Kontakt aus, andererseits bildet die  $\text{Mo}/\text{MoSe}_2$  Grenzfläche eine Schottky-Barriere für Löcher [38, 39]. Ist die  $\text{MoSe}_2$  Schicht dünn genug, können die Löcher durch die Barriere tunneln, was zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der Solarzelle führt [38, 39]. Ist das  $\text{MoSe}_2$  zu dick, vergrößert sich der Serienwiderstand der Solarzelle, was sich negativ auf die elektrischen Eigenschaften auswirkt [38, 39]. Die Gruppe um Wada et al. hat dazu viele Untersuchungen durchgeführt [33, 40–43].

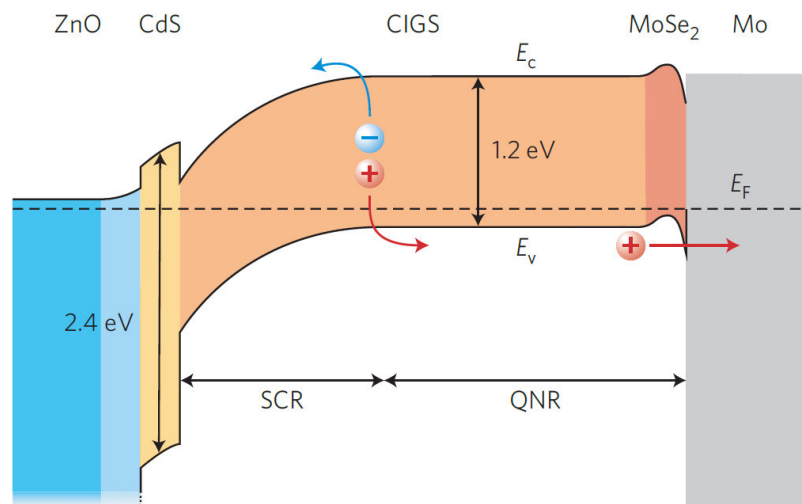


Abbildung 8: Banddiagramm einer CIGSe-Solarzelle. (Nach Ref. [44]) Das Licht dringt durch den Frontkontakt ( $\text{ZnO}$ ) und den Puffer ( $\text{CdS}$ ) in die Solarzelle ein und wird im Absorber ( $\text{CIGSe}$ ) absorbiert. Die dadurch entstehenden Elektronen und Löcher fließen zum Front- bzw. Rückkontakt.

## 2.3 Transfermatrixmethode

Zur Bestimmung des Brechungsindex  $n$  und des Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  der Absorberschichten wird die Transfermatrixmethode verwendet. [45, 46] Dazu wurde der komplexe Brechungsindex  $(n + i\kappa)$  punktweise (für jede Wellenlänge) so lange variiert, bis die berechneten Werte mit den gemessenen Werten der Transmission und Reflexion übereinstimmen. Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Bestimmung von  $n$  und  $\kappa$  für das Glas-Substrat und das Doppelschichtsystem Glas-Absorber beschrieben.

### 2.3.1 Bestimmung von $n$ und $\kappa$ von Glas

Da das Substrat auf Grund seiner Dicke von 3 mm sehr dick im Vergleich zur Kohärenzlänge des Lichts ist, wird von inkohärenter Reflexion und Transmission ausgegangen. Das Licht der Wellenlänge  $\lambda$  mit der Photonenstromdichte  $j_0$  trifft senkrecht auf die glatte Luft/Glas Grenzfläche. Auf Grund der geringen Absorption im Glas gibt es unendlich viele interne Reflexionen. Abbildung 9(a) stellt die Anteile aus Transmission und Reflexion an den verschiedenen Grenzflächen schematisch dar, wobei A und B Photonenstromdichten sind. Die Reflexion und Transmission an der Grenzfläche 0/1 wird gemäß  $\begin{pmatrix} A_0^+ \\ B_0^+ \end{pmatrix} = M_{01} \begin{pmatrix} A_1^- \\ B_1^- \end{pmatrix}$  beschrieben durch die Matrix  $M_{01}$

$$M_{01} = \frac{1}{T_{01}} \begin{pmatrix} -R_{01} & 1 \\ T_{01}^2 - R_{01}^2 & R_{01} \end{pmatrix}. \quad (2.54)$$

$T_{01}$  ist der Transmissionskoeffizient, welcher gegeben ist durch  $1 - R_{01}$ , und  $R_{01}$  kann aus den Fresnelschen Formeln berechnet werden

$$R_{01} = \left| \frac{n_1 + i\kappa_1 - n_0 - i\kappa_0}{n_1 + i\kappa_1 + n_0 + i\kappa_0} \right|^2. \quad (2.55)$$

Die Beziehung zwischen der Photonenstromdichte an der Grenzfläche 0/1 und der Grenzfläche 1/2 wird gemäß  $\begin{pmatrix} A_1^- \\ B_1^- \end{pmatrix} = M_1 \begin{pmatrix} A_1^+ \\ B_1^+ \end{pmatrix}$  durch die Matrix  $M_1$  beschrieben.

$$M_1 = \begin{pmatrix} 0 & e^{-\frac{4\pi\kappa_1}{\lambda} d_1} \\ e^{\frac{4\pi\kappa_1}{\lambda} d_1} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

Schließlich wird die Reflexion und Transmission an der Grenzfläche 1/2 beschrieben durch die Matrix  $M_{12}$  aus  $\begin{pmatrix} A_1^+ \\ B_1^+ \end{pmatrix} = M_{12} \begin{pmatrix} A_2^- \\ B_2^- \end{pmatrix}$  mit

$$M_{12} = \frac{1}{T_{12}} \begin{pmatrix} -R_{12} & 1 \\ T_{12}^2 - R_{12}^2 & R_{12} \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

und mit  $T_{12} = 1 - R_{12}$ . Somit ergibt sich für den gesamten Lichteinfall bzw. Lichtaustritt  $\begin{pmatrix} A_0^+ \\ B_0^+ \end{pmatrix} = M_{01} M_1 M_{12} \begin{pmatrix} A_2^- \\ B_2^- \end{pmatrix}$ .

Mit den Annahmen  $A_0^+ = j_0$ ,  $B_0^+ = j_r$ ,  $A_2^- = 0$  und  $B_2^- = j_t$  folgt für die reflektierte Photonenstromdichte  $j_r$  und die transmittierte Photonenstromdichte  $j_t$

$$\frac{j_r}{j_0} = R_{01} + \frac{T_{01}^2 R_{01} e^{-\frac{8\kappa\pi}{\lambda} d_1}}{1 - R_{10} R_{12} e^{-\frac{8\kappa\pi}{\lambda} d_1}} \quad (2.58)$$

$$\frac{j_t}{j_0} = \frac{T_{01} T_{12} e^{-\frac{4\kappa\pi}{\lambda} d_1}}{1 - R_{10} R_{12} e^{-\frac{8\kappa\pi}{\lambda} d_1}}. \quad (2.59)$$

Mit  $n_0 = n_2 = n_{Luft} \approx 1$ ,  $\kappa_0 = \kappa_2 = \kappa_{Luft} \approx 0$  ist es nun möglich,  $n_1$  und  $\kappa_1$  für jede Wellenlänge so lange zu variieren, bis die Rechnung das Experiment widerspiegelt.

### 2.3.2 Bestimmung von $n$ und $\kappa$ des Absorbers

Mit Hilfe des Reflexions- und Transmissionsspektrums der Absorber/Substrat Doppelschichtstruktur ist es nun möglich, die optischen Eigenschaften  $n$  und  $\kappa$  des Absorbermaterials zu bestimmen. Dabei fällt das Licht von der Absorberseite aus ein, wie in Abbildung 9(b) zu sehen ist. Auf Grund der großen Schichtdicke des Substrates wird von inkohärentem



Licht im Substrat und kohärentem Licht innerhalb des Absorbers ausgegangen. Analog zu den Matrizen (2.54), (2.56) und (2.57) ergibt sich für die Substratmatrix

$$M_2 = \begin{pmatrix} 0 & e^{-\frac{4\pi\kappa_2}{\lambda} d_2} \\ e^{\frac{4\pi\kappa_2}{\lambda} d_2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$M_{23} = \frac{1}{T_{23}} \begin{pmatrix} -R_{23} & 1 \\ T_{23}^2 - R_{23}^2 & R_{23} \end{pmatrix}. \quad (2.60)$$

Bei der Absorbermatrix müssen nun Interferenzeffekte berücksichtigt werden. Daraus ergeben sich die Transfermatrizen  $M_{01}$ ,  $M_1$ ,  $M_{12}$  der elektrischen Feldstärke  $E$  und  $F$

$$M_{01} = \frac{1}{t_{01}} \begin{pmatrix} r_{01} & 1 \\ 1 & r_{01} \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

$$M_1 = \begin{pmatrix} 0 & e^{-\frac{2\pi}{\lambda} d_1 (\kappa_1 - i n_1)} \\ e^{\frac{2\pi}{\lambda} d_1 (\kappa_1 - i n_1)} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

$$M_{12} = \frac{1}{t_{12}} \begin{pmatrix} r_{12} & 1 \\ 1 & r_{12} \end{pmatrix} \quad (2.63)$$

wobei  $r_{01}$ ,  $r_{12}$ ,  $t_{01}$ ,  $t_{12}$  die Fresnel Koeffizienten der Reflexion bzw. Transmission darstellen

$$r_{01} = \frac{(n_0 + i\kappa_0) - (n_1 + i\kappa_1)}{(n_0 + i\kappa_0) + (n_1 + i\kappa_1)} \quad (2.64)$$

$$t_{01} = \frac{2(n_0 + i\kappa_0)}{(n_0 + i\kappa_0) + (n_1 + i\kappa_1)}. \quad (2.65)$$

Damit lässt sich die Reflexion und Transmission des Absorbers bestimmen

$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ F_0^+ \end{pmatrix} = M_{01} M_1 M_{12} \begin{pmatrix} E_2^- \\ F_2^- \end{pmatrix}$ . Da an der Absorber/Substrat Grenzfläche ein Übergang in der Betrachtung zwischen kohärentem und inkohärentem Licht stattfindet, müssen die elektrischen Feldstärken  $E_2^-$ ,  $F_2^-$ ,  $E_0^+$  und  $F_0^+$  nach folgender Beziehung in Photonenstromdichten umgewandelt werden  $A_2^- = \frac{n_2 \epsilon_0 \lambda}{2h} |E_2^-|^2$  und  $B_2^- = \frac{n_2 \epsilon_0 \lambda}{2h} |F_2^-|^2$ . Dabei gilt es, die Randbedingungen  $j_0 = \frac{n_0 \epsilon_0 \lambda}{2h} |E_0^-|^2$  und  $j_r = \frac{n_0 \epsilon_0 \lambda}{2h} |F_0^-|^2$  mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$ ,  $B_3^- = j_t$  und  $A_3^- = 0$  zu beachten. Außerdem gibt es keine Korrelation der Phasen von  $E_2^-$

und  $F_2^-$  mit  $E_0^+$  und  $F_0^+$ . Damit ergeben sich nun  $\frac{j_r}{j_0}$  und  $\frac{j_t}{j_0}$  analog zu (2.58) und (2.59).

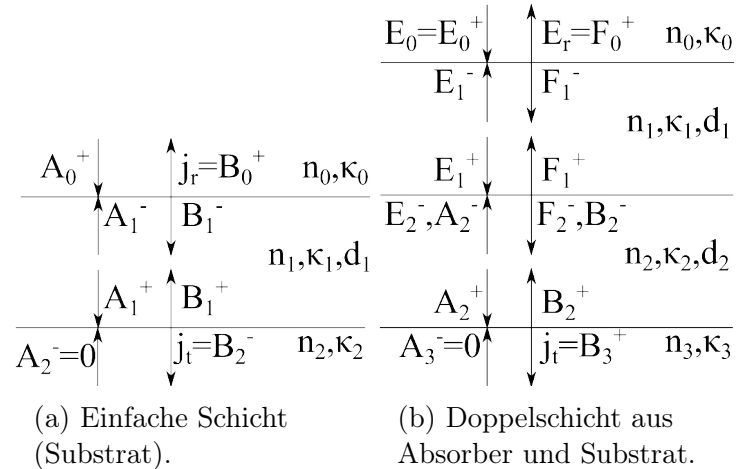


Abbildung 9: Schematische Darstellung des optischen Wegs für das reine Substrat und eine zweischichtige Struktur (Absorber/Substrat) als Grundlage zur Berechnung der optischen Konstanten.

## 2.4 Optische Eigenschaften der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle

Zur genauen Charakterisierung des Einflusses der Absorberschichtdicke auf die Eigenschaften der Solarzelle ist es nötig, die optischen Eigenschaften der verschiedenen Schichten der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle zu kennen. Dazu werden im Folgenden die komplexen Brechungsindizes der Schichten des Schichtsystems dargestellt.

Abbildung 10(a) zeigt die Brechungsindizes  $n$  der verschiedenen Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der dazugehörige Extinktionskoeffizient  $\kappa$  ist in Abbildung 10(b) dargestellt. [47–50] Für CIGSe sind die Werte aus zwei Quellen [47, 50] aufgeführt, um zu verdeutlichen, dass die optischen Konstanten  $n$ ,  $\kappa$  für das gleiche Materialsystem voneinander abweichen können. Somit ist es wichtig, die optischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Absorberschichten neu zu bestimmen. Da es sich bei allen Materialien, mit Ausnahme von Molybdän, um Halbleiterverbindungen handelt, ist gut zu erkennen, dass  $\kappa$  für Wellenlängen, welche größer als die Bandlücke sind, gegen Null geht. Eine Ausnahme hierbei ist das von Paulson et al. bestimmte  $\kappa$ , welches nicht auf Null abfällt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass entweder die Bandlückenenergie kleiner ist als 1.033 eV ( $\lambda \geq 1200$  nm), oder die Messung im Bereich großer Wellenlängen mit einem Fehler behaftet ist. Aus der Beziehung

$$\alpha = \kappa \frac{4\pi}{\lambda} \quad (2.66)$$

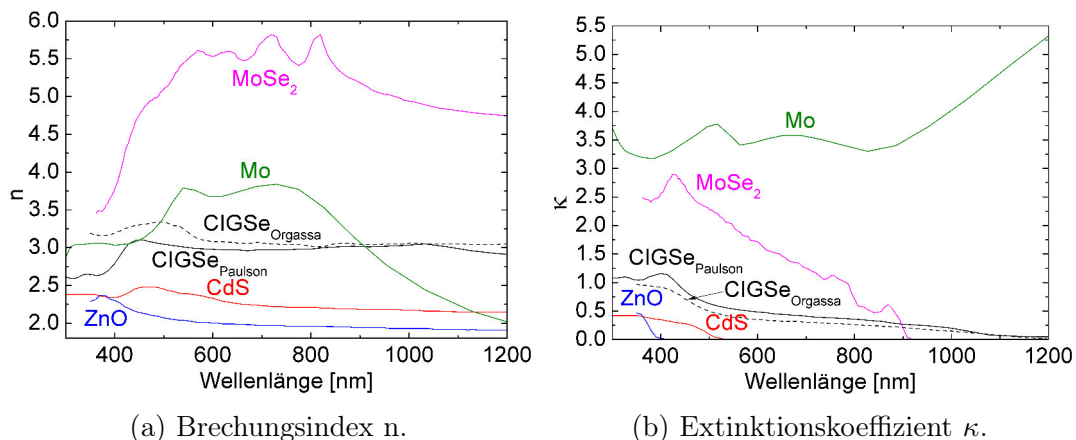


Abbildung 10: Literaturwerte für die komplexen Brechungsindizes der Einzelschichten der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle. [47–50]

ergibt sich der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient  $\alpha$ , welcher in Abbildung 11 dargestellt ist. Dieser geht für Wellenlängen unterhalb der Bandlücke somit ebenfalls gegen Null. Auch hierbei gibt es deutliche Unterschiede zwischen den beiden Quellen für CIGSe. Im Bereich der Bandlücke ( $\geq 1100$  nm) fällt der aus den Daten von Orgassa bestimmte Absorptionskoeffizient stark ab, wohingegen der aus den Daten von Paulson et al. bestimmte fast konstant bleibt und nicht gegen Null geht. Diese Unterschiede sind besonders für ultradünne Absorberschichten kritisch, da sich kleine Änderungen im Absorptionskoeffizienten dann direkt auf den maximal möglichen Photostrom auswirken.

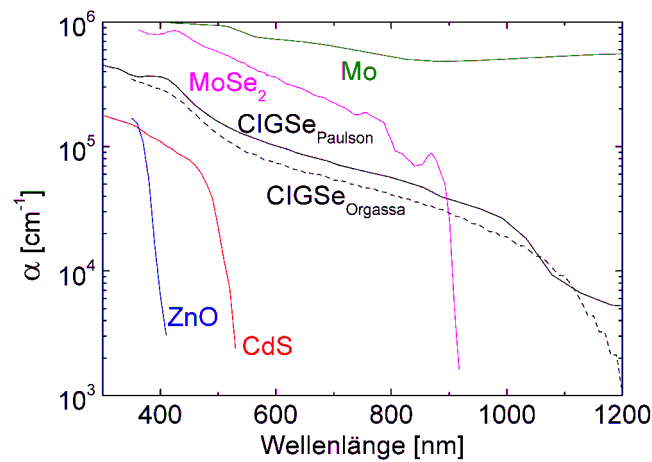


Abbildung 11: Absorptionskoeffizienten der einzelnen Schichten berechnet aus Literaturwerten mit Gleichung (2.66). [47–50]

---

## 3 Experimentelle Methoden

Im Folgenden wird das Verfahren zur Abscheidung ultradünner Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorberschichten, zur Strukturierung der dielektrischen Schicht und zur Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz vorgestellt.

### 3.1 Abscheidung der Absorberschichten mit der Präparationsanlage BAK600

Die Präparation der CIGSe-Absorberschichten fand in einer Vakuumkammer vom Typ Balzers BAK600 statt. Diese ist mit zwei Drehschiebervorpumpen und einer Öldiffusionspumpe ausgestattet und erlaubt somit Drücke kleiner  $10^{-6}$  mbar während des Herstellungsprozesses und Enddrücke von  $10^{-7}$  mbar. Abbildung 12 zeigt den Innenraum der geöffneten Kammer. Darin befinden sich 4 Verdampferquellen der Firma LUXEL des Typs Radak II. Aus denen werden die hochreinen (>99,999%) Elemente Kupfer (1), Gallium (2), Indium (3), Selen (4) und die Verbindung Natriumfluorid (5) verdampft. Beim Verdampfen der Metalle lösen sich Metall-Atome aus der Oberfläche und treten über die Quellöffnung aus. Im Gegensatz dazu wird Selen in Form von Molekülketten verdampft ( $Se_n$ ,  $2 \leq n \leq 8$ ). [51] Zur Kontrolle des Selenflusses befindet sich ein Front Load Single Crystal Sensor (6) von INFICON in der Kammer. Im oberen Teil ist die Substrathalterung (9) zu sehen, welche während des Präparationsprozesses rotiert, um eine gleichmäßigere Abscheidung zu gewährleisten. Die Probertemperatur wird mittels Thermoelements an der Glasrückseite der Probe gemessen. Zur Messung der Heizertemperatur befindet sich ein Thermoelement auf dem Graphitheizer. Dieser befindet sich zirka 5 cm oberhalb des Substrats unter der Edelstahlabdeckung (10) und erzeugt ein homogenes Strahlungsfeld. Zur Abschattung des Substrathalters von den Quellen ist ein Substratshutter (11) vorhanden. Zur Temperaturregelung stehen Eurotherm-2408-Regler zur Verfügung. Unter den Hülsen auf dem Kammerboden befinden sich ein Laser (7) und ein Detektor (8). Diese dienen der in-situ Prozesssteuerung mittels Laserlichtstreuung. [52]

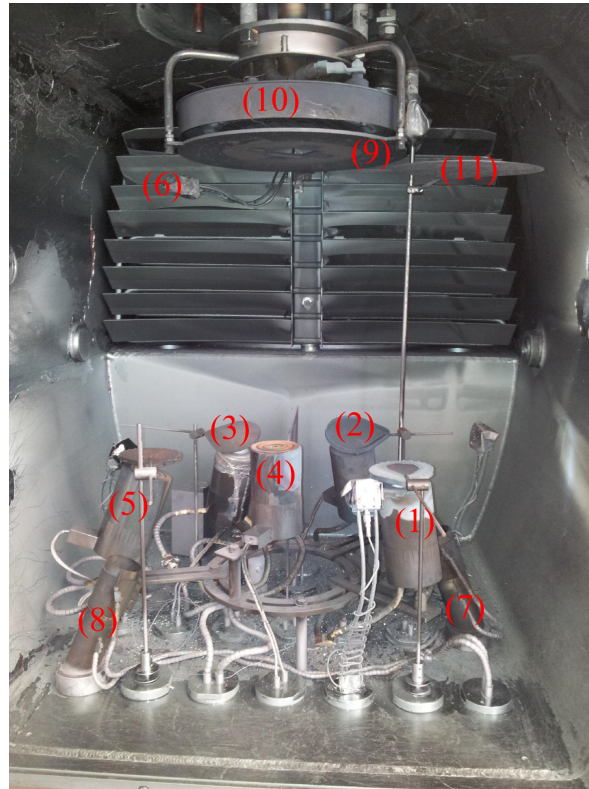


Abbildung 12: Aufdampfkammer zur Präparation von CIGSe-Absorberschichten. (1)-(5) Quellen für Kupfer, Indium, Gallium, Selen und Natriumfluorid. (6) Kristallsensor zur Schichtdickenmessung. (7) Laser und (8) Detektor für in-situ Laserlichtstreuung. (9) Drehbarer Substrathalter. (10) Abdeckung des Graphitheizers. (11) Substratshutter.

#### 3.1.1 Präparation ultradünner $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschichten

Zur Präparation der  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschichten kommt ein 3-Stufen Prozess zum Einsatz. [53,54] Dieser ermöglicht es, sowohl die Schichtdicke als auch die Stöchiometrie (Kupfer-zu-Indium-Gallium-Atomverhältnis (CGI)) für ultradünne Absorberschichten ( $\sim 200$  nm) während des Wachstums zu kontrollieren und einzustellen. Als Substrat wird ein Kalk-Natron Glas (Soda-lime-Glass (SLG)) verwendet, welches mit einer 350 nm bis 500 nm dicken Molybdänschicht besputtert wurde. Der Flächenwiderstand des Molybdäns beträgt  $\sim 0.3 \Omega/\square$ . Im Gegensatz zu den Proben der ersten und zweiten Probenserie, besitzen alle anderen Proben eine Barrierschicht aus  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  zwischen dem Glas und der Molybdänschicht, um eine Diffusion der Alkalimetalle aus dem Glas in den Absorber zu verhindern, und um den Na-

triumgehalt durch eine spätere Zugabe gezielt einstellen zu können. Während des gesamten Präparationsprozesses wird Selen mit konstanter Rate angeboten. In der ersten Prozessphase werden Indium und Gallium verdampft, um eine  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ -Vorschicht zu erstellen. Dies geschieht bei einer Substrattemperatur von  $400^\circ\text{C}$ . Über die Einstellung der Dicke dieser Vorschicht wird die letztliche Gesamtschichtdicke der Absorberschicht im Wesentlichen festgelegt. Außerdem wird über das Angebot von Indium und Gallium das Gallium-zu-Gallium-Indium-Atomverhältnis (GGI) festgelegt. Zur Echtzeit-Bestimmung der Schichtdicke kommt das Verfahren der Laserlichtstreuung zum Einsatz. [55] Zu Beginn der zweiten Phase wird die Substrattemperatur nominell auf  $625^\circ\text{C}$  erhöht. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass dies ungefähr der Glasübergangstemperatur von  $540^\circ\text{C}$  entspricht. Während dieser Phase wird solange Kupfer angeboten, bis ein CGI von 1.09 erreicht ist. Damit der Wärmeeintrag und die Dauer der kupferreichen Phase für alle Proben gleich ist, wird die Verdampfungsrate von Kupfer mit abnehmender Schichtdicke herabgesetzt. Abschließend werden bei gleicher Substrattemperatur wieder Indium und Gallium angeboten, um die Zusammensetzung in ein kupferarmes Regime zu überführen. Auch hierfür werden die Verdampfungsraten mit abnehmender Schichtdicke reduziert, um eine bessere Kontrolle der Stöchiometrie zu

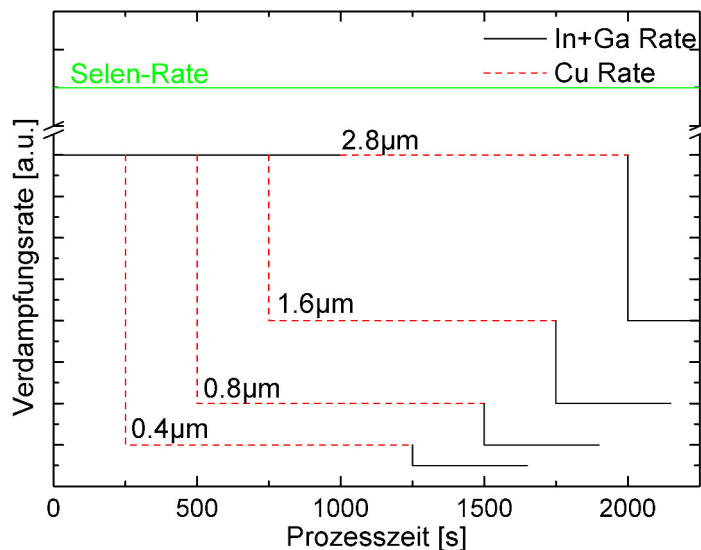


Abbildung 13: Schematische Darstellung des 3-Stufen Prozesses für unterschiedliche Ziel-Absorberschichtdicken. In der ersten Phase wird In+Ga mit konstanter Rate unabhängig von der Ziel-Schichtdicke angeboten. In der zweiten und dritten Phase werden die Raten so angepasst, dass für diese Phasen gleiche Prozesszeiten unabhängig von der Absorberschichtdicke erreicht werden.

gewährleisten. Abbildung 13 stellt den schematischen Verlauf der Verdampfungsraten während eines 3-Stufen Prozesses für unterschiedliche Ziel-Absorberschichtdicken dar. Für die Probenserien (III-VI) ist es auf Grund der Diffusionsbarriere notwendig, Natrium am Prozesse gezielt anzubieten. Dazu wird das Substrat auf 450 °C abgekühlt und Natriumfluorid mit einer Verdampfungsrate von 0.2 Å/s bis zur gewünschten Schichtdicke angeboten. Dabei wird weiterhin Selen angeboten. Dieses als „Post-Deposition-Treatment“ (PDT) bezeichnete Verfahren ist Ref. [56] nachempfunden. Die Elementzusammensetzung der Absorberschichten wurde mit Hilfe des Verfahrens der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) in einem Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Dabei werden die Atome durch den Beschuss mit Elektronen angeregt und emittieren dadurch charakteristische Röntgenstrahlung. Die Informationstiefe hängt dabei im Wesentlichen von der Eindringtiefe der Elektronen in die zu untersuchende Schicht ab. Bei Absorberschichtdicken von 2.8 µm können die Elektronen die Schicht auch für eine Beschleunigungsenergie von 30 keV nicht durchdringen. Daher spiegeln die Zusammensetzungen der dicken Absorberschichten nicht den Mittelwert über die gesamte Schichtdicke wider. Für Schichtdicken unterhalb von 1.6 µm können die Elektronen den Absorber durchdringen, was dadurch gekennzeichnet ist, dass die charakteristische Emissionslinie des Molybdäns im Spektrum sichtbar wird. Daher wird der Fehler in der Zusammensetzung für dünne Absorberschichten kleiner im Vergleich zu den dicksten Absorberschichten. Die mit Hilfe der EDX bestimmte Zusammensetzung der Absorberschichten, das verwendete Substrat und die Schichtdicke des NaF sind in Tabelle 1 für alle Proben aufgelistet.



### 3.1 Abscheidung der Absorberschichten mit der Präparationsanlage BAK600

Tabelle 1: Probenübersicht mit Angabe des verwendeten Substrats, der Absorber- und NaF-Schichtdicke und der mit Hilfe der EDX bestimmten Zusammensetzung. Weitere Parameter der Serien V und VI finden sich in Tabelle 7.

Probe	Substrat	CGI	GGI	$d_{\text{CIGSe}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{\text{NaF}}$ [nm]
Probenserie I					
AI	SLG	0.9	0.24	2.8	-
BI	SLG	0.88	0.24	1.6	-
CI	SLG	0.93	0.22	0.8	-
DI	SLG	0.91	0.28	0.4	-
Probenserie II					
AII	SLG/Mo	0.89	0.32	2.82	-
BII	SLG/Mo	0.84	0.34	1.55	-
CII	SLG/Mo	0.89	0.32	0.82	-
DII	SLG/Mo	0.94	0.35	0.36	-
Probenserie III					
AIII	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.9	0.33	2.8	25
BIII	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.82	0.33	1.6	12.5
CIII	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.83	0.44	0.8	6.8
DIII	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.89	0.36	0.4	3.2
EIII	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.89	0.39	0.2	1.6
Probenserie IV					
AIV	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.9	0.4	0.19	-
BIV	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.93	0.39	0.19	1.6
CIV	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.95	0.38	0.19	0.2
DIV	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.93	0.36	0.19	0.08
Probenserie V					
AV	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.88	0.28	0.19	1.6
BV	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo/SiO <sub>2</sub>	0.88	0.28	0.19	1.6
CV	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo/SiO <sub>2</sub>	0.88	0.28	0.19	1.6
DV	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo/SiO <sub>2</sub>	0.88	0.28	0.19	1.6
Probenserie VI					
AVI	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo	0.92	0.29	0.19	1.6
BVI	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo/SiO <sub>2</sub>	0.92	0.29	0.19	1.6
CVI	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo/SiO <sub>2</sub>	0.92	0.29	0.19	1.6
DVI	SLG/SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /Mo/SiO <sub>2</sub>	0.92	0.29	0.19	1.6

## 3.2 Strukturierung der dielektrischen Schicht am Rückkontakt

Im Folgenden werden verschiedene Methoden zur Strukturierung einer dielektrischen Schicht ( $\text{SiO}_2$ ), sowie deren Vor- und Nachteile, vorgestellt. Im Anschluss wird das Verfahren, welches sich als am geeignetsten herausstellte, die Laserinterferenzlithographie, detailliert beschrieben. Die Experimente zur Abscheidung des Oxids und dessen anschließende Strukturierung finden in einem Reinraum der Klasse 100 statt.

