Optimierung von driftbestimmten Solarzellen aus amorphem und nanokristallinem Silizium

Von der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde einer
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Hanna Brummack
aus Helsingør

Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart
Stuttgart 2000

Optimierung von driftbestimmten Solarzellen aus amorphem und nanokristallinem Silizium

Von der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde einer
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Hanna Brummack
aus Helsingør

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. J.H. Werner
Mitberichter: Prof. Dr. phil. E. Kasper

Tag der Einreichung: 23.6.1999
Tag der mündlichen Prüfung: 15.2.2000

Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart
Stuttgart 2000

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen und Abkürzungen **5**

Zusammenfassung **9**

1 Einleitung **11**

2 Amorphes und nanokristallines Silizium als Material für Solarzellen **15**

2.1 Strukturelle Eigenschaften 15

2.2 Elektronische Eigenschaften 17

2.3 Optische Eigenschaften 20

3 Deposition **23**

4 Charakterisierung **27**

4.1 Charakterisierung von Einzelschichten 27

4.1.1 Ramanspektroskopie 27

4.1.2 Spektrale Transmission 30

4.1.3 Leitfähigkeit 32

4.1.4 Methode des Photoladungsträgergitters 34

4.1.5 Methode des konstanten Photostroms 35

4.2 Charakterisierung von Solarzellen 37

4.2.1 Entwicklung eines einfachen Sonnensimulators 37
4.2.2 Strom-Spannungskennlinien 44
4.2.3 Spektrale Quantenausbeute 47
4.2.4 Inverse interne Quantenausbeute 48

5 Solarzellen aus amorphem Silizium 51

5.1 pin-Strukturen 52
5.1.1 Optimierung der Schichtenfolge 54
5.1.2 Optimierung im Hinblick auf den stabilisierten Wirkungsgrad 65
5.2 Tandemstrukturen aus amorphem Silizium 75
5.2.1 Messung der spektralen Quantenausbeute an Tandemzellen . 78
5.2.2 Degradationsverhalten von Tandemzellen 81

6 Solarzellen aus nanokristallinem Silizium 89

6.1 Abscheidung und Charakterisierung undotierter Schichten 90
6.1.1 Die Depositionstemperatur 91
6.1.2 Die Anregungsfrequenz 91
6.1.3 Die Wasserstoffverdünnung 92
6.1.4 Der Depositionsdruck 95
6.2 Solarzellenstrukturen aus nanokristallinem Silizium 97
6.2.1 Die Abscheidung auf dem Frontkontakt 99
6.2.2 Der Einfluß der Dotierschichten 100
6.2.3 Die Absorberschicht 107

7 Ausblick 115

Literaturverzeichnis 117

A Ergänzungen 127

Lebenslauf **129**

Danksagung **131**

Formelzeichen und Abkürzungen

	Formelzeichen
α	Absorptionskoeffizient
c	Lichtgeschwindigkeit
d	Dicke
D	Diode
e	Elementarladung
E	Energie, elektrisches Feld
E_i	Internes elektrisches Feld
E_{04}	optische Bandlücke, definiert durch Absorptionskoeffizienten
E_{act}	Aktivierungsenergie
E_g	optische Bandlücke, nicht genauer definiert
E_{Tauc}	optische Bandlücke, definiert nach Tauc
η	Wirkungsgrad
η_0	Anfangswirkungsgrad
FF	Füllfaktor
G	Generationsrate
h	Planck'sches Wirkungsquantum
I	Strom, Bestrahlungsstärke
I_0	Sperrsättigungsstrom

I_{KS}	Kurzschlußstrom
I_{ph}	Photostrom
IQA	Interne Quantenausbeute
I_x	Fläche unter dem Maximum der Ramanstreuung bei x cm^{-1}
J	Stromdichte
$J_{KS,th}$	Theoretische Kurzschlußstromdichte
J_{ph}	Photostromdichte
$J_{ph,max}$	Maximale Photostromdichte
k	Boltzmann-Konstante
k	Wellenvektor
L_{abs}	Absorptionslänge
L_D	Driftlänge, Index n bzw. p bezeichnet Elektronen bzw. Löcher
L_{ambi}	Ambipolare Diffusionslänge
λ	Wellenlänge
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit, Index n bzw.p bezeichnet Elektronen bzw. Löcher
n	Diodenqualitätsfaktor
$n(x)$	Elektronendichte
N_{ph}	Photonenflußdichte
ν	Wellenzahl (inverse Wellenlänge)
$p(x)$	Löcherdichte
P_{max}	Maximale entnehmbare Leistung
P_{Str}	Eingestrahlte Leistung
QA	Quantenausbeute
R	Reflektivität, Widerstand

R_p	Parallelwiderstand
R_s	Serienwiderstand
σ	Leitfähigkeit
σ_{ph}	Photoleitfähigkeit
t	Zeit
t_{deg}	Degradationszeit
T	Temperatur, Transmission
T_{dep}	Depositionstemperatur
τ	Ladungsträgerlebensdauer, Index n bzw. p bezeichnet Elektronen bzw. Löcher
U	Spannung
U_L	Leerlaufspannung
V	Wasserstoffverdünnung
X_C	kristalliner Volumenanteil

Abkürzungen

AM1.5global	Standardsonnenspektrum
CPM	Methode des konstanten Photostroms (Constant Photocurrent Method)
CVD	Chemische Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapour Deposition)
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Abscheidung aus der Gasphase (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)
RF	Radio Frequenz
SSPG	Methode des interferenzinduzierten Photoladungsträgergitters (Steady State Photocarrier Grating)
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid (Transparent Conductive Oxide)

UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VHF	Hochfrequenz (Very High Frequency)

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung, der Optimierung und der Untersuchung von Dünnschichtsolarzellen aus amorphem und aus nanokristallinem Silizium, die in der Kombination ihrer unterschiedlichen Bandabstände eine bessere Nutzung des Sonnenspektrums versprechen als eines der Materialien alleine. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht dabei das Zusammenspiel der einzelnen Schichten in Bezug auf die Solarzelleneigenschaften des Gesamtsystems.

Eingehende Untersuchungen des Degradationsverhaltens amorpher Solarzellen hatten insbesondere die Rolle der Wasserstoffverdünnung während der Abscheidung der einzelnen Schichten sowie den Einfluß des Zellaufbaus auf die Langzeitstabilität zum Thema. So konnte bei optimierter Struktur der Einzelzellen durch geeignete Wasserstoffverdünnung bei der Abscheidung der intrinsischen Schicht der stabilisierte Wirkungsgrad von ca. 5 % auf 7,3 % erhöht werden.

Das Degradationsverhalten von Tandemzellen aus amorphem Silizium ist nicht vergleichbar mit dem zweier Einzelzellen desselben Aufbaus, was im Rahmen dieser Arbeit erstmals auf eine starke gegenseitige Beeinflussung der beiden Teilzellen zurückgeführt wird. Mittels der hierfür entwickelten und etablierten Methode zur Messung der spektralen Quantenausbeute an Tandemzellen konnte nachgewiesen werden, daß die Degradation und die damit verbundene Erhöhung der Defektdichte in der oberen Teilzelle eine Erhöhung des elektrischen Feldes in der unteren Teilzelle zur Folge hat. Diese Umverteilung des Feldes führt zu einer Erhöhung der Spektralantwort im langwelligen Bereich, so daß der Photostrom einer Tandemstruktur im Laufe der Degradation zunimmt. Dieses Verhalten, das entscheidend vom geometrischen Aufbau der Zellen beeinflußt wird, trägt zu der gegenüber Einzelzellen

deutlich erhöhten Stabilität der amorphen Tandemzellen bei. Bei vergleichbarem Anfangswirkungsgrad liegt die relative Degradation von Tandemzellen lediglich im Bereich von ca. 10 %, und unter Ausnutzung dieses Effektes und durch Optimierung des Aufbaus der oberen Teilzelle konnte ein stabilisierter Wirkungsgrad von 8,3 % erreicht werden.

Durch die Variation der Prozeßbedingungen bei der Abscheidung von nanokristallinem Silizium wird ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den strukturellen und den optoelektronischen Eigenschaften undotierter Schichten deutlich. So sind dieselben Materialeigenschaften unter verschiedenen Abscheidebedingungen erreichbar, wobei der Zusammenhang zwischen Kristallinität und optoelektronischer Qualität erhalten bleibt.

Bei der Charakterisierung nanokristalliner pin-Solarzellen zeigt sich, daß in weiten Teilen der Absorberschicht kein zur Ladungsträgertrennung ausreichendes elektrisches Feld besteht. Mit Hilfe der Messung der inversen internen Quantenausbeute, deren Auswertung hier auf driftbestimmte Solarzellen und erstmals auf nanokristallines Silizium erweitert wurde, konnte die Dicke des Bereichs, der zur Photostromsammlung beiträgt, ermittelt werden. Diese Messungen sind bemerkenswert konsistent mit solchen der ambipolaren Diffusionslänge und mit Ergebnissen aus der Photostrom- und Wirkungsgradmessung an Solarzellen mit unterschiedlichen Dicken. Demnach ist dieser „aktive Bereich“ durch die Qualität der intrinsischen Schicht bestimmt und auf die ersten 200 nm (bzw. 400 nm unter anderen Abscheidebedingungen) der Absorberschicht beschränkt.

Durch die Einführung amorpher Dotierschichten konnte die Leerlaufspannung gegenüber komplett nanokristallinen Strukturen auf über 870 mV mehr als verdoppelt werden.

Die Qualität der Schichten und damit der Wirkungsgrad der Solarzellen kann durch Passivierung in einem Wasserstoffplasma oder durch Tempern im Vakuum verbessert werden. Dieser Effekt ist allerdings metastabil und durch Lagerung an Luft innerhalb von Stunden bis Tagen wieder rückgängig zu machen, was die Erklärung durch Wasseradhäsion und -effusion an äußeren und inneren Oberflächen des nanokristallinen Materials am plausibelsten erscheinen läßt.

Kapitel 1

Einleitung

Amorphes ebenso wie nanokristallines Silizium sind aus verschiedenen Gründen für die Anwendung in der Photovoltaik interessante Materialien. So ermöglicht die Abscheidung in Dünnschichttechnik die großflächige Herstellung von Photovoltaikmodulen auf kostengünstigen Substratmaterialien wie Glas, Metall- oder Kunststoffolie. Neben dem geringen Materialverbrauch und der vergleichsweise niedrigen Prozeßtemperatur ist insbesondere die Möglichkeit zur monolithischen Verschaltung zu Modulen von Vorteil.

1965 wurde amorphes Silizium erstmals in einem Plasmaprozeß abgeschieden [1]. Durch die Zersetzung von Silan (SiH_4) ist im Plasma ein ausreichendes Angebot an Wasserstoff vorhanden, so daß ein Großteil der in der amorphen Struktur offen gebliebenen Bindungen abgesättigt werden kann. Hierdurch wird die Defektdichte gegenüber nicht hydrogenisiertem amorphen Silizium um mehrere Größenordnungen reduziert und die elektronische Qualität entscheidend verbessert. Erste systematische Materialuntersuchungen wurden von Chittick und Kollegen durchgeführt [2]. 1975 wiesen Spear und Le Comber die Dotierbarkeit des amorphen Siliziums nach, womit die Fertigung von Bauelementen möglich wurde [3]. Die erste Solarzelle aus amorphem Silizium, die 1976 von Carlson und Wronski hergestellt wurde, hatte einen Wirkungsgrad von 2,4 % [4]. Nach der Entdeckung der lichtinduzier-

ten Degradation 1977 durch Staebler und Wronski [5] wurde die Erhöhung der Stabilität zentrales Problem und Forschungsschwerpunkt bei der Entwicklung effizienter Solarzellen. Die bisher höchsten Wirkungsgrade wurden mit einer dreifach gestapelten Struktur erreicht und betragen 15,2 % im anfänglichen und 13 % im stabilisierten Zustand [6].

Die Bezeichnung nanokristallines Silizium wird hier für feinkristallines Material gewählt, das sich aus Kristalliten zusammensetzt, deren Größe im Bereich einiger bis einiger zehn Nanometer liegt. An anderen Stellen wird solches Material auch als mikro- oder polykristallin bezeichnet. Über die Herstellung von feinkristallinem Material wurde erstmals 1968 von Vepřek und Mareček berichtet [7]. Für die Anwendung in der Photovoltaik wurde nanokristallines Silizium zunächst als Material für die Dotierschichten in ansonsten amorphen Solarzellen eingesetzt [8, 9, 10]. Die erste Solarzelle, in der nanokristallines Silizium auch als Absorbermaterial zum Einsatz kam, wurde 1994 vorgestellt [11]. Der höchste, bisher mit diesem Material erreichte Wirkungsgrad liegt bei 8,5% [12].

Die Kombination von amorphem und nanokristallinem Silizium ist aus verschiedenen Gründen vielversprechend. Zum Einen ist durch eine Tandemstruktur aus diesen beiden Materialien wegen der unterschiedlichen Bandabstände eine bessere Ausnutzung des Sonnenlichts möglich. Zweitens zeigt nanokristallines Silizium im Gegensatz zu amorphem Siliziumgermanium, das üblicherweise in amorphen Tandemsolarzellen als Material niedrigen Bandabstands eingesetzt wird, keinerlei lichtinduzierte Degradation und kann daher als besserer Ersatz für den Mischhalbleiter dienen. Und schließlich können beide Materialien mit derselben Depositionstechnologie hergestellt werden, so daß eine solche Tandemsolarzelle während ihres gesamten Entstehungsprozesses die Vakuumanlage nicht verlassen muß. Eine solche „Micromorph“-Struktur (*micro*crystalline und a*morph*) mit einem Anfangswirkungsgrad von 13,1 % wurde erstmals 1996 vorgestellt [13]. Der inzwischen erreichte stabile Wirkungsgrad beträgt 12 % [14].

Innerhalb dieses Themenfelds leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag zum tiefergehenden Verständnis des Zusammenwirkens der einzelnen Schichten in einer gestapelten Struktur. Gegenstand der Untersuchungen sind Solarzellen sowohl aus amorphem als auch aus nanokristallinem Silizium, wobei Motivation und Perspektive die Kombination beider Materialien in einer Tandemstruktur mit möglichst hohem stabilisierten Wandlungswirkungsgrad ist.

Nach einem Überblick über die Materialeigenschaften (Kapitel 2), das Herstellverfahren (Kapitel 3) sowie die Charakterisierungsverfahren und die Realisierung eines im Rahmen dieser Arbeit benötigten Sonnensimulators (Kapitel 4) sind in Kapitel 5 die Ergebnisse im Bereich des amorphen und in Kapitel 6 des nanokristallinen Siliziums zusammengefaßt.

Kapitel 2

Amorphes und nanokristallines Silizium als Material für Solarzellen

In diesem Kapitel soll ein kurzer Abriß über die wichtigsten Eigenschaften des amorphen (a-Si) und nanokristallinen Siliziums (nc-Si) gegeben werden. Als weiterführende Literatur sind z.B. die Bücher von Kanicki [16] und Street [17] zu nennen.

Die für die Funktion als Solarzelle wichtigen optoelektronischen Eigenschaften des Materials werden von der Beschaffenheit des Netzwerks, in dem die Siliziumatome angeordnet sind, entscheidend beeinflußt. Im folgenden wird daher zunächst die Materialstruktur erläutert, bevor die elektronischen und optischen Eigenschaften diskutiert werden.

2.1 Strukturelle Eigenschaften

Im amorphen Netzwerk unterscheidet sich die unmittelbare Umgebung eines Atoms nur unwesentlich von der in kristallinem Material, die Regelmäßigkeit des Gitters

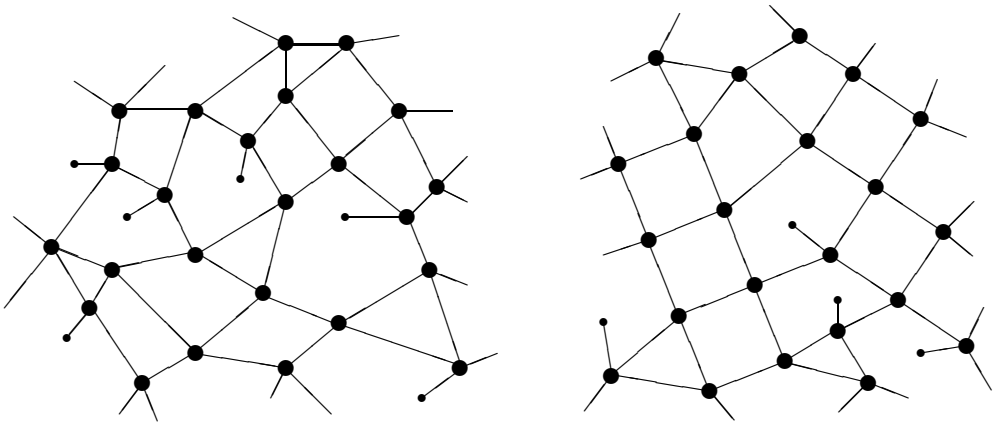

Abbildung 2.1: Schematische zweidimensionale Darstellung der Struktur von hydrogenisiertem amorphem (links) und nanokristallinem Silizium. Siliziumatome sind durch größere, Wasserstoffatome durch kleinere Punkte gekennzeichnet. Die Bindungsarme sind durch Linien dargestellt.

geht jedoch durch die variierenden Bindungslängen und -winkel verloren. Durch die Unordnung im Material kann nicht jedes Siliziumatom vier Bindungspartner haben, so daß einige Bindungen offen bleiben („dangling bonds“). Diese offenen Bindungsarme wirken als elektronische Defekte, an denen Rekombination stattfindet. Daher wird ein möglichst großer Teil der offenen Bindungsarme mit Wasserstoff abgesättigt, um die elektronische Qualität des Materials zu verbessern. Es ergibt sich eine Struktur wie in Abbildung 2.1 auf der linken Seite schematisch dargestellt. Die Silizium- bzw. Wasserstoffatome sind durch größere bzw. kleinere Punkte angedeutet.

Durch Energiezufuhr (z.B. durch Ladungsträgerrekombination) können verspannte Bindungen aufbrechen und so die Anzahl an Defekten erhöht werden. Mit der Erhöhung der Defektdichte nimmt die elektronische Qualität des Materials ab. Dieser Prozeß liegt dem Effekt der Degradation zugrunde. Die Rückreaktion, also das Schließen offener Bindungen, ist stark von der Temperatur abhängig. Durch

ein Tempern der Schichten kann ihre ursprüngliche Qualität wieder hergestellt werden. Abhängig von den Bedingungen beim Betrieb stellt sich ein Gleichgewicht zwischen aufbrechenden und sich schließenden Bindungen ein, und der stabile Zustand ist erreicht. Die Degradationsanfälligkeit, d.h. die Anzahl der schwachen Bindungen, ist durch die Bedingungen des Schichtwachstums bedingt und kann durch die Prozeßparameter beeinflußt werden.

Auf der rechten Seite der Abbildung 2.1 ist das Schema einer nanokristallinen Struktur gezeigt. Sie besteht aus kleinen kristallinen Bereichen (mit Ausdehnung bis einige zehn Nanometer), die in einer amorphen Matrix eingebettet sind. Auch im nanokristallinen Material ist der Wasserstoff unerläßlich, um offen gebliebene Bindungen abzusättigen. Die Größe der Kristallite als auch der Volumenanteil der kristallinen Phase werden durch die Abscheidebedingungen bestimmt.

2.2 Elektronische Eigenschaften

Das Fehlen einer regelmäßigen Kristallordnung hat entscheidenden Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des amorphen Materials. Die Zustandsdichte an den Bandkanten nimmt nicht abrupt, sondern exponentiell zur Mitte der Bandlücke hin ab. Aus diesem Grund ist die Bandlücke nicht wie in kristallinen Halbleitern definierbar. Da die Beweglichkeit der Ladungsträger von der Anzahl besetzbarer Zustände abhängt, wird statt der Bandlücke eine Beweglichkeitslücke eingeführt, innerhalb derer die Zustandsdichte zu gering ist, um maßgeblich zum Ladungstransport beizutragen. Dennoch hat sich die Bezeichnung Bandlücke auch für amorphes Material durchgesetzt und wird auch in dieser Arbeit verwendet.

Die flachen Haftstellen der Bandausläufer bewirken durch ständigen Einfang und Reemission von Ladungsträgern eine Verzögerung des Ladungstransports, so daß die effektive Beweglichkeit der Ladungsträger im Vergleich zu kristallinem Material um ca. drei Größenordnungen verringert ist.

Die nicht durch Wasserstoff abgesättigten Bindungsarme der Siliziumatome wirken als Defekte, die energetisch in der Mitte der Bandlücke liegen. Diese tiefen Haftstellen wirken als Rekombinationszentren, und ihre Dichte wirkt sich direkt auf die Lebensdauer der Ladungsträger aus. Daher ist die elektronische Qualität des amorphen Siliziums wesentlich durch die Defektdichte bestimmt.

Nanokristallines Silizium setzt sich aus kristallinen und amorphen Volumenanteilen zusammen. Dementsprechend sind die elektronischen Eigenschaften beider Materialen kombiniert. Durch den kristallinen Anteil ist die Leitfähigkeit deutlich höher als in amorphem Material. Die amorphen Bereiche und die damit verbundene Defektdichte bestimmen im wesentlichen die Rekombination. Im Gegensatz zum amorphen Silizium ist im nanokristallinen Material keine lichtinduzierte Degradation festzustellen [18].

Trotz des hohen kristallinen Volumenanteils sind die Transporteigenschaften des nanokristallinen Siliziums durch die amorphen Bereiche dominiert, so daß die geometrische Struktur für Solarzellen aus beiden Materialien im wesentlichen dieselbe sein muß. Wegen der geringen Beweglichkeit, Lebensdauer und damit Diffusionslänge genügt die Diffusion der photogenerierten Ladungsträger nicht, um einen ausreichenden Ladungstransport zu gewährleisten. Die zur Absorption des Sonnenspektrums nötige Dicke übersteigt die Diffusionslänge vor allem in dotiertem Material um ein Mehrfaches [19]. Daher ist es nicht möglich, eine effiziente Solarzelle durch einen „klassischen“ p-n-Übergang zu gestalten. Für eine effektive Ladungstrennung ist ein zusätzliches elektrisches Feld nötig.

Aus diesem Grund besteht die Solarzellenstruktur im allgemeinen aus einer intrinsischen Absorberschicht, die zwischen einer p- und einer n-leitenden Schicht eingebettet ist. Die dotierten Schichten erzeugen ein elektrisches Feld in der Absorberschicht, in dem sich die Elektronen zur n-Seite und die Löcher zur p-Seite bewegen. Optische Absorption in den Dotierschichten soll möglichst vermieden werden, da die hier generierten Ladungsträger wegen ihrer geringen Lebensdauer

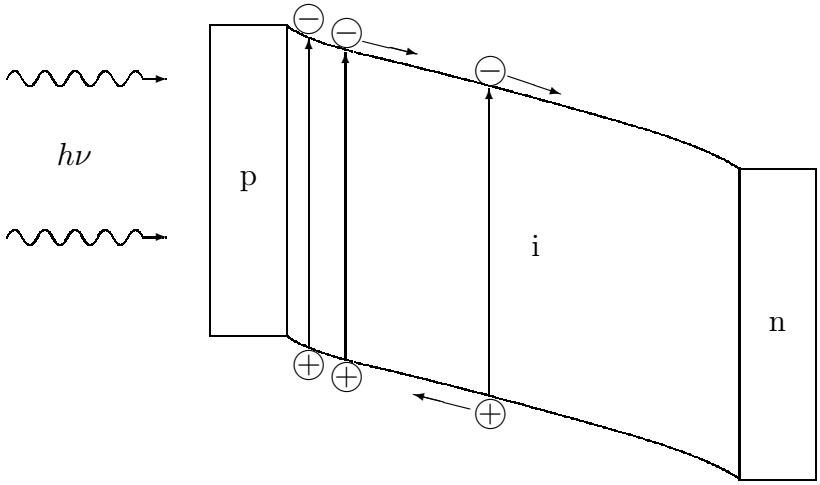

Abbildung 2.2: Schematisches Bänderdiagramm einer pin-Solarzelle. Sowohl amorphe als auch nanokristalline Solarzellen werden in dieser Struktur abgeschieden. Photogeneration und Ladungsträgerbewegung sind durch Pfeile verdeutlicht.

sehr schnell rekombinieren und somit nicht zum Stromfluß beitragen. In Abbildung 2.2 ist das Bänderdiagramm einer solchen Struktur, die energetische Trennung der Ladungsträger durch Lichtabsoption sowie deren Bewegungsrichtung im elektrischen Feld dargestellt.

Wegen seiner geringen Lebensdauer und Beweglichkeit ist die mittlere Weglänge, die ein Loch bis zu seinem Einfang in ein Rekombinationszentrum zurücklegen kann, wesentlich geringer als die eines Elektrons. Daher wird im allgemeinen die p-Seite als lichtzugewandte Seite gewählt. Der Punkt maximaler Ladungsträgergeneration liegt damit am Kontakt zur p-Schicht, und die Löcher müssen nur einen kurzen Weg bis zu diesem Kontakt zurücklegen, während die Elektronen die gesamte Absorberschicht durchqueren. Da nominell undotiertes Material (sowohl amorph als auch nanokristallin) leicht n-leitend ist, ist das elektrische Feld am Übergang zwischen p- und i-Schicht am höchsten, was die Ladungsträgertrennung

am Ort maximaler Generation zusätzlich unterstützt.

2.3 Optische Eigenschaften

Amorphes Silizium ist ein „quasidirekter“ Halbleiter mit einem Bandabstand von ca. 1,7 eV. Es verhält sich wie ein direkter Halbleiter, es kann jedoch wegen der fehlenden Periodizität des Gitters keine Beziehung $E(k)$ zwischen Energie E und Wellenzahl k angegeben werden. Der Bandabstand kann in gewissen Grenzen (ca. 1,6 eV bis 1,9 eV) durch die Bedingungen bei der Abscheidung variiert werden. Der Absorptionskoeffizient ist so hoch, daß eine Schichtdicke von ca. 500 nm ausreicht, um den größten Teil des nutzbaren Spektralbereichs zu absorbieren.

Das Absorptionsverhalten des nanokristallinen Siliziums ist wesentlich von den kristallinen Anteilen geprägt. Wegen der geringen Absorption des indirekten Halbleiters liegt der durch die Auswertung der Transmissionsdaten nach Tauc gewonnene Wert für den Bandabstand mit 2 eV bis 2,3 eV deutlich zu hoch. Die Bestimmung des spektralen Absorptionskoeffizienten durch CPM-Messungen ergibt jedoch in guter Übereinstimmung mit der Absorption in einkristallinem Silizium einen Wert von 1,1 eV für den Bandabstand [20].

In Abbildung 2.3 ist der Absorptionskoeffizient von amorphem, nanokristallinem und einkristallinem Silizium über der Energie aufgetragen. Im höherenergetischen Bereich hat das amorphe Material die stärkste Absorption. In nano- bzw. einkristallinem Silizium kann zusätzlich der Spektralbereich zwischen 1,1 eV und 1,7 eV genutzt werden. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten für nanokristallines Material liegt im gesamten Bereich leicht über dem von einkristallinem Silizium.

Die natürliche Rauhigkeit der Oberfläche von nc-Si streut das einfallende Licht und führt insbesondere bei dicken Schichten zu einer Überschätzung des Absorptionskoeffizienten, wenn das gestreute Licht in der Messung weder in der Reflexion noch in der Transmission berücksichtigt wird [20, 21].

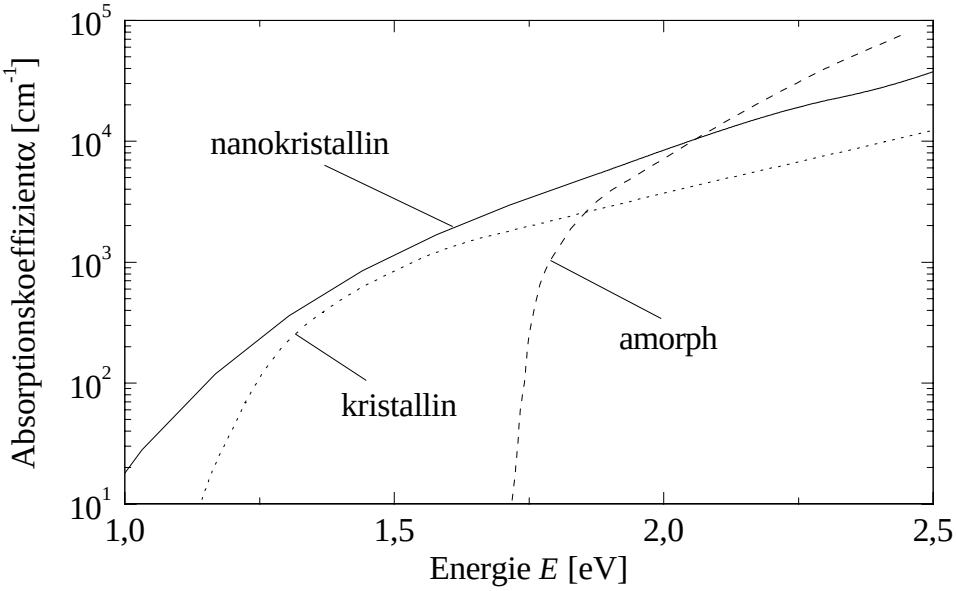

Abbildung 2.3: Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten von amorphem, monokristallinem (nach [15]) und nanokristallinem (Messung) Silizium in Abhängigkeit von der Photonenenergie im Vergleich.

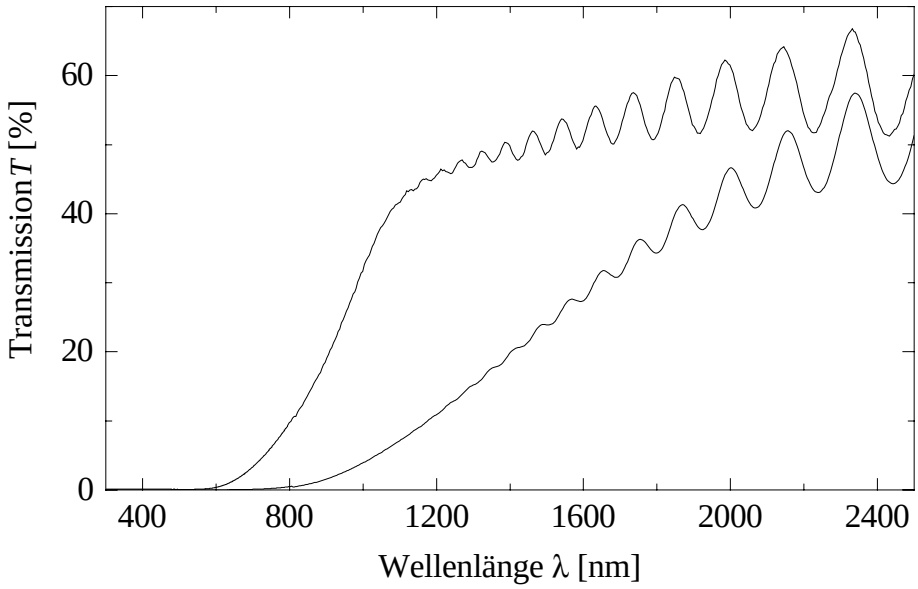

Abbildung 2.4: Die spektrale Transmission einer nanokristallinen Schicht von ca. 3 μm Dicke. Der Unterschied zwischen der direkten und der totalen Transmission kommt durch die Streuung an der rauhen Oberfläche zustande.

Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.4 verdeutlicht. Es ist die direkte und totale Transmission einer nanokristallinen Schicht dargestellt, deren Dicke ca. 3 μm beträgt. Durch die hohe Rauhigkeit der Oberfläche wird das einfallende Licht stark gestreut, was sich in dem großen Unterschied zwischen direkter und totaler Transmission äußert.

Dieser Effekt kann in einer Solarzellenstruktur ausgenutzt werden, wenn es die Oberfläche der Rückseite ist, die eine solch hohe Rauhigkeit aufweist, und so die Streuung am Rückkontakt erhöht wird.

Kapitel 3

Deposition

Das am häufigsten und auch in dieser Arbeit genutzte Verfahren zur Herstellung von amorphem und nanokristallinem Silizium ist die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), deren Prinzip im folgenden erläutert wird. Als weiterführende Literatur sei z.B. auf das Buch von Luft und Tsuo verwiesen [22]. Anschließend werden der für die Abscheidung verwendete Vakuumaufbau vorgestellt und die Bedingungen für die Deposition von amorphem und nanokristallinem Silizium erläutert.

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung wird ein Prozeßgas durch Energiezufuhr zersetzt. Das Schichtwachstum findet durch Adsorption und chemische Reaktion der angeregten Atome oder Moleküle an der Substratoberfläche statt. Im PECVD-Verfahren wird dem Prozeßgas die nötige Energie durch eine elektrische Entladung zugeführt. Weitere Möglichkeiten sind die thermische CVD, in der die Temperatur des Substrats zur Anregung des Gases ausreicht, die thermokatalytische CVD („hot-wire“-CVD), bei der ein glühender Draht, der dem Substrat gegenüberliegend angebracht ist, diese Rolle übernimmmt, oder auch die Photo-CVD, wo eine UV-Lampe als Energiequelle dient.

Ein großer Vorteil der CVD-Methoden ist die Mischbarkeit der Prozeßgase und damit die Möglichkeit der Einflußnahme auf die Schichtzusammensetzung. So können

Legierungen abgeschieden oder eine Dotierung des Materials vorgenommen werden.

Zur Herstellung von amorphem oder nanokristallinem Silizium dient als Prozeßgas im allgemeinen Silan (SiH_4) oder Disilan (Si_2H_6) und Wasserstoff (H_2). Amorphes Silizium bildet Legierungen mit Germanium (Zugabe von German GeH_4) und Kohlenstoff (Zugabe von Methan CH_4) in beliebigem Mischungsverhältnis. Auf diese Weise kann der Bandabstand der Schicht zwischen ca. 1 eV und 3 eV variiert werden. Als Dotiergase werden im allgemeinen Diboran (B_2H_6) oder Trimethylbor ($B(CH_3)_3$) für p-leitende Schichten und Phosphin (PH_3) für n-leitende Schichten verwendet. Die Abscheidung von amorphen und nanokristallinen Schichten unterscheidet sich in der Gaszusammensetzung, der verwendeten Anregungsfrequenz und der elektrischen Leistung.

Abgesehen von der Geometrie der Depositionskammer, die nicht veränderlich ist, sind folgende Prozeßparameter von Bedeutung:

- Die Substrattemperatur beeinflußt wesentlich die chemische Reaktion an der Schichtoberfläche. Sie liegt üblicherweise im Bereich von 150°C bis 250°C.

- Die Gaszusammensetzung: Als Dotiergase dienen Diboran bzw. Phosphin, die jeweils zu 2 % in Silan gemischt sind. Für die Herstellung amorpher Legierungen kann das Prozeßgas Silan in beliebigem Verhältnis mit German oder Methan gemischt werden. Für die Abscheidung nanokristalliner Schichten wird Silan stark mit Wasserstoff verdünnt. Ab einem Verdünnungsverhältnis von ca. 20 geht das amorphe in kristallines Wachstum über.

- Der Gasfluß bestimmt bei gegebenem Druck die Verweildauer des Gases in der Kammer und damit den Anteil von noch reaktionsfähigem Gas im Gemisch. Daher ist die Wachstumsrate (bei geringen Gasflüssen) abhängig von der Gaszufuhr. Bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Depositionen liegt der Gesamtgasfluß zwischen 10 sccm und 25 sccm, lediglich der Wasserstofffluß

wurde für die Abscheidung von nanokristallinem Silizium bis auf 200 sccm erhöht.

- Der Depositionsdruck hat wesentlichen Einfluß auf die Homogenität der Schicht und in geringem Maß auf die elektronischen Eigenschaften. Er liegt im Bereich von 100 μbar bis 1 mbar. Bei sehr hohen Drücken kann es zur Plasmapolymerisation kommen, so daß keine Deposition mehr möglich ist.

- Die Anregungsfrequenz: Im allgemeinen wird die Standard-RF-Frequenz von 13,56 MHz verwendet. Für die Deposition von nanokristallinem Silizium wurde sie bis auf 55 MHz erhöht, da eine hohe Frequenz das kristalline Wachstum begünstigt.

- Die Plasmaleistung beeinflußt vor allem die Wachstumsrate. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Depositionen betrug die Leistung 4 W für amorphe und bis zu 30 W für nanokristalline Schichten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Schichten und Solarzellen wurden in einer UHV-Anlage hergestellt, deren Basisdruck bei $1 \cdot 10^{-8}$ mbar liegt. In Abbildung 3.1 ist ein Schema des Aufbaus gezeichnet. Die Anlage besteht aus drei Vakuumkammern, zwischen denen die Probe durch einen Transferarm bewegt werden kann. Eine Kammer dient als Ladeschleuse, die zum Be- oder Entladen mit Stickstoff geflutet und zum Probentransfer evakuiert wird. Dadurch kann das Ultrahochvakuum in den Depositionskammern ständig aufrecht erhalten werden. Die Abscheidung von intrinsischen und dotierten Schichten wird in getrennten Kammern durchgeführt, um Dotierverschleppungen zu vermeiden.

