



# Spezielle Analytik für die Photovoltaik

## Aufgabenstellung

A. Klein  
Technische Universität  
Darmstadt  
aklein@surface.tu-darmstadt.de

Klaus Lips  
HMI Berlin  
lips@hmi.de

Damit die Photovoltaik in Zukunft erheblich zur Gesamtenergieerzeugung beitragen kann, müssen noch beträchtliche Kostensenkungen erreicht werden. Die Kosten pro erzeugter kWh Strom hängen dabei direkt von den Kosten pro Leistung der PV-Module ab. Um diese zu reduzieren, müssen, sofern möglich, die Wirkungsgrade der Solarzellen erhöht und deren Herstellungskosten gesenkt werden.

Zur Herstellung von Solarzellen sind immer mehrere Prozesse notwendig. Das beste Verhältnis von Leistung und Kosten zu finden ist daher aufgrund der sehr großen Zahl der beeinflussenden Parameter auf rein empirischer Basis nicht möglich. Größere Optimierungserfolge werden oft durch ein besseres Verständnis der Funktion der Solarzelle, manchmal aber auch durch Zufall erreicht. Die Schwierigkeit kann noch dadurch erhöht werden, dass unter Umständen entscheidende Parameter noch nicht bekannt sind oder grundlegende Bauelement- bzw. Präparationsparameter aufgrund des Erfolgsdrucks nicht mehr hinterfragt werden.

Die zentrale Aufgabe der Analytik ist daher, eine Orientierungshilfe innerhalb des weiten Optimierungsfelds zu liefern und im Wechselspiel mit der Solarzellenentwicklung die entscheidenden Parameter und deren Auswirkungen zu identifizieren (*Abb. 1*). Die Analytik muss dazu in erster Linie Antworten liefern auf die Frage: Wo liegen die theoretischen Grenzen der Wirkungsgrade und welche Gründe

führen zu geringeren Wirkungsgraden in realen Zellen und Modulen? Bzw. was ist entscheidend für hohe Wirkungsgrade?

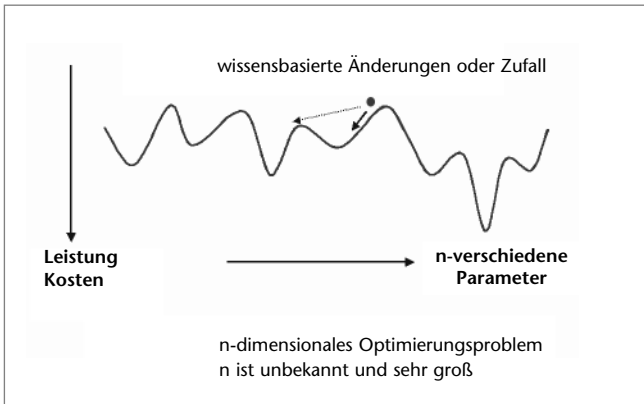


Abbildung 1:  
Schematische Darstellung des Optimierungsprozesses von Solarzellen. Die Zahl der Parameter  $n$  ist unbekannt und sehr groß.

Der Weg zu den entsprechenden Antworten kann nur über ein mikroskopisches Verständnis der an der Funktion der Solarzellen beteiligten physikalisch-chemischen Prozesse führen. Nur damit können Anforderungen an Materialien und Grenzflächen definiert und entsprechende Analyseverfahren eingesetzt und/oder gezielt entwickelt werden. So führte z. B. das Wissen um die Bedeutung der Oberflächenrekombination bei Silizium-Solarzellen zur Entwicklung spezieller Passivierungsverfahren, deren Güte wiederum nur durch geeignete Messverfahren überprüfbar ist.