### 3.2.1 Vor- und Nachteile verschiedener Strukturierungsverfahren

Die zur Verfügung stehenden Verfahren sind die Fotolithographie, die Nanoimprintlithographie und die Laserinterferenzlithographie. Bei der Fotolithographie wird in einem ersten Schritt mittels Rotationsbeschichtung ein Fotolack auf die Oberfläche aufgetragen. Dieser wird durch eine geeignete Maske belichtet und anschließend entwickelt. Zum Übertragen der sich nun im Fotolack befindlichen Struktur in das Dielektrikum schließt sich ein plasmaunterstützter Trockenätzschritt an. Abschließend wird der Fotolack von der Oberfläche entfernt. Dieses Verfahren eignet sich sehr gut für große Flächen und ist sehr gut reproduzierbar, aber ist auf Grund von Interferenzeffekten im Schichtsystem  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  nicht für die gewünschte Strukturgröße geeignet. Abbildung 14 zeigt eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme der Oberfläche einer entwickelten Fotolackschicht. Darin ist zu erkennen, dass sich zwischen den

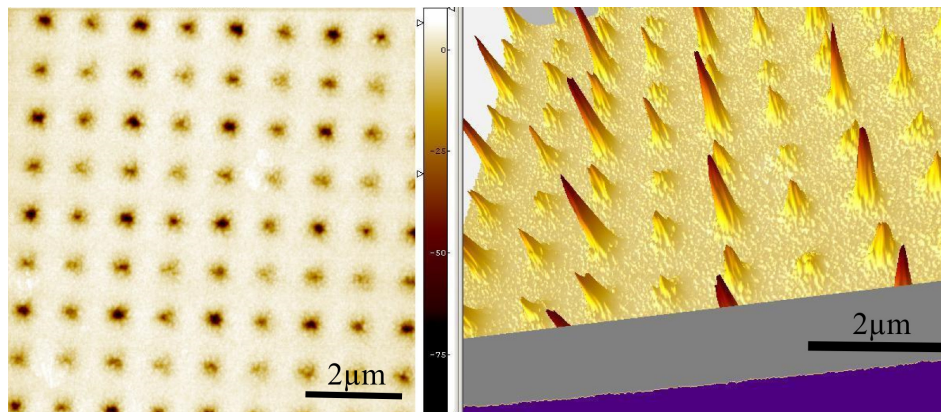
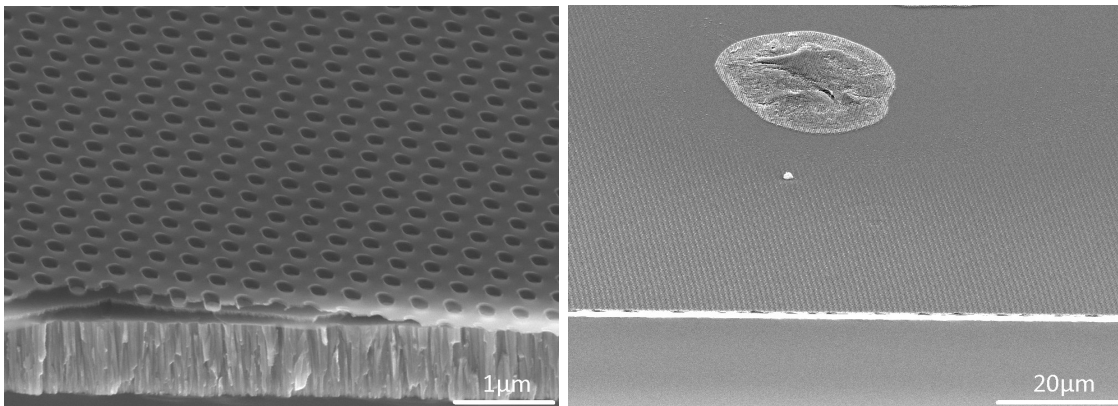


Abbildung 14: Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer entwickelten Fotolackschicht, welche zwischen den gewünschten Löchern (Periodenlänge  $2\ \mu\text{m}$ ) weitere kleinere aufweist.

gewünschten Löchern noch weitere kleinere Löcher befinden, welche auf Grund von Belichtung durch Interferenzen entstanden sind.

Bei der Nanoimprintlithographie (NIL) wird das zu strukturierende Dielektrikum mit einem Positiv beschichtet (PMMA). Darauf wird ein Stempel gedrückt und gleichzeitig das PMMA über seine Glasübergangstemperatur erhitzt, so dass sich die Strukturen vom Stempel in das Positiv übertragen lassen. Nach dem Abkühlen des PMMA kann der Stempel entfernt werden und im Anschluss mit einem Ätzschritt das Tiefenprofil in das  $\text{SiO}_2$  übertragen werden. Abschließend werden die Reste des PMMA entfernt. In Abbildung 15 ist die Oberfläche einer mittels NIL strukturierten Oberfläche zu sehen. Daran ist zu erkennen, dass das Verfahren die gewünschte Struktur abbildet, aber kleinste Partikel ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) die Strukturen im Stempel zerstören können. Außerdem können leichte Unebenheiten der Oberfläche zu einer ungleichmäßigen Eindringtiefe des Stempels führen, was den folgenden Ätzschritt maßgeblich beeinflusst. Daher hat sich dieses Verfahren als nicht geeignet zur Strukturierung des vorliegenden Schichtsystems herausgestellt. Als drittes Verfahren kommt die Laserinterferenzlithographie (LIL) zum Einsatz. Wie bei der Fotolithographie wird in einem ersten Schritt



(a) Gute Übertragung der Struktur vom Stempel in das  $\text{SiO}_2$  an nicht verunreinigten Stellen der Probe.

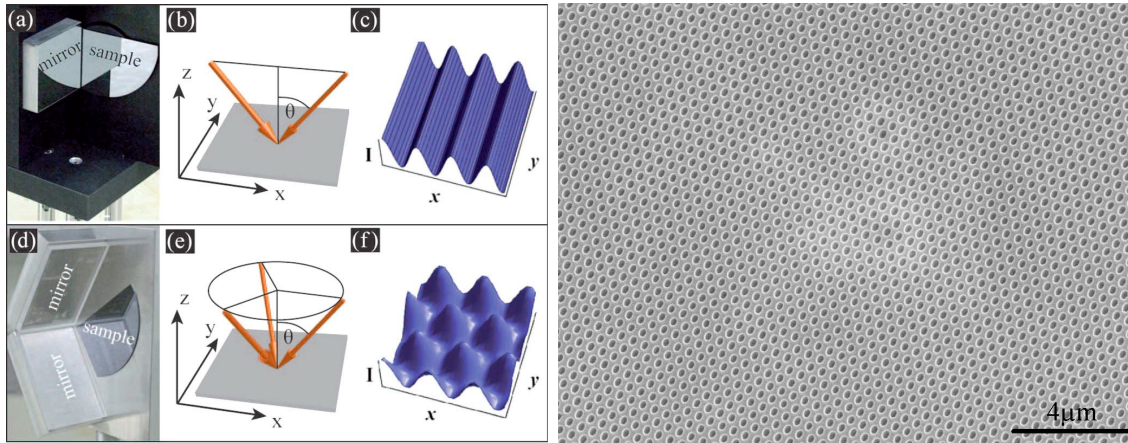
(b) REM-Aufnahme der Probenoberfläche nach erfolgter NIL Strukturierung, wobei sich ein Partikel auf der Oberfläche befand. Dadurch ist die Umgebung der Verunreinigung nicht strukturiert. Außerdem wird der Stempel durch die Unebenheit an dieser Stelle zerstört

Abbildung 15: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Oberfläche einer mit NIL strukturierten Probe.

ein Fotolack aufgetragen. Dieser wird dann in einem maskenfreien Verfahren belichtet. Mit Hilfe eines Lloyds-Interferometers kommt es zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz des Lichts; das Interferenzmuster wird somit auf den Fotolack übertragen. Nach dem Entwickeln des Lacks folgen ein Ätzschritt und das Entfernen der Lackreste. Die Vorteile dieses Verfahrens sind, dass es nicht zu ungewollten Interferenzen kommen kann und keine Maske benötigt wird, welche durch eventuelle Verunreinigungen auf der Oberfläche beschädigt werden könnte. Außerdem ist eine großflächige und gleichmäßige Strukturierung möglich - im vorliegenden Aufbau maximal  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ . Die belichtbare Fläche hängt im Wesentlichen von der Größe der Spiegel des Lloyds-Interferometers ab. Mit einem ausreichend großen Lloyds-Interferometer könnten auch deutlich größere Flächen belichtet werden. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Strukturgröße und deren Periode nicht unabhängig voneinander gewählt werden können und diese Größen von der verwendeten Wellenlänge des Lasers abhängen. Trotzdem erweist sich dieses Verfahren als das vielversprechendste.

#### 3.2.2 Rückkontaktstrukturierung mittels Dreistrahl-Laserinterferenzlithographie

Zur Strukturierung der Proben mittels Laserinterferenzlithographie wird das Verfahren der Dreistrahl-Laserinterferenzlithographie (DLIL) nach Ref. [57] genutzt. Das zu strukturierende Siliziumdioxid wird mittels Elektronenstrahlverdampfung auf die  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  großen Substrate (SLG/SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/ Mo) abgeschieden. Zur homogenen Abscheidung rotiert der Probenhalter. Im Anschluss wird die Oxidschichtdicke auf einer Siliziumreferenz aus optischen Ellipsometriemessungen bestimmt. Die verwendeten Substrate sind identisch zu denen, welche auch für die Präparation der unstrukturierten Referenzen verwendet wurden. Nach der Oxidbeschichtung wird mittels Rotationsabscheidung (15 s bei 500/min und 90 s bei 4000/min) ein Haftvermittler (AR 300-80) und ein negativ Fotolack (AR-N4240) der Firma Allresist auf die Oxidoberfläche aufgetragen. Der Fotolack ist im Verhältnis 1:2 mit dem Verdünner (AR 300-12) verdünnt. Der Haftvermittler wird nach der Beschichtung 3 min bei 180 °C und der Fotolack 10 min bei 85 °C ausgehärtet. Dadurch wird eine Fotolackdicke von ~200 nm erreicht. Im Anschluss daran wird der Fotolack belichtet. Dies geschieht mit Hilfe eines UV-Lasers der Wellenlänge  $\lambda = 266\text{ nm}$  und einer Leistung von typischerweise 3 mW. Um auf der Probe ein Interferenzmuster zu erzeugen, wird ein modifiziertes Lloyds-Interferometer verwendet. Bei diesem Interferometer handelt es sich um zwei Lloyds-Spie-



(a) Standard-Lloyds-Spiegelinterferometer, (b) Wellenvektoren des einfallenden Lichts, (c) zugehörige linienförmige Intensitätsverteilung; (d) Dreistrahlinterferometer, (e) daraus resultierende Wellenvektoren (f) und die dazugehörige hexagonale Intensitätsverteilung. [57]

(b) REM-Aufnahme der Probenoberfläche nach erfolgter DLIL Strukturierung.

Abbildung 16: Schematische Darstellung der Dreistrahl-Laserinterferenz und eine REM-Oberflächenaufnahme der damit erzeugten Struktur in einer SiO<sub>2</sub> Schicht auf Molybdän.

gel, welche senkrecht zur Probe und im Winkel von 120° zueinander angeordnet sind (siehe Abbildung 16(a) (d)). Dadurch treffen drei Wellenfronten auf die Probe, wodurch ein hexagonales Interferenzmuster auf der Probenoberfläche entsteht (Abbildung 16(a)). Typische Belichtungszeiten liegen zwischen 3 und 6 Minuten. Danach wird der Lack 30 min bei 85 °C gehärtet und anschließend für zirka 30 s entwickelt (AR 300-47). Mit Hilfe des Einfallswinkels  $\theta$  kann die Periode  $P_{DLIL}$  des erzeugten Gitters eingestellt und nach Gleichung (3.67) berechnet werden.

$$P_{DLIL} = \frac{\lambda}{1.5 \sin \theta} \quad (3.67)$$

Bei einem Einfallswinkel von 22° bzw. 49° ergibt sich somit eine Periodenlänge von 473 nm bzw. 235 nm. Abbildung 16(b) zeigt die Oberfläche einer mittels DLIL strukturierten Probe. Daran ist sehr gut die Homogenität über große Bereiche zu erkennen. Auf Grund der Größe der verwendeten Spiegel ist die Fläche, welche belichtet werden kann, beschränkt. Um die gesamte Probenfläche mit Strukturen größerer Periode als 473 nm zu belichten, kommt ein

abgewandeltes Verfahren zum Einsatz. Dabei wird mit Hilfe zweier Lloyds-Spiegel ein balkenförmiges Interferenzmuster auf der Probe erzeugt. Durch zweimaliges belichten, wobei die Probe nach der ersten Belichtung um  $90^\circ$  gedreht wird, ist es möglich, ein quadratisches Muster zu erzeugen. Die Periodenlänge wird dabei über den Winkel der beiden Spiegel zueinander eingestellt. Die Übertragung der Struktur aus dem Fotolack in das  $\text{SiO}_2$  geschieht in einem plasmaunterstützten Trockenätzschritt nach Ref. [58]. Dabei beträgt der Prozessdruck 5.9 mTorr und die Probentemperatur  $15^\circ\text{C}$ . Als Prozessgase kommen 40 sccm  $\text{C}_4\text{F}_8$  und 15 sccm  $\text{O}_2$  zum Einsatz. Zur Erzeugung des Plasmas werden zwei verschiedene Verfahren verwendet. Zum einen ein Hochfrequenzplasma mit einer Leistung von 105 W und zum anderen ein induktiv gekoppeltes Plasma mit einer Leistung von 2500 W. Außerdem wird an die Probe eine Gleichspannung von 104 V angelegt. Die Prozessdauer beträgt 65 s.

### 3.3 Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz

In diesem Abschnitt wird das Verfahren zur Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz (TRPL) beschrieben. Abbildung 17 zeigt schematisch den Aufbau. Zur Anregung wurde ein gepulster Dioden-Laser der Firma Edingburgh Photonics mit einer Wellenlänge  $\lambda_{\text{Anregung}} = 638 \text{ nm}$ , einer Pulslänge  $t_{\text{Puls}} = 88 \text{ ps}$  und einer Repetitionsrate von 1 MHz verwendet. Das Laserlicht wird mit einer Sammellinse ( $L_1$ ) auf die Probe fokussiert. Die Photolumineszenz-

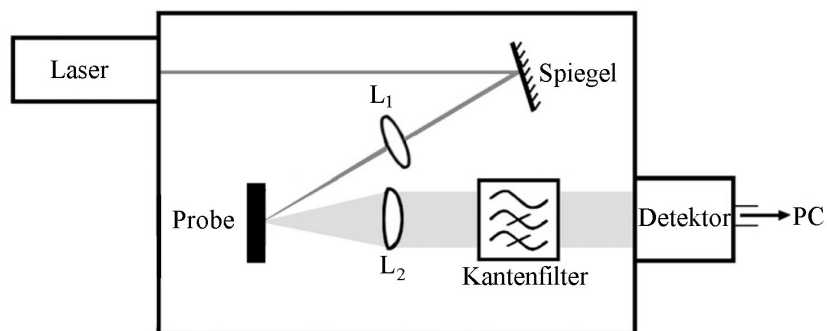


Abbildung 17: Schematischer Aufbau zur Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz nach Ref. [59]. Das Laserlicht wird mit Hilfe der Linse  $L_1$  auf die Probe fokussiert. Die entstehenden Photolumineszenzphotonen werden mit der Linse  $L_2$  gesammelt und treffen dann kollimiert auf den Detektor. Der Kantenfilter dient zur Unterdrückung des Laserlichts.

Photonen werden mit einer zweiten Linse ( $L_2$ ) gesammelt und treffen dann kollimiert auf den Detektor. Um zu verhindern, dass das Laserlicht auf den Detektor trifft, wird ein Langpassfilter mit einer Wellenlänge von 850 nm vor dem Detektor verwendet. Als Detektor wird ein Photomultiplier (H10330A-45) von HAMAMATSU, welcher im Wellenlängenbereich von 950 nm bis 1400 nm detektiert, verwendet. In Kombination mit der PCI-Karte TimeHarp200 von PicoQuant zur zeitkorrelierten Einzelphotonzählung kann eine minimale Zeitauflösung von 700 ps erreicht werden. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer Injektion  $j_0 = 9 \times 10^9$  Photonen/cm<sup>2</sup> pro Laserpuls durchgeführt. Um mögliche Degradationseffekte, wie sie in der Literatur berichtet werden [13, 60], zu verringern, wurden die Messungen weniger als 30 min nach dem Entnehmen der Probe aus der Prozesskammer durchgeführt. Zur Messung der Absorberrückseite wurde der Absorber mittels eines „Lift-Off“ Prozesses vom Molybdänrückkontakt getrennt. Dazu wurde ein Stempel mit einer Fläche von 0.28 cm<sup>2</sup> mit Zweikomponenten-Epoxydharz auf die Absorbenschicht geklebt und nach 90 min Trocknung abgerissen. Ein ähnliches Verfahren wurde auch in Ref. [29] verwendet. Außerdem ist es wichtig zu erwähnen, dass der verwendete Zweikomponenten-Epoxydharz die TRPL-Messung nicht beeinflusst. Dies wurde überprüft in dem die TRPL-Messung von der Vorderseite durch eine dünne Epoxydharz-Schicht durchgeführt wurde. Die so gemessenen TRPL-Transienten unterscheiden sich nicht von denen ohne Epoxydharz.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel umfasst die Ergebnisse der durchgeführten Versuche sowie deren Interpretation. Dabei wird zuerst im Rahmen der theoretischen Vorbetrachtungen der Einfluss der optischen Reflexion am Rückkontakt für ein einfaches eindimensionales System und ein komplexeres dreidimensionales System untersucht. Außerdem wird der Einfluss einer ortsabhängigen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit auf die Ladungsträgersammlung analysiert. Anschließend werden die Eigenschaften des Absorbermaterials und der daraus entstandenen Solarzellen für unterschiedliche Schichtdicken charakterisiert. Mit Hilfe von Simulationen der Solarzellenparameter wird die Schlüssigkeit der Experimente überprüft. Abschließend werden Solarzellen mit strukturierten Kontakten charakterisiert und die Ergebnisse mit den dreidimensionalen optischen Simulationen verglichen.

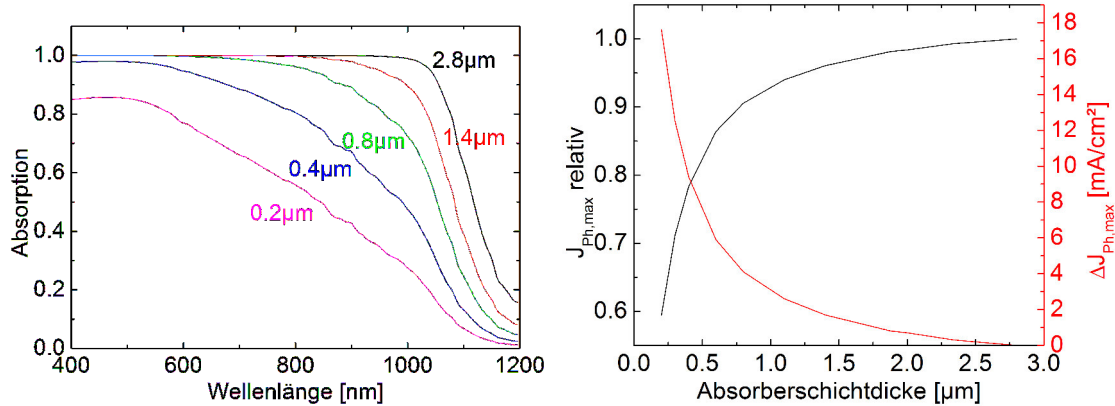
### 4.1 Theoretische Vorbetrachtungen

#### 4.1.1 Rückkontaktreflexion

Um den Einfluss verschiedener Rückkontaktreflexionen zu untersuchen, wird die Absorption  $A$  mit Hilfe der Transfermatrixmethode berechnet. Als Ausgangspunkt wird die Absorption in einer Absorberschicht ohne Rückkontaktreflexion für verschiedene Schichtdicken berechnet. Zur Berechnung wird hierfür und im Folgenden für die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  Absorberschicht der in Kapitel 4.2.1 bestimmte komplexe Brechungsindex verwendet. Der Grund dafür ist der große Unterschied zwischen dem komplexen Brechungsindex aus der Literatur und dem in dieser Arbeit bestimmten (vgl. Abbildung 26(a)). Wie in Abbildung 18(a) zu sehen ist, nimmt die Absorption mit abnehmender Schichtdicke vor allem für Wellenlängen größer als 600 nm deutlich ab. Um nun den Einfluss der verminderten Absorption auf den Photostrom zu quantifizieren, wird über das Produkt aus wellenlängenabhängiger Absorption und Photonenstromdichte des Sonnenspektrums integriert (Gleichung (2.53)). Daraus ergibt sich der maximal mögliche Photostrom  $J_{Ph,max}$ , wenn jedes erzeugte Elektron-Loch Paar zum Photostrom beiträgt. Abbildung 18(b) zeigt den relativen und absoluten Verlust im maximalen Photostrom auf Grund der abnehmenden Absorberschichtdicke. Der maximale Photostrom für eine 200 nm dicke Absorberschicht ohne Rückkontaktreflexion sinkt um  $\sim 17.6 \text{ mA/cm}^2$  im Vergleich zu einer  $2.8 \mu\text{m}$  dicken Absorberschicht. Relativ entspricht das einem Verlust



## 4.1 Theoretische Vorbetrachtungen

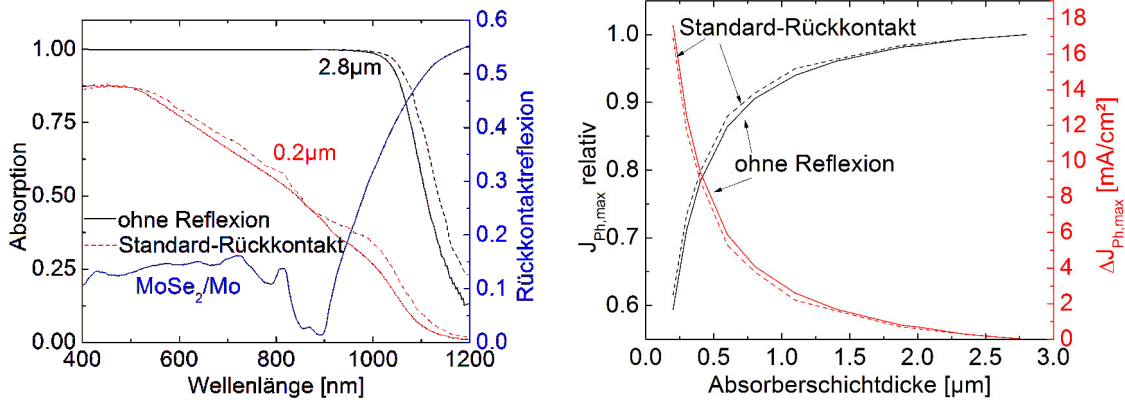


(a) Absorptionsvermögen der Absorberschicht ohne Reflexion am Rückkontakt.

(b) Verlust im maximal möglichen Photostrom auf Grund der abnehmenden Absorberschichtdicke.

Abbildung 18: Darstellung des Absorptionsvermögens der Absorberschicht mit unterschiedlicher Schichtdicke und der daraus ermittelte Verlust im maximal möglichen Photostrom ohne Berücksichtigung von Reflexion am Rückkontakt, berechnet mit den komplexen Brechungsindizes für CIGSe aus Kapitel 4.2.1.

von 40%. Im nächsten Schritt wird das Absorptionsvermögen einer Absorberschicht mit einem Standard-Rückkontakt unter Verwendung der komplexen Brechungsindizes für Mo bzw. MoSe<sub>2</sub> aus Ref. [48] bzw. [49] berechnet. Dazu wird ein Rückkontakt bestehend aus einer 100 nm dicken MoSe<sub>2</sub> Schicht und 400 nm Mo zur Berechnung verwendet (vergleiche Abbildung 7). Das sich für diesen Rückkontakt ergebende Reflexionsvermögen und die Absorption im Absorber sind in Abbildung 19(a) dargestellt. Die Reflexion am Rückkontakt bewirkt, vor allem für Wellenlängen oberhalb von 900 nm, eine leichte Erhöhung der Absorption. Dadurch reduziert sich der Verlust im maximal möglichen Photostrom auf  $\sim 16.9 \text{ mA/cm}^2$  (Abbildung 19(b)). Wie in Abbildung 19(a) zu erkennen ist, reflektiert der Standard-Rückkontakt im Wellenlängenbereich unterhalb von 1000 nm weniger als 25% des einfallenden Lichts. Daher ist es notwendig, die optischen Eigenschaften des Rückkontakts zu optimieren, um den Verlust durch die verringerte Absorption bei ultradünnen Absorberschichten zu reduzieren. Hierfür eignet sich zum Beispiel SiO<sub>2</sub> als dünne Schicht zwischen dem Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorber und dem Molybdän Rückkontakt. Abbildung 20(a) zeigt die Reflexion an einem Mo/SiO<sub>2</sub> Rückkontakt, mit SiO<sub>2</sub>-Schichtdicken zwischen 20 nm und 160 nm, im Vergleich zu dem Standard-Mo/MoSe<sub>2</sub> Rückkontakt. Zur Berechnung wurde für SiO<sub>2</sub> der Brechungsindex aus Ref. [61] verwendet. Es ist zu erkennen, dass bis zu einer Schichtdicke von 80 nm

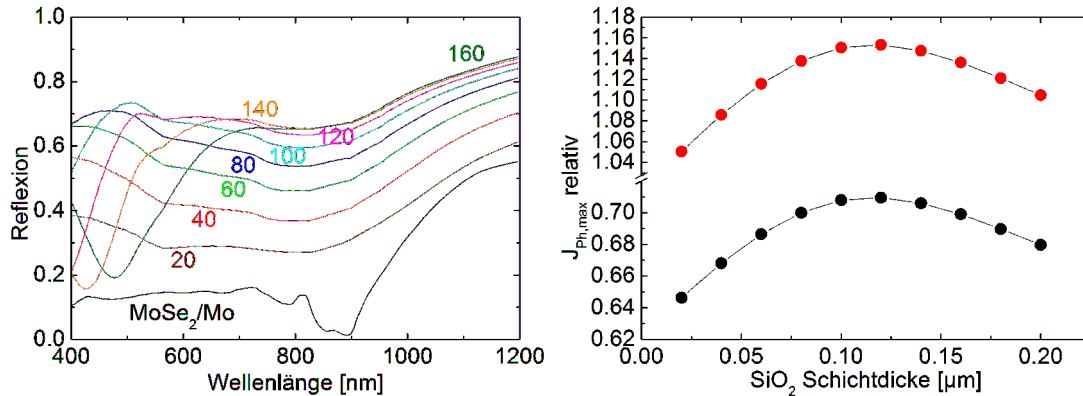


(a) Absorptionsvermögen der Absorberschicht, sowie die dazugehörige Rückkontaktreflexion.

(b) Verlust im Photostrom auf Grund der abnehmenden Absorberschichtdicke.

Abbildung 19: Darstellung des Absorptionsvermögens der Absorberschicht mit unterschiedlicher Schichtdicke und der daraus ermittelte Verlust im Photostrom im Vergleich mit und ohne Reflexion am Standard-Mo/MoSe<sub>2</sub> Rückkontakt. Berechnung mit den komplexen Brechungsindizes für CIGSe aus Kapitel 4.2.1 und für Mo bzw. MoSe<sub>2</sub> aus Ref. [48] bzw. [49].

die Reflexion über den gesamten Wellenlängenbereich zunimmt. Mit zunehmender Schichtdicke kommt es zu einer Verringerung der Reflexion im Bereich kurzer Wellenlängen auf Grund von destruktiver Interferenz. Für Schichten bis zu einer Dicke von 120 nm steigt die Reflexion oberhalb der Wellenlänge von 600 nm weiter an. Abbildung 20(b) stellt zum einen den relativen Gewinn im maximalen Photostrom einer 200 nm dicken Absorberschicht mit Mo/SiO<sub>2</sub> Rückkontakt im Vergleich zu einem Standard-Rückkontakt, und zum anderen den relativen Verlust im maximal möglichen Photostrom einer 200 nm dicken Absorberschicht mit Mo/SiO<sub>2</sub> Rückkontakt im Vergleich zu einer 2.8 μm dicken Absorberschicht mit Standard-Rückkontakt dar. Daraus ergibt sich ein maximaler Gewinn von 15% im maximalen Photostrom bei einer SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 130 nm gegenüber dem Standard-Rückkontakt. Somit kann der Verlust im Vergleich zu einer 2.8 μm dicken Absorberschicht auf 29% reduziert werden.



(a) Rückkontaktreflexion für verschiedene SiO<sub>2</sub>-Schichtdicken (in nm) im Vergleich zum Standard-Rückkontakt.

(b) Die rote Kurve repräsentiert den möglichen Gewinn im maximalen Photostrom bei einer Absorberschichtdicke von 200 nm bezogen auf einen 200 nm dicken Absorber mit Standard-Rückkontakt. Die schwarze Kurve zeigt den Vergleich zwischen einem 200 nm dicken Absorber mit Mo/SiO<sub>2</sub> Rückkontakt und einem 2.8 μm dicken Absorber mit Standard-Rückkontakt.

Abbildung 20: Vergleich der Rückkontaktreflexion für verschiedene SiO<sub>2</sub>-Schichtdicken und der daraus mögliche Gewinn im maximalen Photostrom.