Zur Abscheidung wird das Substrat in eine der Depositionskammern transferiert und dort an die Heizplatte angedrückt. Das gewünschte Gasgemisch strömt über den Gaseinlaß ein. Der Depositionsdruck wird durch ein regelbares Plattenventil eingestellt. Das Plasma brennt zwischen der geerdeten Probenhalterung und der

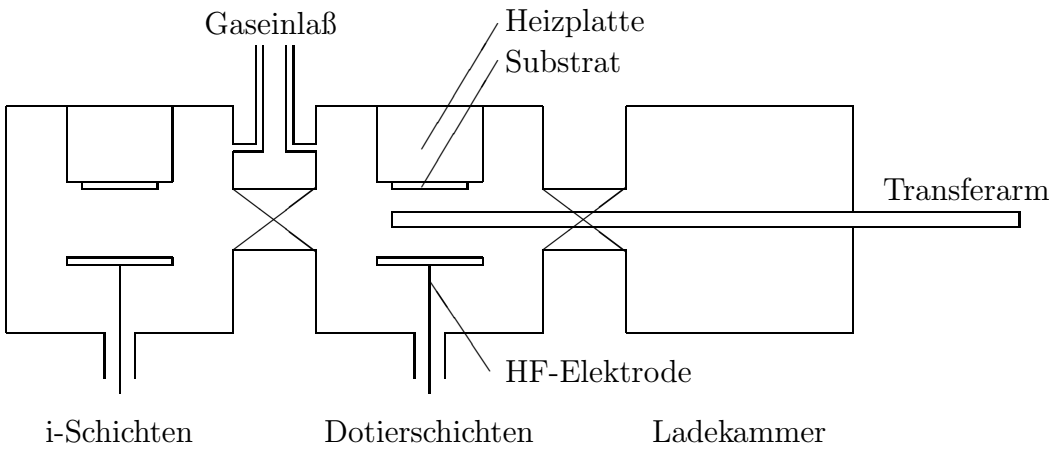

Abbildung 3.1: Der Aufbau des Depositionssystems im Schema.

gegenüberliegend angebrachten Elektrode, über die die Hochfrequenzleistung eingekoppelt wird. Die Schichtdicke wird durch die Dauer der Deposition bestimmt.

Kapitel 4

Charakterisierung

In diesem Kapitel werden zunächst die Meßmethoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der Einzelschichten hinsichtlich ihrer strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften eingesetzt werden. Anschließend werden die Methoden zur Charakterisierung der fertiggestellten Solarzellen erläutert.

4.1 Charakterisierung von Einzelschichten

4.1.1 Ramanspektroskopie

Bei der Ramanstreuung handelt es sich um die inelastische Streuung eines anregenden Lichtstrahls am untersuchten Material. Die durch die Strahlung angeregten Teilchen geben vor der Reemission eines Photons einen Teil der Energie an Phononen ab. Daher sind im emittierten Spektrum Anteile niedrigerer Energie enthalten. Aus dem spektralen Verlauf des gestreuten Lichts können Aussagen über die Struktur des untersuchten Materials getroffen werden. Dieser Effekt wurde erstmals 1928 von Raman und Krishnan nachgewiesen [23].

Zur Anregung wird das Licht eines Argon-Lasers der Wellenlänge 514,5 nm genutzt. Üblicherweise wird die Intensität des Streulichts über der inversen Wellenlänge

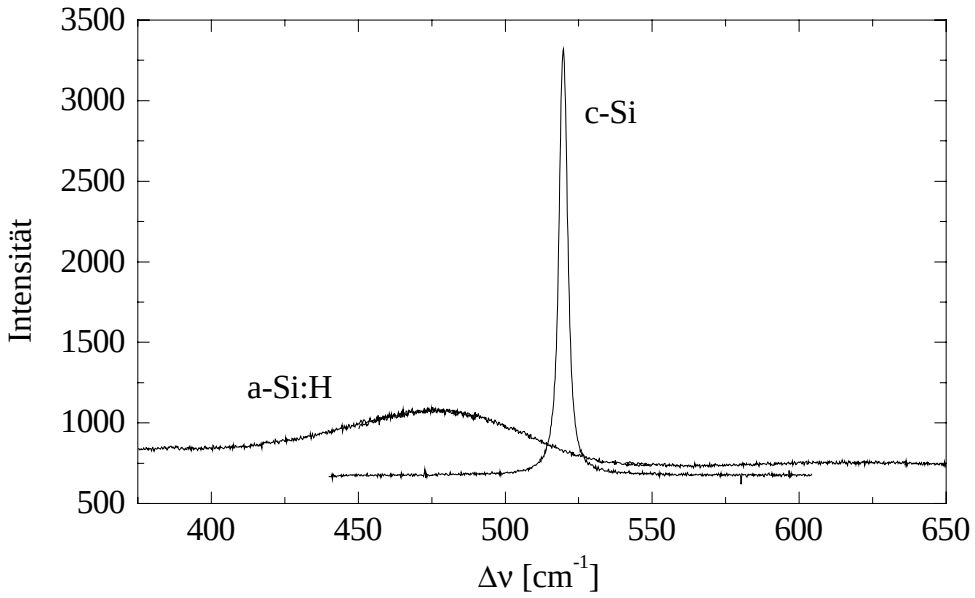

Abbildung 4.1: Die Streuspektren von amorphem und monokristallinem Silizium.

$\nu = 1/\lambda$ aufgetragen, die in diesem Zusammenhang auch als Wellenzahl bezeichnet wird. Als Bezugspunkt wird die inverse Wellenlänge des anregenden Lichts gewählt. Der Vorteil dieser Auftragung ist die Unabhängigkeit von der Energie des anregenden Lichts.

In Abbildung 4.1 sind die typischen Ramanspektren von amorphem und kristallinem Silizium dargestellt. Das kristalline Gitter erzeugt ein scharfes Streumaximum bei 522 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von 3,5 cm^{-1}. Die Streuung an amorphem Material ergibt ein wesentlich breiteres Maximum bei 480 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von ca. 60 cm^{-1}.

Im Ramanspektrum des nanokristallinen Siliziums, für dessen Charakterisierung im Kontext dieser Arbeit die Ramanspektroskopie im wesentlichen eingesetzt wird, finden sich Anteile, die aus der amorphen und aus der kristallinen Phase resultieren. In Abbildung 4.2 ist ein solches Streuspektrum dargestellt. Die feinen Kristallite erzeugen ein Streumaximum, das sich von ca. 510 cm^{-1} bis 521 cm^{-1} verschiebt. Sowohl die Lage als auch die Breite dieses Maximums hängt von der Kristallitgröße

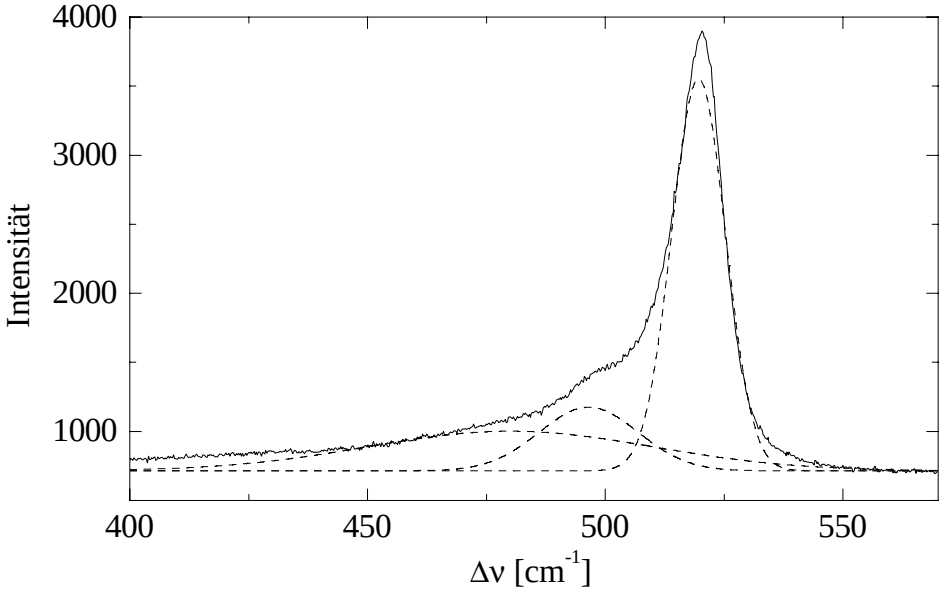

Abbildung 4.2: Das Ramanspektrum einer nanokristallinen Schicht. Die Meßkurve wird numerisch in drei gaußförmige Einzelkurven (gestrichelt) zerlegt, die den amorphen Anteil (bei 480 cm^{-1}), den kristallinen Anteil (bei 519 cm^{-1}) und den Anteil der Korngrenzen (bei 496,5 cm^{-1}) berücksichtigen.

ab. Für Korngrößen oberhalb von 15–30 nm ist das Ramanspektrum nicht mehr von dem einkristallinen Siliziums zu unterscheiden [24]. Mit steigender Kristallitgröße wird das Maximum schmaler und zu höheren Wellenzahlen verschoben. Durch die amorphe Komponente sind Streuanteile bei 480 cm^{-1} vorhanden. Die Korngrenzen erzeugen ein zusätzliches Streumaximum bei 496,5 cm^{-1}, tragen aber auch zu dem „amorphen“ Anteil bei 480 cm^{-1} bei [25].

Die Raman-Messungen können in gewissen Grenzen Aufschluß über den kristallinen Volumenanteil X_C geben [26, 27, 28]. Fehlerquellen sind insbesondere Druck- oder Zugspannungen im Material, die sowohl die Intensität als auch die Position der Maxima beeinflussen [29]. Um qualitative und vergleichende Aussagen über X_C zu erhalten, werden die Flächen unter den verschiedenen Maxima ins Verhältnis gesetzt. Der Streuanteil bei 496,5 cm^{-1} wird dabei der kristallinen Komponente

zugesprochen [25, 30]. Das Verhältnis der Raman-Streuquerschnitte der amorphen und der kristallinen Phase variiert je nach Materialzusammensetzung und Probenbeschaffenheit zwischen 0,1 und 0,9 [25]. Für eine grobe Abschätzung des kristallinen Anteils wird dieser Faktor nicht berücksichtigt. Damit wird die amorphe Phase überschätzt, und man erhält eine untere Grenze für den kristallinen Volumenanteil X_C, der berechnet wird gemäß

$$X_C = \frac{I_{519} + I_{496,5}}{I_{480} + I_{519} + I_{496,5}} \quad . \tag{4.1}$$

Hierbei sind mit I_x die Flächen unter den Maxima bei x cm^{-1} bezeichnet.

4.1.2 Spektrale Transmission

Allein die Messung der spektralen Transmission einer auf Glas abgeschiedenen Dünnschicht erlaubt in guter Näherung die Bestimmung ihrer Dicke, des optischen Bandabstands und des spektralen Absorptionskoeffizienten. Zur Messung dient ein kommerziell erhältliches Spektrometer (Cary-5), das den Spektralbereich von 200 nm bis 3000 nm abdeckt.

Einfallendes Licht, das in der Schicht nicht oder nur schwach absorbiert wird, wird an den beiden Grenzflächen Luft-Schicht und Schicht-Glas reflektiert, und in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Schichtdicke ergibt sich konstruktive oder destruktive Interferenz. Aus dem Verlauf der Transmission und dem Abstand der Maxima bzw. Minima können Schichtdicke, Brechungsindex und Absorptionskoeffizient bestimmt werden [31].

Da im amorphen Material keine scharfe Bandkante existiert, wird der optische Bandabstand auf verschiedene Weisen definiert. Als E_{04} wird die Energie bezeichnet, bei der der Absorptionskoeffizient der Schicht einen Wert von 10^4 cm^{-1} erreicht. Bei der Bestimmung nach Tauc, die in dieser Arbeit als Definition des Bandabstandes genutzt wird, wird eine wurzelförmige Verteilung der Zustände im Bereich der Bandkanten vorausgesetzt. Für den Verlauf des Absorptionskoeffizien-

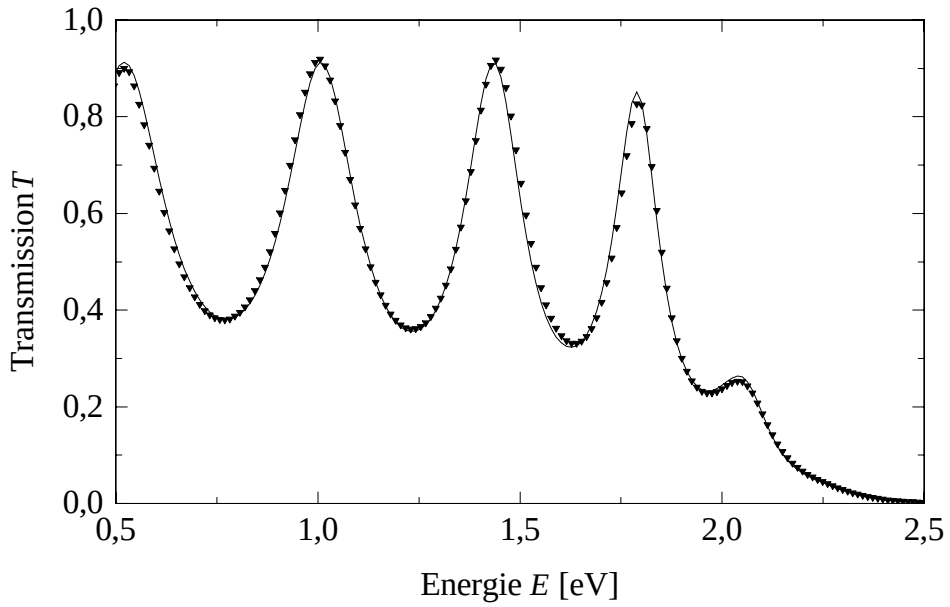

Abbildung 4.3: Messung (Punkte) und numerische Berechnung (Linie) der spektralen Transmission einer amorphen Schicht. Die errechnete Schichtdicke beträgt 342 nm und der Bandabstand nach Tauc 1,83 eV.

ten α in Abhängigkeit von der Energie E gilt damit

$$\alpha(E) \propto \frac{(E - E_{Tauc})^2}{E} \quad . \tag{4.2}$$

Infolgedessen kann durch die Extrapolation von $\sqrt{\alpha E}$, aufgetragen über der Energie, der Bandabstand E_{Tauc} aus dem Achsenabschnitt mit der Abszisse bestimmt werden [32].

In Abbildung 4.3 ist die Transmission einer amorphen Schicht dargestellt. Die numerische Simulation, durch die die optischen Größen der Schicht bestimmt werden, ist ebenfalls aufgetragen.

Die Bestimmung des Bandabstands von nanokristallinem Silizium ist durch eine solche Messung nicht möglich. Der in diesem Bereich sehr geringe Absorptionskoeffizient kann durch die Transmissionsmessung nicht erfaßt werden, und der Bandabstand wird durch die Auswertung überschätzt. Daher beschränkt sich die Auswertung der Transmissionsmessungen bei nanokristallinem Silizium auf die

Bestimmung der Schichtdicke und den Verlauf des Absorptionskoeffizienten im höherenergetischen Bereich.

4.1.3 Leitfähigkeit

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgt mit koplanarer Kontaktgeometrie, d.h. der Stromfluß verläuft parallel zur Oberfläche und damit senkrecht zur Wachstumsrichtung. Bei gegebener Spannung wird der Strom gemessen und daraus die Leitfähigkeit bestimmt.

Temperaturabhängige Dunkelleitfähigkeit

Die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ ist thermisch aktiviert nach

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_{act}}{\mathrm{k}T}} \quad , \tag{4.3}$$

mit dem Vorfaktor σ_0, der der Leitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur entspricht, der Aktivierungsenergie E_{act} und der Boltzmann-Konstante k.

Die logarithmische Auftragung der Leitfähigkeit σ über der inversen Temperatur $1/T$ (Arrheniusauftragung) ergibt eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie E_{act} bestimmt werden kann. Die Aktivierungsenergie entspricht dem Abstand des Ferminiveaus von der Leitungs- bzw. der Valenzbandkante, je nach Leitungstyp. Mit Kenntnis des Bandabstandes und des Leitungstyps kann so die Lage des Ferminiveaus bestimmt werden. In Abbildung 4.4 ist eine solche Messung an einer intrinsischen Schicht aus amorphem Silizium dargestellt. Die Aktivierungsenergie beträgt 900 meV und die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur 10^{-11} S/cm.

Die Funktion der dotierten Schichten in der Solarzelle ist die Erzeugung eines möglichst hohen elektrischen Feldes in der intrinsischen Absorberschicht. Dafür ist ein möglichst geringer Abstand des Ferminiveaus von der jeweiligen Bandkante nötig. Daher ist die Minimierung der Aktivierungsenergie das wichtigste Kriterium

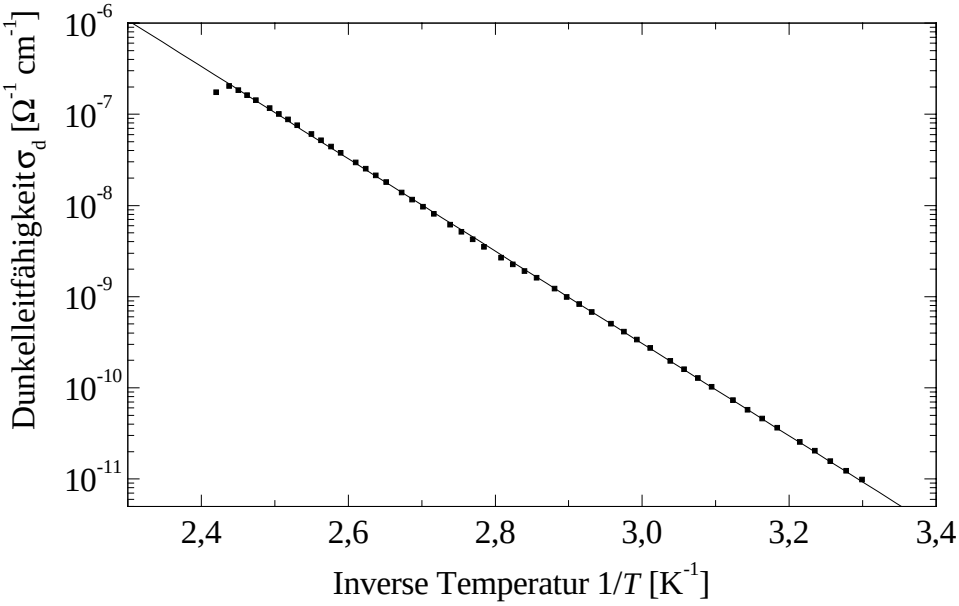

Abbildung 4.4: Arrheniusauftragung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer intrinsischen Schicht aus amorphem Silizium. Die aus der Steigung der angepaßten Gerade bestimmte Aktivierungsenergie beträgt 900 meV.

bei der Optimierung der Dotierschichten, wodurch gleichzeitig eine hohe Leitfähigkeit gewährleistet ist.

Auch für die intrinsische Schicht ist die Aktivierungsenergie ein Qualitätsmerkmal. Insbesondere in nanokristallinem Silizium ist die Dotiereffizienz und damit auch die Anfälligkeit gegenüber Verunreinigungen sehr hoch. In einer qualitativ hochwertigen Absorberschicht liegt das Ferminiveau in der Mitte der Bandlücke, d.h. die Aktivierungsenergie beträgt die Hälfte des Bandabstandes.

Photoleitfähigkeit

Die Messung der Photoleitfähigkeit bei intrinsischen Schichten gibt Aufschluß über die optoelektronische Qualität der Schicht. Je höher die Lebensdauer und die Beweglichkeit der Ladungsträger ist, desto höher ist bei gegebener Beleuchtungsstärke

die Photoleitfähigkeit. Eine Messung an dotierten Schichten ist nicht sinnvoll, da sich die Photo- kaum von der Dunkelleitfähigkeit unterscheidet.

Üblicherweise wird die Photoleitfähigkeit σ_{ph} für Beleuchtung mit dem AM1.5-Standardspektrum mit einer Beleuchtungsstärke von 100 mW/cm^2 angegeben. Ein weiteres Kriterium ist die Photoempfindlichkeit, die das Verhältnis von Photo- zu Dunkelleitfähigkeit angibt.

Die photogenerierten Ladungsträger tragen entsprechend ihrer Beweglichkeit μ und ihrer Lebensdauer τ zum Stromfluß bei. Bei bekannter Generationsrate G ist die Photoleitfähigkeit gegeben durch

$$\sigma_{ph} = G\,\mathrm{e} \cdot (\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p) \quad , \tag{4.4}$$

wobei der Index n die Elektronen und p die Löcher bezeichnet. Da das $\mu\tau$-Produkt der Elektronen das der Löcher um etwa zwei Größenordnungen übersteigt [17], kann der Beitrag der Löcher zum Stromfluß vernachlässigt werden, und durch die Messung der Photoleitfähigkeit das $\mu\tau$-Produkt der Elektronen bestimmt werden

$$\mu_n \tau_n = \frac{\sigma_{ph}}{e \cdot G} \quad . \tag{4.5}$$

Da das $\mu\tau$-Produkt abhängig von der Beleuchtungsintensität ist, muß für einen Vergleich der Schichteigenschaften die Generationsrate bekannt sein.

4.1.4 Methode des Photoladungsträgergitters

Mit der Methode des interferenzinduzierten Photoladungsträgergitters (Steady State Photocarrier Grating, SSPG) kann die ambipolare Diffusionslänge bestimmt werden [33]. Eine ausführliche Beschreibung dieser Meßmethode findet sich z.B. in [34].

Mittels zweier kohärenter Laserstrahlen wird ein Interferenzgitter auf der Probenoberfläche erzeugt, dessen Gitterperiode von dem Winkel abhängig ist, den die beiden Strahlen bilden. Die Messung erfolgt in koplanarer Kontaktanordnung,

d.h. es wird der Stromfluß parallel zur Schichtoberfläche und senkrecht zum Interferenzgitter gemessen. Der bei gegebenem elektrischen Feld gemessene Strom ist wesentlich durch die Gitterperiode bestimmt. Ist die Gitterperiode klein gegenüber den Transportlängen im Material, so können die dunklen Bereiche von den Photoladungsträgern überwunden werden, und der Photostrom ist vergleichsweise hoch. Wird die Periode groß im Vergleich zur ambipolaren Diffusionslänge L_{ambi}, so kann der Stromfluß über die unbeleuchteten Bereiche nicht aufrecht erhalten werden und der Photostrom ist deutlich vermindert. Die aus der Abhängigkeit des Photostroms von der Gitterperiode bestimmbare ambipolare Diffusionslänge ist gegeben durch

$$L_{ambi} = \sqrt{2\,\frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}} \cdot (\mu\tau)_{ambi}} \quad , \tag{4.6}$$

mit

$$(\mu\tau)_{ambi} = \left(\frac{1}{\mu_n\tau_n} + \frac{1}{\mu_p\tau_p}\right)^{-1} \approx \mu_p\tau_p \quad . \tag{4.7}$$

Somit kann mit dieser Messung das $\mu\tau$-Produkt der Löcher bestimmt werden.

4.1.5 Methode des konstanten Photostroms

Mit der Methode des konstanten Photostroms (Constant Photocurrent Method, CPM) ist eine Messung des Absorptionskoeffizienten für Photonenenergien unterhalb der Bandlücke möglich [35, 36, 37]. So kann in amorphem Silizium die Steigung der Bandausläufer (Urbachenergie [38]) und die Defektdichte in der Mitte der Bandlücke bestimmt werden. In Abbildung 4.5 ist der typische Verlauf des Absorptionskoeffizienten mit den Bereichen der Band-Band- und der Defektabsorption einer amorphen Schicht dargestellt. Zur Messung des geringen Absorptionskoeffizienten des nanokristallinen Silizium ist diese Meßmethode ebenfalls geeignet.

Die Probe wird mit monochromatischen Licht beleuchtet, dessen Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge so variiert wird, daß immer derselbe Photostrom fließt. Die Meßgröße ist die hierzu nötige Photonenanzahl in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Dadurch wird gewährleistet, daß die Dichte der besetzten

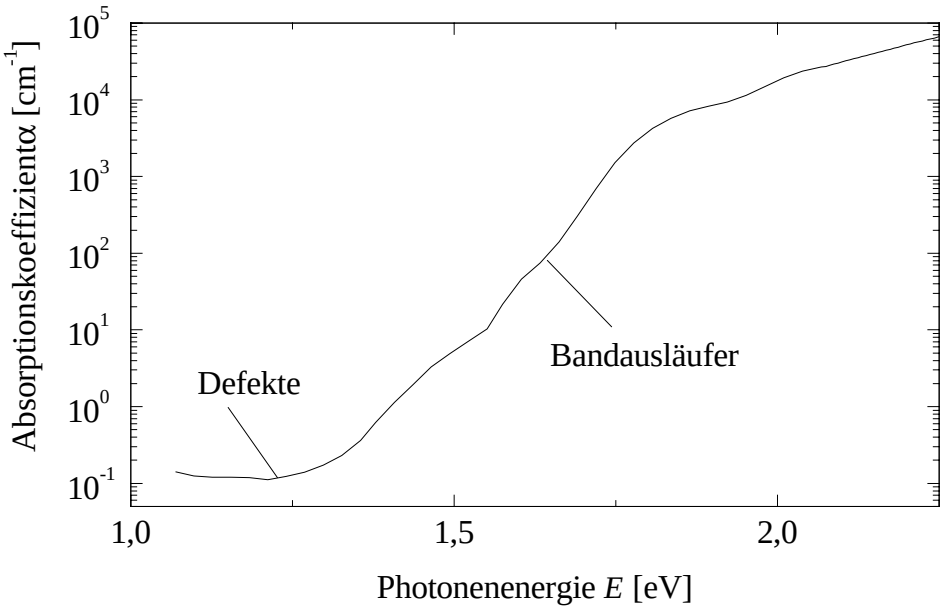

Abbildung 4.5: Der aus einer CPM-Messung gewonnenen Verlauf des Absorptionskoeffizienten einer amorphen Schicht. Die Absorption bei der Photonenenergie von 1,2 eV wird als Maß für die Defektdichte genutzt.

Zustände und damit die Lebensdauer der Ladungsträger im gesamten Spektralbereich konstant sind. Für geringe Absorptionskoeffizienten ist der Photostrom dann nur noch proportional zur Anzahl der einfallenden Photonen N_{ph} und dem Absorptionskoeffizienten α. Damit kann der Verlauf des Absorptionskoeffizienten direkt aus der Beleuchtungsintensität bestimmt werden

$$\alpha(\mathrm{h}\nu) \propto N_{ph}^{-1} \quad . \tag{4.8}$$

Durch die Anpassung an die für hohe Photonenenergien aus Transmissionsmessungen gewonnenen Absolutwerte kann der aus der CPM-Messung gewonnene relative Verlauf des Absorptionkoeffizienten kalibriert werden.

4.2 Charakterisierung von Solarzellen

4.2.1 Entwicklung eines einfachen Sonnensimulators

Beim Betrieb von Solarzellen ist nicht nur die Intensität, sondern auch die spektrale Verteilung der Beleuchtung von großer Wichtigkeit, da der Ort der Ladungsträgergeneration in der Solarzelle von entscheidender Bedeutung für Ladungstransport und -sammlung ist. Als Standard dient das Spektrum AM1.5global, das dem Sonnenspektrum nach 1,5fachem Durchlaufen der Erdatmosphäre (schräger Einfall) entspricht und dessen Gesamtleistung auf 100 mW/cm^2 normiert ist. Die spektrale Verteilung ist als internationale Norm festgelegt [40].

Messungen an Solarzellen verschiedenen Bandabstands sind nur bei exakter Übereinstimmung mit dem Normspektrum möglich, ohne einen Korrekturfaktor berücksichtigen zu müssen. Insbesondere bei Tandemzellen, wo die einfallende Leistung auf die beiden Teilzellen aufgeteilt wird, ist der Wandlungwirkungsgrad extrem abhängig von dem Beleuchtungsspektrum.

Da am Institut für Physikalische Elektronik im Rahmen dieser Arbeit erstmals Tandemstrukturen und neben Solarzellen aus amorphem auch solche aus nanokristallinem Silizium gefertigt und untersucht wurden, wurde ein Sonnensimulator aufgebaut, dessen Konzept sich an den internationalen Standardbedingungen orientiert. Neben der spektralen Verteilung und der zeitlichen Stabilität der Lichtquellen war insbesondere die Entwicklung einer Temperaturregelung für die Probenhalterung von Wichtigkeit, um gleichbleibend wohldefinierte Meßbedingungen gewährleisten zu können.

Das Spektrum des Sonnensimulators

Im Konzept des hier vorgestellten Sonnensimulators kommen zwei unterschiedliche Typen von Lampen zum Einsatz, deren Emissionsspektren sich sinnvoll ergänzen.

Eine Metalldampflampe deckt hauptsächlich den kurzwelligen Bereich des Sonnenspektrums ab (s. Anhang A). Ihr Prinzip beruht auf einer Gasentladung, in der ein Gemisch aus Quecksilber, Halogenen und seltenen Erden zum Leuchten angeregt wird. Abgesehen von einzelnen Emissionslinien ist die Strahlungsleistung in dem Bereich zwischen 400 nm und 600 nm maximal.

Der langwellige Bereich wird durch eine Halogenlampe mit 150 W Nennleistung abgedeckt. Auf die spektrale Verteilung der Halogenlampe kann in einem gewissen Bereich durch die Variation des Lampenstromes und damit der Temperatur des Glühdrahtes Einfluß genommen werden. Für die Anwendung im Sonnensimulator wurde der Strom so eingestellt, daß das Maximum der Strahlungsleistung bei ca. 700 nm liegt (s. Anhang A).

Der Anteil der einzelnen Lampen am Gesamtspektrum ist durch ihren jeweiligen Abstand zur Probenauflagefläche gegeben. Auf dieselbe Weise wird die Leistung der Gesamtstrahlung auf 100 mW/cm^2 eingestellt. Um eine Fläche von 25 cm^2 homogen auszuleuchten, kommen in diesem Sonnensimulator zwei Halogenlampen zum Einsatz. Die Metalldampflampe mit rundum gleichförmiger Abstrahlung ist in der Mitte angebracht. Die beiden Halogenlampen sind seitlich so befestigt, daß sich eine symmetrische Anordnung und Ausleuchtung des Probenortes ergibt.

In Abbildung 4.6 ist das Gesamtspektrum des Sonnensimulators im Vergleich zum AM1.5-Normspektrum aufgetragen. Abgesehen von einzelnen Emissionslinien liegen die größten Abweichungen zum Sonnenspektrum in den Bereichen um 500 nm und über 1000 nm.

Aus diesen Abweichungen resultiert ein vom Bandabstand der Probe abhängiger Meßfehler. Ein hochenergetisches Photon kann nur ein Ladungsträgerpaar erzeugen, wohingegen zwei niederenergetische Photonen derselben Gesamtenergie unter Umständen zwei Ladungsträgerpaare generieren können. Aus diesem Grund ist für die Abschätzung des Meßfehlers nicht ein Vergleich der spektralen Strahlungsleistung sondern der Anzahl der Photonen notwendig. Trägt man die Photonenzahl

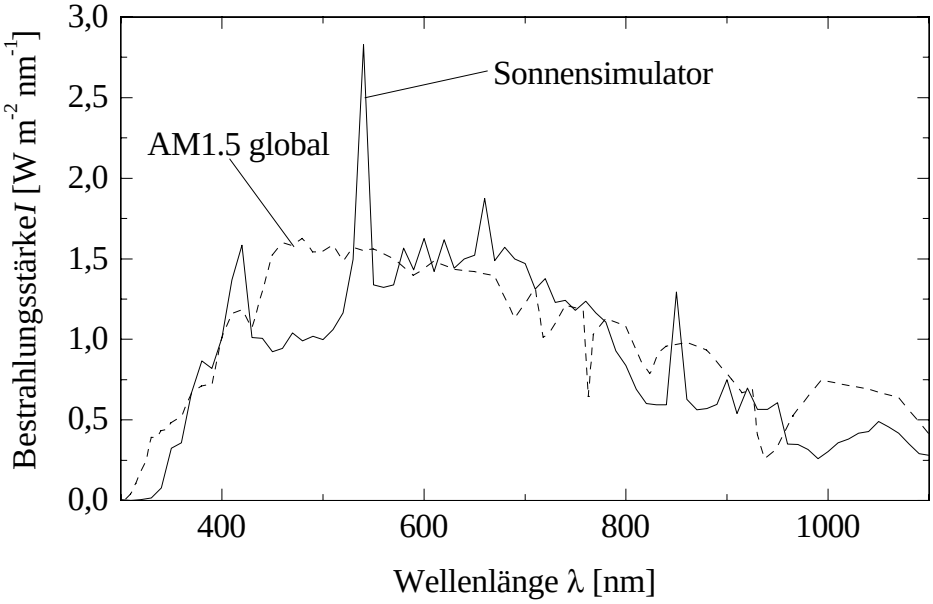

Abbildung 4.6: Das Spektrum des Sonnensimulators im Vergleich zum Normspektrum.

über der Wellenlänge auf wie in Abbildung 4.7, ergibt sich ein verzerrtes Bild der Spektren aus Abbildung 4.6.

Geht man davon aus, daß jedes Photon, das absorbiert wird, ein Ladungsträgerpaar erzeugt und keine Verlustmechanismen in der Solarzelle berücksichtigt werden, so ergibt sich der Photostrom aus der Anzahl der absorbierten Photonen pro Zeiteinheit multipliziert mit der Elementarladung. Geht man weiter davon aus, daß jedes Photon absorbiert wird, dessen Energie größer ist als die Bandlücke der Solarzelle, so kann die durch Beleuchtung mit einem bestimmten Spektrum maximal erreichbare Stromdichte $J_{ph,max}$ bestimmt werden durch das Integral

$$J_{ph,max} = \mathrm{e} \int_{E_g}^{\infty} N_{Ph}(E)\, dE \quad , \tag{4.9}$$

wobei e die Elementarladung ist, N_{Ph} die Anzahl der Photonen pro Energieintervall und Flächen- und Zeiteinheit und E_g der Bandabstand der Solarzelle.

In Abbildung 4.8 ist der Verlauf der maximal möglichen Photostromdichte in Abhängigkeit vom Bandabstand des absorbierenden Materials für das Spektrum

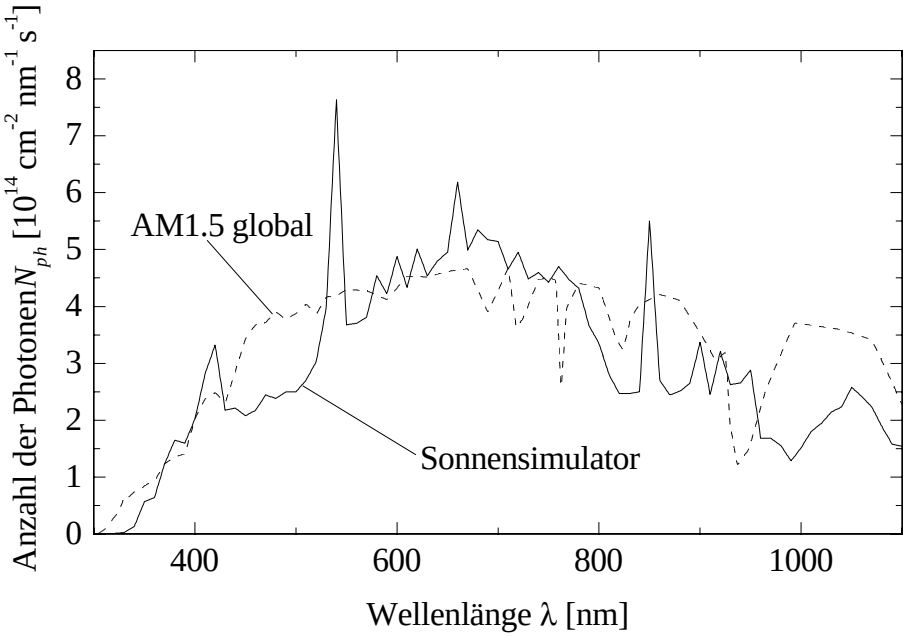

Abbildung 4.7: Photonenzahl des Spektrums des Sonnensimulators und des Normspektrums.

