

Grenzen der Wandlungswirkungsgrade polykristalliner Dünnschicht-Solarzellen

Von Levent Gütay und Gottfried Heinrich Bauer

Aus der von Materie emittierten Strahlung werden in wegweisenden Experimenten, die sich durch eine hohe örtliche und spektrale Auflösung auszeichnen, zentrale Kenngrößen und Charakteristika von Halbleitern ermittelt, die für die Quantensolarenergiewandlung in Solarzellen von zentraler Bedeutung sind. Die Ergebnisse werden auf Basis des verallgemeinerten Planckschen Gesetzes gewonnen und geben Aufschluss über die Qualität des photogenerierten Anregungszustandes und das chemische Potenzial, das letztendlich für den Ladungstransport in einer Solarzelle notwendig ist. Erst die Kenntnis dieser Eigenschaften eröffnet den Weg zum besseren Verständnis der auftretenden physikalischen Effekte in neuartigen, kleinskalig strukturierten Solarzellenmaterialien.

Using the radiation emitted from the material, fundamental parameters and characteristics of semiconductors are determined in pathbreaking experiments marked by high local and spectral resolution. These parameters and characteristics are of central importance for the quantum conversion of solar energy in solar cells. The results are obtained on the basis of the generalized Planck's Law and give information about the quality of the photoexcited state in terms of quasi-Fermi level splitting which is necessary for charge transport. It is knowledge about these properties that will finally open the way to a better understanding of the physical effects in the small-scale polycrystalline structures of new solar-cell materials.



Modernste Chalcopyrit-Dünnschicht-Technologie im Einsatz: 1 kW Testanlage in Berlin-Adlershof

Polykristalline Kupfer-Indium-Diselenid-Solarzellen ($\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$) sind die derzeit aussichtsreichsten Dünnschicht-Solarzellen mit beeindruckenden Wirkungsgraden. Die an Labormustern gemessenen Werte kommen mit knapp 20 % nahe an die bisherigen Rekordzellen aus einkristallinem Silizium heran.

Die polykristalline Struktur mit wachstumsbedingten Korngrößen im Mikrometerbereich führt allerdings zu strukturellen Inhomogenitäten, wie beispielsweise der Orientierung der Kristalle, ihrer chemischen Zusammensetzung und der spezifischen Konzentration von Defekten und Verunreinigungen. Dies führt unweigerlich zu entsprechenden örtlichen Fluktuationen der optischen, elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften des Materials und insofern auch der Qualität des Anregungszustands unter solarer Bestrahlung.

Da die „Mischung“ intensiver thermodynamischer Größen, die im Mikrometerbereich liegen, bei Kontaktabständen von Millimetern zusätzliche entropische Terme verursachen und so die freie Energie der Elektronen und Löcher reduzieren, wird die Ausbeute der Strahlungswandlung geringer als bei homogenen Absorbern. Dieser Verlust lässt sich am Beispiel zweier Wassereimer

veranschaulichen. Im ersten Falle enthält ein Eimer heißes und der andere kaltes Wasser. Im zweiten Falle wird das Wasser gemischt, sodass in beiden Eimern lauwarmes Wasser ist. Es liegt auf der Hand, dass das „Wassereimer-System“ im ersten Fall wesentlich mehr Anwendungsmöglichkeiten bietet als im zweiten. Eben eine solche „Abwertung“ vollzieht sich im Prinzip auch bei der „Mischung“ im Elektronen-Loch-Ensemble im inhomogenen Halbleiter.

Mit bislang einzigartigen spektroskopischen Analysemethoden der kalibrierten Photolumineszenz können wir die Qualität des Anregungszustands von Halbleitern ermitteln und durch diese optische Methode bereits vor der Fertigstellung und elektrischen Kontaktierung einer Solarzelle die maximal erreichbare Leerlaufspannung überprüfen. Die konfokale Mikroskopie erlaubt zudem durch ihre hohe Auflösung nahe der Beugungsbegrenzung die orts aufgelöste Detektion der Photolumineszenz im Mikrometer- bzw. Korngrößenbereich.