#### 4.1.2 3D-optische-Simulationen mit $S^4$

Zur Berechnung der optischen Absorption eines dreidimensionalen Schichtstapels mit punktförmig geöffnetem Rückkontakt wurde das Programm  $S^4$  verwendet. [62]  $S^4$  steht für „Stanford Stratified Structure Solver“ und ist ein Programm, welches die linearen Maxwell-Gleichungen für periodische dreidimensionale Schichtstrukturen löst. Dazu wird die RCWA-Methode (Rigorous coupled-wave analysis) und der S-Matrix Algorithmus verwendet. [62] Abbildung 21 zeigt die zur Berechnung genutzten Einheitszellen für hexagonal angeordnete (21(a)) und quadratisch angeordnete (21(b)) punktförmige Öffnungen, welche periodisch fortgesetzt werden. Wie in Abbildung 44 zu sehen ist, folgt das ZnO für Absorberschichtdicken von 190 nm und einer Periodenlänge der Strukturierung  $a_{SiO_2} = 1.1 \mu\text{m}$  der vorgegebenen Struktur. Deshalb ist dies auch für die Berechnung großer Periodenlängen, wie in Abbildung 21(b) zu sehen, im Simulationsmodell implementiert. Dabei sind die Vertiefungen im CdS und ZnO genauso groß wie die Schichtdicke des SiO<sub>2</sub>. Der Öffnungsdurchmesser wird

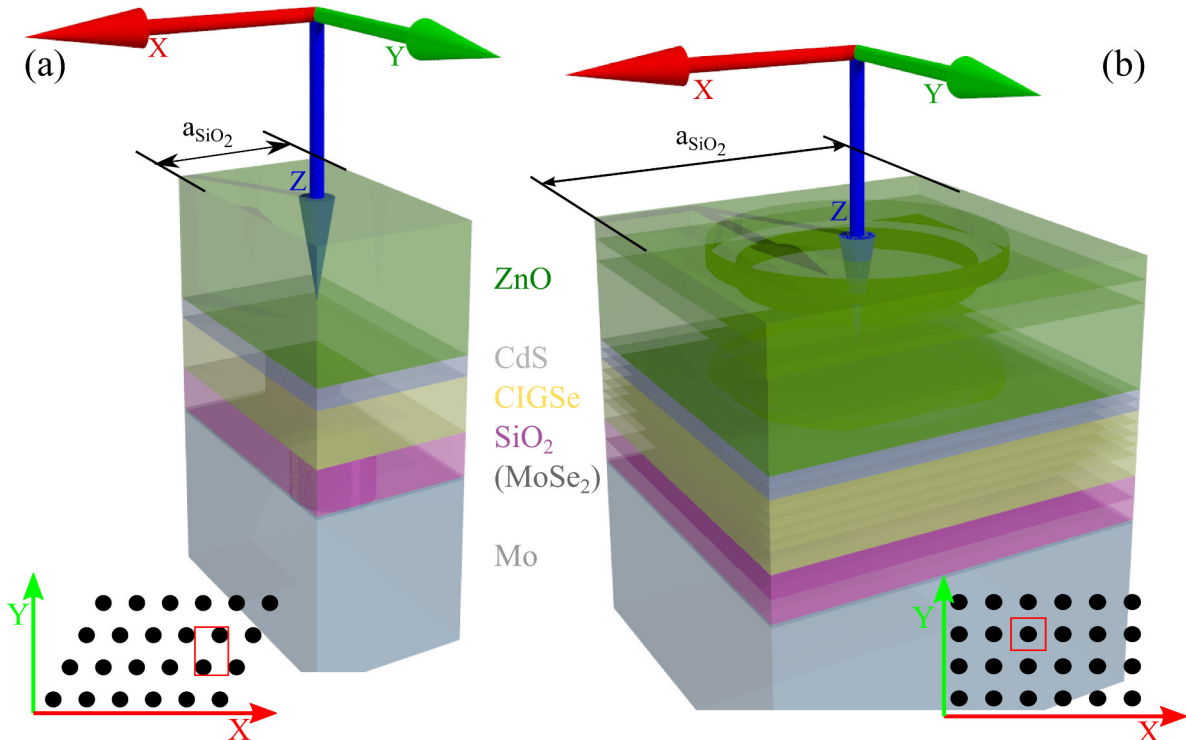
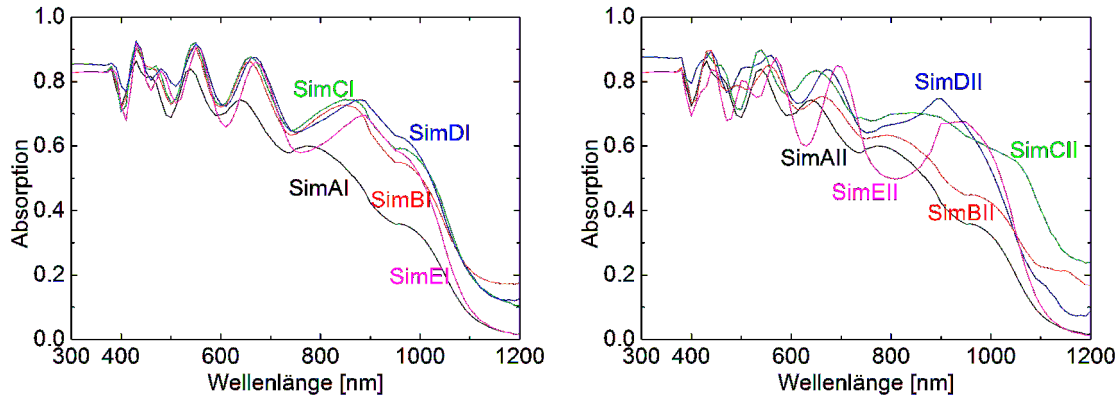


Abbildung 21: Grundlage der Berechnung mit  $S^4$  für ein Schichtsystem mit hexagonal angeordneten (a) und quadratisch angeordneten (b) punktförmigen Öffnungen. Dabei befindet sich das  $\text{MoSe}_2$  nur innerhalb der Öffnungen; unter dem  $\text{SiO}_2$  schließt direkt Molybdän an. Die Pfeile stellen die Koordinatenachsen dar (x-rot, y-grün, z-blau).

um den Faktor 1.25, wie in Abbildung 21(b) zu sehen ist, größer. Da die Verbreiterung der Löcher in der Realität nicht sprunghaft sondern kontinuierlich passiert, wird der Übergang durch 20 Stufen approximiert. Der Übersicht halber ist in Abbildung 21(b) nur eine Stufe dargestellt. Da mit Hilfe des in Kapitel 3.2.2 vorgestellten Verfahrens zur Strukturierung der  $\text{SiO}_2$  Schichten bei hexagonaler Anordnung maximal Periodenlängen von  $a_{\text{SiO}_2} = 0.46 \mu\text{m}$  erreicht werden können, ist es für die Simulation nicht notwendig, die Strukturierung bei dieser Anordnung auf das  $\text{ZnO}$  und das  $\text{CdS}$  zu übertragen. Die optischen Eigenschaften der einzelnen Schichten werden durch ihre komplexen Brechungsindizes bestimmt. Mit Ausnahme des komplexen Brechungsindex von CIGSe (dieser wurde aus den gemessenen Werten (Kapitel 4.2) entnommen) wurden die Brechungsindizes aus Kapitel 2.4 und für  $\text{SiO}_2$  aus Ref. [61] verwendet. Die verwendeten Schichtdicken, sowie die Periodenlänge der Strukturierung  $a_{\text{SiO}_2}$  und die Lochdurchmesser  $\varnothing_{\text{SiO}_2}$  sind in Tabelle 7 angegeben. Damit ergibt sich für eine Absorberschichtdicke von  $0.19 \mu\text{m}$  und einer  $\text{SiO}_2$  Schichtdicke von  $60 \text{ nm}$

## 4.1 Theoretische Vorbetrachtungen



(a) 60 nm SiO<sub>2</sub> Schichtdicke.

(b) 130 nm SiO<sub>2</sub> Schichtdicke.

Abbildung 22: Berechnete Absorption in der Solarzelle mit einer Absorberschichtdicke von 0,19  $\mu\text{m}$ , Periodenlängen  $a_{\text{SiO}_2} = 0,23 \mu\text{m}$ ,  $0,46 \mu\text{m}$  und  $1,1 \mu\text{m}$  (SimB, SimC, SimD) und zwei verschiedenen SiO<sub>2</sub> Schichtdicken, im Vergleich zu einer unstrukturierten Solarzelle mit Standard-Rückkontakt (SimA) und einer unstrukturierten Solarzelle mit vollflächigem Mo/SiO<sub>2</sub> Rückkontakt (SimE). Die Simulationen SimDI und SimDII sind mit quadratisch angeordneten Öffnungen, SimB und SimC mit hexagonal angeordneten Öffnungen durchgeführt wurden. Alle weiteren Parameter sind in Tabelle 7 aufgeführt.

bzw. 130 nm die in Abbildung 22 dargestellte Absorption in der gesamten Solarzelle. Obwohl eigentlich die Absorption im CIGSe von primärem Interesse ist, muss die Absorption der gesamten Solarzelle verwendet werden, da eine Separation der einzelnen Schichten auf Grund der programminternen Implementierung der Strukturierung nicht möglich ist. Für die dünnere SiO<sub>2</sub> Schicht ergibt sich für Wellenlängen oberhalb von 500 nm nahezu unabhängig von der Periodenlänge eine erhöhte Absorption im Vergleich zu der unstrukturierten Referenz SimA. Auffällig dabei ist, dass im Bereich von 500 nm bis 700 nm die erhöhte Absorption im Wesentlichen auf zwei schmale Maxima beschränkt ist, aber für größere Wellenlängen eine breitbandige Vergrößerung der Absorption zu finden ist. Die beiden deutlich ausgeprägteren Maxima bei 550 nm und 665 nm sind auf konstruktive Schichtdickeninterferenz und der breitbandige Bereich ( $\leq 800$  nm) auf eine erhöhte Rückseitenreflexion zurückzuführen. Die Ergebnisse für die 130 nm dicke SiO<sub>2</sub> Schicht zeigen ähnliche Effekte im Bereich von 300 nm bis 700 nm. Für größere Wellenlängen gibt es hier allerdings deutliche Unterschiede hervorgerufen durch die unterschiedliche Größe der Strukturen. Vor allem die Simulation SimCII zeigt eine deutliche Erhöhung der Absorption für Wellenlängen zwischen 1000 nm und 1100 nm, was ein Alleinstellungsmerkmal dieser Periodenlänge ist. Eine mögliche Er-

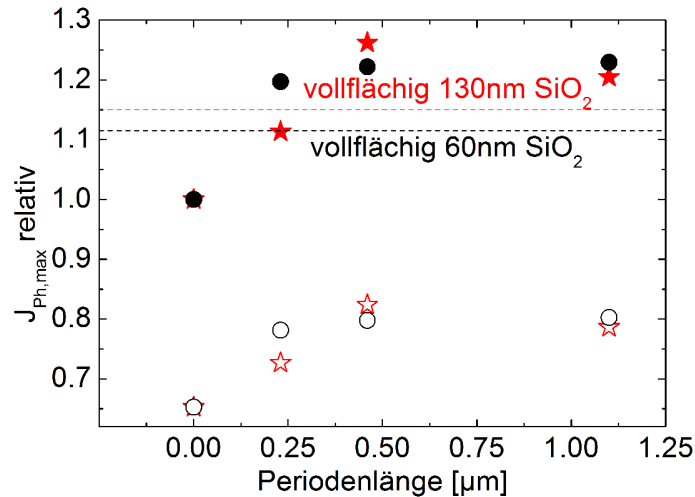


Abbildung 23: Relativer Gewinn im maximalen Photostrom durch erhöhte Absorption für Solarzellen mit einer Absorberschichtdicke von 190 nm, punktförmigem Rückkontakt und einer SiO<sub>2</sub> Schichtdicke von 60 nm (Kreise) bzw. 130 nm (Sterne) im Vergleich zu Solarzellen mit Standard-Rückkontakt und gleicher Absorberschichtdicke. Zum Vergleich ist der relative Gewinn im maximalen Photostrom für einen vollflächigen Mo/SiO<sub>2</sub> Rückkontakt aus dem vorherigen Kapitel eingezeichnet. Die schwarze Linie entspricht einer SiO<sub>2</sub> Schichtdicke von 60 nm und die rote 130 nm. Außerdem ist der relative maximal mögliche Photostrom der Solarzellen mit ultradünnem Absorber und optimiertem Rückkontakt im Vergleich zu einer Solarzelle mit einer Absorberschichtdicke von 2,8 µm und Standard-Rückkontakt zu sehen, wobei die offenen Kreise für eine SiO<sub>2</sub> Schichtdicke von 60 nm und die offenen Sterne für 130 nm stehen.

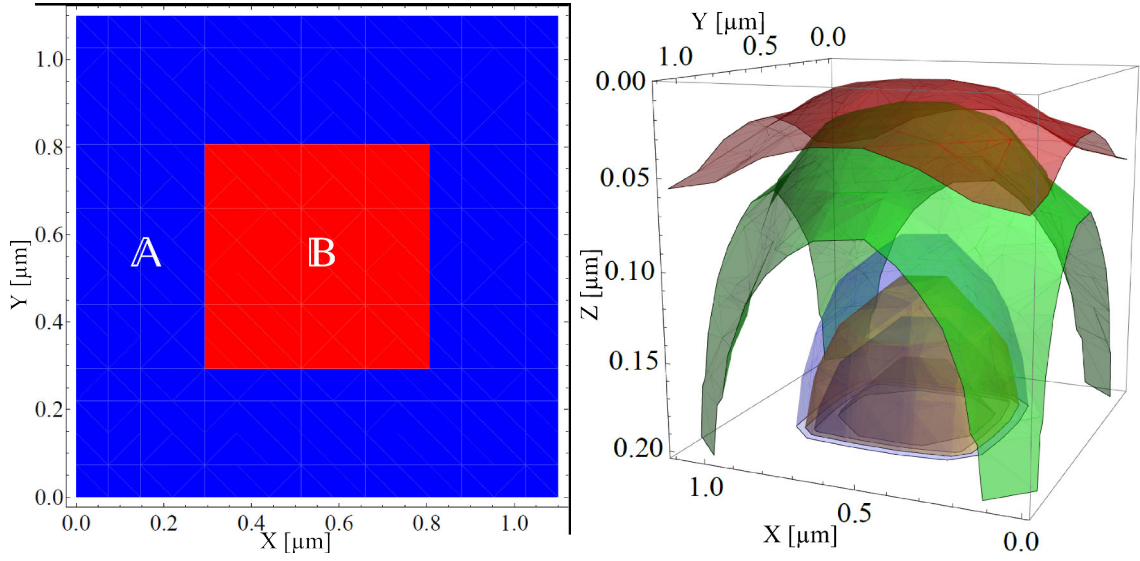
klärung dafür ist, dass das SiO<sub>2</sub> mit dieser Periodenlänge eine Art Wellenleiter für diesen Bereich des Spektrums darstellt und somit der optische Weg, damit einhergehend die Absorptionswahrscheinlichkeit, deutlich zunimmt. Bekräftigt wird diese Hypothese dadurch, dass selbst eine Solarzelle mit vollflächigem Mo/SiO<sub>2</sub> Rückkontakt (SimEII) in diesem Wellenlängenbereich eine geringere Absorption aufweist.

Analog zu den Rechnungen in Kapitel 4.1.1 (Abbildung 20(b)) ist in Abbildung 23 die relative Zunahme im maximal möglichen Photostrom für Solarzellen mit strukturiertem Rückkontakt verschiedener Periodenlängen und einer Absorberschichtdicke von 190 nm im Vergleich zu Solarzellen mit einem Standard-Rückkontakt und gleicher Absorberschichtdicke dargestellt. Außerdem ist der relative maximal mögliche Photostrom der Solarzellen mit ultradünnem Absorber und optimiertem Rückkontakt im Vergleich zu einer Solarzelle mit einer Absorberschichtdicke von 2,8 µm und Standard-Rückkontakt zu sehen. Darin ist zu erken-

nen, dass mit Periodenlängen ab 460 nm ein Zugewinn im maximalen Photostrom um bis zu 25% erreicht werden kann. Dies übertrifft sogar den theoretisch möglichen Gewinn bei einer vollflächigen SiO<sub>2</sub> Beschichtung. Wie schon erwähnt, ist eine mögliche Erklärung dafür ein, durch erhöhte Streuung oder Wellenleitereigenschaften, verlängerter optischer Weg im Absorbermaterial. Damit ist es theoretisch möglich, mit einer Absorberschichtdicke von 190 nm und einem punktförmig strukturierten Rückkontakt 82% des maximalen Photostroms einer Solarzelle mit einer Absorberschichtdicke von 2.8 μm und Standard-Rückkontakt zu erreichen. Dieser Effekt ist für die beiden gewählten SiO<sub>2</sub> Schichtdicken nahezu identisch, obwohl die dünner SiO<sub>2</sub> Schicht keine Wellenleitereigenschaften zeigt. Der Grund dafür ist, dass das Sonnenspektrum im Wellenlängenbereich von 1100 nm bis 1170 nm ein Intensitätsminimum aufweist (vgl. Abbildung 6), weswegen der Zugewinn in der Absorption in diesem Wellenlängenbereich kaum Auswirkungen auf die Kurzschlussstromdichte hat.

#### 4.1.3 3D-Sammlungswahrscheinlichkeit mit ortsabhängiger Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit

Im Folgenden wird der Einfluss einer ortsabhängigen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit auf die Sammlungsfunktion untersucht. Dazu wurde das Gleichungssystem (2.45) - (2.52) für 3375 Gitterpunkte gelöst. Untersucht wird eine quadratische Grundfläche der Größe  $L_x = L_y$  mit einem sich darin befindlichen, zur Vereinfachung quadratischen Gebiet  $\mathbb{B}$  der Größe  $L_{x,\mathbb{B}} = L_{y,\mathbb{B}}$ . Die Dicke des quasi-neutralen Bereichs beträgt  $L_z = d$ . Abbildung 24(a) zeigt beispielhaft die unterschiedlichen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeiten der Gebiete  $\mathbb{A}$  (blau) und  $\mathbb{B}$  (rot). Mit den Parametern  $L_x = L_y = 1.1 \mu\text{m}$ ,  $L_{x,\mathbb{B}} = L_{y,\mathbb{B}} = 0.55 \mu\text{m}$ ,  $S_{n_0,\mathbb{A}} = 10^2 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $S_{n_0,\mathbb{B}} = 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $\tau_{SRH} = 7 \text{ ns}$ ,  $D_n = 0.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $-w_p = 0$  ergeben sich die in Abbildung 24(b) dargestellten Flächen gleicher Sammlungswahrscheinlichkeit. Darin ist deutlich zu erkennen, dass die Sammlungswahrscheinlichkeit mit größer werdender Entfernung zum Gebiet  $\mathbb{B}$  ansteigt. Um den Unterschied der Sammlungswahrscheinlichkeit für Grundflächen mit homogener bzw. inhomogener Rekombinationsgeschwindigkeit besser vergleichen zu können, wird der Mittelwert  $\bar{\eta}_c$  über alle Gitterpunkte gebildet. Dieser ist für unterschiedlich große Gebiete  $\mathbb{A}$  und  $\mathbb{B}$ , aber mit gleichem Flächenverhältnis  $\mathbb{B}/(\mathbb{A} + \mathbb{B}) = 0.25$  im Vergleich zu einer homogenen Grundfläche mit verschiedenen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeiten in Tabelle 2 angegeben. Anhand dieser Ergebnisse ist zu erkennen, dass es mit Hilfe einer örtlich verringerten Rückkontaktrekom-



(a) Grundfläche bei  $L_z = d$  mit den Gebieten  $\mathbb{A}$  (blau) und  $\mathbb{B}$  (rot).

(b) Flächen gleicher Sammlungswahrscheinlichkeit, wobei jeder Farbe (Rot, Grün, Blau, Gelb, Grau, Schwarz) eine Sammlungswahrscheinlichkeit  $\eta_c(x, y, z) = 0.95, 0.9, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3$  zugeordnet ist.

Abbildung 24: Darstellung der Sammlungswahrscheinlichkeit (b) für eine Grundfläche (a)  $L_x = L_y = 1.1 \mu\text{m}$ , eine Dicke des quasi-neutralen Bereichs  $d = 0.2 \mu\text{m}$  und einem Gebiet  $\mathbb{B}$  mit  $L_{x,\mathbb{B}} = L_{y,\mathbb{B}} = 0.55 \mu\text{m}$ . Dabei beträgt  $S_{n_0,\mathbb{A}} = 10^2 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $S_{n_0,\mathbb{B}} = 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $\tau_{SRH} = 7 \text{ ns}$ ,  $D_n = 0.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $w_p = 0$ .

binationsgeschwindigkeit möglich ist, die mittlere Sammlungswahrscheinlichkeit, zumindest für die oben genannten Parameter, deutlich zu vergrößern. So kann der gleiche Effekt erzielt werden, als wenn  $S_{n_0}$  von  $10^5 \text{ cm s}^{-1}$  auf  $10^4 \text{ cm s}^{-1}$  bei einem homogenen Rückkontakt verringert werden würde. Des Weiteren ist eine Zunahme der Sammlungswahrscheinlichkeit mit zunehmender Größe der Gebiete  $\mathbb{A}$  und  $\mathbb{B}$  zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es mit zunehmender Größe der beiden Gebiete mehr Punkte im Gebiet  $\mathbb{B}$  mit größerem Abstand zum Gebiet  $\mathbb{A}$  gibt. Dadurch verringert sich der Einfluss des Gebiets mit der größeren Rekombinationsgeschwindigkeit. Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Minoritätsträgerlebensdauer auf die mittlere Sammlungswahrscheinlichkeit hat, wurde diese für  $\tau_{SRH} = 1 \text{ ns}$ ,  $7 \text{ ns}$ ,  $20 \text{ ns}$  und  $100 \text{ ns}$  berechnet (Tabelle 2).  $\tau_{SRH}$  beeinflusst zwar den absoluten Wert der mittleren Sammlungswahrscheinlichkeit, aber trotzdem entspricht die mittlere Sammlungswahrscheinlichkeit, unabhängig von  $\tau_{SRH}$ , mit einem inhomogenen Rückkontakt



#### 4.1 Theoretische Vorbetrachtungen

---

für Periodenlängen  $\geq 1.1 \mu\text{m}$  der Sammlungswahrscheinlichkeit mit einem homogenen Rückkontakt mit  $S_{n_0} = 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ . Demzufolge wäre es sinnvoll, möglichst große Periodenlängen zu verwenden. In Kombination mit den Erkenntnissen des vorherigen Kapitels sollten Solarzellen, bei welchen der Rückkontakt mit Periodenlängen  $\geq 1.1 \mu\text{m}$  strukturiert ist, das größte Potential zur Effizienzsteigerung bieten.

Tabelle 2: Mittlere Sammlungswahrscheinlichkeit für homogene und inhomogene Grundflächen mit verschiedenen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeiten, wobei  $L_z = 0.2 \mu\text{m}$  und  $D_n = 0.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  für alle Rechnungen gleich sind. Diese Rechnungen wurden für unterschiedliche Minoritätsladungsträgerlebensdauern  $\tau_{SRH} = 1 \text{ ns}$ ,  $7 \text{ ns}$ ,  $20 \text{ ns}$  und  $100 \text{ ns}$  durchgeführt.

$L_x$ [ $\mu\text{m}$ ]	$L_y$ [ $\mu\text{m}$ ]	$L_{x,\mathbb{B}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$L_{y,\mathbb{B}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_{n_0,\mathbb{A}}$ [ $\text{cm s}^{-1}$ ]	$S_{n_0,\mathbb{B}}$ [ $\text{cm s}^{-1}$ ]	$\bar{\eta}_{c,1ns}$	$\bar{\eta}_{c,7ns}$	$\bar{\eta}_{c,20ns}$	$\bar{\eta}_{c,100ns}$
0.23	0.23	0.115	0.115	$10^2$	$10^5$	0.67	0.75	0.76	0.77
0.46	0.46	0.23	0.23	$10^2$	$10^5$	0.69	0.78	0.795	0.80
1.1	1.1	0.55	0.55	$10^2$	$10^5$	0.72	0.83	0.84	0.85
2.2	2.2	1.1	1.1	$10^2$	$10^5$	0.74	0.86	0.87	0.88
1.1	1.1	0	0	$10^2$	-	0.81	0.96	0.99	0.996
1.1	1.1	0	0	$10^3$	-	0.80	0.95	0.97	0.98
1.1	1.1	0	0	$10^4$	-	0.73	0.83	0.85	0.86
1.1	1.1	0	0	$10^5$	-	0.55	0.59	0.597	0.599

## 4.2 Charakterisierung des Absorbermaterials

Im Folgenden werden die Eigenschaften der präparierten Absorberschichten hinsichtlich der optischen Eigenschaften, des GGI-Gradienten, des Natriumgehalts, der Minoritätsladungsträgerlebensdauer, sowie der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit untersucht. Um den Einfluss der Absorberschichtdicke auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde eine Probenreihe (Probenreihe I) mit unterschiedlich dicken Absorbern auf reinem SLG ohne Molybdänrückkontakt präpariert. Zur Untersuchung des GGI-Gradienten, des Natriumgehalts und zur Bestimmung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer wurde eine zweite Probenreihe (Probenreihe II) angefertigt, welche auf SLG Substraten mit Molybdänrückkontakt aber ohne Diffusionsbarriere präpariert wurde. Im Hinblick auf ultradünne Absorberschichten mit strukturiertem Rückkontakt ist es notwendig, den Natriumgehalt kontrollieren zu können. Daher wurde eine dritte Probenreihe (Probenreihe III) mit abnehmender Absorberschichtdicke und kontrolliertem Natriumangebot auf Substraten mit Diffusionsbarriere präpariert und an diesen die Minoritätsladungsträgerlebensdauer bestimmt. Zur Bestimmung der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit eignen sich nur Proben mit sehr dünnem Absorber und kontrolliertem Natriumangebot. Daher wurde eine vierte Probenreihe (Probenreihe IV) mit einer Absorberschichtdicke von 190 nm auf SLG Substraten mit Molybdänrückkontakt und einer Diffusionsbarriere präpariert.

### 4.2.1 Optische Charakterisierung

In Abbildung 25 ist die Reflexion und Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge für verschiedene Absorberschichtdicken dargestellt (Probenreihe I). Diese wurden aus den Reflexions- und Transmissionsmessungen bei Beleuchtung des Absorbers bestimmt. Im Wellenlängenbereich bis  $\sim 900$  nm, unabhängig von der Schichtdicke des Absorbers, beträgt die Reflexion zwischen 20% und 25%. Die Oszillationen im Bereich großer Wellenlängen sind auf die Interferenz in dünnen Schichten zurückzuführen. Die Absorptionsspektren der Probe AI und BI zeigen für Wellenlängen bis 900 nm eine nahezu konstante Absorption. Unterschreitet die Photonenenergie die Bandlückenenergie des Absorbers, fällt die Absorption schnell auf Null ab. Mit abnehmender Absorberschichtdicke verschiebt sich der Einsatz der Absorptionsabnahme zu kleineren Wellenlängen. Das Absorptionsvermögen der  $0.4 \mu\text{m}$  dicken Absorberschicht nimmt schon ab einer Wellenlänge von 550 nm, was ungefähr der dop-

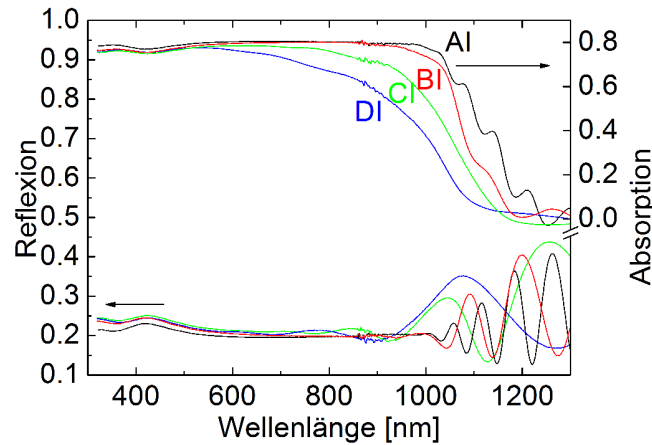
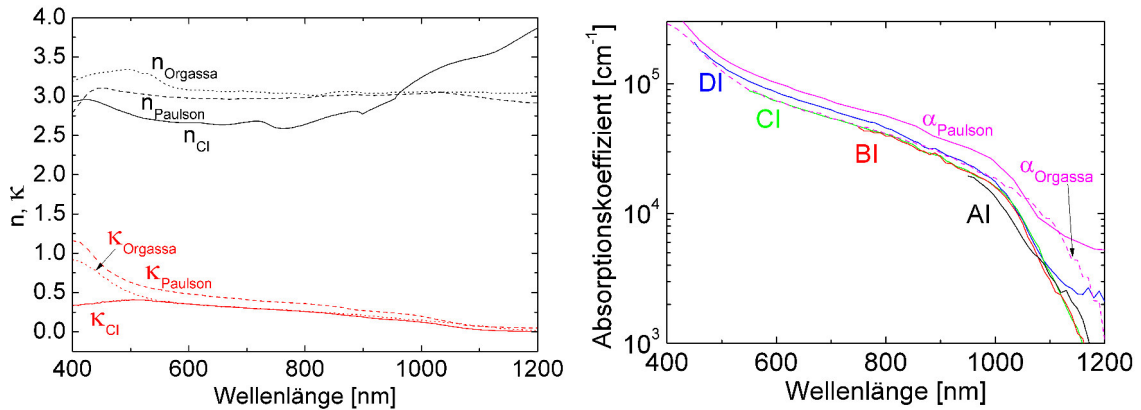


Abbildung 25: Gemessene Reflexion (linke Skala) und Absorption (rechte Skala) der Probenserie I für die verschiedenen Absorberschichtdicken  $2.8 \mu\text{m}$ ,  $1.4 \mu\text{m}$ ,  $0.8 \mu\text{m}$  und  $0.4 \mu\text{m}$  (AI, BI, CI und DI).

pelten Bandlückenenergie entspricht, deutlich ab. Mit Hilfe der Transfermatrixmethode und den Fresnelschen Formeln wird der komplexe Brechungsindex aus den optischen Messungen bestimmt (Kapitel 2.3). Für diese Berechnung wird von einem homogenen Brechungsindex der Absorberschicht ausgegangen. Der Verlauf des komplexen Brechungsindex der Probe CI im Vergleich zu dem von Paulson et al. [47] und dem von Orgassa [50] bestimmten ist in Abbildung 26(a) dargestellt. Sowohl der Realteil, als auch der Imaginärteil unterscheiden sich von den Werten von Paulson et al.; der in dieser Arbeit bestimmte Imaginärteil ist aber in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Orgassa. Vor allem führt der kleinere Imaginärteil zu einem deutlich verringerten Absorptionskoeffizienten gegenüber dem von Paulson et al. bestimmten. Der in dieser Arbeit berechnete wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient (Abbildung 26(b)) ist nahezu unabhängig von der Schichtdicke des Absorbers. Hierbei wurde der Absorptionskoeffizient nur für den Wellenlängenbereich berechnet, in welchem die Transmission ungleich null ist. Des Weiteren lässt sich für alle Proben eine Absorptionskante bei  $1150 \text{ nm}$  erkennen, was einer minimalen Bandlücke von  $1.08 \text{ eV}$  entspricht. Vergleichbare Angaben aus der Literatur [47], wo zur Bestimmung die spektroskopische Ellipsometrie genutzt wurde, zeigen einen zirka 1.3-1.5 mal größeren Absorptionskoeffizient als der in dieser Arbeit bestimmte Absorptionskoeffizient, wohingegen der Literaturwert für  $\alpha$  von Orgassa [50], welcher auch Transmissions- und Reflexionsmessungen nutzte in guter Übereinstimmung zu dem hier bestimmten ist. Mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten lässt sich



(a) Vergleich der komplexen Brechungsindizes.