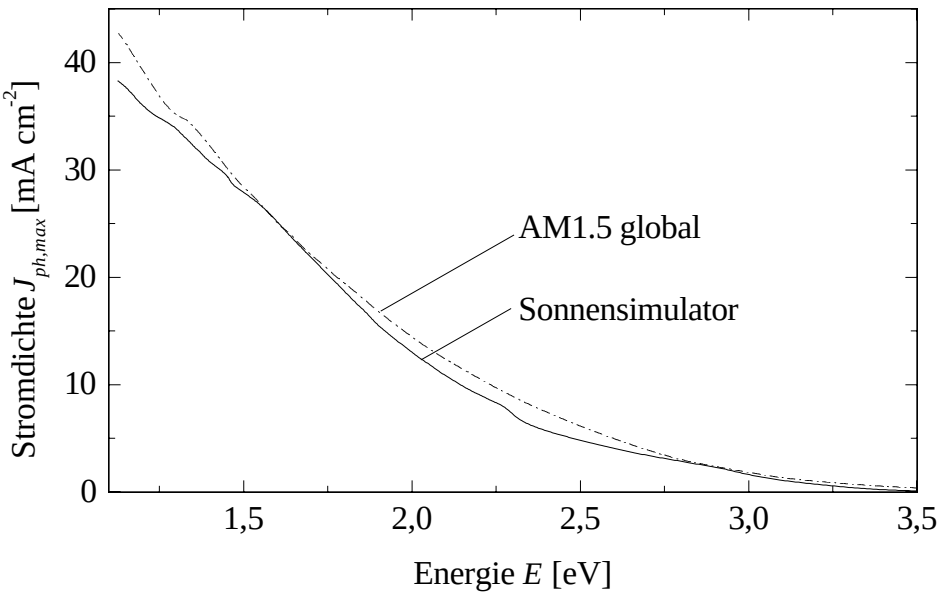

Abbildung 4.8: Maximal erreichbare Photostromdichte bei Beleuchtung mit dem Spektrum des Sonnensimulators bzw. dem Normspektrum in Abhängigkeit vom Bandabstand der Solarzelle.

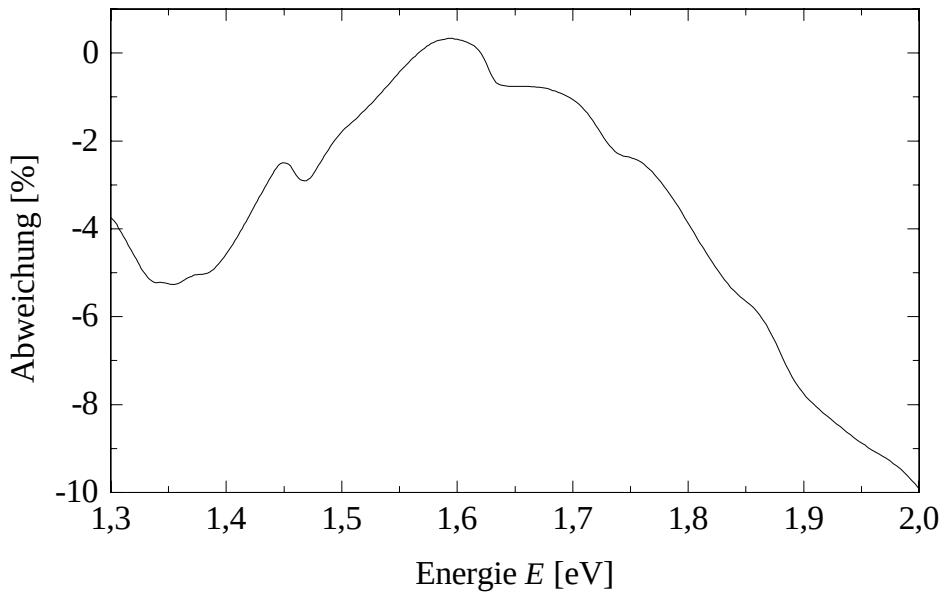

Abbildung 4.9: Die Abweichung der maximalen Photostromdichte von der mit dem Normspektrum erreichbaren in Abhängigkeit der Bandlücke des absorbierenden Materials.

des Sonnensimulators und das Normspektrum dargestellt. Über weite Bereiche liegt der durch Beleuchtung mit dem simulierten Spektrum erreichbare Strom unter dem des Normspektrums. Der Kurzschlußstrom und somit der Wirkungsgrad werden unterschätzt.

Die relative Abweichung dieser beiden Kurven ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Das Spektrum kann durch Variation der elektrischen Leistung der Lampen oder des Abstands der Lichtquelle zur Probe an den jeweiligen Bandabstand angepaßt werden. Der Aufbau wurde so justiert, daß sich im Bereich des Bandabstands von amorphem Silizium (1,7 eV) der geringste Fehler ergibt. Zwischen 1,5 eV und 1,7 eV beträgt die Abweichung unter 2 %.

Eine grobe Überprüfung des Spektrums ist mit einer Referenzphotodiode möglich. Hierzu dient eine kristalline Siliziumdiode mit einer aktiven Fläche von 1 mm^2, die anstelle der Probe in den Strahlengang gebracht wird. In Anhang A sind die Stromwerte der Referenzdiode zusammengefaßt, die für eine Kalibrierung des Meß-

platzes benötigt werden.

Die Temperaturstabilisierung

Eine Temperaturregelung der Probe ist nötig, da die Solarzellenparameter und deren Degradationsverhalten stark von der Probentemperatur abhängig sind und diese durch die Beleuchtung ansteigt. Als international festgelegter Standard dient ein Wert von 25°C.

Die Zinnoxidschicht, die als transparenter Frontkontakt dient, absorbiert einen großen Anteil der infraroten Strahlung und erwärmt dadurch die gesamte Struktur. Zusätzlich geben die in der Solarzelle durch hochenergetische Strahlung generierten Ladungsträger ihre Überschußenergie durch Thermalisierung in Form von Wärme ab. Infrarotstrahlung wird in der Solarzelle zwar nur mit einem geringen Absorptionskoeffizienten absorbiert, dennoch trägt sie zu ihrer Erwärmung bei.

Die Solarzellen aus amorphem und nanokristallinem Silizium werden in Superstratkonfiguration hergestellt, d.h. sie werden durch das Glassubstrat beleuchtet und auf der Rückseite kontaktiert. Daher ist die Kühlung nicht wie üblich durch einen peltiergekühlten Kupferblock, der als Auflagefläche dient, zu realisieren. Die Kühlung muß entweder von derselben Seite wie die Kontaktierung erfolgen, oder sie muß durch einen optisch transparenten Kühlblock realisiert werden.

Daher wurde die Glasscheibe, die zunächst als Probenauflagefläche diente und durch die die Solarzelle beleuchtet wurde, durch eine Glasküvette ersetzt, die mit einem Kühlwasserkreislauf verbunden ist. Durch den ständigen Wasserfluß durch die Küvette hat diese stets dieselbe Temperatur wie das Kühlwasser.

Zusätzlich zur Kontaktkühlung wird die Infrarotabsorption des Wassers genutzt. Ein großer Teil der infraroten Strahlung wird dadurch schon in der Küvette absorbiert und kann somit nicht zur Erwärmung der Solarzelle beitragen.

In Abbildung 4.10 ist die optische Transmission der Glasküvette dargestellt. Ohne

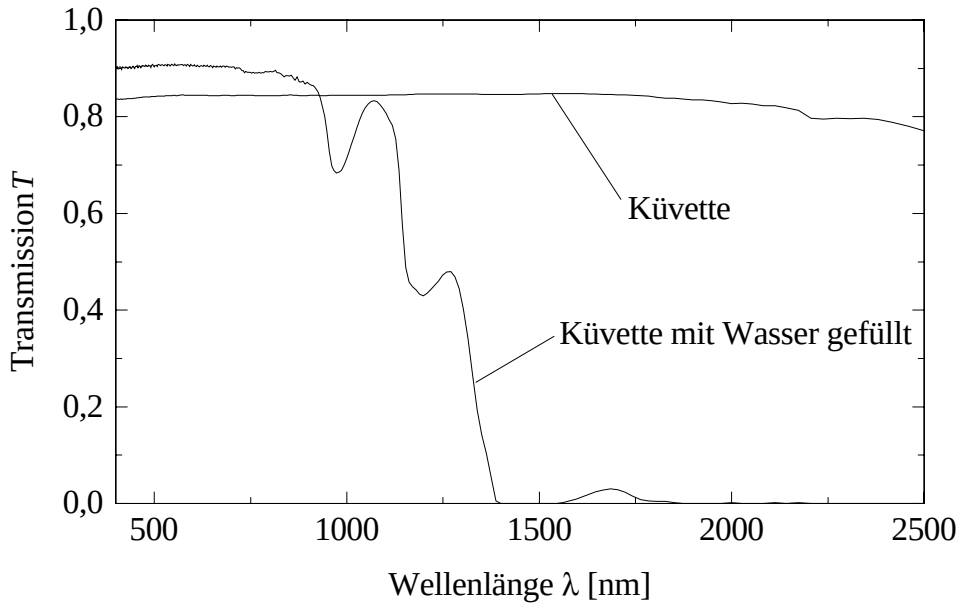

Abbildung 4.10: Die spektrale Transmission der zur Kühlung eingesetzten Glasküvette mit und ohne Wasserfüllung.

Wasserfüllung ergibt sich die Transmission zweier Glasscheiben. An jeder Grenzfläche zwischen Luft und Glas werden ca. 4 % des Lichtes reflektiert. Die Gesamttransmission beträgt daher nur ca. 84 %. Durch das Wasser, das fast denselben Brechungsindex wie das Glas hat, wird die Zahl der in diesem Sinne aktiven Grenzflächen auf zwei reduziert, daher der Anstieg der Transmission auf ca. 92 % im sichtbaren Spektralbereich. Ab einer Wellenlänge von ca. 1000 nm absorbiert das Wasser einen deutlichen Anteil der eingestrahlten Leistung, und Licht, dessen Wellenlänge über 1500 nm liegt, wird fast vollständig absorbiert. Für die Messung an Solarzellen, deren Bandabstand so gering ist, daß die Stromausbeute durch die Absorption im Wasser verringert wird, muß eine andere Probenhalterung eingesetzt werden. Bei amorphem Silizium ist dies nicht der Fall, und bei Messungen an nanokristallinen Solarzellen konnte innerhalb der Meßgenauigkeit kein Einfluß der Küvette festgestellt werden.

4.2.2 Strom-Spannungskennlinien

Die Messung der Strom-Spannungskennlinie unter Beleuchtung dient in erster Linie der Bestimmung des Wirkungsgrades der Solarzelle. Dazu wird die Solarzelle bei einer Temperatur von 25°C mit dem Normspektrum AM1.5global (s. Kapitel 4.2.1) beleuchtet und die abgegebene elektrische Leistung gemessen. Der Wirkungsgrad η bestimmt sich als Verhältnis aus maximal entnehmbarer Leistung P_{max} zur eingestrahlten Leistung P_{Str}

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{Str}} \quad . \tag{4.10}$$

Ein vereinfachtes Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle unter Beleuchtung ist in Abbildung 4.11 skizziert. Die Solarzelle ist als Stromquelle I_{ph} mit paralleler Diode D dargestellt. Hinzu kommt der serielle Widerstand R_s und der parallele Widerstand R_p, in denen die Verluste durch Spannungsabfall bzw. Stromverlust zusammengefaßt sind. Aus diesem Ersatzschaltbild ergibt sich die Kennliniengleichung für den spannungsabhängigen Strom $I(U)$

$$I(U) = I_0 \cdot \left(\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{e}(U - I(U)R_s)}{n\mathrm{k}T}} - 1 \right) + \frac{U - I(U)R_s}{R_p} - I_{ph} \quad . \tag{4.11}$$

Hierbei ist I_0 der Sperrsättigungsstrom, n der Diodenqualitätsfaktor und T die Temperatur.

In Abbildung 4.12 ist eine solche Kennlinie dargestellt. Die daraus ermittelten Kenngrößen einer Solarzelle sind

- die Leerlaufspannung U_L, die sich bei offenen Klemmen einstellt. Eine höhere Spannung kann der Solarzelle nicht entnommen werden. Durch Umformung von Gleichung 4.11 erhält man

$$U_L = -\frac{n\mathrm{k}T}{\mathrm{e}} \cdot \ln\left(\frac{I_{KS}}{I_0} + 1 \right) \quad . \tag{4.12}$$

- der Kurzschlußstrom I_{KS}. Bei unendlich großem Parallelwiderstand entspricht er dem Photostrom I_{ph} und ist der maximale Strom, den die Solarzelle liefern kann.

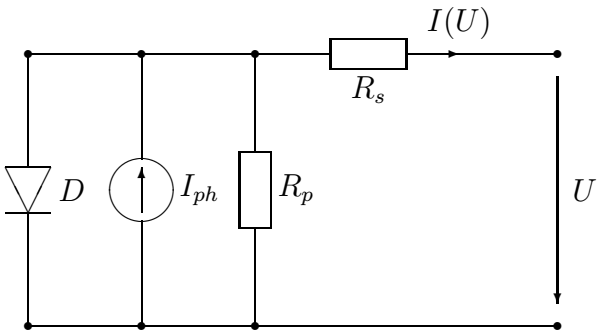

Abbildung 4.11: Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle unter Beleuchtung. Eine Stromquelle I_{ph} ist einer Diode D parallelgeschaltet. Die Verluste sind durch Serien- (R_s) und Parallelwiderstand (R_p) berücksichtigt.

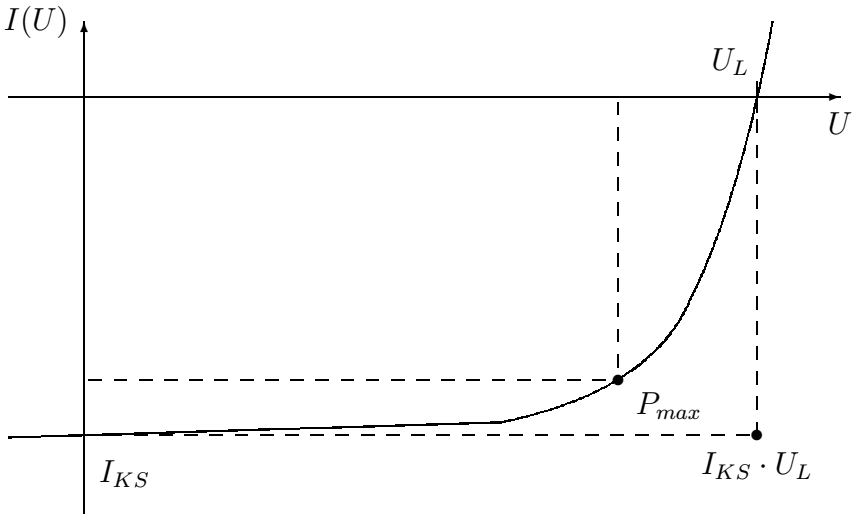

Abbildung 4.12: Die Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle und die daraus ermittelten Kenngrößen.

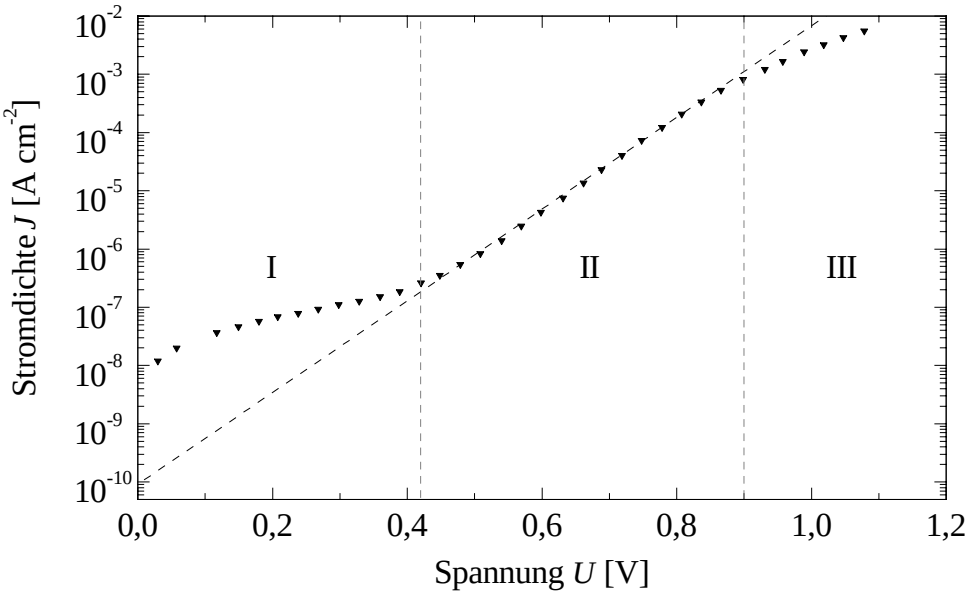

Abbildung 4.13: Die Dunkelkennlinie einer Solarzelle. Der Diodenfaktor n und der Sperrsättigungsstrom I_0 können aus der Extrapolation des mit II gekennzeichneten Bereichs bestimmt werden, in dem der Strom exponentiell mit der Spannung ansteigt.

- der Punkt maximaler von der Solarzelle gelieferter Leistung P_{max}.

- Der Füllfaktor FF. Er gibt das Verhältnis der maximalen Leistung zur theoretischen Leistung $I_{KS} \cdot U_L$ an und ist ein Maß für die Sammlungseffizienz in der Solarzelle

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{KS} \cdot U_L} \quad . \tag{4.13}$$

- die Steigung am Leerlaufpunkt $\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{U_L}$. Sie entspricht näherungsweise dem Serienwiderstand R_s.

- die Steigung am Kurzschlußpunkt $\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{I_{KS}}$ entspricht näherungsweise dem Parallelwiderstand R_p.

Der Sperrsättigungsstrom I_0 ist am besten aus der Dunkelkennlinie einer Solarzelle zu ermitteln. In einer logarithmischen Auftragung des Stroms über der Spannung

wie in Abbildung 4.13 kann aus dem Bereich exponentiellen Anstiegs (gekennzeichnet als Bereich II) der Sperrsättigungsstrom aus dem Achsenabschnitt gewonnen werden. Die Bereiche, die mit I und III gekennzeichnet sind, sind durch den Einfluß des Parallel- bzw. Serienwiderstands geprägt. Der Diodenfaktor kann z.B. der Steigung der Kurve in Bereich II entnommen werden.

4.2.3 Spektrale Quantenausbeute

Durch die Messung der spektralen Quantenausbeute wird der Beitrag der einzelnen Lichtwellenlängen zur Photostromantwort ermittelt. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein auf die Solarzelle auftreffendes Photon ein Ladungsträgerpaar erzeugt, das an den Kontakten detektiert werden kann. Hierzu wird die Solarzelle mit monochromatischem Licht bekannter Intensität beleuchtet und der so erzeugte Photostrom gemessen. Bei dünnen Solarzellen spielen zusätzlich Interferenzeffekte eine Rolle, die der Messung überlagert sind. Um nur das vom Meßstrahl verursachte Signal zu messen und andere Anteile auszublenden (z.B. Dunkelstrom, Raumbeleuchtung), wird der Lichtstrahl moduliert („gechoppt“) und im Signal alle Anteile anderer Phasenlagen unterdrückt („Lock-In-Technik“). Die Quantenausbeute QA kann dann aus der Photostromdichte J_{ph} und der Photonenflußdichte N_{ph} bestimmt werden zu

$$QA(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{\mathrm{e} \cdot N_{ph}(\lambda)} \quad . \tag{4.14}$$

Läßt man eine mögliche Intensitätsabhängigkeit außer Acht, kann bei Messung im Kurzschluß aus dem spektralen Verlauf der Quantenausbeute durch Gewichtung mit dem Sonnenspektrum und Integration die theoretische Kurzschlußstromdichte $J_{KS,th}$ der Solarzelle berechnet werden.

Bei der Messung der *externen* Quantenausbeute $QA(\lambda)$ dient dabei die Intensität des auffallenden Meßstrahls als Referenz. Damit wird kein Unterschied gemacht zwischen den in der Solarzelle auftretenden Verlustprozessen und demjenigen durch

Reflexion an der Oberfläche. Die Umstände bei der Messung der Quantenausbeute sind dieselben wie bei der des Wirkungsgrades, und der durch Integration über das Gesamtspektrum aus der Quantenausbeute berechnete Kurzschlußstrom entspricht dem bei Beleuchtung mit dem Normspektrum gemessenen.

Die *interne* Quantenausbeute berücksichtigt dagegen nur die Photonen, die tatsächlich in der Solarzelle absorbiert werden. Dazu wird die Reflektivität R der Oberfläche in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Die interne Quantenausbeute IQA kann dann aus der externen berechnet werden nach

$$IQA(\lambda) = QA(\lambda) \cdot \frac{1}{1 - R(\lambda)} \quad . \tag{4.15}$$

4.2.4 Inverse interne Quantenausbeute

Die Sammlung der photogenerierten Ladungsträger und damit die Quantenausbeute sind vom Ort der Generation in der Solarzelle abhängig. Je weiter die Strecke ist, die die Ladungsträger zurücklegen müssen, d.h. je größer bei ihrer Erzeugung die Entfernung von den Kontakten ist, desto größer ist der Verlust beim Transport durch die Solarzelle. Mit Kenntnis des spektralen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ kann durch Messung der internen Quantenausbeute die Sammellänge der Ladungsträger bestimmt werden.

Diese Art der Auswertung, die für die Bestimmung der Diffusionslänge in kristallinen Solarzellen Anwendung findet [39], läßt sich auf driftbestimmten Transport übertragen, wie im folgenden hergeleitet wird. Die bestimmende Größe ist dann die Driftlänge der Ladungsträger, die durch das elektische Feld, die Beweglichkeit und die Lebensdauer festgelegt ist. Hierbei wird die Sammlung der den Stromfluß begrenzenden Ladungsträgerart, im vorliegenden Fall also der Löcher, untersucht.

Ist die Absorptionstiefe $L_{abs} = 1/\alpha$ klein gegenüber der Probendicke, so werden alle Photonen absorbiert und es muß keine Reflexion am Rückkontakt berücksichtigt werden. Bei monochromatischer Beleuchtung (Photonenzahl N_{ph}) stellt sich das

Generationsprofil $G(x)$ ein gemäß

$$G(x) = N_{ph}\,\alpha\,\mathrm{e}^{-\alpha x} \quad . \tag{4.16}$$

Die interne Quantenausbeute ist dann gegeben durch

$$IQA(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{\mathrm{e}\cdot N_{ph}(\lambda)} \quad , \tag{4.17}$$

wobei die Photostromdichte J_{ph} in driftbestimmten Solarzellen durch das elektrische Feld E bestimmt ist und sich aus dem Löcher- und dem Elektronenstrom zusammensetzt

$$J_{ph} = \mathrm{e}E(x)\cdot(n(x)\mu_n + p(x)\mu_p). \tag{4.18}$$

Am Ort $x = 0$ ist die Elektronendichte $n(0) = 0$, und der Strom wird allein durch die Löcher getragen. Zur Bestimmung des Photostroms ist daher die Berechnung der Löcherdichte ausreichend. Unter der Annahme, daß die Löcher mit der mittleren Lebensdauer τ_p rekombinieren, gilt die Differentialgleichung

$$E(x)\,\mu_p + G(x) - \frac{p(x)}{\tau_p} = 0 \quad . \tag{4.19}$$

Für konstantes Feld $E(x) = E$ wird die Gleichung gelöst durch

$$p(x) = \frac{N_{ph}\,\alpha\,\tau_p}{1 + E\tau_p\mu_p\alpha}\cdot\mathrm{e}^{-\alpha x} \quad . \tag{4.20}$$

Mit der Driftlänge der Löcher $L_{D,p} = E\mu_p\tau_p$ und der Absorptionstiefe $L_{abs} = 1/\alpha$ ist die Photostromdichte

$$J_{ph} = \mathrm{e}N_{ph}\cdot\frac{L_{D,p}/L_{abs}}{1 + L_{D,p}/L_{abs}} \quad , \tag{4.21}$$

und die inverse interne Quantenausbeute

$$\frac{1}{IQA(\lambda)} = \frac{\mathrm{e}N_{ph}(\lambda)}{J_{ph}(\lambda)} = 1 + \frac{L_{abs}(\lambda)}{L_{D,p}} \quad . \tag{4.22}$$

Trägt man die inverse interne Quantenausbeute nicht über der Wellenlänge, sondern über der Absorptionstiefe der einfallenden Strahlung auf, so ergibt sich ein

linearer Verlauf mit dem Achsenabschnitt 1 und der Steigung $1/L_{D,p}$. Voraussetzung für diese Betrachtungen ist jedoch, daß alle einfallenden Photonen absorbiert werden und keine Reflexion am Rückkontakt auftritt. Daher ist dieser Zusammenhang nur in dem Spektralbereich gültig, in dem die Probendicke die Absorptionstiefe übersteigt. Für die Bestimmung der Driftlänge ist demnach nur der Bereich kleiner Absorptionstiefen ausschlaggebend.

Kapitel 5

Solarzellen aus amorphem Silizium

Gegenstand dieses Kapitels sind sowohl einfache pin-Strukturen als auch Tandemsolarzellen aus amorphem Silizium. Neben der Herstellung und der Optimierung dieser Strukturen steht ihre Untersuchung insbesondere hinsichtlich des Degradationsverhaltens im Vordergrund.

Zunächst sind die Ergebnisse im Bereich der Einzelzellen zusammengefaßt, wobei am Anfang die Entwicklung einer Standardsolarzelle steht, die als Vergleichsstruktur sowie als Grundlage für weitere Verbesserungen dient. Verschiedene Depositionsserien dienen als Basis für die eingehende Untersuchung der Rolle der Wasserstoffverdünnung während der Abscheidung der einzelnen Schichten. So ist bei optimiertem Schichtaufbau eine deutlich erhöhte Stabilität der Solarzellen durch geeignete Wasserstoffverdünnung bei der Deposition der intrinsischen Schicht zu erzielen.

Diese Ergebnisse können direkt auf die Entwicklung amorpher Tandemsolarzellen übertragen werden. Die Verdünnung des Prozeßgases Silan mit Wasserstoff bei der Herstellung der oberen Teilzelle ist einerseits wegen der erhöhten Stabilität dieser besonders dem Sonnenlicht ausgesetzten Teilzelle von Vorteil, und andererseits

erleichtert sie durch die Beeinflussung des optischen Bandabstands die Stromanpassung zwischen den beiden Teilzellen.

Das Degradationsverhalten von Tandemsolarzellen aus amorphem Silizium wird entscheidend von ihrem geometrischen Aufbau bestimmt und unterscheidet sich wesentlich von dem zweier einzelner Solarzellen derselben Struktur. Hierin wird deutlich, in welchem Maße die einzelnen Schichten in der Gesamtstruktur zusammenwirken und sich durch Umverteilung des elektrischen Feldes gegenseitig beeinflussen. Durch Messungen der spektralen Quantenausbeute an den beiden Teilzellen konnte nachgewiesen werden, daß die Erhöhung der Defektdichte in der oberen Teilzelle zu einer Erhöhung des elektrischen Feldes in der unteren Teilzelle führen kann.

Unter Ausnutzung dieses Effekts ist durch die Optimierung des geometrischen Aufbaus der Tandemstruktur eine deutliche Erhöhung der Stabilität gegenüber Einzelzellen erreicht worden.

5.1 pin-Strukturen

In einer amorphen pin-Solarzelle soll möglichst das gesamte einfallende Licht in der intrinsischen Schicht absorbiert werden. Daher wird die p-Schicht, durch die das Licht einfällt, als Fensterschicht mit erhöhtem Bandabstand realisiert. Als Material dient meist amorphes SiC:H, dessen Bandabstand durch den Kohlenstoffanteil variiert werden kann [41]. Andere Materialien wie amorphes SiO:H, SiN:H oder SiF:H sind ebenfalls denkbar [42].

Zur Kontaktierung der lichtzugewandten Seite der Solarzelle, also der p-Schicht, wird eine Schicht aus TCO (Transparent Conductive Oxide), einem transparenten leitfähigen Oxid, aufgebracht. Diese Schicht wird zusätzlich texturiert, d.h. aufgerauht, dadurch wird das Licht gestreut und der Lichtweg in der Solarzelle und damit die Stromausbeute erhöht. Der Rückkontakt aus Metall, z.B. Silber

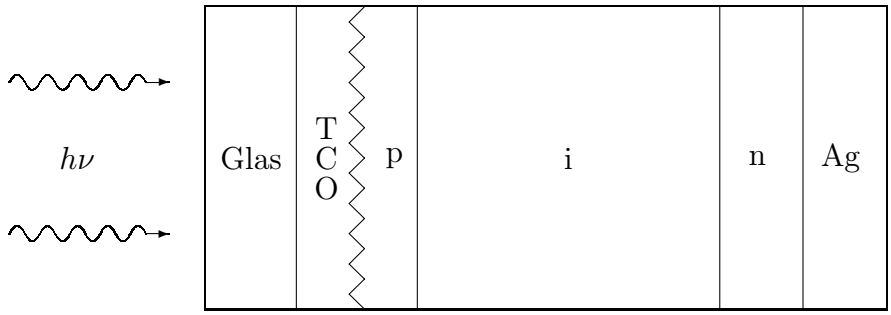

Abbildung 5.1: Struktur einer amorphen Solarzelle in pin-Schichtfolge. Die Schichtdicken von TCO-, p-, i-, n- und Silberschicht sind ca. 800 nm, 15 nm, 400 nm, 25 nm und 1 μm. Die Rauhigkeit der TCO-Schicht beträgt ca. 200 nm.

oder Aluminium, bestimmt die Größe der aktiven Fläche, da wegen der geringen Leitfähigkeit des amorphen Siliziums die zusätzliche Sammlung über die Umrandung des Kontakts vernachlässigt werden kann. Bei sehr kleinen Kontaktflächen (unter 5 mm^2) ist jedoch durch den Einfluß der Umrandung eine scheinbar erhöhte Kurzschlußstromdichte festzustellen [43]. Der Rückkontakt dient gleichzeitig als Rückreflektor. Zur Erhöhung der Reflektivität kann eine zusätzliche TCO-Schicht zwischen Zelle und Rückkontakt eingesetzt werden [44, 45].

In Abbildung 5.1 ist der Aufbau einer solchen Solarzelle skizziert. Diese Schichtfolge stellt eine Solarzelle in Superstratkonfiguration dar, d.h. das Licht fällt durch das transparente Trägermaterial ein. Die Depositionsreihenfolge ist p-i-n. In Substratkonfiguration werden die Schichten in umgekehrter Reihenfolge (n-i-p) auf einem undurchsichtigen Substrat abgeschieden.

5.1.1 Optimierung der Schichtenfolge

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Standardprozesses, von dem weitere Optimierungen ausgehen können. So ist die Solarzellenstruktur, die am Ende dieses Kapitels steht, die einfachst mögliche, eine pin-Schichtfolge ohne zusätzliche Zwischenschichten. Eine Pufferschicht zwischen p- und i-Schicht kann den Wirkungsgrad vor allem im anfänglichen Zustand der Solarzelle erhöhen [46, 47, 48], ist aber nicht Gegenstand der Untersuchungen dieses Kapitels. Ebenso wurde zunächst nicht das Degradationsverhalten der Solarzellen zum Maßstab genommen, sondern es wurde lediglich der Anfangswirkungsgrad optimiert.

Alle beschriebenen Solarzellen wurden in der Depositionsreihenfolge p-i-n auf TCO-beschichtetem Glas abgeschieden. Bei Umkehrung der Depositionsreihenfolge musste in allen Fällen trotz identischer Prozeßparameter eine Einbuße von über 20% in Kauf genommen werden. Daher können die gefundenen Parameter nicht einfach durch Umkehrung der Prozeßfolge auf die inverse Struktur übertragen werden, sondern es ist eine unabhängige Prozeßoptimierung nötig.

Die Qualität der einzelnen Schichten bestimmt maßgeblich die Qualität der Solarzelle, dennoch ist die beste Solarzelle keineswegs diejenige, die aus den „besten“ Schichten zusammengesetzt ist. So muß neben der Optimierung der Schichteigenschaften immer ihr Zusammenwirken mit dem Rest des Systems betrachtet werden. Dennoch werden im Folgenden die Schichten und ihre Eigenschaften einzeln und in der Reihenfolge des Lichteinfalls beschrieben, wobei das Hauptaugenmerk jedoch auf ihrem Zusammenspiel liegt.

Der Frontkontakt

Als Substrat standen mit Zinkoxid oder Zinnoxid beschichtete Glasplatten verschiedener Hersteller zur Verfügung. Bei der Verwendung von Zinkoxid ist nicht ohne weiteres ein guter elektrischer Kontakt zur amorphen p-SiC:H-Schicht zu er-

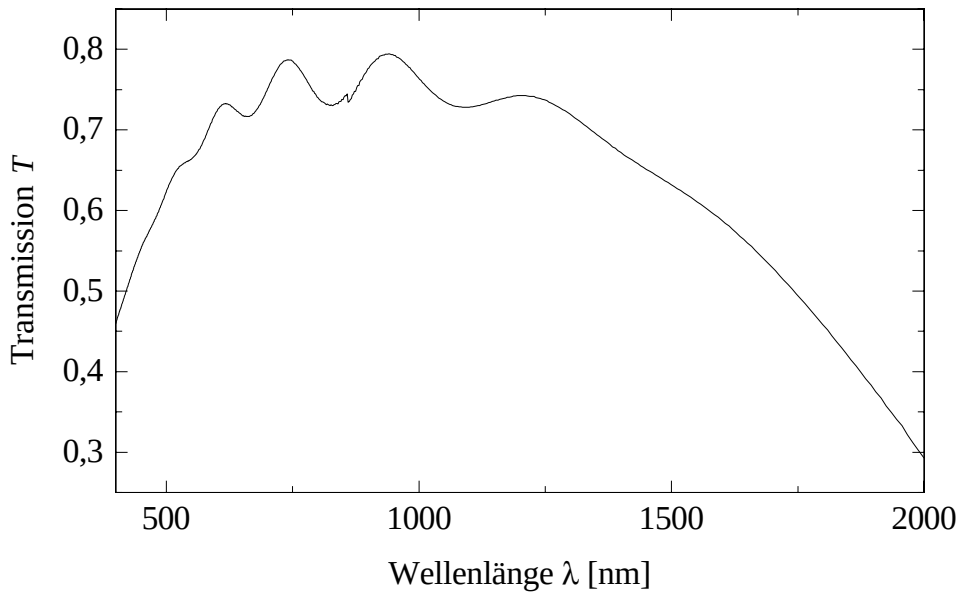

Abbildung 5.2: Die direkte Transmission eines Asahi-U-Glassubstrats.

reichen [49]. Dies hat beim Einbau in die Solarzelle eine Erhöhung des seriellen Widerstands sowie eine Verringerung des Füllfaktors zur Folge [50, 51]. Die besten Ergebnisse, vor allem in Bezug auf den Kurzschlußstrom, wurden mit dem Zinnoxid „Asahi-U“ [52] erzielt, das daher für alle hier aufgeführten Solarzellen als Substrat dient. Dieses Zinnoxid ist mit Fluor dotiert (SnO_2:F) und wird in einem APCVD-Verfahren (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition) hergestellt. Es ist ca. 800 nm dick und hat einen Flächenwiderstand von ca. 20 $\Omega_\square$. Die effektive Transparenz im sichtbaren Bereich, die neben den direkten auch die gestreuten Anteile berücksichtigt, beträgt ca. 85 %. Die Texturierung zur Erhöhung der Lichteinkopplung wird durch pyramidenförmige Strukturen mit einer Höhe von ca. 200 nm realisiert, die bereits bei der Herstellung entstehen.

In Abbildung 5.2 ist die direkte Transmission einer solchen Zinnoxidschicht auf einem Glassubstrat dargestellt, d.h. das gestreute Licht ist nicht berücksichtigt. Der Abfall der Transmission im langwelligen Bereich ist auf die Absorption durch freie Ladungsträger zurückzuführen [53].

Die p-Schicht

Die p-Schicht dient, zusammen mit der n-Schicht, zur Erzeugung eines elektrischen Feldes in der intrinsischen Absorberschicht. Sie soll eine hohe Leitfähigkeit besitzen, um die Solarzelle nicht mit einem zusätzlichen seriellen Widerstand zu belasten. Gleichzeitig soll sie eine hohe Transparenz haben, um die optischen Absorptionsverluste zu minimieren. Eine hohe Dotierung bringt eine hohe Leitfähigkeit mit sich, verringert aber den Bandabstand und damit die Transparenz der Schicht. Durch Legierung des amorphen Silizium mit Kohlenstoff (a-SiC:H) kann der Bandabstand erhöht und beliebig bis ca. 2,6 eV variiert werden. Dadurch wird das Material jedoch wiederum schlechter dotierbar, und die elektronischen Eigenschaften der Schicht werden beeinträchtigt [54]. Ein Kompromiß zwischen Leitfähigkeit und Transparenz ist demnach unumgänglich.