### Die für die Funktion der Solarzellen relevanten Prozesse sind:

- Reflektion und Transmission des Lichts
- Absorption des Lichts (Ladungsträgergeneration)
- Trennung und Transport der generierten Ladungsträger

- Rekombination der Ladungsträger an Defekten, Oberflächen und Grenzflächen
- Diffusion von Verunreinigungen und Defekten

Diese Prozesse werden beeinflusst durch verschiedene Materialeigenschaften wie Zusammensetzung, Morphologie, Korngrenzen, Dotierung und Lebensdauer und durch Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften wie deren chemische Zusammensetzung, Barrierenhöhen, Rekombinationsgeschwindigkeiten und Injektionsmechanismen. Diese materialspezifischen Eigenschaften sind bestimmt durch die verwendete Bauelementstruktur und deren Herstellung.

Während bei Silizium und epitaktischen III-V Halbleitern wie GaAs und InP bereits ein umfangreiches Wissen über viele dieser Eigenschaften und deren Abhängigkeit von der Bauelementstruktur und den Herstellungsprozessen verfügbar ist, sind viele der relevanten Eigenschaften polykristalliner Halbleiter wie mikrokristallines Silizium, CdTe,  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  oder  $\text{TiO}_2$  nicht ausreichend bekannt. Dies ist sicher auch auf die wesentlich höhere Komplexität dieser Materialien zurückzuführen, die selbst mit modernsten experimentellen Methoden noch nicht vollständig erfassbar ist. Die weitere Entwicklung von Solarzellen wird also auch verknüpft sein mit der Entwicklung geeigneter Messmethoden.

## Beispiele für moderne Analyseverfahren

Die Anzahl anspruchsvoller moderner Analyseverfahren, die in der Photovoltaik eingesetzt werden, ist so groß, dass sie hier nur exemplarisch beschrieben werden kann. Zunächst soll auf einen Punkt eingegangen werden, der bei Silizium sehr gut kontrollierbar ist: Die Dotierung.

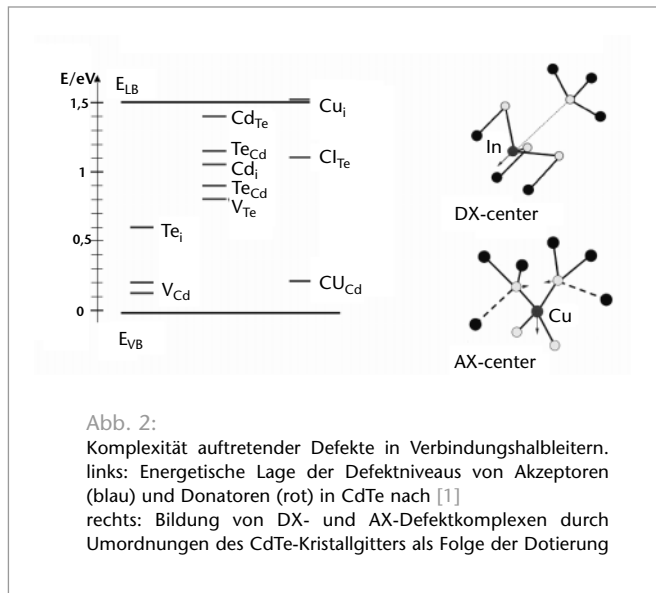
In Verbindungshalbleitern wie CdTe sind die Energielagen der Defekte wegen der Vielzahl der verschiedenen intrinsischen Defekte, ihrer zum Teil geringen Erzeugungseenergie sowie ihres oftmals gleichzeitigen Auftretens und der möglichen Bildung von Defektkomplexen bis auf wenige Ausnahmen heute experimentell nicht zugänglich. Dementsprechend ist die Dotierung von CdTe in Solarzellen bis heute weder verstanden noch gezielt einstellbar.

Die Situation in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  ist noch wesentlich komplexer. Eine erste Orientierung im Wald der verschiedenen Defekte bietet die Dichtefunktionaltheorie, mit deren Hilfe Defektniveaus berechnet werden können. Eine entsprechende Berechnung für CdTe ist in *Abb. 2* gezeigt [1]. Insbesondere die Situation des Kupfers ist hierbei sehr vielfältig. Kupfer wird vielfach für Rückkontakte bei Rekordzellen verwendet, führt aber in der Regel zu nicht stabilen Zellen. Baut man Kupfer auf einen Cd-Gitterplatz ein ( $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ ), so stellt dies einen flachen Akzeptor dar.