(b) Vergleich der Absorptionskoeffizienten.

Abbildung 26: Vergleich des komplexen Brechungsindex für die in der Arbeit verwendeten Absorberschichten (der Probe CI) mit dem aus Ref. [47] und [50] und die aus den Literaturwerten [47, 50] berechneten Absorptionskoeffizienten verglichen mit den in dieser Arbeit bestimmten Absorptionskoeffizienten der unterschiedlich dicken Absorberschichten.

nun, analog zu Abbildung 18(b), der relative Verlust im maximalen Photostrom auf Grund der abnehmenden Absorberschichtdicke bestimmen. Abbildung 27 stellt diesen im Vergleich zu dem aus dem Literaturwert (Paulson et al. [47]) ermittelten Verlust dar. Der Unterschied wird vor allem für sehr dünne Schichten deutlich. Während der aus Literaturwerten [47] berechnete maximale Photostrom von der dicksten zur dünnsten Schicht um 30% sinkt, sind es nach dem neu bestimmten Absorptionskoeffizient  $\sim 40\%$ . In Abschnitt 4.4 wird gezeigt, dass der neu bestimmte Absorptionskoeffizient im Einklang mit Simulationen besser zum Experiment passt als der Literaturwert und sich somit die in Kapitel 4.3.3 gezeigten großen Verluste im Kurzschlussstrom besser erklären lassen.

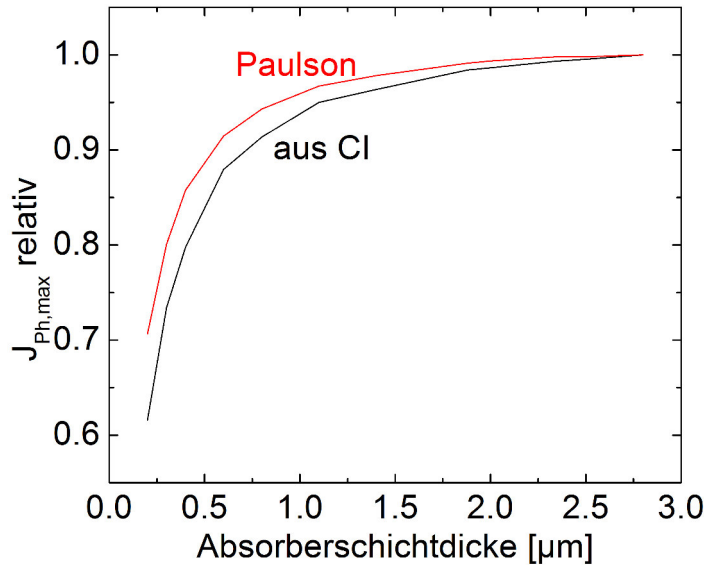
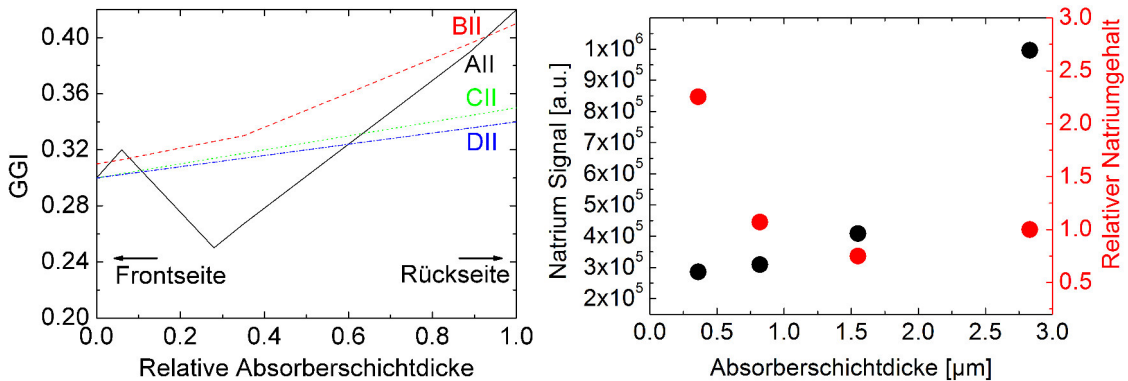


Abbildung 27: Verlust im maximalen Photostrom auf Grund der abnehmenden Absorberschichtdicke mit einem Standard-Rückkontakt mit  $\alpha$  aus der Literatur [47] im Vergleich zu  $\alpha$  bestimmt an Probe CI.

#### 4.2.2 Gallium-zu-Gallium-Indium-Gradient und Natriumgehalt

Zur Bestimmung des GGI-Gradienten und des Natriumgehalts der Probenserie II wurden Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) Untersuchungen mit einem TOF.SIMS 5 der Firma Iontof durchgeführt. Weitere Details zur Messung sind in Ref. [63] zu finden. Abbildung 28(a) stellt schematisch den Verlauf des Gallium-zu-Gallium-Indium-Gehalts der jeweiligen Schichtdicke dar. Alle Proben außer der dicksten zeigen einen monotonen GGI-Gradienten. Der GGI am Frontkontakt ist für alle Proben gleich. Am Rückkontakt hingegen steigt der GGI mit zunehmender Absorberschichtdicke an. Somit sind die Proben im Hinblick auf den GGI-Gradienten mit Ausnahme der dicksten Probe, welche einen V-förmigen Gradienten besitzt, gut vergleichbar. Die unterschiedliche Form des GGI-Gradienten ist auf die unterschiedlichen Diffusionskonstanten der Gallium- bzw. Indiumatome zurückzuführen, weshalb sich bei dem verwendeten Präparationsprozess das Gallium am Rückkontakt sammelt und es zu auch zu einem V-förmigen GGI-Gradienten kommen kann. [64]

Zur Bestimmung des Natriumgehalts der unterschiedlich dicken Absorberschichten wurde das Natriumsignal über die Absorberschichtdicke integriert. Das integrierte Natriumsignal nimmt mit abnehmender Schichtdicke ab. Der relative Natriumgehalt bezeichnet das inte-



(a) Schematische Darstellung des Verlaufs des Galliumgehalts.

(b) Absoluter und relativer Natriumgehalt in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke

Abbildung 28: Schematische Darstellung des Verlaufs des GGI im Bezug auf die relative Schichtdicke des Absorbers, sowie der integrierte und der relative Natriumgehalt in Abhängigkeit von der absoluten Absorberschichtdicke, wobei die Proben AII, BII, CII und DII Absorberschichtdicken von 2.8  $\mu\text{m}$ , 1.4  $\mu\text{m}$ , 0.8  $\mu\text{m}$  und 0.4  $\mu\text{m}$  besitzen.

grierte Natriumsignal im Bezug auf die Absorberschichtdicke und ist normiert auf die Probe AII. Beide Größen sind in Abbildung 28(b) dargestellt. Daran ist zu erkennen, dass für Schichtdicken von 2.8  $\mu\text{m}$  bis 0.8  $\mu\text{m}$  der relative Natriumgehalt zwischen 0.7 und 1 liegt, für die dünnste Schicht steigt der relative Natriumgehalt auf 1.3. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten kann die Korngröße sein, welche für ultradünne Absorber abnimmt. Dadurch steigt die Dichte der Korngrenzen, wodurch ein größerer Anteil an Natrium eindiffundieren kann.

#### 4.2.3 Minoritätsladungsträgerlebensdauer

An den Probenserien II und III wurde die zeitaufgelöste Photolumineszenz der reinen Absorberschichten gemessen. Dabei ist zu beachten, dass die Probenserie III auf Grund der Diffusionsbarriere und der kontrollierten Zugabe von Natrium im Gegensatz zur Probenserie II einen konstanten relativen Natriumgehalt aufweist. Die Abbildungen 29(a) und 29(b) zeigen die gemessenen Transienten der beiden Probenserien. Der Intensitätsabfall der Photolumineszenz folgt bei der gewählten Anregungsdichte im Wesentlichen der Überschusselektronendichte wie in Gleichung (2.24) beschrieben, aber mit einer effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauer. Somit lässt sich durch Anpassen einer Exponentialfunktion die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer bestimmen. In beiden Probenserien klingt das Photolumines-

## 4.2 Charakterisierung des Absorbermaterials

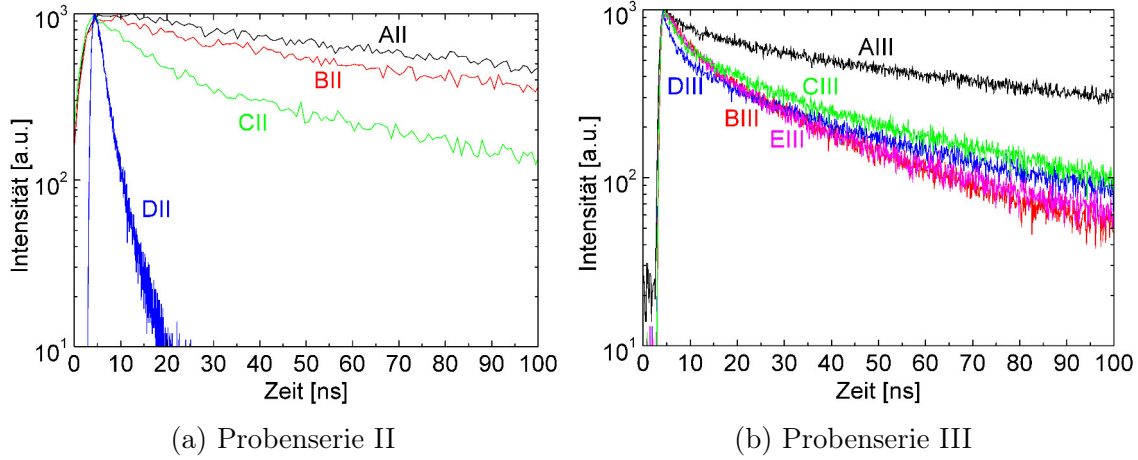


Abbildung 29: Transiente Messungen der Photolumineszenz an Absorbern mit Schichtdicken von  $2.8\ \mu\text{m}$ ,  $1.4\ \mu\text{m}$ ,  $0.8\ \mu\text{m}$ ,  $0.4\ \mu\text{m}$  und  $0.2\ \mu\text{m}$  (A,B,C,D,E). Der Probenserie III wurde Natrium kontrolliert hinzugegeben. Im Gegensatz dazu kommt das Natrium in den Proben der Serie II durch unkontrollierte Diffusion aus dem Substrat.

zenzsignal der dicksten Absorberschicht am langsamsten ab. Mit abnehmender Schichtdicke wird der Abfall des Photolumineszenzsignals schneller. Außerdem ist zu erkennen, dass die Probenserie III, bei welcher das Natrium kontrolliert angeboten wurde, kleinere  $\tau_{eff}$  zeigt als Probenserie II, aber der Einfluss der Schichtdicke nicht so groß ist. Das bedeutet, dass entweder die Art und Weise der Natriumzufuhr oder die damit zusammenhängende Menge einen Einfluss auf die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer hat. Die Verkleinerung der Abklingzeit, die Zeit in der das Signal von der maximalen Intensität auf das  $1/e$ -fache abfällt, kann somit vom Natriumangebot bzw. -gehalt, von der Qualität des Absorbers in Abhängigkeit von der Schichtdicke und von dem zunehmenden Einfluss der Rückkontaktrekombination abhängen. Des Weiteren zeigen die Transienten zum Teil einen gekrümmten Verlauf. Nach Ref. [22] kann dies auf das Vorhandensein von flachen Defekten hindeuten.

Tabelle 3: Effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer der Probenserien II und III bestimmt aus der Abklingzeit des Photolumineszenzsignals.

Probe	$\tau_{eff}$ [ns]	Probe	$\tau_{eff}$ [ns]
AII	44	AIII	18
BII	44	BIII	11
CII	14	CIII	10
DII	2	DIII	9
		EIII	7

Auf Grund von Elektroneneinfang und Re-Emission kann dadurch das Abklingverhalten beeinflusst werden. Das heißt, das aus den TRPL-Transienten bestimmte  $\tau_{eff}$  ist auch durch mögliche flache Defektniveaus beeinflusst und stimmt daher nicht zwingend mit der effektiven Rekombinationslebensdauer (vgl. Kapitel 2.1.3) überein. In Tabelle 3 sind die  $\tau_{eff}$  für die Probenserien II und III angegeben. Für eine erste Abschätzung des Einflusses der Rückkontaktrekombination wird  $\tau_{eff}$  in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke aufgetragen (Abbildung 30). Unter der Annahme, dass die Rekombination an der Vorderseite vernachlässigt werden kann und sich die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer mit einer Minoritätsladungsträgerlebensdauer im Absorbervolumen  $\tau_{abs}$  und einer Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit beschreiben lässt, kann mit Hilfe der Gleichung (2.39) die Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit bestimmt werden. Daraus ergibt sich für die Probenserie III, mit  $D_n = 0.5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und  $\tau_{abs} = 11 \text{ ns}$ , eine Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit von  $S_{b_n} \sim 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ . Für diese Anpassung wurde die Probe AIII nicht berücksichtigt, da deren  $\tau_{eff}$  deutlich größer als die der Probe BIII ist, was möglicherweise auf das Vorhandensein von flachen Defekten zurückzuführen ist. Für Probenserie II ist es nicht möglich eine Anpassung mit sinnvollen Parametern zu finden. Das bedeutet, dass die deutliche Verringerung der  $\tau_{eff}$  dieser Serie nicht nur mit einer Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit erklär-

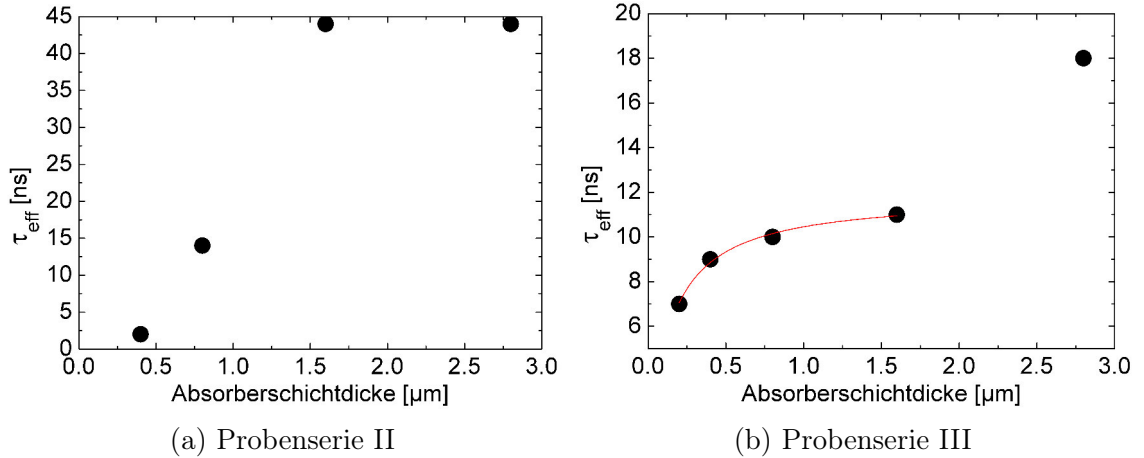


Abbildung 30: Aus den TRPL-Transienten bestimmte effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke (Punkte) und die mit Hilfe von Gleichung (2.39) angepasste Kurve (rote Linie), wobei für die Probenserie II keine Anpassung mit sinnvollen Parametern möglich ist. Für die Serie III ergibt sich, mit  $D_n = 0.5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und  $\tau_{abs} = 11 \text{ ns}$ , eine Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit von  $S_{b_n} \sim 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ .



bar ist oder die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer durch flache Defekte so stark beeinflusst ist, dass Gleichung (2.39) nicht mehr verwendet werden kann. Daher wird der Einfluss der Rückkontaktrekombination und des Natriums auf selbige im folgenden Kapitel ausführlich untersucht und diskutiert.

### 4.2.4 Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit

Wie schon erwähnt kann die Abnahme von  $\tau_{eff}$  mit abnehmender Schichtdicke entweder durch veränderte Eigenschaften des Bulk-Materials oder durch den zunehmenden Einfluss der Rückkontaktrekombination hervorgerufen werden. Zur Bestimmung der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit wurde eine weitere Probenserie (IV) präpariert, wobei die Absorberschichtdicke aller Proben gleich ist, um eine Beeinflussung von  $\tau_{eff}$  durch veränderte Eigenschaften des Bulk-Materials auf Grund von Unterschieden in der Schichtdicken auszuschließen. Hierfür wurden Substrate mit Diffusionsbarriere verwendet und Natrium in verschiedenen Mengen am Ende der Präparation hinzugefügt. Um den Einfluss der Rückkontaktrekombination zu untersuchen, ist es notwendig, den Absorber möglichst dünn zu präparieren. Die Absorberschichtdicke beträgt daher für die gesamte Probenserie 190 nm. Es wurden vier Absorberschichten (AIV - DIV) mit unterschiedlichem NaF Angebot präpariert. Anschließend wurde das Natrium-Tiefenprofil mittels TOF-SIMS Messungen bestimmt. Abbildung 31 zeigt die Ergebnisse der TOF-SIMS Messungen des Absorbers und der Mo/CIGSe Grenzfläche. Auf Grund der Diffusionsbarriere zeigt die Probe AIV sowohl im Absorber, als auch an der Mo/CIGSe Grenzfläche den niedrigsten Natriumgehalt. Mit steigendem NaF Angebot (von A nach D) steigt auch der Natriumgehalt an. Des Weiteren ist ersichtlich, dass es zu einer Anreicherung des Natriums an den Grenzflächen CIGSe/Luft und Mo/CIGSe kommt. Besonders hervorzuheben ist der Unterschied im Natriumgehalt in der Nähe des Rückkontakts der Proben AIV und DIV, welcher fast zwei Größenordnungen beträgt. Aus der Integration der Kurven in Abbildung 31 ergibt sich der integrierte Natriumgehalt jeder einzelnen Probe. Dieser ist in Tabelle 4 im Vergleich zur angebotenen NaF Schichtdicke aufgeführt. Der Abbildung 32 ist zu entnehmen, dass der tatsächliche Natriumgehalt linear mit dem Angebot steigt. Bezüglich ihrer Zusammensetzung (vgl. Tabelle 1) unterscheiden sich die Proben also nur durch einen unterschiedlichen Natriumgehalt. Im Hinblick auf die chemische Natur der Mo/CIGSe Grenzfläche wurde die Grenzfläche auf das Vorhandensein von  $\text{MoSe}_2$  untersucht. Bei den vorliegenden Proben konnte mit Hilfe

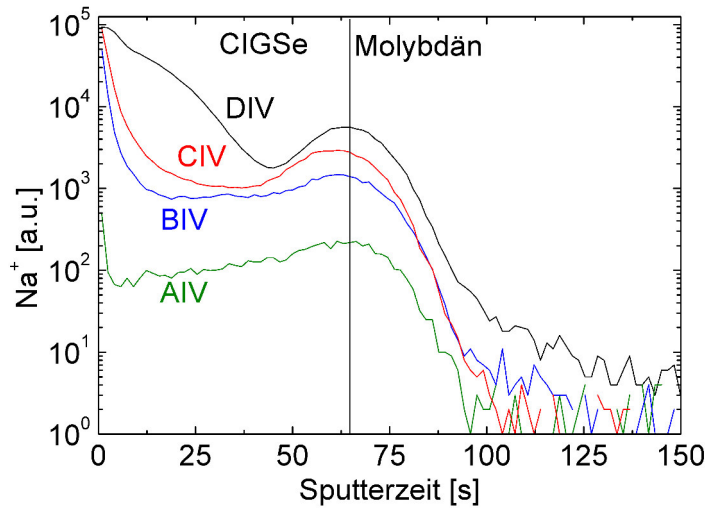


Abbildung 31: Natrium-Tiefenprofil des Absorbers und der Mo/CIGSe Grenzfläche, bestimmt mittels TOF-SIMS. Mit nominell steigendem Natriumangebot (von A nach D) steigt auch der tatsächliche Natriumgehalt.

von Rasterelektronenmikroskop-Querschnittsbildern kein  $\text{MoSe}_2$  nachgewiesen werden, weder mit dem Sekundärelektronendetektor noch mit dem Rückstreudetektor. Aus der Literatur ist bekannt, dass die  $\text{MoSe}_2$  Schichtdicke im Bereich weniger nm liegen kann, aber immer an der Mo/CIGSe Grenzfläche auftritt. [29–32] Daher wird auch bei den vorliegenden Proben davon ausgegangen, dass es sich um eine Mo/ $\text{MoSe}_2$ /CIGSe Grenzfläche handelt. Im Hinblick auf den „Lift-Off“ Prozess ist es daher von Interesse, an welcher Stelle die Delamination stattfindet. Für Absorber, welche mittels Co-Verdampfung präpariert wurden, passiert die Delamination an der  $\text{MoSe}_2$ /CIGSe Grenzfläche, so dass nur der Absorber am Stempel

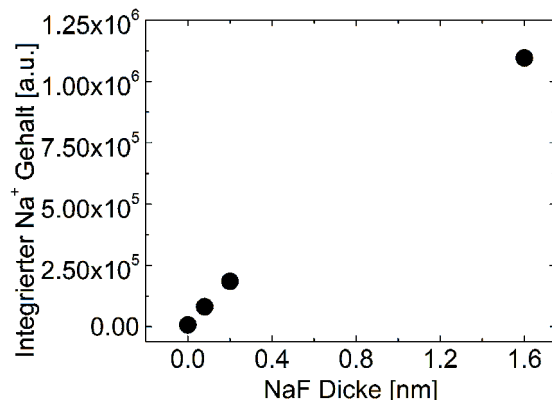


Abbildung 32: Integrierter Natriumgehalt in Abhängigkeit vom NaF Angebot.

Tabelle 4: Vergleich der im PDT Verfahren aufgetragenen Schichtdicke an NaF zu dem integrierten Natriumsignal aus der TOF-SIMS Messung.

Probe	NaF Dicke [nm]	TOF-SIMS Na <sup>+</sup> integriert
AIV	0	7830
BIV	0.08	81800
CIV	0.2	185000
DIV	1.6	1095000

zurückbleibt (vgl. Abbildung 33). Dies wurde an Proben, welche in der gleichen Anlage unter ähnlichen Prozessbedingungen abgeschieden worden sind, mittels XPS nachgewiesen. [65] Direkt im Anschluss an die Präparation wurde auch hier die zeitaufgelöste Photolumineszenz an den reinen Absorberschichten gemessen. Zusätzlich zur Messung von der Vorderseite wurde der Absorber mittels eines „Lift-Off“ Prozesses von dem Molybdänrückkontakt getrennt und von seiner Rückseite gemessen. Die TRPL-Messung der Rückseite des reinen Absorbers ohne Mo-Rückkontakt geschah unmittelbar nach der Delamination. Abbildung 34 zeigt die Ergebnisse der TRPL-Messung im Vergleich zu berechneten Transienten nach Gleichung (2.39) und Simulationen mittels Synopsys TCAD für Absorberschichten mit flachen Defekten. Die TRPL-Signale zeigen einen nahezu exponentiellen Abfall für Vorder- und Rückseitenmessung, aber eine große Variation der Abklingzeit. Die Probe ohne Natrium (AIV) zeigt den größten Unterschied zwischen Vorder- und Rückseiten-TRPL. Die Abklingzeit der Vorderseite ist deutlich kleiner als die der Rückseite ohne Mo-Rückkontakt. Außerdem ist das Signal-Rausch-Verhältnis der Vorderseitenmessung um eine Größenordnung kleiner als das der Rückseitenmessung, erkennbar am Unterschied zwischen der Peak-Intensität und der Intensität des Untergrunds. Dies deutet auf die Rekombination am Rückkontakt als Ursache für die deutlich kleinere Abklingzeit hin. Durch das Hinzufügen von Natrium steigt die an der Vorderseite gemessene Abklingzeit sukzessive an (Proben BIV - DIV). Für die Probe

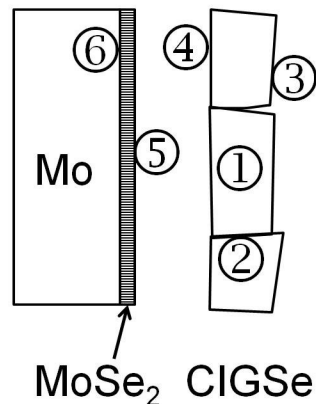


Abbildung 33: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Rekombinationsarten für eine CIGSe Absorberschicht mit einem Mo/MoSe<sub>2</sub> Rückkontakt. (1) Volumenrekombination, (2) Korngrenzenrekombination, (3+4) Front- und Rückseitenrekombination, (5) MoSe<sub>2</sub>/CIGSe Grenzflächenrekombination, und (6) Mo/MoSe<sub>2</sub> Grenzflächenrekombination.

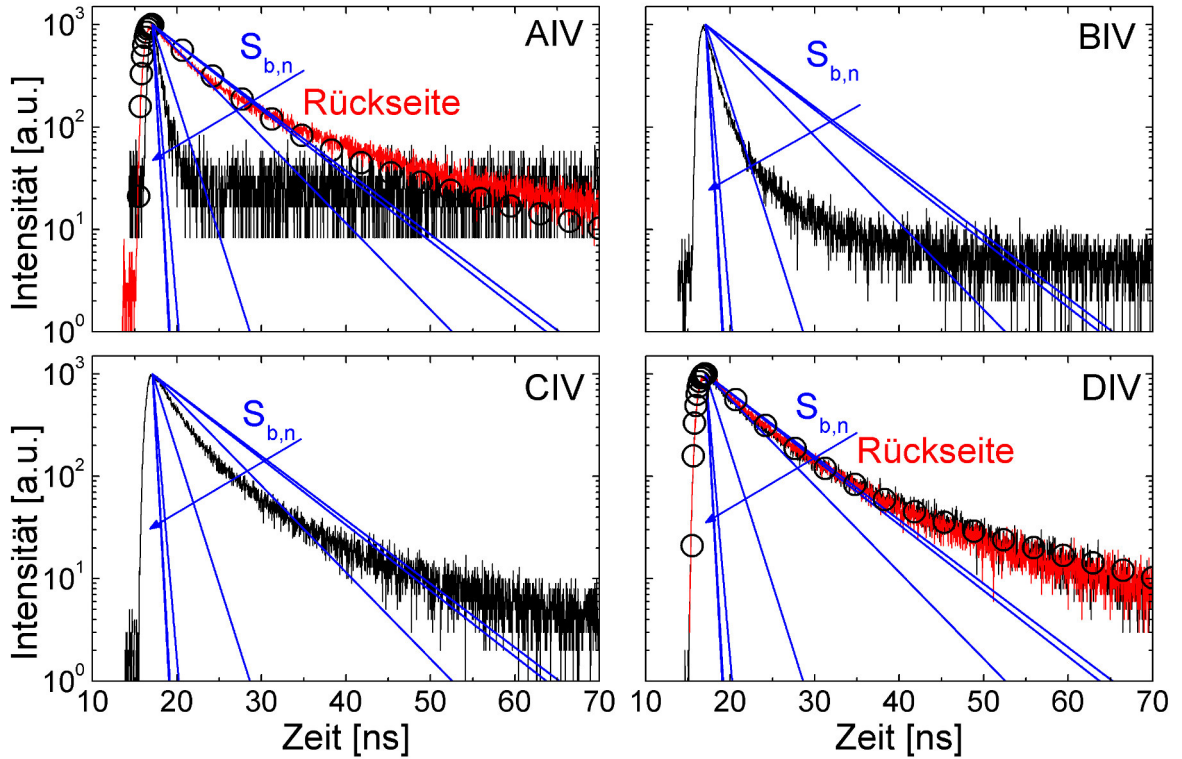


Abbildung 34: Gemessenes TRPL-Signal für Vorder- (schwarze Linie) und Rückseitenbeleuchtung (rote Linie) im Vergleich zu nach Gleichung (2.39) berechneten Transienten für unterschiedliche  $S_{b,n} = 1 \times 10^1, \dots, 1 \times 10^7$  cm/s (blaue Linien). Beste Anpassung der gemessenen Daten durch Hinzufügen von flachen Defekten nach [22] (offene Kreise) berechnet mit Synopsys TCAD.

mit dem größten Natriumgehalt ist kein Unterschied mehr zwischen Vorder- und Rückseiten-TRPL zu erkennen. Wird die gemessene Abklingzeit gegen den integrierten Natriumgehalt aufgetragen (Abbildung 35), ist ein logarithmischer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen zu erkennen. Die Probe DIV mit dem höchsten Natriumgehalt weist mit  $\sim 7$  ns die höchste Abklingzeit auf, welche im Folgenden als effektive Lebensdauer bezeichnet wird. Diese ist deckungsgleich mit den Abklingzeiten der Rückseitenmessung der Proben AIV und DIV (offene Quadrate in Abbildung 35) unabhängig vom Natriumgehalt. In der effektiven Lebensdauer sind die Effekte der (1) Volumenrekombination, (2) Korngrenzenrekombination, und (3+4) Front- und Rückseitenrekombination enthalten. Die zusätzliche Rückkontaktrekombination, welche durch das mechanische Entfernen des Rückkontakts unterdrückt wurde, ist demzufolge den Rekombinationsorten (5) oder (6) aus Abbildung 33 zuzuordnen.