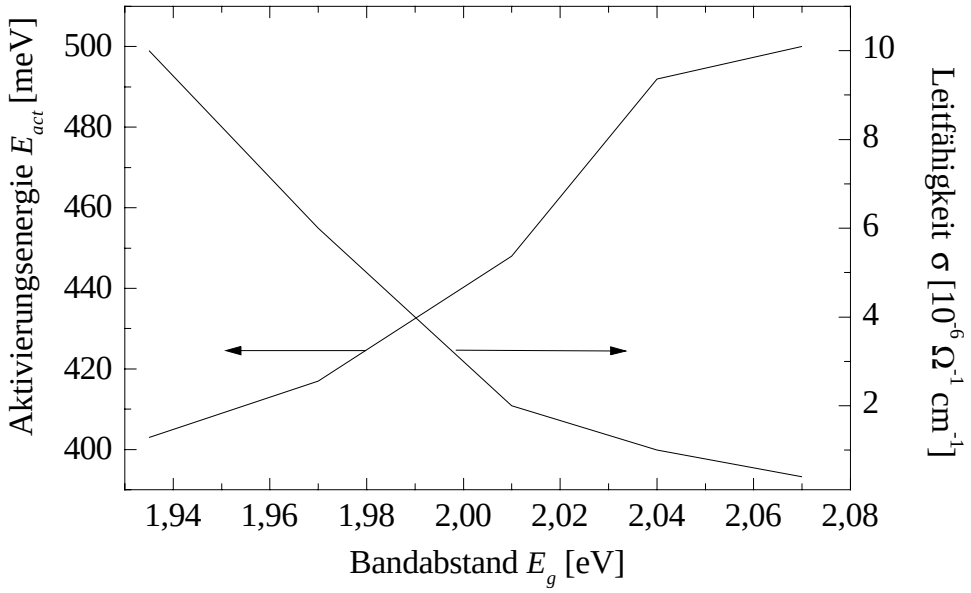

Abbildung 5.3: Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie über dem Bandabstand von mit Bor dotierten a-SiC:H-Schichten.

In Abbildung 5.3 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Es wurden p-Schichten mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt abgeschieden, und so der Bandabstand zwischen 1,93 eV und 2,07 eV variiert, da dies für die Anwendung in pin-Zellen

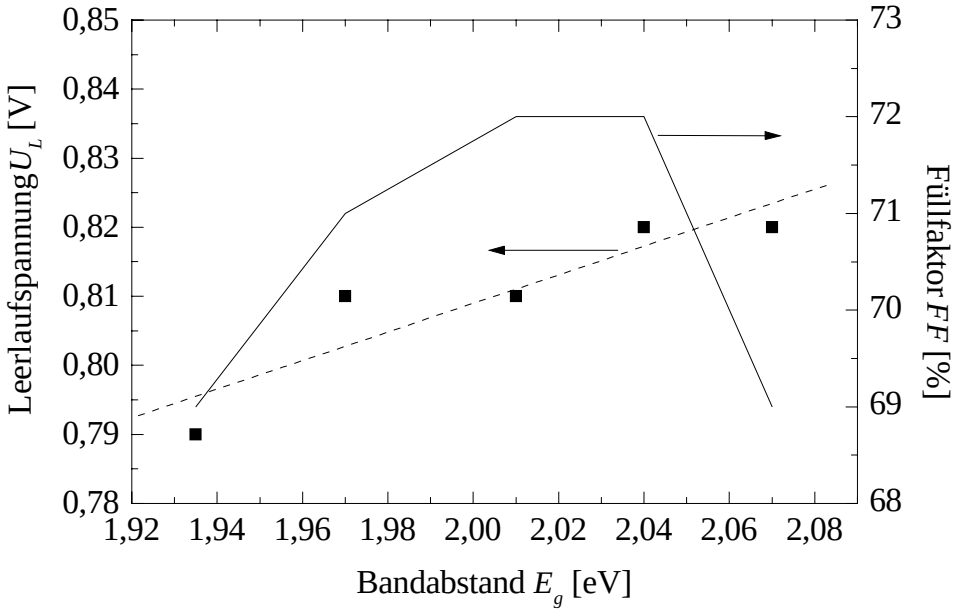

Abbildung 5.4: Leerlaufspannung und Füllfaktor in Abhängigkeit vom Bandabstand der p-Schicht.

den interessanten Bereich darstellt. Der Anteil des Dotiergases (B_2H_6) im Gasgemisch wurde nicht variiert und betrug ca. 0,1 %. Die Abscheidetemperatur lag bei ca. 150°C. In dem Diagramm ist die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur über dem Bandabstand der Schicht aufgetragen. Sie nimmt mit steigendem Bandabstand kontinuierlich ab. Die zweite Kurve gibt die Aktivierungsenerie der Leitfähigkeit an, die ein Maß für den Abstand zwischen Valenzbandkante und Ferminiveau ist. Dieser Abstand nimmt mit steigendem Bandabstand zu, was auf ein Nachlassen der Dotiereffizienz zurückzuführen ist.

Der Einfluß der Eigenschaften der p-Schicht beim Einbau in die Solarzelle ist in Abbildung 5.4 verdeutlicht. Aufgetragen sind die Leerlaufspannung und der Füllfaktor von Solarzellen über dem Bandabstand ihrer p-Schichten. Die Leerlaufspannung steigt im Wesentlichen mit dem Bandabstand an.

Für die Effizienz der Ladungsträgersammlung und damit den Füllfaktor der Solarzelle gibt es ein Optimum des Bandabstandes der p-Schicht. Bei zu niedrigem Bandabstand ist das innere Feld nicht genügend hoch, um optimale Sammlung zu

gewährleisten. Ist der Bandabstand zu hoch, so erhöht sich der serielle Widerstand durch die geringe Leitfähigkeit der Schicht, und der Füllfaktor sinkt. Dementsprechend hat der Verlauf des Wirkungsgrads ein Maximum. Als optimal ergibt sich ein Bandabstand der p-Schicht von 2,04 eV. Das Gasgemisch für die Abscheidung setzt sich aus 7 sccm SiH_4, 16 sccm CH_4 und 1 sccm Dotiergas (2% B_2H_6 in SiH_4) zusammen.

Die Dicke der p-Schicht ist ebenfalls ein kritischer Parameter. Die Schicht soll möglichst dünn sein, um die optischen Absorptionsverluste in der p-Schicht zu minimieren. Andererseits ist eine gewisse Mindestdicke nötig, um das interne Feld aufrecht zu erhalten. Diese minimale Dicke liegt im Bereich von 10 nm bis 15 nm. Um den Einfluß von Prozeßschwankungen möglichst gering zu halten, wird eine Dicke von 15 nm gewählt.

Die Absorberschicht

Die intrinsische Schicht, in der die Strahlungsenergie in elektrische Energie umgewandelt wird, ist das Kernstück der Solarzelle. Neben der Absorption finden in ihr Ladungsträgertrennung und -transport, aber auch Rekombination statt. Daher ist ihre elektronische Qualität von entscheidender Bedeutung. Eine hohe Defektdichte begünstigt die Rekombination einerseits durch ihre Wirkung als Rekombinationszentren, andererseits durch eine Abschwächung des elektrischen Feldes wegen der elektrischen Raumladung. Aus diesem Grund ist die Abscheidung in einem UHV-System und die Trennung der Deposition von intrinsischen und dotierten Schichten von großer Wichtigkeit.

Für die Optimierung der pin-Struktur wurden die intrinsischen Schichten aus reinem Silan abgeschieden. Alle Depositionen wurden bei einem Gasfluß von 15 sccm Silan und einem Druck von 150 μbar durchgeführt.

Die Depositionstemperatur hat großen Einfluß auf die Qualität der Schichten. Innerhalb des typischen Bereichs zwischen ca. 150°C und 300°C nimmt die elektroni-

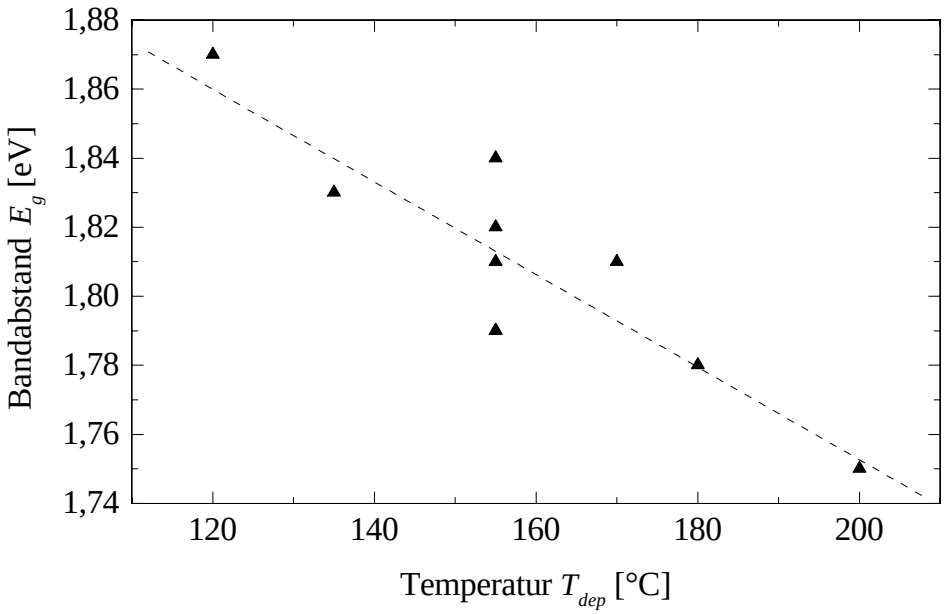

Abbildung 5.5: Einfluß der Depositionstemperatur T_{dep} auf den Bandabstand E_g von intrinsischen Schichten.

sche Qualität mit steigender Temperatur zu. Messbar wird dies durch eine Abnahme der aus CPM-Messungen bestimmten Defektdichte sowie durch einen Anstieg der Photoleitfähigkeit, der Photoempfindlichkeit und des $\mu\tau$-Produkts [55, 56, 57].

Bei höheren Temperaturen wird weniger Wasserstoff in die Schicht eingebaut, und der Bandabstand E_g nimmt ab [58, 59, 60]. In Abbildung 5.5 ist dieser Zusammenhang experimentell bestätigt. Je niedriger der Bandabstand ist, desto höher ist die optische Absorption, die Photoleitfähigkeit der Schichten und folglich die Kurzschlußstromdichte der Solarzellen.

Der Einfluß der Abscheidetemperatur auf den Zellenwirkungsgrad steht im Widerspruch zu den Messungen an den Einzelschichten [58, 61]. Insbesondere die Leerlaufspannung U_L zeigt eine starke Abhängigkeit von der Herstelltemperatur. In Abbildung 5.6 ist dieser Zusammenhang gezeigt. Bei Variation der Depositionstemperatur T_{dep} zwischen 120°C und 225°C wurden Zellen derselben Struktur abgeschieden. Die Leerlaufspannung U_L nimmt mit steigender Temperatur T_{dep} ab. Diesem unerwarteten Verhalten liegt vermutlich die Diffusion von Dotieratomen

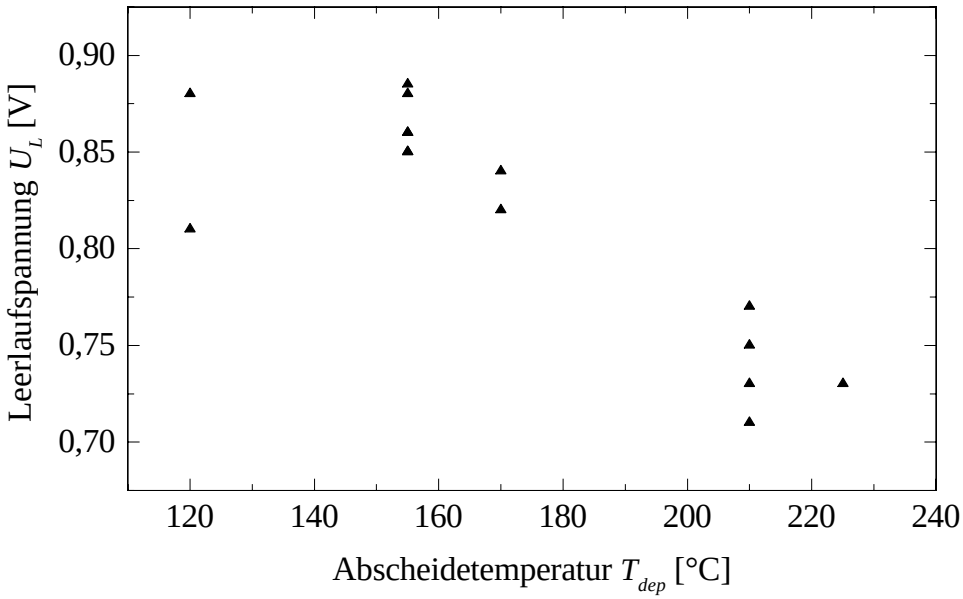

Abbildung 5.6: Abhängigkeit der Leerlaufspannung U_L amorpher pin-Solarzellen von der Depositionstemperatur T_{dep}.

vor allem am p-i-Übergang zugrunde [59].

Da das Verhalten von Leerlaufspannung und Kurzschlußstrom gegenläufig ist, ergibt sich für den Wirkungsgrad ein Verlauf mit einem Maximum. In Abbildung 5.7 ist diese Abhängigkeit dargestellt. Demnach ist für die Abscheidung von Solarzellen der Temperaturbereich von 150°C bis 170°C optimal.

Die Höhe des elektrischen Feldes in der Absorberschicht wird unter anderem durch deren Dicke d_i bestimmt [46]. Ist die intrinsische Schicht sehr dünn, so ist das elektrische Feld hoch. Die Ladungsträger haben eine hohe Geschwindigkeit und einen kurzen Weg, und es findet daher nur wenig Rekombination statt. Aus diesem Grund ist auch der Degradationseffekt in dünnen Zellen weniger ausgeprägt [62, 63].

Andererseits bestimmt die Dicke der Absorberschicht direkt die Anzahl der absorbierten Photonen und damit den möglichen Kurzschlußstrom. Demnach gibt es ein Optimum für die i-Schichtdicke zwischen maximaler Ladungsträgersammlung

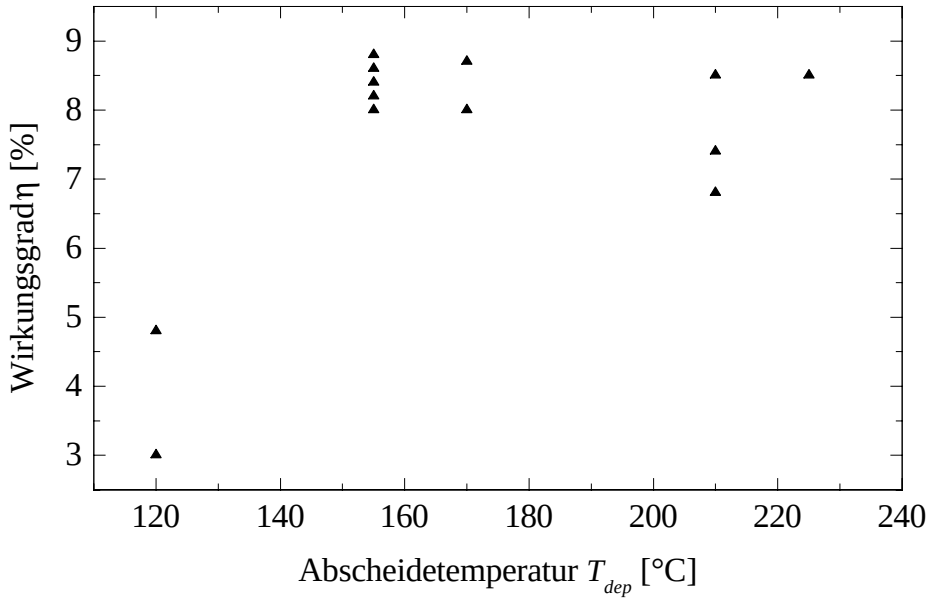

Abbildung 5.7: Abhängigkeit des Wirkungsgrads η amorpher pin-Solarzellen von der Depositionstemperatur T_{dep}.

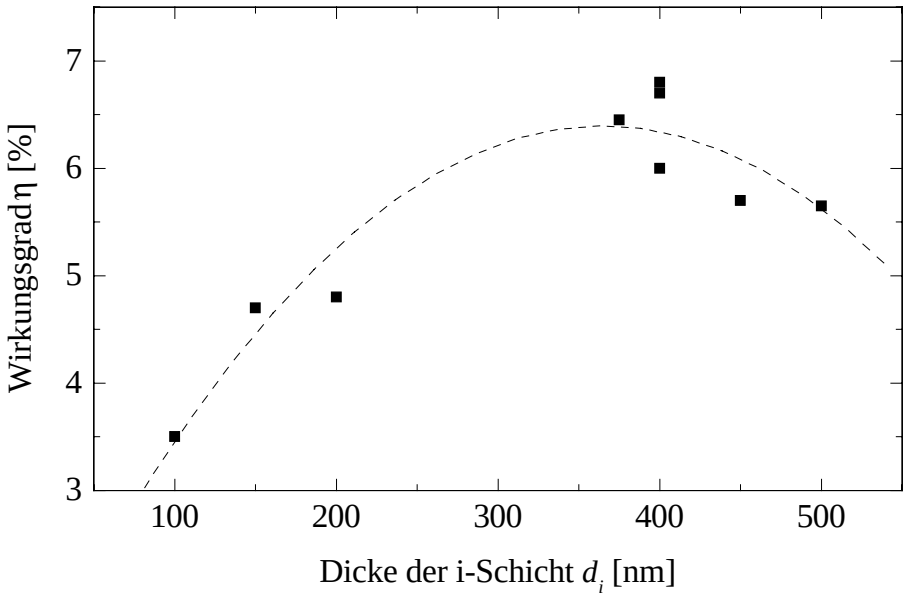

Abbildung 5.8: Abhängigkeit des stabilisierten Wirkungsgrads von der Dicke der intrinsischen Schicht d_i. Die p- und die n-Schichtdicken sind jeweils 15 nm bzw. 25 nm, und die intrinsischen Schichten wurden mit Wasserstoffverdünnung hergestellt.

und -generation.

In Abbildung 5.8 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Da diese Abhängigkeit nach der Degradation der Solarzellen noch deutlicher wird, ist hier der stabilisierte Wirkungsgrad einer Serie von Solarzellen über deren Dicke aufgetragen. Im unteren Bereich begrenzt der niedrige Kurzschlußstrom den Wirkungsgrad. Bei Schichtdicken über 500 nm werden zwar viele Ladungsträger generiert, das elektrische Feld in der Zelle ist jedoch nicht genügend hoch, um den Transport der Ladungsträger bis zu den Kontakten zu gewährleisten. Die optimale Schichtdicke einer Einzelzelle liegt daher bei ca. 400 nm.

Die n-Schicht

Die n-Schicht hat die Aufgabe, zusammen mit der p-Schicht das elektrische Feld in der Absorberschicht zu erzeugen. Da nur das Licht mit niedrigem Absorptionskoeffizienten in die n-Schicht gelangt, sind ihre optischen Eigenschaften von weit geringerer Bedeutung als die elektrischen. Eine Erhöhung des Bandabstandes wie in der p-Schicht bringt mehr Verlust durch die Erhöhung des seriellen Widerstands mit sich als Gewinn durch die Verringerung der Absorption.

Die Optimierung der n-Schicht bedeutet demnach die Maximierung der Leitfähigkeit. Eine Gaszusammensetzung von 1 % Phosphin in Silan liefert die besten Ergebnisse. Die Leitfähigkeit der Schichten liegt im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$, und die Aktivierungsenergie bei ca. 250 meV. Die Dicke der n-Schicht in der Solarzelle beträgt zwischen 20 nm und 25 nm.

Der Rückkontakt

Neben der Funktion als elektrischer Kontakt dient der Rückkontakt gleichzeitig als Rückreflektor. Bei idealer Reflexion erhöht sich damit der effektive Weg für das einfallende Licht auf die doppelte Solarzellendicke. Die Reflektivität des für

den Rückkontakt verwendeten Materials hat daher einen deutlichen Einfluß auf die Ausbeute vor allem im langwelligen Bereich. In Abbildung 5.9 ist die Quantenausbeute QA zweier Solarzellen mit Chrom- bzw. Silberrückkontakt bei ansonsten gleicher Struktur dargestellt.

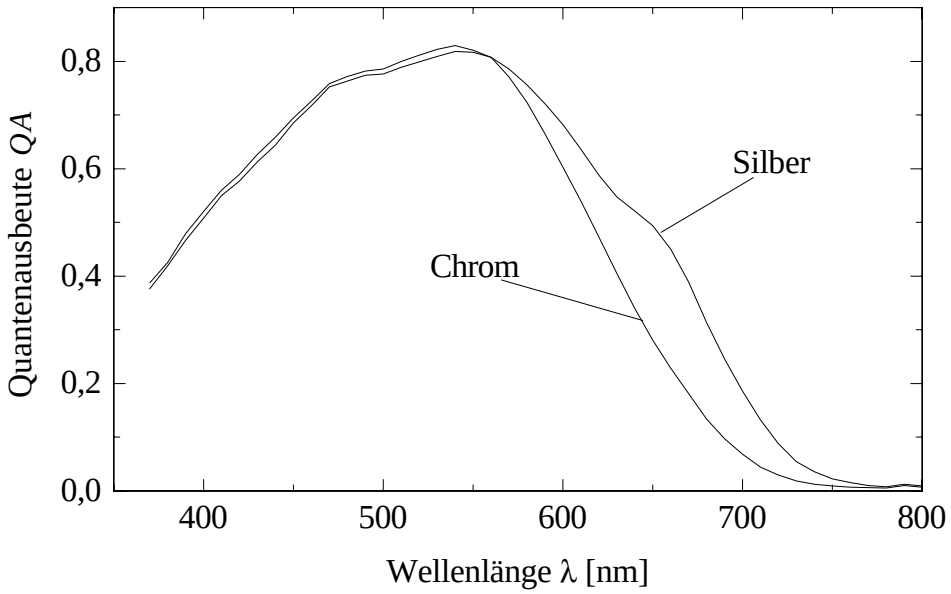

Abbildung 5.9: Einfluß des Rückkontaktmaterials auf die spektrale Quantenausbeute QA. Die aus der Quantenausbeute berechneten Kurzschlußstromdichten betragen 12,7 mA/cm^2 (Silber) bzw. 11,4 mA/cm^2 (Chrom).

Im kurzwelligen Bereich beträgt die Abweichung unter 2 %. Ab einer Wellenlänge von ca. 650 nm wird der Einfluß des Rückkontakts deutlich. Die Quantenausbeute der Solarzelle mit Chromrückkontakt liegt in diesem Bereich deutlich unter derjenigen mit Silberrückkontakt. Der Verlust im roten Spektralbereich durch die niedrige Reflektivität des Chroms bewirkt gegenüber Silber eine Reduktion der aus diesen Messungen berechneten Photostromdichte um ca. 10 % von 12,7 mA/cm^2 auf 11,4 mA/cm^2. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen wurde daher für den Rückkontakt Silber verwendet.

In der kommerziellen Fertigung wird im allgemeinen das kostengünstigere Aluminium als Kontaktmaterial gewählt. Im Vergleich zu Silber hat Aluminium eine geringere Reflektivität, was jedoch durch Einfügen einer zusätzlichen dünnen TCO-Schicht ausgeglichen werden kann [67]. Gleichzeitig wird dadurch verhindert, daß sich durch Interdiffusion zwischen Aluminium und amorphem Silizium eine Silizidzwischenschicht bildet [64, 65, 66], die dazu führen kann, daß die Solarzelle zerstört wird. Die Neigung zur Bildung von zusätzlichen metastabilen Parallelstrompfaden, die insbesondere bei der Modulfertigung unbedingt zu vermeiden sind, ist bei Aluminium weniger ausgeprägt als bei Silber [68].

Tabelle 5.1: Struktur und Depositionsparameter der im Hinblick auf den Anfangswirkungsgrad optimerten pin-Solarzelle. Depositionstemperatur und -druck sind gleichbleibend 150°C bzw. 150 μbar. Angegeben sind neben der Schichtdicke d der Bandabstand E_g, die Dunkelleitfähigkeit σ_d, die Photoleitfähigkeit bei Beleuchtung mit AM1.5-ähnlichem Spektrum σ_{ph}, die Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit E_{act} sowie die Gaszusammensetzung bei der Abscheidung.

	p	i	n
d	15 nm	400 nm	25 nm
E_g	2 eV	1,8 eV	1,8 eV
σ_d	$1 \cdot 10^{-7}$ S/cm	$1 \cdot 10^{-11}$ S/cm	$1 \cdot 10^{-2}$ S/cm
σ_{ph}	$1 \cdot 10^{-7}$ S/cm	$2 \cdot 10^{-5}$ S/cm	$1 \cdot 10^{-2}$ S/cm
E_{act}	520 meV	900 meV	250 meV
Gasflüsse			
SiH_4	7 sccm	15 sccm	8 sccm
CH_4	16 sccm	–	–
B_2H_6 in SiH_4 (2%)	1 sccm	–	–
PH_3 in SiH_4 (2%)	–	–	8 sccm

Hiermit ist eine Solarzellenstruktur etabliert, die mit dem Ziel des maximalen Anfangswirkungsgrades entwickelt wurde. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Optimierung zusammengefaßt. Neben dem geometrischen Aufbau und den Eigenschaften der einzelnen Schichten sind die Depositionsparameter angegeben. Die Herstelltemperatur betrug bei der Abscheidung aller Schichten ca. 150°C, und der Depositionsdruck 150 μbar. Die mit einer solchen Struktur erreichten Anfangswirkungsgrade liegen im Bereich von 10%.

5.1.2 Optimierung im Hinblick auf den stabilisierten Wirkungsgrad

Von größerem Interesse als der Anfangswirkungsgrad ist der stabilisierte Wirkungsgrad einer amorphen Solarzelle. Der anfängliche Wert, der sich durch eine Wärmebehandlung der Solarzelle unter Umständen sogar noch verbessern läßt, erlaubt nur sehr bedingt eine Aussage über das Degradationsverhalten der Solarzelle. So kann eine Solarzelle mit geringerem Anfangswirkungsgrad im stabilisierten Zustand der anfänglich besseren Solarzelle überlegen sein.

Lichtinduzierte Degradation von Standardsolarzellen

In Abbildung 5.10 ist die Strom-Spannungskennlinie einer Standardsolarzelle, wie sie in Kapitel 5.1.1 entwickelt wurde (s. Tabelle 5.1), nach der Abscheidung und im stabilisierten Zustand dargestellt. Die Degradation erfolgt unter AM1.5-ähnlicher Beleuchtung mit einer Intensität von 100 mW/cm^2 und bei einer Temperatur von ca. 40°C.

Nach ca. 500 Stunden sind im Rahmen der Meßgenauigkeit keine nennenswerten Veränderungen mehr festzustellen. Der Wirkungsgrad dieser Zelle, der anfänglich bei 9 % lag, nimmt im Verlauf dieser 500 Stunden um ca. 40 % auf 5,5 % ab. Die erhöhte Defektdichte in der intrinsischen Schicht beeinträchtigt den Ladungs-

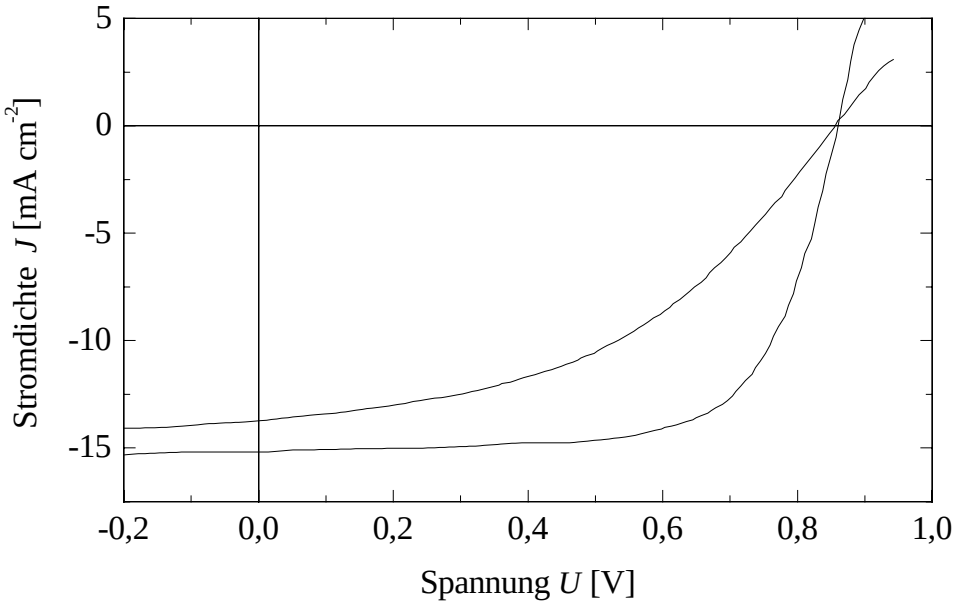

Abbildung 5.10: Kennlinie einer Standardsolarzelle im anfänglichen und stabilisierten Zustand. Der Wirkungsgrad nimmt bei der Degradation von 9 % auf 5,5 % ab.

Tabelle 5.2: Die Kenndaten der Strom-Spannungscharakteristik einer amorphen Solarzelle nach der Abscheidung und im degradierten Zustand (s. Abb. 5.10). Angegeben sind die Leerlaufspannung U_L, die Kurzschlußstromdichte J_{ks}, der Füllfaktor FF und der Wirkungsgrad η.

	U_L	J_{ks}	FF	η
anfänglich	882 mV	15 mA/cm^2	68%	9%
stabilisiert	875 mV	14 mA/cm^2	45%	5,5%

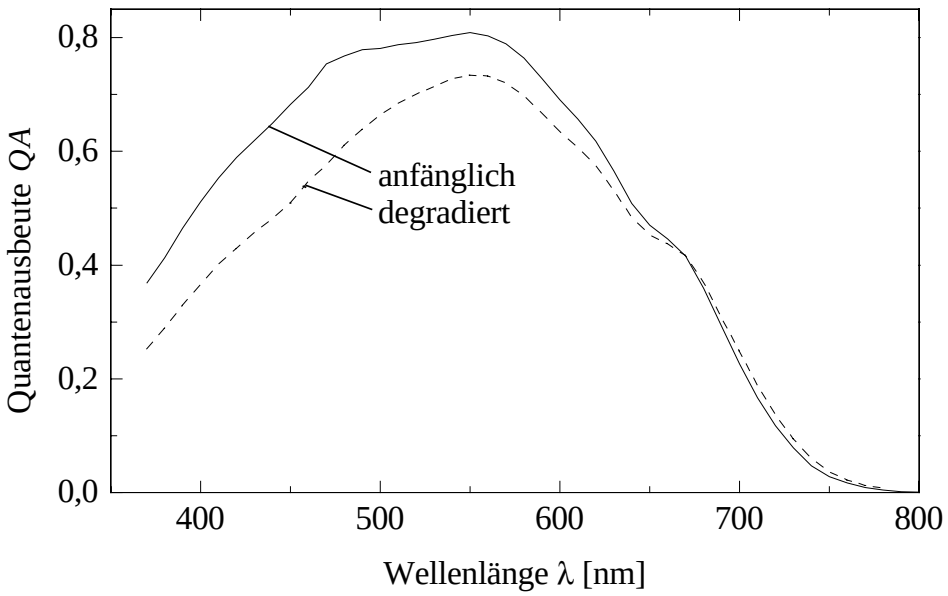

Abbildung 5.11: Spektrale Quantenausbeute einer Standardsolarzelle anfänglich und im degradierten Zustand. Die aus diesen Messungen berechnete Kurzschlußstromdichte beträgt 12,9 mA/cm^2 bzw. 11,5 mA/cm^2.

trägertransport zum einen durch den erhöhten Einfang in Haftstellen und zum anderen durch eine Verringerung des elektrischen Feldes [69, 70]. In Tabelle 5.2 sind die Solarzellenparameter dieser beiden Kennlinien zusammengefaßt.

In Abbildung 5.11 ist die spektrale Quantenausbeute einer anderen Standardsolarzelle dargestellt. Im anfänglichen Zustand beträgt die aus diesem Spektrum berechnete Kurzschlußstromdichte 12,9 mA/cm^2. Durch die Lichtalterung der Solarzelle verringert sich die Quantenausbeute vor allem im kurzwelligen Bereich. Ab einer Wellenlänge von ca. 670 nm tritt sogar eine leichte Verbesserung ein, da sich die Feldverteilung durch die Degradation so ändert, daß die Sammlung der durch die langwelligen Photonen generierten Ladungsträger begünstigt wird. Insgesamt nimmt die berechnete Kurzschlußstromdichte um 11 % auf 11,5 mA/cm^2 ab.

Wasserstoffverdünnung der Prozeßgase

Zur Erhöhung der Stabilität von amorphen pin-Solarzellen wurde die Verdünnung des Prozeßgases Silan mit Wasserstoff bei der Abscheidung der intrinsischen Schicht vorgeschlagen [71]. Die Auswirkungen des zusätzlichen Wasserstoffs während der Deposition sowohl auf die Eigenschaften einzelner Schichten als auch auf die Solarzellen ist Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

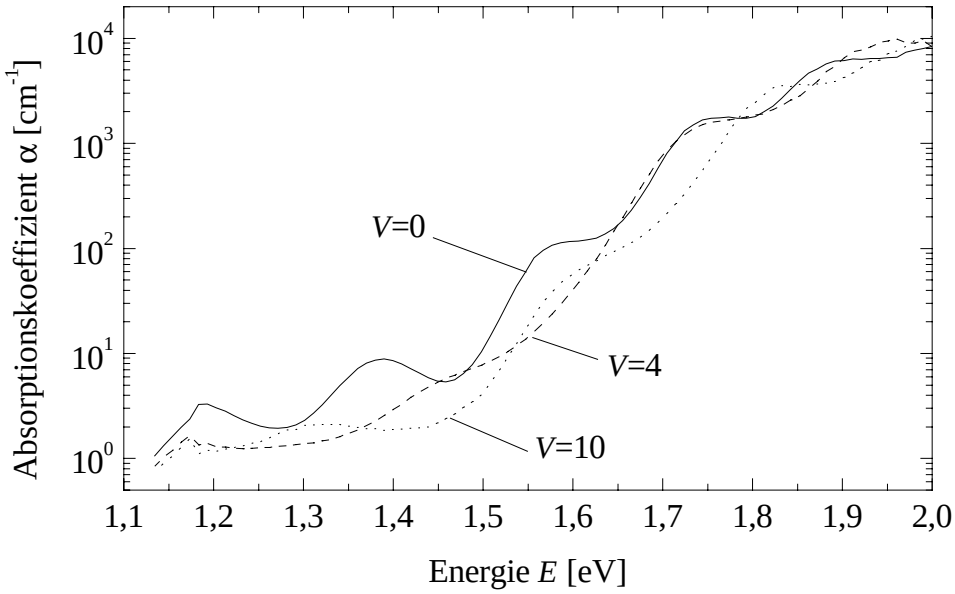

Abbildung 5.12: CPM-Spektren dreier mit variierender Wasserstoffverdünnung hergestellter a-Si:H-Schichten. Der Faktor V kennzeichnet das Verhältnis von Wasserstoff- zu Silanfluß.

In Abbildung 5.12 sind die CPM-Spektren dreier Schichten dargestellt, bei deren Abscheidung der Wasserstofffluß zwischen null und dem zehnfachen Wert des Silanflusses variiert wurde. Der Parameter V kennzeichnet dabei das Verhältnis von Wasserstoff- zu Silanfluß. Der Absorptionskoeffizient im niederenergetischen Bereich, der von der Defektabsorption bestimmt wird, ist durch die Verdünnung deutlich reduziert, wobei eine Erhöhung von $V = 4$ auf $V = 10$ keine weitere Reduktion bewirkt. Mit steigender Wasserstoffverdünnung wird vermehrt Wasserstoff in die Schicht eingebaut und der Bandabstand erhöht [59]. Daher nimmt die

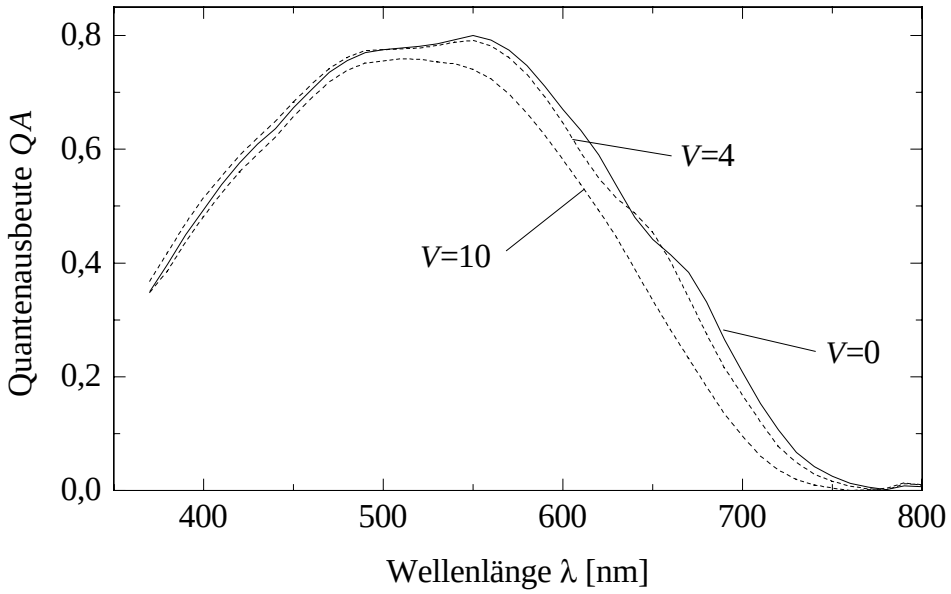

Abbildung 5.13: Die Spektralantwort dreier Solarzellen mit unterschiedlichen Absorberschichten. Der durch die Wasserstoffverdünnung erhöhte Bandabstand wird in einer Reduktion der Rotantwort deutlich.

optische Absorption im höherenergetischen Bereich ab.