Theoretische Basis

Das theoretische Fundament der Deutung und Auswertung unserer Experimente liefert das verallgemeinerte Plancksche Strahlungsgesetz. Es beschreibt die von

Materie emittierte Photonenflussdichte $\Gamma(\omega)$ (spektrale Strahlung) als Funktion von Temperatur T , chemischem Potenzial der Strahlung μ_{phot} und den materieszpezifischen Größen Emissions-/Absorptionsvermögen $\varepsilon(\omega)$ - unter Bedingungen, die in relevanten anorganischen Halbleiter so gut wie immer erfüllt sind.

$$\Gamma(\omega) \propto \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{\left\{ \exp\left[-\frac{\hbar\omega - \mu_{\text{phot}}}{kT}\right] - 1 \right\}}$$

Unter den oben genannten Bedingungen gleicht das chemische Potenzial, d.h. die „Arbeitsfähigkeit“ der emittierten Photonen, demjenigen des Elektron-Loch-Ensembles, das die maximal erreichbare Potenziendifferenz an den Kontakten angibt, also die Leerlaufspannung einer fertig gestellten Solarzelle.

Zur Auswertung der im Detektor gemessenen Lumineszenzphotonen (vgl. Abb. 2, Messaufbau) muss selbstverständlich die Propagation in und die Reflexion an den Grenzflächen der unterschiedlichen Schichten/Schichtfolgen eines solchen Bauelements - beispielsweise durch einen Matrix-Transfer-Formalismus - berücksichtigt werden.

Experimente

Abb. 2 zeigt schematisch die Anordnung zur ortsaufösenden optischen und spektroskopischen Analyse mittels konfokaler Anregung/Detektion. Die Abb. 3a, b und c zeigen zum einen (50µm)² repräsentative „Abtastungen“ (Scans) der topologischen Struktur der Oberfläche (aus atomic-force-microscopy, AFM) und zum anderen die zugehörigen gesamten lokalen Lumineszenzausbeuten von Schichten/Schichtfolgen Mo/Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})Se₂/CdS, die denen von hocheffizienten Dünnschicht-Solarzellen entsprechen. Da die mittleren Größen der Körner

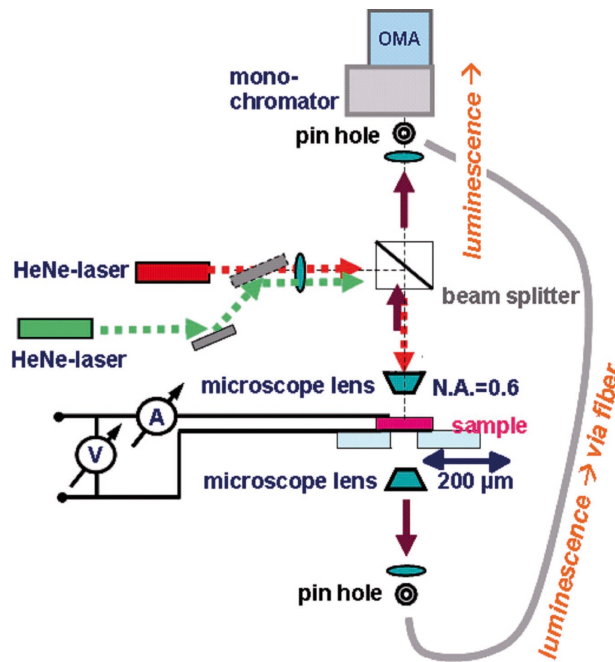
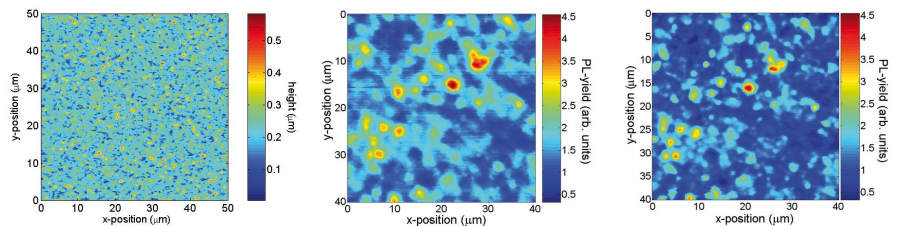