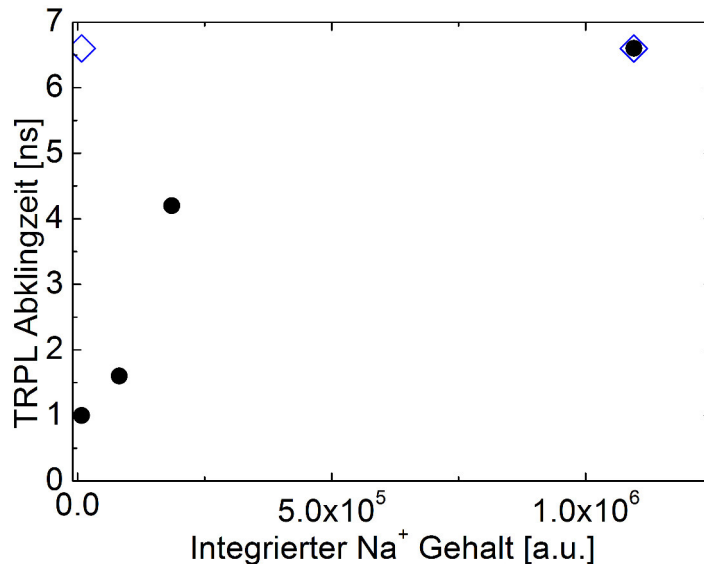


Abbildung 35: Die TRPL-Abklingzeit in Abhängigkeit vom integrierten Natriumgehalt zeigt ein logarithmisches Verhalten. Die Kreise stellen die Vorderseiten- und die Quadrate die Rückseitenmessung dar.

Die MoSe<sub>2</sub>/CIGSe Grenzfläche (5) könnte tiefe Defekte beinhalten, welche durch die Delamination entfernt werden und somit keine Rekombinationszentren mehr darstellen. Auf der anderen Seite bleibt nach dem „Lift-Off“ Prozess der Schichtstapel SLG/SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Mo/MoSe<sub>2</sub> zurück, welcher den Rekombinationsort (6) beinhalten könnte. Dieser Rekombinationsort könnte die MoSe<sub>2</sub> Schicht selbst oder die Mo/MoSe<sub>2</sub> Grenzfläche sein. Um den Ort der erhöhten Rekombination genauer zu bestimmen, wurde versucht die TRPL des Mo/MoSe<sub>2</sub> Schichtstapels zu messen. Da es sich bei MoSe<sub>2</sub> um einen indirekten Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.1 eV handelt [66, 67], war es auf Grund der geringen Photolumineszenzintensität (auch für größere MoSe<sub>2</sub> Schichtdicken) nicht möglich, die TRPL zu messen. Dieses Problem ist auch bei Experimenten anderer Autoren aufgetreten. [68] Daher ist es mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich, den Ort erhöhter Rekombination (5) oder (6), welcher für die kleine Abklingzeit der Vorderseitenmessung verantwortlich ist, genau festzulegen. Trotzdem ist ein wichtiges Ergebnis, dass entweder eine oder beide Rekombinationsorte durch die Zugabe von Natrium passiviert werden können. Zur quantitativen Bestimmung der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit wurde eine effektive Lebensdauer von 7 ns angenommen, da diese der Abklingzeit der reinen Absorberschichten ohne Mo/MoSe<sub>2</sub> Rückkontakt entspricht und auch ein typischer Wert für Solarzellen mit einer Leerlaufspannung

von 640 mV bei einer Absorberschichtdicke von 190 nm ist (vgl. Kapitel 4.4). Der leicht gekrümmte Verlauf der TRPL Transienten (Abbildung 34) kann nach Ref. [22] der Existenz von flachen Defekten zugeschrieben werden. Die Simulationen mittels Synopsys TCAD für Absorber mit flachen Defekten (offene Kreise in Abbildung 34) mit den in Tabelle 5 angegebenen Parametern stimmen gut mit den Messungen überein. Zur Bestimmung der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit ist es allerdings ausreichend, die TRPL Transienten ohne flache Defekte nach Gleichung (2.39) zu berechnen (blaue Linien in Abbildung 34). Daraus ergibt sich für die Probe AIV (ohne Natriumzufuhr) ein  $S_{b,n} \geq 1 \times 10^5$  cm/s und für die Probe DIV (mit ausreichender Natriumzufuhr) ein  $S_{b,n} \leq 1 \times 10^2$  cm/s. Da die TRPL Rückseitenmessung unbeeinflusst vom Natriumgehalt ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Natrium keinen Einfluss auf die Minoritätsladungsträgerlebensdauer im Absorbervolumen hat. Das bedeutet, dass die Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit stark von der Präparation und hier insbesondere von dem Gehalt an Alkalimetallen abhängt. Dieser große Unterschied kann die Ergebnisse anderer Autoren [11–15], welche Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeiten zwischen  $1 \times 10^3$  cm/s und  $1 \times 10^6$  cm/s beobachten, erklären. Der geringe Wert von  $1 \times 10^2$  cm/s zeigt, welche guten Eigenschaften mit diesem speziellen Rückkontakt erreicht werden können, wenn Natrium in geeigneter Weise und Menge zugeführt wird. Dabei kann angenommen werden, dass die Zufuhr von Natrium durch Diffusion aus dem Kalk-Natron Glas normalerweise ausreicht, um eine Passivierung des Rückkontakts zu erreichen. Somit kann mit der Passivierung des Rückkontakts den vielfältigen bekannten Eigenschaften des Natriums im CIGSe und am Rückkontakt, wie die Erhöhung der Dotierung [37, 69], die Reduktion der Gallium-Diffusion [69–71], (in manchen Fällen) der Beeinflussung des Kornwachstums [70, 71] und der Beeinflussung der Orientierung des MoSe<sub>2</sub> und dessen Dotierung [29] - um nur einige Effekte zu nennen - eine weitere hinzugefügt werden. Schlussfolgernd kann die Abnahme der effektiven Lebensdauer mit Reduktion der Schichtdicke, für Proben mit optimiertem Natriumgehalt, nicht ausschließlich auf den zunehmenden Einfluss der Rückseitenrekombination zurückgeführt werden. Das heißt, eine veränderte Bulk-Qualität, damit einhergehend eine Abnahme der Ladungsträgerlebensdauer im Absorber, verringert die effektive Ladungsträgerlebensdauer zusätzlich. Daher ergab die erste Abschätzung der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit im vorherigen Kapitel einen um eine Größenordnung höheren Wert. Eine mögliche Ursache für die Abnahme der Ladungsträgerlebensdauer im Absorber kann die erhöhte Dichte an Korngrenzen auf Grund der kleiner werdenden

Kristallite mit abnehmender Schichtdicke sein.

Tabelle 5: Parameter für die Simulation mittels Synopsys TCAD für Absorberschichten mit flachen Defekten. Dabei bezeichnet  $S_{f,n}$ ,  $S_{f,h}$  die Frontseitenrekombinationsgeschwindigkeit der Elektronen bzw. der Löcher,  $E_C - E_t$  die energetische Lage des flachen Defekts im Bezug zum Leitungsband,  $N_t$  die Dichte der flachen Defekte und  $\sigma_t$  deren Einfangquerschnitt.

$\lambda_{\text{Anregung}} = 640 \text{ nm}$	Einfallswinkel = $45^\circ$
$t_{\text{Puls}} = 88 \text{ ps}$	$j_0 = 9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$
$\tau_{SRH} = 7.0 \text{ ns}$	$\mu = 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$E_g = 1.15 \text{ eV}$	$S_{f,n} = S_{f,h} = 10 \text{ cm/s}$
$S_{b,n} = S_{b,h} = 10 \text{ cm/s}$ bis $1 \times 10^7 \text{ cm/s}$	...
$E_C - E_t = 225 \text{ meV}$	$N_t = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
$\sigma_t = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$	$D = 0.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

### 4.3 Charakterisierung der Solarzellen

In den nächsten Unterkapiteln werden die fertig präparierten Solarzellen (SLG/(SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)/-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/i-ZnO/Al:ZnO + Kontaktgitter) der Probenserien II und III untersucht. Dabei wird zunächst eine weitere optische Eigenschaft, die Frontseitenreflexion, bestimmt. Anschließend wird die Dotierdichte der beiden Probenserien gemessen und deren Abhängigkeit vom Natriumgehalt und der Absorberschichtdicke diskutiert. Im Kapitel 4.3.3 werden die wichtigsten Solarzellenparameter, welche aus den Messungen der Diodenkennlinie mit und ohne Beleuchtung bestimmt wurden, hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke analysiert. Daraus wird sich ergeben, dass die Kurzschlussstromdichte in beiden Probenserien am meisten von der Veränderung der Absorberschichtdicke beeinflusst ist. Daher wird im letzten Abschnitt des Kapitels die externe Quanteneffizienz der einzelnen Proben gemessen, um mögliche Gründe für die Abnahme der Kurzschlussstromdichte zu finden.

#### 4.3.1 Frontseitenreflexion und Abschattung

Abbildung 36 zeigt die an der Vorderseite gemessene Reflexion des gesamten Zellstapels (ohne Kontaktgitter) der zweiten Probenserie. Darin ist zu erkennen, dass sich die Reflexion der Proben kaum unterscheiden. Bei der Probe mit der dicksten Absorberschicht (AII) sind

die Maxima bei 400 nm, 600 nm und 800 nm etwas zu kleineren Wellenlängen verschoben. Dies ist sehr wahrscheinlich auf eine dünnere i-ZnO/Al:ZnO Schicht zurückzuführen, wodurch die Interferenzmaxima zu kleineren Wellenlängen verschoben werden. Demnach ist die Frontseitenreflexion weitgehend unbeeinflusst von der Absorberschichtdicke und beträgt im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 2% und 20%. Eine weitere Einflussgröße, welche zur Frontseite gehört, ist die Abschattung der Solarzelle durch das Kontaktgitter. Da das Kontaktgitter im Bereich des Sonnenspektrums vollständig absorbiert, kann die Solarzellfläche darunter keinen Photostrom generieren und trägt somit nicht zum Kurzschlussstrom bei. Die Fläche des Kontaktgitters beträgt  $\sim 10\%$ , so dass auch der gemessene Kurzschlussstrom um  $\sim 10\%$  kleiner ist, als durch die reine Zellfläche möglich wäre. Somit sind zwei weitere optische Effekte quantifiziert worden, welche sich im Wesentlichen auf die Verringerung der Kurzschlussstromdichte auswirken.

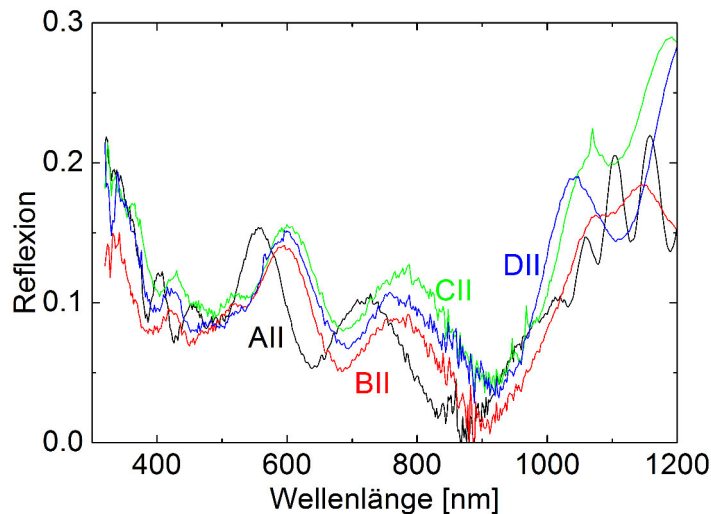


Abbildung 36: Gemessene Reflexion des kompletten Zellstapels für Absorber mit Schichtdicken von  $2.8\ \mu\text{m}$ ,  $1.4\ \mu\text{m}$ ,  $0.8\ \mu\text{m}$  und  $0.4\ \mu\text{m}$  (A,B,C,D) der Probenreihe II.

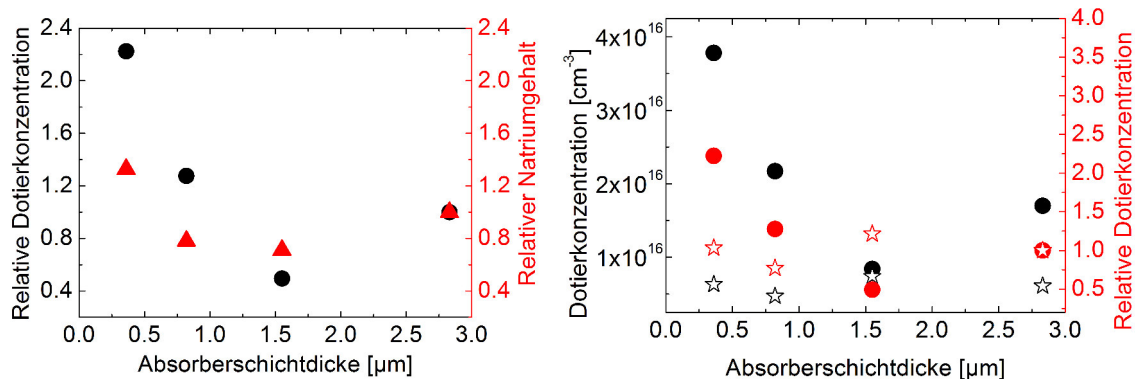
#### 4.3.2 Dotierdichte des Absorbermaterials

Mit Hilfe der Admittanzspektroskopie wurde die Akzeptordichte der Absorberschichten der Probenreihen II und III bestimmt. Dazu wurden die Solarzellen drei Stunden mit einem AM1.5 Sonnensimulator beleuchtet und anschließend auf 120 K abgekühlt. Bei dieser



### 4.3 Charakterisierung der Solarzellen

Temperatur wurde dann die Raumladungszonenkapazität mit Hilfe der Hochfrequenz-Kapazitätsmessung bestimmt (ohne Beleuchtung und ohne Bias-Spannung). In Probenserie II weist die 1.6  $\mu\text{m}$  dicke Probe mit  $8.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  die geringste Akzeptordichte auf. Ausgehend von dieser Schichtdicke steigt die Dotierdichte mit abnehmender Schichtdicke bis auf  $3.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  für die dünnste Absorberschicht an. Der Vergleich der Ergebnisse des relativen Natriumgehalts mit der relativen Dotierdichte (absolute Dotierdichte normiert auf die der dicksten Absorberschicht) zeigt, wie in Abbildung 37(a) zu sehen ist, einen ähnlichen Verlauf der beiden Messgrößen. Diese Korrelation zwischen dem Natriumgehalt und der Akzeptordichte wurde auch in anderen Veröffentlichungen gefunden. [56, 69, 70, 72–74] Daher kann die steigende Dotierdichte auf den steigenden Natriumgehalt zurückgeführt werden. Wie in Abbildung 37(b) zu sehen ist, ist die Dotierdichte der dritten Probenserie nahezu unabhängig von der Absorberschichtdicke. Dies kann auf das kontrolliert verringerte Angebot an Natrium mit abnehmender Schichtdicke zurückgeführt werden.



(a) Relative Dotierkonzentration (linke Skala, Punkte) und relativer Natriumgehalt (rechte Skala, Dreieck) der zweiten Probenserie in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke.

(b) Vergleich der absoluten und relativen Dotierdichten der beiden Probenserien II (Punkte) und III (offene Sterne).

Abbildung 37: Ergebnisse der Admittanzspektroskopie gemessen an den Probenserien II und III.

#### 4.3.3 Strom-Spannungsmessungen

Um die Solarzellen weiter elektrisch zu charakterisieren, wurden an den Probenserien II und III Strom-Spannungsmessungen unter Beleuchtung durchgeführt. In Abbildung 38 werden

die Trends der Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ , der Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , des Füllfaktors  $FF$  und des Wirkungsgrads  $\eta$  in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke dargestellt.  $V_{OC}$  ist im Wesentlichen unbeeinflusst von der Absorberschichtdicke und beträgt auch für Zellen mit nur  $0.2\ \mu\text{m}$  Absorberschichtdicke (EIII) über  $625\ \text{mV}$ . Somit ist der relative Verlust kleiner als  $9\%$ . Die hohe Leerlaufspannung der Probe CIII ( $705\ \text{mV}$ ) ist auf eine größere Bandlücke auf Grund des höheren GGI zurückzuführen (vgl. Tabelle 1). Der Grund für die Verringerung der Leerlaufspannung mit abnehmender Absorberschichtdicke ist die verringerte effektive Ladungsträgerlebensdauer. Der Einfluss der Rückkontaktrekombination wurde auch in diversen Veröffentlichungen [11–15, 60] untersucht und wird in diesen als Hauptursache für die Verringerung der Leerlaufspannung angeführt. Für die zweite Probenserie, für welche der Gehalt an Alkalimetallen nicht eingestellt wurde, kann diese Begründung nicht ausgeschlossen werden. Für die Serie III kann die Abnahme der Leerlaufspannung auf die sinkende Bulk-Ladungsträgerlebensdauer zurückgeführt werden, da die aus den TRPL-Messungen bestimmte Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit für Proben mit kontrolliertem Alkalimetallgehalt sehr gering ist (vgl. Kapitel 4.2.4). Auch der Füllfaktor mit über  $71\%$  ist weitestgehend unbeeinflusst von der Absorberschichtdicke, nur die dünnste Probe (EIII) zeigt einen etwas verringerten Füllfaktor von knapp  $70\%$ . Im starken Kontrast dazu steht die Kurzschlussstromdichte, welche für beide Probenserien eine starke Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke aufweist. Die  $J_{SC}$  der Probenserie III fällt dabei von  $\sim 30\ \text{mA}/\text{cm}^2$  auf  $\sim 17\ \text{mA}/\text{cm}^2$  für die dünnste Absorberschicht, was einem relativen Verlust von über  $40\%$  entspricht. Die Unterschiede zwischen den Proben mit  $2.8\ \mu\text{m}$  dicker Absorberschicht und  $1.6\ \mu\text{m}$  dicker Absorberschicht können den unterschiedlichen GGI-Gradienten zugewiesen werden. Dies ist eine Folge des V-förmigen Gradienten, welcher zu einer verbesserten Sammlungseffizienz und einer geringeren effektiven Bandlücke im Vergleich zu einem linear verlaufenden GGI-Gradienten, wie bei der  $1.6\ \mu\text{m}$  dicken Absorberschicht, führt. [75] Für Solarzellen mit Absorberschichtdicken kleiner als  $1.6\ \mu\text{m}$  kann der Verlust im Kurzschlussstrom auf optische oder elektrische Verluste oder eine Kombination aus beiden zurückgeführt werden. Da der dominierende Effekt die starke Verringerung der  $J_{SC}$  ist, ist auch der Verlust im Wirkungsgrad im Wesentlichen durch die Verluste in der  $J_{SC}$  bestimmt.

Des Weiteren wurden J-V Messungen im Dunkeln durchgeführt. Daraus lässt sich der Serienwiderstand  $R_S$ , der Parallelwiderstand  $R_P$  und die Dunkelstromdichte  $j_0$  (der ersten Diode) mit Hilfe eines 2-Dioden Modell Fits bestimmen. [76] Den Verlauf dieser Größen, in

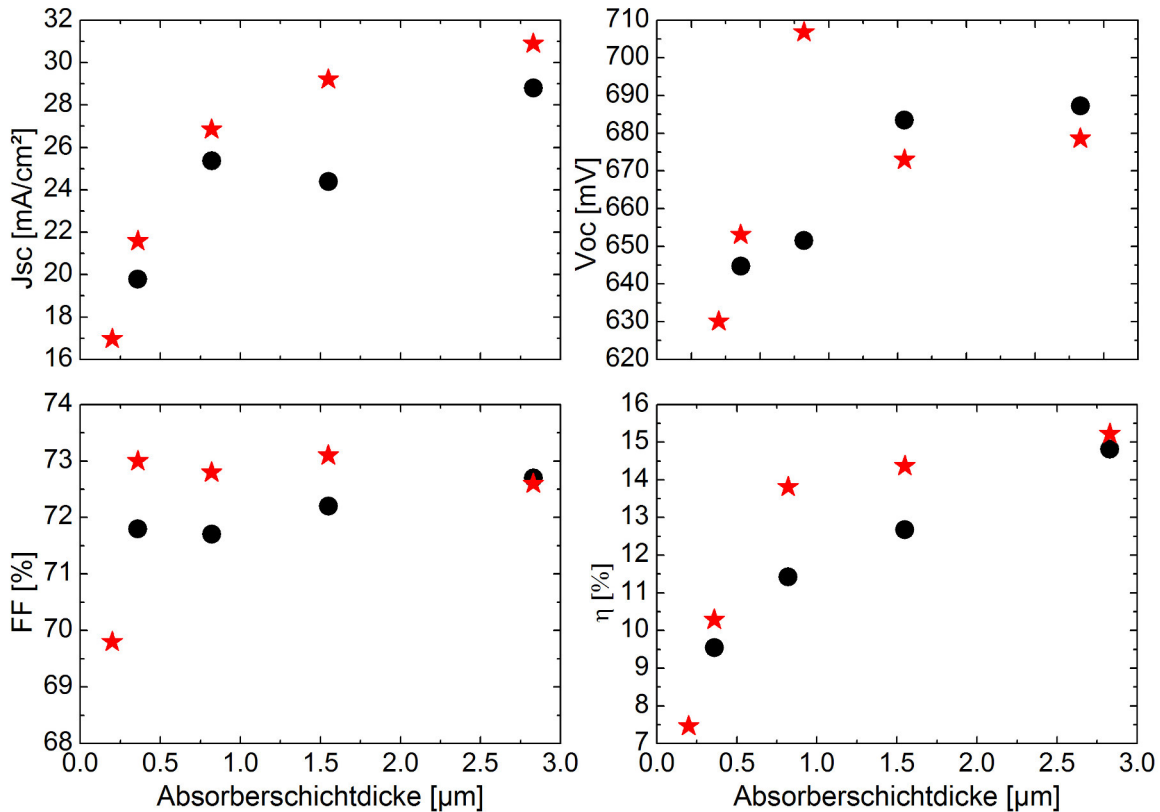


Abbildung 38:  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ , FF und  $\eta$  in Abhängigkeit von der Dicke der Absorberschichten der Probenserien II (Punkte) und III (Sterne).

Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke, für die verschiedenen Proben zeigt Abbildung 39. Der Serienwiderstand beider Probenserien weist nur eine kleine Zunahme mit steigender Absorberschichtdicke auf, bleibt aber immer unter  $1.4 \Omega \text{ cm}^2$ . Im Gegensatz dazu sinkt der Parallelwiderstand von  $30 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  auf  $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  für die dünnste Absorberschicht. Eine mögliche Ursache kann der geringe Abstand zwischen Front- und Rückkontakt in Kombination mit der Oberflächenrauigkeit sein, was die Kurzschlusswahrscheinlichkeit vergrößert. Aber selbst die dünnste Schicht weist noch einen ausreichend hohen  $R_P$  auf und ist vergleichbar mit Solarzellen, welche einen Wirkungsgrad von 20.3% erreichen. [3] Bei der Dunkelstromdichte gibt es deutliche Unterschiede zwischen den beiden Probenserien. Probenserie II zeigt einen deutlichen Anstieg mit abnehmender Absorberschichtdicke um fast zwei Größenordnungen von der dicksten zur dünnsten Schicht. Probenserie III hingegen zeigt eine nahezu konstante Dunkelstromdichte, welche zudem um eine Größenordnung kleiner ist als die der zweiten Probenserie. Im Falle der zweiten Serie korreliert die steigende Dunkelstromdichte

mit der Verringerung der Leerlaufspannung. Dies deutet auf eine steigenden Minoritätsladungsträgerrekombination mit abnehmender Absorberschichtdicke hin. Die Ursache dafür kann der größer werdende Einfluss der Rückkontaktrekombination sein, da wie in Kapitel 4.2.4 gezeigt die Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit für Absorberschichten ohne kontrollierter Zugabe von Natrium sehr groß sein kann. Aus dem Verlauf der  $j_0$  der Serie III könnte geschlussfolgert werden, dass die Leerlaufspannung nicht abnehmen sollte. Die gemessenen  $V_{OC}$  nehmen aber mit abnehmender Absorberschichtdicke ab. Demzufolge gibt es Effekte, welche unter Beleuchtung auftreten und die Leerlaufspannung verringern.

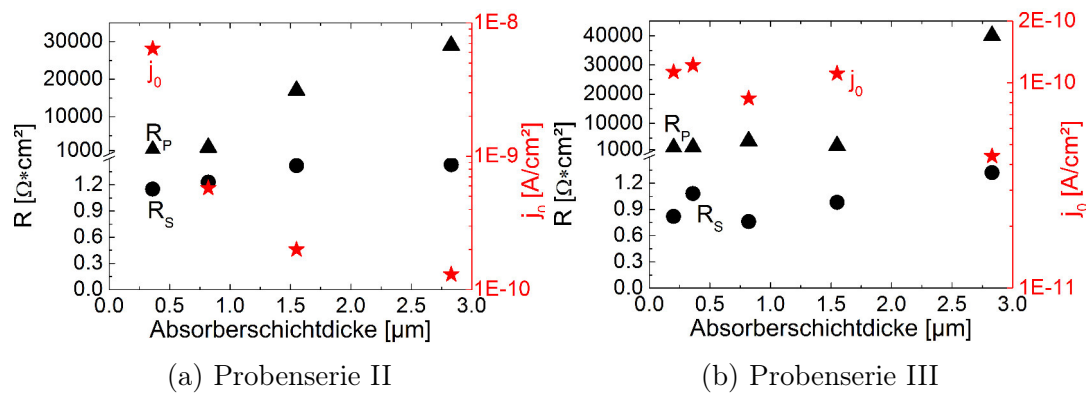


Abbildung 39:  $R_S$  (Punkte),  $R_P$  (Dreiecke) und  $j_0$  (Sterne) (logarithmische Skala) in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke.