Beim Einsatz in Solarzellen wird der erhöhte Bandabstand in einer Verminderung der Kurzschlußstromdichte und einer Erhöhung der Leerlaufspannung bemerkbar [82, 60, 83]. In Abbildung 5.13 sind die Quantenausbeutemessungen an drei Solarzellen dargestellt, deren Absorberschichten mit unterschiedlicher Wasserstoffverdünnung hergestellt wurden, die ansonsten jedoch dieselbe Struktur besitzen. Bis zu einer Wellenlänge von ca. 500 nm unterscheiden sich die Messungen kaum. Der erhöhte Bandabstand bewirkt jedoch eine deutliche Reduktion der Quantenausbeute im langwelligen Bereich. Die Kurzschlußstromdichten betragen 12,9 mA/cm^2, 12,5 mA/cm^2 und 11,3 mA/cm^2.

Dem gegenüberzustellen ist die Quantenausbeutemessung im stabilisierten Zustand, die in Abbildung 5.14 aufgetragen ist. Dargestellt sind die Messungen an zwei der vorigen Solarzellen, der Standardsolarzelle und derjenigen, die mit der schwachen Verdünnung ($V = 4$) hergestellt wurde. Bei beiden Solarzellen wird

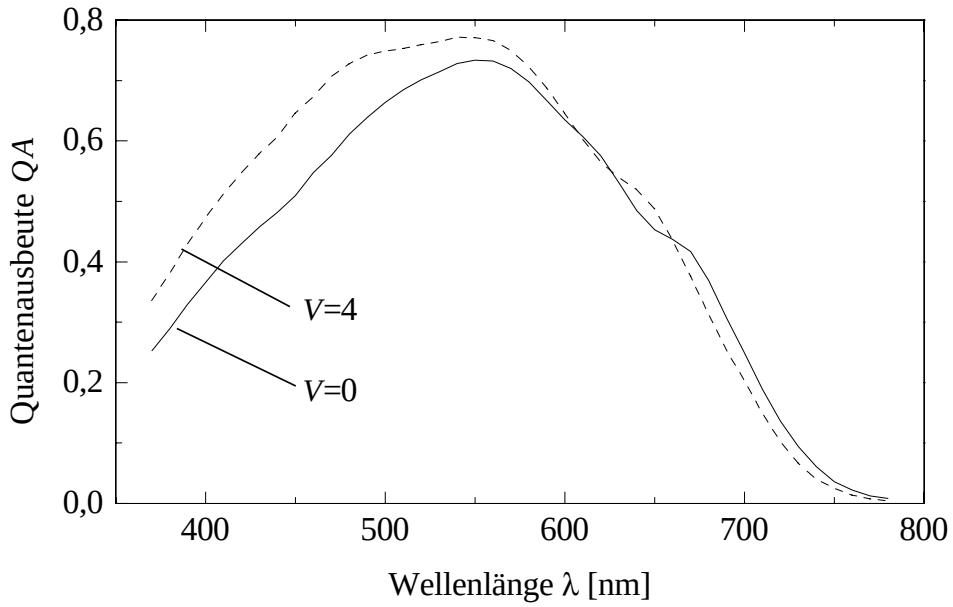

Abbildung 5.14: Quantenausbeute zweier Solarzellen, deren Absorberschicht mit und ohne H_2-Verdünnung hergestellt wurden, im degradierten Zustand.

durch die Degradation die Ausbeute im kurzwelligen Bereich reduziert. Dieser Effekt ist bei der Standardsolarzelle jedoch wesentlich stärker ausgeprägt. Im stabilisierten Zustand liegt die Kurzschlußstromdichte der Standardzelle (11,5 mA/cm^2) unter derjenigen der „Wasserstoffzelle“ (12,2 mA/cm^2). Die dazugehörigen Wirkungsgrade betragen 5,5 % bzw. 6%.

Die hohe Verdünnung von 1:10 bringt gegenüber der schwachen keine weitere Erhöhung der Stabilität mit sich [76], vielmehr macht sich hauptsächlich der erhöhte Bandabstand negativ bemerkbar.

Um diesen Effekt besser einzugrenzen, wurde eine Reihe von Solarzellen abgeschieden, die jeweils nur zum Teil mit Wasserstoffverdünnung hergestellt wurden. Dabei wurde der Einfluß der Wasserstoffzugabe in einzelnen Schichten, in der Kombination mehrerer Schichten, sowie in Teilen der intrinsischen Schicht untersucht. Eine zusätzliche Schicht („buffer“) zwischen p- und i-Schicht wurde ebenfalls in diese Untersuchungen einbezogen.

Tabelle 5.3 gibt eine Übersicht über die verschiedenen im Rahmen dieser Untersuchungen gefertigten Strukturen sowie ihr Degradationsverhalten. Um den Einfluß von Streuungen bei der Abscheidung zu minimieren, wurde jeweils eine Mittelung über mehrere (2-6) Versuche durchgeführt. Angegeben ist der Aufbau der Solarzelle, der Anfangs- sowie der stabilisierte Wirkungsgrad und die relative Degradation. Alle Depositionen wurden bei einer Temperatur von 150°C und einem Gasdruck von 150 μbar durchgeführt. Die Schichten, die mit Wasserstoffverdünnung ($V = 4$) hergestellt wurden, sind in eckige Klammern gestellt (z.B. $[p]$). Wurde nur ein Teil der intrinsischen Schicht mit Wasserstoffverdünnung hergestellt, so bezieht sich dies auf einen Bereich von 50 nm. Dieser Fall wird durch die Angabe zweier i-Schichten dargestellt.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen können einige eindeutige Tendenzen zusammengefaßt werden: Für die Stabilität der Solarzellen ist in erster Linie die Qualität der i-Schicht von Bedeutung. Die Abscheidung nur eines Teils der intrinsischen Schicht mit Wasserstoffverdünnung, wie in [86] vorgeschlagen, hat nur einen leichten Effekt. Durch die Einführung einer Pufferschicht zwischen p- und i-Schicht erhöht sich zwar unter Umständen der Anfangswirkungsgrad der Solarzelle, im stabilisierten Zustand ist jedoch kein nennenswerter Unterschied auszumachen. Als am stabilsten im Hinblick auf die relative Degradation haben sich die Zellen herausgestellt, bei denen sowohl p- als auch i-Schicht mit Wasserstoffverdünnung hergestellt wurden. Dennoch liefern im Schnitt die Zellen, bei deren Abscheidung nur die intrinsische Schicht mit zusätzlichem Wasserstoff hergestellt wurde, die höchsten stabilen Wirkungsgrade, die bei 7,3 % liegen.

In Abbildung 5.15 ist das Degradationsverhalten einer Standardsolarzelle und einer Solarzelle, die mit Wasserstoffverdünnung hergestellt wurde, dargestellt. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf des auf den Anfangswert bezogenen Wirkungsgrades unter AM1.5-ähnlicher Beleuchtung während der ersten 50 Stunden. Der Wirkungsgrad der Standardsolarzelle fällt weit stärker ab, und es ist nach 50 Stunden

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der zur Untersuchung der Wasserstoffverdünnung durchgeführten Depositionen. Die Dicken der p-Schicht, des Puffers („b“), der intrinsischen Schicht und der n-Schicht betragen 15 nm, 5 nm, 350 nm bis 400 nm bzw. 25 nm. Die eckigen Klamern (z.B. [*p*]) kennzeichnen die mit Wasserstoffverdünnung hergestellten Schichten. Die Angabe zweier i-Schichten bedeutet, daß bei einem Teil (50 nm) der i-Schicht eine Wasserstoffverdünnung eingesetzt wurde.

Nr.	Struktur	η_{Anf}	η_{stabil}	rel. Degradation
1	pin	9%	5,5%	39%
2	[*p*]in	8%	5,5%	31%
3	[*pi*]n	7,5%	6,2%	17%
4	p[*i*]n	8,5%	7%	18%
5	pbin	8,7%	5,5%	37%
6	p[*b*]in	8,5%	5,5%	35%
7	p[*bi*]n	8%	5,8%	28%
8	p[*bi*]in	9%	6%	34%
9	p[*i*]in	8,5%	6%	30%
10	[*pi*]in	8,5%	6%	30%
11	pi[*i*]n	8,5%	6%	30%

keine Tendenz zur Sättigung zu erkennen. Die Solarzelle, deren Absorberschicht mit Wasserstoffverdünnung abgeschieden wurde, zeigt schon nach 50 Stunden Beleuchtung ein Abflachen der Degradationskurve. Im Vergleich zur Standardsolarzelle erreichen diese Zellen den stabilisierten Zustand deutlich früher. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist nach ca. 200 Stunden keine Änderung des Wirkungsgrades mehr festzustellen. Als Erklärung für die schnellere Sättigung wird in [81, 76] ein Modell vorgeschlagen, wonach zwei verschiedene Arten von Defekten existieren, die unterschiedlich „schnell“ gebildet werden und deren Auftreten durch die Wasserstoffverdünnung beeinflußt wird.

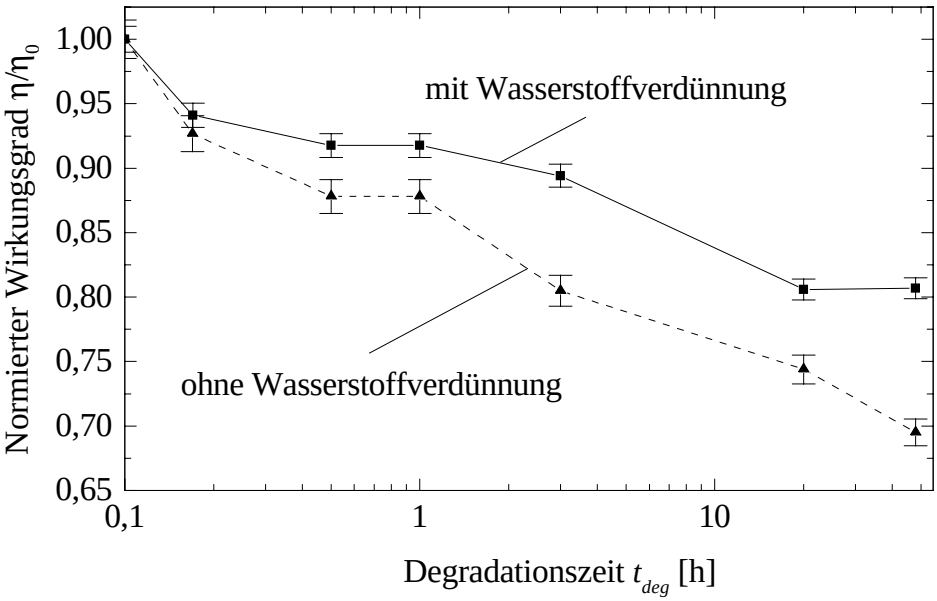

Abbildung 5.15: Verlauf des normierten Wirkungsgrades zweier Solarzellen während 50 Stunden unter AM1.5-ähnlicher Beleuchtung.

Die Bedeutung der Qualität der intrinsischen Schicht wird von anderen Autoren bestätigt [84, 85, 78]. Der Zusammenhang zwischen der Wasserstoffverdünnung und der Stabilität der amorphen Schichten wurde in mehreren Arbeiten untersucht. Übereinstimmend wird von einem positiven Einfluß auf die Defektdichte und die elektronische Qualität berichtet [80, 72, 57, 75, 59]. In [57] wird der Bandabstand des intrinsischen Materials als entscheidender Parameter für die Defektdichte genannt, der wiederum durch die Wasserstoffverdünnung beeinflußt wird. Andere Untersuchungen setzen die elektronische Qualität mit den strukturellen Eigenschaften des intrinsischen Materials in Bezug [73, 74, 75, 58, 77]. Von Bedeutung ist hierbei die Konzentration und Größe von Mikrohohlräumen, die mit dem Auftreten von SiH_2-Bindungen verbunden sind.

Bei der Degradation der mit Wasserstoffverdünnung hergestellten Solarzellen fällt auf, daß Kurzschlußstrom, Füllfaktor und Wirkungsgrad abnehmen, die Leerlaufspannung jedoch ansteigt. In den Abbildungen 5.16 und 5.17 ist der zeitliche Verlauf der Leerlaufspannung einer Standardsolarzelle bzw. einer „wasserstoffverdünn-

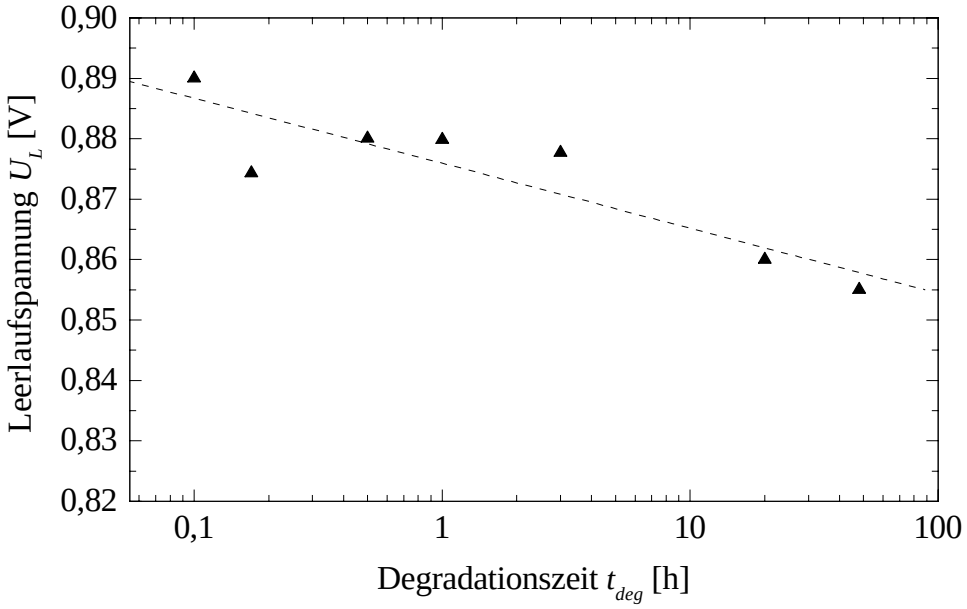

Abbildung 5.16: Die Veränderung der Leerlaufspannung einer Standardsolarzelle bei Degradation.

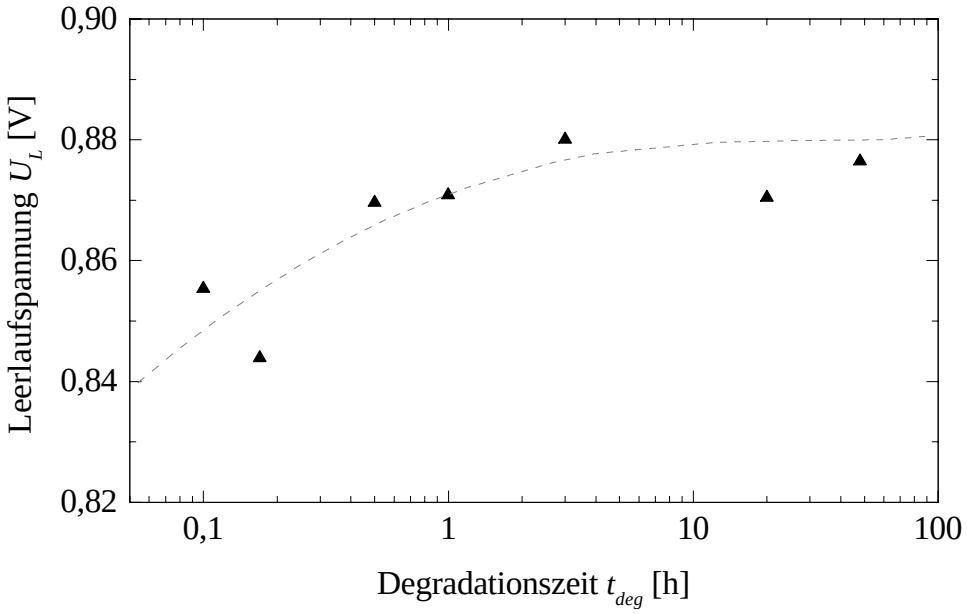

Abbildung 5.17: Der zeitliche Verlauf der Leerlaufspannung einer „Wasserstoffzelle“ bei Degradation.

ten“ Zelle aufgetragen. Die Leerlaufspanung der Standardsolarzelle nimmt ab und sättigt bei ca. 95 % des Anfangswerts. Die Leerlaufspannung der zweiten Solarzelle verhält sich gegenteilig, sie steigt um bis zu 5 % an.

Dieser Effekt, von dem auch in anderen Arbeiten berichtet wird [79, 60, 83, 78], kann durch die Überlegung erklärt werden, daß bei Degradation der Solarzelle die Volumenrekombination gegenüber der Rekombination an Grenzflächen zunehmend an Bedeutung gewinnt. Daher wird die Leerlaufspannung nicht mehr durch die Grenzfläche, sondern durch die Volumeneigenschaften der intrinsischen Schicht bestimmt und somit entscheidend abhängig von deren Qualität. Je weiter sich die Solarzelle ihrem stabilisierten Zustand nähert, desto größer wird der Einfluß der Absorberschicht, der schließlich überwiegt. Eine mit Wasserstoffverdünnung hergestellte Solarzelle kann somit im stabilisierten Zustand eine deutlich höhere Leerlaufspannung erreichen.

5.2 Tandemstrukturen aus amorphem Silizium

Die Übertragung und Umsetzung der Ergebnisse aus Kapitel 5.1.2 (Rolle der Wasserstoffverdünnung) bietet vielversprechende Ansätze für die Entwicklung amorpher Tandemsolarzellen. Neben der Erhöhung der Langzeitstabilität ist die Möglichkeit zur Variation des optischen Bandabstands für das Stromgleichgewicht zwischen den beiden Teilzellen von großem Interesse.

Zur Untersuchung und Optimierung des Spektralverhaltens dient die Messung der Quantenausbeute, wobei die Methode für die Messung an Tandemsolarzellen modifiziert und erweitert wurde.

Der zunächst unerwartete Anstieg der Kurzschlußstromdichte bei Degradation der Tandemzellen läßt sich schlüssig auf eine Umverteilung des elektrischen Feldes in der Stapelstruktur zurückführen und trägt zur gegenüber Einzelzellen deutlich erhöhten Langzeitstabilität bei.

Auch ohne eine Variation des Bandabstands durch Legierung mit Germanium sind Tandemsolarzellen aus amorphem Silizium den Einzelzellen überlegen. Da die Degradationsanfälligkeit von pin-Solarzellen mit der Dicke der i-Schicht ansteigt, ist es sinnvoll, die Solarzelle bei gleicher Gesamtdicke statt aus einer aus zwei pin-Strukturen aufzubauen. Die Tandemzelle stellt damit eine Reihenschaltung zweier dünner Teilzellen dar, die bei gleicher Gesamtabsorption eine höhere Stabilität als eine vergleichbare Einzelzelle aufweisen.

Bei optimaler Anpassung werden in beiden Teilzellen gleich viele Ladungsträger generiert. Das Stromgleichgewicht zwischen den beiden Teilzellen wird durch die unterschiedlich dicken Absorberschichten erreicht. Die dem Licht zugewandte Teilzelle („Topzelle“) muß demnach dünner sein als die zweite Teilzelle („Bottomzelle“). In Abbildung 5.18 ist der Bandverlauf einer solchen Tandemsolarzelle dargestellt. In der Topzelle werden überwiegend die höherenergetischen, in der Bottomzelle überwiegend die niederenergetischen Photonen absorbiert.

Um den Stromfluß zu ermöglichen, müssen an dem n-p-Übergang zwischen den beiden Teilzellen die photogenerierten Elektronen aus der Topzelle und die Löcher aus der Bottomzelle rekombinieren. Aus diesem Grund besteht die n-Schicht der ersten pin-Zelle nicht aus amorphem, sondern aus nanokristallinem Silizium, das einen guten Rekombinationskontakt zur amorphen p-Schicht der zweiten Zelle bildet [48].

In Abbildung 5.19 ist die Strom-Spannungscharakteristik einer solchen Tandemsolarzelle im Vergleich mit der Kennlinie einer einfachen pin-Struktur dargestellt. Die Leerlaufspannung ist gegenüber der Einzelzelle annähernd verdoppelt, die Kurzschlußstromdichte in etwa halbiert.

Durch Variation der Prozeßparameter bei der Deposition der Absorberschichten ist es möglich, den Bandabstand in geringem Maße zu beeinflussen. So wird die Absorberschicht der Topzelle mit hoher Wasserstoffverdünnung (1:10) abgeschieden. Dadurch wird einerseits der Bandabstand erhöht und damit die Stromanpassung

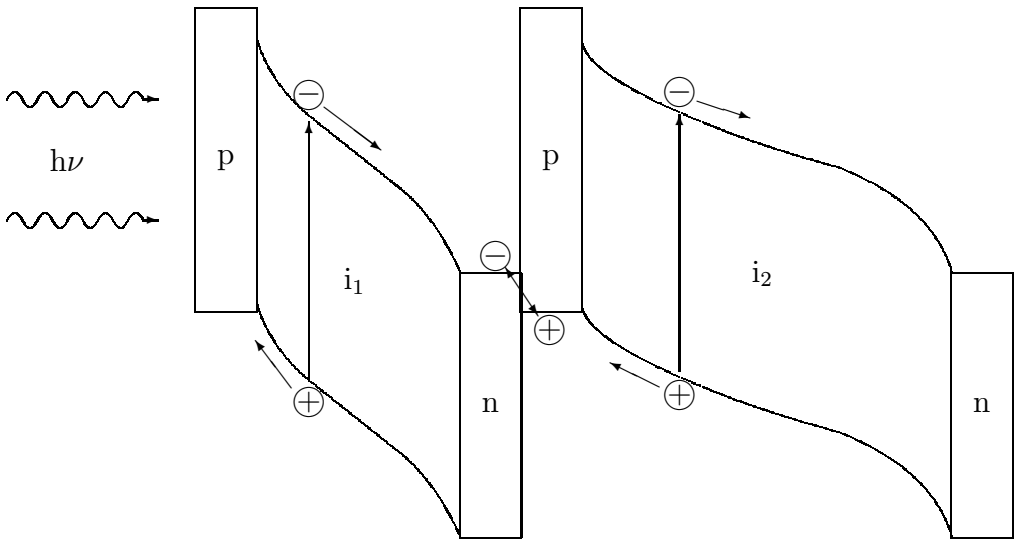

Abbildung 5.18: Bandverlauf einer amorphen Tandemsolarzelle in pinpin-Struktur. Die Absorberschichten der beiden Teilzellen sind mit i_1 bzw. i_2 gekennzeichnet. Ladungsträgergeneration und -rekombination ist durch Pfeile angedeutet.

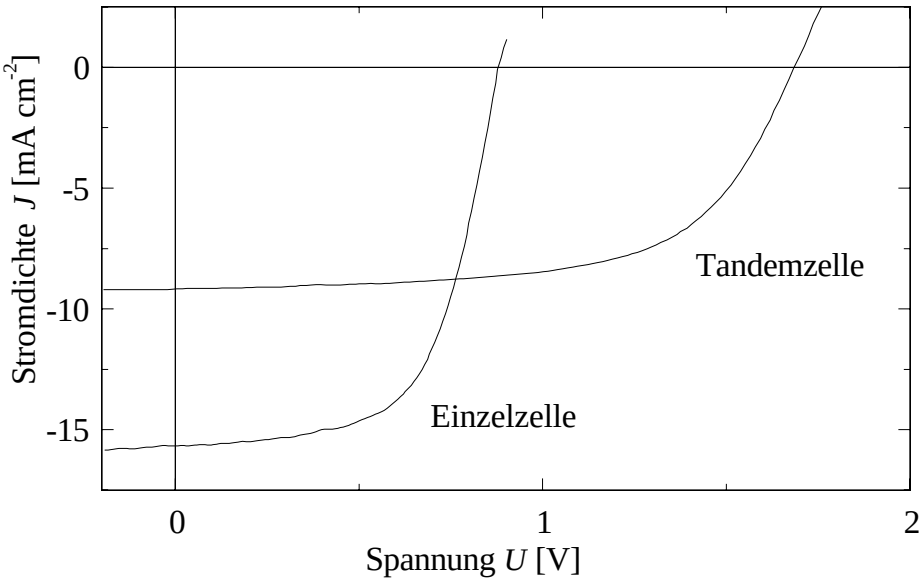

Abbildung 5.19: Strom-Spannungskennlinien einer Einzel- und einer Tandemzelle im Vergleich. Der Wirkungsgrad der Einzelzelle beträgt 8,5 %, und der der Tandemzelle 9,6 %.

erleichtert. Andererseits wird die Degradationsanfälligkeit dieser stärker dem Licht ausgesetzten Teilzelle deutlich verringert [78]. Zusätzlich kann die Temperatur bei der Abscheidung der zweiten Absorberschicht etwas höher gewählt und dadurch die Absorption im langwelligen Bereich erhöht werden. Durch diese Maßnahmen kann die Kurzschlußstromdichte der Tandemzellen um ca. 5 % gesteigert werden, so daß diese auch schon im anfänglichen Zustand einen höheren Wirkungsgrad aufweisen als Einzelzellen.

5.2.1 Messung der spektralen Quantenausbeute an Tandemzellen

Für die Optimierung der Tandemzellen ist insbesondere von Interesse, in welcher Weise das Sonnenspektrum auf die beiden Teilzellen aufgeteilt wird. Die Messung der spektralen Quantenausbeute kann darüber Aufschluß geben, wie die Absorberdicken der beiden Einzelzellen für eine optimale Stromanpassung zu wählen sind.

Die Messung der Spektralantwort erfolgt üblicherweise durch die Aufnahme des Kurzschlußstromes bei Beleuchtung der Solarzelle mit monochromatischem Licht bekannter Intensität. Da eine Tandemzelle eine Reihenschaltung zweier Dioden darstellt, die zudem spektral unterschiedliches Absorptionsverhalten aufweisen, ist eine Messung auf diese Weise nicht durchführbar.

Ein Stromfluß in einer Tandemzelle ist nur dann möglich, wenn in beiden Teilzellen dieselbe Anzahl von Ladungsträgerpaaren generiert wird, da die Ladungsträger ohne Rekombinationspartner aus der jeweils anderen Zelle nicht zum Stromfluß beitragen können. Wird die Tandemzelle mit monochromatischem Licht beleuchtet, das in einer der beiden Teilzellen vollständig absorbiert wird, so ist keine Stromantwort meßbar. Nur in dem Spektralbereich, in dem in beiden Teilzellen Absorption stattfindet, kann ein Photostrom fließen, wobei er immer durch die Teilzelle mit

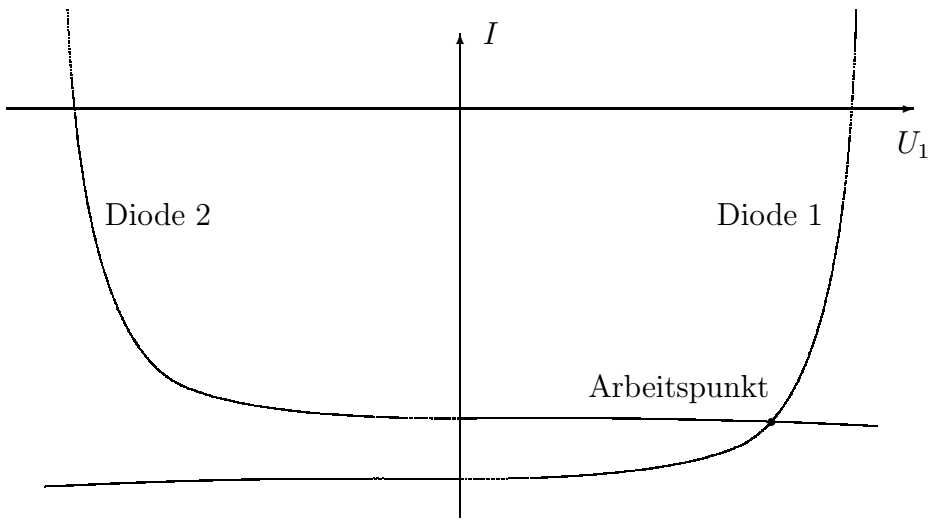

Abbildung 5.20: Arbeitspunkteinstellung an einer Tandemzelle. Die beiden Teilzellen sind mit Diode 1 bzw. Diode 2 bezeichnet.

schwächerer Absorption begrenzt ist.

Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5.20 die Kennlinien der beiden Teilzellen dargestellt, wie sie sich bei verschieden großer Ladungsträgergeneration und im Kurzschlußfall einstellen. Aufgetragen ist der Strom I über der Spannung U_1, die an der in diesem Fall stärker beleuchteten Diode 1 anliegt. Für die Spannung U_2 an der Diode 2 gilt im Kurzschlußfall

$$U_2 = -U_1 \quad , \tag{5.1}$$

es ergibt sich also ein an der y-Achse gespiegelter Verlauf. Der Kreuzungspunkt der beiden Kennlinien bestimmt den Arbeitspunkt der Tandemzelle.

Aus dieser Darstellung wird deutlich, daß bei Kurzschluß der gesamten Struktur die stärker beleuchtete Teilzelle in Durchlaßrichtung betrieben wird, während die schwächer beleuchtete im Sperrbetrieb arbeitet. Nur bei optimaler Stromanpassung kreuzen sich die beiden Kennlinien bei $U_1 = 0$, und beide Teilzellen arbeiten im Kurzschluß.

Bei monochromatischer Beleuchtung zur Messung der Quantenausbeute wird demnach immer der Photostrom derjenigen Teilzelle gemessen, in der weniger Ladungsträger generiert werden. Im kurzwelligen Bereich begrenzt die untere Teilzelle, im langwelligen die obere.

Stellt man sicher, daß während der kompletten Messung immer dieselbe Teilzelle stärker beleuchtet ist, so kann man die Quantenausbeute der jeweils anderen messen. Beleuchtet man die Tandemzelle mit einer kurzwelligen Zusatzbeleuchtung, deren Intensität im kompletten Bereich über der des Meßlichtes liegt, so ist sichergestellt, daß die obere Teilzelle im Durchlaßbereich arbeitet und das Meßsignal die Spektralantwort der unteren Zelle wiedergibt. Umgekehrt wird bei zusätzlicher Beleuchtung mit langwelligem Licht die Quantenausbeute der oberen Teilzelle gemessen.

Durch diese zusätzliche Beleuchtung werden auch in der den Strom begrenzenden Teilzelle, deren Spektralantwort gemessen werden soll, Ladungsträger generiert. Der daraus resultierende Strom überlagert sich genauso wie der Sperrstrom der Diode dem eigentlichen Signal. Daher muß für die Messung an Tandemzellen der Meßstrahl unbedingt zerhackt („gechoppt“) und das Signal phasenrichtig in Lock-In-Technik detektiert werden, um die Wirkung der gleichbleibenden Hintergrundbeleuchtung auszublenden.

In Abbildung 5.21 ist die auf diese Weise gewonnene Quantenausbeute einer Tandemzelle dargestellt. Die obere Teilzelle hat eine Dicke von 150 nm, die untere von 400 nm. Die Spektralantwort der Topzelle ist im kurzwelligen Bereich maximal und fällt im Roten wegen der geringen Absorberdicke stark ab. Diese Spektralcharakteristik stimmt mit Messungen an einzelnen pin-Dioden derselben Dicke überein. In der Bottomzelle ist erst ab einer Wellenlänge von ca. 450 nm ein Photostrom meßbar, da für höhere Anregungsenergien das gesamte Licht in der Topzelle absorbiert wird. Die ohne Zusatzbeleuchtung durchgeführte Messung der Quantenausbeute wird durch die jeweils schwächer absorbierende Teilzelle bestimmt.

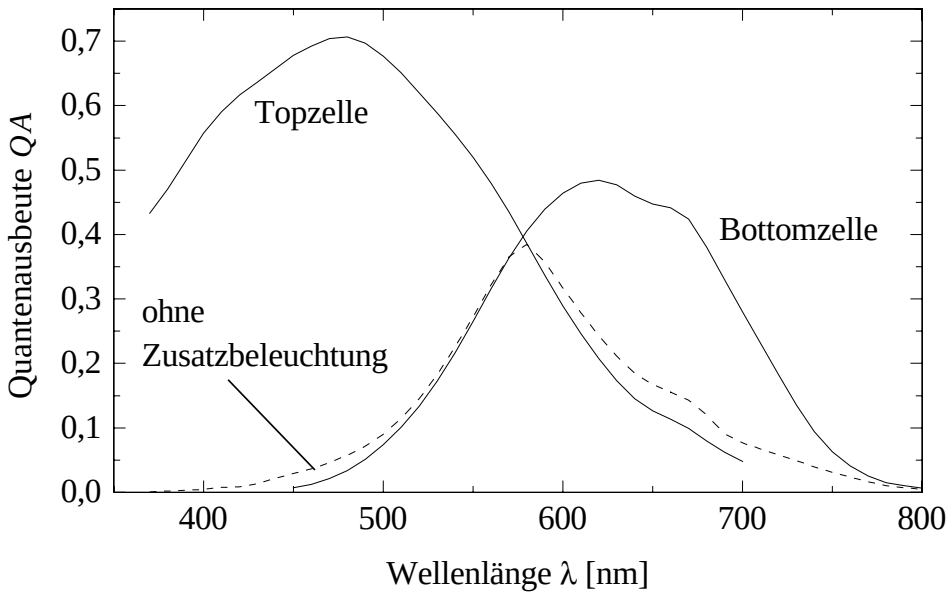

Abbildung 5.21: Spektrale Quantenausbeute einer Tandemzelle, deren Teilzellen 150 nm (obere) bzw. 400 nm (untere) dick sind. Mit roter Hintergrundbeleuchtung wird die Spektralantwort der Topzelle und mit blauer die der Bottomzelle gemessen. Ohne zusätzliche Beleuchtung begrenzt die jeweils schwächer beleuchtete Teilzelle die Messung.

Die aus diesen Messungen berechneten Photostromdichten betragen 8,1 mA/cm^2 für die Topzelle und 5,6 mA/cm^2 für die Bottomzelle. Demnach wird zuviel Licht in der Topzelle absorbiert, und die Tandemzelle ist fehlangepaßt. Durch Optimierung der Schichtdicken auf 120 nm (Top) bzw. 450 nm (Bottom) läßt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Teilzellen herstellen, und der mit einer solchen Struktur erzielte Anfangswirkungsgrad liegt bei 10,3%.

5.2.2 Degradationsverhalten von Tandemzellen

Tandemzellen aus amorphem Silizium weisen im Vergleich zu Einzelzellen eine deutlich verbesserte Langzeitstabilität auf. Zu der im Hinblick auf Stabilität opti-

mierten Struktur der Topzelle (geringe i-Schichtdicke, Herstellung mit hoher Wasserstoffverdünnung) kommt ein Effekt der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Teilzellen, der sich positiv auf das Degradationsverhalten der unteren und aufgrund ihrer Geometrie eigentlich degradationsanfälligeren Teilzelle auswirkt.

Experimenteller Befund

In Abbildung 5.22 ist die Strom-Spannungscharakteristik einer Tandemsolarzelle und ihre Veränderung nach einer ca. 250-stündigen Degradation bei AM1.5-ähnlichem Spektrum und ca. 40°C dargestellt. Der Wirkungsgrad verringert sich im Laufe dieser 250 h von 9,7 % auf 8,3 %, was einer relativen Degradation von 15 % entspricht. Im Vergleich zu den Einzelzellen, deren maximaler stabiler Wirkungsgrad bei 7,3 % liegt (s. Kap. 5.1.2), stellt die Tandemstruktur eine deutliche Verbesserung dar. Es werden sowohl im anfänglichen als auch im degradierten Zustand höhere Wirkungsgrade erreicht. Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu den Einzelzellen die Kurzschlußstromdichte der Tandemzellen bei Degradation nicht abnimmt, sondern in einigen Fällen sogar ansteigt.

