

Institut für Photovoltaik

# Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium

**Prozess- und Modulentwicklung** 

Tobias Repmann

# Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium

**Prozess- und Modulentwicklung** 

Tobias Repmann

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4082 ISSN 0944-2952 Institut für Photovoltaik Jül-4082 D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland ☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

# Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium: Prozeß- und Modulentwicklung

Ziel Kurzfassung dieser Arbeit war die Entwicklung von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen aus amorphem (a-Si:H) und mikrokristallinem Silizium (μc-Si:H) auf einer Substratfläche von 30x30 cm<sup>2</sup>. Die Herstellung der Siliziumschichten erfolgte mit plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) unter Verwendung der Anregungsfrequenz von 13.56 MHz. SnO<sub>2</sub> oder mit texturiertem ZnO beschichtes Glas diente als Substrat. Das texturierte ZnO wurde mittels Magnetronsputtern und anschließendem naßchemischen Ätzen hergestellt. Modifikationen des PECVD-Reaktors und insbesondere die Entwicklung von adaptierten Elektroden ermöglichten homogene Abscheidungen bei Verwendung hoher Depositionsdrücke und Plasmaleistungen. Damit gelang es, qualitativ hochwertige  $\mu$ c-Si:H Schichten bei Depositionsraten von 0.5-1 nm/s abzuscheiden. Der Einsatz dieser Schichten als Absorberschicht in  $\mu$ c-Si:H p-i-n-Solarzellen lieferte Wirkungsgrade bis zu 9.4 %. Zusätzlich wurden a-Si:H Solarzellen mit unterschiedlichen i-Schichten für den Einsatz als Topzelle in a-Si: $H/\mu$ c-Si:HTandemzellen entwickelt, die einen maximalen stabilisierten Wirkungsgrad von 11.2 % (Zellfläche 1 cm<sup>2</sup>) erreichten. Ein detailliertes Verständnis des Stromanpassungsverhaltens von Tandemzellen wurde durch die Variation von Top- und Bottomzelle sowie durch die begleitende Simulation der I-U-Kennlinien gewonnen. Erste a-Si:H/μc-Si:H-Module auf 30x30 cm<sup>2</sup> Substratgröße wurden zunächst auf SnO<sub>2</sub>-Substrat und später auf texturierten ZnO:Al-Substraten in enger Zusammenarbeit mit der RWE SCHOTT Solar GmbH realisiert. Die höchsten Modulwirkungsgrade betrugen 10.7 % und 9.7 % auf einer Aperturfläche von 64 cm<sup>2</sup> bzw. 689 cm<sup>2</sup>.

# Stacked solar cells based on amorphous and microcrystalline silicon: process and module development

Abstract This work adresses the development of silicon thin film solar modules based on amorphous (a-Si:H) and microcrystalline silicon  $\mu$ c-Si:H) on 30x30 cm<sup>2</sup> substrate size using plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Commercially available SnO<sub>2</sub>-coated glass or textured ZnO-coated glass prepared inhouse at the IPV by magnetron sputtering and post deposition wet chemical etching served as substrate. We applied 13.56 MHz plasma excitation frequency for the deposition of all silicon films. The reconstructions of the PECVD reactor and the development of an adapted electrode were required to provide homogeneous deposition in a regime of high deposition pressures and plasma powers. The intrinsic  $\mu$ c-Si:H films were prepared at deposition rates of 0.5-1 nm/s and showed excellent material quality. This was proven by  $\mu$ c-Si:H p-i-n cells yielding efficiencies up to 9.4 %. A-Si:H p-i-n cells were prepared using different types of a-Si:H i-layers to select the best suited for a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H tandem cells. Finally, such tandem cells were realised yielding up to 11.2 % stabilised cell efficiency (cell size 1 cm<sup>2</sup>). The current matching behaviour was studied experimentally by a variation of top and bottom cell

i-layer thicknesses. A further understanding was obtained by simulating I-V curves in the initial and stabilised state. First a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H solar modules on 30x30 cm<sup>2</sup> substrate size were realised on SnO<sub>2</sub>-substrates in close co-operation with RWE SCHOTT Solar GmbH and later using texture-etched ZnO:Al-coated glass substrates. The latter showed initial efficiencies of 10.7 % and 9.7 % on aperture areas of 64 cm<sup>2</sup> and 689 cm<sup>2</sup>, respectively.

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einl	eitung		1
2.	Grui	ndlager	า	7
	2.1.	Solarze	ellen aus a-Si:H	7
		2.1.1.	Eigenschaften von a-Si:H	7
		2.1.2.	a-Si:H-p-i-n	9
	2.2.	Solarze	ellen aus $\mu$ c-Si:H	13
		2.2.1.	Eigenschaften von $\mu$ c-Si:H	13
		2.2.2.	$\mu$ c-Si:H-p-i-n	14
	2.3.	Stapel	solarzellen aus a-Si:H und $\mu$ c-Si:H	15
	2.4.	Strom-	-Spannungs-Kennlinien	17
		2.4.1.	Dunkelkennlinie	17
		2.4.2.	Hellkennlinie	18
	2.5.	TCO u	and Light-Trapping	20
3.	Hers	stellung	g und Charakterisierung	23
	3.1.	Glas- 1	und Glas/TCO-Substrate	23
		3.1.1.	Zinkoxid	23
		3.1.2.	Zinnoxid	25
	3.2.	Herste	llung der Siliziumschichten	26
		3.2.1.	Das PECVD-Verfahren	26
		3.2.2.	Depositionsparameter	29

		3.2.3.	Herstellung von a-Si:H-Solarzellen	30
		3.2.4.	Herstellung von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen	31
		3.2.5.	Herstellung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen	33
	3.3.	Chara	kterisierungsmethoden	34
		3.3.1.	Kennlinienmessung	34
		3.3.2.	Alterungsverfahren	36
		3.3.3.	Spektrale Empfindlichkeit	37
4.	PEC	CVD-Te	echnologie für großflächige mikrokristalline Siliziumschichten	39
	4.1.	Depos	tionsanlage	39
	4.2.	Gas- u	nd Pumpsystem	42
	4.3.	Elektr	odenentwicklung	43
	4.4.	Zusam	menfassung	50
5.	Sola	rzellen	aus mikrokristallinem Silizium	53
•	Joia	ıı Zenen	dus immonistamiem sinziam	33
•			H-i-Schichten	
		μc-Si:I	H-i-Schichten	53
		$\mu$ c-Si:I 5.1.1.	H-i-Schichten	53 54 56
		$\mu$ c-Si:I 5.1.1. 5.1.2.	I-i-Schichten	53 54 56
		$\mu$ c-Si:I 5.1.1. 5.1.2. 5.1.3.	H-i-Schichten	<ul><li>53</li><li>54</li><li>56</li><li>58</li><li>62</li></ul>
	5.1.	$\mu$ c-Si:H 5.1.1. 5.1.2. 5.1.3. Einflut	I-i-Schichten	<ul><li>53</li><li>54</li><li>56</li><li>58</li><li>62</li></ul>
	<ul><li>5.1.</li><li>5.2.</li></ul>	$\mu$ c-Si:H 5.1.1. 5.1.2. 5.1.3. 5.1.4. Einflut	H-i-Schichten	<ul><li>53</li><li>54</li><li>56</li><li>58</li><li>62</li><li>65</li></ul>
	<ul><li>5.1.</li><li>5.2.</li><li>5.3.</li></ul>	$\mu$ c-Si:H 5.1.1. 5.1.2. 5.1.3. 5.1.4. Einflut Stabili	H-i-Schichten  Einfluß des Depositionsdrucks  Einfluß der Substrattemperatur  Einfluß der Wasserstoffverdünnung  Depositionsraten  der Absorberschichtdicke  der TCO-Substrate	<ul><li>53</li><li>54</li><li>56</li><li>58</li><li>62</li><li>65</li><li>66</li></ul>
	<ul><li>5.1.</li><li>5.2.</li><li>5.3.</li><li>5.4.</li><li>5.5.</li></ul>	$\mu$ c-Si:H 5.1.1. 5.1.2. 5.1.3. 5.1.4. Einflut Stabilit Zusam	H-i-Schichten  Einfluß des Depositionsdrucks  Einfluß der Substrattemperatur  Einfluß der Wasserstoffverdünnung  Depositionsraten  der Absorberschichtdicke  der TCO-Substrate  tät von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen	53 54 56 58 62 65 66 69
	<ul><li>5.1.</li><li>5.2.</li><li>5.3.</li><li>5.4.</li><li>5.5.</li><li>Sola</li></ul>	$\mu$ c-Si:H 5.1.1. 5.1.2. 5.1.3. 5.1.4. Einflut Stabili Zusam	H-i-Schichten  Einfluß des Depositionsdrucks  Einfluß der Substrattemperatur  Einfluß der Wasserstoffverdünnung  Depositionsraten  B der Absorberschichtdicke  B der TCO-Substrate  tät von \(\mu\c-\text{Si:H-Solarzellen}\)  menfassung	53 54 56 58 62 65 66 69 70
	<ul><li>5.1.</li><li>5.2.</li><li>5.3.</li><li>5.4.</li><li>5.5.</li><li>Sola</li></ul>	$\mu$ c-Si:H 5.1.1. 5.1.2. 5.1.3. 5.1.4. Einflut Stabili Zusam p-Schie	H-i-Schichten  Einfluß des Depositionsdrucks  Einfluß der Substrattemperatur  Einfluß der Wasserstoffverdünnung  Depositionsraten  der Absorberschichtdicke  der TCO-Substrate  tät von \(\mu_c\)-Si:H-Solarzellen  menfassung  aus amorphem Silizium	53 54 56 58 62 65 66 69 70
	5.1. 5.2. 5.3. 5.4. 5.5. <b>Sola</b> 6.1. 6.2.	μc-Si:H 5.1.1. 5.1.2. 5.1.3. 5.1.4. Einflut Einflut Stabili Zusam arzellen p-Schi-	H-i-Schichten  Einfluß des Depositionsdrucks  Einfluß der Substrattemperatur  Einfluß der Wasserstoffverdünnung  Depositionsraten  B der Absorberschichtdicke  B der TCO-Substrate  tät von \(\mu\cappa\cdot\)c-Si:H-Solarzellen  menfassung  aus amorphem Silizium  chten	53 54 56 58 62 65 66 69 70 <b>71</b> 71

7.	Stap	oelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium	<b>7</b> 9
	7.1.	a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen mit unterschiedlicher Stromanpassung	79
	7.2.	Einfluß von TCO und Reflektor	84
	7.3.	Homogenität der Abscheidung	84
	7.4.	Zusammenfassung	86
8.	Stro Siliz	manpassung in Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem ium	89
	8.1.	Modell zur Kennliniensimulation	
	8.2.	Parametrisierung von Solarzellenkennlinien	91
		8.2.1. Parametrisierung von a-Si:H-Solarzellen	92
		8.2.2. Parametrisierung von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen	96
	8.3.	Theoretische Betrachtungen	98
	8.4.	Simulation von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen	103
	8.5.	Zusammenfassung und Ausblick	106
9.	Mod len	dulentwicklung auf Basis amorpher und mikrokristalliner Stapelsolarzel-	109
	9.1.	Serienverschaltung	109
		9.1.1. Strukturierungsmethode	110
		9.1.2. Verluste	111
	9.2.	Verschaltung und Verluste von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulen	114
	9.3.	a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module auf Asahi U	115
	9.4.	a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module auf ZnO	118
	9.5.	Zusammenfassung	119
10	.Zus	ammenfassung und Ausblick	121
Α.	Arb	eitspunktbestimmung: grafischer Ansatz	125
В	Erre	ichte Wirkungsgrade für Stanelsolarzellen und Module	129

#### In halts verzeichn is

Abbildungsverzeichnis	136
Tabellenverzeichnis	138
Symbole, Abkürzungen	139
Literaturverzeichnis	141
Dank	155

# 1. Einleitung

Erneuerbare Energien besitzen das technische Potential, einen wesentlichen Beitrag zu einer nachhaltigen<sup>1</sup> Energieversorgung zu leisten [1]. Elektrische Energie spielt bei der Energieversorgung eine wichtige Rolle, da sie einen großen Teil des weltweiten Primärenergiebedarfs ausmacht<sup>2</sup>. Die verschiedenen Techniken zur Nutzung erneuerbarer Energien werden z.B. in [2] behandelt. An der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen wird seit dem Wintersemester 1993/94 eine Vorlesung zu dieser Thematik mit dem Titel Elektrische Energie aus regenerativen Quellen gehalten.

Die **Photovoltaik**, als eine der erneuerbaren Energien zur Bereitstellung von elektrischer Energie, kann aufgrund ihrer großen Potentiale langfristig einen wichtigen Beitrag zur globalen Energieversorgung liefern [1]. Derzeit sind die Stromgestehungskosten der Photovoltaik im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energieträgern jedoch sehr groß³. Durch Förderprogramme und Markteinführungshilfen, wie beispielsweise das *Erneuerbare-Energien-Gesetz*⁴ in Deutschland, möchte man eine Massenproduktion von Photovoltaikmodulen erreichen und damit die Kostensenkung beschleunigen. Die Produktion von Photovoltaikmodulen betrug 2001 weltweit 401.4  $\mathrm{MW}_p{}^5$  mit Wachstumsraten seit 1990 von jährlich 10–40 % [3, 4]. Zur Kostenreduktion auf längere Sicht ist die Entwicklung neuer Solarzellen-Typen, -Materialien und -Herstellungstechnologien sowie deren Überführung in die Produktion notwendig.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Was der Begriff Nachhaltigkeit für die Energieversorgung bedeutet, wird in [1] erläutert.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Elektrische Energieerzeugung hatte 2001 einen Anteil von etwa 38 % am Primärenergiebedarf weltweit (Quelle: *BP statistical review of world energy 2002*, Berechnung mit mittl. Wirkungsgrad elektr. Energieerzeugung von 0.38).

 $<sup>^3</sup>$ Für Deutschland liegen die Stromgestehungskosten für eine netzgekoppelte Photovoltaikanlage im Jahr 2002 unter der Annahme von Systemkosten inkl. Montage von 7000 Euro/kW<sub>p</sub>, Kapitalzins 4 %, Laufzeit 20 Jahre, Ertrag 800 kWh/(kW<sub>p</sub>a) bei 64.4 Cent/kWh.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) legt für elektrische Energie aus erneuerbaren Energien feste Vergütungssätze für in das Stromnetz eingespeiste Energie fest. Die Vergütung für Strom aus Photovoltaik beträgt für 2002 in Betrieb genommene Anlagen 48.1 Cent/kWh über eine Laufzeit von 20 Jahren.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>W<sub>n</sub> (Wattpeak): die Leistung eines Solarmoduls bei Standard-Testbedingungen in Watt (siehe S. 35).

Der Markt für Photovoltaikmodule wird zur Zeit durch die kristalline Silizium-Wafertechnologie<sup>6</sup> beherrscht. Sie macht einen Anteil von 84.8 % des Weltmarktes aus [3]. Den übrigen Markt teilen sich bandgezogenes Silizium (EFG-Material u.a.: 5.6 %) und die Dünnschichttechnologien (amorphes Silizium 8.9 %, CIGS (CIGS: Cu(In,Ga)(S,Se)) und CdTe 0.7 %).

Dünnschichttechnologien besitzen ein großes Potential, die Herstellungskosten für Solarmodule zu reduzieren [5, 6]. Sie zeichnen sich durch die Möglichkeit zur großflächigen Beschichtung ( $\approx 1 \text{ m}^2$ ), einen geringen Materialeinsatz (Dicken in der Größenordnung von  $1 \mu m$ ), einen geringen Energiebedarf bei der Herstellung [7, 8, 9] und eine prozeßintegrierte Modulverschaltung aus. Neben der Beschichtung von Glas ist der Einsatz von flexiblen Substraten, wie Metall- oder Kunststoff-Folien, prinzipiell möglich. Unter den verschiedenen Materialien für Dünnschichtsolarzellen erreichte bisher nur das amorphe Silizium (a-Si:H) größere Marktanteile. Erste Solarzellen aus a-Si:H wurden 1976 von Carlson und Wronski hergestellt [10]. Problematisch erweist sich bis heute die 1977 von Staebler und Wronski entdeckte Lichtalterung des a-Si:H [11], welche den Wirkungsgrad anfänglich senkt, bevor er einen stabilisierten Wert annimmt (bei Outdoor-Anwendungen wird der stabilisierte Wirkungsgrad nach etwa 1 Jahr erreicht). Die Realisierung von Solarzellen und Modulen mit hohen stabilisierten Wirkungsgraden ist eine der wesentlichen Herausforderungen in Forschung und Entwicklung im Bereich des amorphen Siliziums. Kommerziell erhältliche Module aus amorphem Silizium besitzen einen stabilisierten Wirkungsgrad von 4-7 % [12, 13], während der bisher höchste erreichte Kleinmodul-Wirkungsgrad (stabilisiert) bei 10.4 % ( $905 \text{ cm}^2$ ) liegt [14].

Dünnschichtsolarzellen aus den Materialien CIGS und CdTe haben in den letzten Jahren durch hohe erzielte Labor-Wirkungsgrade auf kleiner Fläche (18.4 % für CIGS und 16.5 % für CdTe [14], jeweils  $\approx 1~\rm cm^2$ ) die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Diese Solarzellen zeigen keine Lichtalterung wie das amorphe Silizium. Auch die ersten Module aus Serienproduktion (Siemens Solar, jetzt Shell Solar) zeigen höhere Wirkungsgrade als die Module aus amorphem Silizium (12.1 % für CIGS auf einer Fläche von 3651 cm² [14]). Langfristig können sich jedoch bei diesen Materialsystemen Probleme in bezug auf die Materialverfügbarkeit bei Massenfertigung (Produktion  $\gg 1~\rm GW_p$ ) [15] und durch den Einsatz von toxischen Materialien (Cd, Se) ergeben [16].

Eine Belebung erfuhr die Forschung an Silizium-Dünnschichtsolarzellen, die in bezug auf Materialverfügbarkeit und Toxizität keine Probleme erwarten lassen, durch die Entwicklung von **mikrokristallinem Silizium** ( $\mu$ c-Si:H) für Solarzellen. Solarzellen aus  $\mu$ c-Si:H werden seit Anfang der 90er Jahre erforscht [17]. Diese zeigen im Gegensatz zu amorphen Solarzellen keine oder nur eine geringere Lichtalterung [18, 19] und haben einen in das nahe Infrarot erweiterten Spektralbereich der Stromantwort. Die Herstellung der mikrokristallinen Solarzellen kann prinzipiell mit der gleichen Technologie

 $<sup>^6</sup>$ Aus Si-Kristallzylindern oder -blöcken geschnittene mono- oder polykristalline Wafer mit einer Dicke von typischerweise 300  $\mu$ m und einer Fläche von 100–200 cm² werden zu Solarzellen prozessiert und mit Hilfe von Kontaktstreifen zu größeren Modulen verschaltet.

(PECVD=Plasma<sup>7</sup> Enhanced Chemical Vapor Deposition) erfolgen wie bei amorphen Solarzellen. Ihr Einsatz in Stapelsolarzellen, bestehend aus einer amorphen und einer mikrokristallinen Solarzelle (a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle), zeigt aufgrund der im Vergleich zu amorphen Solarzellen erweiterten spektralen Empfindlichkeit und der hohen Stabilität der mikrokristallinen Solarzellen einen höheren stabilisierten Wirkungsgrad gegenüber rein amorphen Solarzellen. Solche a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen, auch **mikromorphe Solarzellen** genannt, wurden erstmalig von der Forschergruppe am IMT<sup>8</sup> realisiert [18]. Inzwischen sind von mehreren Forschergruppen hohe erreichte Wirkungsgrade berichtet worden [20, 21, 22, 23]. Im Jahr 2000 startete Kaneka (Kaneka Solartech Co. Ltd.) mit der Serienproduktion von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulen auf einer Substratfläche von 91x45.5 cm², welche derzeit nur auf dem japanischen Markt angeboten werden [24]. Über den Herstellungsprozeß und die Produktionsmenge ist jedoch sehr wenig bekannt. Einen Überblick über bisher erreichte Wirkungsgrade von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen und -Modulen gibt Anhang B.

In **Jülich** wird seit 1996 an der Entwicklung von intrinsischem  $\mu$ c-Si:H für Dünnschichtsolarzellen geforscht. Weltweit arbeiten gegenwärtig zahlreiche Gruppen an der Entwicklung von mikrokristallinen Solarzellen, z.B. IMT Neuchâtel (CH), Forschungszentrum Jülich (D), Energy Conversion Devices ECD (USA), Canon (J), Nara Institute of Science and Technology NAIST (J), Kaneka (J). Aufgrund des Absorptionsverhaltens von μc-Si:H sind im Vergleich zu Solarzellen aus a-Si:H größere Schichtdicken notwendig ( $\mu$ c-Si:H: typischerweise > 1  $\mu$ m, a-Si:H: 300–400 nm). Etliche Arbeiten beschäftigen sich daher damit, die Abscheideraten bei der Herstellung zu erhöhen (siehe z.B. [25, 26, 27, 28]). Ein Ansatz dazu ist die Verwendung hoher Frequenzen (VHF=Very High Frequency) bei der Plasmaabscheidung, mit der Raten von 3.8 nm/s erzielt wurden [27]. Bisher sind jedoch noch keine hohen Wirkungsgrade von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen bei derartig hohen Depositionsraten verwirklicht worden. Außerdem ist die Homogenität der Abscheidung bei der Aufskalierung in Richtung größerer Beschichtungsflächen für Leistungsmodule beim Einsatz von VHF-PECVD ein kritischer Faktor, da  $\lambda/4$  der Anregungsfrequenz in die Größenordnung der Reaktorgeometrie gelangt (z.B.  $\lambda/4 = 0.75$  m bei 100 MHz) [29]. Möglicherweise lassen sich diese Probleme durch die Entwicklung neuartiger Reaktor- und Depositionskonzepte lösen (beispielsweise durch U-förmige [30] oder leiterartige Antennen [31, 32] oder VHF-Linienquellen zur dynamischen Deposition [33]).

Weniger kritisch in bezug auf großflächige Abscheidung ist die 13.56 MHz-Technologie, die in dieser Arbeit eingesetzt wurde und sich bei vielen Herstellern von Solarmodulen im Einsatz befindet. Guo et al. berichteten über hohe Depositionsraten zur Herstellung von  $\mu$ c-Si:H mit **RF-PECVD** (13.56 MHz) unter der Verwendung von hohem Prozeßdruck und hohen Leistungsdichten im Plasma [25]. Frühe Arbeiten über  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen in diesem Depositionsregime wurden am IPV (IPV=Institut für Photovoltaik, Forschungszentrum Jülich) durchgeführt, wobei die Schlüsselfunktion eines hohen Depositionsdrucks herausgestellt wurde, um gute Solarzellen bei hohen Depositionsraten herzu-

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Das Plasma wird durch ein elektromagnetisches Hochfrequenzfeld erzeugt.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>IMT: Institut für Mikrotechnik, Universität Neuchâtel, Schweiz.

stellen [34, 35, 36]. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Vorteile der RF-PECVD bei der Aufskalierung von mikrokristallinem Silizium und die hohen Depositionsraten in diesem Depositionsregime ausgenutzt werden. Ziel war die homogene Herstellung von mikrokristallinem Silizium für den Einsatz in Solarzellen auf einer Substratfläche von 30x30 cm<sup>2</sup>. Aufgrund der raschen technologischen Fortschritte bei der Aufskalierung konnten darüber hinaus a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Stapelsolarzellen und erste serienverschaltete a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Module auf 30x30 cm<sup>2</sup> realisiert werden. Die Entwicklung der ersten Module erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der RWE SCHOTT Solar GmbH<sup>9</sup>. Die Aufskalierung der Prozesse auf eine Substratfläche von 30x30 cm<sup>2</sup> kann als Vorläuferstufe zu einer Pilotlinie gesehen werden und soll die prinzipielle Machbarkeit von Solarmodulen mit dieser Technologie demonstrieren. Seit kurzem steht am IPV eine komplette technologische Ausrüstung (Ausnahme: Modulverkapselung) zur Herstellung von 30x30 cm<sup>2</sup>-Silizium-Dünnschichtsolarmodulen ausgehend vom Glassubstrat zur Verfügung. Zusätzlich zur PECVD-Beschichtungsanlage wurden eine Sputteranlage zur Herstellung von transparent leitfähigen Oxid- (TCO) und Metallschichten, eine Reinigungs- und Ätzvorrichtung für Substrate und eine Laserstrukturierungsanlage zur Modulverschaltung aufgebaut.

Inhalt der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Solarzellenprozessen zur Herstellung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarmodulen auf 30x30 cm<sup>2</sup>. Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

- Kapitel 2 und 3 behandeln die physikalischen Grundlagen sowie die Herstellung und Charakterisierung von Solarzellen.
- Das Kapitel 4 gibt einen Überblick über das PECVD-System zur Beschichtung von 30x30 cm<sup>2</sup>-Substraten. Es behandelt die Problemstellungen und Anforderungen bei der Aufskalierung der Prozesse und schildert die notwendigen Anlagen- und Elektrodenmodifikationen.
- In den zentralen Kapiteln 5, 6 und 7 wird die gesamte zur Realisierung von a-Si:H/μc-Si:H-Solarzellen auf 30x30 cm² notwendige Solarzellen-Prozeßentwicklung behandelt. Die Kapitel beinhalten die Entwicklung von mikrokristallinen Siliziumsolarzellen (Kap. 5), amorphen Siliziumsolarzellen (Kap. 6) und Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium (Kap. 7).
- Die elektrische Stromanpassung in a-Si:H/μc-Si:H-Stapelsolarzellen wird ausführlich in Kap. 8 behandelt. Dabei werden experimentell hergestellte a-Si:H- und μc-Si:H-Solarzellen durch ein einfaches elektrisches Ersatzschaltbildmodell parametrisiert. Anschließend werden damit a-Si:H/μc-Si:H-Stapelsolarzellen mit unterschiedlicher Stromanpassung simuliert und die Ergebnisse mit den experimentellen Stapelsolarzellen verglichen.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>RWE SCHOTT Solar produziert am Standort Putzbrunn (Phototronics) Dünnschicht-Solarmodule aus amorphem Silizium.

• Kapitel 9 behandelt die Aspekte der Serienverschaltung von a-Si:H/μc-Si:H-Solarzellen zu Modulen. Die Ergebnisse von a-Si:H/μc-Si:H-Solarmodulen auf Zinnoxid-Substraten in Zusammenarbeit mit RWE SCHOTT Solar sowie erste Ergebnisse von Modulen auf Zinkoxid (ZnO)-Substraten, die mit der Prozeßtechnologie am IPV hergestellt wurden, bilden den Abschluß.

Die Arbeit ist in das von der europäischen Union geförderte DOIT-Projekt<sup>10</sup> sowie in ein nationales TCO-Verbundprojekt<sup>11</sup> zur Entwicklung von Solarzellen und Solarmodulen auf ZnO-Substrat eingebunden.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>DOIT=Development of an Optimised Integrated Thin-film silicon solar module, europäisches Verbundprojekt, ENK6-CT-2000-00321. Projektpartner im DOIT-Projekt sind: University of Patras (Greece), University of Neuchâtel (Switzerland), Institut für Photovoltaik am Forschungszentrum Jülich (Deutschland), RWE SCHOTT Solar GmbH (Putzbrunn, Deutschland), Ecole Polytechnique Palaiseau (Paris, France), Institute of Physics - Academy of Sciences of the Czech Republic (Prague, Czech Republic), Free Energy Europe SA (Netherlands).