Abb. 2 (links): Messaufbau zur konfokalen Analyse von lateral fluktuierenden Absorbereigenschaften.

Abb. 3a, b, c (unten): Scans an Cu(In_{0,3}Ga_{0,3})Se₂-Absorbern ((50 µm)²) in einer Mo/CIGSe/CdS-Struktur; AFM-Höhenprofil (links), Lumineszenz bei Zimmertemperatur bei unterschiedlichen Anregungsstrahldichten $\Phi_0=3 \times 10^4$ Sonnenäquivalente Photonenflussdichte (Mitte), und entsprechend $10^{-2} \Phi_0$ (rechts).



ca. 1 µm betragen, geben bei Schichtdicken von 2 µm die mit AFM-Analysen erhaltenen Konturen ein hinreichendes Abbild der Körnerverteilung. Die in Abb. 3b und c dargestellten Lumineszenzausbeuten, die aus der lokalen Verteilung der photogenerierten Ladungsträgerdichten herrühren, zeigen erstaunlicherweise Merkmale in wesentlich größeren Skalenlängen als die Korndurchmesser, nämlich in Skalenlängen von einigen Mikrometern.

Aus den für jedes Pixel (Bildpunkt) obiger Scans erfassten Photolumineszenzspektren werten wir nach dem verallgemeinerten Planckschen Gesetz das chemische Potenzial des Elektron-Loch-Ensembles ($\varepsilon_{Fn} - \varepsilon_{Fp}$) und dessen lokale Variation $\Delta(\varepsilon_{Fn} - \varepsilon_{Fp})$ aus, und erhalten Ergebnisse für die maximale Leerlaufspannung und ihre „lokalen“ Fluktuationen. Abb. 4 zeigt die lokale Variation dieser Größe ($\varepsilon_{Fn} - \varepsilon_{Fp}$) als „theoretische Leerlaufspannung“, deren Häufigkeitsverteilung in Form eines

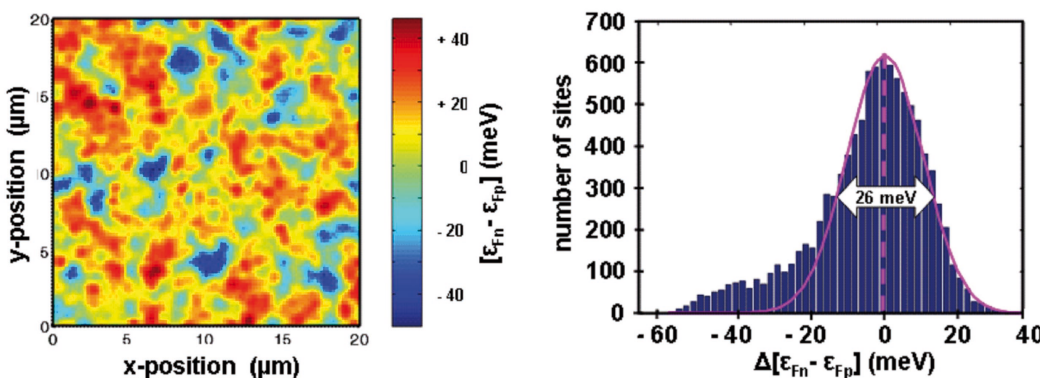


Abb. 4 und 5: Örtliche Fluktuationen der Quasi-Fermi-Niveau-Aufspaltung bei Zimmertemperatur in einem Cu(In_{0,7}Ga_{0,3})Se₂-Absorber (Anregungsstrahldichte: 3×10^4 Sonnenäquivalente); der absolute Mittelwert der Aufspaltung ($\varepsilon_{Fn} - \varepsilon_{Fp}$) beträgt etwa 910 meV. - Histogramm (r.) der Fluktuationen der quasi-Fermi-Niveau-Aufspaltung, gewonnen aus den Daten in Bild 4.