Abbildung 5.23 zeigt die Veränderung der spektralen Quantenausbeute derselben Tandemzelle. In der degradierten Topzelle nimmt die Ausbeute im kurzwelligen Bereich ab, wie es bei einer Einzelzelle derselben Struktur zu erwarten ist. Die hieraus ermittelte Photostromdichte sinkt von 7,61 mA/cm^2 auf 7,6 mA/cm^2. Dies entspricht einer Abnahme von 2 %, und dieses Degradationsverhalten stimmt auch quantitativ mit dem einer Einzelzelle desselben Aufbaus überein.

Im Gegensatz zur oberen ist die untere Teilzelle in Bezug auf die Auswirkungen der Degradation nicht mit der entsprechenden Einzelstruktur zu vergleichen. Statt der zu erwartenden Verringerung ergibt sich ein deutlicher Anstieg der Quantenausbeute, der um so stärker ausgeprägt ist, je höher die Wellenlänge ist. Integral ergibt sich eine Erhöhung der Kurzschlußstromdichte von 6,1 mA/cm^2 auf 6,6 mA/cm^2.

Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen anderer Autoren

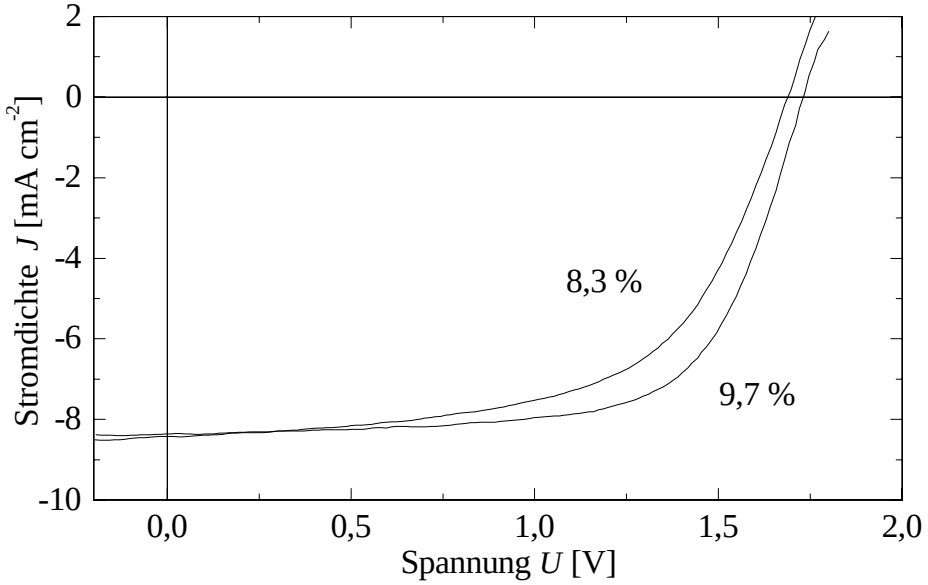

Abbildung 5.22: Strom-Spannungskennlinien einer Tandemsolarzelle mit optimierter Struktur nach der Deposition und nach ca. 250-stündiger Degradation (AM1.5, 40°C).

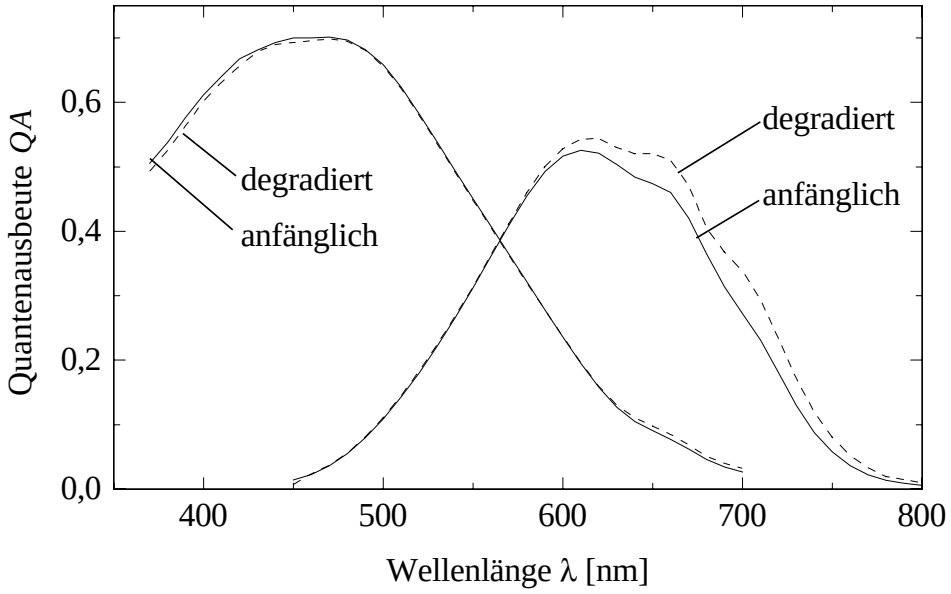

Abbildung 5.23: Spektrale Quantenausbeute QA einer Tandemzelle vor und nach ca. 250-stündiger Degradation (AM1.5, 40°C).

[48, 86, 87], bei deren Überlegungen das Degradationsverhalten der Tandemzelle durch das zweier unabhängig voneinander funktionierender Einzelzellen beschrieben wird. Der Effekt der Quantenausbeuteerhöhung in der Bottomzelle kann jedoch nur im Zusammenhang mit dem Betrieb in der Tandemzelle erklärt werden. Es ist nicht möglich, ähnliche Meßergebnisse bei einer entsprechenden Einzelzelle zu erzielen.

Interpretation

Die Umstände bei der Messung der Quantenausbeute an der degradierten unteren Teilzelle unterscheiden sich in zwei Punkten von der Messung an einer Einzelzelle:

1. Die Hintergrundbeleuchtung: Die zur Messung benötigte blaue Hintergrundbeleuchtung wird nicht vollständig in der Topzelle, sondern zu einem kleinen Teil auch in der Bottomzelle absorbiert. Es stellt sich die Frage, inwieweit die damit verbundene zusätzliche Absorption Einfluß auf die Messung hat.

2. Die Degradationsbedingungen: Die Bottomzelle ist bei der Lichtalterung nur dem langwelligem Teil des Spektrums ausgesetzt, was unter Umständen das Degradationsverhalten beeinflussen kann.

Zu beiden Punkten gibt es in der Literatur Hinweise, die im folgenden diskutiert werden. Durch geeignete Experimente an Einzelzellen, deren Struktur mit derjenigen der unteren Teilzelle übereinstimmt, wird die Relevanz dieser Überlegungen für den gefundenen Sachverhalt geklärt.

zu 1. Wenn zusätzlich zum Meßstrahl eine Hintergrundbeleuchtung eingesetzt wird, erhöht sich unter bestimmten Umständen scheinbar die Quantenausbeute degradierter pin-Zellen. Es wird dann ein Strom gemessen, der durch die zusätzliche Beleuchtung generiert wird, durch den Einfluß des Meßstrahls aber erst fließen kann [88]. Dieser Effekt hat jedoch in der Konstellation, wie

sie in der Tandemzelle vorliegt, nur verschwindenden Einfluß. Messungen mit blauer Zusatzbeleuchtung an degradierten Einzelzellen ergaben lediglich einen sehr geringen Anstieg der Spektralantwort im kurzwelligen Bereich, im langwelligen kann überhaupt keine Erhöhung festgestellt werden. Der reale Anstieg des Kurzschlußstromes in der Tandemstruktur spricht zudem gegen das Vorliegen eines Meßartefakts.

zu 2. Den Einfluß der spektralen Verteilung des zur Degradation eingesetzten Lichts haben mehrere Arbeiten zum Thema [89, 90, 63]. Übereinstimmend wird berichtet, daß die Strom-Spannungskennlinie sowie die spektrale Quantenausbeute der Solarzelle nach der Degradation nicht von der Wellenlänge der zur Lichtalterung eingesetzten Beleuchtung abhängen. Auch experimentell läßt sich bei der Degradation von Einzelzellen kein Zusammenhang zur Art der Beleuchtung finden.

Die Erhöhung der Quantenausbeute im langwelligen Bereich ist also nicht durch degradationsbedingte Vorgänge in der Bottomzelle zu erklären. Sie ist vielmehr mit den Veränderungen in der Topzelle korreliert. Wird die Tandemstruktur durch Beleuchtung mit kurzwelliger Strahlung degradiert, so ist sichergestellt, daß das Licht vollständig in der Topzelle absorbiert wird und sich nur hier Defekte bilden. Diese „blaue“ Degradation hat denselben Effekt auf die Quantenausbeute der Bottomzelle wie die Degradation mit AM1.5-ähnlichem Licht. Durch dieses Experiment ist der Zusammenhang zwischen dem Anstieg der Quantenausbeute im langwelligen Bereich und der Degradation der Topzelle hergestellt.

Einfluß der Degradation auf das elektrische Feld

Bei der Degradation werden Defekte gebildet, die elektrisch geladen werden können und so den Verlauf des elektrischen Feldes in der Solarzelle verändern. Durch die Verknüpfung der beiden Teilzellen kann ein Austausch von Ladungsträgern statt-

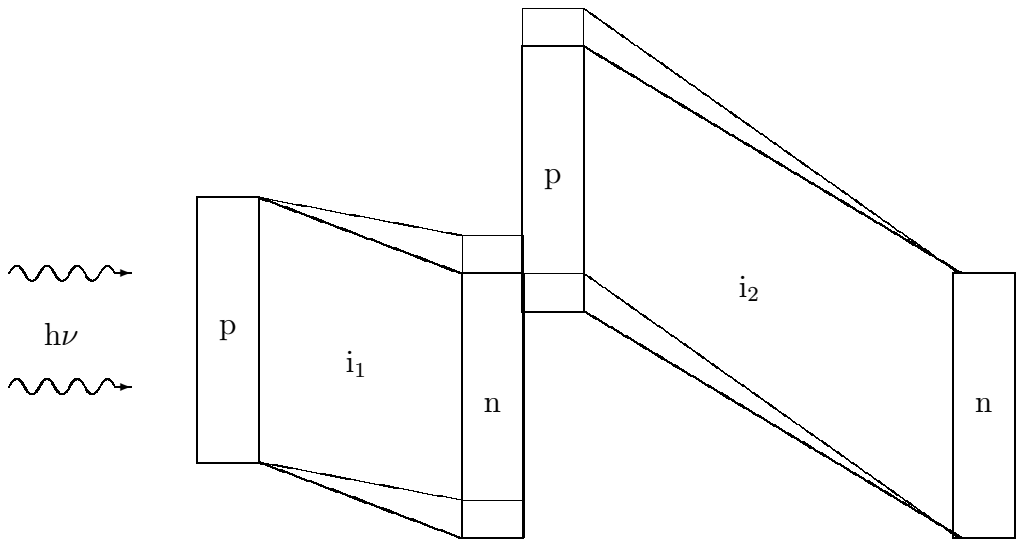

Abbildung 5.24: Schematischer Potentialverlauf in der Tandemzelle unter Beleuchtung und im Kurzschluß. Die feine Linie kennzeichnet den Zustand nach der Degradation.

finden, und die Umladevorgänge in einer Teilzelle können demnach Einfluß auf die zweite Teilzelle haben.

Im Kurzschluß und unter Beleuchtung wird die stärker absorbierende Teilzelle im Durchlaß- und die andere im Sperrbereich betrieben. Ist die Topzelle die stärker absorbierende, wie es bei der Messung an der Bottomzelle der Fall ist, so ergibt sich ein Bänderdiagramm wie in Abbildung 5.24 skizziert. Die starke Linie kennzeichnet den Verlauf im anfänglichen Zustand der Solarzelle. Die bei der Degradation im Bereich der Absorberschicht der Topzelle gebildeten Defekte laden sich negativ auf, und es ergibt sich ein Potentialverlauf wie in Abbildung 5.24 durch die feine Linie gekennzeichnet. Das Potential am n-p-Übergang und damit das elektrische Feld in der Absorberschicht der Bottomzelle wird erhöht. Dieser durch die Degradation der Topzelle bedingte Anstieg des elektrischen Feldes ist die Erklärung für die Erhöhung der Quantenausbeute im langwelligen Bereich.

Die Bedeutung der oberen Teilzelle

Die Dicke der Topzelle spielt für die Degradation ein wichtige Rolle. Je dicker die intrinsische Schicht der Topzelle ist, umso mehr Defekte werden gebildet, die sich bei Beleuchtung aufladen. Entsprechend erhöht sich das elektrische Feld in der Bottomzelle und damit die Quantenausbeute.

In Abbildung 5.25 ist die relative Zunahme der aus den spektralen Messungen bestimmten Photostromdichte der unteren über der Dicke der oberen Teilzelle aufgetragen. Es besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Topzellendicke und der Photostromzunahme. Bei sehr dünner Topzelle (80 nm) nimmt die Photostromdichte ab, da hier der Effekt der Degradation in der Bottomzelle den der Felderhöhung überwiegt.

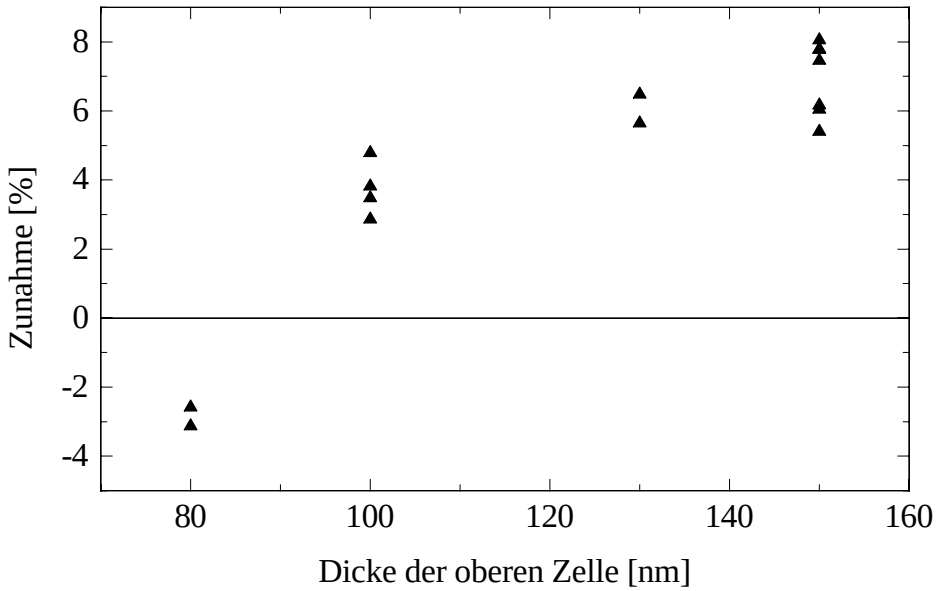

Abbildung 5.25: Die Erhöhung der Photostromdichte der Bottomzelle in Abhängigkeit von der Dicke der Topzelle.

Zu der guten Langzeitstabilität der Tandemzelle trägt der Anstieg des elektrischen Feldes in der unteren Teilzelle insofern bei, als diese bei entsprechender Dimensionierung den Strom durch die Gesamtanordnung begrenzt und die Kurzschluß-

stromdichte der Tandemzelle bei Degradation zunimmt. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Bottomzelle im Hinblick auf den Betrieb im Anfangszustand leicht zu „unterdimensionieren“, um die Stromanpassung zwischen den beiden Teilzellen für den stabilisierten Zustand zu optimieren.

Kapitel 6

Solarzellen aus nanokristallinem Silizium

Thema dieses Kapitels sind die Untersuchungen an dotierten und undotierten Schichten sowie die Entwicklung und Charakterisierung von Solarzellenstrukturen aus nanokristallinem Silizium (nc-Si).

Da die intrinsische Absorberschicht das Kernstück der Solarzelle darstellt, ist dem Einfluß der Abscheidebedingungen auf die Eigenschaften von undotierten Einzelschichten ein gesamtes Unterkapitel gewidmet, das den Untersuchungen an Solarzellenstrukturen vorangestellt ist. Hierbei zeigt sich ein klarer Zusammenhang zwischen den strukturellen und den optoelektronischen Materialeigenschaften, der bei Variation der Depositionsbedingungen erhalten bleibt.

Bei der Entwicklung nanokristalliner Solarzellen liegt der Schwerpunkt zunächst auf der Optimierung der dotierten Schichten bevor die Rolle der Absorberschicht in der Solarzelle genauer untersucht wird. Als Material für die Dotierschichten kommt sowohl nanokristallines als auch amorphes Silizium zum Einsatz, wobei die Einführung eines Heteroübergangs die Leerlaufspannung auf mehr als das Doppelte erhöht.

Messungen der Hellkennlinie und der internen Quantenausbeute, deren Auswer-

tung hier für driftbestimmte Strukturen erweitert wurde, an Solarzellen verschiedener Absorberdicke ergeben konsistent, daß nur in einem Teil der Absorberschicht ein zur Trennung der photogenerierten Ladungsträger ausreichend hohes elektrisches Feld besteht. Dieser „aktive“ Bereich der Solarzelle konnte im Verlauf dieser Arbeit von 200 nm auf 400 nm verdoppelt werden, ist damit allerdings immer noch zu klein, um hohe Wirkungsgrade erzielen zu können.

6.1 Abscheidung und Charakterisierung undotierter Schichten

Undotiertes nanokristallines Silizium ist im Hinblick auf seine optoelektronischen Eigenschaften sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen. Insbesondere der Einbau von Sauerstoff führt schon bei geringen Konzentrationen zu einem n-leitenden Verhalten des Materials und zu einer im roten Spektralbereich deutlich verringerten Quantenausbeute der Solarzellen [13, 107]. Daher ist noch mehr als beim amorphen Silizium die Präparation in einem UHV-System sowie die Trennung der Deposition von dotierten und intrinsischen Schichten von Wichtigkeit.

Durch minimale Dotierung mit Bor (einige ppm) ist es zwar ebenfalls möglich, intrinsisches Verhalten der abgeschiedenen Schichten zu erreichen [108], dieses Verfahren ist jedoch diffizil und bei Vermeidung von Sauerstoffverunreinigungen nicht nötig.

Die Evakuierung des Abschnitts der Gasleitung, in dem sich der Gasflußregler befindet, vor Beginn der Deposition führt an diesem Punkt zu einer deutlichen Verbesserung. Der Flußregler ist die Stelle im Leitungssystem, an der am ehesten Sauerstoff von außen in die Leitung gelangen kann. In Zeiten des Stillstands sammelt sich Sauerstoff in der Leitung an, der zu Verunreinigungen bei Beginn der Abscheidung führt.

Zur Optimierung der Absorberschicht wurde eine Reihe von Einzelschichten abgeschieden und im Hinblick auf ihre optischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Als Maßstab für die elektronische Qualität der Schichten dient die ambipolare Diffusionslänge, die Hell- und Dunkelleitfähigkeit und deren thermische Aktivierungsenergie. Eine Abschätzung der Größe der Kristallite sowie des amorphen Anteils im Material ist durch Ramanspektroskopie möglich. Die gleichen Schichten wurden in Solarzellen eingebaut und Korrelationen zwischen den Schicht- und den Zelleigenschaften untersucht. Bei der Plasmaabscheidung wurden Hertellungstemperatur, Anregungsfrequenz, Gaszusammensetzung und Depositionsdruck variiert.

6.1.1 Die Depositionstemperatur

Eine hohe Depositionstemperatur begünstigt das nanokristalline Wachstum und verbessert die kristalline Qualität der Schichten [109, 110, 111]. Wegen der einsetzenden Schwärzung des Substrats durch Reduktion des Zinnoxids im Plasma (s. Kap. 6.2.1) bei der Abscheidung von Solarzellen wurde die Prozeßtemperatur in dieser Arbeit jedoch nicht über 190°C erhöht.

In dem Bereich zwischen 150°C und 190°C ist kein signifikanter Einfluß der Temperatur festzustellen. Aus den Ramanmessungen ist eine leichte Abnahme des amorphen Anteils mit steigender Depositionstemperatur zu erkennen, die jedoch innerhalb der Meßtoleranzen liegt. Weder die optischen noch die elektronischen Eigenschaften der Schichten werden messbar von der Herstellungstemperatur beeinflusst.

6.1.2 Die Anregungsfrequenz

Die Anregungsfrequenz hat der Literatur zufolge Einfluß auf Wachstumsrate, Kristallitgröße und auf das Nukleationsverhalten bei Beginn des Schichtwachstums

[112, 113]. Mit steigender Frequenz wird amorphes oder poröses Material zunehmend zugunsten des kristallinen Wachstums zurückgeätzt. Die elektrischen Eigenschaften, meßbar in der Hall-Beweglichkeit der Ladungsträger, werden ebenfalls verbessert [114].

Wegen der Geometrie der Depositionskammer, die nicht für die Einkopplung hoher Frequenzen optimiert ist, konnte die Anregungsfrequenz im Rahmen dieser Arbeit nicht über 55 MHz erhöht werden. Im Bereich von 13,56 MHz bis 55 MHz zeigt die Anregungsfrequenz keinen nennenswerten Einfluß auf die gemessenen Schichteigenschaften. In den Messungen der Ramanstreuung ist eine leichte Tendenz zu verringertem amorphen Anteil festzustellen, die jedoch innerhalb des Rahmens der Meßgenauigkeit liegt. In Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [30] nimmt die Wachstumsrate mit steigender Frequenz zu, und die Haftung der Schichten auf dem Glassubstrat wird verbessert.

6.1.3 Die Wasserstoffverdünnung

Die Gaszusammensetzung, insbesondere die Verdünnung des Prozeßgases Silan in Wasserstoff, hat wesentlichen Einfluß auf das Schichtwachstum. Bis zu einer Konzentration von 7 % bis 8 % Silan in Wasserstoff überwiegt das amorphe Wachstum [115, 116]. Je höher die Wasserstoffverdünnung ist, desto stärker wird schwach gebundenes Material zurückgeätzt und es können sich dauerhaft nur noch Atome anlagern, die in Kristalliten gebunden werden. Daher sinkt mit steigender Wasserstoffverdünnung die Wachstumsrate, und die Kristallitgröße im Material nimmt zu [117, 118].

In Abbildung 6.1 sind Messungen der Ramanstreuung an Schichten dargestellt, die mit unterschiedlicher Wasserstoffverdünnung abgeschieden wurden. Der Faktor V kennzeichnet das Verhältnis von Wasserstoff- zu Silanfluß. Position und Breite des Streuungsmaximums bei ca. 519 cm^{-1} wird von den kristallinen Anteilen der Schicht bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der Wasserstoffverdünnung und

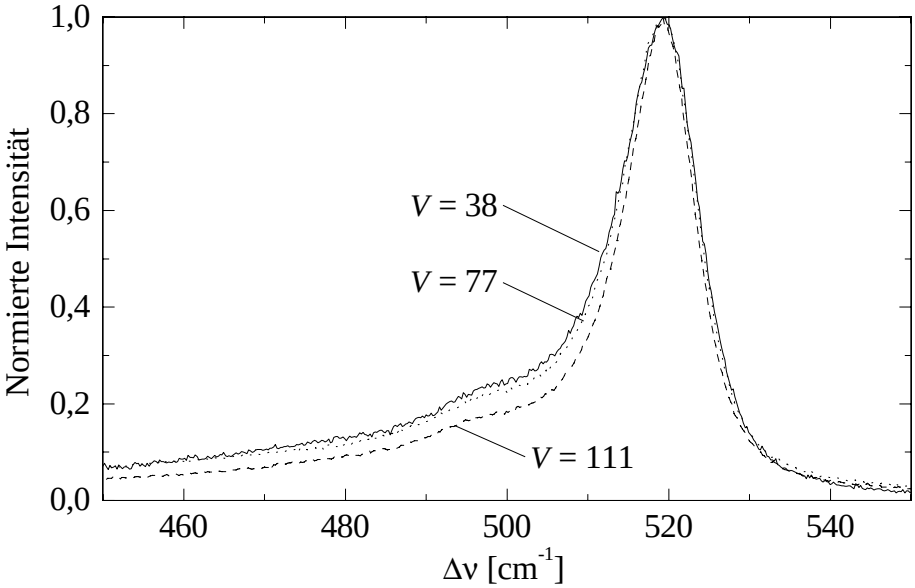

Abbildung 6.1: Messungen der Ramanstreuung an Schichten, die mit unterschiedlicher Wasserstoffverdünnung hergestellt wurden. Der Faktor V kennzeichnet das Verhältnis von Wasserstoff- zu Silanfluß. Die Proben wurden bei 270°C, 300 μbar und 55 MHz abgeschieden. Mit steigender Wasserstoffverdünnung wird das Maximum bei 519 cm^{-1} schmaler, was auf größere Kristallite in der Schicht schließen läßt.

der Breite des Maximums ist deutlich. Es wird mit steigender Verdünnung schmaler, d.h. die Kristallitgröße nimmt zu. Sie liegt im Bereich von einigen Nanometern [24], exakte Werte können jedoch aus diesen Messungen nicht ermittelt werden (s. Kapitel 4.1.1).

Die Intensität bei 480 cm^{-1}, die durch die Streuung an den amorphen Anteilen zustande kommt, nimmt mit steigender Wasserstoffverdünnung ab. Eine grobe Abschätzung des kristallinen Anteils, indem nach Gleichung 4.1 die Flächen unter den Maxima bei 519 cm^{-1}, 496,5 cm^{-1}, und 480 cm^{-1} ins Verhältnis gesetzt werden, liefert mit der Verdünnung ansteigende Werte von 71 %, 74 % und 81 % für $V = 38$, $V = 77$ bzw. $V = 111$.

Die elektronischen Eigenschaften der Schichten werden von der Wasserstoffverdün-

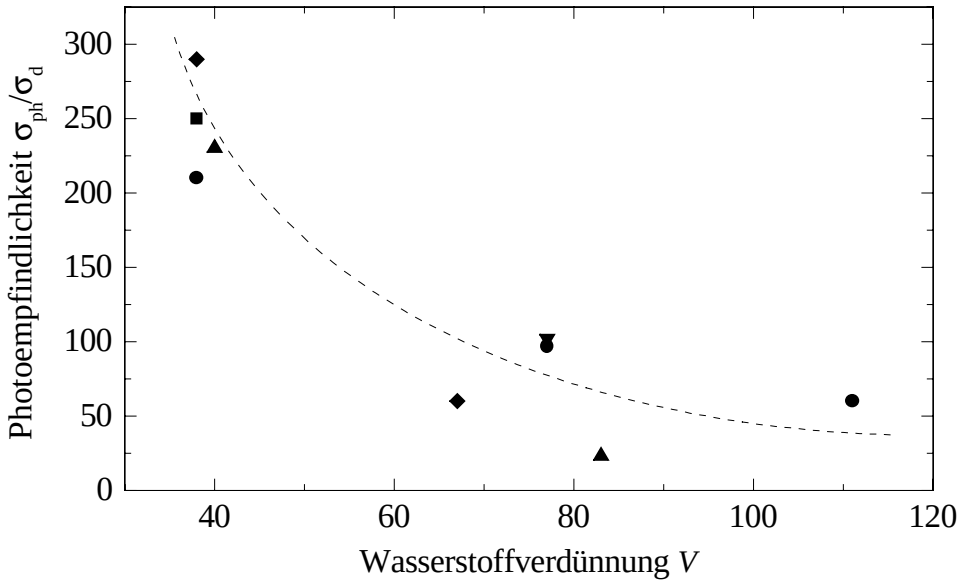

Abbildung 6.2: Abhängigkeit der Photoempfindlichkeit (bei Beleuchtung mit Weißlicht) von dem Verhältnis von Wasserstoff- zu Silanfluß V. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen verschiedene Probenserien, die bei unterschiedlichem Druck, Temperatur oder Frequenz abgeschieden wurden. Die Wasserstoffverdünnung zeigt unabhängig von den übrigen Prozeßparametern bei allen Probenserien denselben Einfluß.

nung ebenfalls stark beeinflußt. Bei hoher Verdünnung und damit hohem kristallinen Volumenanteil sind die höchsten Werte für die Diffusionslänge zu erreichen, die mit ca. 200 nm an der oberen Grenze der Meßbarkeit mittels SSPG liegen.

Die Photoleitfähigkeit σ_{ph} dieser Schichten (bei Beleuchtung mit AM1.5-ähnlichem Weißlicht) liegt im Bereich von $2 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Da die Photoleitfähigkeit jedoch durch die Lage des Ferminiveaus beeinflusst wird, kann sie alleine nicht als Maßstab dienen, sondern muß in Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie oder der Dunkelleitfähigkeit gesetzt werden [99].

Die Dunkelleitfähigkeit σ_d nimmt mit steigender Kristallinität, d.h. sinkendem amorphen Volumenanteil, zu. Die niedrigsten Werte von σ_d, die im Bereich von $3 \cdot 10^{-8}$ S/cm liegen, erreichen die Schichten, die mit geringer Wasserstoff-

verdünnung ($V = 38$) hergestellt wurden. Da die Dunkelleitfähigkeit stärker als die Photoleitfähigkeit ansteigt, nimmt das Verhältnis aus beiden mit steigender Verdünnung ab. So werden die höchsten Werte für die Photoempfindlichkeit, die im Bereich von 200–300 liegen, ebenfalls mit geringer Verdünnung erreicht. In Abbildung 6.2 ist die Photoempfindlichkeit über der Wasserstoffverdünnung V aufgetragen. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen verschiedene Probenserien. Unabhängig von den übrigen Prozeßparametern nimmt die Photoempfindlichkeit mit steigender Verdünnung ab.

Nimmt man die Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit als Maß, so ist die Abscheidung von Material mit „intrinsischem“ Verhalten im gesamten hier untersuchten Bereich der Wasserstoffverdünnung möglich. Die Aktivierungsenergie sinkt mit steigender Kristallinität, liegt jedoch bei allen Schichten im Bereich von 500 meV.

6.1.4 Der Depositionsdruck

Der Depositionsdruck hat ebenfalls Einfluß auf die Kristallitgröße und den kristallinen Volumenanteil in der Schicht. Mit steigendem Druck nimmt die Kristallinität des Materials zu [30, 100]. In Abbildung 6.3 sind die Messungen der Ramanstreuung an verschiedenen Proben dargestellt, die bei unterschiedlichem Druck hergestellt wurden. In einem weiten Bereich, bis ca. 600 μbar, nimmt die Kristallitgröße mit steigendem Druck zu, erkennbar durch das Schmalerwerden des Streuungsmaximums bei 519 cm^{-1}. Gleichzeitig nimmt der amorphe Anteil ab, der sich in der Intensität bei 480 cm^{-1} ausdrückt. Der kristalline Volumenanteil, abgeschätzt nach Gleichung 4.1, nimmt von 68 % bei 150 μbar auf 74 % bei 600 μbar zu.

Im Bereich zwischen 150 μbar und 300 μbar hat der Druck großen Einfluß auf das Schichtwachstum. So wird die Breite des „kristallinen“ Streuungsmaximums durch die Verdopplung des Drucks weit stärker beeinflußt als dies durch die Verdopplung des Wasserstoffflusses bei konstantem Druck möglich ist. Ab ca. 600 μbar bewirkt

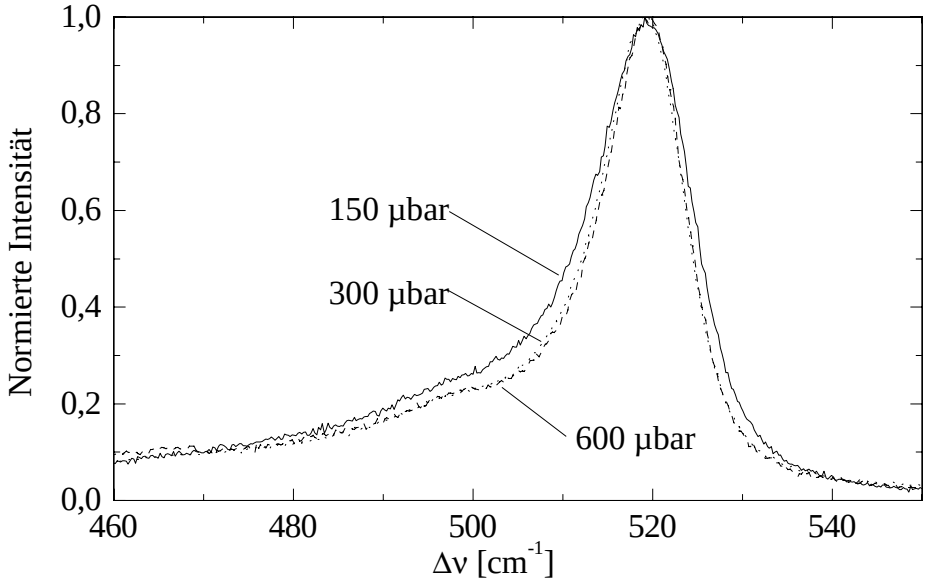

Abbildung 6.3: Ramanstreuung an einer Serie von Proben, die bei unterschiedlichem Depositionsdruck abgeschieden wurden. Die Schichten wurden bei 190°C, 55 MHz und 77facher Wasserstoffverdünnung hergestellt. Bis zu einem Druck von ca. 600 μbar nimmt die Breite des Maximums bei 519 cm^{-1} mit steigendem Druck ab, d.h. die Kristallitgröße nimmt zu.

eine weitere Erhöhung des Depositionsdrucks keine weitere Veränderung der Materialstruktur. Die Breite des Streuungsmaximums bei 519 cm^{-1} bleibt konstant, und der amorphe Anteil nimmt ebenfalls nicht weiter ab.

Die elektronischen Eigenschaften werden wie bei der Wasserstoffverdünnung nicht durch den Depositionsdruck selber, sondern durch seinen Einfluß auf die Materialstruktur bestimmt. Mit steigendem Druck wächst die Kristallinität der Filme, und der Anteil an amorphen Bereichen nimmt ab. Die Aktivierungsenergie sinkt, und die Dunkelleitfähigkeit nimmt zu. Da die Photoleitfähigkeit zwar ebenfalls ansteigt, aber nicht im demselben Maß, sinkt das Verhältnis von Photo- zu Dunkelleitfähigkeit. Der Einfluß des Depositionsdrucks auf die Photoempfindlichkeit ist vergleichbar mit dem der Wasserstoffverdünnung.

6.2 Solarzellenstrukturen aus nanokristallinem Silizium

Solarzellen aus nanokristallinem Silizium (nc-Si) werden wie die aus amorphem Material in pin-Struktur abgeschieden, da zum Ladungstransport ebenfalls ein internes elektrisches Feld nötig ist [91, 11, 92]. Da nc-Si ein indirekter Halbleiter mit entsprechend geringem Absorptionskoeffizienten ist, ist im Vergleich zu amorphen Solarzellen eine wesentlich dickere Absorberschicht (Faktor 5-10) zur vollständigen Absorption des nutzbaren Spektralbereichs nötig.

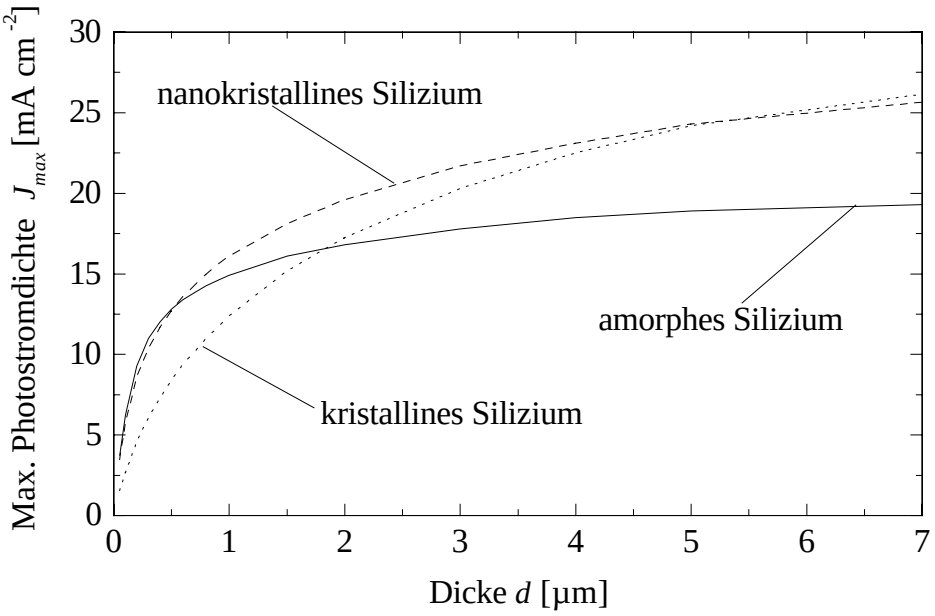

Abbildung 6.4: Die theoretisch mögliche Photostromdichte bei Beleuchtung mit dem Normspektrum AM1.5 in Abhängigkeit von der Absorberdicke für amorphes, nanokristallines und kristallines Silizium. Dargestellt ist der Bereich dünner Schichten bis 7 μm, in dem noch keine Sättigung zu erkennen ist. Der Berechnung liegt der Verlauf der Absorptionskoeffizienten (s. Kap. 2.3) zugrunde.