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Das vom BMWi unterstützte Verbundprojekt läuft unter dem Förderkennzeichen 0329854. Projektpartner im TCO-Verbundprojekt (Entwicklung von großflächigen TCO (ZnO)-Schichten für Dünnschicht-PV-Anwendungen und darauf adaptierte a-Si:H-PV-Module) sind: Forschungszentrum Jülich GmbH, Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST) in Braunschweig, Leybold Systems GmbH in Hanau, Sentech Instruments GmbH in Berlin, RWE SCHOTT Solar GmbH (Putzbrunn, Deutschland)

### 1. Einleitung

# 2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Materialien amorphes Silizium und mikrokristallines Silizium sowie der aus diesen Materialien hergestellten Solarzellen zusammengefaßt. Daran anschließend wird die Strom-Spannungs-Charakteristik der Solarzellen im Dunkeln (Dunkelkennlinie) und unter Beleuchtung (Hellkennlinie) behandelt. Abschließend wird auf die für Si-Dünnschichtsolarzellen notwendigen Eigenschaften der transparenten Kontaktschichten (TCO=Transparent Conductive Oxid) eingegangen.

#### 2.1. Solarzellen aus a-Si:H

Eine ausführliche Diskussion des hydrogenierten amorphen Siliziums (a-Si:H) findet sich in den Lehrbüchern von Madan und Shaw [37], Street [38] sowie Luft und Tsuo [39]. Die Abkürzung a-Si:H erklärt sich aus dem hohen Wasserstoffgehalt des Materials, der eine notwendige Voraussetzung für Bauelementanwendungen ist (vgl. 2.1.1). Über die Entwicklung von a-Si:H-Solarzellen wurde erstmals 1976 von Carlson und Wronski [10] berichtet. Nur ein Jahr später entdeckten Staebler und Wronski die lichtinduzierte Alterung von a-Si:H [11], die auch heute noch ein materialinhärenter Nachteil von a-Si:H ist. Der nach den Entdeckern benannte Effekt (SWE=Staebler-Wronski-Effekt) bewirkt eine lichtinduzierte Zunahme der Defektdichte des a-Si:H. Dies hat zur Konsequenz, daß der Wirkungsgrad von a-Si:H-Solarzellen unter Beleuchtung zunächst abnimmt, bevor er sich einem stabilisierten Wert annähert.

Im folgenden werden zunächst einige wichtige Eigenschaften des a-Si:H kurz zusammengefaßt. Anschließend wird die a-Si:H-Solarzelle anhand der p-i-n-Struktur erklärt. Das PECVD-Verfahren (PECVD=Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), mit dem die Solarzellen dieser Arbeit hergestellt wurden, wird in Kap. 3, Abschnitt 3.2 behandelt.

#### 2.1.1. Eigenschaften von a-Si:H

Die Festkörperstruktur von hydrogeniertem amorphem Silizium (a-Si:H) ist in Abb. 2.1 skizziert. Die fehlende Fernordnung der Atome unterscheidet es vom kristallinem Silizium. Die Nahordnung zu den nächsten Nachbaratomen bleibt jedoch auch im amorphen

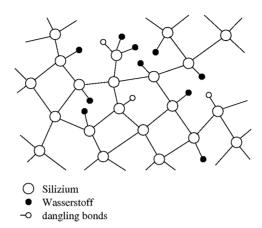
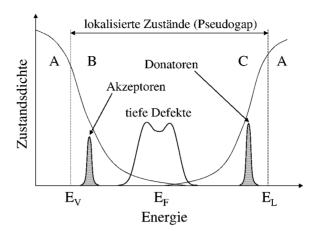


Abbildung 2.1.: Schematische Skizze des Netzwerkes der Atome im amorphen Silizium.

Silizium erhalten und ist durch gleichartige kovalente Bindungen über Elektronenpaare wie im kristallinen Silizium charakterisiert. Eine Vielfalt an Koordinationsdefekten erzeugt jedoch besetzbare Energiezustände im verbotenen Band (Abb. 2.2). Unabgesättigte Bindungen verursachen tief im verbotenen Band liegende Defektzustände (Gap-States). Fluktuation von Bindungslängen und -winkeln führt zu Valenz- und Leitungsbandausläufern (Tail-States). Defektzustände stören den Ladungsträgertransport und erhöhen Rekombinationsverluste. Beim amorphen Silizium, in dem die Leitungsband- und Valenzbandkanten in dieser Weise "verschmiert" sind, wird der Begriff der Bandkanten durch den Begriff Beweglichkeitskanten ersetzt. Den Begriff des verbotenen Bandes ersetzt man durch den Begriff Beweglichkeitslücke. Man spricht von lokalisierten und ausgedehnten Zuständen (s. Abb. 2.2). Durch Einbau von Wasserstoff können offene Siliziumbindungen (dangling bonds) abgesättigt und die Defektdichte reduziert werden. Erst dadurch wird das Material für optoelektronische Anwendungen verwendbar. Das amorphe Silizium in Solarzellen enthält etwa 10–20 % Wasserstoff.

Die Defektzustände im amorphen Halbleiter bewirken Streuvorgänge, welche die Kohärenz der Bloch-Wellen der Elektronen stören und die mittlere freie Weglänge herabsetzen [41]. Ist diese bis auf atomare Distanzen reduziert, so führt die Wellenzahl-Unschärfe dazu, daß Band-Band-Übergänge wie im direkten Halbleiter möglich sind, was zu hohen Absorptionskoeffizienten führt. Abb. 2.3 zeigt typische Absorptionsspektren von amorphem (a-Si:H), mikrokristallinem ( $\mu$ c-Si:H) und kristallinem Silizium (c-Si) als Funktion der Energie. Der Absorptionskoeffzient des a-Si:H (quasi-direkter Halbleiter) übersteigt den des kristallinen Siliziums (indirekter Halbleiter) für hohe Energien (in der in Abb. 2.3 gezeigten a-Si:H-Probe übersteigt der Absorptionskoeffizient den des kristallinen Siliziums für Energien oberhalb von 1.8 eV). Die optische Bandlücke von a-Si:H beträgt typischerweise etwa 1.7–1.9 eV. Durch Einbau von Sauerstoff oder Kohlenstoff kann diese Bandlücke vergrößert, durch Einbau von Germanium verkleinert werden. Außerdem läßt



**Abbildung 2.2.:** Zustandsdichteverteilung in a-Si:H im Bereich der Energielücke (schematisch nach [40]). Im Bereich A liegen die ausgedehnten Zustände, im Bereich B die Valenzbandausläufer und im Bereich C die Leitungsbandausläufer.

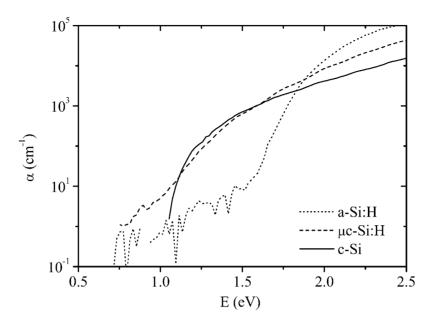
sich der Bandabstand durch Änderung des Wasserstoffgehalts, etwa durch Wahl der Herstellungsmethode oder -parameter, in gewissen Grenzen einstellen.

Eine ungewünschte Eigenschaft des a-Si:H-Materials ist der zuvor genannte Staebler-Wronski-Effekt (SWE) [11], welcher die Abnahme von Hell- und Dunkelleitfähigkeit unter Beleuchtung beschreibt und maßgeblichen Einfluß auf die Eigenschaften von a-Si:H-Solarzellen hat (s. 2.1.2). Unter Lichteinfluß können kovalente Si-H-Bindungen aufgebrochen werden und zusätzliche dangling bonds entstehen. Diese tief in der Bandlücke liegenden Defekte wirken als Rekombinationszentren für photogenerierte Ladungsträger. Nach einer gewissen Beleuchtungszeit stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand ein. Man spricht von einem stabilisierten Zustand. Das Degradationsverhalten hängt von der Beleuchtungsintensität und der Probentemperatur ab (siehe z. B. [42]). Durch eine Temperaturbehandlung läßt sich der Staebler-Wronski-Effekt wieder rückgängig machen [11]. Bisherige Arbeiten über den SWE und den Einfluß auf a-Si:H-Solarzellen werden in einem kurzen Rückblick von Wronski in [43] zusammengefaßt.

### 2.1.2. a-Si:H-p-i-n

Solarzellen aus a-Si:H haben einen Aufbau gemäß Abb. 2.4. Eine intrinsische<sup>1</sup> Schicht (i-Schicht) dient der Absorption des Sonnenlichts. Dazu genügen wegen des hohen Absorptionskoeffizienten (vgl. Abb. 2.3) dünne Schichten. Typische Absorberschichtdicken

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Mit "intrinsisch" werden hier alle Schichten bezeichnet, bei denen während der Herstellung kein Dotiergas hinzugefügt wurde. Inwieweit diese Schichten elektronisch wirklich intrinsisch sind, wurde nicht überprüft.



**Abbildung 2.3.:** Vergleich typischer Absorptionsspektren von a-Si:H,  $\mu$ c-Si:H und c-Si ( $\alpha$  = Absorptionskoeffizient).

liegen zwischen 250 und 500 nm. Die photogenerierten Elektron-Loch-Paare werden durch ein elektrisches Feld getrennt. Der Feldaufbau geschieht durch hochdotierte p- und n-Schichten (Einbau von Phosphor: n-Dotierung, Einbau von Bor: p-Dotierung), die an die Absorberschicht angrenzen. Die dotierten Schichten sind im Vergleich zur Absorberschicht sehr dünn (Dicke jeweils etwa 10–30 nm), da in den dotierten Schichten erzeugte Ladungsträgerpaare nicht oder kaum zum Strom beitragen können und somit für die Solarzelle verloren sind (s. S. 11). Die getrennten Ladungsträger werden über elektrische Kontakte abgeführt. Auf der dem Licht zugewandten Seite ist dies ein transparenter Kontakt, bestehend aus einem transparenten und leitfähigen Metalloxid (TCO=Transparent Conductive Oxid). Die Rückseite der Solarzelle wird durch eine Metallschicht oder ein mehrlagiges Halbleiter-Metall-Schichtsystem kontaktiert und wirkt gleichzeitig als Reflektor für nicht absorbiertes Licht. Vorderseiten- und Rückseitenkontakt haben neben der elektrischen Kontaktierung die Aufgabe, durch Lichtstreuprozesse an ihren Grenzflächen die Absorption in der Solarzelle zu erhöhen (s. dazu Abschnitt 2.5).

Anders als bei der kristallinen pn-Solarzelle, bei der der Ladungsträgertransport durch Diffusionsprozesse bestimmt wird, ist die p-i-n-Solarzelle durch den Driftprozess der Ladungsträger im elektrischen Feld bestimmt. Der Aufbau des elektrischen Feldes erfordert eine hohe Dotierung der dotierten Schichten. Bandausläufer- und Defektzustände verhindern jedoch, daß das Fermi-Niveau bei Dotierung näher als 0.2 bis 0.3 eV an die Bandkanten herangeschoben werden kann.

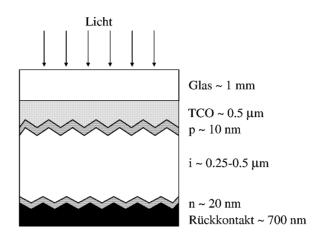
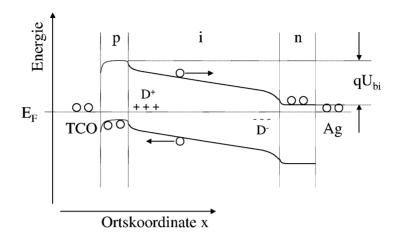


Abbildung 2.4.: Schichtstruktur der a-Si:H p-i-n-Solarzellen.

Die Materialqualität der i-Schicht sowie die Stärke und Verteilung des internen elektrischen Feldes sind maßgeblich für die Ladungsträgersammlung und die Solarzelleneigenschaften verantwortlich. Abb. 2.5 zeigt schematisch das Bänderdiagramm einer a-Si:H-Solarzelle. Aufgrund der Lage des Fermi-Niveaus laden sich Defektzustände im vorderen Teil der i-Schicht nahe der p-Schicht positiv (D<sup>+</sup> Zustände) auf, während sie sich nahe der n-Schicht negativ aufladen (D<sup>-</sup>). Das hat zur Folge, daß das interne elektrische Feld in den Grenzflächenbereichen p/i und i/n erhöht wird, während es in der Mitte der Absorberschicht geschwächt ist und die Ladungsträgersammlung erschwert. Die für die Ladungsträgersammlung charakteristische Größe ist die Driftlänge. Sie beschreibt die Strecke, nach der im Mittel die Anzahl der Überschußladungsträger bezogen auf den Generationsort auf 1/e abgefallen ist. Außer durch Rekombinationsprozesse wird die Driftlänge durch den Einfang von Ladungsträgern in Energiezustände innerhalb der Beweglichkeitslücke begrenzt.

Ladungsträger, welche in den dotierten Schichten generiert werden, tragen in den hoch dotierten Bereichen nicht oder nur unwesentlich zum Photostrom bei (ein Grund dafür sind die kurzen Ladungsträgerlebensdauern in den dotierten Schichten). Der Lichteinfall erfolgt in der Regel durch die p-Schicht der Solarzelle, so daß aufgrund des Generationsprofils der Ladungsträger dabei vor allem die p-Schicht-Absorption bedeutsam ist. Die Absorptionsverluste in der p-Schicht werden durch Aufweitung der Bandlücke der p-Schicht, Legierung mit Sauerstoff (a-SiO:H) oder Kohlenstoff (a-SiC:H) oder durch den Einsatz von mikrokristallinem Silizium vermindert [44, 45, 46].

Eine wichtige Rolle bei der Optimierung von a-Si:H-Solarzellen spielt der Bereich der p/i-Grenzfläche. Experimentell zeigen kleine Veränderungen des p/i-Grenzflächenbereichs großen Einfluß auf den Wirkungsgrad und das Alterungsverhalten der Solarzelle. Die Sensibilität dieses Bereichs wird durch Modellrechnungen bekräftigt, welche eine hohe



**Abbildung 2.5.:** Schematische Bandstruktur der p-i-n Solarzellen (hier: Ag-Rückkontakt).  $U_{bi} = Built-in$ -Spannung, D<sup>+</sup> = positiv geladene Defektzustände, D<sup>-</sup> = negativ geladene Defektzustände.

Defektdichte in grenzflächennahen Bereichen als intrinsische Eigenschaft von a-Si:H zeigen [47, 48]. Eingehende Untersuchungen zur p/i-Problematik finden sich in [49].

Des weiteren ist der TCO/p-Grenzfläche erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen. Hier rekombinieren die Löcher aus der p-Schicht mit Elektronen aus dem entartet n-dotierten TCO. Eine effektive Rekombination ist daher für den Stromfluß Voraussetzung. Bei Verwendung von ZnO als TCO muß zwischen TCO und amorpher p-Schicht eine zusätzliche Kontaktschicht aus  $\mu$ c-Si:H eingebaut werden, um einen geringen Kontaktwiderstand zu realisieren [50, 51, 52, 53, 54].

Als Träger bzw. Substrat für die dünnen Halbleiterdioden kommen verschiedenste Materialien in Frage. Liegt das Trägermaterial auf der dem Licht zugewandten Seite, muß es eine hohe Transparenz aufweisen. In diesem Fall wird in der Regel Glas verwendet, welches mit dem TCO beschichtet ist. Glas und TCO werden im folgenden gemeinsam als TCO-Substrat bezeichnet. Liegt das Trägermaterial auf der dem Licht abgewandten Seite, kommen auch nicht-transparente Materialen, wie z.B. Metallfolie, zur Verwendung. Die Auswahl an Substraten wird u.a. durch die Prozeßtemperaturen eingeschränkt, welche in der Regel bei  $\approx 150-250$  °C liegen.

Oftmals werden die aus p-, i- und n-Schicht bestehenden Dioden nach ihrer Depositionsreihenfolge als p-i-n- bzw. n-i-p-Dioden bezeichnet, bei denen die p- bzw. n-Schicht zuerst abgeschieden wurde. Außerdem verwendet man die Bezeichnung superstrate-Konfiguration, wenn die Herstellung mit der dem Licht zugewandten Seite beginnt. Im anderen Fall spricht man von substrate-Konfiguration. Wegen des geringeren  $\mu\tau$ -Produkts der Löcher im Vergleich zu den Elektronen im amorphen Silizium, wer-

den *superstrate*-Konfigurationen in der Regel als p-i-n-Struktur hergestellt (*substrate*-Konfigurationen dagegen als n-i-p-Struktur). Der Lichteinfall geschieht dabei in beiden Fällen durch die p-Seite und die Löcher haben aufgrund des Generationsprofils im Mittel einen kürzeren Weg zur p-Schicht. Bei mikrokristallinen Solarzellen zeigen sich jedoch auch für n-i-p-Strukturen in *superstrate*-Konfiguration vergleichbare Ergebnisse wie für p-i-n-Strukturen [55].

### 2.2. Solarzellen aus $\mu$ c-Si:H

Schichten aus  $\mu$ c-Si:H wurden erstmals 1968 von Vepřek und Mareček [56] hergestellt. Über einen Einsatz von  $\mu$ c-Si:H in Solarzellen wird erstmals in [17] berichtet. Flückiger et al. [57] konnten 1993 in der Photovoltaik-Arbeitsgruppe am IMT<sup>2</sup> einen Wirkungsgrad von 3.8 % für eine Einfachsolarzelle aus  $\mu$ c-Si:H erreichen. Diese Arbeitsgruppe realisierte 1994 die ersten Stapelsolarzellen aus a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H, die von ihnen mikromorphe Solarzellen genannt wurden [18]. Einen Überblick über  $\mu$ c-Si:H-Materialeigenschaften und -Solarzellen geben [23, 58, 59].

Im folgenden werden kurz die für die vorliegende Arbeit wichtigen  $\mu$ c-Si:H-Materialeigenschaften und danach p-i-n-Solarzellen aus  $\mu$ c-Si:H beschrieben. Mikrokristalline Schichten und Solarzellen wurden innerhalb dieser Arbeit mit dem gleichen Herstellungsverfahren (PECVD) hergestellt, mit dem auch Schichten und Solarzellen aus a-Si:H hergestellt wurden. Diesem Verfahren ist der Abschnitt 3.2 in Kapitel 3 gewidmet. Dort wird auch auf die für das  $\mu$ c-Si:H-Wachstum verwendeten Prozeßparameter genauer eingegangen.

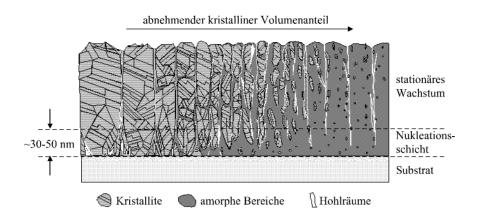
### 2.2.1. Eigenschaften von $\mu$ c-Si:H

Mikrokristallines Silizium ( $\mu$ c-Si:H) ist wie kristallines Silizium ein indirekter Halbleiter. Das Absorptionsverhalten ähnelt dem des kristallinen Siliziums (s. Abb. 2.3). Die Absorption im Bereich hoher Energien (>1.8 eV) ist geringer als beim a-Si:H. Durch die im Vergleich zu a-Si:H kleinere Bandlücke von etwa 1.1 eV steigt die Absorption jedoch schon für Energien oberhalb von 1.1 eV steil an. In diesem gegenüber a-Si:H erweiterten Spektralbereich der Absorption zwischen 800 und 1100 nm befinden sich etwa 20 % der solaren Einstrahlungsleistung<sup>3</sup>. Eine umfangreiche Beschreibung der optoelektronischen Eigenschaften von  $\mu$ c-Si:H findet sich in [60].

Abb. 2.6 (aus [58]) zeigt die Variation der Volumenstruktur von  $\mu$ c-Si:H, welches mit PECVD hergestellt wurde. Das Material besteht aus kristalliner Phase, amorpher Phase

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>IMT: Institute of Microtechnology, University of Neuchâtel, Switzerland.

 $<sup>^3</sup>$ Dieser Wert entspricht dem integralen Anteil des AM1.5-Spektrums (vgl. Fußnote S. 34) zwischen 800 und 1100 nm.



**Abbildung 2.6.:** Schematisches Modell für die Volumenstruktur von mittels PECVD hergestelltem  $\mu$ c-Si:H (aus [58]).

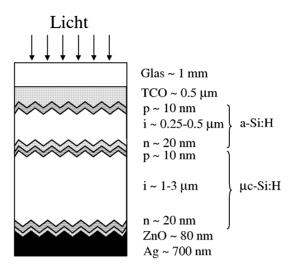
und Hohlräumen (Voids), wobei die Anteile abhängig von den Abscheidebedingungen sind. So kann beispielsweise durch Variation des Mischungsverhältnisses von SiH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> in der Gasphase die Struktur der Siliziumschichten zwischen rein amorph und nahezu vollständig kristallin verändert werden. Eine ausführliche Studie des  $\mu$ c-Si:H-Wachstums in Silizium-Wasserstoffplasmen findet sich in [58, 61].

Meier et al. [18] beobachteten für  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen keine lichtinduzierte Alterung. Die Stabilität im Rahmen dieser Arbeit hergestellter  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen wird in Abschnitt 5.4 überprüft.

### 2.2.2. $\mu$ c-Si:H-p-i-n

Die Schichtstruktur von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen hat prinzipiell den gleichen Aufbau wie die von a-Si:H-Solarzellen (s. Abb. 2.4). Die Absorberschicht muß wegen des kleineren Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Wellenlängenbereich jedoch wesentlich dicker ausfallen (typischerweise 1–3  $\mu$ m Dicke). Die dadurch entstehenden hohen Depositionszeiten zu reduzieren, ist eine zentrale technologische Aufgabe bei der Entwicklung von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen. Die Absorberschichtdicke hat aber auch einen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen (s. Abschnitte 5.2 und 8.2.2). Die Entwicklung geeigneter Light-Trapping-Strukturen (s. Abschnitt 2.5) ermöglicht es, einen hohen Solarzellenstrom auch bei dünnen  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen zu erreichen.

Substrate zur Herstellung von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mittels PECVD benötigen eine Beständigkeit gegenüber wasserstoffhaltigen Plasmen, mit denen die dotierten Schichten abgeschieden werden. Stark wasserstoffhaltige Plasmen reduzieren die Oberfläche der für a-Si:H-Solarzellen vielfach eingesetzten SnO<sub>2</sub>-Substrate zu metallischem Zinn, so daß star-



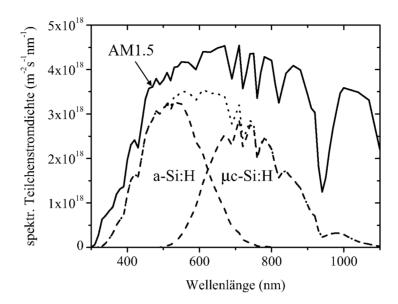
**Abbildung 2.7.:** Schichtstruktur der a-Si: $H/\mu$ c-Si:H-Solarzellen.

ke Absorptionsverluste die Funktion der Solarzelle negativ beeinflussen [50]. ZnO hingegen zeigt die notwendige Beständigkeit und stellt somit ein geeignetes Entwicklungssubstrat für  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen dar. Insbesondere läßt sich ZnO mit hervorragenden Lichtstreueigenschaften gerade im langwelligen Spektralbereich herstellen, was seine eigentliche Bedeutung für  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen ausmacht (vgl. auch Abschnitt 2.5).

### 2.3. Stapelsolarzellen aus a-Si:H und $\mu$ c-Si:H

Abb. 2.7 zeigt schematisch die Schichtstruktur einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle in super-strate-Konfiguration. Die übereinander liegenden p-i-n-Dioden aus amorphem und mikro-kristallinem Silizium sind in Serie verschaltet und werden durch Vorderseiten-TCO und Rückseiten-Metall kontaktiert (sog. 2-Terminal-Bauelement). Die beiden Teilzellen werden Topzelle (die dem Licht zugewandte a-Si:H-Solarzelle) und Bottomzelle (die  $\mu$ c-Si:H-Solarzelle) genannt.

Abb. 2.8 zeigt zum einen die spektrale Photonenstromdichte des AM1.5-Spektrums, zum anderen die spektralen Ladungsträgerstromdichten einer realen a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle. Die a-Si:H-Topzelle mit einer Bandlücke von etwa 1.8 eV hat ihr Absorptionsmaximum im blau-grünen Bereich des sichtbaren Sonnenspektrums (bei  $\approx 500$  nm), die  $\mu$ c-Si:H-Bottomzelle im roten Spektralbereich (bei  $\approx 700$  nm). Die Stapelkonfiguration der zwei Halbleiter a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H ermöglicht im Vergleich zur Einfachsolarzelle eine dem Sonnenspektrum besser angepaßte Absorption bei gleichzeitiger Minimierung von Thermalisierungsverlusten. Diese entstehen, wenn Photonen mit einer größeren Energie



**Abbildung 2.8.:** Spektrale Photonenstromdichte des AM1.5-Spektrums und spektrale Ladungsträgerstromdichte einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle.

als der Bandlückenenergie absorbiert werden und die generierten Ladungsträger unter Abgabe von Energie an das Gitter zu den Bandkanten relaxieren. Die a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Stapelsolarzelle kann durch Minderung dieser Verluste einen im Vergleich zur Einfachsolarzelle höheren Wirkungsgrad erreichen.

In der Topzelle generierte Elektronen und in der Bottomzelle generierte Löcher driften aufgrund der elektrischen Felder in den Teilzellen zum inneren n/p-Kontakt. Dieser bildet im Inneren der Stapelsolarzelle eine gesperrte Gegendiode gegenüber Elektronen aus der Topzelle und Löchern aus der Bottomzelle. Durch genügend hoch dotierte n- und p-Schichten am n/p-Kontakt können jedoch die Ladungsträger paarweise über Tunnelprozesse rekombinieren. Dies geschieht durch den Einsatz von hoch dotierten mikrokristallinen Kontaktschichten.

Durch die Reihenschaltung zweier photostromerzeugender Solarzellen wird der Strom der Stapelsolarzelle durch die Teilzelle limitiert, welche den kleineren Photostrom liefert. Es muß für maximale Stromausbeute also sichergestellt werden, daß beide Teilzellen (im Punkt maximaler Leistung, s. Abschnitt 2.4) den gleichen Strom liefern. Die speziellen Auswirkungen auf das I-U-Kennlinienverhalten der Stapelsolarzelle durch Anpassung oder auch Limitierung der Teilzellenströme werden im Abschnitt 8.3 ausführlich behandelt.

## 2.4. Strom-Spannungs-Kennlinien

Im folgenden wird auf die Strom-Spannnungscharakteristik der Solarzellen eingegangen. Dabei werden vereinfachte Beschreibungen der I-U-Kennlinie ohne Beleuchtung (Dunkelkennlinie, 2.4.1) und unter Beleuchtung (Hellkennlinie, 2.4.2) erklärt. Ein einfaches Modell, welches die I-U-Charakteristik phänomenologisch beschreibt, wird in Abschnitt 8.1 vorgestellt. Tiefergehende Betrachtungen zur I-U-Charakteristik von Photodioden finden sich beispielsweise in [62].