Histogramms in Abb. 5 wieder gegeben ist.

Aus analog durchgeführten konfokalen Experimenten ebenfalls mit hoher örtlicher Auflösung von $\leq 1\mu\text{m}$ können weitere Informationen zu strukturellen, optischen, und elektronischen Eigenschaften solcher polykristalliner Halbleiter gewonnen werden. Durch konfokale Raman-Rückstreuungen, fokussierte optische Transmission/Absorption und fokussierte Photoströme lassen sich die lateralen Fluktuationen der Kornorientierung und der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Körner identifizieren und quantifizieren sowie Daten zur Absorption und den Defektdichten der Körner bzw. der lokalen Regimes und der daraus resultierenden Rekombinationslebensdauer von photoangeregten Ladungsträgern gewinnen. Zudem ist sogar ein experimenteller „Zugriff“ auf die elektronische Umgebung der Körner möglich, die in Form von elektrischen Leitwerten zu Nachbar-Regionen formuliert werden können. Alle diese lokalen Fluktuationen resultieren aus der granularen Struktur der polykristallinen Absorber und ihrem inhomogenen sowie anisotropen Wachstum, das es auf Grundlage dieser Erkenntnisse entsprechend zu kontrollieren und zu optimieren gilt.

Die Abbildungen (oben) zeigen einen Ausschnitt aus der Palette der experimentellen Möglichkeiten, die mit unseren ortsauflösenden Methoden möglich sind.

Eine weitere wesentliche Erkenntnis aus unseren neuartigen und bisher einzigartigen Experimenten zur Bestimmung von photovoltaisch relevanten Daten mit hoher Ortsauflösung besteht darin, dass für die konsistente widerspruchsfreie Interpretation experimenteller Befunde eine hinreichende lokale Auflösung gewährleistet sein muss. Dies gilt sowohl im Hinblick auf qualitative Erkenntnisse, was die Mechanismen für Quantensolarenergieumwandlung betrifft, als auch für quantitative Ergebnisse zu den bereits genannten Kenngrößen. Dies wird deutlich am Beispiel der Auswertung des chemischen Potenzials: Hier ist die Bildung eines Mittelwertes aus den lokalen Ergebnissen für die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus (gewonnen aus ortsaufgelösten Messungen)

$$eV_{oc} \propto (\epsilon_{Fn} - \epsilon_{Fp}) \propto kT \sum_i \ln[Y_{pl}(x_i)]$$

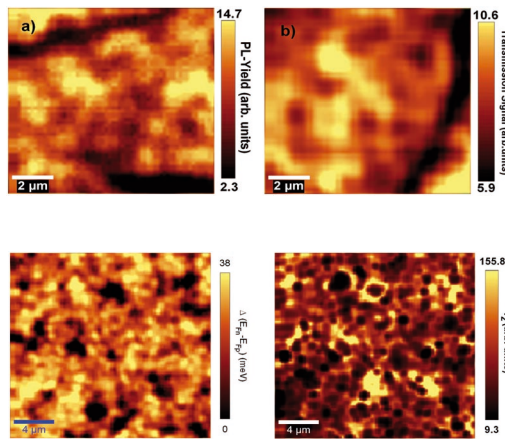


Abb. 6a, b: Ortsaufgelöste Scans der Photolumineszenz-Ausbeute (a) und optischer Weißlicht-Transmission (b) in einem $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ -Absorber an identischen Positionen; Hinweis auf starke örtliche Variationen der elementaren Zusammensetzung der Schicht.