Die aus dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten berechnete, theoretisch erreichbare Photostromdichte ist in Abbildung 6.4 für die drei Materialien amorphes,

nanokristallines und kristallines Silizium über der Dicke der Absorberschicht aufgetragen. Hierzu wurde unter der Annahme, daß jedes absorbierte Photon ein Ladungsträgerpaar erzeugt und daß alle erzeugten Ladungsträger zu den Kontakten gelangen, das Normspektrum AM1.5 zugrunde gelegt.

Bis zu einer Absorberdicke von ca. 600 nm kann mit amorphem Silizium mit dem im kurzwelligen Bereich höchsten Absorptionskoeffizienten die höchste Stromausbeute erzielt werden. In diesem Bereich liegt der mit nanokristallinem Material erreichbare Strom dennoch um nur ca. 10 % darunter. Ab einer Schichtdicke von ca. 600 nm überwiegt der Beitrag der niederenergetischen Photonen, die im amorphen Silizium nicht genutzt werden können, und die Kurven kreuzen sich. Während im amorphen Material eine Absorberdicke von ca. 800 nm ausreicht, um 80 % der nutzbaren Strahlung zu absorbieren, ist hierzu im nanokristallinen Silizium eine Schichtdicke von mehreren Mikrometern nötig [14].

Die Struktur der im Rahmen dieser Arbeit gefertigten Solarzellen besteht analog zu amorphen Solarzellen aus einem transparenten Frontkontakt, den nanokristallinen p-, i- und n-Schichten und einem metallischen Rückkontakt. Als Frontkontakt dient mit Zinnoxid beschichtetes Glas („Asahi-U“), und als Rückkontaktmaterial wird Silber eingesetzt.

Zur Optimierung der nanokristallinen pin-Solarzellen ist nicht nur die Qualität der einzelnen Schichten von Bedeutung, sondern es ist wiederum ihr Zusammenspiel ausschlaggebend. Insbesondere ist das Schichtwachstum zu Beginn des Prozesses verschieden von dem in dessen weiteren Verlauf [93, 94]. Eine Optimierung der Schichteigenschaften ohne Berücksichtigung der vorgegebenen Schichtdicken ist daher nicht sinnvoll. Insofern ist zuerst die Funktion der extrem dünnen Dotierschichten in der Solarzelle sicherzustellen, bevor die Optimierung der intrinsischen Schicht im Mittelpunkt stehen kann.

6.2.1 Die Abscheidung auf dem Frontkontakt

Die für das nanokristalline Wachstum nötige hohe Wasserstoffverdünnung der Prozeßgase (Faktor 30–100) ist für die Abscheidung auf ungeschütztem Zinnoxid problematisch. Zinnoxid wird durch das Wasserstoffplasma zu metallischem Zinn reduziert, und die Transparenz der Frontelektrode nimmt ab [95, 96]. Dabei hat die Temperatur des Substrates entscheidenden Einfluß.

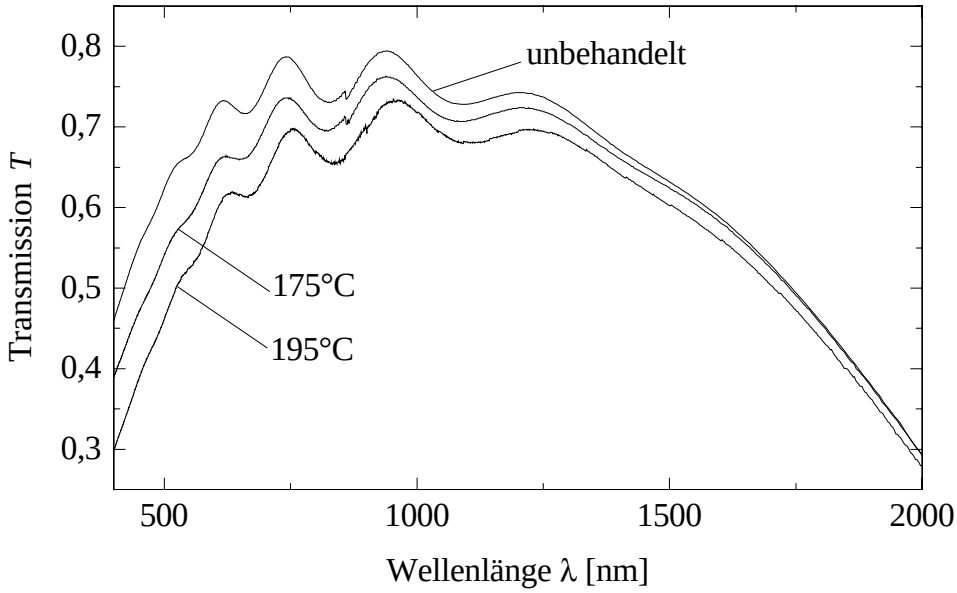

Abbildung 6.5: Reduktion des Zinnoxids durch ein Wasserstoffplasma zu metallischem Zinn. Die Messungen zeigen die Transmission zweier Schichten, die bei verschiedenen Substrattemperaturen (175°C bzw. 195°C) jeweils für 5 Minuten einem reinen Wasserstoffplasma ausgesetzt waren, im Vergleich zu einer unbehandelten Schicht. Der Effekt der Schwärzung tritt ab einer Substrattemperatur von ca. 150°C auf.

Abbildung 6.5 demonstriert diesen Sachverhalt. Dargestellt ist die Transmission zweier mit Zinnoxid beschichteter Glassubstrate, die bei einer Substrattemperatur von 175°C bzw. 195°C für die Dauer von 5 Minuten einem reinen Wasserstoffplasma ausgesetzt waren, im Vergleich zu einer unbehandelten Schicht. Ab ca. 150°C

tritt eine Schwärzung des Substrates auf, die mit steigender Temperatur zunimmt. Bei längerer Lagerung an Luft (mehrere Monate) läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung ab, und das Substrat weist wieder dieselbe Transparenz auf wie zu Anfang.

Bevor sich bei der Abscheidung der p-Schicht eine geschlossene Schicht gebildet hat, die das Zinnoxid weiterhin vor dem Plasma schützt, wird demnach die Transparenz der Frontelektrode reduziert. Um die Stromausbeute der Solarzelle durch diesen Effekt nicht zu beeinträchtigen, muß entweder die Depositionstemperatur unterhalb von 150°C liegen oder es muß vor der Abscheidung eine schützende Zwischenschicht aufgebracht werden [97, 98].

Die im Rahmen dieser Arbeit gefertigten Solarzellen wurden in einem Temperaturbereich abgeschieden, der die für das Zinnoxid kritische Temperatur nicht wesentlich übersteigt. Dabei wurde für Untersuchungen im oberen Temperaturbereich (bis 190°C) eine leichte Verminderung der Stromausbeute in Kauf genommen.

6.2.2 Der Einfluß der Dotierschichten

Die p-Schicht

Für die Funktion der p-Schicht ist neben einer hohen Leitfähigkeit und Transparenz insbesondere von Bedeutung, daß diese Eigenschaften auch bei geringen Schichtdicken realisierbar sind. Dazu ist es erstens wichtig, daß sich schnell eine geschlossene Schicht bildet, und zweitens, daß der Anteil an amorphem Material gering ist.

Der Depositionsdruck hat auf alle diese Eigenschaften der wachsenden Schicht großen Einfluß [100, 101, 30]. Mit steigendem Druck nehmen sowohl der kristalline Volumenanteil als auch die Größe der Kristallite zu. Die Dotiereffizienz, die in nanokristallinem Material ohnehin sehr viel höher ist als in amorphem [16], steigt ebenfalls mit dem Depositionsdruck an, und zwar insbesondere in dünnen

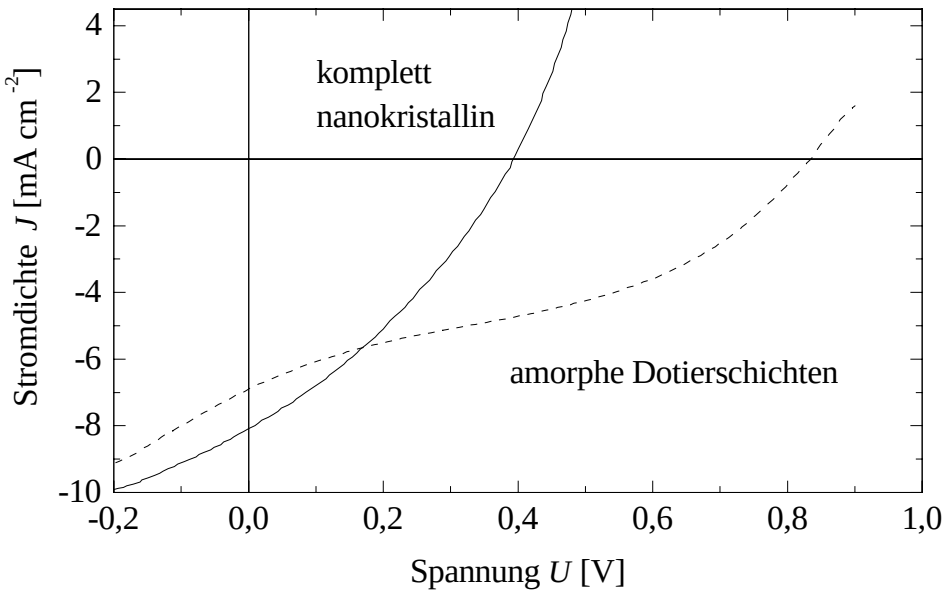

Abbildung 6.6: Strom-Spannungskennlinien einer durchgehend nanokristallinen pin-Solarzelle und einer Zelle, deren p-Schicht aus amorphem Siliziumkarbid mit einem Bandabstand von 2 eV besteht. Die Leerlaufspannungen betragen 370 mV bzw. 870 mV. Der dazugehörige Wirkungsgrad beträgt 1,5 % bzw. 2,5 %.

Schichten [100].

Bei einem Depositionsdruck von 300 μbar konnte mit einer Gaszusammensetzung von 0,2 % Diboran in Silan und 40facher Wasserstoffverdünnung (0,2 sccm B_2H_6 in SiH_4, 1,3 sccm SiH_4, 52 sccm H_2) eine Leitfähigkeit von 4 S/cm bei einer Aktivierungsenergie von 20 meV erreicht werden. Die Depositionstemperatur betrug dabei 150°C und die Frequenz der Plasmaanregung 55 MHz. Die für die Funktion der Solarzelle nötige Dicke der p-Schicht konnte auf ca. 25 nm reduziert werden.

Die Leerlaufspannung der nanokristallinen pin-Zellen ist vom Bandabstand der p-Schicht abhängig. Wird die nanokristalline durch eine amorphe p-Schicht mit wesentlich höherem Bandabstand ersetzt, so kann die Leerlaufspannung deutlich vergrößert werden. In Abbildung 6.6 ist die Strom-Spannungskennlinie einer solchen Solarzelle im Vergleich zu einer komplett nanokristallinen dargestellt. Die

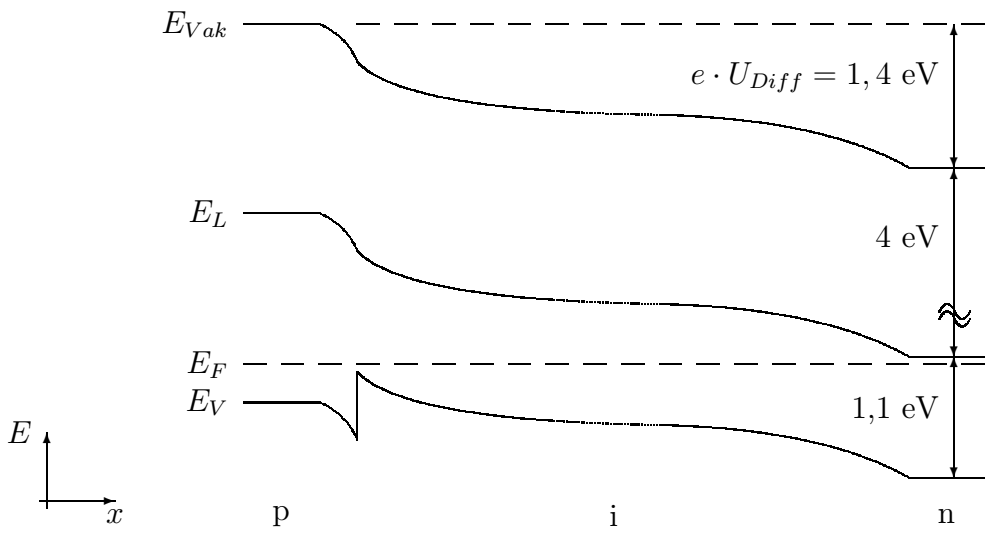

Abbildung 6.7: Der Potentialverlauf in einer nanokristallinen Solarzelle mit amorpher p-Schicht hohen Bandabstands.

amorphe p-Schicht hat eine Dicke von 15 nm und einen Bandabstand von 2 eV.

Im Vergleich zur durchgehend nanokristallinen Zelle wird die Leerlaufspannung durch die amorphe p-Schicht von 370 mV auf 870 mV mehr als verdoppelt. Der Heteroübergang erzeugt jedoch zwischen amorphem und nanokristallinem Silizium eine Potentialbarriere für die Defektelektronen, die den S-förmigen Verlauf der Kennlinie zur Folge hat.

In Abbildung 6.7 ist der Potentialverlauf dieser Struktur (nach dem Anderson-Modell) skizziert, der sich aus einer Zusammenschau verschiedener, teils widersprüchlicher Literaturangaben [102, 103, 104, 105] als der am ehesten zutreffende ergibt. Wegen des hohen Bandabstandes des p-a-SiC:H erhöht sich die Diffusionsspannung gegenüber einer Solarzelle mit nanokristalliner p-Schicht von 0,95 V auf 1,4 V, wodurch die Erhöhung der Leerlaufspannung verständlich wird.

Der Heteroübergang zwischen p- und i-Schicht bewirkt einen hohen Potentialwall, der den Transport der Löcher hemmt und somit den Füllfaktor verringert. Dem-

nach kann mit einer solchen Struktur zwar die Leerlaufspannung erhöht werden, jedoch nur unter starker Beeinträchtigung der Ladungsträgersammlung. Um eine hohe Sammlungseffizienz zu erreichen, muß die pin-Struktur durchgehend aus nanokristallinem Material bestehen oder die Potentialbarriere für die Defektelektronen tunnelbar werden.

Wegen des säulenartigen Wachstums von nc-Si können sich bei komplett nanokristallinen Solarzellen leicht Kurzschlußpfade zwischen der intrinsischen Schicht und dem Frontkontakt bilden. Die Strom-Spannungskennlinien solcher Zellen zeichnen sich daher häufig durch den deutlichen Einfluß eines Parallelwiderstands aus. Eine dünne amorphe Zwischenschicht am p-i-Übergang kann diese Strompfade unterbrechen und das Sperrverhalten der Solarzelle deutlich verbessern [106]. Hierzu reicht eine Schichtdicke von 5 nm aus, wobei mit p-leitendem amorphem Siliziumkarbid hohen Bandabstands (2 eV) der größte Effekt erzielt wurde. Die Leerlaufspannung stieg so von 360 mV auf 390 mV. Es treten nur noch vereinzelt Kurzschlüsse auf, und der verbleibende parallele Strompfad ist im wesentlichen auf den Einfluß der hochleitfähigen n-Schicht zurückzuführen.

Die n-Schicht

Die Dotiereffizienz in nanokristallinem Silizium erlaubt auch in n-leitendem Material eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit geringer thermischer Aktivierungsenergie. Mit einer Gaszusammensetzung von 0,8 % Phosphin in Silan und 20facher Wasserstoffverdünnung konnten Schichten abgeschieden werden, deren Leitfähigkeit im Bereich von 13 S/cm bei einer Aktivierungsenergie von 20 meV liegt.

Obwohl die Dicke der n-Schicht in der pin-Struktur um mehrere Größenordnungen unter den lateralen Abmessungen der Zellenfläche liegt, kann die Querleitung in dieser Schicht wegen ihrer hohen Leitfähigkeit nicht vernachlässigt werden [11, 106]. Die Umgebung ist elektrisch mit der eigentlichen Solarzelle verbunden und nimmt Einfluß auf die Strom-Spannungskennlinie. Da der Frontkontakt nicht

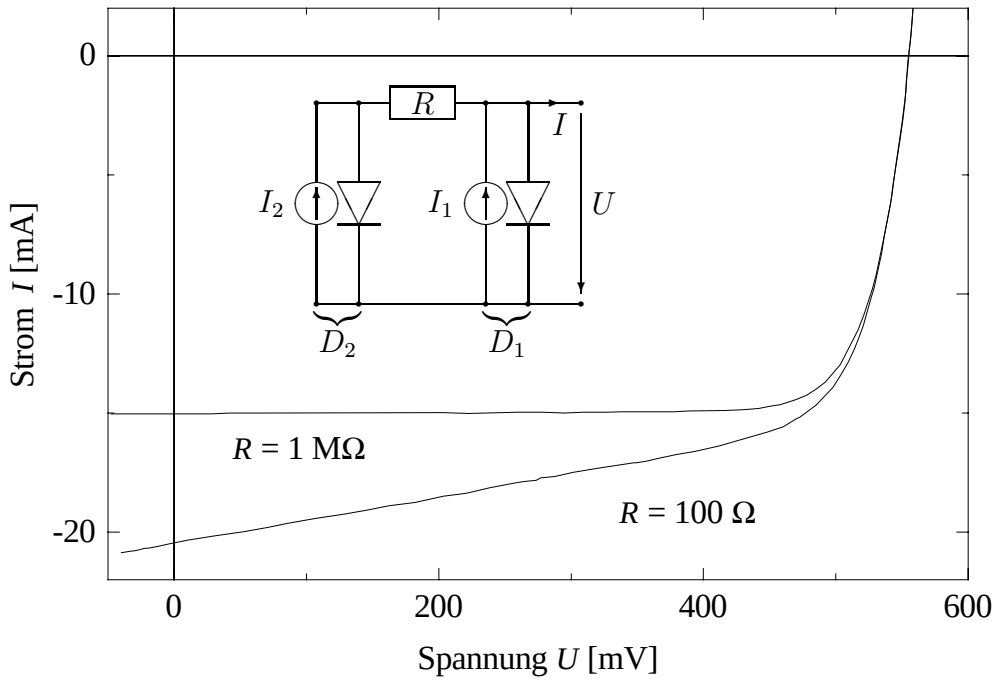

Abbildung 6.8: Einfluß der Kontaktumrandung auf die Strom-Spannungskennlinie durch die hohe Leitfähigkeit der n-Schicht. Die n-Schicht verbindet durch den endlichen Widerstand R die Solarzelle D_1 mit der Umgebung D_2. Je geringer der Widerstand R ist, desto größer ist der Beitrag der Ungebung zum gemessenen Kurzschlußstrom.

strukturiert ist, werden die Ladungsträger, die in der Umrandung des Kontaktes generiert werden, ebenfalls gesammelt und fälschlicherweise zum Kurzschlußstrom addiert.

In Abbildung 6.8 ist das Ersatzschaltbild dieser Struktur und die dazugehörigen simulierten Strom-Spannungskennlinien dargestellt. Der eigentlichen Solarzelle D_1 ist über den Widerstand R, der die Querleitung in der n-Schicht berücksichtigt, die Diode D_2 parallel geschaltet. Die Diode D_2 stellt die ebenfalls als Solarzelle fungierende Umgebung der Diode D_1 dar. Im Ersatzschaltbild bestehen die Solarzellen D_1 bzw. D_2 lediglich aus einer Stromquelle (I_1 bzw. I_2) mit parallel geschalteter Diode. Serien- und Parallelwiderstand werden der Übersichtlichkeit wegen nicht berücksichtigt.

In den simulierten Kennlinien wird der Einfluß der n-Schicht deutlich. Je größer der Widerstand R, je geringer also die Querleitfähigkeit, desto geringer ist der Einfluß der Umrandung auf die Strom-Spannungskennlinie der Struktur. Bei unendlich großem Widerstand ergibt sich die ideale Solarzellenkennlinie. Mit steigender Querleitfähigkeit der n-Schicht wächst der Anteil der aus der Umrandung gesammelten Ladungsträger am Kurzschlußstrom.

Für eine korrekte Messung der Strom-Spannungskennlinie muß die Solarzelle entweder durch eine passende Maske beleuchtet oder die n-Schicht neben dem Kontakt entfernt werden. In einem Hot-wire-Prozeß ist bei Verwendung von reinem Wasserstoff als Prozeßgas ein Ätzen von nanokristallinem Silizium möglich [96]. Das Metall des Rückkontakts wird bei dem Ätzprozeß nicht angegriffen, so daß es als Maskierung dienen kann. Wie in Abbildung 6.9 dargestellt, wird die n-Schicht komplett entfernt. Unter Umständen wird dabei auch ein Teil der intrinsischen Schicht abgetragen.

In Abbildung 6.10 sind die Kennlinien einer so behandelten Solarzelle vor und nach dem Rückätzen der umrandenden n-Schicht dargestellt. Bei ganzflächiger Beleuchtung liefert die Sammlung über die Kontaktumrandung vor dem Ätzschritt einen deutlichen Anteil des Stromes. Dadurch wird der Wirkungsgrad der Solarzelle überschätzt. So sinkt der aus diesen Messungen ermittelte Wert von 3,3 % auf 2,2 %. Die Leerlaufspannung wird durch das Rückätzen von 370 mV auf 380 mV und der Füllfaktor von 30 % auf 52 % erhöht.

Um die Strom-Spannungscharakteristik einer nanokristallinen Solarzelle zuverlässig messen zu können, muß demnach immer sichergestellt sein, daß der Einfluß der Umrandung vernachlässigt werden kann.

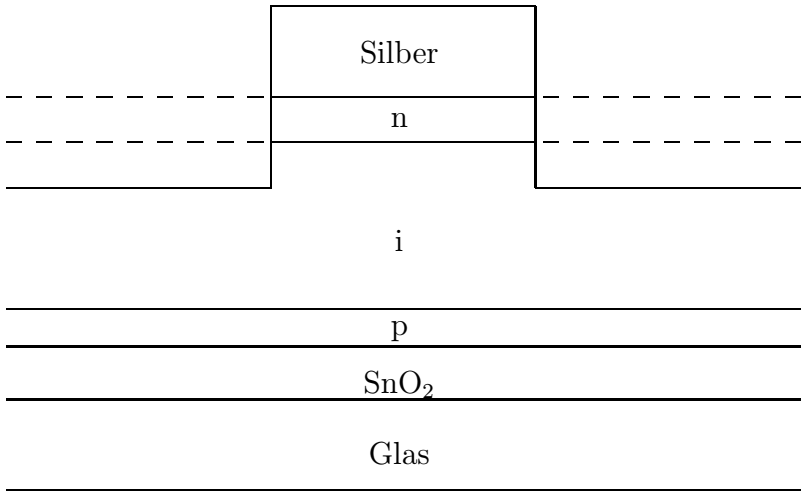

Abbildung 6.9: Struktur der Solarzelle nach dem Rückätzen der n-Schicht und eines Teiles der i-Schicht. Der Rückkontakt dient als Ätzmaske.

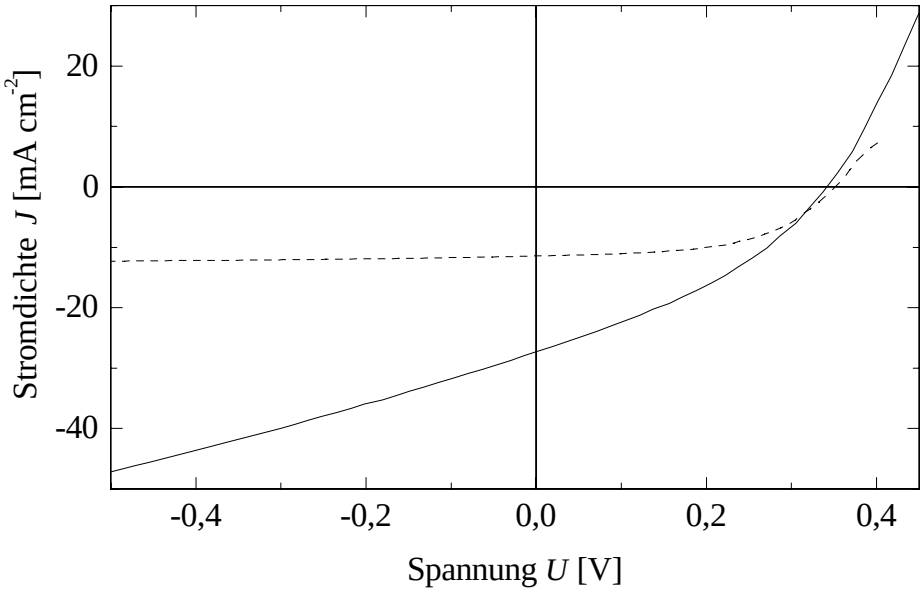

Abbildung 6.10: Strom-Spannungskennlinie einer nanokristallinen pin-Diode bei ganzflächiger Beleuchtung vor und nach Rückätzen der n-Schicht, wie in Abb. 6.9 illustriert. Durch den Wegfall des zusätzlichen Strompfads wird das Sperrverhalten der Solarzelle deutlich verbessert. Die Leerlaufspannung erhöht sich von 370 mV auf 380 mV.

6.2.3 Die Absorberschicht

Die hohe Empfindlichkeit des intrinsischen Materials gegenüber Verunreinigungen äußert sich in einer ebenfalls hohen Anfälligkeit der Solarzellenparameter gegenüber Schwankungen der Depositionsbedingungen. Daher beruhen die folgenden Ausführungen jeweils auf einer Mittelung über mehrere Versuchsreihen.

Zur Absorption der nutzbaren Strahlung ist eine Schichtdicke von mehreren Mikrometern nötig. Daher ist eine geringe Defektdichte sowie ein geringer amorpher Volumenanteil im intrinsischen Material von entscheidender Bedeutung, um in der kompletten Absorberschicht ein zur Ladungstrennung ausreichendes elektrisches Feld aufrechterhalten zu können. Außerdem reduziert der n-leitende Charakter von Schichten, die mit Sauerstoff verunreinigt sind, das interne elektrische Feld.

Ist der amorphe Anteil und damit die Defektdichte im Material zu hoch, so wird das elektrische Feld im mittleren Bereich der Absorberschicht abgeschirmt, und es können nicht alle photogenerierten Ladungsträger zu den Kontakten gelangen. Nur der Teil der intrinsischen Schicht, in der ein ausreichend hohes Feld besteht, funktioniert als Solarzelle, während die im Rest der Schicht absorbierten Photonen für die Energiewandlung verloren sind. Dies führt dazu, daß die Photostromdichte ab einer gewissen Absorberdicke nicht durch die Absorption begrenzt ist, sondern durch den Ladungsträgerverlust in den feldfreien Bereichen.

Untersuchungen zur photovoltaisch aktiven Schichtdicke

Während die mit mäßiger Wasserstoffverdünnung ($V = 38$) abgeschiedenen Schichten eine geringe Dunkelleitfähigkeit sowie die höchsten Werte für die Photoempfindlichkeit aufweisen, ist ihre Defektdichte dennoch zu hoch, um für den Einbau in dickere Solarzellen (im Bereich von μm) geeignet zu sein. In Abbildung 6.11 ist die spektrale Quantenausbeute einer Serie von Solarzellen dargestellt, deren Absorberschichten mit 38facher Wasserstoffverdünnung abgeschieden wurden. Die

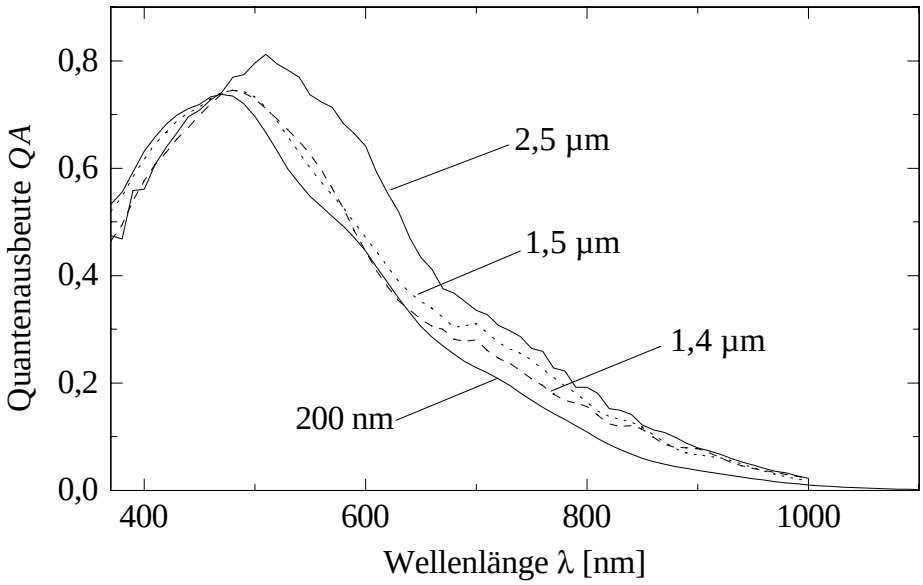

Abbildung 6.11: Spektrale Quantenausbeutemessungen an Zellen verschiedener Absorberdicke. Die Ausbeute steigt nur geringfügig mit der Dicke an, da die Defektdichte in der intrinsischen Schicht das interne elektrische Feld abschirmt und so nur ein Teil der Absorberschicht als Solarzelle funktionieren kann.

Dicke der Solarzellen variiert zwischen 200 nm und 2,5 μm. Die Kurzschlußstromdichte steigt nur geringfügig mit der Schichtdicke an, von 6 mA/cm^2 für die 200 nm dicke Solarzelle bis auf 9 mA/cm^2 für die 2,5 μm dicke. Diesen Messungen zufolge geht der Bereich, in dem ein zur Ladungstrennung ausreichendes elektrisches Feld besteht, nur wenig über die ersten 200 nm der Absorberschicht hinaus.

Eine zusätzlich angelegte Spannung in Sperrichtung bei der Messung der spektralen Quantenausbeute ermöglicht die Extraktion eines großen Teils der Ladungsträger, die im Kurzschlußfall nicht zu den Kontakten gelangen können. In Abbildung 6.12 sind die spektralen Messungen an einer Solarzelle (2,5 μm Absorberdicke) bei verschiedenen Vorspannungen dargestellt. Durch die Vorspannung steigt die Quantenausbeute im gesamten Spektralbereich deutlich an. Im langwelligen Bereich ist nur durch diese Art der Messung überhaupt ein Signal messbar. Demnach ist in der

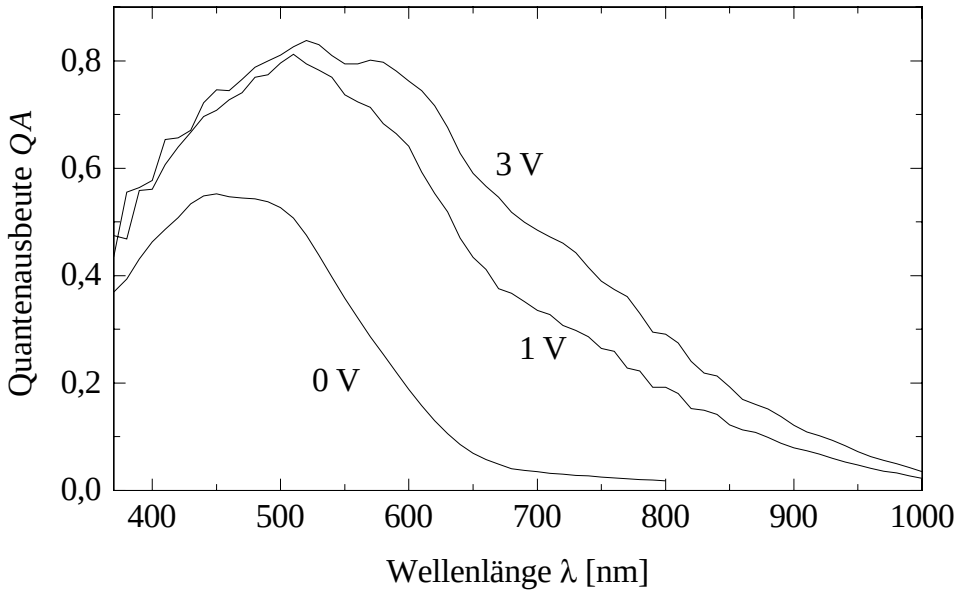

Abbildung 6.12: Messungen der spektralen Quantenausbeute an einer Solarzelle von 2,5 μm Dicke. Die Messungen wurden unter Kurzschluß und mit einer Sperrspannung von 1 V bzw. 3 V durchgeführt. Durch die Vorspannung wird im gesamten Spektralbereich eine deutlich erhöhte Quantenausbeute gemessen. Die aus diesen Messungen berechneten Photostromdichten betragen 6 mA/cm^2, 15 mA/cm^2 bzw. 18 mA/cm^2.

gesamten Absorberschicht das interne elektrische Feld zu schwach, um für einen ausreichenden Ladungstransport sorgen zu können. Im hinteren Teil der intrinsischen Schicht, wo der langwellige Teil des Spektrums absorbiert wird, ist das Feld so gering, daß gar keine Ladungsträger bis zu den Kontakten gelangen.

Wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, ist durch die Messung der internen Quantenausbeute eine Abschätzung der Sammellänge der Ladungsträger möglich. Trägt man die inverse interne Quantenausbeute über der Absorptionstiefe der einfallenden Strahlung auf, so kann aus der Steigung der so erhaltenen Kurve der Weg bestimmt werden, die die den Transport begrenzenden Ladungsträger, im vorliegenden Fall die Defektelektronen, bis zum Kontakt zurücklegen können. Im Fall diffusionsbestimmter Solarzellen wird so die Diffusionslänge bestimmt, im Fall driftbestimmter

Solarzellen wie bei den nanokristallinen pin-Zellen entspricht der erhaltene Wert der Driftlänge. Voraussetzung für die Bestimmung der Sammellänge ist, daß die Absorberdicke der Solarzelle die Absorptionstiefe des einfallenden Lichts übersteigt.

Die interne Quantenausbeute wurde aus der externen Quantenausbeute durch Berücksichtigung der Reflexion an der Oberfläche der Solarzelle bestimmt. In Abbildung 6.13 ist die inverse interne Quantenausbeute einer 2,5 μm dicken nanokristallinen Siliziumzelle über der spektralen Absorptionstiefe aufgetragen. Die bei der Messung angelegte Sperrspannung variiert zwischen 0 V und 3 V. Nach Gleichung 4.22 ist die inverse interne Quantenausbeute IQA gegeben durch

$$IQA^{-1} = 1 + \frac{L_{abs}}{L_{D,p}} \quad , \tag{6.1}$$

mit der Absorptionstiefe L_{abs} und der Driftlänge der Löcher $L_{D,p}$. Der Achsenabschnitt der Meßkurven liegt demnach immer bei 1 und ihre Steigung entspricht der inversen Löcherdriftlänge.

Die Vorspannung erzeugt in der intrinsischen Schicht ein zusätzliches elektrisches Feld, das sich dem internen Feld überlagert und die Driftlänge der Ladungsträger erhöht. Die Driftlänge ist proportional zum elektrischen Feld E und damit zur angelegten Spannung U

$$L_{D,p} = \mu_p \cdot \tau_p \cdot E = \mu_p \cdot \tau_p \cdot (E_i + \frac{U}{d}) \quad . \tag{6.2}$$

Der Proportionalitätsfaktor ist das $\mu\tau$-Produkt der Löcher.