#### 2.4.1. Dunkelkennlinie

Bei pn-Dioden beobachtet man für den Dunkelstrom eine I-U-Charakteristik, die der Beschreibung

$$I(U) = I_0 \cdot \left[ exp\left(\frac{U}{nU_T}\right) - 1 \right] \tag{2.1}$$

folgt (für n=1 entspricht sie der Shockley-Diodengleichung [62]). Dabei ist  $I_0$  der Sperrstrom,  $U_T$  die Temperaturspannung kT/q (diese beträgt 25.9 mV bei 300 K) und n der Diodenidealitätsfaktor. Dieser ist abhängig vom Ort der Rekombinationsprozesse. Vereinfacht betrachtet geht n gegen 2, wenn die Rekombination im Feldbereich der Raumladungszone erfolgt. Geschieht die Rekombination hingegen vorwiegend in feldfreien Gebieten, so geht n gegen 1 [62].

In der p-i-n-Diode kann die Dunkelcharakteristik ebenfalls durch Gl. 2.1 beschrieben werden. Der Feldbereich erstreckt sich hier über den gesamten Bereich der i-Schicht. Der Diodenfaktor n setzt sich zusammen aus der Rekombination im Feldbereich der i-Schicht und aus der Rekombination an den Grenzflächen. Für den Fall hoher Spannungen wird der Injektionsstrom durch Raumladung begrenzt (man nennt dies *Space Charge Limited Current*, SCLC) [62].

Das Ersatzschaltbild (ESB) einer realen p-i-n-Solarzelle setzt sich im einfachsten Fall zusammen aus einer Diode, die der Gl. 2.1 folgt, den parasitären Widerständen  $R_s$  und  $R_p$ , welche die ohmschen Verluste der Solarzelle repräsentieren, und einer Stromquelle  $I_{ph}$ , die den generierten Photostrom unter Beleuchtung darstellt (s. Abb. 2.9). Um das transiente Verhalten solcher oder ähnlicher Bauelemente beschreiben zu können, muß dieses Ersatzschaltbild gegebenenfalls um zusätzliche Elemente erweitert werden [63]. Zunächst wird der unbeleuchtete Fall ( $I_{ph}=0$ ) betrachtet. Im Dunkelfall überlagert sich der Diodenstrom mit dem Strom durch den Parallel- oder Shunt-Widerstand  $R_p$  zu

$$I_d(U) = I_0 \cdot \left[ exp\left(\frac{U - I_d(U) \cdot R_s}{nU_T}\right) - 1 \right] + \frac{U - I_d(U) \cdot R_s}{R_p}. \tag{2.2}$$

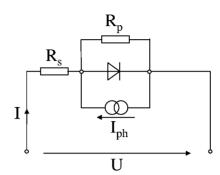


Abbildung 2.9.: Ersatzschaltbild einer realen p-i-n-Solarzelle.

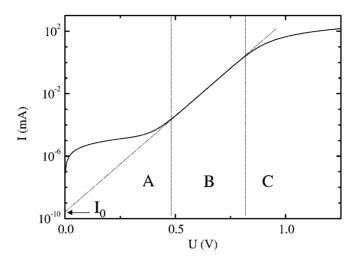
Abb. 2.10 gibt die I-U-Charakteristik nach Gl. 2.2 in (halb-)logarithmischer Darstellung wider. Im Bereich A bestimmt der Parallelwiderstand  $R_p$  den Verlauf der Kennlinie. Bereich B zeigt die exponentielle Zunahme des Diodenstroms mit der Spannung (Gerade bei logarithmischer Darstellung) und ist von den Widerständen  $R_s$  und  $R_p$  nicht wesentlich beeinflußt. Die Steigung der Geraden in diesem Bereich ist umgekehrt proportional zum Diodenfaktor n. Der Schnittpunkt der auf die Stromachse verlängerten Geraden entspricht dem Sperrstrom  $I_0$ . Im Bereich C begrenzt der Serienwiderstand  $R_s$ , bei sehr hohen Spannungen auch Raumladung (SCLC) den Anstieg des Stroms.

#### 2.4.2. Hellkennlinie

Unter Beleuchtung werden in der intrinsischen Schicht der Solarzelle Ladungsträgerpaare erzeugt, die durch das von p- und n-Schicht erzeugte elektrische Feld getrennt werden. Gilt das Superpositionsprinzip, so kann die Hellkennlinie aus dem Dunkelstrom  $I_d$  (Gl. 2.2) und einem überlagerten Photostrom gebildet werden. Der Photostrom ist im ESB durch die spannungsabhängige Stromquelle  $I_{ph}(U)$  repräsentiert. Wird das interne elektrische Feld durch Anlegen einer äußeren Spannung abgebaut, so verringert sich der Photostrom  $I_{ph}(U)$  aufgrund erhöhter Rekombination der photogenerierten Ladungsträger. Ist die äußere Spannung U größer als die eingebaute Spannung  $U_{bi}$  (vgl. Abb. 2.5), so wechselt der Photostrom sein Vorzeichen. Unter diesen Voraussetzungen beträgt der Strom der beleuchteten Solarzelle gemäß der Vorzeichendefinition nach Abb. 2.9

$$I_h(U) = I_0 \cdot \left[ exp\left(\frac{U - I_h(U) \cdot R_s}{nU_T}\right) - 1 \right] + \frac{U - I_h(U) \cdot R_s}{R_p} - I_{ph}(U). \tag{2.3}$$

Eine typische Hellkennlinie ist in Abb. 2.11 gezeigt. Aus ihr lassen sich die folgenden Kennlinienparameter ablesen:



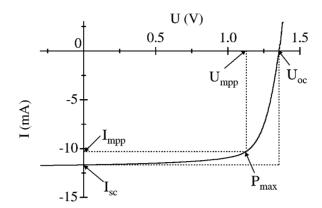
**Abbildung 2.10.:** I-U-Dunkelcharakteristik einer p-i-n-Diode nach Gl. 2.2. Bereich A ist durch den Parallelwiderstand  $R_p$ , Bereich B durch einen exponentiellen Anstieg des Diodenstroms und Bereich C durch den Serienwiderstand  $R_s$  bestimmt ( $I_0 = \text{Sperrstrom}$ ).

- 1. Der Kurzschlußstrom  $I_{sc}$ . Er fließt bei einer äußeren Spannung U=0 V und ist bei guten Solarzellen näherungsweise gleich dem maximal entnehmbaren Photostrom  $I_{ph,max}$ . Bei geringer Materialqualität jedoch rekombiniert im Kurzschlußfall ein Teil der Ladungsträger aufgrund geringer Ladungsträgerlebensdauern und verringert  $I_{sc}$ . Ebenso kann ein zu großer Serienwiderstand  $R_s$  den Kurzschlußstrom  $I_{sc}$  in Richtung kleinerer Werte beeinflussen. In der Auswertung wird meist anstelle des absoluten Stroms  $I_{sc}$  die Stromdichte  $J_{sc}$  verwendet, um so Solarzellen mit unterschiedlicher Fläche besser vergleichen zu können.
- 2. Die Leerlaufspannung  $U_{oc}$ . In diesem Punkt kann kein äußerer Strom fließen. Das bedeutet, daß Generationsstrom und Rekombinationsstrom vom Betrag her gleich sind. Gilt das Superpositionsprinzip für den Hellstrom  $I_h(U)$  aus Überlagerung von  $I_{ph}(U)$  und Dunkelstrom  $I_d(U)$  (dabei muß  $R_s = 0$  gelten), so ist im Leerlaufbetrieb  $I_d = I_{ph}$ . Ist der Parallelwiderstand  $R_p$  groß, was für gute Solarzellen der Fall ist, so läßt sich  $U_{oc}$  mit Gl. 2.3 durch

$$U_{oc} = nU_T \cdot ln \left[ \frac{I_{ph}(U_{oc})}{I_0} + 1 \right]$$
 (2.4)

annähern.

3. Der Füllfaktor FF ist definiert als das Verhältnis aus der maximal entnehmbaren elektrischen Leistung  $P_{max}$  zu dem Produkt aus  $I_{sc}$  und  $U_{oc}$ .



**Abbildung 2.11.:** Typische Hellkennlinie einer a-Si: $H/\mu$ c-Si:H p-i-n/p-i-n-Solarzelle.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot U_{oc}} = \frac{I_{mpp} \cdot U_{mpp}}{I_{sc} \cdot U_{oc}}$$
 (2.5)

Dabei sind  $I_{mpp}$  der Strom und  $U_{mpp}$  die Spannung im Punkt maximaler Leistung  $P_{max}$  (MPP=Maximum Power Point).

4. Die wichtigste Solarzellenkenngröße, der Wirkungsgrad  $\eta$ , läßt sich ebenfalls aus der Kennlinie ableiten, wenn zusätzlich die Lichtleistung, mit der die Solarzelle bestrahlt wird, bekannt ist. Der Wirkungsgrad  $\eta$  bestimmt sich aus dem Verhältnis von maximaler abgegebener elektrischer Leistung  $P_{max}$  zu der einfallenden Lichtleistung  $P_{ls}$ .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ls}} \tag{2.6}$$

## 2.5. TCO und Light-Trapping

Eine allgemeine Übersicht zur Herstellung von TCO (TCO=Transparent Conductive Oxide), den unterschiedlichen TCO-Materialien und deren Eigenschaften gibt [64] sowie speziell für Si-Dünnschichtsolarzellen [65] und Ref. darin. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wird TCO als transparente Kontaktierung auf der lichtzugewandten Seite der Solarzelle und in mehrlagigen Halbleiter-Metall-Reflektoren zur Rückseitenkontaktierung eingesetzt (s. Abb. 2.4, 2.7 und 3.4).

Der Einsatz als transparenter Vorderseitenkontakt in p-i-n-Solarzellen (Superstrate-Konfiguration) stellt hohe Anforderungen an die optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials. Das TCO muß eine hohe Transparenz, einen niedrigen Schichtwiderstand

 $R_{\square} = \rho/d$  ( $\rho = \text{spez}$ . Widerstand, d = Schichtdicke) und eine geeignete Oberflächentextur zur Lichtstreuung miteinander vereinigen, was im folgenden näher erläutert wird.

Die Transparenz des TCO muß in dem für die Solarzelle relevanten Spektralbereich des Lichts gewährleistet sein. Der Spektralbereich der a-Si:H-Solarzellen erstreckt sich von etwa 300 nm bis zu einer Wellenlänge von 800 nm, der von  $\mu$ c-Si:H- oder a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H- Solarzellen bis zu 1100 nm Wellenlänge. Die Transparenz des TCO wird zu kleinen Wellenlängen hin durch den Bandabstand des TCO (dieser beträgt je nach TCO 3–4 eV) begrenzt. Im Bereich großer Wellenlängen bestimmt freie Ladungsträgerabsorption das optische Fenster des TCO. Gute TCO-Substrate für Solarzellen haben eine mittlere Transmission von über 80 % im Wellenlängenbereich zwischen 400–800 nm.

Der gesamte in der Solarzelle erzeugte Strom muß über das TCO abgeführt werden, weshalb ein niedriger Schichtwiderstand notwendig ist. Dieser wird maßgeblich durch eine hohe Dotierung und eine große Schichtdicke erreicht. Eine Erhöhung dieser Parameter steht aber in Konkurrenz zu geringen Absorptionsverlusten. Als Anhaltswert sollte  $R_{\square}$  für Vorderseitenkontakte < 10  $\Omega$  sein [66]. Am IPV hergestelltes gesputtertes ZnO hat einen spez. Widerstand bis unter zu  $3\cdot10^{-4}~\Omega$ cm, so daß bei typischen Dicken von 500–1000 nm ein  $R_{\square}$  zwischen 3 und 6  $\Omega$  erreicht werden [67].

Hocheffiziente Solarzellen aus a-Si:H und/oder  $\mu$ c-Si:H sind auf eine Erhöhung der Absorption durch optischen Einschluß des einfallenden Lichts angewiesen. Diesen Aspekt bezeichnet man als Light-Trapping. Im Idealfall wird das einfallende Licht an der TCO/Si-Grenzfläche gestreut und mehrfach innerhalb der Solarzellenstruktur reflektiert, so daß der größte Teil des Lichts in der intrinsischen Schicht (oder den intrinsischen Schichten) absorbiert werden kann. Die für das Light-Trapping notwendige Lichtstreuung und Lichteinkopplung wird maßgeblich durch die Oberflächentextur des TCO beeinflußt. Die Rauhigkeit des TCO bewirkt an der TCO/Si-Grenzfläche eine Brechungsindex-Gradierung, welche zu einer meßbaren Minderung der Reflexionsverluste in den Solarzellen führt [68]. Damit das Licht zur Absorption hinreichend oft in der Solarzelle zwischen Vorderseitenund Rückseitenkontakt reflektiert wird, ist zudem eine Reflektorstruktur auf der Solarzellenrückseite mit hoher Reflexion und geringen Verlusten notwendig.

Light-Trapping ist bei a-Si:H-Solarzellen vor allem von großer Bedeutung, um dünne Absorber mit einer geringen Lichtalterung einsetzen zu können. Bei  $\mu$ c-Si:H- und a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen ist Light-Trapping notwendig, um auch das Licht oberhalb von 700 nm Wellenlänge effektiv zu absorbieren. In diesem Wellenlängenbereich ist der Absorptionskoeffizient von  $\mu$ c-Si:H vergleichsweise gering (s. Abb. 2.3). In a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen kommt erschwerend hinzu, daß die  $\mu$ c-Si:H Bottomzelle nur das Licht absorbieren kann, welches die amorphe Topzelle transmittiert. Wegen der notwendigen Stromanpassung in a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen (s. Kap. 8, Abschnitt 8.3) muß die  $\mu$ c-Si:H-Bottomzelle aber einen gleich hohen Photostrom generieren wie die Topzelle. Eine effektive Light-Trapping-Struktur ist daher Voraussetzung für das Erreichen des notwendigen Stroms bei  $\mu$ c-Si:H-Absorberschichtdicken von 1–3  $\mu$ m. Das kurzwellige Licht hat nur eine geringe Eindringtiefe und wird nahezu vollständig beim ersten Durchlaufen der

#### 2. Grundlagen

Stapelsolarzelle absorbiert. Die Topzelle in der a-Si: $H/\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle profitiert demnach nur von einer Verlängerung des optischen Lichtwegs während des ersten Durchlaufens der Absorberschicht, so daß sich aufgrund von Light-Trapping nur geringfügig der Topzellenstrom erhöht.

In der Eignung für effektives Light-Trapping unterscheiden sich die verschiedenen TCO-Substrate stark voneinander. Untersuchungen dazu finden sich z.B. in [69, 66, 65, 70, 71]. Die Abhängigkeit der Solarzelleneigenschaften (insbesondere des Stroms) von den Substraten werden in den Kapiteln über Solarzellen (Kap. 5, 6 und 7) immer wieder aufgegriffen. Lichtstreuung und Light-Trapping werden stark von der Oberflächenrauhigkeit  $\delta_{rms}$  des TCO beeinflußt. Daher finden sich typische Größen von  $\delta_{rms}$  der für die in dieser Arbeit verwendeten Substrate in Abschnitt 3.1, Tabelle 3.1.

# 3. Herstellung und Charakterisierung

Dieses Kapitel behandelt zunächst die zur Herstellung von Siliziumschichten und Solarzellen eingesetzten Substrate sowie den Sputterprozeß, mit dem ZnO-Substrate hergestellt wurden. Anschließend wird eine Einführung in den PECVD-Prozeß gegeben, mit dem die Siliziumschichten hergestellt wurden. Charakterisierungsverfahren zur Analyse der Solarzelleneigenschaften bilden den Schluß des Kapitels.

## 3.1. Glas- und Glas/TCO-Substrate

Ein Überblick über die Funktion der TCO-Substrate in den Solarzellen wurde in Kap. 2, Abschnitt 2.5 gegeben. Im Labormaßstab sind qualitativ hochwertige TCO-Substrate aus fluordotiertem Zinnoxid (SnO<sub>2</sub>:F) kommerziell erhältlich. Modulhersteller müssen jedoch zur Herstellung großflächiger Module bisher auf TCO-Substrate mit weniger guten Light-Trapping-Eigenschaften zurückgreifen. TCO-Substrate aus dotiertem ZnO (z.B. ZnO:Al) konnten in den letzten Jahren im Labormaßstab zu einer hochwertigen Alternative zum SnO<sub>2</sub> entwickelt werden. Aktuelle Arbeiten, z.B. innerhalb des TCO-Projekts, beschäftigen sich damit, diese ZnO-Substrate auf große Flächen zur Modulherstellung aufzuskalieren. Ziel innerhalb des DOIT-Projektes ist neben der Aufskalierung der Prozesse für  $\mu$ c-Si:H die Realisierung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulen auf 30x30 cm² ZnO-Substraten.

Innerhalb dieser Arbeit wurden zur Solarzellenentwicklung sowohl SnO<sub>2</sub>:F als auch ZnO:Al TCO-Substrate in den Größen 10x10 cm<sup>2</sup> und 30x30 cm<sup>2</sup> eingesetzt (Tabelle 3.1). Die Deposition von einzelnen Siliziumschichten zur Charakterisierung erfolgte auf 10x10 cm<sup>2</sup> Corning-Glas (Typ 7037) mit 1.1 mm Glasdicke oder auf 30x30 cm<sup>2</sup> Schott-Borofloat-Glas mit 1.75 mm Glasdicke.

#### 3.1.1. Zinkoxid

In dieser Arbeit wurden gesputterte ZnO:Al-Substrate für a-Si:H-,  $\mu$ c-Si:H- und a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen eingesetzt. Es kamen Substrate des Herstellers BPS Z<sub>BPS</sub> (BPS=Balzers Process Systems, inzwischen Applied Films GmbH & Co KG) sowie am Institut für Photovoltaik entwickelte Zinkoxide zur Verwendung. Die ursprünglich glat-

Substrat-	Halbleiter-	Glasdicke	$\delta_{rms}$
bezeichnung	Material	(mm)	(nm)
Asahi U	SnO <sub>2</sub> :F	1.1	40-50
$\mathrm{Z}_{BPS}$	ZnO:Al	1.1	70–80
$\mathrm{Z}_{IPV,SA}$	ZnO:Al	1.1	70-120
$\mathrm{Z}_{IPV,LA}$	ZnO:Al	1.1	120-130

Tabelle 3.1.: Überblick über die eingesetzten TCO-Substrate.

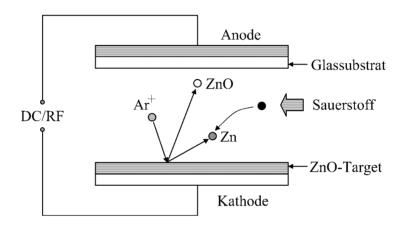


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Sputterprozesses. Durch das von zwei Elektroden erzeugte elektrische Feld wird ein Argon-Plasma gezündet. Die ionisierten Ar-Atome werden gegen das vor der Kathode montierte ZnO-Target beschleunigt und zerstäuben dieses. Die Schichtstöchiometrie kann im reaktiven Prozeß durch Zugabe von Sauerstoff gesteuert werden.

ten ZnO-Schichten wurden durch einen naßchemischen Ätzschritt texturiert. Die am IPV hergestellten Substrate wurden teilweise mit einer Sputteranlage zur Beschichtung von 10x10 cm<sup>2</sup>-Substraten ( $Z_{IPV,SA}$ ) und mit einer Sputteranlage zur Beschichtung von 30x30 cm<sup>2</sup>-Substraten ( $Z_{IPV,LA}$ ) hergestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Prozesse sowie der Sputter-Depositionsanlage am IPV für 10x10 cm<sup>2</sup>-Substrate finden sich in [67].

Abb. 3.1 zeigt schematisch die Funktionsweise des Sputterprozesses. In einer Vakuumkammer wird zwischen zwei Elektroden ein elektrisches Feld erzeugt. In die Kammer eingelassenes Argon wird zu einer Plasmaentladung angeregt. Ionisierte Ar-Atome werden durch das elektrische Feld auf ein vor der Kathode montiertes ZnO-Target beschleunigt und schlagen ZnO-Atome aus dem massiven Targetmaterial heraus (Zerstäubung<sup>1</sup>). Das zerstäubte ZnO schlägt sich auf dem Glas-Substrat, welches sich vor der gegenüberliegenden Anode befindet, nieder.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>zerstäuben=sputtern; daher die Bezeichnung Sputterverfahren

Die Optimierung der Herstellung von ZnO-Substraten für den Einsatz in Silizium-Dünnschichtsolarzellen ist ein eigenes Forschungsgebiet am IPV. Die Wahl der Depositionsparameter Druck, Leistung, Temperatur, Gasfluß und Gas-Zusammensetzung beeinflussen die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten maßgeblich. Außerdem bestimmen sie das Ätzverhalten der Schichten. Während die Asahi U-Substrate bedingt durch den Herstellungsprozeß bereits eine Oberflächentextur aufweisen, haben die ZnO-Substrate nach dem Sputtern zunächst eine glatte Oberfläche. Sie werden vor der Siliziumbeschichtung einem naßchemischen Ätzschritt (hier in 0.5 %-iger Salzsäure) unterzogen, der ihnen eine rauhe Oberfläche verleiht [72]. Die Oberflächentextur führt zu Lichtstreuung und bestimmt dadurch die für die Solarzellen wichtigen Light-Trapping-Eigenschaften (s. Kap. 2, Abschnitt 2.5). Ausführliche Untersuchungen zum Einfluß der Sputterparameter und des Ätzschrittes auf die Oberflächentextur finden sich in [67, 70]. Im Wellenlängenbereich unterhalb von 600 nm führt die Rauhigkeit zu einer Brechungsindex-Gradierung an der TCO/p-Grenzfläche, welche die Reflexionsverluste senkt [73]. Die mittlere Rauhigkeit  $\delta_{rms}$  typischer Solarzellen-Substrate ist in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Oberflächenmorphologie hängt von den strukturellen Eigenschaften der Ausgangsschicht ab [67]. Zusätzlich kann das Streuvermögen der Schichten auch über die Variation der Ätzzeit gesteuert werden (siehe z.B. [67, 71, 73]). Für das Light-Trapping in der Solarzelle ist jedoch nicht nur der integrale Anteil des gestreuten Lichts maßgebend, sondern auch wie sich die Lichtstreuung auf die Raumwinkel verteilt. Die Lichtstreung innerhalb der Solarzellen ist experimentell jedoch nur schwer zu erfassen. Daher wird versucht, Texturund Lichtstreuungs-Eigenschaften der TCO's direkt mit Solarzellenergebnissen zu korrelieren. Experimente an verschieden rauhen TCO Strukturen und Vergleiche mit darauf hergestellten Solarzellen finden sich beispielsweise in [71, 74].

Die ZnO-Substrate wurden nach dem Ätzschritt mit Propanol, Reinstwasserspülung und Trocknen mit Stickstoff gereinigt. Um Serienwiderstandsverluste des TCO-Substrates bei der I-U-Messung von Testsolarzellen zu minimieren, wurden bei Testsolarzellen auf diesen Substraten nach der Solarzellendeposition Metall-Grids aus Ag durch thermisches Verdampfen im Vakuum aufgebracht. Über diese wird während der I-U-Messung der Strom der Testsolarzellen (s. Abb. 3.6 in Abschnitt 3.3.1) zu den Meßkontakten geführt.

#### 3.1.2. Zinnoxid

Als SnO<sub>2</sub>-Substrate wurden ausschließlich Substrate vom Typ Asahi U (Hersteller Asahi-Glass Co., Japan) verwendet [75, 76]. Asahi U-Substrat ist aufgrund der guten Light-Trapping-Eigenschaften das Standard-Substrat für viele Labor-Solarzellen. In dieser Arbeit wurden Asahi U-Substrate für Solarzellen aus a-Si:H und für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen eingesetzt.

Die für die I-U-Messung notwendigen Ag-Grids wurden bei Asahi U-Substraten vor der Siliziumdeposition aufgebracht.

# 3.2. Herstellung der Siliziumschichten

In dieser Arbeit wurde zur Herstellung sämtlicher Siliziumfilme aus a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H das PECVD-Verfahren (PECVD=Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) eingesetzt. Dieses Verfahren findet bei der Herstellung von TFT´s (TFT=Thin Film Transistor) für Displays, Solarzellen bzw. Solarmodulen und großflächigen Detektoren Anwendung. Derzeit übersteigt die a-Si:H-Beschichtung für TFT´s die für Solarzellen um ein Vielfaches. In diesem Abschnitt wird eine kurze Einführung in den PECVD-Prozeß gegeben und die Herstellung der verschiedenen Solarzellentypen beschrieben. Der Aufbau der hier verwendeten PECVD-Anlage ist in Kapitel 4 geschildert. Tiefergehende Informationen zum PECVD-Verfahren und den Grundlagen zur Plasmaphysik finden sich in den Büchern von Chapman [77], Haefer [78], Frey und Kienel [79]. Spezielle Literatur zur Herstellung und dem Wachstum von a-Si:H Filmen sind die Lehrbücher von Madan und Shaw [37], Street [38] sowie Luft und Tsuo [39].

#### 3.2.1. Das PECVD-Verfahren

Zur Abscheidung von intrinsischem a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H mit PECVD werden als Prozeßgase Silan (SiH<sub>4</sub>) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) verwendet. Das SiH<sub>4</sub> zersetzt sich thermisch erst bei Temperaturen oberhalb von 450 °C. Die zur Zerlegung von SiH<sub>4</sub> notwendige Dissoziationsenergie wird beim PECVD-Prozeß vor allem durch das in der Depositionskammer gezündete Plasma zugeführt. Die Prozeßtemperaturen bei der Herstellung von amorphem (a-Si:H) und mikrokristallinem ( $\mu$ c-Si:H) Silizium können deshalb niedrig, typischerweise kleiner 250 °C, gehalten werden.

Das Plasma entsteht, indem freie Elektronen in einem zwischen zwei Elektrodenplatten erzeugten elektrischen Feld beschleunigt werden und anschließend Stöße mit den Gasmolekülen erfahren. Bei genügend hoher Energie der Elektronen werden dabei die Gasmoleküle ionisiert, so daß weitere freie Elektronen entstehen. Außerdem werden Radikale der im Plasmaraum befindlichen Gase gebildet, die ihrerseits wieder ionisiert werden können. Strahlende Übergänge der angeregten Elektronen bewirken, daß das Plasma mit einer für die Gasmoleküle charakteristischen Farbe leuchtet. Zusätzlich zur Bildung von neutralen und ionisierten Radikalen finden im Plasma eine Vielzahl weiterer chemischer Reaktionen statt. Abbildung 3.2 zeigt schematisch die Elektrodenanordnung und ein zwischen den Elektroden befindliches Silan-Wasserstoff Plasma.

Das Plasma ist ein dynamisches System, dessen einzelne Bestandteile Bewegung aufgrund von Drift im elektrischen Feld (Elektronen und Ionen) und Diffusion (geladene und neutrale Spezies) erfahren. Beim Auftreffen von Radikalen auf Oberflächen kann es zur dauerhaften Bindung an die Oberflächenatome und damit zur Schichtbildung kommen.

Das zur Erzeugung des Plasmas notwendige elektrische Feld kann entweder ein konstantes (DC) Feld oder ein Wechselfeld (AC) sein. In dieser Arbeit wird ein hochfrequentes

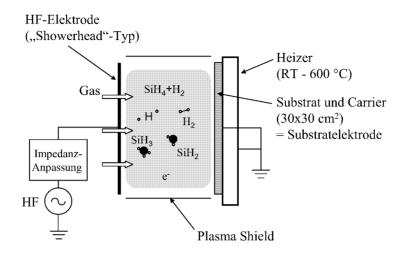


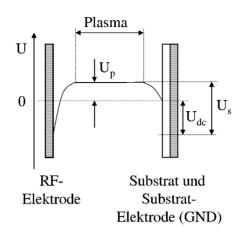
Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau einer Elektrodenstation.