Abb. 7a, b: Ortsaufgelöste Quasi-Fermi-Niveau-Aufspaltung (a) und vertikale Extraktionsgeschwindigkeit v_z von Minoritätsladungsträgern (b) durch eine $\text{Mo}/\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ Heterostruktur, gewonnen aus ortsaufgelösten Photolumineszenz- und simultan aufgenommenen fokussierten Photostrom-Scans (300K , 3×10^4 Sonnen-äquivalente Anregungsstrahlendichte) am gleichen Ort.

nämlich mathematisch nicht identisch mit dem Mittelwert der fälschlicherweise summierten (nicht lokal aufgelöst, sondern konventionell gemessenen) Lumineszenzausbeuten $Y_{pl}(x_i)$:

$$eV_{oc} \propto (\epsilon_{Fn} - \epsilon_{Fp}) \propto kT \ln \left[\sum Y_{pl}(x_i) \right]$$

Um auf das Beispiel mit den Wassereimern zurückzukehren: Der Wissenschaftler, der beide Wassereimer getrennt behandelt (erste Gleichung), kann wahlweise einen heißen Tee, ein kühles Erfrischungsgetränk oder ein Mischgetränk anbieten, während sein Kollege, der das „Wassereimer-System“ nur gemittelt betrachtet (zweite Gleichung), lediglich ein lauwarmes Getränk anzubieten hat.

Resümee

Unsere kalibrierten Lumineszenzuntersuchungen von polykristallinen Absorbieren, die derzeit auf weitere Materialkombinationen wie sulfidische Chalkopyrite, auf Kadmiuntelluride und auch auf organische Absorber angewandt werden, erlauben eine gezielte Vorhersage der Eigenschaften von Strahlungswandlern vor der vollständigen Fertigstellung des Bauelements.

Die auch von uns entwickelte Methode der lateral aufgelösten Lumineszenz gestattet die Identifikation von lateralen Inhomogenitäten, deren Zuordnung zu örtlich fluktuierenden optischen Eigenschaften, zu lokalen Variationen der Zusammensetzung (Konzentration der chemischen Elemente) und zu örtlichen Fluktuation von Defektdichten. Diese Kenntnisse sind die Voraussetzung für die Verbesserung der Halbleitereigenschaften. Mit diesen Methoden haben wir zudem Zugang zur quantitativen

Formulierung der zwangsläufig negativen Auswirkungen lateraler Variationen auf die Wirkungsgrade der Quantensolarenergieumwandlung.

Die Autoren



Prof. Dr. Gottfried Heinrich Bauer, Hochschullehrer für Experimentalphysik, leitet die Arbeitsgruppe Halbleiterphysik/Quantensolarenergieumwandlung am Institut für Physik. Er wurde 1993 an die Universität Oldenburg berufen. Zuvor war er als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart tätig, wo er auch promovierte. Bauers Forschungsschwerpunkt ist die Halbleiterphysik. Er gehört verschiedenen nationalen und internationalen Gremien an, u.a. dem wissenschaftlichen Beirat des Instituts für Solarenergieforschung in Hameln sowie dem Editorial Board des Journals „Progress in Photovoltaics, Sussex“ (Großbritannien).



Levent Gütay, Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Halbleiterphysik/Quantensolarenergieumwandlung, studierte Physik in Köln und Oldenburg. Derzeit promoviert er – mit einem Stipendium der Heinrich-Böll-Stiftung – zum Thema „Charakterisierung von Chalkopyrit-Absorbieren { $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ } und Solarzellen mit hoher örtlicher Auflösung“. Auf der Tagung „E-MRS Spring Meeting 2006“ wurde er mit dem „Young Scientist Award“ der Europäischen Materialforschungsgesellschaft (E-MRS) ausgezeichnet.