In Abbildung 6.14 ist die aus diesen Messungen bestimmte Driftlänge über der Vorspannung aufgetragen. Im Kurzschlußfall beträgt die Driftlänge ca. 250 nm, was mit den Überlegungen zur Dickenabhängigkeit der Quantenausbeute in Abbildung 6.11 übereinstimmt. Bei einer Vorspannung von 3 V erhöht sich die Driftlänge auf ca. 5 μm. Die Proportionalität zwischen Spannung und Driftlänge ist gegeben. Die Steigung der Regressionsgeraden, die dem $\mu\tau$-Produkt der Löcher entspricht,

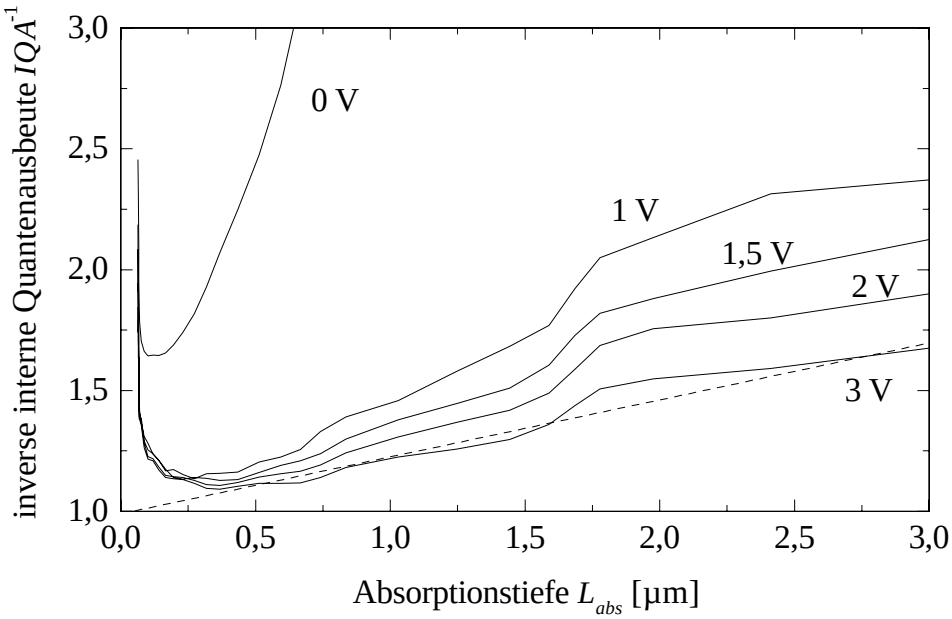

Abbildung 6.13: Die inverse interne Quantenausbeute einer 2,5 μm dicken Solarzelle bei verschiedenen Vorspannungen. Die Driftlänge der Löcher, die wie durch die Regressionsgerade angedeutet aus der inversen Steigung der Meßkurven bestimmt werden kann, steigt mit steigender Vorspannung an.

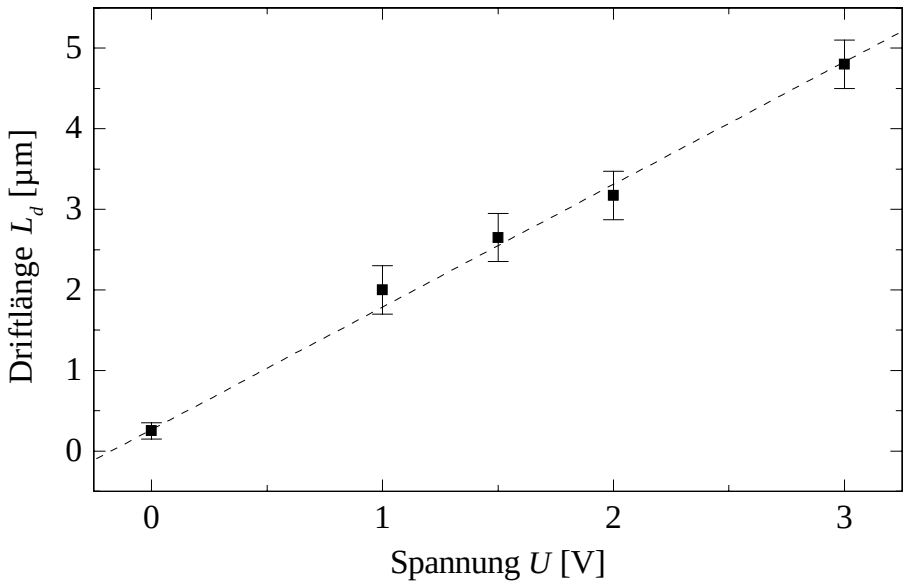

Abbildung 6.14: Die aus Abbildung 6.13 bestimmte Driftlänge der Löcher in Abhängigkeit von der während der Messung angelegten Spannung.

beträgt 3,8 cm^2 V^{-1}. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem aus SSPG-Messungen ermittelten Wert von 3,5 cm^2 V^{-1} überein.

Eine Erhöhung der Wasserstoffverdünnung während der Abscheidung der intrinsischen Schicht ($V = 77$) bringt eine Verbesserung der Ladungsträgersammlung in der Solarzelle. Dementsprechend sind die Füllfaktoren deutlich erhöht. Die erreichten Werte nach dem Rückätzen der n-Schicht liegen bei 55 %, im Vergleich zu maximal 40 % bei der Abscheidung mit 38facher Wasserstoffverdünnung.

Der Bereich der Absorberschicht, in dem ein ausreichend hohes elektrisches Feld aufrechterhalten werden kann, ist weiter ausgedehnt. Die Absorberdicke kann bis auf ca. 500 nm erhöht werden, bis ein Einbruch des Füllfaktors festzustellen ist. Die Kurzschlußstromdichte steigt auf 13 mA/cm^2, und der Wirkungsgrad erreicht einen Wert von 2,5 %.

Wasserstoffbehandlung

Eine Wasserstoffpassivierung der Schichten erhöht sowohl die Photo- als auch die Dunkelleitfähigkeit des Materials. Die Passivierung kann in einem Plasma oder durch thermokatalytische Anregung des Wasserstoffs erfolgen. Da die Photoleitfähigkeit etwa um den Faktor 4, die Dunkelleitung jedoch bis um eine Größenordnung ansteigt, nimmt das Verhältnis aus beiden ab. Dieser Vorgang ist reversibel, bei der Lagerung der Schichten an Luft werden innerhalb eines Zeitraumes von Stunden bis Tagen die ursprünglichen Werte wieder erreicht.

Auch bei fertiggestellten Solarzellen zeigt die Wasserstoffpassivierung deutliche Wirkung. Trotz der Abdeckung durch die n-Schicht und den Rückkontakt erreicht der Wasserstoff die intrinsische Schicht. Die Passivierung verbessert insbesondere den Füllfaktor und die Leerlaufspannung.

In Abbildung 6.15 ist die Strom-Spannungskennlinie einer 400 nm dicken nanokristallinen Solarzelle vor und nach der Passivierung gezeigt. Die Zelle wurde

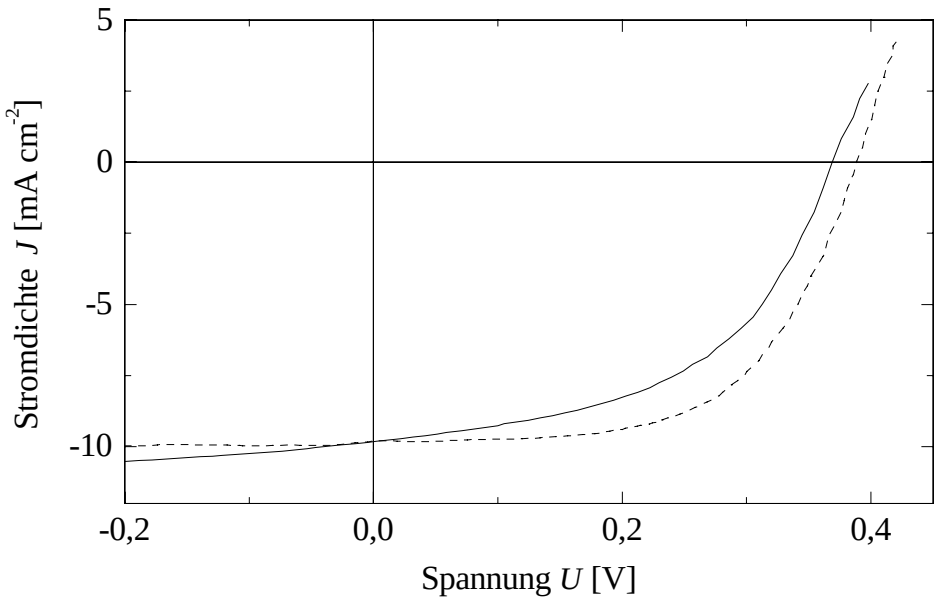

Abbildung 6.15: Die Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle vor und nach der Wasserstoffpassivierung. Die Zelle wurde bei 100°C für 30 Minuten einem Wasserstoffplasma ausgesetzt. Die Passivierung erhöht die Leerlaufspannung von 380 mV auf 406 mV und den Wirkungsgrad von 1,8 % auf 2,3 %.

bei einer Temperatur von 100°C für die Dauer von 30 Minuten einem VHF-Wasserstoffplasma ausgesetzt. Die Leerlaufspannung erhöht sich von 380 mV auf 406 mv, der Füllfaktor von 50 % auf 57 % und der Wirkungsgrad der Solarzelle steigt von 1,8 % auf 2,3 % an. Durch die Lagerung an Luft setzt der umgekehrte Prozeß ein, und nach ca. 24 Stunden hat die Solarzelle wieder ihren ursprünglichen Zustand erreicht. Wird die Solarzelle weiterhin im Vakuum gelagert, so bleiben die Verbesserungen erhalten.

Einfluß erhöhter Temperatur

Auch ein Tempern im Vakuum kann die Solarzelleneigenschaften verbessern. In Abbildung 6.16 ist die Veränderung der Solarzellenkennlinie durch ein Tempern bei

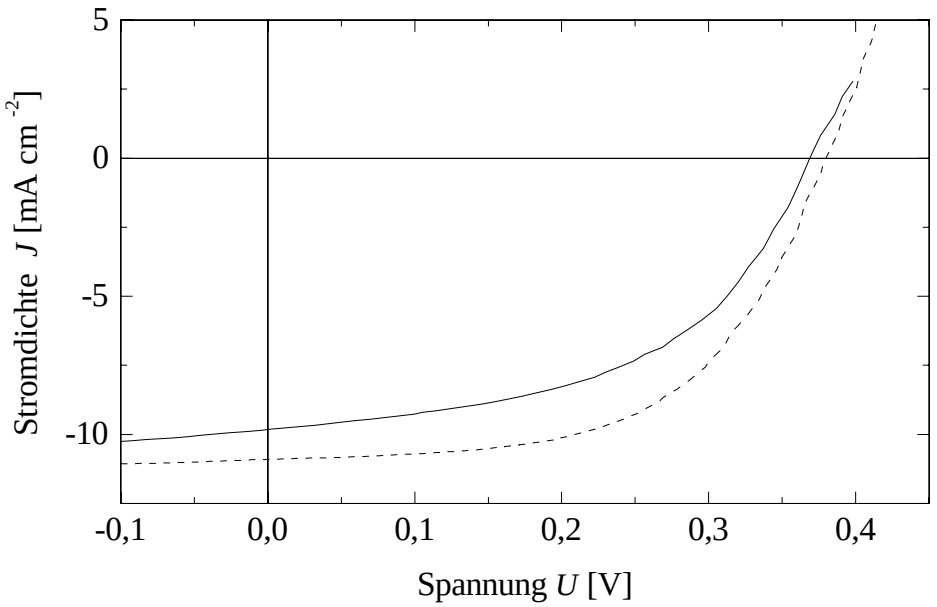

Abbildung 6.16: Veränderung der Strom-Spannungscharakteristik durch das Tempern der Solarzelle über 24 Stunden bei 100°C. Der Wirkungsgrad steigt von 1,8 % auf 2,2 % an.

100°C gezeigt. Füllfaktor, Leerlaufspannung und Kurzschlußstromdichte steigen auch ohne das Wasserstoffplasma an. Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor erreichen jedoch nicht dieselben Werte, wie es durch die Wasserstoffpassivierung möglich ist. Der Wirkungsgrad steigt durch den Temperprozeß von 1,8 % auf 2,2 %.

Dieses Verhalten weist darauf hin, daß nicht so sehr die Wasserstoffpassivierung von Bedeutung ist, als vielmehr die damit verbundene Temperung und Lagerung im Vakuum. Die Effusion von Wasserdampf, der sich an der Oberfläche und in mikroskopischen Hohlräumen der Schicht absetzt, kann einen Erklärungsansatz für das beobachtete Verhalten liefern. Die Depassivierung von Defekten durch Wasserstoffeffusion, wie in [119] vorgeschlagen, kann durch die Wasserstoffpassivierung rückgängig gemacht werden, die viel wesentlichere Verbesserung allein durch Tempern der Schichten kann jedoch damit nicht erklärt werden. Ebensowenig kann die Oxidation der Schichten an Luft [14] die Ursache der Veränderung sein, da dieser Prozeß nicht reversibel ist.

Kapitel 7

Ausblick

Amorphes und nanokristallines Silizium bieten sich für die Kombination in einer Tandemsolarzelle an, da die unterschiedlichen Bandabstände eine bessere Ausnutzung der Sonnenstrahlung ermöglichen und die Herstellung in derselben Technologie erfolgen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Solarzellen aus beiden Materialien zunächst getrennt untersucht und verbessert, um die Voraussetzungen für ihre Kombination in einer Tandemstruktur zu schaffen.

Im Bereich des amorphen Siliziums war neben der Erhöhung der Langzeitstabilität insbesondere das Degradationsverhalten von Tandemsolarzellen von Interesse, da hier die gegenseitige Beeinflussung der gestapelten Schichten besonders deutlich wird. Dabei bestimmt in erster Linie die obere Teilzelle das Geschehen, was folglich auch für die „kombinierte“ Tandemsolarzelle von großer Bedeutung ist. Inwieweit der Effekt der Feldumverteilung bei Degradation der Topzelle die Ladungsträgersammlung in einer nanokristallinen Bottomzelle unterstützen und damit zu einer Erhöhung der Photostromdichte beitragen kann, ist eine der Fragen, die erst nach weiterer Verringerung der Defektdichte des nanokristallinen Siliziums geklärt werden können.

Nanokristalline Solarzellen zeigen bisher eine schwache Rotantwort, begründet vor allem in der Abschirmung des elektrischen Feldes in weiten Teilen der Absorber-

schicht. Obwohl die Materialeigenschaften der untersuchten intrinsischen Einzelschichten mit den in der Literatur angegebenen Werten vergleichbar sind und ihre Qualiät für den Einbau in eine Solarzelle ausreichend sein sollte, ist die Defektdichte dennoch hoch genug, um den Ladungsträgertransport zu beeinträchtigen.

Durch die starke Erhöhung der Wasserstoffverdünnung bei der Abscheidung der Absorberschicht konnte der Bereich, in dem effektiv Ladungstrennung und -transport stattfindet, von den ersten 200 nm auf 400 nm ausgedehnt werden. Weitere Verbesserungen verspricht der Umbau der Vakuumanlage zur Einkopplung höherer Anregungsfrequenzen sowie die Verwendung eines anderen Frontkontaktmaterials oder der Einsatz geeigneter Schutzschichten, die eine Variation von Abscheidefrequenz und -temperatur in weiteren Bereichen ermöglichen. Zu klären bleibt ebenfalls, inwieweit Verunreinigungen der Prozeßgase, die durch den Einsatz eines Gasreinigungssystems umgangen werden können, bisher die Materialqualität beeinträchtigen.

Weitere Untersuchungen sollten auf eine möglichst vollständige Klärung der Vorgänge abzielen, die zu der metastabilen Veränderung der Materialqualität und somit des Wirkungsgrades bei der Passivierung in einem Wasserstoffplasma oder dem Tempern unter Vakuum führen.

Literaturverzeichnis

[1] H.F. Sterling, R.C.G. Swann, Solid-State Electron. **8**, 653 (1965)

[2] R.C. Chittick, J.H. Alexander, H.F. Sterling, J. Electrochem. Soc. **116**, 77 (1969)

[3] W.E. Spear, P.G. Le Comber, Solid State Comm. **17**, 1193 (1975)

[4] D.E. Carlson, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **28**, 671 (1976)

[5] D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977)

[6] J. Yang, A. Banerjee, S. Sugiyama, S. Guha, in Proc. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien (1998), in Druck

[7] S. Vepřek, V. Mareček, Solid-State Electron. **11**, 683 (1968)

[8] Y. Hamakawa, Y. Matsumoto, G. Hirata, H. Okamoto, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **164**, 291 (1989)

[9] K. Prasad, F. Finger, H. Curtins, A. Shah, J. Baumann, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **164**, 27 (1989)

[10] M. Heintze, W. Westlake, P.V. Santos, J. Non-Cryst. Solids **164-166**, 985 (1993)

[11] J. Meier, R. Flückiger, H. Keppner, A. Shah, Appl. Phys. Lett. **65**, 860 (1995)

[12] J. Meier, H. Keppner, S. Dubail, Y. Ziegler, L. Feitknecht, P. Torres, Ch. Hof, U. Kroll, D, Fischer, J. Cuperus, J.A. Anna Selvan, A. Shah, in Proc. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien, 375 (1998)

[13] J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J.A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, K.-D. Ufert, P. Giannoulès, J. Koehler, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **420**, 3 (1996)

[14] A. Shah, J. Meier, P. Torres, U. Kroll, D. Fischer, N. Beck, N. Wyrsch, H. Keppner, in Proc. 26th IEEE PVSC, Anaheim, 569 (1997)

[15] H.-J. Lewerenz, H. Jungblut, „Photovoltaik“ (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995)

[16] J. Kanicki (Hrsg.), „Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices: Optoelectronic Devices“ (Artech House, Norwood (MA), 1991)

[17] R.A. Street, „Hydrogenated amorphous silicon“ (Cambridge University Press, 1991)

[18] D. Fischer, S. Dubail, J.A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, R. Platz, Ch. Hof, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsch, M. Goetz, A. Shah, K.-D. Ufert, in Proc. 25th IEEE PVSC, Washington D.C., 1053 (1996)

[19] R.A. Street, J. Kakalios, M. Hack, Phys. Rev. B **38**, 5603 (1988)

[20] R. Brüggemann, A. Hierzenberger, P. Reinig, M. Rojahn, M.B. Schubert, S. Schweizer, H.N. Wanka, I. Zrinščak, J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 982 (1998)

[21] H.N. Liu, Y.L. He, F. Wang, S. Grebner, J. Non-Cryst. Solids **164-166**, 1005 (1993)

[22] W. Luft, Y.S. Tsuo, „Hydrogenated Amorphous Silicon Alloy Deposition Processes“ (Applied physics series, Marcel Dekker, Inc., 1993)

[23] C.V. Raman, K.S. Krishnan, Indian J. Phys. **2**, 387 (1928)

[24] S. Vepřek, F.-A. Sarott, Z. Iqbal, Phys. Rev. B **36**, 3344 (1987)

[25] P. Hapke, Dissertation, Jülich, 1996

[26] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang, J. Appl. Phys. **78**, 6999 (1995)

[27] S. Vepřek, Z. Iqbal, F.-A. Sarott, Phil. Mag. B **45**, 137 (1982)

[28] C. Ossadnik, S. Vapřek, in Proc. E-MRS-Tagung (1998), Strasburg, in Druck

[29] I. De Wolf, H.E. Maes, S.K. Jones, J. Appl. Phys. **79**, 7148 (1996)

[30] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, Phil. Mag A **75**, 31 (1997)

[31] R. Swanepoel, J. Phys. E **16**, 1214 (1983)

[32] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Physica Status Solidi **15**, 627 (1966)

[33] D. Ritter, E. Zeldov, K. Weiser, Appl. Phys. Lett. **49**, 791 (1986)

[34] C.-D. Abel, Dissertation, Stuttgart, 1993

[35] H.G. Grimmeiss, L.A. Lebedo, J. Appl. Phys. **46**, 2155 (1975)

[36] M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík, A. Tříska, Solid State Communications **39**, 1199 (1981)

[37] M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík, Z. Kožíšek, O. Štika, A. Tříska, Solar Energy Materials **8**, 411 (1983)

[38] F. Urbach, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953)

[39] N.D. Arora, S.G. Chamberlain, D.J. Roulston, Appl. Phys. Lett. **37**, 325 (1980)

[40] CEI - IEC, Norm 904-3, Teil III (1989)

[41] Y. Tawada, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Solar Energy Materials **6**, 299 (1982)

[42] Y.-M. Li, F. Jackson, L. Yang, B.F. Fieselmann, L. Russell, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **336**, 663 (1994)

[43] R. Martins, A. Bicho, G. Lavareda, E. Fortunato, Solar Energy Materials **45**, 1 (1997)

[44] G. Tao, B.S. Girwar, G.E.N. Landweer, M. Zeman, J.W. Metselaar, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **297**, 845 (1993)

[45] P. Štulík, J. Singh, Solar Energy Materials **40**, 239 (1996)

[46] B. Rech, C. Beneking, H. Wagner, in Proc. 1st WCPEC, Hawaii, 472 (1994)

[47] R.E.I. Schropp, J. Daey Ouwens, M.B. von der Linden, C.H.M. van der Werf, W.F. van der Weg, P.F.A. Alkemade, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **297**, 797 (1993)

[48] J. Daey Ouwens, R.E.I. Schropp, in Proc 1st WCPEC, Hawaii, 650 (1994)

[49] M. Kubon, E. Boehmer, F. Siebke, B. Rech, C. Beneking, H. Wagner, Solar Energy Materials **41/42**, 485 (1996)

[50] H.C. Weller, R.H. Mauch, G.H. Bauer, Solar Energy Materials **27**, 217 (1992)

[51] F. Smole, M. Topič, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **336**, 735 (1994)

[52] K. Sato, Y. Gotoh, Y. Wakayama, Y Hayashi, K. Adachi, H. Nishimura, Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., **42**, 129 (1992)

[53] M. Mizuhashi, Y. Gotoh, K. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 2053 (1988)

[54] H.-D. Mohring, C.-D. Abel, R. Brüggemann, G.H. Bauer, J. Non-Cryst. Sol. **137&138**, 847 (1991)

[55] R.J. Severens, M.C.M. van de Sanden, H.J.M. Verhoeven, J. Bastiaanssen, D.C. Schram, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **420**, 341 (1996)

[56] K. Maeda, I. Umezu, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **420**, 569 (1996)

[57] Y. Hishikawa, M. Sasaki, S. Tsuge, S. Okamoto, S. Tsuda, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **297**, 779 (1993)

[58] J. Yang, X. Xu, S. Guha, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **336**, 687 (1994)

[59] R. Platz, C. Hof, D. Fischer, J. Meier, A. Shah, Solar Energy Materials **53**, 1 (1998)

[60] S. Wieder, B. Rech, C. Beneking, F. Siebke, W. Reetz, H. Wagner, in Proc. 13th EC-PVSEC, Nizza, 234 (1995)

[61] T. Takahama, S. Okamoto, K. Ninomiya, M. Nishikuni, N. Nakamura, S. Tsuda, M. Ohnishi, S. Nakano, Y. Kuwano, Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, 375 (1990)

[62] M. S. Bennett, J. L. Newton, K. Rajan, in Proc. 7th EC PVSEC, Sevilla, 544 (1986)

[63] H. Paes, C. Achete, W. Losch, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **297**, 595 (1993)

[64] M.S. Haque, H.A. Naseem, W.D. Brown, J. Appl. Phys. **75**, 3928 (1994)

[65] J. H. Werner, U. Spadaccini, J. Appl.Phys. **75**, 994 (1994)

[66] M.S. Haque, H.A. Naseem. W.D. Brown, Solar Energy Materials **41/42**, 543 (1996)

[67] J.D. Saunderson, R. Swanepoel, M.J. van Staden, Solar Energy Materials **51**, 425 (1998)

[68] R.R. Arya, R.S. Oswald, Y.M. Li, N. Maley, K. Jansen, L. Yang, L.F. Chen, F. Willing, M.S. Bennett, J. Morris, D.E. Carlson, in Proc. First WCPEC, Hawaii, 394 (1994)

[69] M.B. van der Linden, R.E.I. Schropp, O.P. Lekkerkerker, J. Daey Ouwens, W.F. van der Weg, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **297**, 625 (1993)

[70] F. Smole, J. Furlan, M. Topič, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **297**, 631 (1993)

[71] M. Bennett, K. Rjan, K. Kritikson, in Proc. 23th IEEE PVSC Louisville, 845 (1993)

[72] A. Mireshgi, H.-K. Lee, W.-S. Hong, J.S. Drewery, T. Jing, N. Kaplan, V. Perez-Mendez, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3012 (1995)

[73] S. Guha, J. Yang, S. J. Jones, Y. Chen, D.L. Williamson, Appl. Phys. Lett. **61**, 1444 (1992)

[74] S. Guha, X. Xu, J. Yang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **336**, 675 (1994)

[75] X. Xu, J. Yang, S. Guha, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 60 (1996)

[76] L. Yang, L.-F. Chen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **336**, 669 (1994)

[77] M. Vieira, E. Fortunato, G. Lavareda, C.N. Carvalho, R. Martins, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **297**, 637 (1993)

[78] C. Beneking, B. Rech, J. Fölsch, H. Wagner, Phys. Stat. Sol. **194**, 41 (1996)

[79] B. Rech, Dissertation, RWTH Aachen, 1997

[80] D. Han, K. Wang, J. Appl. Phys. **80**, 2475 (1996)

[81] L. Yang, L. Chen, Appl. Phys. Lett. **63**, 400 (1993)

[82] X. Deng, K.L. Narasimhan, J. Evans, M. Izu, S.R. Ovshinsky, in Poc. 1st WCPEC, Hawaii, 678 (1994)

[83] B. Rech, S. Wieder, F. Siebke, C. Beneking, H. Wagner, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **420**, 33 (1996)

[84] Y.-M. Li, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **297**, 803 (1993)

[85] N. Wyrsch, N. Beck, C. Hof, M. Goerlitzer, A. Shah, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 238 (1996)

[86] R. Platz, D. Fischer, S. Dubail, A. Shah, Solar Energy Materials **46**, 157 (1997)

[87] E. Maruyama, S. Kuroda, S. Okamoto, H. Tarui, M. Tanaka, S. Tsuda, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 5274 (1996)

[88] J.-H. Zollondz, R. Brüggemann, S. Reynolds, C. Main, W. Gao, G.H. Bauer, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **420**, 251 (1996)

[89] T. Jamali-Beh, I.-S. Chen, H. Liu, Y. Lee, C.R. Wronski, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **377**, 627 (1995)

[90] A. Mittiga, L. Mariucci, T. Fasolino, A. Romano, P. Fiorini, P. Bonito, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **377**, 657 (1995)

[91] H. Keppner, persönliche Mitteilungen

[92] J. Zimmer, H. Stiebig, P. Hapke, H. Wagner, in Proc. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien (1998), in Druck

[93] R.E. Hollingsworth, P.K. Bhat, Appl. Phys. Lett. **64**, 616 (1994)

[94] S. Koynov, S. Grebner, P. Radojkovic, E. Hartmann, R. Schwarz, L. Vasilev, R. Krankenhagen, I. Sieber, W. Henrion, M. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 1012 (1996)

[95] S. Kumar, B. Drévillon, J. Appl. Phys. **65**, 3023 (1989)

[96] H.N. Wanka, Dissertation, Universität Stuttgart, 1997

[97] H.N. Wanka, M.B. Schubert, E. Lotter, Solar Energy Materials and Solar Cells **41/42**, 519 (1996)

[98] H.N. Wanka, G. Bilger, M.B. Schubert, Appl. Surf. Sci. **93**, 339 (1996)

[99] R. Brüggemann, C. Main, Phys. Rev. B Rapid Comm. **57**, R15080 (1998)

[100] M. Heintze, M. Schmitt, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **420**, 277 (1996)

[101] M. Heintze, E. Lotter, C.-D. Abel, M.B. Schubert, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **452**, 815 (1997)

[102] B.G. Budaguan, A.A. Sherchenkov, A.A. Aivazov, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **426**, 65 (1996)

[103] S. Gall, R. Hirschauer, M. Kolter, D. Bräunig, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **420**, 245 (1996)

[104] N.D. Sinh, F. Spieß, K. Kliefoth, W. Füssel, W. Fuhs, in Proc. 14th EPVSC Barcelona, 57 (1997)

[105] X. Xu, J. Yang, A. Banerjee, S. Guha, K. Vasanth, S. Wagner, Appl. Phys. Lett. **67**, 2323 (1995)

[106] R.S. Flückiger, Dissertation, Neuchâtel, 1995

[107] P. Torres, J. Meier, R. Flückiger, U. Kroll, J.A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, S.D. Littelwood, I.E. Kelly, P. Giannoulès, Appl. Phys. Lett. **69**, 1373 (1996)

[108] R. Flückiger, J. Meier, M. Goetz, A. Shah, J. Appl. Phys. **77**, 712 (1995)

[109] G. Rajeswaran, F.J. Kamas, P.E. Vanier, R.L. Sabatini, J. Tafto, Appl. Phys. Lett. **43**, 1045 (1983)

[110] S. Vepřek, F.-A. Sarott, M. Rückschloß, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 733 (1991)

[111] C.C. Tsai, G.B. Anderson, B. Wacker, R. Thompson, C. Donald, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **149**, 297 (1989)

[112] H. Keppner, U. Kroll, P. Torres, J. Meier, D. Fischer, M. Goetz, R. Tscharner, A. Shah, in Proc. 25th IEEE PVSC, Washington D.C., 669 (1996)

[113] M. Tzolov, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, J. Appl. Phys. **81**, 7376 (1997)

[114] F. Finger, P. Hapke, M. Luysberg, R. Carius, H. Wagner, M. Scheib, Appl. Phys. Lett. **65**, 2588 (1994)

[115] U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhailov, J. Weber, J. Appl. Phys. **80**, 4971 (1996)

[116] M. Goerlitzer, N. Beck, P. Torres, J. Meier, N. Wyrsch, A. Shah, J. Appl. Phys. **80**, 5111 (1996)

[117] S. Aljishi, S. Jin, M. Stutzmann, L. Ley, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **164**, 51 (1990)

[118] N.M. Johnson, S.E. Ready, J.B. Boyce, C.D. Doland, S.H. Wolff, J. Walker, Appl. Phys. Lett. **53**, 1626 (1988)

[119] K. Prasad, Dissertation, Neuchâtel, 1991

Anhang A

Ergänzungen

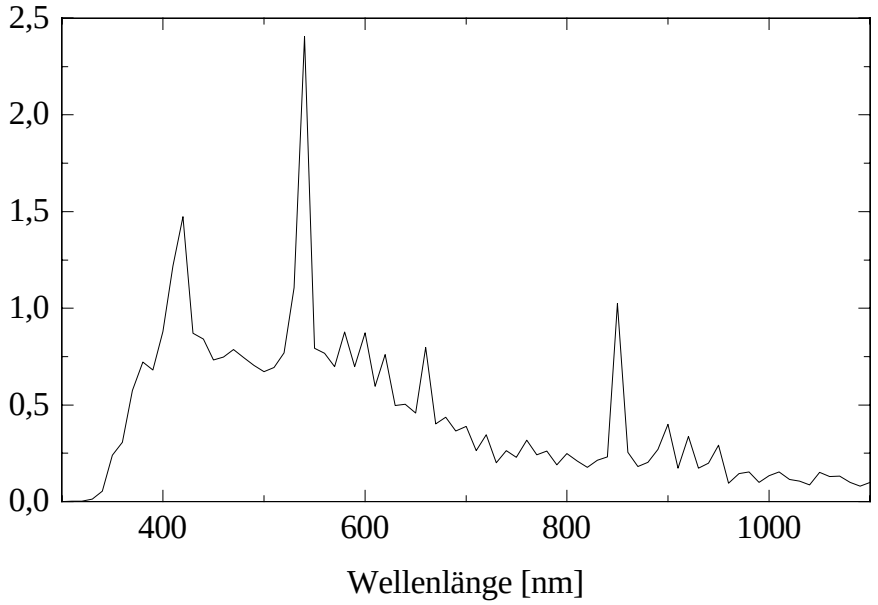

Abbildung A.1: Sonnensimulator: Das Spektrum der Metalldampflampe.

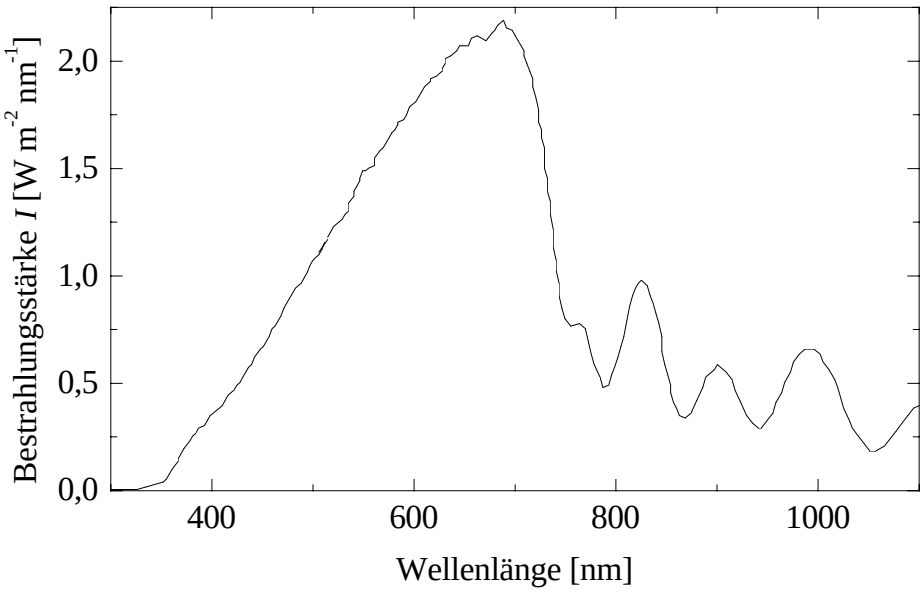

Abbildung A.2: Sonnensimulator: Das Spektrum der Halogenlampe bei einem optimierten Lampenstrom von 8,2 A.

Tabelle A.1: Zur Kalibrierung des Sonnensimulators: Die Photoströme der Referenzdiode bei Beleuchtung mit dem simulierten Spektrum sowie mit den einzelnen Lampen. Die Stromwerte für Beleuchtung ohne Küvette sind ebenfalls angegeben.

Beleuchtung	ohne Küvette	mit Küvette
Gesamtspektrum	397 μA	327 μA
nur Metalldampflampe	160 μA	128 μA
beide Halogenlampen	239 μA	197 μA

Lebenslauf

Hanna Brummack
geb. 8.9.1968 in Helsingør, Dänemark

Schule

1974 - 78	Grundschule in Oberndorf und Entringen
1978 - 87	Uhlandgymnasium Tübingen
Juni 87	Abitur

Studium

Okt. 87 - Aug. 94	Studium der Elektrotechnik an der Universität Stuttgart
Okt. 92 - Mai 93	Zweite Studienarbeit am LETI in Grenoble, Frankreich (Betreuung: Prof. Dr.-Ing. W.H. Bloss)
Aug. 94	Abschluß des Diploms

Berufstätigkeit

Aug. 94 - Feb. 99	Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart
seit März 1999	Entwicklungsingenieurin bei der Junghans Uhren GmbH in Schramberg

Danksagung

Herrn Prof. Dr. rer. nar. habil. J.H. Werner danke ich für seine Unterstützung und für die Übernahme des Hauptberichts.

Herrn Prof. Dr. phil. E. Kasper möchte ich für die Übernahme des Mitberichts danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M.B. Schubert, der einen großen Anteil am Zustandekommen dieser Arbeit hat, für seine freundschaftliche Unterstützung.

Herzlichen Dank auch an Herrn Dr. R. Brüggemann, Herrn Dr. M. Heintze und besonders Herrn Dr. N. Bernhard, von denen ich sehr gerne und sehr viel gelernt habe.

Frau Dipl.-Phys. Ch. Köhler danke ich für die Unterstützung, die sie mir in ihrer liebenswürdigen Art zuteil werden ließ und die weit über den alltäglichen und den beruflichen Rahmen hinausging.

Für ihre technische Unterstützung danke ich Herrn L. Bauer, Herrn A. Riß und Herrn H. Geißelbrecht, dessen plötzlicher Tod eine große Lücke hinterlassen hat.

Frau I. Zaiser und Frau S. Kratsch, die einen großen Teil zu den guten Arbeitsbedingungen und dem guten Arbeitsklima am Institut beitragen, danke ich für jedwede Unterstützung.

Schließlich möchte ich mich bedanken bei meinen langjährigen Zimmer- und Arbeitskollegen Herrn Dipl.-Phys G. Schmid, Herrn Dr. Th. Neidlinger, Herrn Dr. D. Braunger, Herrn Dr. S. Zweigart, Herrn B. Sprecher, Herrn Dipl.-Ing. R. Klose

und Herrn Dipl.-Ing. B. Binder für die vielen fruchtbaren Diskussionen und die außerordentlich gute Zusammenarbeit, vor allem aber dafür, daß die Arbeit am IPE mit soviel Spaß verbunden war.

An dieser Stelle möchte ich auch der Dankbarkeit Ausdruck geben, die mit meiner Erinnerung an Herrn Prof. Dr.-Ing. W.H. Bloss verbunden ist. Seiner mitreißenden Art und liebenswürdigen Unterstützung verdanke ich meine berufliche Orientierung.