Wechselfeld mit einer Frequenz von 13.56 MHz (abgekürzt mit RF, RF=radio frequency) eingesetzt, welches zwischen zwei gegenüberliegenden Elektrodenplatten angelegt wird. In diesem Wechselfeld befindliche geladene Teilchen (Elektronen und Ionen) erfahren eine ihrer Ladung und Masse entsprechende Beschleunigung. Dieser Teilchenfluß sowie die Prozesse der Generation und Rekombination von geladenen Teilchen führen dazu, daß sich eine Potentialverteilung im Plasma zwischen Kathode und Anode gemäß Abbildung 3.3 ausbildet. Die deutlich schwereren Ionen können dem Wechselfeld nicht in der gleichen Weise folgen wie die Elektronen. Dadurch überwiegen im inneren Bereich des Plasmas positive Ladungsträger (Ionen), während die Elektronen schneller zu den Elektroden gelangen. Die RF-Elektrode lädt sich dabei negativ auf, da ihr Potential durch eine in Reihe geschaltete Kapazität entkoppelt ist. Gleiches kann für die andere Elektrodenseite gelten, wenn sich vor ihr ein isolierendes Substrat befindet, dessen Oberfläche sich aufladen kann. Durch die räumliche Verteilung des Potentials entsteht ein überlagertes elektrisches Feld, welches weitere Elektronen auf dem Weg zu den Elektroden abbremst. Die Energie der freien Elektronen in diesem Bereich nahe den Elektroden reicht dann nicht mehr aus, um weitere Elektronen aus Gasmolekülen anzuregen. Deshalb unterbleiben dort strahlende Ubergänge, so daß dieser Bereich Plasma-Schatten oder Dunkelraum genannt wird.

Als eines der wichtigsten chemischen Vorprodukte zur Bildung von Siliziumfilmen gilt SiH<sub>3</sub>. Ein Beispiel für eine Reaktion im Plasma, bei der SiH<sub>3</sub> entsteht, ist:

$$2SiH_4 + 2e^- \longrightarrow 2SiH_3 + 2H + 2e^- \longrightarrow 2SiH_3 + H_2. \tag{3.1}$$

Um von der Charakterisierung der chemischen Vorgänge im Plasma Rückschlüsse auf die Wachstumsmechanismen zu ziehen, ist zu beachten, daß die mittlere freie Weglänge



**Abbildung 3.3.:** Potentialverteilung eines RF-Plasmas mit kapazitiver Ankopplung und geerdetem Substrat nach [77] mit Plasmapotential  $U_p$ , Dunkelraumspannung an der RF-Elektrode  $U_s$  und DC-Bias-Spannung  $U_{dc}$ .

der Gasmoleküle bei den üblicherweise benutzten Depositionsdrücken nur  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  cm beträgt. Das bedeutet, daß nach der Bildung der reaktiven Moleküle im Plasma während der Diffusion der Teilchen zur Substratoberfläche noch eine Vielzahl intermolekularer Kollisionen und damit auch Sekundärreaktionen stattfinden. Dabei können Precursor (Vorprodukte) zur Schichtbildung, aber auch störende Partikel entstehen, die etwa zu einer unerwünschten Pulverbildung führen.

Für das Wachstum sind eine Reihe von Prozessen nötig, die grob durch folgende Schritte charakterisiert sind: Bildung von Precursoren, Bewegung der Precursoren zur Substratoberfläche, Adsorption von Molekülfragmenten (z.B. SiH<sub>3</sub>) auf der Oberfläche, Bewegung auf der Substratoberfläche, Desorption von der Oberfläche oder endgültige Bindung an Oberflächenatome. Der Wasserstoff desorbiert zum größten Teil, da die an der Oberfläche ankommenden Teilchen viel mehr Wasserstoff mit sich bringen, als letztlich in die Schicht eingebaut wird (der Wasserstoffgehalt eines a-Si:H Films beträgt typischerweise 10–20 %). Einer der Einflüsse auf die Qualität des entstehenden Siliziumfilms ist die Oberflächenbeweglichkeit der schichtbildenden Spezies, die von der Substrattemperatur und auch von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig ist. Eine Passivierung der Wachstumsoberfläche mit Wasserstoff kann die Oberflächenbeweglichkeit der Precursoren erhöhen und dadurch die Bildung eines kompakten Netzwerkes fördern.

Eine weitere Eigenschaft des RF-Plasmas soll hier noch erwähnt werden: aufgrund der Potentialverteilung im Plasma (s. Abb. 3.3) werden Ionen, die sich im Dunkelraum zwischen dem Substrat und der positiven Säule (dem leuchtenden Plasma) befinden, zur Substratoberfläche hin beschleunigt. Dieser Ionenbeschuß der Oberfläche kann die Materialeigenschaften der entstehenden Siliziumfilme negativ beeinflussen.

#### 3.2.2. Depositionsparameter

Wichtige Depositionsparameter, die beim PECVD-Verfahren variiert werden können, sind:

#### 1. Gasdruck $(p_q)$ .

Dieser bestimmt über die mittlere freie Weglänge der Teilchen die Häufigkeit intermolekularer Stöße und beeinflußt darüber auch Sekundärreaktionen zwischen den im Plasma angeregten Atomen und Molekülen.

#### 2. Gasfluß $(Q_q)$ .

Er steuert die Verweildauer der Moleküle in der Depositionskammer. Im Fall eines zu kleinen SiH<sub>4</sub>-Flusses beschränkt dieser den Nachschub an SiH<sub>4</sub>-Molekülen und dadurch die Depositionsrate.

- 3. Leistung bzw. Leistungsdichte  $(P_{HF})$  und Frequenz  $(\nu_{HF})$  der Plasmaanregung. Diese kontrollieren die Dissoziationsrate der Gase und damit zu einem wesentlichen Teil die Depositionsrate.
- 4. Substrattemperatur  $(T_s)$ .

Die chemischen Reaktionsgleichgewichte auf der Substratoberfläche hängen vor allem von  $T_s$  ab.

- 5. Gaszusammensetzung. Dem SiH<sub>4</sub> werden weitere Gase beigemischt, die unterschiedliche Funktionen haben.
  - a) Dotierung durch Zugabe von Dotiergasen. Für p-Dotierung wurde Trimethylbor (TMB= $B(CH_3)_3$ ), für n-Dotierung Phosphin (PH<sub>3</sub>) verwendet.
  - b) Herstellung von Legierungen. Durch Zugabe von beispielsweise Methan, German oder Kohlendioxid können Legierungen wie a-SiC:H, a-SiGe:H oder a-SiO:H hergestellt werden.
  - c) Die Verwendung zusätzlicher Verdünnungsgase, die Einfluß auf das Wachstum und/oder die Schichteigenschaften haben oder als Trägergas dienen. In dieser Arbeit wurde Wasserstoff (H<sub>2</sub>) eingesetzt (auf die Rolle des Wasserstoffs wird im folgenden eingegangen). In der Literatur gibt es auch zahlreiche Berichte zur Rolle von Edelgasverdünnungen bei der Schichtherstellung. Am besten untersucht sind dabei Helium- und Argonverdünnungen.

Selbst wenn nur reines Silan als Prozeßgas zur Filmherstellung verwendet wird, besteht das Plasma aus einem Silan- und Wasserstoff-Gemisch, da durch die Dissoziation des Silans Wasserstoff entsteht. Das ist in der Reaktionsgleichung 3.1 bereits angedeutet. In diesem Sinne ist immer eine gewisse Wasserstoffverdünnung der Prozeßgase realisiert. Eine

zusätzliche starke Wasserstoffzugabe ist zur Herstellung von mikrokristallinem Silizium notwendig, verbessert aber auch die Qualität von a-Si:H Schichten.

Im folgenden wird der Anteil des Si $H_4$ -Flusses am Silan-Wasserstoff-Gemisch als Silankonzentration SC bezeichnet:

$$SC = \frac{[SiH_4]}{[SiH_4] + [H_2]}. (3.2)$$

Alle in dieser Arbeit hergestellten Siliziumfilme werden mit einer zusätzlichen Wasserstoffverdünnung der Prozeßgase abgeschieden. SC variiert dabei zwischen 3–9 % für a-Si:H-Schichten und 0.7–2.4 % für  $\mu$ c-Si:H-Schichten. In der Literatur wird die Rolle der Wasserstoffverdünnung beim PECVD-Prozeß unterschiedlich diskutiert. Darin übernimmt der Wasserstoff folgende Funktionen:

- Eine zusätzliche Wasserstoffverdünnung bei der Herstellung von a-SiGe:H und a-SiC:H Legierungen verbessert die optoelektronischen Eigenschaften dieser Materialien deutlich [80, 81]. Durch die Wasserstoffverdünnung wird die Oberfläche des wachsenden Films verstärkt mit Wasserstoff bedeckt, die Diffusionslänge der adsorbierten Precursor auf der Oberfläche erhöht sich und damit entsteht ein dichteres Netzwerk.
- Der Wasserstoff ätzt bevorzugt schwache oder verspannte Si-Si Bindungen. Damit sorgt eine zusätzliche Wasserstoffverdünnung für ein stabileres Netzwerk. Mit dieser Modellvorstellung kann auch das Wachstum einer mikrokristallinen Schicht erklärt werden [82].
- Wasserstoffatome können in die ersten Atomlagen der wachsenden Schicht diffundieren und dabei zu einer Rekonstruktion des Si-Si Netzwerks führen [83].

Die Rolle des Wasserstoffs bei der Schichtherstellung ist sowohl für a-Si:H als auch für  $\mu$ c-Si:H ein immer noch aktuelles Forschungsgebiet. Aufgrund der wichtigen Rolle der H<sub>2</sub>-Verdünnung könnte ein über bisherige Erkenntnisse hinausgehendes Verständnis der Rolle der Wasserstoffverdünnung und der Plasmaprozesse im allgemeinen beim Wachstum von a-Si:H, a-SiGe:H, a-SiC:H und mikrokristallinem Silizium die Realisierung von Materialien mit deutlich verbesserten optischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften ermöglichen.

# 3.2.3. Herstellung von a-Si:H-Solarzellen

In dieser Arbeit wurden alle a-Si:H-Solarzellen in p-i-n-Struktur (superstrate-Konfiguration) hergestellt (Kap. 2, Abb. 2.4). Als Substrate kamen dabei die Typen

Asahi U und  $Z_{IPV,SA}$  zum Einsatz (s. Tab. 3.1). Als Rückseitenkontakt wurde Ag verwendet. Gesputterte Rückseitenkontakte aus einer Doppelschicht aus intrinsischem ZnO und Ag haben gegenüber dem einfachen Ag-Kontakt eine höhere Reflexion und daher bessere Light-Trapping-Eigenschaften. Hier diente die Entwicklung der a-Si:H-Solarzellen jedoch hauptsächlich dem Einsatz als Topzellen in a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen. In diesen Strukturen wird die Topzelle kaum mehr als einmal vom Licht durchlaufen, da nicht absorbiertes Licht der Topzelle von der darunter befindlichen Bottomzelle absorbiert wird. Daher spielt die Rückkontaktkonfiguration bei der Topzellen-Entwicklung für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen eine untergeordnete Rolle.

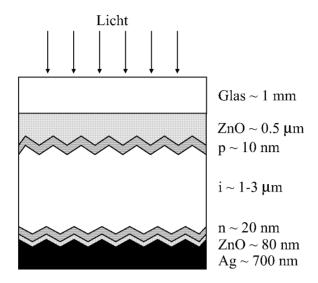
In der vorliegenden Arbeit wird eine Gradierung der Wasserstoffverdünnung bei der i-Schicht-Herstellung zur Erhöhung von  $U_{oc}$  in den a-Si:H-Solarzellen eingesetzt (siehe [49]). Bei Verwendung von ZnO als TCO wurde zwischen ZnO und der amorphen p-Schicht eine zusätzliche Kontaktschicht aus  $\mu$ c-Si:H eingebaut, um einen niedrigen Kontaktwiderstand zu realisieren (siehe [50, 51, 53, 54]).

#### 3.2.4. Herstellung von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen

Die Schichtstruktur der  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen aus dieser Arbeit ist in Abb. 3.4 gezeigt. Die Beschichtungssequenz entspricht der von a-Si:H-Solarzellen: p-i-n. Als Substratmaterial kam für die  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Dioden ZnO der Typen  $Z_{BPS}$ ,  $Z_{IPV,SA}$  und  $Z_{IPV,LA}$  (s. Tab. 3.1) zum Einsatz. Die zuerst auf dem Substrat abgeschiedenen  $\mu$ c-Si:H-p-Schichten werden mit einem stark wasserstoffhaltigem Plasma hergestellt. Dieses würde die Oberfläche eines SnO<sub>2</sub>-Substrats zu metallischem Zinn reduzieren, so daß starke Absorptionsverluste die Funktion der Solarzelle negativ beeinflussen [50]. Die hier eingesetzten  $\mu$ c-Si:H-p-Schichten basieren auf der in [54] beschriebenen Arbeit, wo sie als Kontaktschichten in a-Si:H-Solarzellen auf ZnO eingesetzt wurden.

Auf der p-Schicht befindet sich die intrinsische Absorberschicht aus  $\mu$ c-Si:H. Diese ist aufgrund des kleinen Absorptionskoeffizienten (vgl. Abb. 2.3) im Vergleich zu Solarzellen aus a-Si:H sehr dick, typischerweise 1–3  $\mu$ m. Durch Light-Trapping (s. Kap. 2, Abschnitt 2.5) läßt sich die Absorberschichtdicke unter Beibehaltung des Stroms reduzieren. Auf diese Eigenschaft wird im Verlaufe der Arbeit noch mehrfach eingegangen. Die Verringerung der Absorberschichtdicke ist vor allem zur Reduzierung der Depositionszeit wichtig. Die Absorberschichtdicke hat aber auch einen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen (s. Kap. 5, Abschnitt 5.2 und Kap. 8, Abschnitt 8.2.2).

Die n-Schichten der  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen können entweder aus a-Si:H oder aus  $\mu$ c-Si:H hergestellt werden. Um bei der gegebenen Kontaktkonfiguration Stromsammlung von außerhalb der definierten Zellstrukturen liegenden Bereiche und damit eine Verfälschung der Meßwerte bei der I-U-Messung zu vermeiden, wurden hier ausschließlich n-Schichten aus a-Si:H verwendet (siehe z.B. [59]).



**Abbildung 3.4.:** Schichtstruktur der  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen.

#### Depositionsregime für $\mu$ c-Si:H

In dieser Arbeit werden PECVD-Prozesse für  $\mu$ c-Si:H mit einer Plasmaanregungsfrequenz von 13.56 MHz, hohem Depositionsdruck und hoher Leistungsdichte im Plasma verwendet (darauf wurde in der Einleitung Bezug genommen, Kap. 1). Dieses Depositionsregime wird im folgenden mit hPhp-Regime (hPhp=high power high pressure bei Plasmaanregung mit 13.56 MHz (RF=radio frequency)) abgekürzt. Der Depositionsdruck bei Solarzellen aus der 30x30 cm²-PECVD-Anlage lag bei 8–10 Torr². An der kleinflächigen Depositionsanlage wurden darüber hinaus Solarzellen bis zu einem Druck von 40 Torr hergestellt [84], um das Materialverhalten in Abhängigkeit vom Depositionsdruck zu erforschen. Die HF-Leistungen  $P_{HF}$  zur Erzeugung der Plasmen lagen zwischen 375 und 850 W, was bei Elektrodenflächen von 0.11 bzw. 0.14 m² zu Leistungsdichten von 2.7–7.7 kW/m² führte. Um mikrokristallines Wachstum in diesem Depositionsregime zu erzielen, muß eine starke Wasserstoffverdünnung oder, anders ausgedrückt, eine kleine Silankonzentration eingesetzt werden. Hier betrug SC 0.7–2.4 %. Unter Verwendung dieser Parameter konnten Depositionsraten zwischen 0.5 und 1 nm/s erzielt werden. Die Depositionszeiten der  $\mu$ c-Si:H-i-Schichten lagen im Bereich von 20–90 Minuten.

Alle Depositionsparameter haben unmittelbaren Einfluß auf die Wachstums- und Materialeigenschaften. Für solarzellengeeignetes  $\mu$ c-Si:H ergibt sich ein relativ schmales Prozeßfenster, worauf in Kapitel 5 näher eingegangen wird. In Kap. 4 werden die zur Rea-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>1 Torr entspricht 1.33 hPa. Diese Druckeinheit ist vor allem auf Anzeigegeräten bei Anlagen aus der USA heute noch verbreitet. In dieser Arbeit wird die Einheit Torr benutzt, um den Vergleich mit Prozessen anderer Anlagen zu vereinfachen.

lisierung von optimiertem  $\mu$ c-Si:H auf größeren Flächen notwendigen anlagentechnischen Voraussetzungen und die durchgeführten Modifikationen an der vorhandenen 30x30 cm²-PECVD-Anlage behandelt.

#### Dotierschichten in $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen

Die p-Schicht hat in  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen folgende Funktionen: Herstellung eines niederohmigen Kontaktes zum TCO, Aufbau des elektrischen Feldes (zusammen mit der n-Schicht) sowie die Ausbildung einer Nukleationsschicht für die Deposition der nachfolgenden i-Schicht. Letzteres resultiert aus der Dickenabhängigkeit der strukturellen Eigenschaften. Abb. 2.6 (Kap. 2) zeigt das Nukleationsverhalten von  $\mu$ c-Si:H. Durch Veränderung der Wachstumsbedingungen in Richtung stärker kristallinen Wachstums, beispielsweise durch Erhöhung der Wasserstoffverdünnung, kann die Ausbildung einer mikrokristallinen Schicht beschleunigt werden.

Zur Erfüllung der Aufgaben ist eine hochleitfähige p-Schicht mit hinreichender Kristallinität notwendig. Für  $\mu$ c-Si:H-p-Schichten ist die Optimierung des Verhältnisses von Wasserstoffverdünnung und Dotierung kritisch [57]. Gleichzeitig muß die Dicke der p-Schicht zur Vermeidung von Absorptionsverlusten klein gehalten werden. Die p-Schicht-Prozesse für die 30x30 cm²-PECVD wurden von den i-Schicht-Prozessen abgeleitet, die zuvor separat entwickelt wurden. Prozesse für i-Schichten wurden durch Reduktion des SiH<sub>4</sub>-Flusses und Erhöhung der HF-Leistung in Richtung verstärkt mikrokristallinen Wachstums verschoben. Die Dotierung erfolgte durch Zugabe von TMB zum Prozeßgas. Die Überprüfung einer hinreichenden Dotierung wurde mit Leitfähigkeitsmessungen überprüft. Eine Leitfähigkeit in der Größenordnung von 1  $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup> realisiert auf Glassubstraten erfüllt in der Regel die Anforderungen an einen niederohmigen TCO/p-Kontakt.

In  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen wurden die n-dotierten Schichten aus amorphem Silizium hergestellt, um Stromsammlung zu vermeiden (s. Abschnitt 3.2.4). Die hierfür verwendeten Prozesse wurden von Prozessen für die 10x10 cm²-PECVD-Anlage abgeleitet, die aus einem SiH<sub>4</sub>-PH<sub>3</sub>-Gemisch bestehen. Zur besseren Verteilung des Prozeßgases in der großflächigen Elektrode der 30x30 cm²-PECVD wurde zusätzlich H<sub>2</sub> als Trägergas hinzugefügt. Das SiH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-Verhältnis der n-Schichten betrug 1:10. Außerdem wurden Druck und Leistung an den Elektrodenabstand und die größere Elektrodenfläche angepaßt.

# 3.2.5. Herstellung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen

Stapelzellen aus a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H werden durch sequentielle Abscheidung einer amorphen und einer mikrokristallinen p-i-n-Diode hergestellt (s. Kap. 2, Abb. 2.7). Die n-Schicht der amorphen Topzelle wurde aus  $\mu$ c-Si:H mit einer Silankonzentration von  $\approx 0.7$  % hergestellt. Als TCO-Substrate wurden Zinnoxid- (Asahi U) und ZnO-Substrate eingesetzt. Bei der Verwendung von ZnO wurde zwischen TCO und amorpher p-Schicht eine

zusätzliche mikrokristalline p-Schicht zur niederohmigen Kontaktierung eingesetzt. Als Rückkontakt für die Stapelsolarzellen wurde ein gesputterter ZnO/Ag-Reflektor verwendet. Bei der Entwicklung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarmodulen in Zusammenarbeit mit der RWE SCHOTT Solar GmbH³ kamen gesputterte ZnO/Ag- und ZnO/Al-Reflektoren zum Einsatz (s. Kap. 9). ZnO/Al-Reflektoren werden standardmäßig in der Produktion der RWE SCHOTT Solar GmbH verwendet.

# 3.3. Charakterisierungsmethoden

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden für Solarzellen vorgestellt. Die Entwicklung der einzelnen Schichten erfolgte durch Variation der Herstellungsparameter der Schichten im Bauelement. Daher war die Charakterisierung der Solarzellen und die Interpretation der Meßergebnisse von zentraler Bedeutung. Zunächst wird die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien behandelt. Anschließend wird die Alterungsmethode beschrieben, die zusammen mit der I-U-Charakterisierung die Solarzellenkenngrößen im stabilisierten Zustand liefert. Die DSR-Messung schließlich gibt Aufschluß über die spektrale Antwort der Solarzelle und ermöglicht die separate Charakterisierung der Teilzellen in Stapelsolarzellen.

#### 3.3.1. Kennlinienmessung

Zur Bestimmung der I-U-Kennlinien von Testsolarzellen wurde ein Solarsimulator des Typs Wacom Solar Simulator WXS-140S-Super verwendet. Der schematische Aufbau ist Abb. 3.5 zu entnehmen. Als Beleuchtungsquellen dienen eine Halogen- (1) und eine Xenonlampe (2). Das Licht beider Lampen wird über elliptische Reflektoren (3) parallelisiert und mittels eines halbdurchlässigen Spiegels (4) überlagert. Die Summe beider Spektren strahlt auf einen Integrator (5), welcher die Strahlungsintensität auf der Fläche des Einstrahlungsquerschnitts homogenisiert. Ein kleiner Teil dieses Lichts wird ausgekoppelt (6), um in einer Rückkopplungsschleife eine Regelung der Xenonlampe zu ermöglichen. Der Hauptteil des Lichts wird über einen Planspiegel (7) und eine Kollimatorlinse (9) in Richtung Probentisch (8) gelenkt. Dabei kann mit Hilfe eines Shutters (10) vor der Kollimatorlinse der Lichtstrom ein- und ausgeschaltet werden.

Die zu messende Solarzellenprobe wird durch Unterdruck auf einem Kupferblock fixiert. Dieser wird durch eine integrierte elektrische Heizung und eine Wasserkühlung auf eine konstante Temperatur von 25 °C geregelt. So ist gewährleistet, daß sich die Probe nicht durch die starke Lichteinstrahlung aufheizt.

Auf den 10x10 cm² Solarzellenproben sind 36 Testsolarzellen durch die Rückkontakt-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>RWE SCHOTT Solar produziert am Standort Putzbrunn (Phototronics) Dünnschicht-Solarmodule aus amorphem Silizium.

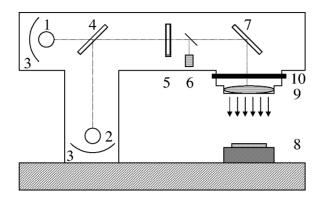


Abbildung 3.5.: Schematischer Aufbau des Solarsimulators.

maske (s. Abb. 3.6) definiert. Jede dieser Testsolarzellen wird auf dem Probentisch einzeln kontaktiert. Die Messung der I-U-Kennlinien erfolgt seriell und automatisiert, wobei sich die Meßbereiche für Strom und Spannung sowie die Schrittweite der Spannungsmeßpunkte vorgeben lassen<sup>4</sup>.

Das vom Solarsimulator erzeugte Beleuchtungsspektrum entspricht in guter Näherung dem sog. AM1.5-Spektrum<sup>5</sup>. Die Meßbedingungen entsprechen den sog. STC<sup>6</sup>, wodurch eine Vergleichbarkeit mit Meßergebnissen anderer Gruppen gewährleistet ist.

Neben der I-U-Messung unter AM1.5 Beleuchtung können an diesem Meßplatz die I-U-Charakteristik im Dunkeln (s. 2.4.1) sowie unter Beleuchtung mit Rot- und Blaufilter bestimmt werden. Rot- bzw. Blaufilter blenden jeweils einen Teil des AM1.5-Spektrums aus (s. Abb. 3.7).

Aus der Stromantwort der Solarzellen werden automatisch die Solarzellenkenngrößen  $U_{oc}, J_{sc}, FF$  und  $\eta$  bestimmt und protokolliert.

Die Messung der I-U-Kennlinien von Modulen der Größe 30x30 cm<sup>2</sup> erfolgte bei der RWE SCHOTT Solar GmbH mit einem Solarsimulator der Fa. Spire (Spire Co., Bedford, USA), der standardmäßig zur Charakterisierung von Modulen aus amorphem Silizium in der Produktion verwendet wird.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Das Programm zur Bedienung und Ablaufsteuerung des Meßvorgangs ist eine Eigenentwicklung am IPV unter Verwendung von HTBasic für Windows.

 $<sup>^5</sup>$  Das AM1.5-Spektrum ist durch die Norm IEC-904-3 festgelegt. Es entspricht in etwa dem Sonnenspektrum, welches natürlicherweise aus Sonnenlicht entsteht, welches unter einem Winkel von 41,8° zur Horizontalen die Luftmasse der Erdatmosphäre durchstrahlt. Hier wird das auf eine Leistungsdichte von 1 kW/m² bzw. 100 mW/cm² normierte AM1.5-Spektrum verwendet.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Die STC (STC=Standard Test Conditions) definieren eine Probentemperatur von  $25\,^{\circ}$ C und AM1.5-Beleuchtung mit einer Leistungsdichte von  $100~\text{mW/cm}^2$ .

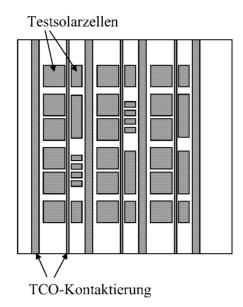


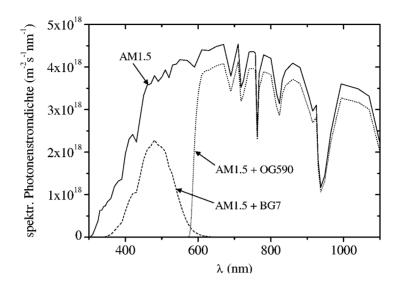
Abbildung 3.6.: Maske zur Definition der Rückkontakte.

#### 3.3.2. Alterungsverfahren

A-Si:H Solarzellen unterliegen der Lichtalterung (Staebler-Wronski-Effekt, s. Kap. 2, Abschnitt 2.1.1 und 2.1.2). Um das Maß der Alterung und die Sättigung des Alterungsverlaufs zu erfassen, werden die Solarzellenparameter zu unterschiedlichen Zeiten während eines künstlichen Alterungsvorgangs bestimmt. Für die künstliche Alterung stand eine spezielle Apparatur zur Verfügung, die nach einem von NREL<sup>7</sup> vorgeschlagenen internationalen Standard aufgebaut ist. Dieser sieht vor, daß die Solarzellen während der Alterung einem AM1.5 nahen Spektrum ausgesetzt sind und auf einer Temperatur von  $50\,^{\circ}$ C gehalten werden. Dabei befinden sich die Solarzellen in einem Zustand offener Klemmen ( $U_{oc}$ -Bedingung). In der Regel ist bei amorphen Solarzellen der Wirkungsgrad nach 600 h Alterung stabilisiert.