Ist das Cu jedoch auf einem Zwischengitterplatz eingelagert ( $\text{Cu}_i$ ), so bildet es einen Donator. Aber auch  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  kann als Donator wirken, wenn dies mit einer entsprechenden lokalen Umordnung der benachbarten Gitteratome begleitet ist. Man spricht dann von einem so genannten AX-Zentrum. Entsprechend können aus nominellen Donatoren durch Umordnung Akzeptoren werden (DX-Zentren). Die Bildung solcher Zentren ist gerade in polaren Verbindungshalbleitern wie CdTe sehr wahrscheinlich [2].

Die Situation wird noch komplexer, wenn man die Abhängigkeit der Defektbildungsenthalpien von der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke berücksichtigt. Dies führt unter anderem zu dem bekannten Phänomen der Selbstkompensation, die insbesondere bei Halbleitern mit größeren

Abbildung 2:



Bandlücken auftritt [3] und daher insbesondere für Herstellung von Tandemsolarzellen von entscheidender Bedeutung ist.

Die Theorie alleine kann jedoch experimentelle Beobachtungen und vor allem die technologische Beherrschung der Dotierung bei Verbindungshalbleitern nicht ersetzen. Experimentell zugänglich sind Defekte zum Beispiel durch elektrische Spektroskopie (Admittanz, DLTS, radioactive tracer DLTS, thermisch stimulierte Ströme, ...), Lebensdauerspektroskopie, Photo-, Kathodo- und Elektrolumineszenz, magnetische Resonanzspektroskopie (ESR, NMR, Myon-SR) und nukleare Sonden (PAC, Positronen).

Insbesondere der Elektronen Spin Resonanz (ESR) kommt bei der Untersuchung solarzellenrelevanter Materialien

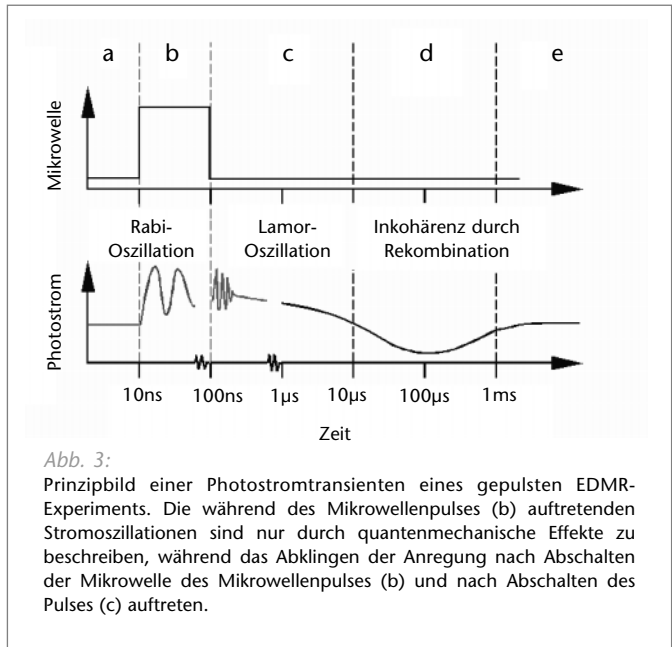
eine besondere Bedeutung zu. Die ESR erlaubt es nämlich, die mikroskopische Struktur von Defekten durch Messung der lokalen Magnetfelder zu identifizieren. Dies geschieht dadurch, dass die Übergänge zwischen verschiedenen Spinzuständen vermessen werden können. Leider reicht die Messempfindlichkeit der ESR in der Regel nicht aus, um eine solche Untersuchung direkt an Dünnschichtmaterialien oder an Grenzflächen zwischen zwei Materialsystemen durchzuführen. In der jüngeren Vergangenheit sind hier neue Analysemethoden basierend auf dem ESR-Prinzip entwickelt worden, die es erlauben den magnetischen Fingerabdruck eines Defektes direkt im Probenstrom nachzuweisen (Elektrisch detektierte magnetische Resonanz, EDMR).