#### 4.3.4 Externe Quanteneffizienz

Zum besseren Verständnis der Ursache für die starke Abnahme des Kurzschlussstroms mit dünner werdenden Absorbern wurde die externe Quanteneffizienz gemessen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 40 und 41 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die EQE aller Proben der zweiten Serie im gesamten Wellenlängenbereich kleiner ist als die der dritten Probenserie. Dieser Unterschied ist möglicherweise auf die unterschiedliche Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit und der damit zusammenhängenden verringerten Sammlungswahrscheinlichkeit (vgl. Kapitel 4.1.3) zurückzuführen. Eine weitere Ursache für die kleinere EQE kann eine größere Reflexion an der Vorderseite der Proben der Serie II im Vergleich zu der der Serie III sein, welche durch eventuelle Unterschiede bei der i-ZnO/Al:ZnO Beschichtung hervorgerufen werden können. Des Weiteren ist zu sehen, dass die EQE aller Proben,

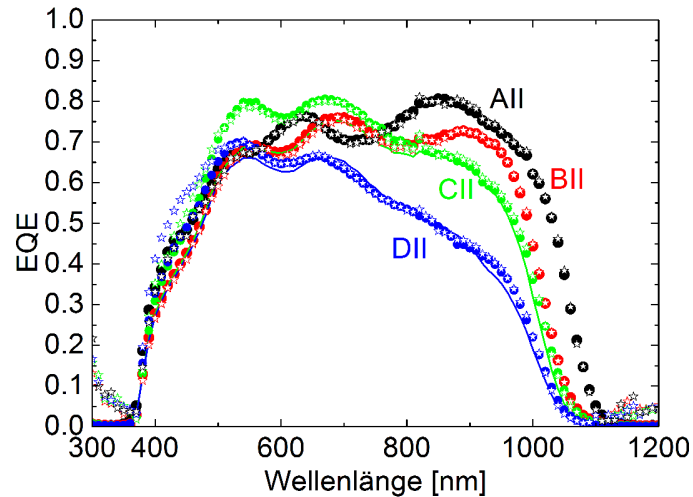


Abbildung 40: Externe Quanteneffizienz (Punkte) der Probenserien II im Vergleich zu den aus Gleichung (4.68) berechneten EQEs (Linien) und der EQE unter zusätzlicher Weißlicht Beleuchtung (Sterne). Die einzelnen Proben (A, B, C, D) unterscheiden sich in ihrer Absorberschichtdicke ( $2.8 \mu\text{m}$ ,  $1.4 \mu\text{m}$ ,  $0.8 \mu\text{m}$  und  $0.4 \mu\text{m}$ ).

mit Ausnahme der dicksten Schichten (AII, AIII) und der Probe CIII, bei einer Wellenlänge von  $1070 \text{ nm}$  auf Null abfällt. Das heißt, diese Proben besitzen die gleiche kleinste Bandlücke. Der Grund für den Unterschied der Proben AII und AIII liegt in dem V-förmigen GGI-Gradienten der dicksten Absorberschichten, wodurch die effektive minimale Bandlücke etwas verkleinert ist. Die Probe CIII besitzt eine größere Bandlücke als die übrigen Proben, was sich auch im deutlich erhöhten  $V_{OC}$  widerspiegelt. Diese Tatsache ist dem erhöhten integralen Galliumgehalt zuzuschreiben. Im Wellenlängenbereich unterhalb von  $525 \text{ nm}$  sind die EQEs bis zu einer Absorberschichtdicke von  $0.4 \mu\text{m}$  (A, B, C, D) nahezu identisch. Nur die Probe EIII verliert in diesem Bereich schon deutlich an Effizienz, was auf eine Abnahme der Absorption zurückzuführen ist. Im Bereich größerer Wellenlängen (ab  $525 \text{ nm}$ ) steigen die Verluste für Absorberdicken kleiner als  $1.6 \mu\text{m}$  (C, D, E) deutlich an. Um herauszubekommen, ob die Verluste im Kurzschlussstrom optischen oder elektrischen Verlusten zuzuordnen sind, wurden die EQEs für die dünnen Absorberschichten aus der EQE der  $1.6 \mu\text{m}$  dicken Absorberschichten (BII, BIII) unter Berücksichtigung der Verluste durch optische Absorption nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet (Gleichung (4.68)). Diese beiden Proben wurden verwendet, da ihre GGI-Gradienten linear und somit vergleichbar mit denen der dünneren Absorberschichten sind. Im Folgenden bezeichnet  $\text{EQE}_0$  die externe Quanteneffizienz der  $1.6 \mu\text{m}$  dicken Proben (BII, BIII) und  $A_0$  deren Absorption. Zur Berechnung der Ab-

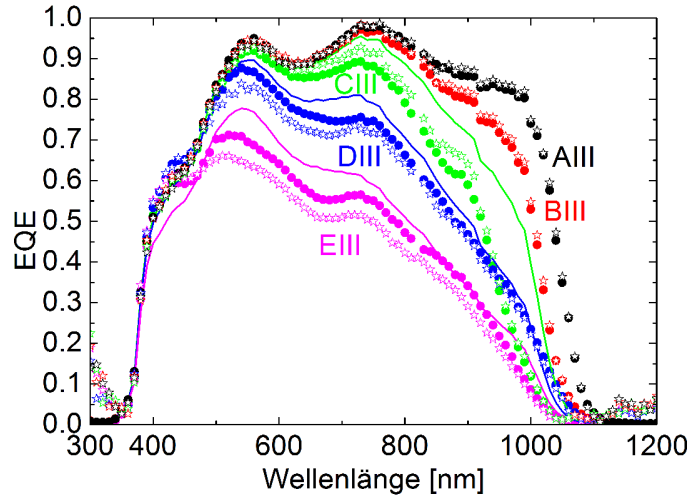


Abbildung 41: Externe Quanteneffizienz (Punkte) der Probenserien III im Vergleich zu den aus Gleichung (4.68) berechneten EQEs (Linien) und der EQE unter zusätzlicher Weißlicht Beleuchtung (Sterne). Die einzelnen Proben (A, B, C, D, E) unterscheiden sich in ihrer Absorberschichtdicke (2.8  $\mu\text{m}$ , 1.4  $\mu\text{m}$ , 0.8  $\mu\text{m}$ , 0.4  $\mu\text{m}$  und 0.2  $\mu\text{m}$ ).

sorption wurde der in Kapitel 4.2 bestimmte Absorptionskoeffizient der Probe CI verwendet. Die Absorption der dünneren Schichten  $A_d$  wurde mit dem gleichen Absorptionskoeffizienten nur durch Veränderung der Absorberschichtdicke berechnet. Damit ist es möglich, die externe Quanteneffizienz der dünneren Schichten  $EQE_d$  zu berechnen.

$$EQE_d[\lambda] = EQE_0[\lambda] \frac{A_d[\lambda]}{A_0[\lambda]} \quad (4.68)$$

Für beide Probenserien stimmen die berechneten EQEs im Wesentlichen mit den gemessenen überein (Abbildungen 40 und 41). Insbesondere im Bereich großer Wellenlängen  $\geq 700$  nm, in welchem sich die EQE in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke deutlich ändert, stimmen Rechnung und Messung weitestgehend überein. Somit lässt sich der Großteil der Verluste im Kurzschlussstrom optischen Verlusten, auf Grund von unvollständiger Absorption im Bereich großer Wellenlängen, zuschreiben. Dabei ist zu berücksichtigen, dass dieses einfache Model den Einfluss der optischen Reflexion am Rückkontakt, die Minoritätsträgerrekombination an der Grenzfläche Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, eine Veränderung in der Diffusionslänge der Minoritätsträger und Änderungen der Raumladungszonenweite nicht berücksichtigt. Im Übrigen ist vorausgesetzt, dass die Sammlungsfunktion im gesam-

ten Wellenlängenbereich gleich 1 ist. Wie schon in Kapitel 4.1.1 und auch von Čampa et al. gezeigt [77], ist Molybdän ein schlechter optischer Reflektor, so dass der Einfluss der optischen Reflexion am Rückkontakt auf die EQE sehr klein ist. Ausgehend von den geringen Verlusten in der Leerlaufspannung und den Ergebnissen der TRPL-Messung wird ein geringer Einfluss der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit, zumindest für die Probenserie III, angenommen. Dies rechtfertigt auch die Annahme, dass die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger nahezu konstant ist. Außerdem wurde in Kapitel 4.3.2 gezeigt, dass die Dotierdichte der Probenserie III nahezu konstant ist, daher kann auch von einer konstanten Raumladungszonenweite ausgegangen werden.

Aus der Integration über das Produkt der gemessenen EQEs mit dem Sonnenspektrum (Gleichung (2.53)) ergibt sich die Kurzschlussstromdichte der aktiven Fläche. Dieser berechnete Kurzschlussstrom sollte größer sein als der gemessene, da die Abschattung durch das Kontaktgitter bei dieser Messung keine Rolle spielt. Für die Probenserie II stimmen die berechneten und gemessenen Stromdichten gut überein (Tabelle 6). Probenserie III hingegen zeigt vor allem für die beiden dünnsten Absorberschichten einen deutlich größeren berechneten  $J_{SC}$  als der unter Beleuchtung gemessene. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass es zusätzlich beleuchtungsabhängige Verluste im Kurzschlussstrom gibt, welche bei der im „Dunkeln“ gemessenen EQE nicht auftreten. Um etwaige Unterschiede durch Beleuchtung zu verifizieren, wurden EQE Messungen mit zusätzlicher Weißlichtbeleuchtung durchgeführt. Die Lichtquelle ist eine Halogenlampe mit einer Strahlungsintensität von  $\sim 500 \text{ Wm}^{-2}$ . Die Proben der Serie II zeigen keine Unterschiede zwischen beleuchteten und unbeleuchteten EQEs. DIII und EIII hingegen weisen als einzige Proben eine kleinere EQE unter Beleuchtung auf. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen aus den J-V Messungen. Damit ist die Vermutung beleuchtungsabhängiger Verluste zusätzlich zu den Verlusten durch eine verringerte Absorption bestätigt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Dichte der tiefen Defekte im Absorbermaterial von der Ladungsträgerinjektion abhängt und somit durch Beleuchtung zunimmt. Das die Proben der zweiten Serie diesen Effekt nicht zeigen, kann daran liegen, dass bei diesen Proben die Rekombination am Rückkontakt der dominierende Effekt ist (vgl. Kapitel 4.2.4), so dass eine Zunahme der Dichte der tiefen Defekte im Absorbermaterial keinen Einfluss auf die EQE hat.

Tabelle 6: Ergebnisse der J-V und der EQE Messungen, wobei  $J_{SC}$  (EQE<sub>d</sub>) die aus der dunkel-EQE und  $J_{SC}$  (EQE<sub>h</sub>) die aus der beleuchteten-EQE berechnete Kurzschlussstromdichte der aktiven Fläche bezeichnet.

Probe	d [ $\mu\text{m}$ ]	$V_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [mA $\text{cm}^{-2}$ ]	FF [%]	$\eta$ [%]	$J_{SC}$ [mA $\text{cm}^{-2}$ ] (EQE <sub>d</sub> )	$J_{SC}$ [mA $\text{cm}^{-2}$ ] (EQE <sub>h</sub> )	$R_S$ [ $\Omega$ $\text{cm}^2$ ]	$R_{Sh}$ [k $\Omega$ $\text{cm}^2$ ]	$j_0$ [pA $\text{cm}^{-2}$ ]
AII	2.83	687.3	28.8	72.7	15.1	27.93	27.94	1.43	29	130
BII	1.55	683.5	24.4	72.2	13.1	25.41	25.27	1.42	17	200
CII	0.82	651.5	25.4	71.7	11.6	26.16	26.38	1.23	1.9	577
DII	0.36	628.0	19.8	71.8	9.2	21.08	21.68	1.15	1.1	6410
AIII	2.83	678.6	30.9	72.6	15.2	34.47	34.58	1.32	40	44
BIII	1.55	673.0	29.21	73.1	14.4	32.31	32.80	0.98	2.3	111
CIII	0.82	706.8	26.85	72.8	13.8	27.83	28.70	0.76	4	84
DIII	0.36	653.1	21.58	73	10.3	25.69	24.86	1.08	1.8	122
EIII	0.2	630.1	16.97	69.8	7.5	19.60	18.30	0.82	1.7	113

#### 4.4 J-V Simulationen für verschiedene Absorberschichtdicken

Im Folgenden werden die bisherigen Ergebnisse zur Simulation von Strom-Spannungs-Kennlinien verwendet und die sich daraus ergebenden Parameter  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ ,  $FF$  und  $\eta$  mit den gemessenen verglichen. Damit ist es möglich, die Aussagekraft der Messwerte, welche bisher bestimmt wurden, zu untersuchen. Zur Simulation wird das Programm SCAPS [78] genutzt. Dazu werden die Messwerte der Minoritätsladungsträgerlebensdauer, der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit, der Akzeptordichte, des Serienwiderstands, des Parallelwiderstands, der Absorberschichtdicke, der aus der EQE ermittelten minimalen Bandlücke, des Absorptionskoeffizienten der Probe CI und der Frontseitenreflexion der Probe DIII verwendet (Anhang B). Des Weiteren wurde auch die Abschattung durch das Kontaktgitter mit 10% berücksichtigt. Die übrigen offenen Parameter wurden aus Ref. [19] verwendet. Die Simulationsergebnisse der zweiten Probenserie zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die gemessenen Werte (vergleiche Abbildung 42). Allerdings sind die simulierten Werte für  $J_{SC}$  und  $V_{OC}$  deutlich größer als die gemessenen. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Minoritätsladungsträgerlebensdauer kleiner ist als die mit Hilfe der TRPL-Messung bestimmte effektive Ladungsträgerlebensdauer. Dies könnte auf flache Defektzustände zurückgeführt werden, welche die Abklingzeit des TRPL-Signals verlängern. Dann liefert die Extraktion



#### 4.4 J-V Simulationen für verschiedene Absorberschichtdicken

der effektiven Ladungsträgerlebensdauer aus der TRPL-Messung einen zu großen Wert. [22] Die mittels Simulation bestimmten Parameter der Probenserie III stimmen sowohl qualitativ als auch quantitativ gut überein (vergleiche Abbildung 43). Die noch vorhandenen Abweichungen in der Kurzschlussstromdichte bei den Solarzellen mit einer Absorberschichtdicke von  $0.2\ \mu\text{m}$  und  $0.4\ \mu\text{m}$  können den beleuchtungsabhängigen Verlusten zugeschrieben werden, da diese in der Simulation nicht berücksichtigt werden. Trotzdem ist es mit Hilfe der aus den verschiedenen Messmethoden bestimmten optischen und elektrischen Eigenschaften möglich, die auf Grund der Verringerung der Absorberschichtdicke auftretenden Verluste nachzuvollziehen. Das bedeutet, dass sich die im Vorfeld bestimmten optischen und elektrischen Eigenschaften in ein stimmiges Gesamtbild fügen, zumindest für die Probenserie III, so dass diese als Ausgangspunkt zukünftiger Simulationen genutzt werden können. Der größte Anteil der Verluste entsteht auf Grund der verringerten Absorption bei sehr dünnen

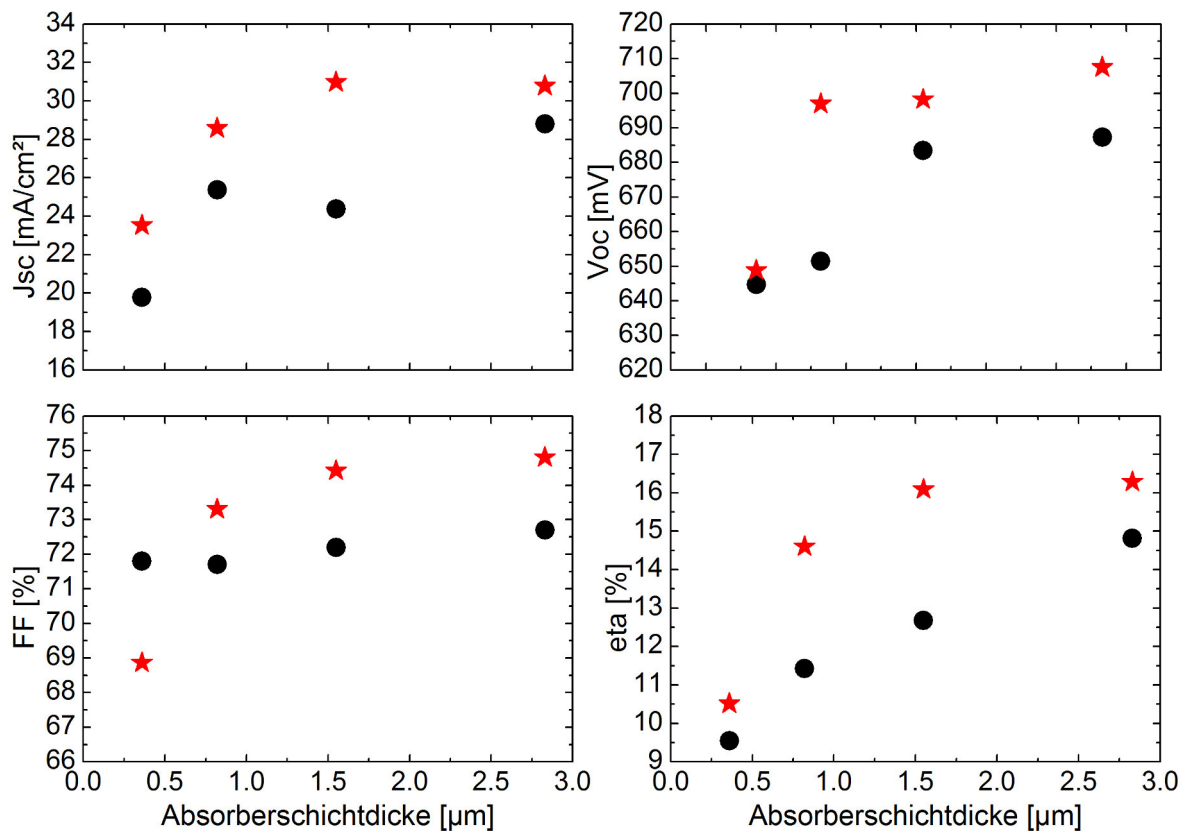


Abbildung 42: Simulierte Solarzellenparameter (Sterne) im Vergleich zu den gemessenen der Probenserie II (Punkte).

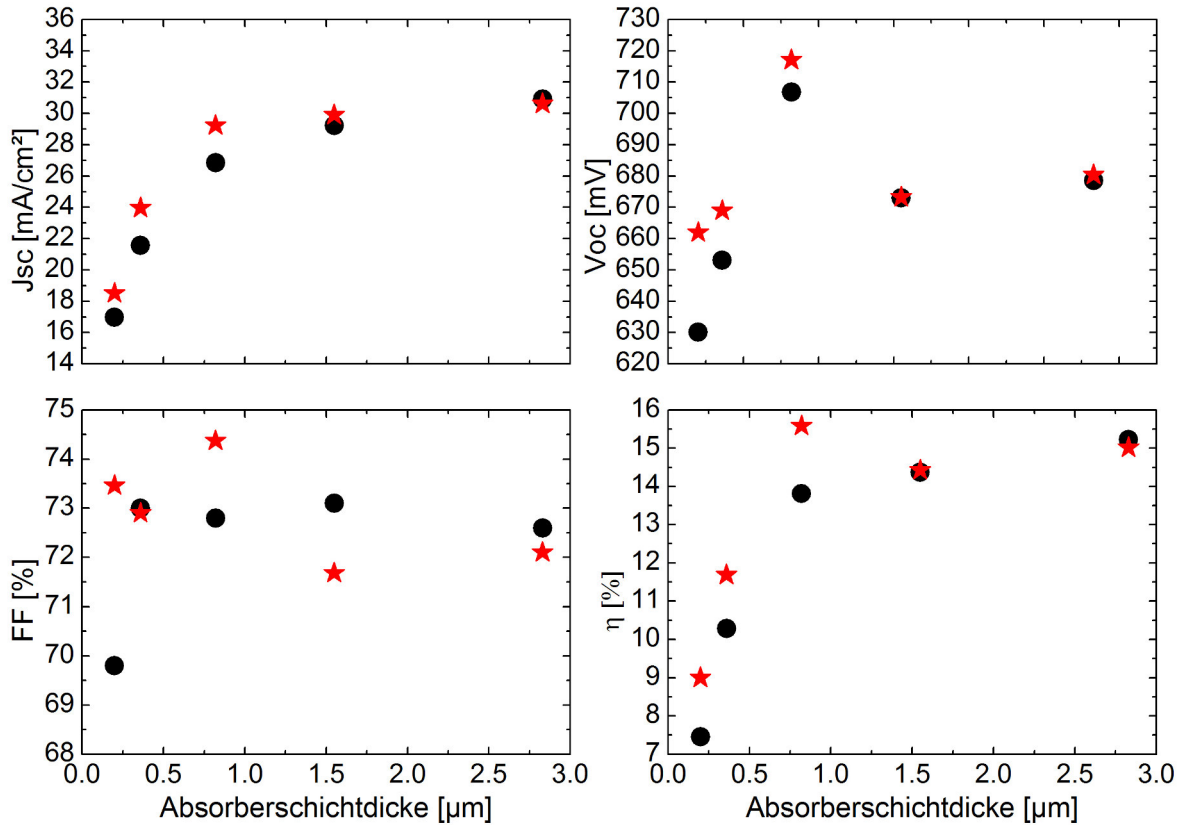


Abbildung 43: Simulierte Solarzellenparameter (Sterne) im Vergleich zu den gemessenen der Probenserie III (Punkte).

Absorberschichten und durch beleuchtungsabhängige Verluste im Kurzschlussstrom. Diese Ergebnisse stehen etwas im Widerspruch zu Ergebnissen von Vermang et al., da dort die große Rekombinationsgeschwindigkeit am Rückkontakt als eine der Hauptursachen für die verringerte Effizienz angeführt wird. [15, 79] Der Grund dafür ist in Kapitel 4.2.4 ersichtlich, da die Wahl des Substrats oder kleine Änderungen des Alkalimetallgehalts einen großen Einfluss auf die Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit haben kann.

Ein möglicher Ansatz zur Erhöhung der Effizienz von Solarzellen mit ultradünem Absorber ist, den optischen Weg im Absorbermaterial zu vergrößern, um somit die Absorptionswahrscheinlichkeit zu erhöhen.

## 4.5 Solarzellen mit ultradünnen Absorberschichten und mikrostrukturierten Rückkontakten

Im Folgenden werden Solarzellen mit mikrostrukturiertem Rückkontakt mit Solarzellen mit unstrukturiertem Rückkontakt verglichen. Dazu wurden zwei Probenserien (V und VI) präpariert. Alle Proben besitzen die gleiche Absorberschichtdicke von  $0.19\ \mu\text{m}$ . Außerdem wurden alle einem NaF PDT (NaF Schichtdicke  $1.6\ \text{nm}$ ) unterzogen. Probenserie V besitzt eine  $\sim 60\ \text{nm}$  und Serie VI eine  $\sim 130\ \text{nm}$  dicke  $\text{SiO}_2$  Schicht zwischen dem Molybdän-Rückkontakt und der Absorberschicht (siehe Tabelle 7). In die Oxidschicht wurden punktförmige Öffnungen geätzt, um den Kontakt zwischen Absorbermaterial und Rückkontakt zu realisieren. Dies wurde für unterschiedliche Periodenlängen mit Hilfe der Laserinterferenzlithographie

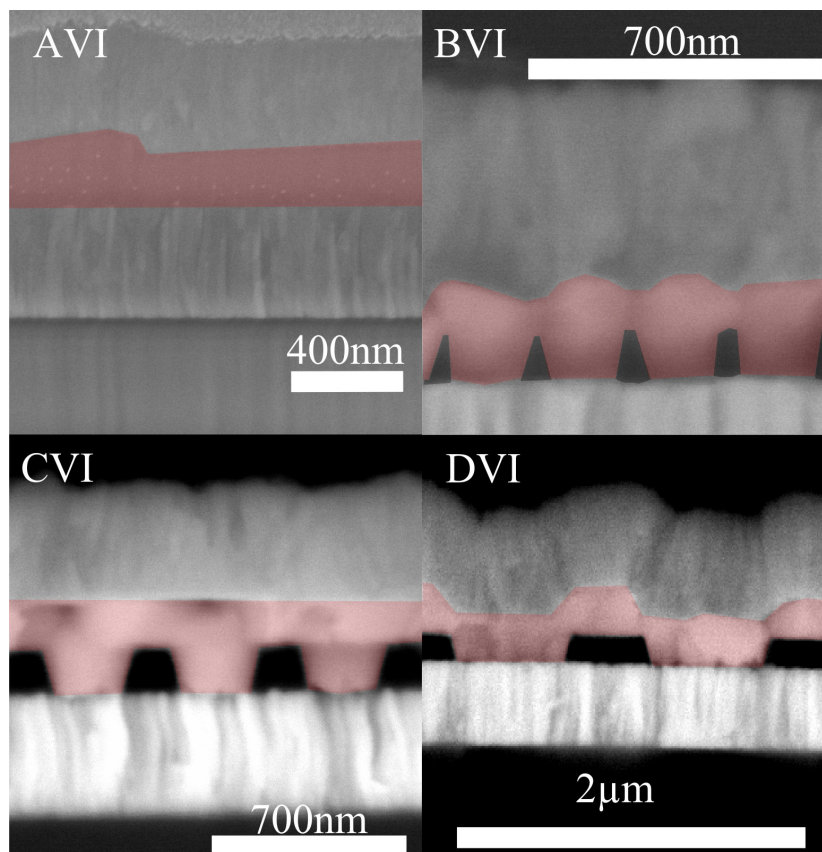
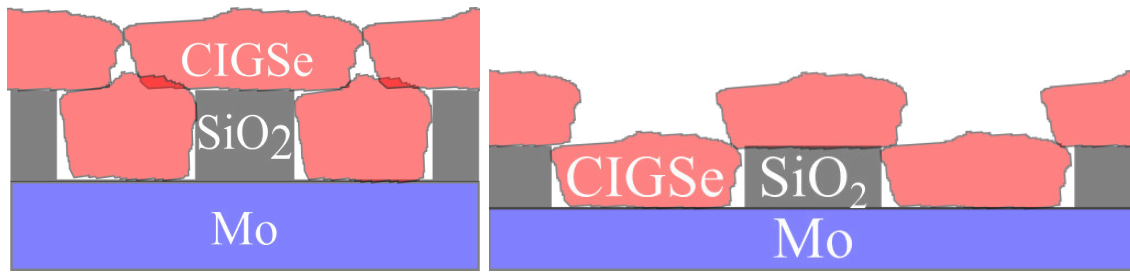


Abbildung 44: Querschnittsaufnahmen der Probenserie VI. Es wurde versucht die Punktkontakte mittig zu durchtrennen. Das  $\text{SiO}_2$  erscheint als schwarze Fläche zwischen den CIGSe Kristalliten (rot eingefärbt).



(a) Glatte Oberfläche, da die Kristallite, welche auf der  $\text{SiO}_2$  Oberfläche wachsen, die Öffnung auf Grund ihrer lateralen Ausdehnung überdecken.

(b) Strukturierte Oberfläche, da die laterale Ausdehnung der Kristallite nicht ausreicht, um die Öffnung zu überdecken.

Abbildung 45: Schematische Darstellung der Anordnung der Kristallite, welche in Abhängigkeit vom Durchmesser der Öffnungen im  $\text{SiO}_2$  zu einer glatten bzw. strukturierten Oberfläche führt.

durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2.2). Die Periodenlänge beschreibt dabei den Mittelpunkt-zu-Mittelpunkt Abstand zwischen den kreisförmig geöffneten Punktkontakten. Alle Absorber einer Serie wurden in einem Präparationsprozess präpariert, so dass Einflüsse durch veränderte Absorberschichten ausgeschlossen werden können. Um den Einfluss des strukturierten Rückkontakts auf die Struktur der kompletten Solarzelle zu bestimmen, wurden Querschnittsbilder angefertigt. Zur besseren Unterscheidung der Materialien wurde ein Rückstreudetektor verwendet. Abbildung 44 zeigt die Querschnittsaufnahmen der Probenserie VI. Das Bild der Probe AVI wurde an einem mittels FIB (Focused Ion Beam) präpariertem Querschnitt aufgenommen, die anderen Aufnahmen sind an Bruchkanten gemacht worden. Es ist zu erkennen, dass nur bei der Schicht mit der größten Periodenlänge der Absorber (rot eingefärbt) und der Frontkontakt der Strukturierung folgen. Die kleineren Strukturen werden vom Absorbermaterial ausgefüllt, bilden dann aber eine glatte Oberfläche am  $\text{CIGSe}/\text{CdS}/\text{ZnO}$  Übergang. Eine mögliche Ursache für diese Art des Wachstums kann die beschränkte laterale Korngröße sein. Während des Absorberwachstums kommt es zur Bildung von Kristalliten innerhalb der Öffnung und auf der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ . Ist der Durchmesser der Öffnung klein genug, so dass ein auf der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  wachsender Kristallit die Öffnung teilweise überdecken kann, kommt es zu einer glatten Oberfläche am  $\text{CIGSe}/\text{CdS}/\text{ZnO}$  Übergang. Ist die Öffnung größer, können die auf der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  wachsenden Kristallite die Öffnung nicht mehr überdecken. Schematisch ist dies in Abbildung 45 dargestellt. Mit Hil-

#### 4.5 Solarzellen mit ultradünnen Absorberschichten und mikrostrukturierten Rückkontakten

fe der Querschnittsaufnahmen wurden die Absorberschichtdicke  $d_{CIGSe}$ , die Schichtdicke des  $SiO_2$   $d_{SiO_2}$ , des Frontkontakts  $d_{ZnO}$ , des Puffers  $d_{CdS}$  und des Rückkontakts  $d_{Mo}$  bestimmt. Außerdem wurden die Periodenlänge der Strukturen  $a_{SiO_2}$  sowie die Lochdurchmesser  $\varnothing_{SiO_2}$  bestimmt. Diese Größen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Schichtdicken und Periodenlängen der Probenserien V und VI.  $a_{SiO_2}$  und  $\varnothing_{SiO_2}$  bezeichnen die Periodenlänge der Strukturen und die Lochdurchmesser.  $\Theta_{SiO_2}$  bezeichnet den  $SiO_2$  Bedeckungsgrad.

Probe	Simulation	$d_{CIGSe}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{SiO_2}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{ZnO}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{Mo}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{CdS}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$a_{SiO_2}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\varnothing_{SiO_2}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Theta_{SiO_2}$ [%]
AV	SimAI	0.19	0	0.37	0.4	0.06	0	0	0
BV	SimBI	0.19	0.06	0.37	0.4	0.06	0.23	0.14	67
CV	SimCI	0.19	0.06	0.37	0.4	0.06	0.46	0.23	77
DV	SimDI	0.19	0.05	0.37	0.4	0.06	1.1	0.66	72
AVI	SimAII	0.19	0	0.37	0.4	0.06	0	0	0
BVI	SimBII	0.19	0.13	0.37	0.4	0.06	0.23	0.19	40
CVI	SimCII	0.19	0.13	0.37	0.4	0.06	0.46	0.276	67
DVI	SimDII	0.19	0.13	0.37	0.4	0.06	1.1	0.66	72

##### 4.5.1 Strom-Spannungsmessungen

Die Ergebnisse für  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ ,  $FF$  und  $\eta$  aus den J-V Messungen sind in Abbildung 46 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Kurzschlussstromdichte für beide Probenserien deutlich mit der Zunahme der Periodenlänge ansteigt. Das bestätigt die Erwartungen aus den Simulationen in Kapitel 4.1.2 (vgl. Abbildung 23). Für die größte Periodenlänge ist ein Zugewinn von mehr als 30% in der Kurzschlussstromdichte zu verzeichnen. Die Leerlaufspannung hingegen wird nur geringfügig durch die Strukturierung des Rückkontakts beeinflusst. Ein Anstieg der Leerlaufspannung um  $\sim 10$  mV kann dadurch erklärt werden, dass die Kurzschlussstromdichte und die Leerlaufspannung über die Beziehung (4.69) und (4.70) verknüpft sind. Mit einem Diodenfaktor von  $A=1.4$ , einer Temperatur  $T=300$  K und einer um 30% erhöhten

Kurzschlussstromdichte ( $\Delta J_{SC,relativ} = 1.3$ ) ergibt sich ein  $\Delta V_{OC}$  von  $\sim 10$  mV.

$$qV_{OC} = E_a - AkT \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{SC}}\right) \quad (4.69)$$

$$\Delta V_{OC} = \frac{AkT}{q} \ln(\Delta J_{SC,relativ}) \quad (4.70)$$

Das bedeutet, dass die Leerlaufspannung nicht durch die neue Grenzfläche  $\text{SiO}_2/\text{CIGSe}$  beeinflusst wird. Mit Hilfe der Ergebnisse aus Kapitel 4.2.4, woraus hervorgeht, dass die Rückkontakrekombinationsgeschwindigkeit an der  $\text{Mo}/\text{CIGSe}$  Grenzfläche bei geeigneter Wahl des Substrats und kontrollierter Zugabe von Natrium niedrig ist, lässt sich schlussfolgern, dass die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche  $\text{SiO}_2/\text{CIGSe}$  in der gleichen Größenordnung liegen muss. Wäre dem nicht so, würden die strukturierten Proben eine ge-

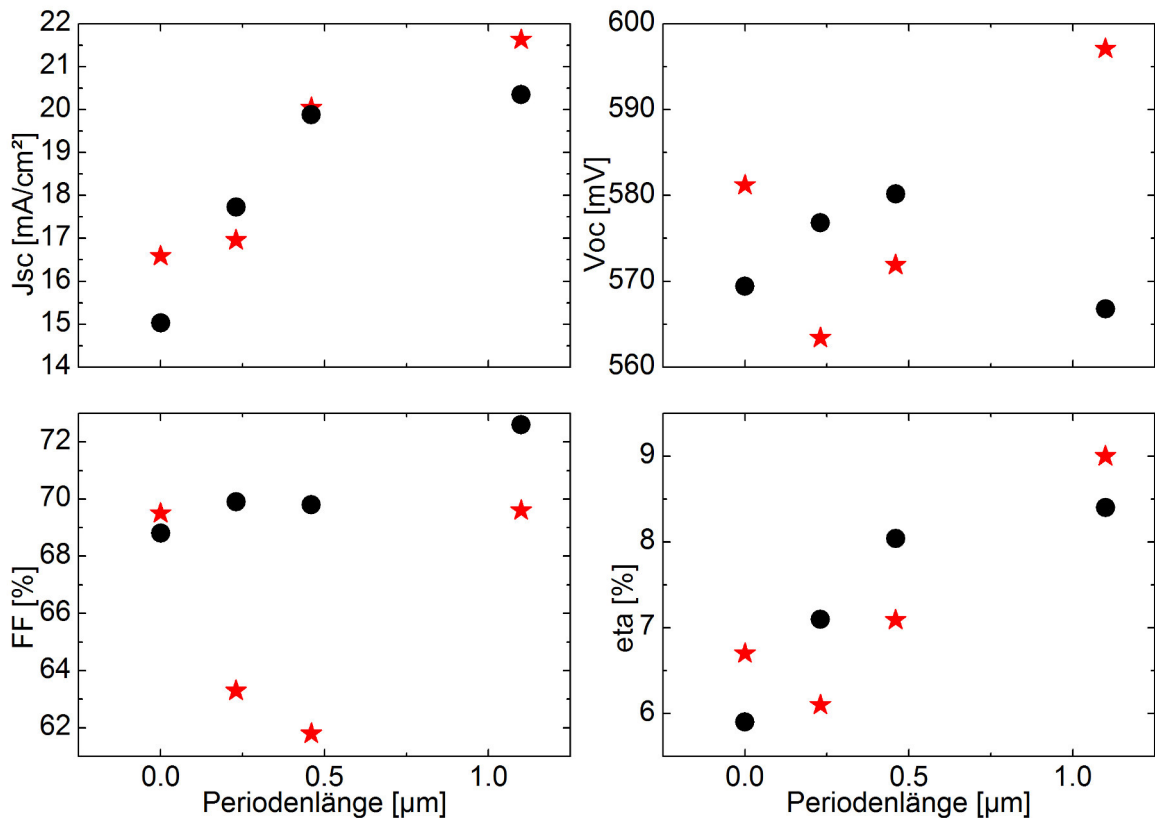


Abbildung 46:  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ , FF und  $\eta$  in Abhängigkeit von der Periodenlänge der Probenreihen V(60 nm  $\text{SiO}_2$ ) (Punkte) und VI(130 nm  $\text{SiO}_2$ ) (Sterne).