Die Alterungstemperatur von 50 °C wurde festgelegt, um die Verhältnisse der Aufheizung der Solarzelle unter voller Sonneneinstrahlung wiederzugeben. Bei  $U_{oc}$ -Bedingung ist die Rekombinationsrate in der Solarzelle gleich der Generationsrate. Im Betrieb wird die Solarzelle im Punkt maximaler Leistung (MPP=Maximum Power Point) gehalten, wo der Großteil der photogenerierten Ladungsträger zu den Kontakten abgeführt wird. Da die Defekterzeugung von der Rekombinationsrate abhängt, ist die Alterung im Labor größer als unter Betriebsbedingungen. Damit soll gewährleistet sein, daß der im Labor nach 600 bis 1000 h erreichte stabilisierte Wirkungsgrad dem Wert entspricht, der sich nach Mo-

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>National Renewable Energy Laboratory, Golden CO (USA). Das NREL ist ein staatliches amerikanisches Forschungszentrum zur Erforschung erneuerbarer Energien.



**Abbildung 3.7.:** AM1.5-Spektrum und Beleuchtungsspektren bei Messung mit Rot- (OG590) bzw. Blau- (BG7) Filter.

naten bis Jahren unter Freilandbedingung einstellen würde. Dieser wiederum hängt stark von den klimatischen Verhältnissen, jahreszeitbedingten Temperaturschwankungen sowie der Aufstellung der Solarzellen ab.

#### 3.3.3. Spektrale Empfindlichkeit

Eine wellenlängenabhängige Analyse der spektralen Antwort der Solarzelle liefert die DSR-Meßmethode (DSR=Differential Spectral Response). Die spektrale Empfindlichkeit  $S(\lambda)$  ist definiert als Verhältnis der wellenlängenabhängigen Stromdichte  $J(\lambda)$  zu der monochromatischen Bestrahlungsstärke  $E(\lambda)$ :

$$S(\lambda) = -\frac{J(\lambda)}{E(\lambda)}. (3.3)$$

Bei der DSR-Messung wird die Solarzelle mit monochromatischen Licht bestrahlt und der Kurzschlußstrom gemessen<sup>8</sup>. Um ein gutes Signal-Rauschverhältnis zu erhalten, wird das Licht mit einem Chopper moduliert und die Lock-in-Meßtechnik angewendet. Damit eine absolute Messung möglich ist, wird mit einer Referenzdiode bekannter spektraler Empfindlichkeit eine Vergleichsmessung durchgeführt. Es sind Messungen im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1100 nm möglich, wobei die Auflösung der Messung 10 nm

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Da der Kurzschlußstrom ein negatives Vorzeichen hat, die spektrale Empfindlichkeit jedoch positiv definiert wird, taucht in Gleichung 3.3 das negative Vorzeichen auf.

Schrittweite beträgt. Durch Anlegen einer Spannung an die zu messende Solarzelle während der Messung kann die Ladungsträgerextraktion erhöht oder erniedrigt werden, woraus sich Rückschlüsse auf die Sammlungseigenschaften der Solarzelle ziehen lassen.

Eine anschauliche Größe, die eng mit der spektralen Empfindlichkeit verknüpft ist, ist die Quanteneffizienz (QE), die auch als Sammlungswirkungsgrad bezeichnet wird. Sie ist definiert als das Verhältnis von Photostromdichte im äußeren Stromkreis zur Photonenstromdichte des eingestrahlten Lichts. Eine QE von 1 erhält man, wenn jedes eingestrahlte Photon ein Ladungsträgerpaar erzeugt, das dann zum Meßstrom beiträgt. Da auf den extern gemessenen Strom Bezug genommen wird, heißt diese Größe äußerer Sammlungswirkungsgrad und wird mit EQE (EQE=External Quantum Efficiency) bezeichnet. Er läßt sich aus der spektralen Empfindlichkeit berechnen:

$$EQE = S(\lambda, U) \cdot \frac{hc}{q\lambda}.$$
 (3.4)

Dabei entspricht  $S(\lambda, U)$  der in Abhängigkeit von der Wellenlänge und an die Solarzelle angelegten Spannung gemessenen spektralen Empfindlichkeit. Im Unterschied zur EQE berücksichtigt die interne Quanteneffizienz (IQE) nur den Anteil des Lichts, der in die Solarzelle eingekoppelt wird, d. h. der reflektierte Anteil des Lichts wird herausgerechnet. In dieser Arbeit wird nur die EQE betrachtet.

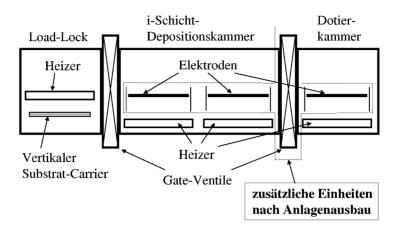
# 4. PECVD-Technologie für großflächige mikrokristalline Siliziumschichten

Die zentrale technologische Herausforderung dieser Arbeit war die Entwicklung von PECVD-Prozessen zur Herstellung von mikrokristallinen Siliziumschichten für den Einsatz in  $\mu$ c-Si:H-Einfach- und a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapel-Solarzellen auf einer Fläche von 30x30 cm². Dazu mußten die  $\mu$ c-Si:H-Schichten sowohl in bezug auf die Schichtdicke als auch hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften homogen auf 30x30 cm² abgeschieden werden. Das hierfür zur Verfügung stehende enge Prozeßfenster führte in vorangegangenen Arbeiten aufgrund eines ungeeigneten Elektrodendesigns selbst auf 10x10 cm² Substratfläche zu inhomogenen strukturellen Eigenschaften. Über der Substratfläche zeigten die Abscheidungen einen Materialübergang zwischen amorphem und mikrokristallinem Silizium [36]. Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau der 30x30 cm²-PECVD-Anlage und die zentralen Modifikationen, mit denen es gelang, mikrokristallines Silizium bei hohen Depositionsraten homogen auf 30x30 cm² abzuscheiden.

# 4.1. Depositionsanlage

PECVD-Anlagen zur großflächigen Herstellung von  $\mu$ c-Si:H-Schichten sind derzeit nicht kommerziell erhältlich. In dieser Arbeit wurde eine Prototyp-PECVD-Anlage des Herstellers MRG¹ eingesetzt, mit der Substrate bis zu einer Größe von  $30x30~{\rm cm}^2$  beschichtet werden können. Diese Anlage wurde umgebaut und an die Erfordernisse für Prozesse zur Abscheidung von mikrokristallinem Silizium angepaßt. Die Anordnung von Depositionskammern und Elektroden nach dem Umbau ist in Abbildung 4.1 skizziert, wobei die durch den Anlagenumbau zusätzlichen Einheiten mit gestrichelten Linien gekennzeichnet sind. Die Anlage besteht jetzt aus zwei Depositionskammern sowie einer Ladekammer (Load-Lock). Das Pumpensystem ermöglicht einen Basisdruck in den Kammern von etwa  $5\cdot 10^{-8}$  hPa. Die Ladekammer kann zum Bestücken mit Substraten belüftet und anschließend wieder abgepumpt werden. Die größere der beiden Depositionskammern (i-Kammer)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>MRG=Materials Research Group Inc., Golden, USA (diese Fa. existiert inzwischen nicht mehr)



**Abbildung 4.1.:** Anordnung der Depositionskammern der 30x30 cm<sup>2</sup> PECVD-Depositionsanlage und Lage von Elektroden und Heizern in Draufsicht (durch Anlagenausbau zusätzlich integrierte Einheiten sind umrahmt).

ist mit zwei Elektrodenstationen bestückt. In dieser Prozeßkammer werden intrinsische Schichten hergestellt. In der zweiten Depositionskammer (Dotierkammer) werden sowohl p- als auch n-dotierte Schichten an derselben Elektrodenstation hergestellt.

Die Substrate stehen vertikal in einer beweglichen Substrathalterung (Carrier). Ein Transportsystem ermöglicht den Transfer zwischen den Vakuumkammern bzw. den Elektrodenstationen. Die Elektrodenstationen sind folgendermaßen aufgebaut (Kap. 3, Abb. 3.2): die eine Seite bildet die mit dem Hochfrequenzgenerator verbundene Elektrodenplatte (HF-Elektrode), während der vor die Elektrode gefahrene Carrier die andere Elektrodenplatte darstellt und geerdet ist (Substratelektrode). Hinter der Substratelektrode befindet sich eine Heizplatte zur Beeinflussung der Substrattemperatur. Die Substrattemperatur  $T_s$  während des Prozesses ist bei dieser Anlage nur schwer zugänglich. Von außen kontrollierbar hingegen ist die Heizertemperatur  $T_h$ . Bei der Abscheidung von  $\mu$ c-Si:H i-Schichten bei hohen Plasmaleistungen wirkt jedoch zusätzlich das Plasma als Heizquelle für das Substrat. Eine Abschätzung der Substrattemperatur ist daher schwierig.

Die Elektrodenplatten haben eine Größe von etwa 35x35 cm<sup>2</sup>. Während des Prozesses wird zur Erzeugung des Plasmas eine Wechselspannung mit der Leistung  $P_{RF}$  und der Frequenz  $\nu_{RF}$  von 13.56 MHz<sup>2</sup> an die Elektroden angelegt.

Die Prozeßgase werden mit Flußreglern eingestellt (s. auch Abb. 4.2) und gelangen als Gasgemisch mit dem Fluß  $Q_g$  durch in der HF-Elektrodenplatte befindliche Löcher in

 $<sup>^2</sup>$ In dieser Arbeit wurden ausschließlich 13.56 MHz eingesetzt. Das System ist zusätzlich mit Generatoren für die Frequenzen 27.12 MHz und 40.68 MHz ausgestattet.

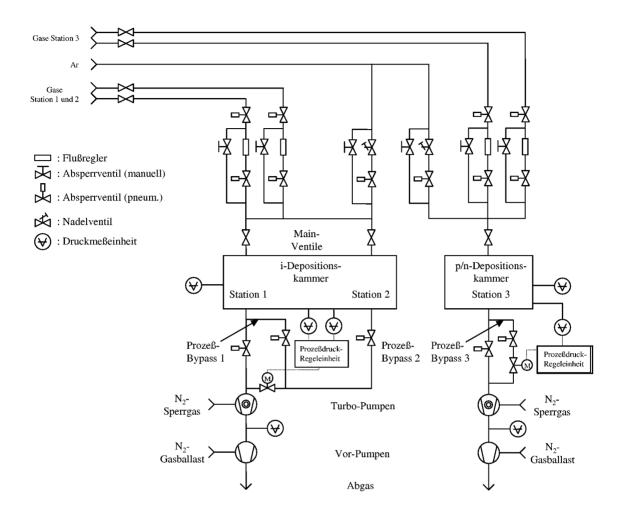


Abbildung 4.2.: Gas- und Pumpschema der 30x30 cm<sup>2</sup> PECVD-Anlage.

die Depositionskammer³. Der Prozeßgasdruck  $p_g$  wird durch steuerbare Ventile (Schmetterlingsventile) geregelt und bestimmt bei konstantem Gasfluß die Verweilzeit des Gasgemischs in der Depositionskammer.

In den folgenden Abschnitten werden zwei Aspekte des Anlagendesigns herausgegriffen, die eine zentrale Bedeutung bei der Aufskalierung der Prozesse für mikrokristallines Silizium haben: das Gaszuführungs- und Pumpsystem und das Elektrodendesign.

Elektrode	E10-1	E10-2	E30-1	E30-2	E30-3	E30-4
Substratgröße	10x10	10x10	30x30	30x30	30x30	30x30
Elektrodenfläche	$143~\mathrm{cm}^2$	$143~\mathrm{cm}^2$	$1089~\mathrm{cm}^2$	$1142~\mathrm{cm}^2$	$1142~\mathrm{cm}^2$	$1406 \; { m cm}^2$
Elektrodentyp	einfach	showerh.	showerh.	showerh.	showerh.	showerh.
Abschirmung	nein	ja	nein	ja	ja	ja
Anzahl Löcher	1	143	64	61	1156	1296
Lochrasterabstand	_	9 mm	$40~\mathrm{mm}$	38  mm	9  mm	9  mm
Gaseintrittsfläche	$13 \mathrm{\ mm}^2$	$67~\mathrm{mm}^2$	$50 \mathrm{\ mm^2}$	$31~\mathrm{mm}^2$	$577 \text{ mm}^2$	$651~\mathrm{mm}^2$

**Tabelle 4.1.:** Elektrodeneigenschaften der verschiedenen Elektroden an  $10x10 \text{ cm}^2$ - und  $30x30 \text{ cm}^2$ -PECVD-Anlage (showerh.=showerhead).

# 4.2. Gas- und Pumpsystem

Abbildung 4.2 zeigt schematisch das Gas- und Pumpschema der PECVD-Anlage. Für die beiden Elektrodenstationen der i-Kammer wird nur eine gemeinsame Pumpeinheit eingesetzt, da die Elektrodenstationen nicht gleichzeitig betrieben werden. Die Gasversorgung für SiH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> erfolgt für die i-Kammer und die Dotierkammer getrennt, um die Verschleppung von Dotiergas in den Versorgungsleitungen und damit Querkontaminationen zu vermeiden. Als Leistungseinheiten zur Versorgung der Elektroden mit Hochfrequenz-Wechselspannung stehen Generatoren für die Frequenzen 13.56, 27.12 und 40.68 MHz zur Verfügung.

Bei der Aufskalierung von  $\mu$ c-Si:H-Prozessen von  $10x10~\mathrm{cm^2}$  auf  $30x30~\mathrm{cm^2}$  Substratgröße steigen die Anforderungen an das Gasversorgungs- und Pumpsystem. Die Prozesse an der kleinflächigen ( $10x10~\mathrm{cm^2}$ ) Depositionsanlage bildeten die Grundlage für die Entwicklung der Prozesse auf  $30x30~\mathrm{cm^2}$ . Die Abschätzung der für die Prozesse notwendigen Flüsse erfolgte in erster Näherung nach dem Verhältnis der Beschichtungsflächen. Die Elektrodenflächen der unterschiedlichen Elektroden sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die für  $\mu$ c-Si:H eingesetzte Elektrode E30-3 hat im Vergleich zu den kleinflächigen Elektroden (E10-1 und E10-2) eine um den Faktor  $\approx 8$  größere Fläche. Zur Herstellung von  $\mu$ c-Si:H i-Schichten wurde an der kleinflächigen Anlage ein Gasfluß von  $Q_g \approx 0.6~\mathrm{slm^4~H_2}$  verwendet. Der größere der zwei  $H_2$ -Flußregler der i-Kammer an der  $30x30~\mathrm{cm^2}$ -PECVD ist auf 5 slm ausgelegt. Die höhere Gasausnutzung und ein im Vergleich zur kleinflächigen Anlage verbessertes Elektrodendesign (s. Abschnitt 4.3) sowie eine verbesserte Substratanordnung ermöglichen, daß vergleichbare Prozesse mit niedrigerem Fluß pro Flächeneinheit auskommen.

Während des Prozesses wird das Gas über die Prozes-Bypass-Strecken abgepumpt

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Daher die Bezeichnung showerhead (engl.: Duschkopf).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>slm=Standard Liter pro Minute, Standardbedingungen sind ein Druck von 1013.25 hPa und eine Temperatur von 273.15 K

(s. Abb. 4.2). Dabei wird die Pumpleistung durch das Pumpensystem und die Leitungsgeometrie bestimmt. Die i-Kammer ist mit einer Vorpumpe vom Typ Pfeiffer UniDry 050-3 und einer Turbopumpe vom Typ Pfeiffer TMU 1600 P C<sup>5</sup> ausgestattet. Der Leitungsdurchmesser im Bypass ist auf 40 mm begrenzt. Bei hohen Gasflüssen gelangt man schnell an die Grenze des Pumpvermögens. Da Prozesse für  $\mu c$ -Si:H bei 13.56 MHz einen hohen H<sub>2</sub>-Fluß und hohe Prozeßdrücke verlangen, wurde experimentell überprüft, wo die Grenze des Systems liegt. Dazu wurde die Stellung des Schmetterlingsventils (SV) bei hohen H<sub>2</sub>-Flüssen über den Zeitraum eines typischen Prozesses aufgezeichnet, während für die Depositionskammer ein bestimmter Druck vorgegeben wurde. Das Schmetterlingsventil, welches während des Prozesses den Druck in der Depositionskammer regelt, zeigt in diesem Fall an, zu welchem Zeitpunkt die Pumpleistung nicht mehr ausreicht, um einen eingestellten Druck zu halten. Zu diesem Zeitpunkt öffnet das SV vollständig und gibt den gesamten Leitungsquerschnitt zum Pumpen frei. Bei H<sub>2</sub>-Flüssen von 4–5 slm kann die Turbopumpe keinen Beitrag mehr zur Pumpleistung liefern. Daher wurde für diese Versuche die Turbopumpe abgeschaltet. In Abb. 4.3 ist die Stellung des Schmetterlingsventils als Funktion der Depositionszeit aufgetragen. Man erkennt, daß bei  $Q_q=4$  slm ein Druck von 9 Torr über einen Zeitraum von über 20 Minuten gehalten werden kann. Bei Erhöhung des Flusses  $Q_q$  auf 5 slm führt jedoch selbst ein höherer Druck von 10 Torr von Anfang an zu einer stärkeren kontinuierlichen Öffnung des SV. Nach einer Zeit von  $\approx 8$  Minuten kann der Druck bei diesem Fluß nicht mehr gehalten werden, was an der vollständigen Öffnung des SV zu erkennen ist. Bei Hochraten-Versuchen zur Deposition von  $\mu$ c-Si:H bei einem Druck von 10 Torr (s. Kap. 5, Abschnitt 5.1.4) wurde daher ein H<sub>2</sub>-Fluß von maximal 4 slm gewählt, um stabile Prozeßbedingungen zu gewährleisten.

Die durch Anlagenmodifikationen notwendig gewordenen neuen Hardware-Komponenten der Gasversorgung und des Pumpsystems wurden in die bestehende Steuerung und Bedienungssoftware integriert. Als Logik- und Steuerglied wurde eine Hardware-SPS<sup>6</sup> eingesetzt. Die Bedienung erfolgt mit Hilfe einer Software-Applikation auf Basis der HMI/SCADA<sup>7</sup>-Software *Paragon*<sup>8</sup>. Die Kommunikation mit der Hardware-SPS geschieht innerhalb von *Paragon* über einen zusätzlichen softwarebasierten E/A-Prozeß.

#### 4.3. Elektrodenentwicklung

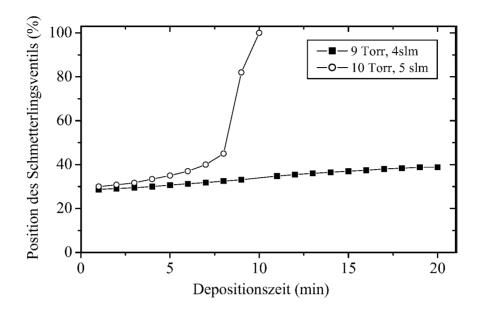
Für die Realisierung von a-Si: $H/\mu$ c-Si:H-Modulen ist eine homogene Abscheidung in bezug auf Schichtdicke und Materialeigenschaften von zentraler Bedeutung. Sie ist Voraussetzung für gute elektrische Eigenschaften der Module aufgrund der serienverschalteten

 $<sup>^{5}</sup>$ Das Pumpvermögen für Ar ist bei dieser Pumpe mit 950 l/s für Drücke  $< 10^{-4}$  mbar angegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>SPS=Speicher Programmierbare Steuerung, Hersteller Mitsubishi, Typ FX2N

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>HMI=Human Machine Interface, SCADA=Supervisory Control and Data Acquisition

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Paragon ist eine Software zur Prozeß-Steuerung und -Kontrolle des Herstellers Nematron Corporation, Michigan, USA



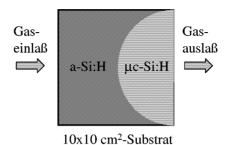
**Abbildung 4.3.:** Pumpverhalten bei hohen Flüssen anhand der Position des Schmetterlingsventils als Funktion der Depositionszeit (100 % entspricht einem vollständig geöffnetem Schmetterlingsventil).

Segmente (s. Kap. 9, Abschnitt 9.1)<sup>9</sup>. Besonders kritisch in bezug auf die Homogenität ist die Abscheidung der  $\mu$ c-Si:H-Schichten. Es wurde bereits erwähnt, daß hierfür nur ein schmales Prozeßfenster zur Verfügung steht. Auf die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Prozeßparametern und den Solarzelleneigenschaften von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen wird in Kap. 5 eingegangen.

Ausgangspunkt dieser Arbeit waren Prozesse für  $\mu$ c-Si:H an der kleinflächigen Depositionsanlage, wobei sich bei Schichten und Solarzellen ein Übergang zwischen amorphem und mikrokristallinem Material über der Substratfläche zeigte. Dieser Übergang konnte schon ohne weitere Charakterisierung mit dem bloßen Auge durch das unterschiedliche Absorptionsverhalten der Materialien erfaßt werden<sup>10</sup> und ist in Abb. 4.4 mit einer typischen Verteilung der Materialbereiche skizziert. Die Abscheidung fand hier mit dem Elektrodentyp E10-1 statt, bei dem sich Gaseinlaß und -auslaß auf gegenüberliegenden Seiten des Plasmaraumes befinden. Auch innerhalb der amorphen und mikrokristallinen Wachstumsbereiche treten große Unterschiede in den Materialeigenschaften auf. Abb. 4.5 zeigt die Variation der I-U-Parameter von Solarzellen in Abhängigkeit von der Position

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Zudem ist ein homogenes Erscheinungsbild bei Modulen zur Gebäudeintegration nicht zuletzt auch eine Frage der Ästhetik.

 $<sup>^{10}</sup>$ Die höhere Absorption des amorphen Siliziums für sichtbares Licht unterhalb von ≈ 700 nm (vgl. Kap. 2, Abb. 2.3) bewirkt, daß amorphe Regionen im Gegenlicht eine dunkelbraun-rötliche Farbe zeigen, während mikrokristallines Material bei vergleichbarer Dicke orangefarben erscheint.



**Abbildung 4.4.:** Skizze der Form des Übergangsbereiches zwischen a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H auf  $10x10~\rm cm^2$ -Substraten in der kleinflächigen PECVD-Anlage vor Installation einer optimierten Showerhead-Elektrode.

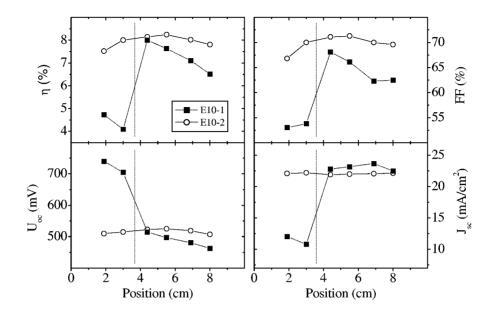
auf dem  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ -Substrat für zwei Elektrodentypen. Der Elektrodentyp E10-1 (gefüllte Quadrate) zeigt extreme Variationen aller I-U-Parameter. Diese weisen ein sprunghaftes Verhalten am Übergang zwischen amorphem und mikrokristallinem Wachstum auf, gleichzeitig aber auch Variationen innerhalb beider Wachstumsregime. Innerhalb des Bereichs mit mikrokristallinem Wachstum (Abb. 4.5 für Positionen > 4 cm) erreicht der Wirkungsgrad  $\eta$  ein Maximum nahe am Übergang zum amorphen Bereich (Positionen < 4 cm). Das ist in einem Anstieg der Leerlaufspannung  $U_{oc}$  und des Füllfaktors FF begründet, während der Kurzschlußstrom  $J_{sc}$  konstant bleibt. Im amorphen Bereich bewirkt jedoch ein Einbruch von  $J_{sc}$  und FF die Abnahme des Wirkungsgrads. Eine ausführliche Diskussion zur Veränderung der I-U-Parameter am Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum findet sich in Kapitel 5.

Für die  $\mu$ c-Si:H-Abscheidung auf 30x30 cm² mußten demnach zwei Aufgaben gelöst werden:

- die Anpassung der Prozesse an die großflächige Abscheidung und
- die Lösung des Problems der Inhomogenität.

Es hat sich herausgestellt, daß für eine homogene Abscheidung von  $\mu$ c-Si:H die Konfiguration der Elektrode einschließlich des Plasmaraumes die entscheidende Rolle spielt. Wichtig sind dabei Gaszufuhr und Abpumpen des Gases aus dem Plasmaraum, Einkopplung der elektrischen Leistung in die Elektrode sowie deren geometrische Gestalt. Diese Aspekte werden im folgenden unter dem Begriff *Elektrodendesign* zusammengefaßt. Charakteristische Merkmale des Elektrodendesigns der eingesetzten Elektroden sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt. Die Elektroden mit der Bezeichnung E10 gehören zur kleinflächigen Depositionsanlage, diejenigen mit der Bezeichnung E30 zur 30x30 cm²-PECVD-Anlage.

Die Inhomogenitäten der Material- und Solarzelleneigenschaften (Abb. 4.4 und 4.5)



**Abbildung 4.5.:** I-U-Parameter von Solarzellen als Funktion der Position auf 10x10 cm<sup>2</sup>-Substraten bei Abscheidung in der kleinflächigen PECVD-Anlage mit den Elektroden E10-1 (gefüllte Quadrate) und E10-2 (offene Kreise). Eine vertikale Linie markiert den Übergang zwischen amorphem und mikrokristallinem Wachstum für Elektrodentyp E10-1.

der  $10x10~\rm cm^2$ -PECVD zeigten sich mit der E10-1 Elektrode (s. Tab. 4.1). Bei dieser befindet sich der Gaseinlaß auf einer Seite der Depositionskammer, während die Abpumpung des Prozeßgases auf der gegenüberliegenden Seite geschieht. Bei typischen Depositionsparametern für  $\mu$ c-Si:H im Bereich hoher Leistungen und Drücke (hPhp-Regime) bildete sich auf der Seite des Gaseinlasses Material im amorphen, auf der Seite der Abpumpung Material im mikrokristallinen Wachstumsregime. Diese Korrelation zwischen Elektrodendesign und Materialwachstum deutete auf eine Ursache in der Gasverteilung hin, wobei sowohl die Verteilung des Drucks als auch die der Gaszusammensetzung die entscheidende Rolle spielen kann (vgl. Abschnitte 5.1.3 und 5.1.1).

Die meisten PECVD-Anlagen zur großflächigen Beschichtung sind mit Showerhead-Elektroden ausgestattet: das Prozeßgas strömt nicht punktuell durch eine Öffnung, sondern durch eine Vielzahl sich direkt in der Elektrodenplatte befindlicher Öffnungen in den Plasmaraum. Das 30x30 cm²-System war bei Lieferung mit der Showerhead-Elektrode E30-1 (s. Tabelle 4.1) ausgestattet. Mit dieser Elektrodenkonfiguration konnten die Anforderungen an Schichtdicken- und Materialhomogenität zur Abscheidung von  $\mu$ c-Si:H jedoch nicht erfüllt werden. Abb. 4.6 (gefüllte Quadrate) zeigt ein typisches Schichtdickenprofil für diese Konfiguration. Die Schichtdicke wurde an 7 Meßpunkten auf der Substrat-Diagonalen erfaßt. Deutlich sichtbar ist die Abnahme der Schichtdicke in Richtung der Abpumpöffnung in der Kammer (diese ist durch einen Pfeil gekennzeichnet).