Die EDMR beruht darauf, dass durch die selektive Manipulation (Drehung) des Spins eines Defektzustands die Rekombinationswahrscheinlichkeit verändert werden kann. Die Spindrehung wird dabei durch einen sehr starken Mikrowellenpuls verursacht, der über die Variation eines äußeren Magnetfelds in Resonanz mit einem spezifischen Defekt gebracht werden kann. Diese daraus resultierende zeitliche Veränderung des Probenstroms (*Abb. 3*) beinhaltet nun die gesamte Information über den Rekombinationsmechanismus, dessen Dynamik sowie des mikroskopischen Ursprungs dieses spezifischen Defekts [4,5].

Mit dieser Methode konnte z. B. erstmals gezeigt werden, dass die Rekombination an gebrochenen Siliziumbindungen, die in poly-Silizium, amorphem Silizium und mikrokristallinem Silizium lebensdauerbestimmend sind, über zwei unterschiedliche Mechanismen abläuft [6]. Die Nachweisgrenze der gepulsten EDMR liegt zur Zeit bei nur ca. 100 Defekten, womit sie um ca. 10 Größenordnungen empfindlicher ist als herkömmliche ESR. Dies macht die

Methode natürlich auch sehr interessant, um Grenzflächenrekombination, wie sie z. B. in Heterosolarzellen auftritt, zu untersuchen.

Abbildung 3:



Diese große Zahl an verfügbaren Methoden täuscht darüber hinweg, dass mit Ausnahme von Silizium und III-V Halbleitern in solarzellenrelevanten Materialien bisher kaum Defekte mikroskopisch identifiziert sind. Dies ist einerseits in der Komplexität der Materie begründet, zum Teil aber auch schlicht die Folge einer geringen Zahl bisher durchgeführter Studien und der daraus resultierenden mangelnden Systematik. Ein Grund für das Fehlen systematischer Studien ist auch die Komplexität einzelner Messverfahren. Um diese zielgerichtet anwenden zu können, ist in der

Regel eine langjährige Entwicklung und ein entsprechender Erfahrungsschatz notwendig, der nur durch Kontinuität gewährleistet werden kann. Als Folge ist oftmals an einem Ort nur zu einer dieser besonderen Methoden ausreichende Expertise vorhanden und dabei häufig nicht mit der entsprechenden Kompetenz in der Herstellung relevanten Solarzellenmaterials verbunden. Letztere ist ebenfalls nur durch langjährige kontinuierliche Tätigkeit erreichbar.

Um eine strukturelle Verbesserung dieser Situation zu erreichen, muss (I) die Methodenkompetenz erweitert bzw. mindestens erhalten werden, (II) die systematische Anwendung der Methoden auf technologisch relevantes Material gewährleistet werden und (III) ein dauerhafter Austausch zwischen Entwicklern und Analytikern gewährleistet werden. Hier sind prinzipiell zwei Wege denkbar:

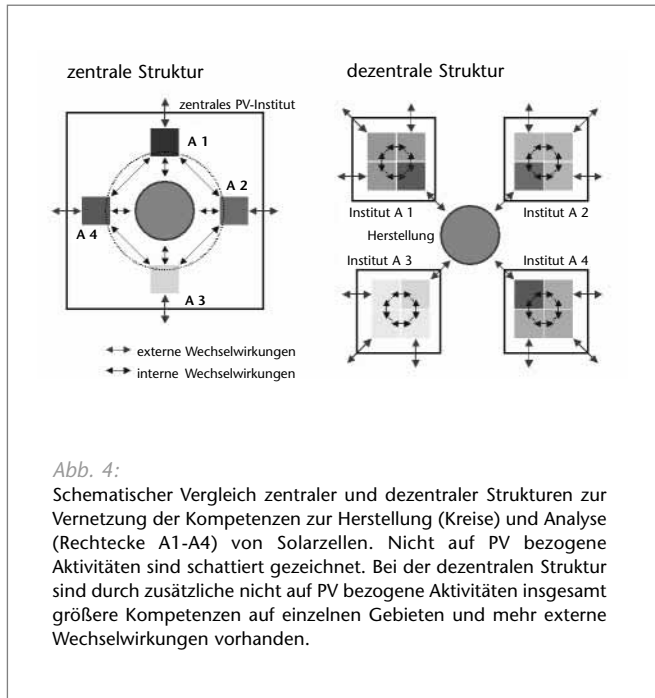
- Konzentration möglichst vieler Kompetenzen zur Herstellung und Analyse von Solarzellen an einem Ort (zentrale Struktur)
- Stärkung bereits existierender Kompetenzen an unterschiedlichen Orten und deren dauerhafte Vernetzung (dezentrale Struktur)