#### 4.5 Solarzellen mit ultradünnen Absorberschichten und mikrostrukturierten Rückkontakten

genüber der Referenz veränderte Leerlaufspannung aufweisen, welche sich nicht durch die Veränderung der Kurzschlussstromdichte erklären ließe. Aus Kapitel 4.1.3 geht hervor, dass für die vorliegenden Proben eine Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit  $\leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$  zu keiner wesentlichen Verbesserung der Sammlungswahrscheinlichkeit führt. Das heißt, dass das Einführen einer dielektrischen Schicht zwischen dem Rückkontakt und dem Absorber, im Fall einer niedrigen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit an der Mo/CIGSe Grenzfläche, zu keiner Steigerung der Sammlungswahrscheinlichkeit führt. Daher kann der Zugewinn im Kurzschlussstrom nicht auf eine verbesserte Sammlung zurückgeführt werden, sondern muss aus einer Verbesserung der optischen Eigenschaften des Rückkontakts kommen. Dies wird im folgenden Kapitel genauer untersucht.

Um die Ursache für etwaige Verluste im Füllfaktor und der Leerlaufspannung besser zuzuordnen zu können, wurden  $R_S$ ,  $R_P$  und  $j_0$  aus den unbeleuchteten J-V Kennlinien bestimmt (Abbildung 47). Daraus geht hervor, dass die geringe Leerlaufspannung der Proben DV und BVI auf den um über eine Größenordnung gestiegenen Dunkelstrom zurückzuführen ist. Diese Proben weisen also eine kleinere effektive Minoritätsträgerlebensdauer auf. Mögliche Ursachen dafür kann eine erhöhte Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit oder eine geringe Bulk-Ladungsträgerlebensdauer durch Verunreinigungen der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  durch Reste des Photolacks sein, da dies des Öfteren am Ende des Strukturierungsprozesses beobachtet wurde. Die geringen Füllfaktoren der Proben BVI und CVI können mit den Ergebnissen der „dunkel“ Messung nicht erklärt werden. Daher ist analog zu den Ergebnissen

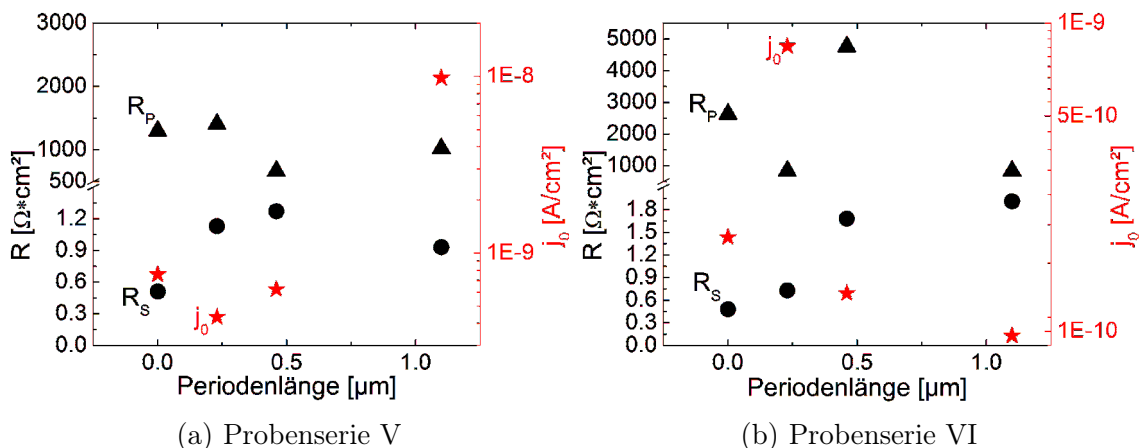


Abbildung 47:  $R_S$  (Kreise),  $R_P$  (Dreiecke) und  $j_0$  (Sterne) (logarithmische Skala) in Abhängigkeit von der Periodenlänge.

in Kapitel 4.3.4 von beleuchtungsabhängigen Effekten auszugehen, welche den Füllfaktor negativ beeinflussen. Des Weiteren ist ein Zusammenhang zwischen Periodenlänge und Serienwiderstand zu erkennen. Zum einen steigt der Serienwiderstand bei beiden Probenserien mit zunehmender Periodenlänge an und zum anderen ist der Serienwiderstand der Proben mit Punktkontakten der Serie VI größer als der der Serie V. Ein Grund für den erhöhten Serienwiderstand ist der größere Weg, welchen die Ladungsträger, die über dem Isolator generiert werden, im Absorbermaterial zurücklegen müssen, um zum Rückkontakt zu gelangen. Dieser Weg nimmt sowohl mit der Periodenlänge als auch mit der Dicke des Isolators zu. Der Parallelwiderstand ist bei den vorliegenden Proben unabhängig von der Periodenlänge und der Schichtdicke des Oxids und ist für keine der Proben der limitierende Faktor.

Durch die Einführung von Punktkontakten an der Solarzellenrückseite ist somit für extrem dünne Absorberschichten eine Effizienzsteigerung um bis zu 40% realisierbar, wobei der größte Gewinn im Kurzschlussstrom zu finden ist.

Tabelle 8: Ergebnisse der J-V und der EQE Messungen, wobei  $J_{SC}$  ( $EQE_d$ ) die aus der dunkel-EQE berechnete Kurzschlussstromdichte der aktiven Fläche bezeichnet.

Probe	$V_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF [%]	$\eta$ [%]	$J_{SC}$ [mA cm <sup>-2</sup> ] ( $EQE_d$ )	$R_S$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$R_{Sh}$ [k $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$j_0$ [pA cm <sup>-2</sup> ]
AV	569.4	15.03	68.8	5.9	18.4	0.51	1.3	757
BV	576.8	17.73	69.9	7.1	20.52	1.13	1.4	435
CV	580.2	19.88	69.8	8.0	22.53	1.27	0.7	624
DV	566.8	20.35	72.6	8.4	22.93	0.93	1.0	9810
AIV	581.2	16.59	69.5	6.7	19.38	0.48	2.6	202
BVI	563.4	16.96	63.3	6.1	20.30	0.73	0.8	842
CVI	571.9	20.04	61.8	7.1	22.77	1.68	4.8	133
DVI	597.1	21.63	69.6	9	23.71	1.91	0.8	97

#### 4.5.2 Externe Quanteneffizienz

Um die Ursache für den deutlichen Gewinn im Kurzschlussstrom zu untersuchen, wurde die externe Quanteneffizienz gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 48 und 49 dargestellt. Für beide Probenserien ist eine Steigerung der EQE im gesamten Wellenlängenbereich zu sehen. Probenserie VI zeigt einen deutlich ausgeprägteren Einfluss der Periodenlänge auf die



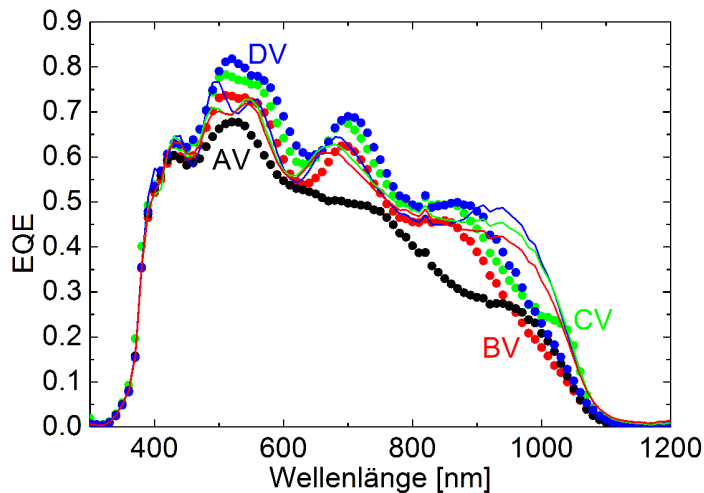


Abbildung 48: Gemessene externe Quanteneffizienz (Punkte) der Probenserien V (60 nm SiO<sub>2</sub>), sowie aus der Referenz-EQE (AV) und der theoretischen Absorption berechneten EQEs (Linien) (nach Gleichung (4.71)). Die einzelnen Proben (A,B,C,D) unterscheiden sich in ihrer Periodenlänge (0  $\mu\text{m}$ , 0.23  $\mu\text{m}$ , 0.46  $\mu\text{m}$  und 1.1  $\mu\text{m}$ ).

EQE. Zwei Effekte sind besonders auffällig. Zum einen besitzen die Proben CV und CVI eine deutlich vergrößerte externe Quanteneffizienz für Wellenlängen größer als 950 nm, und zum anderen weist die Probe DVI eine wesentlich größere EQE im Bereich von 500 nm bis 800 nm auf als alle anderen Proben. Eine mögliche Erklärung für die Verbesserung im Bereich kleiner Wellenlängen ist die rauere Oberfläche der Probe DVI, da dies die einzige Probe ist, bei welcher die Struktur auf den Frontkontakt übertragen wird. Der Gewinn im Bereich großer Wellenlängen für die Proben CV und CVI muss auf einen Effekt am Rückkontakt zurückzuführen zu sein, da das Licht aus diesem Wellenlängenbereich kaum von der Oberfläche beeinflusst wird. Da alle Proben, mit Ausnahme der Probe BVI, in etwa das gleiche Flächenverhältnis zwischen SiO<sub>2</sub> und Molybdän aufweisen (vgl. Tabelle 7), kann dies nicht der Grund für den erheblichen Unterschied darstellen. Um die Ursache für diesen Unterschied zu klären, ist es notwendig, Simulationen durchzuführen, welche den Effekt der Strukturierung berücksichtigen (Kapitel 4.1.2). Mit Hilfe der berechneten wellenlängenabhängigen Absorption  $A_{theo}$  (Abbildung 22(a) und 22(b)), ist es möglich, den theoretischen Zugewinn für jede Wellenlänge zu berechnen und diesen mit der Referenz-EQE  $EQE_A$  (AV und AVI) zu multiplizieren (Gleichung (4.71)). Analog zu Gleichung (4.68) ist auch hier vorausgesetzt, dass die Sammlungsfunktion gleich 1 ist. Daraus ergeben sich die theoretischen

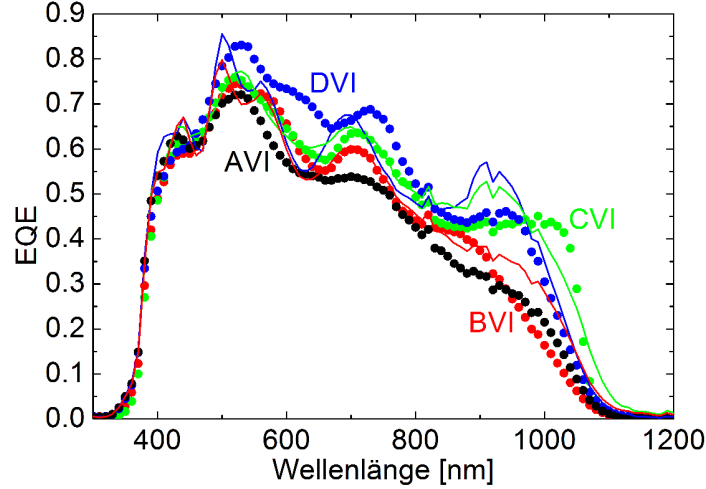


Abbildung 49: Gemessene externe Quanteneffizienz (Punkte) der Probenserien VI (130 nm SiO<sub>2</sub>). Aus der Referenz-EQE (AVI) und der theoretischen Absorption berechneten EQEs (Linien) (nach Gleichung (4.71)). Die einzelnen Proben (A,B,C,D) unterscheiden sich in ihrer Periodenlänge (0  $\mu\text{m}$ , 0.23  $\mu\text{m}$ , 0.46  $\mu\text{m}$  und 1.1  $\mu\text{m}$ ).

EQEs  $EQE_{theo}$ , welche durch rein optische Verbesserungen erreicht werden könnten

$$EQE_{theo}[\lambda] = EQE_A[\lambda] \frac{A_{theo_{B,C,D}}[\lambda]}{A_{theo_A}[\lambda]}. \quad (4.71)$$

Diese sind in Abbildung 48 und 49 im Vergleich zu den gemessenen EQEs dargestellt. Die berechneten EQEs für Probenserie V spiegeln gut die gemessenen Daten wieder. Es sind die charakteristischen Maxima bei 520 nm, 565 nm, 700 nm und 880 nm zu erkennen. Die Abweichungen im langwelligen Bereich können möglicherweise durch Inhomogenitäten der SiO<sub>2</sub> Schichtdicke hervorgerufen werden, was zu einer Veränderung der Rückreflexion und somit zu einer reduzierten EQE in diesem Wellenlängenbereich führt. Die größere gemessene EQE der Probe DV im Bereich 450 nm bis 750 nm ist wahrscheinlich auf die Veränderung der Rauigkeit der Oberfläche und damit einhergehend auf eine verbesserte Lichteinkopplung zurückzuführen. Da in der Simulation zwar versucht wurde, für die größte Periodenlänge eine Übertragung der Strukturierung auf den Frontkontakt zu realisieren, aber die Oberflächen und Grenzflächen an sich glatt sind, kann dieser Effekt nicht vollständig widerspiegelt werden (vgl. Abbildung 21b). Die Rechnungen für die Probenserie VI zeigen deutlich im Bereich großer Wellenlängen den Einfluss der Periodenlänge, so dass die gesteigerte EQE

für Wellenlängen über 850 nm auf die unterschiedlichen optischen Eigenschaften auf Grund der verschiedenen Periodenlängen zurückzuführen ist. Die Abweichung der Probe DVI im Wellenlängenbereich 450 nm bis 800 nm ist auch hier sehr wahrscheinlich der verbesserten Lichteinkopplung auf Grund der veränderten Oberflächenrauigkeit zuzuschreiben. In Abbildung 50 ist die aus der externen Quanteneffizienz berechnete (Gleichung (2.53)) Kurzschlussstromdichte dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass der reale Gewinn im Photostrom und der theoretisch mögliche in guter Übereinstimmung sind, wobei die Proben mit der kleinsten Periodenlänge etwas unter den Erwartungen liegen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Gewinn im Kurzschlussstrom im Wesentlichen auf die vergrößerte optische Absorption zurückzuführen ist. Ein vergrößerter Kurzschlussstrom auf Grund einer erhöhten Ladungsträgersammlung, wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, ist daher unwahrscheinlich. Dies ergibt sich aus der schon sehr geringen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit, so dass die Ladungsträgersammlung durch die zusätzliche SiO<sub>2</sub> Schicht nahezu unverändert bleibt.

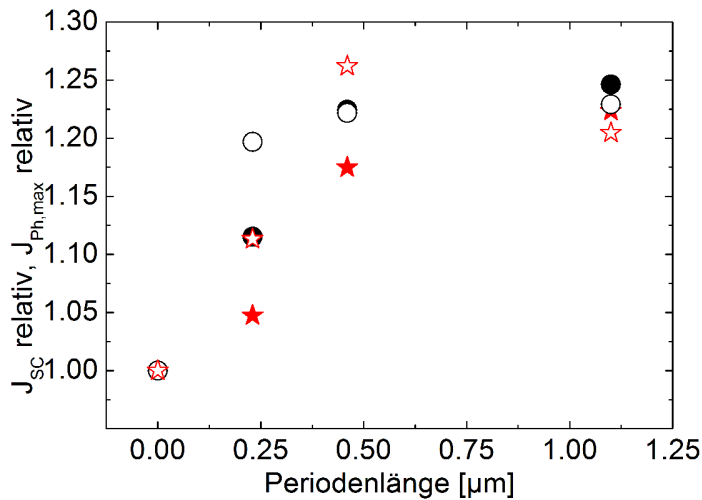


Abbildung 50: Relativer Gewinn im Kurzschlussstrom berechnet aus den gemessenen EQEs der Probenserien V (gefüllte Kreise) und VI (gefüllte Sterne) im Vergleich zu dem in Kapitel 4.1.2 berechneten theoretisch möglichen Gewinn im Photostrom für eine SiO<sub>2</sub> Schichtdicke von 60 nm (offene Kreise) bzw. 130 nm (offene Sterne).

## 4.6 Zusammenführende Diskussion

Im Folgenden werden die vorliegenden Ergebnisse zusammenführend mit den Ergebnissen aus der Literatur diskutiert und eingeordnet. In den Kapiteln 4.2 bis 4.4 wurde der Einfluss der

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Absorberschichtdicke auf die optoelektronischen Eigenschaften des Absorbermaterials an sich und der daraus resultierende Einfluss auf die gesamte Solarzelle untersucht. Das wesentliche Resultat ist, dass die Abnahme der Effizienz der Solarzellen mit abnehmender Absorberschichtdicke auf die Abnahme in der Kurzschlussstromdichte zurückzuführen ist. Dies wurde auch in der Literatur beobachtet. [1, 7–9] Allerdings wird diese Abnahme auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt: zum einen auf die abnehmende Absorption und zum anderen auf eine verringerte Sammlung auf Grund einer hohen Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit. Mit Hilfe der vorliegenden Ergebnisse ist es möglich, diese Unterschiede zu erklären. Der Großteil der Verluste kann durch optische Verluste erklärt werden. Dennoch können erhebliche Verluste durch eine verringerte Sammlung der Ladungsträger hinzukommen, da die Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit wie in Kapitel 4.2.4 gezeigt stark von der Präparation und der Wahl des Substrats und dem damit zusammenhängenden Gehalt an Alkalimetallen abhängt. Um Solarzellen mit ultradünem Absorber zu verbessern, müssen demnach im Wesentlichen die optischen Eigenschaften des Rückkontakts verbessert werden. In der Literatur findet sich dazu ein vergleichbarer Ansatz zu dem in dieser Arbeit gewählten. Vermang et al. [15] haben gezeigt, dass sich durch eine nur 2 nm dünne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schicht zwischen dem Absorber und dem Mo Rückkontakt, welche zur elektrischen Kontaktierung zwischen Absorber und Rückkontakt zufällig angeordnete Löcher besitzt, eine Verbesserung der Effizienz auf Grund einer erhöhten Leerlaufspannung erreichen lässt. Dies wird auf eine Reduktion der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit von  $3 \times 10^4$  cm/s auf  $1 \times 10^2$  cm/s zurückgeführt. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben weisen für einen Standard-Rückkontakt bei optimiertem Natriumangebot eine Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit von  $1 \times 10^2$  cm/s auf, so dass durch das Einführen einer solchen dielektrischen Schicht keine Verbesserung zu erwarten ist und auch nicht gemessen wurde. Weiterführende Arbeiten von Vermang et al. [79, 80] haben gezeigt, dass die optischen Eigenschaften des Rückkontakts durch eine dickere dielektrische Schicht verbessert werden können. Dies konnte auch in dieser Arbeit nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 4.5) und somit die Effizienz von Solarzellen mit einer Absorberschichtdicke von 190 nm um 40% gesteigert werden. Da bei den vorliegenden Proben durch die zusätzliche dielektrische Schicht keine Verringerung der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit erreicht wurde, weil diese schon auf einem niedrigen Wert ist, sollten zukünftig andere unkompliziertere Ansätze zur optischen Verbesserung des Rückkontakts verfolgt werden.

---

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die optischen und elektrischen Eigenschaften von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  Dünnschichtsolarzellen in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke untersucht. Basierend darauf wurde das Konzept, der Mikrostrukturierung des Rückkontakts zur Steigerung der Effizienz von Solarzellen mit einer ultradünnen Absorberschicht entwickelt und umgesetzt.

In einem ersten Schritt wurde aus der Messung der optischen Transmission und Reflexion der Absorberschichten kombiniert mit optischen Simulationen (Transfermatrixmethode) der komplexe Brechungsindex des Absorbermaterials bestimmt. Der daraus resultierende Absorptionskoeffizient ist  $\sim 1.5$  mal kleiner als von anderen Autoren berichtet, welche diesen mit Hilfe der optischen Ellipsometrie bestimmt haben. Im Vergleich zu Veröffentlichungen, in denen der Absorptionskoeffizient ebenfalls mit Hilfe von Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmt wurde, stimmen die Ergebnisse weitestgehend überein. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Ellipsometrie sehr oberflächenempfindlich ist und daher die Rauheit der Probenoberfläche zu Mess- bzw. Interpretationsungenauigkeiten führen kann. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Bestimmung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke. Mit Hilfe der Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz ist eine effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer zugänglich. Die Messung ergab deutliche Unterschiede zwischen zwei Probenserien (II und III), wobei die Probenserie, bei welcher Natrium im Anschluss an die Absorberpräparation kontrolliert zugegeben wurde, eine deutlich geringe Abhängigkeit der effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer von der Absorberschichtdicke zeigt. Daher wurde der Einfluss des Natriumgehalts auf die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer detailliert untersucht. Dazu wurde die Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz an der Absorbervorderseite und mit Hilfe eines „Lift-Off“ Prozesses, wobei der Absorber vom Molybdänrückkontakt getrennt wurde, an der Absorberrückseite durchgeführt. Damit ist es gelungen, eine Erklärung für die in der Literatur berichteten großen Unterschiede in der Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit ( $1 \times 10^3$  cm/s bis  $1 \times 10^6$  cm/s) zu finden. Die Untersuchungen ergaben für Mo/MoSe<sub>2</sub>/CIGSe Grenzflächen, welche ohne die Zugabe von Natrium präpariert wurden, eine Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit  $\geq 1 \times 10^5$  cm/s; wurde Natrium in ausreichender Menge im Anschluss an die Absorberpräparation zugegeben, konnte die Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit auf  $1 \times 10^2$  cm/s verringert werden. Somit wurde eine weitere Eigenschaft neben den

schon umfangreichen Eigenschaften des Natriums im Zusammenhang mit CIGSe Solarzellen gefunden: die Passivierung des Rückkontakts. Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse über die Minoritätsladungsträgerlebensdauer, die Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit, die Akzeptordichte, den Serienwiderstand, den Parallelwiderstand, die aus der EQE ermittelten minimalen Bandlücke, den Absorptionskoeffizienten und die Frontseitenreflexion der kompletten Solarzelle in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke, konnte mit Hilfe von Simulationen die abnehmende optische Absorption im Absorbermaterial als Hauptursache für die mit abnehmender Schichtdicke deutlich abnehmende Kurzschlussstromdichte identifiziert werden.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Konzept zur Steigerung der Effizienz von Solarzellen mit ultradünem Absorber entwickelt. In Anlehnung an die PERC Technologie bei Silizium Solarzellen wurde eine dielektrische Schicht ( $\text{SiO}_2$ ) zwischen dem Molybdän Rückkontakt und dem Absorber eingeführt. Um einen elektrischen Kontakt zwischen Absorber und Rückkontakt zu ermöglichen, wurde das  $\text{SiO}_2$  mit Hilfe der Laserinterferenzlithographie punktwise geöffnet. Bei geeigneter Wahl der  $\text{SiO}_2$  Schichtdicke  $d_{\text{SiO}_2}$ , der Periodenlänge der Strukturen  $a_{\text{SiO}_2}$  und der Lochdurchmesser  $\varnothing_{\text{SiO}_2}$  ( $d_{\text{SiO}_2} = 50 \text{ nm}$ ,  $a_{\text{SiO}_2} = 1.1 \mu\text{m}$  und  $\varnothing_{\text{SiO}_2} = 0.66 \mu\text{m}$ ) kann eine relative Steigerung der Effizienz von 40% für Solarzellen mit einer Absorberschichtdicke von 190 nm erreicht werden. Dieser Gewinn kann im Wesentlichen auf den Zugewinn in der Kurzschlussstromdichte auf Grund von erhöhter optischer Reflexion am Rückkontakt zurückgeführt werden. In diesem Zusammenhang wurden für bestimmte Periodenlängen und Lochdurchmesser Wellenleitereigenschaften am Mo/ $\text{SiO}_2$  Rückkontakt im Bereich großer Wellenlängen (1000 nm bis 1100 nm) gefunden, wodurch die Absorption in diesem Wellenlängenbereich stark erhöht wird.

Dieser vielversprechende Ansatz zur Steigerung der Effizienz von Solarzellen mit ultradünem Absorber zeigt, dass der wesentliche Zugewinn durch die verbesserten optischen Eigenschaften des Rückkontakts erreicht wurde. Um den Aufwand zur Präparation der hier verwendeten Substrate zu verringern, könnte zukünftig versucht werden, auf die dielektrische Schicht zu verzichten und dafür die Rauheit des Substrats zu erhöhen, wodurch eine erhöhte Streuung des Lichts am Rückkontakt erreicht werden kann und damit einhergehend ein verlängerter optischer Weg.

---

## A Zuordnung der verwendeten Proben

Tabelle 9: Zuordnung der Probenamen zu den Labornummern.