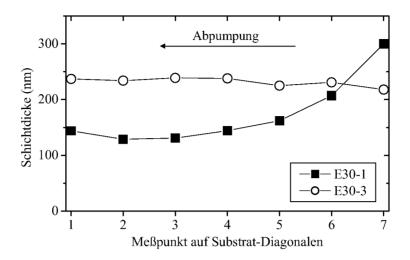


Abbildung 4.6.: Vergleich zwischen Schichtdickenprofilen bei  $\mu$ c-Si:H-Abscheidung mit den Elektroden E30-1 und E30-3. Die Schichtdicke ist an 7 auf der Substrat-Diagonalen liegenden Meßpunkten aufgetragen. Der Pfeil kennzeichnet die Abpumprichtung.

Folgende Probleme wurden an der ursprünglich gelieferten Elektrodeneinheit festgestellt:

- Offener Plasmaraum: Die Elektrode E30-1 hat keine Plasma-Abschirmung, die das Plasma elektrisch einschließt. Eine Abschirmung vermeidet, daß die eingespeiste HF-Leistung außerhalb des Beschichtungsraumes ein Plasma erzeugt und somit Leistung unkontrolliert verloren geht. Des weiteren kann eine Abschirmung den Plasmaraum gasseitig einschließen und eine Druckstufe bezüglich der Abpumpung realisieren. Dadurch kann ein Druckgradient im Plasmaraum verhindert werden.
- Gasaustritt neben der Elektrodenplatte: Bei Showerhead-Elektroden geschieht der Gasaustritt definiert durch die in der Elektrodenplatte befindlichen Öffnungen. Durch einen Konstruktionsmangel der E30-1 Elektrode konnte das Gas jedoch außer durch die Öffnungen auch seitlich von der Elektrodenplatte in den Plasmaraum einströmen. Dadurch war eine homogene Gasverteilung der Showerhead-Elektrode nicht mehr gewährleistet.

Zusätzlich zu diesen Mängeln zeigten sich Probleme mit der Erdung des Substrat-Carriers. Um diese Mängel zu beheben, wurde gemeinsam mit der FAP GmbH (Forschungs- und Applikationslabor Plasmatechnik, FAP GmbH, Dresden) das Elektrodenkonzept überarbeitet. Bei der E30-2 Elektrode wurden sowohl der Plasmaraum als auch die Gaseinspeisung durch konstruktive Änderungen eingeschlossen sowie das Erdungsproblem behoben. Zusätzlich wurde die Gaseinspeisung mit mehreren Druckstufen zur verbesserten Gasverteilung versehen. Diese Maßnahmen konnten die Inhomogenität

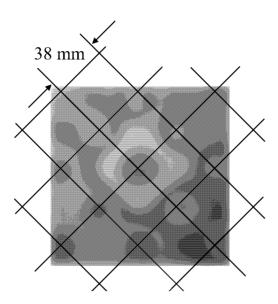


Abbildung 4.7.: Abbildung der Öffnungen zur Gaseinspeisung auf dem beschichteten Substrat (Fotografie) aufgrund von Schichtdickenunterschieden. Das Raster der Öffnungen mit einem Abstand von 38 mm ist durch Linien hervorgehoben. Gegenüber von den Öffnungen ist die Schichtdicke größer als in den umgebenden Bereichen.

in bezug auf die Abpumpseite beheben und führten zu ähnlichen Ergebnissen, wie sie Abb. 4.6 (offene Kreise) für die später eingesetzte Elektrode E30-3 zeigt. Jedoch ergab sich ein neues Problem bei Abscheidungen unter Verwendung hoher Drücke  $p_g$  und HF-Leistungsdichten  $P_{RF}$  (hPhp-Regime). Abb. 4.7 zeigt einen Ausschnitt der Fotografie einer Schichtabscheidung bei  $p_g=8$  Torr und  $P_{RF}=0.32~{\rm W/cm^2}$ . Auf dieser Schicht ist ein gleichmäßiges Raster an Punkten zu sehen, bei denen die Schichtdicke gegenüber der Umgebung sichtbar größer ist (das Raster ist durch Linien hervorgehoben). Das Raster entspricht genau dem der Öffnungen zur Gaseinspeisung in der Elektrodenplatte mit einem Abstand von 38 mm (s. Tab. 4.1). Dies deutet möglicherweise auf einen Gasverarmungseffekt hin. An den Gaseintrittsöffnungen ist ausreichend SiH<sub>4</sub> vorhanden, was zu einer hohen Wachstumsrate führt. Wegen einer hohen Gasausnutzung im hPhp-Regime wird die Rate durch Gasnachschub begrenzt. Dies führt zu verminderter Wachstumsrate in Bereichen zwischen den Einlaßöffnungen, die in bezug auf den Gasnachschub benachteiligt sind.

Das Elektrodenkonzept der E30-2 Elektrode wurde aufgrund dieser Problematik neu überarbeitet. Die Elektrode E30-3 besitzt einen gegenüber E30-2 etwa um den Faktor 4 verringerten Lochabstand (Raster) und eine etwa 20-fach größere Anzahl an Gaseintrittsöffnungen (Löcher). Außerdem wurde die gesamte Gaseintrittsfläche ebenfalls um etwa einen Faktor von 20 erhöht, um die Gaseintrittsgeschwindigkeit herabzusetzen. Die Druckstufen zur Gasverteilung wurden neu dimensioniert, um trotz erhöhter Gaseintrittsfläche

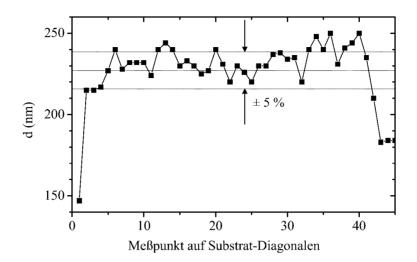


Abbildung 4.8.: Profil der Schichtdicke d längs der Substrat-Diagonalen eines mit hohem Druck  $(p_g=8~{\rm Torr})$  und hoher Leistungsdichte  $(P_{RF}=0.44~{\rm W/cm^2})$  abgeschiedenen  $\mu$ c-Si:H-Films. Die Depositionsrate betrug 0.55 nm/s. Die Linien markieren die über 45 Meßpunkte gemittelte Schichtdicke von 227 nm und den Bereich einer Abweichung von  $\pm 5$  %. Die Abscheidung erfolgte auf einem Substrat mit einer mittleren Oberflächenrauhigkeit von  $\delta_{rms}=40$ –50 nm, um ein Abplatzen der Schicht zu vermeiden.

eine ausreichende Gasverteilung zu gewährleisten. Abb. 4.8 zeigt ein mit der Elektrode E30-3 erzieltes Homogenitätsprofil einer  $\mu$ c-Si:H-Schicht im Depositionsregime hoher Plasmaleistung und hohem Depositionsdrucks (hPhp-Regime) mit einer Depositionsrate von 0.55 nm/s. Es wurden 45 äquidistante Meßpunkte auf der Substrat-Diagonalen vermessen. Die Abscheidung der Schicht erfolgte auf einem rauhen Substrat mit einer Oberflächenrauhigkeit von  $\delta_{rms}=40$ –50 nm, um ein Abplatzen der Schicht in diesem Depositionsregime zu vermeiden. Dadurch ergab sich zwangsläufig eine gewisse Meßunsicherheit bzgl. der Schichtdicken. Innerhalb einer Fläche von 27x27 cm² konnte eine über alle Meßpunkte gemittelte Abweichung von  $\pm 5$ % näherungsweise erreicht werden. Außerhalb dieses Bereiches bewirken Randeffekte des Plasmas und des Probenhalters einen steilen Abfall der Schichtdicke.

Eine Abbildung des Rasters der Gaseintrittsöffnungen auf den Si-Filmen war bei dieser Elektrode nicht sichtbar. Das verwendete Raster der Gaseintrittsöffnungen von 9 mm stellte sich als hinreichend für die verwendeten Depositionsbereiche heraus. Wie später in den Kapiteln 5 bis 7 gezeigt wird, konnten mit diesem Elektrodentyp amorphe und mikrokristalline Solarzellen sowie a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen und Module über einen großen Druckbereich mit guter Homogenität hergestellt werden.

Die Erkenntnisse, die bzgl. der Homogenität der Abscheidung an der großflächigen Depositionsanlage gewonnen wurden, führten schließlich auch zu einer Neukonzeption der

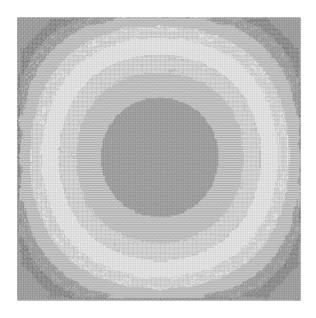
Elektrode an der kleinflächigen PECVD-Anlage. Die deutlich verbesserte Homogenität der Solarzellen mit der überarbeiteten Elektrode E10-2 ist in Abb. 4.5 zu sehen (offene Kreise). Leerlaufspannung  $U_{oc}$ , Füllfaktor FF und Kurzschlußstrom  $J_{sc}$  weisen keine großen und sprunghaften Änderungen wie beim Elektrodentyp E10-1 auf. Die verbleibenden Inhomogenitäten können auf Randeffekte sowie Substratinhomogenitäten zurückgeführt werden. Die Bedingungen für in bezug auf den Wirkungsgrad "optimales" mikrokristallines Wachstum sind hier näherungsweise auf dem gesamten Substrat erfüllt.

Die Optimierung des Elektrodendesigns erfolgte hauptsächlich durch Auswertung der Schichtabscheidungen und Plausibilitätsbetrachtungen. Als diese bereits weitgehend abgeschlossen war startete im Januar 2000 das von der EU geförderte DOIT-Projekt (DOIT=Development of an Optimised Integrated Thin Film Silicon Solar Module). Im Rahmen dieses Projekts wurden an der University of Patras CFD-Simulationsrechungen (CFD=Computational Fluid Dynamics) zur Verteilung von Gasdichte, Druck, Silananteil, Temperatur und Gasgeschwindigkeit für die PECVD-Reaktorgeometrie der 30x30 cm<sup>2</sup>-PECVD-Anlage bei verschiedenen Depositionsbedingungen durchgeführt [85]. Die Abb. 4.9 und 4.10 zeigen beispielhaft eine Simulation der Druckverteilung, die Abb. 4.11 und 4.12 eine Simulation der Silanverteilung über der Substratfläche nahe der Substratelektrode bei einem nominellen Druck von 1 Torr  $(Q_q = 3 \text{ slm}, T_h = 180 \text{ °C},$  $d_{electr} = 15$  mm). Die Absolutwerte der Simulationen zeigen nur sehr geringe Abweichungen. Die Größen für Druck und Silananteil wurden daher nicht skaliert. Bei einem Rasterabstand von 50 mm zeigen die Bilder sowohl in der Druckverteilung als auch in der Silanverteilung aber prinzipiell eine Inhomogenität, die dem Raster der Elektrodenöffnungen entspricht. Bei 10 mm Rasterabstand sind die Inhomogenitäten nicht mehr zu erkennen. Diese Simulationen wurden auch für einen Rasterabstand von 10 mm bei 10 Torr durchgeführt (dieser Druck wurde bei den meisten  $\mu$ c-Si:H-Abscheidungen eingesetzt, s. Kap. 5, Abschnitt 5.1). Die Ergebnisse in bezug auf die relativen Abweichungen in den Verteilungen sind jedoch denen bei 1 Torr und 10 mm Abstand vergleichbar. Wenngleich die Reaktionskinetik des Plasmas bei diesen Simulationen noch nicht berücksichtigt ist, so läßt sich dennoch ableiten, daß die Geometrie der Showerhead-Elektrode, d.h. des Öffnungsrasters und der Offnungsgröße, auf die Homogenität der Abscheidung in einem Depositionsregime mit hohen Drücken und Gasflüssen einen deutlichen Einfluß hat. Allgemein zeigen die Simulationen oberhalb eines Drucks von etwa 500 mTorr und einem Gasfluß von 200 sccm den Beginn eines homogenitätskritischen Regimes an und die generelle Notwendigkeit des Einsatzes von geeigneten Showerhead-Elektroden [85].

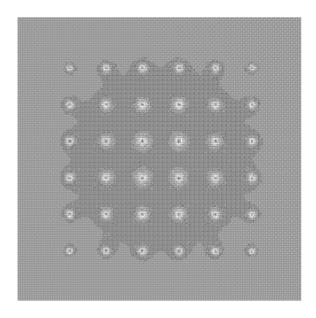
# 4.4. Zusammenfassung

Die Prototyp-PECVD-Anlage zur Abscheidung auf  $30x30~\rm cm^2$ -Substratgröße wurde um eine Dotierkammer erweitert und das Gas- und Pumpsystem an die für  $\mu$ c-Si:H erforderlichen Prozeßbedingungen angepaßt. Die Entwicklung neuer Elektroden ermöglichte erstmals eine homogene Abscheidung von mikrokristallinem Material auf einer Substrat-

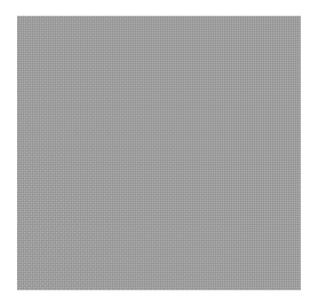
fläche von  $30\text{x}30~\text{cm}^2$ . Damit wurde gezeigt, daß das Depositionsregime für  $\mu\text{c-Si:H}$  bei 13.56~MHz unter der Verwendung von hohen Drücken und hohen Leistungsdichten im Plasma (hPhp-Regime) auf eine Substratgröße von  $30\text{x}30~\text{cm}^2$  skaliert werden kann. Die kritischen Aspekte des Elektrodendesigns zur Erreichung der Homogenität wurden herausgestellt: Gasverteilung, Gaseinspeisung, Leistungseinkopplung, Substraterdung und Plasmaabschirmung. Der Zusammenhang zwischen Gasverteilung und -strömung auf der einen Seite und Homogenität der Abscheidung auf der anderen Seite konnte im Rahmen des DOIT-Projekts anhand von CFD-Simulationsrechnungen bekräftigt werden.



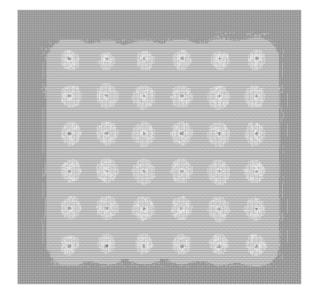
**Abbildung 4.9.:** Simulation der Druckverteilung  $p_g$  (nomineller Druck 1 Torr, Rasterabstand der Elektrodenöffnungen 10 mm) [85].



**Abbildung 4.10.:** Simulation der Druckverteilung  $p_g$  (nomineller Druck 1 Torr, Rasterabstand der Elektrodenöffnungen 50 mm) [85].



**Abbildung 4.11.:** Simulation der Silanverteilung  $p_g$  (nomineller Druck 1 Torr, Rasterabstand der Elektrodenöffnungen 10 mm) [85].



**Abbildung 4.12.:** Simulation der Silanverteilung  $p_g$  (nomineller Druck 1 Torr, Rasterabstand der Elektrodenöffnungen 50 mm) [85].

# 5. Solarzellen aus mikrokristallinem Silizium

Grundlage für die Realisierung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarmodulen auf einer Substratfläche von 30x30 cm² war die Entwicklung der PECVD-Prozesse für die intrinsischen und dotierten Silizium-Funktionsschichten. Während Module in Einfach-, Stapel- und Tripelzellen-Konfiguration auf der Basis von a-Si:H und a-SiGe:H schon seit einigen Jahren kommerziell erhältlich sind, befanden sich  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen zu Beginn der Arbeit noch im Laborstadium. Module auf Basis von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelzellen waren auf kleinen Flächen bis zu 23.3 cm² realisiert [86]. Inzwischen sind erste kommerzielle a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module der Firma Kaneka (Kaneka SolarTech Co. Ltd.) mit einer Größe von 91x45.5 cm² auf dem japanischen Markt erhältlich [21, 24]. Veröffentlichungen geben nur sehr wenig Information über den Herstellungsprozeß und die Produktionskosten.

Während im vorherigen Kapitel der Schwerpunkt auf die anlagentechnischen Aspekte bei der Aufskalierung von  $\mu$ c-Si:H-Prozessen gelegt wurde, werden in diesem Kapitel  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen diskutiert. Im ersten Abschnitt wird der Einfluß der Depositionsparameter der  $\mu$ c-Si:H-i-Schicht auf die Solarzellenkenngrößen behandelt. Ein weiterer Abschnitt widmet sich der Erhöhung der Depositionsrate für die i-Schicht. Daran anschließend wird der Einfluß der Absorberschichtdicke und des TCO-Materials auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen untersucht. Den Abschluß dieses Kapitels bildet eine kurze Betrachtung der Stabilität von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen. Teilergebnisse dieses Kapitels sind bereits veröffentlicht [36, 84, 87, 88, 89].

# 5.1. $\mu$ c-Si:H-i-Schichten

Die Entwicklung von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit dem hPhp-Ansatz erfolgte weitgehend parallel an zwei Depositionsanlagen, der sogenannten kleinflächigen Depositionsanlage (Substratgröße  $10x10 \text{ cm}^2$ ) und der  $30x30 \text{ cm}^2$ -PECVD-Anlage. Roschek [90] untersuchte die generellen Zusammenhänge zwischen den Depositionsparametern der i-Schicht und den Solarzelleneigenschaften: die Rolle von Silankonzentration SC, Druck  $p_g$ , Heizertemperatur  $T_h$ , Plasmaleistung  $P_{RF}$ , Elektrodenabstand  $d_{electr}$ , Gasfluß sowie Einsatz von gepulstem Plasma. Zentrale Ergebnisse der Arbeit von Roschek, die elementar für diese Arbeit sind, werden zu Beginn in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 zusammengefaßt wiedergegeben.

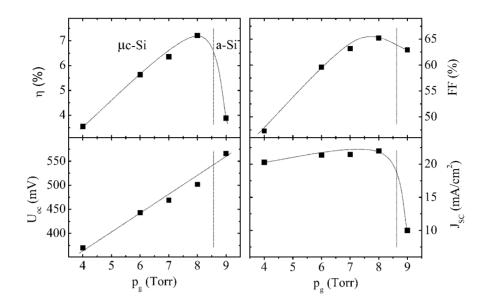
In der vorliegenden Arbeit sollten zunächst die Ergebnisse auf große Flächen übertragen und homogene Abscheidebedingungen realisiert werden. Eine Weiterentwicklung und Feinoptimierung der Herstellungsprozesse für  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen wurde durch das in Kap. 4 vorgestellte Elektrodendesign möglich. Parallel gelang es, die Abscheideraten bis 1 nm/s zu erhöhen. Eine Zusammenfassung der Abhängigkeiten von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen von den Depositionsparametern im hPhp-Regime findet sich in [36, 84, 89]. Darin enthalten sind Ergebnisse aus der Arbeit von Roschek und der vorliegenden Arbeit.

Zur Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Depositionsparameter bei der Herstellung von i-Schichten wurden jeweils komplette p-i-n-Solarzellen hergestellt. Abhängig von den Depositionsparametern wachsen die i-Schichten amorph oder mikrokristallin. Die Klassifizierung, ob eine i-Schicht amorph oder mikrokristallin ist, erfolgte anhand mehrerer Kriterien. Einen ersten Hinweis liefert die Farbe der Solarzellen bei Betrachtung im Gegenlicht. Amorphe Schichtstrukturen der Dicke  $\approx 1~\mu{\rm m}$  erscheinen in dunkelroter Färbung, während mikrokristalline orangefarben sind (s. Kap. 4, Abschnitt 4.3). Das wichtigste Kriterium bildete die Solarzellencharakterisierung. Mikrokristalline Solarzellen zeigen aufgrund ihrer höheren Absorption im roten und infraroten Spektralbereich im Vergleich zu amorphen einen deutlich höheren Strom bei Messung unter Rot-Filter (z.B. Schott OG590, s. Kap. 3, Abb. 3.7). Demgegenüber deutet ein kleiner Rot-Strom kombiniert mit einem  $U_{oc} > 600~{\rm mV}$  auf amorphes Material in der i-Schicht hin.

#### 5.1.1. Einfluß des Depositionsdrucks

Der folgende Abschnitt faßt Ergebnisse von Roschek [90] zum Einfluß des Depositionsdrucks  $p_g$  auf die Eigenschaften von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen zusammen. In der 10x10 cm²-PECVD-Anlage wurden Solarzellen unter Variation des i-Schicht-Depositionsdrucks  $p_g$  zwischen 4 und 9 Torr hergestellt. Die Leistungsdichte der Plasmaanregung lag bei  $P_{RF} = 0.4 \text{ W/cm}^2$ , SC bei 1 %.

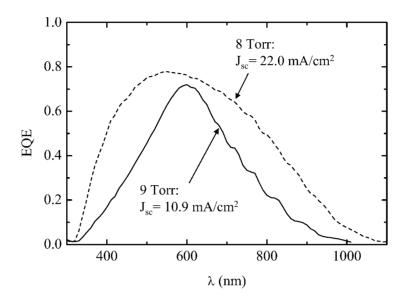
Abb. 5.1 zeigt die I-U-Parameter in Abhängigkeit von  $p_g$ . Der Wirkungsgrad steigt linear bis zu einem Maximum von 7.2 % bei 8 Torr an. Bei weiterer Erhöhung von  $p_g$  fällt der Wirkungsgrad signifikant ab. Der Wirkungsgradanstieg ist auf einen Anstieg in  $U_{oc}$  und FF zurückzuführen, während  $J_{sc}$  nahezu konstant bleibt. Bei 9 Torr bricht jedoch  $J_{sc}$  ein, was zu dem starken Abfall von  $\eta$  führt. Der Verlust in  $J_{sc}$  wird durch die Quanteneffizienzmessungen für die Solarzellen bei 8 und 9 Torr (s. Abb. 5.2) veranschaulicht  $(d_i = 1.3 \ \mu\text{m})$ . Bei 8 Torr zeigt die externe Quanteneffizienz EQE der Solarzelle einen für gute  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen charakteristischen Verlauf. Bei 9 Torr bricht EQE im Bereich < 600 nm und im Bereich > 600 nm ein (vgl. dazu [23] für n-i-p Solarzellen). Die Verluste oberhalb von 600 nm lassen sich teilweise durch eine verringerte Rot- und Infrarotabsorption aufgrund zunehmender Anteile amorpher Phase im Material erklären. Unterhalb von



**Abbildung 5.1.:** I-U-Parameter von p-i-n-Solarzellen aus der  $10x10~\rm cm^2$ -PECVD-Anlage in Abhängigkeit vom Depositionsdruck  $p_g$  ( $P_{RF}=0.4~\rm W/cm^2$ , SC bei 1 %). Linien zeigen die jeweiligen Trends und den Übergang zwischen  $\mu c$ -Si:H und a-Si:H Wachstum an.

600 nm zeigt der Einbruch von EQE Probleme bei der Extraktion von Ladungsträgern an, die vorwiegend im vorderen (p-Schicht nahen) Bereich der i-Schicht generiert wurden.

Die Trends der I-U-Parameter haben eine starke Ähnlichkeit zu denen bei Veränderung von SC am Übergang zwischen amorphem und mikrokristallinem Wachstum (siehe z.B. [23] und Abschnitt 5.1.3). Es stellt sich dabei die Frage, ob der Druck unabhängig von seinem Absolutwert als Mittel zur Optimierung des Wirkungsgrades am Übergang zwischen a-Si:H- und  $\mu$ c-Si:H-Wachstum genutzt werden kann oder ob auch der Absolutwert von  $p_g$  für die Materialeigenschaften in diesem Depositionsregime eine grundlegende Rolle spielt. Um  $p_q$  getrennt vom Materialübergang untersuchen zu können, wurden Solarzellen am Übergang bei unterschiedlichem  $p_g$  mittels Variation von SC in bezug auf den Wirkungsgrad optimiert. Die Plasmaleistung  $P_{RF}$  wurde zusätzlich so angepaßt, daß eine konstante Wachstumsrate von  $\approx 0.5$  nm/s über den gesamten Druckbereich gewährleistet war, damit nicht eine Verschlechterung der Solarzelleneigenschaften aufgrund einer höheren Rate die Effekte des Drucks überlagert. In Abb. 5.3 sind FF und  $U_{oc}$  der jeweils für einen bestimmten Druck optimierten Solarzellen aufgetragen (aus [84]).  $U_{oc}$  und FF dienen als Indikator für die Materialqualität, während  $J_{sc}$  zusätzlich von den Light-Trapping-Eigenschaften der verwendeten ZnO-Substrate beeinflußt werden kann. Daher sind  $J_{sc}$  und  $\eta$  bewußt nicht aufgetragen. Für beide Kenngrößen  $U_{oc}$  und FF zeigt sich ein Anstieg mit dem Depositionsdruck von < 400 mV bzw.  $\approx 50$  % bei 1.5 Torr auf 530 mV und > 70 % bei 20 Torr, wobei die Werte oberhalb von  $\approx 10$  Torr sättigen. Aus diesen



**Abbildung 5.2.:** Externe Quanteneffizienz EQE von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen hergestellt bei einem Druck von 8 und 9 Torr für die i-Schicht ( $P_{RF} = 0.4 \text{ W/cm}^2$ , SC = 1 %,  $d_i = 1.3 \mu\text{m}$ ).

Ergebnissen läßt sich ableiten, daß ein hoher Depositionsdruck unabhängig vom Übergang zwischen a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H im hPhp-Regime notwendig ist, um  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad bei hoher Depositionsrate (0.5 nm/s) herzustellen. Der Grund für diesen Druckeinfluß wird in [90] ausführlich diskutiert.

#### 5.1.2. Einfluß der Substrattemperatur

Mikrokristalline Solarzellen, die in der Depositionssequenz n-i-p mittels VHF-PECVD hergestellt wurden [91], zeigten die höchsten Wirkungsgrade nach einer Erhöhung der Substrattemperatur bei der i-Schicht-Deposition auf etwa 250 °C. Für a-Si:H-Solarzellen wird bei Temperaturerhöhung (bei der i-Schichtdeposition) unterschiedliches Verhalten für p-i-n und n-i-p Depositionssequenzen berichtet. Für p-i-n Solarzellen führt eine Substrattemperatur  $T_s > 200$  °C zu einer Schädigung der Solarzelle (siehe z.B. [53, 92]). Als Grund hierfür wird in [92] eine Schädigung der empfindlichen p/i-Grenzfläche angeführt. Bei n-i-p-Solarzellen tritt dieser Effekt nicht auf, da die i/p-Grenzfläche erst nach der i-Deposition entsteht und daher nicht den Temperaturen, die bei der i-Schicht Herstellung benutzt werden, ausgesetzt ist.