Die Einrichtung einer zentralen Struktur erscheint uns weniger geeignet, da auch in sehr großen Instituten aufgrund personeller Beschränkungen zwangsweise Schwerpunktsetzungen erfolgen müssen. Dabei kann die kritische Masse (Anzahl von Personen), die zur Erhaltung und vor allem zur Weiterentwicklung einzelner Kompetenzen notwendig ist, leicht unterschritten werden. Im Gegensatz dazu kann durch die dezentrale Struktur, der eine Beschränkung der verschiedenen (kleineren) Gruppen auf einzelne bzw. wenige Kompetenzen inhärent ist, dieses Risiko praktisch ausgeschlossen werden, da hier in der Regel die

Methode selber den Schwerpunkt bildet und auch in anderen Bereichen eingesetzt wird.

Die gezielte Unterstützung lokal verteilter Kompetenzen birgt noch einen weiteren Vorteil. In der Regel sind die jeweiligen Arbeitsgruppen, insbesondere an den Universitäten, in ein Umfeld eingebunden, das in den meisten Fällen nicht mit Photovoltaik befasst ist. Durch die lokalen Strukturen ergeben sich dabei oftmals Bereicherungen aus PV-fremden Gebieten, die so unmittelbar innerhalb eines zentralen Instituts in dieser Weise nicht möglich sind. Dadurch werden einerseits ein breiteres Wissen, andererseits aber auch neue Methoden für die PV erschlossen.

Abbildung 4:



Zur Illustration, dass Herstellung und Analyse nicht notwendigerweise am selben Ort stattfinden müssen, sei in diesem Zusammenhang die Oberflächen- und Grenzflächenanalyse von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  erwähnt. Diese wurde im Rahmen des vom BMBF geförderten Netzwerkprojekts "Spannungsmaximierung von II-VI Dünnschichtsolarzellen" (Hochspannungsnetz) an der Technischen Universität Darmstadt an einem integrierten UHV-System (DAISY-MAT, *Abb. 5*) an Schichten vorgenommen, die am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Stuttgart hergestellt wurden. Dadurch ist die technologische Relevanz des verwendeten Probenmaterials gewährleistet.

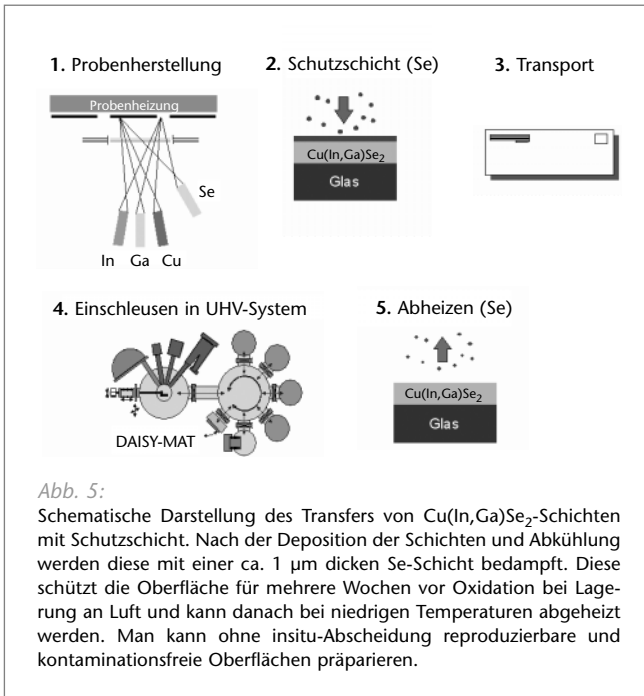


Abbildung 5:

Abb. 5:

Schematische Darstellung des Transfers von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Schichten mit Schutzschicht. Nach der Deposition der Schichten und Abkühlung werden diese mit einer ca.  $1 \mu\text{m}$  dicken Se-Schicht bedampft. Diese schützt die Oberfläche für mehrere Wochen vor Oxidation bei Lagerung an Luft und kann danach bei niedrigen Temperaturen abgeheizt werden. Man kann ohne insitu-Abscheidung reproduzierbare und kontaminationsfreie Oberflächen präparieren.

Die Aufgabe der Grenzflächenuntersuchungen ist es unter anderem, die Barrierenhöhen an den Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen Materialien zu bestimmen. Diese ist mit der Photoemission (XPS, UPS) möglich, wofür aber in der Regel kontaminationsfreie Oberflächen notwendig sind. Diese konnten erzeugt werden, indem unmittelbar nach der Schichtabscheidung am ZSW nach dem Abkühlen der Probe noch in der Depositionskammer eine ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke Selen-Schicht aufgebracht wurde. Diese schützt die  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche vor der Oxidation und kann nach dem Transport nach Darmstadt in der UHV-Anlage rückstandsfrei durch Heizen bei niedrigen Temperaturen entfernt werden.

Die so erhaltenen Oberflächen wurden bisher zu umfangreichen Messungen der Bandanpassungen an Grenzflächen in Abhängigkeit der Substrat- und des Schichtmaterials eingesetzt [7-9]. Dabei wurden auch Solarzellen aus zwischenzeitlich mit Selen bedeckten Schichten untersucht [9]. Diese zeigen vergleichbare Wirkungsgrade wie unbedeckte Schichten, womit gewährleistet ist, dass die Verwendung der Selen-Deckschicht zu keiner Degradation der  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber führt.

Die Bestimmung der Barrierenhöhen lässt jedoch nur teilweise Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen zu, da diese auch vom jeweiligen Transportpfad abhängen. Als Beispiel sei die Bestimmung von Barrierenhöhen an  $\text{ZnTe}/\text{Au}$  und  $\text{ZnTe}/\text{Mo}$  genannt. Die  $\text{ZnTe}/\text{Au}$ -Grenzfläche zeigt eine geringere Barrierenhöhe, sollte daher auch den geringeren Kontaktwiderstand aufweisen, wie in *Abb. 6* dargestellt. Im Gegensatz dazu ergibt sich aus den elektrischen Messungen ein entgegengesetztes Bild. Der Kontaktwiderstand des  $\text{ZnTe}/\text{Mo}$ -Kontakts ist deutlich geringer als der des  $\text{ZnTe}/\text{Au}$ -Kontakts.

Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass der Stromtransport nicht über die Barriere erfolgen kann. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind für die Kontakteigenschaften also Defekte in der Bandlücke des ZnTe entscheidend. Diese entstehen auch durch die chemischen Reaktionen des Kontaktmaterials mit dem ZnTe während der Abscheidung.

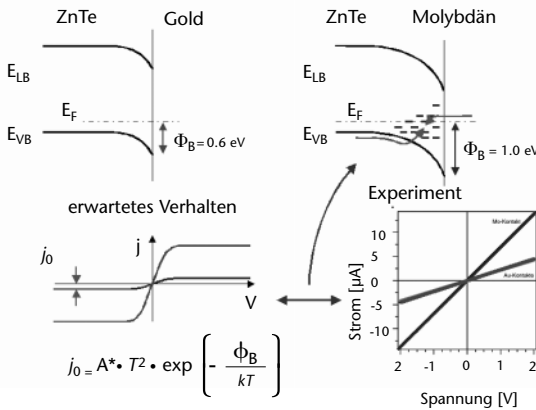


Abbildung 6:  
Bandverlauf an  
ZnTe/Au- und ZnTe/Mo-  
Grenzflächen aus XPS-  
Messungen. Die Kombi-  
nation beider Messme-  
thoden an denselben  
Proben erlaubt detaillierte  
Einsichten in die Funktion  
der Grenzfläche.