Probe	Labornummer	Probe	Labornummer
Probenserie I		Probenserie IV	
AI	2014-02-06-1	AIV	2015-04-09-1
BI	2014-02-07-1	BIV	2015-04-10-1
CI	2014-02-10-1	CIV	2015-04-17-1
DI	2014-02-11-1	DIV	2015-04-20-1
Probenserie II		Probenserie V	
AII	2014-03-20-1	AV	2015-02-24-1
BII	2014-03-26-1	BV	2015-02-24-1-2589n
CII	2014-03-27-1	CV	2015-02-24-1-2589d
DII	2014-03-28-1	DV	2015-02-24-1-2554h
Probenserie III		Probenserie VI	
AIII	2014-06-19-1	AVI	2015-02-25-1
BIII	2014-06-23-1	BVI	2015-02-25-1-2559k
CIII	2014-07-01-1	CVI	2015-02-25-1-2559g
DIII	2014-06-24-1	DVI	2015-02-25-1-2559b
EIII	2014-06-25-1		

## B Simulationsparameter SCAPS

ZnO:Al Schicht

$$d = 0.2 \mu\text{m}$$

$$E_G = 3.4 \text{ eV}$$

$$N_D = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Akzeptor-Defekt, Lage in Bandmitte

$$N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_e = 10^{-15} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_h = 10^{-12} \text{ cm}^2$$

i-ZnO Schicht

$$d = 0.05 \mu\text{m}$$

$$E_G = 3.3 \text{ eV}$$

$$N_D = 1.01 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Akzeptor-Defekt, Lage in Bandmitte

$$N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_e = 10^{-15} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_h = 10^{-12} \text{ cm}^2$$

CdS Schicht

$$d = 0.065 \mu\text{m}$$

$$E_G = 2.4 \text{ eV}$$

$$N_D = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

Akzeptor-Defekt, Lage in Bandmitte

$$N_A = 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_e = 10^{-15} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_h = 10^{-12} \text{ cm}^2$$

CIGSe/CdS Grenzfläche

Donator-Defekt , Lage 1.1 eV über dem Valenzband von CIGSe

$$N_D = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$$



---

$$\sigma_e = 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_h = 10^{-15} \text{ cm}^2$$

Akzeptor-Defekt, Lage 0.68 eV über dem höchsten Valenzband

$$N_A = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

$$\sigma_e = 10^{-15} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_h = 10^{-12} \text{ cm}^2$$

**CIGSe Schicht (Probenserie II)**

$$d = 2.83 \text{ }\mu\text{m}, 1.55 \text{ }\mu\text{m}, 0.82 \text{ }\mu\text{m} \text{ und } 0.36 \text{ }\mu\text{m}$$

$$E_G = 1.15 \text{ eV}$$

$$N_A = 1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}, 8.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}, 2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ und } 3.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$\mu_e = 20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\mu_h = 20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Akzeptor-Defekt, Lage in Bandmitte

$$N_A = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_e = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2, 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2, 1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ und } 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_h = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2, 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2, 1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ und } 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

**CIGSe Schicht (Probenserie III)**

$$d = 2.83 \text{ }\mu\text{m}, 1.55 \text{ }\mu\text{m}, 0.82 \text{ }\mu\text{m}, 0.36 \text{ }\mu\text{m} \text{ und } 0.2 \text{ }\mu\text{m}$$

$$E_G = 1.16 \text{ eV}, 1.16 \text{ eV}, 1.22 \text{ eV}, 1.16 \text{ eV} \text{ und } 1.16 \text{ eV}$$

$$N_A = 6.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}, 7.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}, 4.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}, 6.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ und } 6.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\mu_e = 20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\mu_h = 20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Akzeptor-Defekt, Lage in Bandmitte

$$N_A = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_e = 1.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2, 1.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2, 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2, 2.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ und } 2.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_h = 1.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2, 1.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2, 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2, 2.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ und } 2.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$$

**Serien- und Parallelwiderstand (Probenserie II)**

$$R_{Sg} = 1.43 \text{ }\Omega\text{cm}^2, 1.42 \text{ }\Omega\text{cm}^2, 1.23 \text{ }\Omega\text{cm}^2, 1.15 \text{ }\Omega\text{cm}^2 \text{ und } 1.15 \text{ }\Omega\text{cm}^2$$

$$R_{Sh} = 29 \text{ k}\Omega\text{cm}^2, 17 \text{ k}\Omega\text{cm}^2, 1.85 \text{ k}\Omega\text{cm}^2 \text{ und } 1.06 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$$

Serien- und Parallelwiderstand (Probenserie III)

$R_S = 1.32 \Omega\text{cm}^2, 0.98 \Omega\text{cm}^2, 0.76 \Omega\text{cm}^2, 1.08 \Omega\text{cm}^2$  und  $0.82 \Omega\text{cm}^2$

$R_{Sh} = 40 \text{k}\Omega\text{cm}^2, 2.325 \text{k}\Omega\text{cm}^2, 4 \text{k}\Omega\text{cm}^2, 1.818 \text{k}\Omega\text{cm}^2$  und  $1.66 \text{k}\Omega\text{cm}^2$

## Literatur

- [1] JEHL, Z. ; ERFURTH, F. ; NAGHAVI, N. ; LOMBEZ, L. ; GERARD, I. ; BOUTTEMY, M. ; TRAN-VAN, P. ; ETCHEBERRY, A. ; VOORWINDEN, G. ; DIMMLER, B. ; WISCHMANN, W. ; POWALLA, M. ; GUILLEMOLES, J.F. ; LINCOT, D.: Thinning of CIGS solar cells: Part II: Cell characterizations. In: *Thin Solid Films* 519 (2011), S. 7212–7215. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.224>. – DOI 10.1016/j.tsf.2010.12.224 (Zitiert auf den Seiten 1, 2 und 83)
- [2] GREEN, M.A. ; EMERY, K. ; HISHIKAWA, Y. ; WARTA, W. ; DUNLOP, E. D.: Solar cell efficiency tables (version 45). In: *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 23 (2015), S. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2573>. – DOI 10.1002/pip.2573 (Zitiert auf Seite 1)
- [3] JACKSON, P. ; HARISKOS, D. ; LOTTER, E.: New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%. In: *Research and Applications* 19 (2011), S. 894–897. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1078>. – DOI 10.1002/pip.1078 (Zitiert auf den Seiten 1 und 66)
- [4] REPINS, I. ; CONTRERAS, M. ; EGAAS, B. ; DEHART, C. ; SCHARF, J. ; PERKINS, C. ; TO, B. ; NOUFI, R.: 19.9%-efficient ZnO/CdS/ CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16 (2008), S. 235. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.822>. – DOI 10.1002/pip.822 (Zitiert auf Seite 1)
- [5] NEGAMI, T. ; NISHIWAKI, S. ; HASHIMOTO, Y. ; KOHARA, N.: Effect of the absorber thickness on performance of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Proceedings of the 2nd WC-PEC, Vienna, Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory* (1998), S. 1181–1184 (Zitiert auf Seite 1)
- [6] SHAFARMAN, W. N. ; BIRKMIRE, R. W. ; MARSILLAC, S. ; MARUDACHALAM, M. ; ORBEY, N. ; RUSSEL, T. W. F.: Effect of reduced deposition temperature, time and thickness on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films and devices. In: *Proceedings of the 26th IEEE PVSEC, Anaheim* (1997), S. 331–334 (Zitiert auf Seite 1)
- [7] DAHAN, N. ; JEHL, Z. ; HILDEBRANDT, T. ; GREFFET, J.-J. ; GUILLEMOLES, J.-F. ; LINCOT, D. ; NAGHAVI, N.: Optical approaches to improve the photocurrent generation

- in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with absorber thicknesses down to 0.5 μm. In: *Journal of Applied Physics* 112 (2012), S. 094902. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4762004>. – DOI 10.1063/1.4762004 (Zitiert auf den Seiten 2 und 83)
- [8] HAN, Y. A. and Z. A. and Zhang ; SONG, W. ; LI, B. ; LIU, W. ; SUN, Y.: Structure, morphology and properties of thinned Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films and solar cells. In: *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012), S. 035022. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/27/3/035022>. – DOI 10.1088/0268-1242/27/3/035022 (Zitiert auf den Seiten 2 und 83)
- [9] LUNDBERG, O. ; BODEGARD, M. ; MALMSTRÖM, M. ; STOLT, L.: Influence of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thickness and Ga grading on solar cell performance. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11 (2003), Nr. 2, S. 77. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.462>. – DOI 10.1002/pip.462 (Zitiert auf den Seiten 2 und 83)
- [10] DAHAN, N. ; JEHL, Z. ; GUILLEMOLES, J.F. ; LINCOT, D. ; NAGHAVI, N. ; GREFFET, J.-J.: Using radiative transfer equation to model absorption by thin Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with Lambertian back reflector. In: *Optics Express* 21 (2013), S. 2563–280. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.21.002563>. – DOI 10.1364/OE.21.002563 (Zitiert auf Seite 2)
- [11] SHIRAKATA, S. ; NAKADA, T.: Time-resolved photoluminescence in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and solar cells. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 6151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.040>. – DOI 10.1016/j.tsf.2006.12.040 (Zitiert auf den Seiten 2, 61 und 65)
- [12] BOTHE, K. ; BAUER, G.H. ; UNOLD, T.: Spatially resolved photoluminescence measurements on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. In: *Thin Solid Films* 403-404 (2002), S. 453–456. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01541-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01541-3). – DOI 10.1016/S0040-6090(01)01541-3 (Zitiert auf den Seiten 2, 61 und 65)
- [13] METZGER, W.K. ; REPINS, I.L. ; ROMERO, M. ; DIPPO, P. ; CONTRERAS, M.A. ; NOUFI, R. ; LEVI, D.: Recombination kinetics and stability in polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), S. 2360. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.050>. – DOI 10.1016/j.tsf.2008.11.050 (Zitiert auf den Seiten 2, 38, 61 und 65)

- [14] HSU, W.-W. ; CHEN, J. Y. ; CHENG, T.-H. ; LU, S. C. ; HO, W.-S. ; CHEN, Y.-Y. ; CHIEN, Y.-J. ; LIU, C. W.: Surface passivation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> using atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Applied Physics Letters* 100 (2012), S. 023508–1–023508–3. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3675849>. – DOI 10.1063/1.3675849 (Zitiert auf den Seiten 2, 61 und 65)
- [15] VERMANG, B. ; FJÄLLSTRÖM, V. ; PETTERSSON, J. ; SALOMÉ, P. ; EDOFF, M.: Development of rear surface passivated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with nano-sized local rear point contacts. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 117 (2013), S. 505–511. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.025>. – DOI 10.1016/j.solmat.2013.07.025 (Zitiert auf den Seiten 2, 61, 65, 73 und 83)
- [16] PETERMANN, J.H. ; ZIELKE, D. ; SCHMIDT, J. ; HAASE, F. ; ROJAS, E.G. ; BRENDL, R.: 19%-Efficient and 43µm-thick crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon. In: *Progress in Photovoltaics Research and Applications* 20 (2012), S. 1–5. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1129>. – DOI 10.1002/pip.1129 (Zitiert auf Seite 2)
- [17] JOEL, J. ; VERMANG, B. ; LARSEN, J. ; DONZEL-GARGAND, O. ; EDOFF, M.: On the assessment of CIGS surface passivation by photoluminescence. In: *Physica Status Solidi rapid research letters* 9 (2015), S. 288–292. <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201510081>. – DOI 10.1002/pssr.201510081 (Zitiert auf Seite 2)
- [18] WÜRFEL, P: *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag, 2000 (2) (Zitiert auf den Seiten 6, 8, 15 und 16)
- [19] SCHEER, R. ; SCHOCK, H.-W.: *Chalcogenide Photovoltaics*. Weinheim : Wiley-VCH, 2011 (Zitiert auf den Seiten 9 und 71)
- [20] WILHELM, H. ; SCHOCK, H.-W. ; SCHEER, R.: Interface recombination in heterojunction solar cells: Influence of buffer layer thickness. In: *Thin Solid Films* 109 (2011), S. 084514. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3554409>. – DOI 10.1063/1.3554409 (Zitiert auf Seite 9)
- [21] *ASTM G173-03(2012), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface* (Zitiert auf den Seiten 10, 11 und 19)

- [22] MAIBERG, M. ; ZAHEDI-AZAD, S. ; HÖLSCHER, T. ; SCHEER, R.: Theoretical study of time-resolved luminescence in semiconductors. 3. Trap states in the band gap. In: *Journal of Applied Physics* (2015), 03. – submitted (Zitiert auf den Seiten 12, 54, 59, 61 und 72)
- [23] WERNER, J.H. ; MATTHEIS, J. ; RAU, U.: Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. In: *Thin Solid Films* 40-481 (2005), S. 399–409. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.052>. – DOI 10.1016/j.tsf.2004.11.052 (Zitiert auf Seite 13)
- [24] BUBE, R.H.: *Photoelectronic Properties of Semiconductors*. Cambridge : University Press, 1992 (Zitiert auf Seite 13)
- [25] IGALSON, M. ; ZABIEROWSKI, P.: Electron traps in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorbers of thin film solar cells studied by junction capacitance techniques. In: *Opto-Electronics Review* 11(4) (2003), S. 261–267 (Zitiert auf Seite 15)
- [26] SPROUL, A.B.: Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), S. 2851–2854. <http://dx.doi.org/10.1063/1.357521>. – DOI 10.1063/1.357521 (Zitiert auf den Seiten 15 und 16)
- [27] DONOLATO, C.: A reciprocity theorem for charge collection. In: *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985), Nr. 3, S. 270. <http://dx.doi.org/10.1063/1.95654>. – DOI 10.1063/1.95654 (Zitiert auf Seite 17)
- [28] GLÜCK, B.: *Strahlungsheizung-Theorie und Praxis*. C.F. Müller Karlsruhe, 1982 <http://berndglueck.de/strahlungsheizung.php> (Zitiert auf Seite 17)
- [29] YOON, J.-H. ; KIM, J.-H. ; KIM, W.-M. ; PARK, J.-K. ; BAIK, Y.-J. ; SEONG, T.-Y. ; JEONG, J.-h.: Electrical properties of CIGS/Mo junctions as a function of MoSe<sub>2</sub> orientation and Na doping. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 22 (2014), S. 90–96. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2377>. – DOI 10.1002/pip.2377 (Zitiert auf den Seiten 20, 38, 57 und 61)

- [30] CABALLERO, R. ; NICHTERWITZ, M. ; STEIGERT, A. ; EICKE, A. ; LAUERMANN, I. ; SCHOCK, H.W. ; KAUFMANN, C.A.: Impact of Na on MoSe<sub>2</sub> formation at the CIG-Se/Mo interface in thin-film solar cells on polyimide foil at low process temperatures. In: *Acta Materialia* 63 (2014), S. 54–62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.051>. – DOI 10.1016/j.actamat.2013.09.051 (Zitiert auf den Seiten 20 und 57)
- [31] DUCHATELET, A. ; SAVIDAND, G. ; VANNIER, R.N. ; LINCOT, D.: Optimization of MoSe<sub>2</sub> formation for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells by using thin superficial molybdenum oxide barrier layers. In: *Thin Solid Films* 545 (2013), S. 94–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.07.038>. – DOI 10.1016/j.tsf.2013.07.038 (Zitiert auf den Seiten 20 und 57)
- [32] WANG, S.S. ; HSU, C.Y. ; SHIOU, F.J. ; HUANG, P.C. ; WEN, D.C.: Properties of the Mo Back Contact for the Formation of a Thin-Film Photovoltaic Absorber. In: *Journal of Electronic Materials* 42 (2013), S. 71–77. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-012-2311-3>. – DOI 10.1007/s11664-012-2311-3 (Zitiert auf den Seiten 20 und 57)
- [33] WADA, T. ; KOHARA, N. ; NEGAMI, T. ; NISHITANI, M.: Chemical and structural characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo interface in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1996), S. 1253. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.35.L1253>. – DOI 10.1143/JJAP.35.L1253 (Zitiert auf den Seiten 20 und 21)
- [34] DIMMLER, B. ; DITTRICH, H. ; MENNER, R. ; SCHOCK, H.W.: Performance and optimization of heterojunctions based on Cu(Ga,In)Se<sub>2</sub>. In: *Conference Record of the Nineteenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1987*, IEEE, New York, NY, USA, 1987, S. 1454–1460 (Zitiert auf Seite 20)
- [35] LI, Zhao-Hui ; CHO, Eou-Sik ; KWON, Sang J.: Molybdenum thin film deposited by in-line DC magnetron sputtering as a back contact for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Applied Surface Science* 257 (2011), 9685-9688. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apusc.2011.06.101> (Zitiert auf Seite 20)
- [36] *Study of AZO Thin Films Under Different Ar Flow and Sputtering Power by rf Magnetron Sputtering*. IMECS, 2013 (Zitiert auf Seite 20)

- [37] PIANEZZI, Fabian ; REINHARD, Patrick ; CHIRILA, Adrian ; BISSIG, Benjamin ; NISHIWAKI, Shiro ; BUECHELER, Stephan ; TIWARI, Ayodhya N.: Unveiling the effects of post-deposition treatment with different alkaline elements on the electronic properties of CIGS thin film solar cells. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014), S. 8843–8851. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP00614C>. – DOI 10.1039/C4CP00614C (Zitiert auf den Seiten 20 und 61)
- [38] KESZLER, D.A. ; WAGER, J.F.: Novel Materials Development for Polycrystalline Thin-Film Solar Cells: Final Subcontract Report / NREL. 2008. – NREL/SR-520-44020 subcontract report (Zitiert auf Seite 21)
- [39] HSIAO, K.-J. ; LIU, J.-D. ; HSIEH, H.-H. ; JIANG, T.-S.: Electrical impact of MoSe<sub>2</sub> on CIGS thin-film solar cells. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013), S. 18174–18178. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp53310g>. – DOI 10.1039/c3cp53310g (Zitiert auf Seite 21)
- [40] WADA, T. ; KOHARA, N. ; NISHIWAKI, S. ; NEGAMI, T.: Characterization of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo interface in CIGS solar cells. In: *Thin Solid Films* 387 (2001), S. 118. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01846-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01846-0). – DOI 10.1016/S0040-6090(00)01846-0 (Zitiert auf Seite 21)
- [41] NISHIWAKI, S. ; KOHARA, N. ; NEGAMI, T. ; WADA, T.: MoSe<sub>2</sub> layer formation at Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo interface in high efficiency Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 37 (1998), S. L71. <http://dx.doi.org/10.1143/jjap.37.L71>. – DOI 10.1143/jjap.37.L71 (Zitiert auf Seite 21)
- [42] KOHARA, N. ; NISHIWAKI, S. ; HASHIMOTO, Y. ; NEGAMI, T. ; WADA, T.: Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ MoSe<sub>2</sub>/Mo structure. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67 (2001), S. 209. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00283-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00283-X). – DOI 10.1016/S0927-0248(00)00283-X (Zitiert auf Seite 21)
- [43] WADA, T.: Microstructural characterization of high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 49 (1997), S. 249–260. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00201-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00201-8). – DOI 10.1016/S0927-0248(97)00201-8 (Zitiert auf Seite 21)



- [44] CHIRILĂ, A. ; BUECHELER, S. ; PIANEZZI, F. ; BLOESCH, P. ; GRETENER, C. ; UHL, A.R. ; FELLA, C. ; KRANZ, L. ; PERRENOUD, J. ; SEYRLING, S. ; VERMA, R. ; NISHIAWAKI, S. ; ROMANYUK, Y.E. ; BILGER, G ; TIWARI, A.N.: Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films. In: *Nature Materials Letters* 10 (2011), S. 857–861. <http://dx.doi.org/10.1038/NMAT3122>. – DOI 10.1038/NMAT3122 (Zitiert auf Seite 21)
- [45] YEH, P.: *Optical waves in layered media*. New York : Wiley, 1988 (Zitiert auf Seite 22)
- [46] PODGORSEK, R.-P.: *Diffusionsinduzierte Brechungsindexänderungen in Polymerfilmen als Funktionsprinzip optischer Chemosensoren*, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 1999. <http://purl.oclc.org/NET/duett-09132001-094653> (Zitiert auf Seite 22)
- [47] PAULSON, P. D. ; BIRKMIRE, R. W. ; SHAFARMAN, W N.: Optical characterization of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> alloy thin films by spectroscopic ellipsometry. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), S. 879–888. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1581345>. – DOI 10.1063/1.1581345 (Zitiert auf den Seiten 26, 27, 50, 51 und 52)
- [48] PALIK, Edward D. ; PALIK, Edward D. (Hrsg.): *Handbook of Optical Constants of Solids, Volumes I, II, and III: Subject Index and Contributor Index*. Bd. 3. Academic Press, 1985 (Zitiert auf den Seiten 26, 27, 40 und 41)
- [49] EVANS, B.L. ; HAZELWOOD, R.A.: Optical and Structural Properties of MoSe<sub>2</sub>. In: *Phys. stat. sol.* 4 (1971), S. 181–192 (Zitiert auf den Seiten 26, 27, 40 und 41)
- [50] ORGASSA, K.: *Coherent optical analysis of the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell*. Aachen : Shaker Verlag, 2004 (Zitiert auf den Seiten 26, 27, 50 und 51)
- [51] NESMEYANOV, AN.: Vapor Pressure of the Chemical Elements. In: *Elsevier: Amsterdam/London/New York* (1963) (Zitiert auf Seite 28)
- [52] SAKURAI, K. ; HUNGER, R. ; SCHEER, R. ; KAUFMANN, C.A. ; YAMADA, Y. ; BABA, T. ; KIMURA, Y. ; MATSUBARA, K. ; FONS, P. ; NAKANASHI, H. ; NIKI, S.: In situ diagnostic methods for thin-film fabrication: utilization of heat radiation and light scattering. In: *Progress in Photovoltaics* 12 (2004), S. 219–234 (Zitiert auf Seite 28)

- [53] GABOR, A.M. ; TUTTLE, J.R. ; ALBIN, D.S. ; CONTRERAS, M.A. ; NOUFI, R. ; HERMANN, A.M.: High efficiency  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  solar cells made from  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$  precursor films. In: *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994), Nr. 2, S. 198 (Zitiert auf Seite 29)
- [54] KAUFMANN, C.A. ; NEISSER, A. ; KLENK, R. ; SCHEER, R.: Transfer of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control. In: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 515–519 (Zitiert auf Seite 29)
- [55] SCHEER, R. ; NEISSER, A. ; SAKURAI, K. ; FONS, P. ; NIKI, S.:  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  growth studies by in situ spectroscopic light scattering. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 13, S. 2091 (Zitiert auf Seite 30)
- [56] RUDMANN, D. ; CUNHA, A.F. d. ; KAELIN, M. ; KURDESAU, F. ; ZOGG, H. ; TIWARI, A.N. ; BILGER, G.: Efficiency enhancement of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells due to post-deposition Na incorporation. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), Nr. 7, S. 1129. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1646758>. – DOI 10.1063/1.1646758 (Zitiert auf den Seiten 31 und 64)
- [57] DE BOOR, J. ; GEYER, N. ; GÖSELE, U. ; SCHMIDT, V.: Three-beam interference lithography: upgrading a Lloyd’s interferometer for single-exposure hexagonal patterning. In: *Optics Letters* 34, No.12 (2009), S. 1783–1785. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.34.001783>. – DOI 10.1364/OL.34.001783 (Zitiert auf den Seiten 35 und 36)
- [58] SCHRIEVER, C.: *Modifikation optischer Nichtlinearitäten in Silizium*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2013. – 16–20 S. (Zitiert auf Seite 37)
- [59] MAIBERG, M. ; SPINDLER, C. ; JARZEMBOWSKI, E. ; SCHEER, R.: Electrical characterization of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -solar cells by voltage dependent time-resolved photoluminescence. In: *Thin Solid Films* 582 (2015), S. 379–382. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.022>. – DOI 10.1016/j.tsf.2014.09.022 (Zitiert auf Seite 37)
- [60] METZGER, W.K. ; REPINS, I.L. ; CONTRERAS, M.A.: Long lifetimes in high-efficiency  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 022110. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2957983>. – DOI 10.1063/1.2957983 (Zitiert auf den Seiten 38 und 65)

- [61] GHOSH, G.: Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals. In: *Optics Communications* 163 (1999), S. 95–102. [http://dx.doi.org/10.1016/S0030-4018\(99\)00091-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00091-7). – DOI 10.1016/S0030-4018(99)00091-7 (Zitiert auf den Seiten 40 und 43)
- [62] LIU, Victor ; FAN, Shanhui:  $S^4$  : A free electromagnetic solver for layered periodic structures. In: *Computer Physics Communications* 183 (2012), Nr. 10, 2233 - 2244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2012.04.026>. – DOI 10.1016/j.cpc.2012.04.026. – ISSN 0010-4655 (Zitiert auf Seite 42)
- [63] KAUFMANN, K. ; WAHL, S. ; MEYER, S. ; HAGENDORF, C.: Quantitative elemental analysis of photovoltaic Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films using MCs<sup>+</sup> clusters. In: *Surf. Interf. Anal.* 45 (2013), S. 434–436. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.4950>. – DOI 10.1002/sia.4950 (Zitiert auf Seite 52)
- [64] SCHLEUSSNER, S.M. ; TÖRNDAHL, T. ; LINNARSSON, M. ; ZIMMERMANN, U. ; WÄTJEN, T. ; EDOFF, M.: Development of gallium gradients in three-stage Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> co-evaporation processes. In: *Progress in Photovoltaics Research and Applications* 20 (2012), S. 284–293. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1134>. – DOI 10.1002/pip.1134 (Zitiert auf Seite 52)
- [65] KAUFMANN, K. ; WERNER, M. ; SWATEK, S. ; KÖHLER, M. ; HAGENDORF, C.: Influence of interfacial MoSe<sub>2</sub> layers on ns laser scribbling of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich: WIP-Renewable Energies, 2013*, S. 2349–2353 (Zitiert auf Seite 58)
- [66] KAM, K.K. ; PARKINSON, B.A.: Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides. In: *J. Phys. Chem.* 86 (1982), S. 463–467. <http://dx.doi.org/10.1021/j100393a010>. – DOI 10.1021/j100393a010 (Zitiert auf Seite 60)
- [67] COEHOORN, R. ; HAAS, C. ; GROOT, R.A. de: Electronic structure of MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. II. The nature of the optical band gaps. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 6203. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.35.6203>. – DOI 10.1103/PhysRevB.35.6203 (Zitiert auf Seite 60)

- [68] SHAW, J.C. ; ZHOU, H. ; CHEN, Y. ; WEISS, N.O. ; LIU, Y. ; HUANG, Y. ; DUAN, X.: Chemical vapor deposition growth of monolayer MoSe<sub>2</sub> nanosheets. In: *Nano Research* 7 (2014), S. 1–7. <http://dx.doi.org/10.1007/s12274/014/0147/z>. – DOI 10.1007/s12274/014/0147/z (Zitiert auf Seite 60)
- [69] KIM, W-N. ; PARK, S-W. ; JEON, C-W.: Origin of performance loss in post-deposition Na-treated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell. In: *Thin Solid Films* 550 (2014), S. 587–590. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.084>. – DOI 10.1016/j.tsf.2013.11.084 (Zitiert auf den Seiten 61 und 64)
- [70] HE, J ; LIU, Y. ; LIU, W. ; LI, Z. ; HAN, A. ; ZHOU, Z. ; ZHANG, Y. ; SUN, Y.: The effects of sodium on the growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films using low - temperature three - stage process on polyimide substrate. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (2014), S. 045105. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/47/4/045105>. – DOI 10.1088/0022-3727/47/4/045105 (Zitiert auf den Seiten 61 und 64)
- [71] RUDMANN, D.: *Effects of sodium on growth and properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and solar cells*, Swiss federal institute of technology (ETH) Zürich, Diss., 2004 (Zitiert auf Seite 61)
- [72] ISHIZUKA, S. ; YAMADA, A ; MATSUBARA, K. ; FONS, P ; SAKURAI, K. ; NIKI, S: Alkali incorporation control in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films using silicate thin layers and applications in enhancing flexible solar cell efficiency. In: *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), S. 124105. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2992061>. – DOI 10.1063/1.2992061 (Zitiert auf Seite 64)
- [73] BODEGARD, M. ; GRANATH, K. ; STOLT, L.: Growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by coevaporation using alkaline precursors. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 9 (Zitiert auf Seite 64)
- [74] RUDMANN, D. ; BREMAUD, D. ; ZOGG, H ; TIWARI, A N.: Na incorporation into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> for high - efficiency flexible solar cells on polymer foils. In: *Appl. Phys. Lett.* 97 (2005), S. 084903. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1857059>. – DOI 10.1063/1.1857059 (Zitiert auf Seite 64)

- [75] GABOR, A.M. ; TUTTLE, J.R. ; BODE, M.H. ; FRANZ, A. ; TENNANT, A.L. ; CONTRERAS, A. ; NOUFI, R. ; JENSEN, D.G. ; HERMANN, A.M.: Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films grown from (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursors. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* (1996), S. 247–260. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00122-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0248(95)00122-0). – DOI 10.1016/0927-0248(95)00122-0 (Zitiert auf Seite 65)
- [76] OBEREIGNER, F. ; SCHEER, R.: Determining diode parameters of illuminated current density-voltage curves considering the voltage-dependent photo current density. In: *EPJ Photovoltaics* 5 (2014), S. 50101. <http://dx.doi.org/10.1051/epjpv/2013029>. – DOI 10.1051/epjpv/2013029 (Zitiert auf Seite 65)
- [77] ČAMPA, A. ; KRČ, J. ; MALMSTRÖM, J. ; EDOFF, M. ; SMOLE, F. ; TOPIČ, M.: The potential of textured front ZnO and flat TCO/metal back contact to improve optical absorption in thin Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 5968–5972. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.093>. – DOI 10.1016/j.tsf.2006.12.093 (Zitiert auf Seite 70)
- [78] BURGELMAN, M. ; NOLLET, P. ; DEGRAVE, S.: Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. In: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 527–532. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00825-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00825-1). – DOI 10.1016/S0040-6090(99)00825-1 (Zitiert auf Seite 71)
- [79] VERMANG, B. ; WÄTJEN, J.T. ; FJÄLLSTRÖM, V. ; ROSTVALL, F. ; EDOFF, M. ; KOTIPALLI, R. ; HENRY, F. ; FLANDRE, D.: Employing Si solar cell technology to increase efficiency of ultra-thin Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 22 (2014), S. 1023–1029. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2527>. – DOI 10.1002/pip.2527 (Zitiert auf den Seiten 73 und 83)
- [80] VERMANG, B. ; WÄTJEN, J. T. ; FRISK, C. ; FJÄLLSTRÖM, V. ; ROSTVALL, F. ; EDOFF, M. ; SALOMÉ, P. ; BORME, J. ; NICOARA, N. ; SADEWASSER, S.: Introduction of Si PERC Rear Contacting Design to Boost Efficiency of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 4 (2014), S. 1644–1649. <http://dx.doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2350696>. – DOI 10.1109/JPHOTOV.2014.2350696 (Zitiert auf Seite 83)

# Danksagung

Ein großer Dank gebührt Prof. Dr. Roland Scheer, welcher mir ermöglichte dieses interessante Thema zu bearbeiten und stets offen für Fragen und Diskussionen war.

Des Weiteren danke ich den Gutachtern für die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit.

Außerdem bedanke ich mich bei Dr. Wolfgang Fränzel für die gute Betreuung während meiner Zeit als Doktorand.

Ferner bedanke ich mich bei Stephan Krause, Ingrid Stössel und Kai Kaufmann für die Unterstützung bei den optischen Messungen und den ToF-SIMS Messungen.

Ein großer Dank gebührt auch den Mitarbeitern des IZM Dr. Bodo Fuhrmann, Dr. Frank Heyroth, Frank Syrowatka und Sven Schlenker. Ohne sie wäre es nicht möglich gewesen den Rückkontakt erfolgreich zu strukturieren.

Mein Dank gilt ferner den Mitarbeitern der Fachgruppe Photovoltaik für das angenehme Arbeitsklima und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen. Insbesondere danke ich den 3 Doktoranden Stefan Hartnauer, Florian Obereigner und Matthias Maiberg, welche mir bei persönlichen und wissenschaftlichen Problemen immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Der größte Dank geht an meine Freundin, Carmen Höpfner, welche immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir auch in schwierigen Zeiten die Kraft gegeben hat meine Promotion erfolgreich zu beenden.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Enrico Jarzembowski, die vorliegende Arbeit, **Optoelektronische Eigenschaften ultradünner Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solarzellen und der Einfluss von Mikrostrukturierung**, selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt zu haben und dass ich die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Ich bin weder vorbestraft, noch wurde gegen mich ein Ermittlungsverfahren eingeleitet.

Halle (Saale), den 10. Mai 2016 \_\_\_\_\_  
Enrico Jarzembowski