Roschek untersuchte anhand von zwei Temperaturserien an der kleinflächigen Depositionsanlage, welchen Einfluß die Abscheidetemperatur der i-Schicht auf  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen im hPhp-Regime hat [90]. Die Messung der Abscheide- bzw. Substrattemperatur ist experimentell nur schwer zu realisieren. Hier wurde als Vergleichswert die Hei-

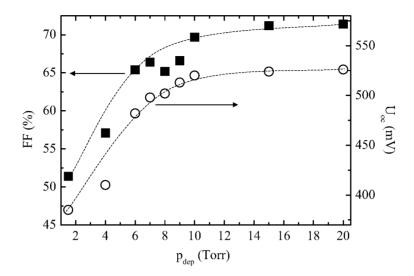


Abbildung 5.3.: FF (gefüllte Quadrate) und  $U_{oc}$  (offene Kreise) von optimierten  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen nahe am Übergang zu amorphem Wachstum als Funktion des Depositionsdrucks (aus [84]). Die Optimierung wurde mittels Variation von Silankonzentration SC und Plasmaleistung  $P_{RF}$  vorgenommen.

zertemperatur herangezogen, die jeweils bekannt ist. Der Zusammenhang zwischen Heizertemperatur und Substrattemperatur ist für die Deposition von a-Si:H-Schichten durch Vergleichsmessungen bekannt und beträgt in der kleinflächigen PECVD-Anlage etwa 2/3 der Heizertemperatur. Diese Messungen wurden ohne brennendes Plasma durchgeführt. Die kleine Leistung bei der Herstellung der a-Si:H Schichten führt kaum zu weiterer Temperaturerhöhung. Bei der Abscheidung von  $\mu$ c-Si:H-Schichten bei hohen Plasmaleistungsdichten wirkt jedoch neben dem Heizer das Plasma als Heizquelle. Im folgenden wurde die Heizertemperatur  $T_h$  während der i-Schichtdeposition zwischen 150 und 330 °C variiert. Eine Serie wurde bei  $p_g=7$  Torr und  $P_{RF}=0.4$  W/cm², die andere bei  $p_g=10.5$  Torr und  $P_{RF}=0.5$  W/cm² hergestellt.

Abb. 5.4 zeigt die I-U-Parameter von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen als Funktion der Heizertemperatur während der i-Schicht-Deposition für zwei Depositionsregime. Die Trends aller Parameter sind für beide Serien identisch. Der Wirkungsgrad zeigt ein Maximum bei etwa 200 °C und erreicht 7.7 % bzw. 7.8 % bei 7 bzw. 10.5 Torr. Bei Heizertemperaturen oberhalb von 240–280 °C beobachtet man eine deutliche Abnahme aller I-U-Parameter. Der Abfall von  $J_{sc}$  ähnelt scheinbar dem Übergang zum amorphen Wachstum. Jedoch ist ein  $U_{oc} < 500$  mV gekoppelt mit einem Strom unter Rot-Filter von 10 mA/cm² dieser Solarzellen (keine Abb.) untypisch für das amorphe Wachstumsregime. Nasuno et al. [93] führen niedrige Werte von  $U_{oc}$  und FF bei hohen Depositionstemperaturen auf die Aktivierung von Sauerstoff-Donatoren zurück. Denkbar ist auch eine Schädigung der p/i-Grenzfläche, wie es in [92] für a-Si:H-Solarzellen beschrieben wird.

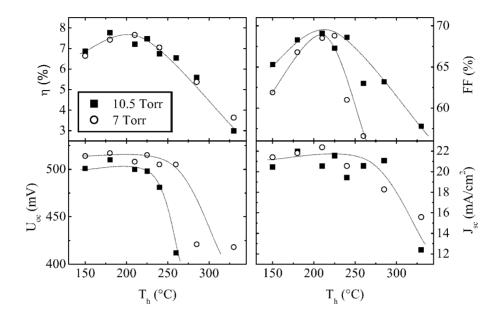


Abbildung 5.4.: I-U-Parameter von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen als Funktion der Heizertemperatur während der i-Schicht Deposition für zwei Depositionsregime ( $p_g=7$  Torr,  $P_{RF}=0.4$  W/cm<sup>2</sup>, SC=1 % und  $p_g=10.5$  Torr,  $P_{RF}=0.5$  W/cm<sup>2</sup>, SC=0.8 %.

An der  $30x30~{\rm cm^2\text{-}PECVD}$  konnten die Zusammenhänge zwischen einer zu hohen Heizertemperatur während der i-Schicht-Deposition und niedrigen Solarzellenwirkungsgraden bestätigt werden (nicht gezeigt). An dieser Anlage wurde die Heizertemperatur deshalb auf  $150~{\rm ^{\circ}C}$  für  $\mu c$ -Si:H-i-Schichten begrenzt. Dieser Wert wurde gewählt, da er sich als unkritisch auch in bezug auf eine Variation der Plasmaleistung  $P_{RF}$  herausstellte.

# 5.1.3. Einfluß der Wasserstoffverdünnung

Die Wasserstoffverdünnung des Silans oder umgekehrt ausgedrückt die Silankonzentration SC bestimmt maßgeblich das Wachstumsverhalten der Siliziumschichten. Die Veränderung des Wachstums und die Mikrostruktur mittels VHF-PECVD hergestellter Schichten am Übergang zwischen a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H werden in [61, 94] untersucht. Mit zunehmendem SC verändert sich das Wachstum von amorphen hin zu kolumnar mikrokristallin wachsenden Schichten. Vetterl et al. setzten solche Schichten als intrinsische Absorberschichten in  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen ein und beschrieben das Verhalten der Solarzellen als Funktion von SC [23]. Es stellte sich heraus, daß der Wirkungsgrad der Solarzellen ein Maximum im Bereich mikrokristallinen Wachstums nahe dem Übergang zu amorphem Wachstum aufweist. Die Strukturuntersuchungen dieser Solarzellen mittels Raman-Spektroskopie zeigen bereits deutliche Anteile amorpher Phase [58, 59]. Die ex-

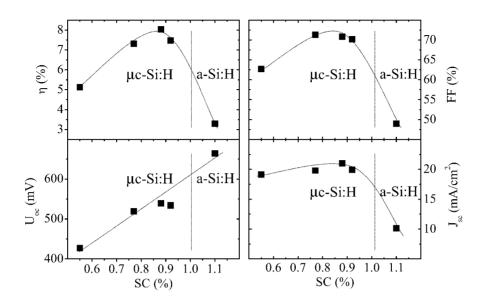
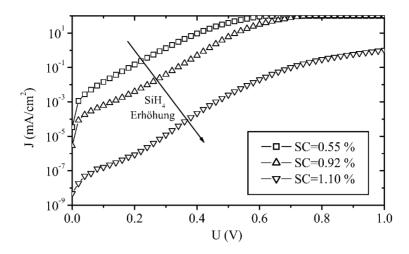


Abbildung 5.5.: Solarzellenkenngrößen  $\eta$ , FF,  $U_{oc}$  und  $J_{sc}$  in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC. Senkrechte Linien zeigen den Übergang zwischen  $\mu$ c-Si:H- und a-Si:H-Wachstum an. Die Solarzellen wurden bei  $p_g=8$  Torr und  $P_{HF}=0.26$  W/cm² hergestellt und haben eine Absorberschichtdicke von  $\approx 1.1~\mu$ m. Rückkontakt war jeweils ZnO/Ag.

terne Quanteneffizienz verhält sich am Materialübergang bei Variation von SC in gleicher Weise, wie es Abb. 5.2 für die Variation des Drucks zeigt.

Im folgenden wird untersucht, ob sich eine Veränderung von SC in der i-Schicht der Solarzellen im Bereich des Materialübergangs zwischen a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H bei 13.56 MHz Anregungsfrequenz bei hohen Drücken und HF-Leistungen (hPhp-Regime) ähnlich auswirkt wie in den Ergebnissen von Vetterl im VHF-Regime. Die Untersuchung des Einflusses der Wasserstoffverdünnung war an der kleinflächigen Depositionsanlage zunächst quantitativ nicht möglich, da die Prozeßparameter über dem  $10x10~{\rm cm^2}$ -Substrat variierten (s. dazu Kap. 4). Daher wurden  $\mu$ c-Si:H-i-Schichten mit verschiedener Silankonzentration SC in der  $30x30~{\rm cm^2}$ -PECVD-Anlage abgeschieden, bei der zuvor das Elektrodendesign für die Abscheidung von  $\mu$ c-Si:H optimiert worden war (s. Kap. 4). Die Dicke der Absorberschichten war  $\approx 1.1~\mu$ m, der Depositionsdruck  $p_g = 8~{\rm Torr}$  und die Leistungsdichte  $P_{HF} = 0.26~{\rm W/cm^2}$ . Die verwendeten ZnO-Substrate ( $Z_{BPS}$ ) wurden zuvor in der  $10x10~{\rm cm^2}$ -PECVD-Anlage mit einer p-Schicht und nach der i-Schicht-Deposition mit einer n-Schicht versehen.

Abbildung 5.5 zeigt die I-U-Parameter der so hergestellten Solarzellen in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC. Zur Veränderung von SC wurde der  $H_2$ -Fluß konstant gehalten und der Si $H_4$ -Fluß variiert. Der Wirkungsgrad steigt mit zunehmendem SC zunächst kontinuierlich an und erreicht bei  $SC \approx 0.9$  % ein Maximum von 8 %. Für höhere



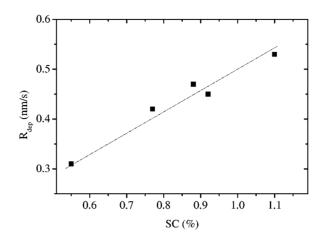
**Abbildung 5.6.:** Dunkelkennlinien für  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC für SC=0.55 %, 0.92 % und 1.10 %. Der Pfeil zeigt den Trend mit zunehmendem SiH<sub>4</sub>-Fluß an.

SC	$I_{sc}$	$I_0$	n	$R_s$	$R_p$	$U_{oc}$	$U_{oc}^*$
(%)	$(mA/cm^2)$	$({ m mA/cm^2})$		$(\Omega)$	$(\Omega)$	(mV)	(mV)
0.55	19.2	$2.0 \cdot 10^{-3}$	1.80	1.5	$3 \cdot 10^5$	427	420
0.92	19.9	$1.4 \cdot 10^{-5}$	1.50	1.5	$3 \cdot 10^{5}$	534	540
1.10	10.1	$2.0 \cdot 10^{-9}$	1.35	300	$1 \cdot 10^{9}$	664	770

**Tabelle 5.1.:** Aus den Dunkelkennlinien Abb. 5.6 abgeleitete ESB-Parameter  $I_0$ , n,  $R_s$  und  $R_p$  sowie daraus berechnete Leerlaufspannungen  $U_{oc}^*$  bei einem als konstant angenommenen Photostrom  $I_{ph} = I_{sc}$ . Außerdem sind gemessene Werte für  $I_{sc}$  und  $U_{oc}$  angegeben.

SC (>0.9 %) fällt der Wirkungsgrad aufgrund eines Einbruchs im Füllfaktor FF und Kurzschlußstrom  $J_{sc}$  stark ab. Das i-Schicht-Material wird nun von amorpher Phase dominiert, was auch durch die Farbe der Solarzellen bei Betrachtung im Gegenlicht bestätigt wird. Der Einbruch von  $J_{sc}$  beim Übergang in den amorphen Wachstumsbereich durch Veränderung von SC verhält sich analog wie bei der Variation des Depositionsdrucks (s. Abb. 5.1).

 $U_{oc}$  zeigt anders als FF und  $J_{sc}$  einen nahezu linearen Anstieg mit SC. Betrachten wir dazu das Verhalten der Dunkelkennlinie. Abb. 5.6 zeigt für SC=0.55~%, 0.92 % und 1.10 % die Dunkelkennlinien. Werden diese durch das in Abb. 2.9, Kap. 2 gezeigte Ersatzschaltbild beschrieben, erhält man als ESB-Parameter die in Tab. 5.1 angegebenen Werte für  $I_0$ , n,  $R_s$  und  $R_p$ . Mit zunehmendem SiH<sub>4</sub>-Anteil verschiebt sich der exponentielle Anstieg der Dunkelkennlinie zu größeren Spannungen (vgl. Bereich B in Abb. 2.10, Kap. 2), d.h.  $I_0$  nimmt ab. Gleichzeitig nimmt auch der Diodenidealitätsfaktor n für



**Abbildung 5.7.:** Depositionsrate  $R_{dep}$  als Funktion von der Silankonzentration SC. Die Linie zeigt den Trend.

größere SC ab (steilerer Kurvenverlauf). Zusätzlich wirkt der hohe Anteil an amorpher Phase bei SC=1.10~% als Barriere unter Vorwärtsspannung, was sich in der Dunkelkennlinie ähnlich wie ein hoher Serienwiderstand auswirkt. In Tab. 5.1 sind die berechneten Leerlaufspannungswerte  $U_{oc}^*$  angegeben, die sich aus einer Überlagerung der aus den ESB-Parametern gebildeten Dunkelkennlinien und einem als konstant (spannungsunabhängig) angenommenen Photostrom  $I_{ph}$  nach Gl. 2.3 ergeben würden. Die Höhe des Photostroms wurde jeweils auf den Wert des gemessenen Kurzschlußstroms gesetzt. Für SC=0.55~% und 0.92 % stimmen die berechneten Leerlaufspannungen  $U_{oc}^*$  gut mit den gemessenen Leerlaufspannungen  $U_{oc}$  überein. Bei SC=1.10~% ist das gemessene  $U_{oc}$  um mehr als 100 mV kleiner. Während bei SC=0.55~% und 0.92 % die Annahme eines konstanten  $I_{ph}$  die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  richtig beschreibt, gilt dies für SC=1.10~% nicht. Hier kann die Hellkennlinie nur unter der Annahme eines stark spannungsabhänigen Photostroms simuliert werden, der unter Vorwärtsspannung einbricht und dadurch zu einem kleineren  $U_{oc}$  führt. Auf diese Thematik wird in Kap. 8 noch ausführlich eingegangen.

Die Depositionsraten  $R_{dep}$  dieser Serie sind in Abb. 5.7 dargestellt. Es zeigt sich ein nahezu linearer Anstieg von  $R_{dep}$  mit SC. Dieser Verlauf kann folgende Ursachen haben: entweder begrenzt der SiH<sub>4</sub>-Nachschub bei kleinen SC die Rate oder aber der höhere Wasserstoffanteil begrenzt durch seine Ätzwirkung die Wachstumsgeschwindigkeit. Bei maximalem Wirkungsgrad liegt hier  $R_{dep}$  zwischen 0.4 und 0.5 nm/s.

Die Solarzellenkenngrößen verhalten sich bei Variation von SC analog zu denen bei Vetterl et al [23]. Die Silankonzentration SC, bei der das Maximum im Wirkungsgrad erreicht wird, beträgt jedoch 0.9 statt 5 %. Dies resultiert aus den stark unterschiedlichen Depositionsbedingungen bei Vetterl et al. ( $\nu_{HF} = 95$  MHz und  $p_g = 0.3$  Torr) verglichen mit den hier verwendeten ( $\nu_{HF} = 13.56$  MHz und  $p_g = 8$  Torr). Im hPhp-Regime

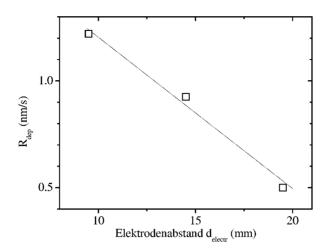
(13.56 MHz) werden ebenso hohe, teilweise auch höhere, Depositionsraten wie bei Einsatz von VHF erreicht. Auf Maßnahmen, die Depositionsrate weiter zu erhöhen, wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

### 5.1.4. Depositions raten

Die Depositionsrate  $R_{dep}$  ist einer der Schlüsselfaktoren zur Reduzierung der Herstellungskosten von Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Sie hat unmittelbaren Einfluß auf den Durchsatz einer Beschichtungsanlage. Bei a-Si:H-Solarzellen wird jedoch mit zunehmender Depositionsrate in der Regel eine erhöhte Lichtalterung beobachtet (siehe z.B. [65]), so daß dadurch der Ratenerhöhung Grenzen gesetzt sind. Für a-Si:H/µc-Si:H-Stapelsolarzellen ist die Depositionzeit der  $\mu$ c-Si:H-Solarzelle aufgrund der im Vergleich zur a-Si:H-Solarzelle um einen Faktor 4–8 größeren Absorberschichtdicke besonders kritisch. Ursprünglich wurden mit 13.56 MHz-PECVD bei der Abscheidung von  $\mu$ c-Si:H keine Depositionsraten erzielt, die annähernd so hohe Werte erreichten wie bei VHF-Deposition. Daher konzentrierten sich die Mehrzahl der Arbeiten auf den VHF-Bereich, mit dem inzwischen sehr gute  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit  $R_{dep}$  von über 1 nm/s hergestellt wurden [28, 95]. Prinzipiell konnten auch mit der Hot-Wire CVD<sup>1</sup> hohe Raten bei der Herstellung von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen erreicht werden. Bei Depositionsraten von 0.8 nm/s wurden Wirkungsgrade bis zu 6 % erzielt [96]. Hohe Wirkungsgrade mit Hot-Wire CVD hergestellter  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen bis zu 9.4 % wurden von Klein allerdings bisher nur bei deutlich kleineren Depositionsraten von etwa 0.1 nm/s erreicht [97]. Für die 13.56 MHz-PECVD lieferte erst der hPhp-Ansatz ebenfalls hohe Depositionsraten von 0.5 nm/s bei gleichzeitig hohen Wirkungsgraden in μc-Si:H-Solarzellen [34, 88]. Im folgenden werden die Möglichkeiten untersucht, die Depositionsrate im hPhp-Regime weiter zu erhöhen.

Welche Maßnahmen können dazu ergriffen werden? Solange die Depositionsrate nicht durch den Gasnachschub begrenzt wird, führt eine Erhöhung der Plasmaleistung  $P_{HF}$  zu einer Erhöhung der Rate. Mit zunehmender Gasausnutzung sättigt die Depositionsrate trotz Leistungserhöhung. Eine Erhöhung des SiH<sub>4</sub>-Angebots hebt in diesem Fall die Limitierung des Gasnachschubs und damit die Limitierung der Depositionsrate auf. Gleichzeitig muß allerdings der H<sub>2</sub>-Fluß angehoben werden, um SC anzupassen (s. Abschnitt 5.1.3). Die Erhöhung der Depositionsrate durch Erhöhung des Gasflusses ist deshalb nicht unbegrenzt möglich. Ein weiterer Ansatz zur Erhöhung von  $R_{dep}$  ist die Verringerung des Elektrodenabstands. Abb. 5.8 zeigt die Depositionsrate als Funktion des Elektrodenabstands  $d_{electr}$  bei hoher Plasmaleistung ( $P_{HF} = 0.74 \text{ W/cm}^2$ ), hohem Druck ( $p_{dep} \approx 10 \text{ Torr}$ ) und hohem Fluß ( $Q_g = 4 \text{ slm}$ ). Eine Verringerung von  $d_{electr}$  um den Faktor 2 wirkt sich etwa in einer Verdoppelung von  $R_{dep}$  aus. In Produktionsanlagen mit Substratgrößen im Bereich von 1 m² werden gewöhnlich Elektrodenabstände von 20–30 mm verwendet. Bei kleineren

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Bei der Hot-Wire CVD wird das Prozeßgas ohne Plasma bei hohen Temperaturen thermisch zersetzt. Die hohen Temperaturen werden durch glühende (stromdurchflossene) Drähte, meist aus Wolfram oder Tantal, erreicht.



**Abbildung 5.8.:** Depositionsrate  $R_{dep}$  in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand bei einem Fluß  $Q_g = 4$  slm und einer Leistungsdichte von  $P_{HF} = 0.74 \text{ W/cm}^2$ .

Abständen ist eine exakte Positionierung der Substrate vor den Elektroden mit einem erheblichen technologischen Aufwand verbunden.

Im hPhp-Regime beträgt die Gasausnutzung<sup>2</sup> des SiH<sub>4</sub> typischerweise mehr als 20 %. Um die Depositionsrate bei der Abscheidung der  $\mu$ c-Si:H-Absorberschicht in  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen zu maximieren, wurden Solarzellen mit einer Leistung  $P_{HF}$  von 0.74 W/cm<sup>2</sup> und einem Gasfluß  $Q_g$  von 4 slm bei geringem Elektrodenabstand ( $\approx 10$  mm) hergestellt. Ein noch höherer Gasfluß war wegen der Begrenzung durch das Pumpsystem nicht möglich (vgl. Abschnitt 4.2). Der Druck wurde auf den Maximalwert der Anlage  $p_g = 10$  Torr eingestellt, um hohe FF- und  $U_{oc}$ -Werte zu erreichen (s. Abschnitt 5.1.1). Um eine Schädigung der p/i-Grenzfläche durch die hohe Plasmaleistung und den damit verbundenen erhöhten Ionenbeschuß zu vermeiden, wurde auf die p-Schicht zunächst eine mikrokristalline intrinsische Pufferschicht von etwa 100 nm Dicke mit einer geringeren Leistung von  $P_{HF} = 0.33$  W/cm<sup>2</sup> deponiert.

Abb. 5.9 zeigt die I-U-Parameter von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC, die bei diesen Bedingungen auf  $Z_{BPS}$ -Substraten hergestellt wurden. Die zugehörigen Depositionsraten lagen bei 1–1.1 nm/s (Abb. 5.10) und damit im Vergleich zu den Solarzellen bei  $p_g=8$  Torr und  $P_{HF}=0.26$  W/cm² (s. Abb. 5.5) etwa um den Faktor 2 höher. Die generellen Trends der Solarzellenkenngrößen bei erhöhter Rate (1 nm/s) verhalten sich ähnlich zu denen bei 0.5 nm/s (Abb. 5.5), der gesamte Parameterbereich ist jedoch zu einem höheren SC verschoben. Der starke Anstieg von  $J_{sc}$  im Bereich SC=1.1–1.3 % erklärt sich aus der Verwendung eines Ag-Rückkontaktes bei

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Unter Gasausnutzung wird hier der Anteil des SiH<sub>4</sub>-Gases verstanden, der zur Schichtbildung auf dem Substrat beiträgt.

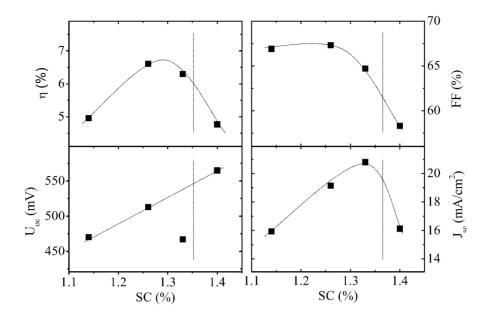
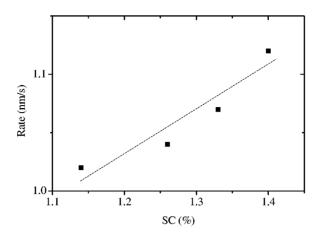


Abbildung 5.9.: Solarzellenkenngrößen von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC bei einer Rate von 1 nm/s. Linien zeigen die jeweiligen Trends und den Übergang zwischen  $\mu$ c-Si:H und a-Si:H Wachstum an. Die Solarzellen wurden bei  $p_g=10$  Torr und  $P_{HF}=0.74$  W/cm² hergestellt und haben eine Absorberschichtdicke von  $\approx 1.2~\mu$ m.

SC=1.13 %. Die anderen Solarzellen wurden mit ZnO/Ag-Rückkontakt hergestellt. Die beste Solarzelle dieser Serie hat jedoch ein den Solarzellen aus Abb. 5.5 vergleichbares Substrat und den gleichen Rückkontakt (ZnO/Ag). Dennoch erreicht sie nur einen Wirkungsgrad von 6.6 % (gegenüber 8 %). Auch die anderen Kenngrößen dieser Solarzelle sind niedriger: FF=3.5 % absolut,  $J_{sc}=2$  mA/cm² und  $U_{oc}=30$  mV gegenüber der Vergleichszelle mit höchstem  $\eta$  aus Abb. 5.5 bei kleinerer Rate. Messungen unter Rot- und Blaufilter (keine Abb.) zeigen für alle Solarzellen mit Depositionsraten um 1 nm/s einen schlechteren FF gegenüber den mit 0.5 nm/s deponierten Solarzellen. Dabei sind tendenziell die Füllfaktoren unter Rotfilter 2 Prozentpunkte geringer als die unter Blaufilter (nicht gezeigt), was bei Solarzellen mit geringerer Depositionsrate nicht in der Weise beobachtet wurde. Das gibt einen Hinweis auf schlechte Ladungsträgersammlung im Volumen der i-Schicht. Die Qualität des Absorbermaterials scheint mit höherer Rate schlechter zu werden, wodurch dem Wirkungsgrad bei weiterer Ratenerhöhung Grenzen gesetzt sind. Umfangreiche Untersuchungen und Diskussionen dazu finden sich bei Roschek [90].

Mit einer Feinoptimierung der Prozeßparameter und der Verwendung optimierter ZnO-Substrate ( $Z_{IPV,LA}$ ) konnten allerdings an der 30x30 cm²-PECVD-Anlage  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen bis zu  $\eta=8.1$  % (FF=71.3 %,  $U_{oc}=533$  mV,  $J_{sc}=21.4$  mA/cm²) bei 0.85 nm/s i-Schicht-Depositionsrate erreicht werden. Bei einer Stromdichte unter Rot-Filter (s. Kap. 3, Abschnitt 3.3.1) von 11.3 mA/cm² (bei nur 1  $\mu$ m Dicke) sind diese



**Abbildung 5.10.:** Depositionsraten für  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen als Funktion der Silankonzentration SC bei hoher HF-Leistung ( $P_{HF} = 0.74 \text{ W/cm}^2$ ) und hohen Gesamtgasflüssen (4 slm). Die punktierte Linie zeigt den Trend.

Solarzellen für einen Einsatz als Bottomzellen in a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen vielversprechend.

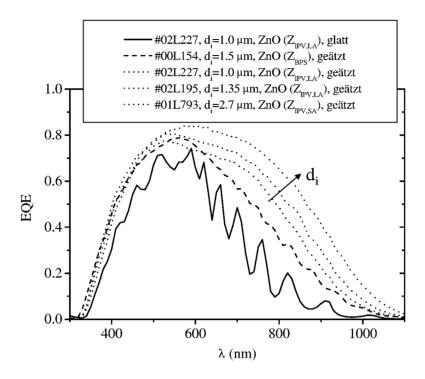
### 5.2. Einfluß der Absorberschichtdicke

Im folgenden wird die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen von der Absorberschichtdicke<sup>3</sup> untersucht. Die Solarzellen wurden vollständig in der  $30x30~\text{cm}^2$ -PECVD-Anlage hergestellt.

Abb. 5.11 zeigt zunächst den Vorteil einer Vergrößerung der Absorberschichtdicke. Die externe Quanteneffizienz EQE der Proben #02L227, #02L195 und #01L793 (gepunktete Linien) nimmt mit der Absorberschichtdicke zu. Die Stromdichte erhöht sich dabei um  $\approx 4.3 \text{ mA/cm}^2$  bei einer Erhöhung der i-Schichtdicke  $d_i$  von 1.0 auf 2.7  $\mu$ m.