Dieses Beispiel illustriert, dass sich oftmals aus unterschiedlichen Methoden scheinbar widersprüchliche Resultate ergeben. Ein vollständiges Bild über die Funktion der Solarzelle ist nur durch die Kombination verschiedener Methoden erreichbar. Dabei ist es wesentlich, Messungen möglichst an denselben Proben, zumindest aber an weitgehend identischen Proben, durchzuführen. Dies kann wiederum nur durch die enge Vernetzung verschiedener Arbeitsgruppen gewährleistet werden.

## Schlussfolgerungen

Aus unserer Sicht besteht intensiver Forschungsbedarf zum Verständnis der Funktion von Solarzellen. Die Fragestellungen bei der Analyse von Solarzellen sind dabei von sehr hoher und weiter zunehmender Komplexität. Ihre Beantwortung bedarf neben der vorhandenen Standard-Messverfahren, die vielerorts verfügbar sind,

- speziell entwickelter Messverfahren, die eine hohe Kompetenz erfordern, welche nur durch Kontinuität gesichert werden kann,
- der Kombination von verschiedenen Messverfahren an identischen oder gleichen Proben,
- der Kombination von Präparation und Analytik, für die insbesondere zur Grenzflächenanalyse in-situ-Verfahren notwendig sind,
- der Unterstützung der Experimente durch Theorie und Simulation.

Um die heute bestehenden teilweise unterschiedlichen bzw. widersprüchlichen Ergebnisse verstehen und einordnen zu können, ist eine möglichst systematische Analyse notwendig. Diese erfordert aber ebenso wie die Erhaltung bzw. Förderung der Kompetenz auf den unterschiedlichen Gebieten eine Kontinuität der Vernetzung, die insbesondere bei den nicht grundfinanzierten universitären Arbeitsgruppen nur mit einer entsprechenden Kontinuität der Förderung erreichbar ist. Die vom BMBF geförderten Netzwerkprojekte wären bei Gewährleistung der Kontinuität aus unserer Sicht ein ideales Instrument zur Erfüllung der genannten Bedingungen.

## Literatur

- [1] S.-H. Wei, S.B. Zhang, Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe, *Phys. Rev. B* 66, 155211 (2002).
- [2] D.J. Chadi, Predictor of p-type doping in II-VI semiconductors, *Phys. Rev. B* 59, 15181 (1999).
- [3] W. Walukiewicz, Intrinsic limitations to the doping of wide-gap semiconductors, *Physica B* 302-303, 123 (2001).
- [4] C. Boehme, K. Lips, Electrical Detection of Spin Coherence in Silicon, *Phys. Rev. Lett.* 91, 246603 (2003).
- [5] C. Boehme, K. Lips, Theory of time-domain measurement of spin-dependent recombination with pulsed electrically detected magnetic resonance, *Phys. Rev. B* 68, 245105 (2003).
- [6] C. Boehme, K. Lips, A pulsed EDMR study of hydrogenated microcrystalline silicon at low temperatures, *phys. stat. sol. (c)* 1, 1255 (2004).
- [7] T. Schulmeyer, R. Kniese, R. Hunger, W. Jaegermann, M. Powalla, A. Klein, Influence of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> band gap on the valence band offset with CdS, *Thin Solid Films* 451-452, 420 (2004).
- [8] T. Schulmeyer, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla, Band offset at the In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuGaSe<sub>2</sub> heterointerface, *Appl. Phys. Lett.* 85, 961 (2004).
- [9] T. Schulmeyer, R. Hunger, W. Jaegermann, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla, Interface formation between polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and II-VI-compounds, *Proc. of the 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, (2003).*