Betrachtet man jedoch das Strom-Spannungs-Verhalten der Solarzellen, so ergibt sich ein etwas differenzierteres Bild. Abb. 5.12 zeigt die I-U-Parameter von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke. Bei Erhöhung von  $d_i$  nimmt der Kurzschlußstrom  $J_{sc}$  zu, wodurch sich zunächst der Wirkungsgrad  $\eta$  erhöht. Für große  $d_i$  (> 1.5  $\mu$ m) ist der Anstieg von  $J_{sc}$  nur noch gering. Auf der anderen Seite ist beim Füllfaktor FF und bei der Leerlaufspannung  $U_{oc}$  eine Abnahme mit  $d_i$  zu verzeichnen, die dazu führt, daß  $\eta$  nach Erreichen eines Maximums wieder abnimmt. Die Lage, Ausprägung und

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Die Depositionsrate wurde für einen bestimmten Satz von Abscheideparametern jeweils einmal bestimmt. Die Absorberschichtdicken  $d_i$  wurden dann jeweils aus dieser Depositionsrate und aus der Depositionszeit berechnet.



**Abbildung 5.11.:** Einfluß von Absorberschichtdicke  $d_i$  und Substrateigenschaften auf die externe Quanteneffizienz EQE von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen.

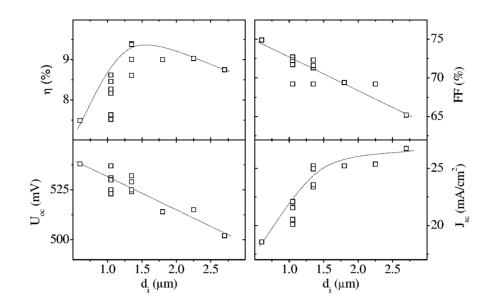
Höhe des Maximums (hier bei 1.35  $\mu$ m) wird durch die Substrateigenschaften beeinflußt (nicht gezeigt). Die Abnahme von  $U_{oc}$  und FF mit zunehmender Absorberschichtdicke resultiert aus einem erhöhten Dunkelstrom und einer Verschlechterung der Sammlungseigenschaften. Auf dieses Verhalten wird in Kap. 8, Abschnitt 8.2.2 näher eingegangen.

Eine Vergrößerung der Absorberschichtdicke erhöht zwar den Kurzschlußstrom der  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen. Die zusätzliche Absorberschichtdicke muß jedoch zum einen mit einer längeren Depositionszeit erkauft werden. Zum anderen begrenzt die Materialqualität der  $\mu$ c-Si:H-i-Schicht den Wirkungsgrad bei großen i-Schichtdicken.

### 5.3. Einfluß der TCO-Substrate

Die elektrischen, optischen und Lichtstreueigenschaften der TCO-Substrate haben einen wesentlichen Einfluß auf die Qualität von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen. Im folgenden wird der Einfluß der TCO-Substrate auf  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen untersucht. Die Solarzellen wurden ausschließlich in der 30x30 cm<sup>2</sup>-PECVD-Anlage hergestellt.

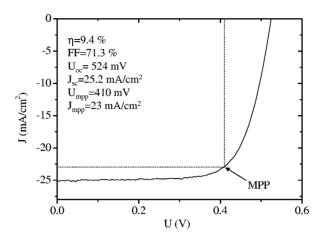
Abb. 5.11 zeigt die externen Quanteneffizienzen EQE von  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen



**Abbildung 5.12.:** I-U-Parameter von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke  $d_i$ .

als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ , wobei die TCO-Substrate und Absorberschichtdicken  $d_i$ variiert wurden. Die Probe #02L227 verdeutlicht den grundsätzlichen Einfluß der Texturierung der TCO-Oberfläche. Es wurde eine Solarzelle mit einer Dicke von 1  $\mu$ m einmal auf nicht texturiertem (glattem) und einmal auf geätztem ZnO abgeschieden. Beide Solarzellen wurden gleichzeitig in einer Deposition hergestellt. Auf der glatten Probe sind deutliche Interferenzen aufgrund kohärenter Wellenüberlagerung zu sehen. Die gleiche Solarzelle auf texturiertem ZnO hat eine über alle Wellenlängen erhöhte externe Quanteneffizienz. Das rauhe TCO führt zu einer verringerten Reflexion aufgrund einer Brechungsindex-Gradierung und im langwelligen Spektralbereich zu erhöhtem Light-Trapping. Die Stromausbeute (nach DSR-Messung) erhöht sich dadurch um 7 mA/cm<sup>2</sup>. Des weiteren zeigt die Abbildung den Unterschied zwischen TCO-Substraten mit unterschiedlich guten Light-Trapping-Eigenschaften. Vergleicht man die Quanteneffizienz der Solarzelle #00L154 auf Z\_{BPS}-Substrat mit einer Absorberschichtdicke von 1.5  $\mu$ m und die Solarzelle #02L195 auf  $Z_{IPV,LA}$ -Substrat mit einer Absorberschichtdicke von nur 1.35  $\mu$ m, so erkennt man trotz dünnerer Absorberschichtdicke eine Zunahme der EQE im Bereich von 600–1100 nm, die die Kurzschlußstromdichte um  $\approx 3.7 \text{ mA/cm}^2$  erhöht. Die Parameter  $U_{oc}$  und FF der Solarzellen sind nahezu identisch.

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen von Substrat und Absorberschichtdicke verdeutlichen, daß ein verbessertes Light-Trapping für die Solarzellen in zweifacher Hinsicht einen positiven Effekt hat: zum einen kann ein bestimmtes Stromniveau schon bei kleineren Absorberschichtdicken erreicht



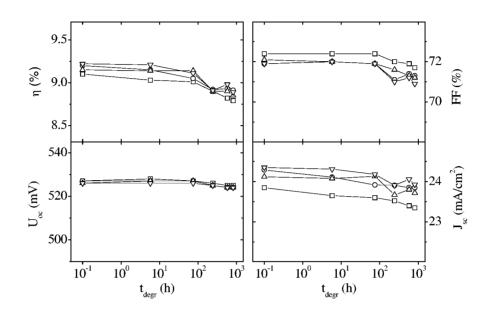
**Abbildung 5.13.:** I-U-Hellkennlinie der besten  $\mu$ c-Si:H-Solarzelle auf optimiertem texturgeätzten ZnO ( $Z_{IPV,LA}$ ).

werden, wodurch sich die Depositionszeit verkürzen läßt. Durch die kleineren Absorberschichtdicken wiederum verbessert sich die Ladungsträgersammlung aufgrund des höheren internen elektrischen Feldes (s. Kap. 8, Gl. 8.3), was sich positiv auf  $U_{oc}$  und FF auswirkt.

Abb. 5.13 zeigt die Hellkennlinie der besten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\mu$ c-Si:H-Solarzelle auf optimiertem ZnO ( $Z_{IPV,LA}$ ) mit einem Wirkungsgrad von 9.4 % bei einer Depositionsrate von 0.5 nm/s. Das  $Z_{IPV,LA}$ -Substrat wurde mit der Large-Area-Sputteranlage am IPV hergestellt und steht somit auch für die Modulentwicklung auf 30x30 cm $^2$  zur Verfügung.

Der Wirkungsgrad von 9.4 % gehört zu den höchsten bisher berichteten Wirkungsgraden für  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen in p-i-n-Konfiguration. Damit wurde gezeigt, daß auch mit konventioneller RF-PECVD Spitzen-Wirkungsgrade bei hohen Depositionsraten möglich sind. Nasuno et al. konnten ebenfalls mit RF-PECVD 9.4 % für  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen erzielen, jedoch bei einer Depositionsrate von nur 0.15 nm/s [93]. Die Gruppe aus Neuchâtel erzielte schon 1998 einen Wirkungsgrad von 8.5 % für mit VHF-PECVD hergestellte  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen [98]. Höhere Wirkungsgrade von 10.7 % wurden von Yamamoto et al. der Firma Kaneka (Kaneka Solartech Co. Ltd.) für n-i-p-Solarzellen berichtet [99]. Das Depositionsregime für diese Solarzellen ist jedoch nicht veröffentlicht. Den Wirkungsgradrekord für  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit 10.87 % halten derzeit Saito et al. der Firma Canon [28]. Diese Solarzelle besteht aus einer n-i-p-Struktur, welche mit VHF-PECVD hergestellt wurde. Die Depositionsrate ist mit 0.4 nm/s der Depositionsrate für die besten  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen dieser Arbeit (Abb. 5.13) vergleichbar. Auch mit der Hot-Wire CVD konnten am IPV Spitzen-Wirkungsgrade bis zu 9.4 % erzielt werden [97], wobei die Depositionsraten jedoch bei etwa 0.1 nm/s lagen.

### 5.4. Stabilität von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen



**Abbildung 5.14.:** Solarzellenparameter von 4 nominell identischen 1 cm<sup>2</sup>  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen aus derselben Abscheidung als Funktion der Alterungszeit  $t_{degr}$ .

Meier et al. [18] zeigten die hohe Stabilität von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen unter dem Einfluß von Beleuchtung anhand eines Beispiels. Umfangreiche Untersuchungen zur Lichtalterung von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen sind bisher jedoch nicht publiziert worden. Klein et al. beobachtete bei  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen, die am IPV mit dem Hot-Wire CVD-Verfahren hergestellt wurden, einen Zusammenhang zwischen der Stärke der Alterung des Wirkungsgrads und der Höhe der Leerlaufspannung  $U_{oc}$  der Solarzellen vor der Alterung [19]. Tendenziell verstärkte sich der Alterungseffekt mit zunehmendem  $U_{oc}$  bei gleichzeitiger Zunahme des amorphen Anteils im Absorberschichtmaterial, wobei eine relative Wirkungsgradalterung von bis zu 10 % gemessen wurde. Die besten Solarzellen von Klein et al. zeigten hohe Leerlaufspannungen > 520 mV. Solarzellen mit einem  $U_{oc}$ < 520 mV zeigten dagegen kaum einen Alterungseinfluß. Durch einen Temperungsschritt erreichten die Solarzellen von Klein et al. wieder den ursprünglichen Wirkungsgrad. Roschek beobachtete für Solarzellen, welche mit PECVD im hPhp-Regime hergestellt wurden, einen ähnlichen Zusammenhang wie Klein et al. im Übergangsbereich zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum [90].

Um zu prüfen, ob Alterungseffekte auch an den hier hergestellten Solarzellen zu beobachten sind, wurden an den besten  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen (#02L195 mit 1.5  $\mu$ m Dicke, Kennlinie s. Abb. 5.13) Stabilitätsuntersuchungen durchgeführt. Abb. 5.14 zeigt den Verlauf der I-U-Parameter von 4 Testsolarzellen der gleichen Probe als Funktion der Alterungszeit. Es wurde ein Wirkungsgradrückgang von etwa 3 % (bezogen auf den Anfangswirkungsgrad)

beobachtet, der auf eine Abnahme des Stroms und des Füllfaktors zurückgeht. Die Spannung der Testzellen erwies sich als stabil. Die Alterung von 3 % ist deutlich kleiner als bei a-Si:H-Solarzellen, so daß a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen kaum von einer Alterung der  $\mu$ c-Si:H-Solarzelle, wie sie hier gezeigt wurde, beeinflußt werden (der Beitrag solcher  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen wäre etwa 1 % der Alterung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen). Sollte sich jedoch in weiteren Untersuchungen bestätigen, daß die Alterung von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen an den Anteil amorpher Phase im mikrokristallinen Material gekoppelt ist, so wären dadurch der Solarzellenoptimierung am Übergangsbereich zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum Grenzen gesetzt.

### 5.5. Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurden die Voraussetzungen und Prozeßbedingungen untersucht, um mikrokristallines Silizium bei 13.56 MHz Anregungsfrequenz herzustellen. Die Prozesse wurden parallel an der kleinflächigen PECVD-Anlage sowie an der 30x30 cm<sup>2</sup>-PECVD-Anlage entwickelt. Es stellte sich die Notwendigkeit eines hohen Depositionsdrucks bei gleichzeitig hohen Gasflüssen und hohen Leistungen heraus, um gleichzeitig hohe Wirkungsgrade und hohe Depositionsraten zu erreichen. Eine zu hohe Substrattemperatur während der i-Schicht-Deposition wirkt sich bei  $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen negativ auf den Wirkungsgrad aus. Die Abhängigkeit von der Silankonzentration verhält sich im Depositionsregime bei 13.56 MHz unter Verwendung hoher Plasmaleistungen und hoher Depositionsdrücke ähnlich wie bei der VHF-Abscheidung. Höchste Wirkungsgrade werden im  $\mu$ c-Si:H-Wachstumsregime nahe des Übergangs zum amorphen Wachstum erreicht. Es konnten µc-Si:H-Solarzellen mit 9.4 % Wirkungsgrad bei einer Depositionsrate von 0.5 nm/s auf optimierten TCO-Substraten hergestellt werden (i-Schichtdicke:  $1.35~\mu m$ ). Dieser Wirkungsgrad gehört zu den höchsten, die für  $\mu c$ -Si:H-Solarzellen in p-i-n-Konfiguration berichtet wurden. Die Qualität der verwendeten TCO-Substrate zeigt sich in den hohen Stromdichten der  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen  $> 25 \text{ mA/cm}^2$  bei moderaten i-Schichtdicken  $< 2 \mu m$ . Mikrokristalline Solarzellen zeigen zum Teil Alterungseffekte, wobei diese jedoch in der Regel deutlich kleiner sind als die von a-Si:H-Solarzellen. Die hohen Depositionsraten von 0.5 nm/s konnten durch einen höheren Gasfluß und einen verringerten Elektrodenabstand weiter erhöht werden. Hiermit erreichte Wirkungsgrade betrugen 8.1 % bei 0.85 nm/s (auf optimiertem TCO-Substrat) bzw. 6.6 % bei 1 nm/s (auf noch nicht optimiertem TCO-Substrat). Dies zeigt die Bedeutung eines hochwertigen TCO-Substrats für  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen.

### 6. Solarzellen aus amorphem Silizium

Basierend auf den Arbeiten von Rech [49] und Wieder [53] an der kleinflächigen Depositionsanlage wurden a-Si:H-Solarzellen an der  $30x30~\rm cm^2$ -PECVD-Anlage entwickelt, um diese als Topzellen in a-Si:H-Solarzellen einzusetzen. Es wurden zunächst p-Schichten untersucht, welche auf Glassubstraten abgeschieden wurden. Die p-Schichten wurden innerhalb von a-Si:H-Solarzellen auf SnO<sub>2</sub>-Substraten optimiert. Anschließend wurden a-Si:H-Solarzellen mit zwei verschiedenen Absorberschichttypen untersucht und deren Alterungsverhalten bestimmt. Der Entwicklung von a-Si:H-Solarzellen auf ZnO-Substraten ist ein weiterer Abschnitt gewidmet. Ein Teil der hier gezeigten Ergebnisse ist in [100] veröffentlicht.

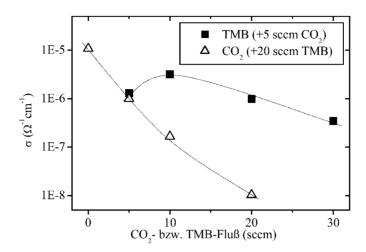
### 6.1. p-Schichten

Die p-Schicht muß folgende Aufgaben erfüllen: niederohmiger Kontakt zum TCO, Aufbau des elektrischen Feldes in der intrinsischen Absorberschicht zusammen mit der n-Schicht sowie eine möglichst geringe Absorption. Hierbei müssen der Bandabstand und die Dotierung optimiert werden. Zur Erhöhung des Bandabstands (Verringerung der Absorptionsverluste) werden C-Legierungen und O-Legierungen verwendet [44, 45]. Der  $\mathrm{SnO}_2/\mathrm{a}\text{-Si:H}(\mathrm{p})\text{-Kontakt}$  hat generell einen kleinen Kontaktwiderstand, während bei Verwendung von ZnO-Substraten am Übergang ZnO/a-Si:H(p) eine Kontaktbarriere entsteht, die den Füllfaktor und damit den Wirkungsgrad reduziert. Die Lösung stellt eine  $\mu$ c-Si:H Zwischenschicht ausgeführt als n-Schicht [50] oder p-Schicht [51, 52, 53, 101] dar.

### a-SiO:H p-Schichten

Als p-Schichten wurden zunächst a-SiO:H-p-Schichten eingesetzt. Diese wurden mehrere hundert nm dick auf Glassubstraten abgeschieden und in bezug auf die Dunkelleitfähigkeit optimiert. Dabei wurde zuerst der Bandabstand durch die Zugabe von  $\mathrm{CO}_2{}^1$  bei konstantem SiH<sub>4</sub>- und TMB-Fluß variiert. Im zweiten Schritt wurde der TMB-Fluß

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Im Plasma dissoziiert das CO<sub>2</sub> teilweise in CO und O. Der Sauerstoff legiert die Siliziumschicht während Kohlenmonoxid sich weitgehend inert verhält und abgepumpt wird.



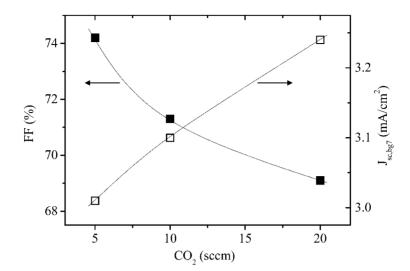
**Abbildung 6.1.:** Dunkelleitfähigkeit von p-dotierten a-Si:H-Schichten auf Glas als Funktion des TMB- (gefüllte Quadrate) und  $CO_2$ -Flusses (offene Dreiecke). Der TMB-Fluß bezeichnet das Gasgemisch 2 % TMB in Helium.

bei konstantem SiH<sub>4</sub>- und CO<sub>2</sub>-Fluß variiert. Abb. 6.1 zeigt die Dunkelleitfähigkeit von a-SiO:H-p-Schichten als Funktion des TMB-Flusses²  $Q_{TMB}$  (gefüllte Quadrate) und als Funktion des CO<sub>2</sub>-Flusses  $Q_{CO_2}$  (offene Dreiecke). Bei Variation des TMB-Flusses wurden 5 sccm CO<sub>2</sub> hinzugefügt. Die Schichten unter Variation des CO<sub>2</sub>-Flusses enthalten 20 sccm TMB, um eine ausreichende Dotierung sicherzustellen. Intrinsische amorphe Schichten haben eine Dunkelleitfähigkeit im Bereich von  $10^{-10}$ – $10^{-12}$   $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup>. Schon eine geringe Zugabe von TMB reicht aus, die Dunkelleitfähigkeit um mehrere Größenordnungen ansteigen zu lassen. Sie durchläuft mit zunehmendem TMB-Fluß ein Maximum bei etwa  $3\cdot10^{-6}$   $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup> und nimmt bei weiterer TMB-Erhöhung wieder ab. Durch Zugabe von CO<sub>2</sub> nimmt die Dunkelleitfähigkeit von  $10^{-5}$   $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup> ohne CO<sub>2</sub> bis auf  $10^{-8}$   $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup> bei  $Q_{CO_2} = 20$  scccm ab.

### Optimierung von a-SiO:H p-Schichten in Solarzellen

Ausgehend von den Erfahrungswerten, daß die Leitfähigkeit der p-Schicht abgeschieden als dicke Schicht auf Glas größer als  $1\cdot 10^{-6}~\Omega^{-1} {\rm cm}^{-1}$  sein sollte [49], erfolgte die weitere Optimierung direkt in Solarzellen. Für die Solarzelle ist nicht nur die Leitfähigkeit entscheidend, sondern auch die Absorption der p-Schicht. Um den Einfluß von  $Q_{CO_2}$  während der p-Schicht-Herstellung auf a-Si:H-p-i-n-Solarzellen zu untersuchen (Substrat: Asahi U), wurden die Füllfaktoren FF unter AM1.5-Beleuchtung und Kurzschlußstrom-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>, TMB-Fluß" bezeichnet der Einfachheit halber im folgenden stets den Fluß des Gasgemisches 2 % TMB in Helium.



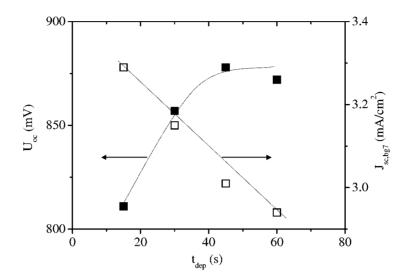
**Abbildung 6.2.:** Füllfaktor FF (AM1.5) und Blaustrom  $J_{sc,bg7}$  (Blau-Filter: Schott BG7) von a-Si:H-p-i-n-Solarzellen als Funktion des CO<sub>2</sub>-Flusses bei Abscheidung der a-SiO:H-p-Schicht (Substrat: Asahi U).

dichten  $J_{sc,bg7}$  unter Beleuchtung mit Blau-Filter (Schott BG7, Transmissionscharakteristik s. Abb. 3.7) ausgewertet (Abb. 6.2). Während der FF bei Erhöhung von  $Q_{CO_2}$  kontinuierlich abnimmt, steigt der Blaustrom  $J_{sc,bg7}$  aufgrund verminderter p-Schicht-Absorption an. Um einen hohen FF zu gewährleisten, wurden die Flüsse  $Q_{CO_2}$  und  $Q_{TMB}$  im folgenden auf jeweils 5 sccm festgelegt.

Neben dem Bandgap der p-Schicht wird der Strom vor allem durch die p-Schichtdicke beeinflußt. Eine zu große p-Schichtdicke führt zu hohen Absorptionsverlusten und zu einem kleinen Strom. Zum vollständigen Aufbau des elektrischen Feldes muß jedoch die p-Schicht eine Mindestdicke haben. Um diese zu ermitteln, diente die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  als Indikator. Abb. 6.3 zeigt die Solarzellenparameter  $U_{oc}$  und  $J_{sc,bg7}$  von a-Si:H-Solarzellen als Funktion der Depositionszeit der p-Schicht, welche näherungsweise proportional zur p-Schichtdicke ist. Die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  erreicht bei einer Depositionszeit von  $\geq 45$  s einen Sättigungswert von  $\approx 870$  mV. Die Depositionszeit der p-Schicht wurde daher im folgenden auf 45 s festgelegt. Der Blaustrom beträgt für diese Depositionszeit noch 3 mA/cm². Durch weitere Feinoptimierung des Bandgaps der p-Schicht wurde schließlich ein Blaustrom von 3.2–3.3 mA/cm² bei gleich hoher Spannung erreicht.

### a-SiC:H p-Schichten

Analog zur Optimierung der a-SiO:H-p-Schichten wurden Prozesse für a-SiC:H-p-Schichten unter der Verwendung von Methan (CH<sub>4</sub>) entwickelt. Diese verhalten sich prin-



**Abbildung 6.3.:**  $U_{oc}$  und Kurzschlußstrom unter Blau-Filter  $J_{sc,bg7}$  von a-Si:H-p-i-n-Solarzellen als Funktion der Depositionszeit  $t_{dep}$  der a-SiO:H-p-Schicht (Substrat Asahi U).

zipiell ähnlich zu den a-SiO:H-p-Schichten, wobei lediglich die verwendeten Gasflüsse zur Legierung (CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>) sich voneinander unterscheiden. Die Solarzellen der folgenden Abschnitte und Kapitel wurden mit a-SiC:H p-Schichten hergestellt.

### 6.2. a-Si:H-Topzellen für Stapelsolarzellen

Für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen stellt sich die Frage nach einer optimal geeigneten Topzellen-i-Schicht hinsichtlich der maximal erreichbaren Wirkungsgrade und in bezug auf technologische Aspekte, wie z.B. Depositionsraten oder Abscheidetemperatur. Die Prozesse, die als Vorlage für die Topzellenentwicklung auf 30x30 cm² dienten (insbesondere [49]), zeigten durch Variation der H<sub>2</sub>-Verdünnung und der Substrattemperatur  $T_s$  eine Verschiebung des optischen Bandabstands  $E_{04}^3$  ( $E_{04}$ -Gap) im Bereich von  $\approx 1.86-1.96$  eV. Ein großer Wert von  $E_{04}$  korreliert mit einem hohen  $U_{oc}$  und niedrigen Strömen (verringerte Absorption) und umgekehrt. Platz et al. empfehlen für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen eine Topzelle mit  $E_{04} = 1.8$  eV [102]. Diese müssen mit hoher Substrattemperatur  $T_s$  und geringer H<sub>2</sub>-Verdünnung hergestellt werden [103]. Im Gegensatz zur Studie von Platz et al. war der Ansatz in dieser Arbeit, Topzellen mit einem  $E_{04}$ -Gap von  $\approx 1.9$  eV zu verwenden. Dadurch konnten zur Herstellung der Topzellen niedrigere Substrattempe-

 $<sup>^3</sup>E_{04}$  bezeichnet die Photonen-Energie, bei welcher der Absorptionskoeffizient  $10^4$  cm $^{-1}$  beträgt. Bei a-Si:H-Schichten mit unterschiedlichen Abscheidebedingungen sind die Absorptionsspektren typischerweise parallel um eine konstante Energie verschoben, so daß  $E_{04}$  eine charakteristische Größe für den optischen Bandabstand der Probe ist.

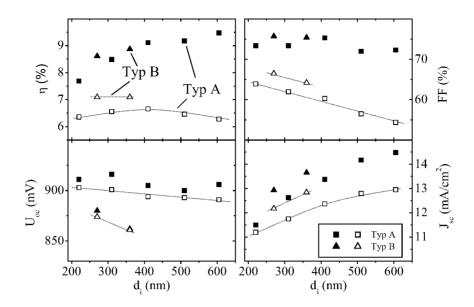
raturen verwendet werden, was in bezug auf die Prozeßkompatibilität zur Bottomzelle (vgl. Kap. 5, Abschnitt 5.1.2) von praktischem Vorteil an unserer Anlage war, weil sich dadurch die Aufheiz- und Abkühlzeiten verkürzten. Dieser Vorteil gilt generell auch für Prozesse in einer Inline-PECVD-Produktionsanlage. Zur Entwicklung einer geeigneten Topzellen-Absorberschicht wurden zwei verschiedene Depositionsregime, Typ A und Typ B, zur Abscheidung der i-Schicht untersucht. Tabelle 6.1 zeigt die zu den Depositionsregimen gehörigen Parameter  $H_2$ -Verdünnung, Depositionsrate  $R_{dep}$ , Heizer-Temperatur  $T_h$  sowie das  $E_{04}$ -Gap.

Es wurden hohe Wasserstoffverdünnungen während der i-Schicht-Deposition zur Erhöhung der Stabilität verwendet (siehe z.B. [65, 104] und Referenzen darin). Hohe Wasserstoffverdünnungen erhöhen die stabilisierten FF- und  $U_{oc}$ -Werte, gleichzeitig aber auch das  $E_{04}$ -Gap [104], wodurch die Absorption verringert wird. Die höhere Depositionsrate von 0.3 nm/s des Typs A ist auf eine um 10 W erhöhte Plasmaleistung und die Verdoppelung der Gasflüsse zurückzuführen. Die p-i-n-Solarzellen wurden auf Asahi U-Substraten der Größe 10x10 cm² hergestellt. Die Rückkontakte waren Ag.

Bezeichnung	H <sub>2</sub> -Verdünnung	$R_{dep} (\mathrm{nm/s})$	$T_h$ (°C)	$E_{04}$ -Gap (eV)
Typ A	1:10	$\approx 0.3$	150	$1.94 \pm 0.02$
Typ B	1:10	$\approx 0.15$	200	$1.90 \pm 0.02$

**Tabelle 6.1.:** H<sub>2</sub>-Verdünnung, Depositionsrate, Heizer-Temperatur und  $E_{04}$ -Gap für i-Schichten von Topzellen des Typs A und B.

Für beide i-Schicht-Typen wurde die Abhängigkeit der I-U-Parameter von der i-Schichtdicke  $d_i$  der p-i-n-Solarzellen vor (gefüllte Symbole) und nach der Lichtalterung (offene Symbole) untersucht (Abb. 6.4). Mit zunehmendem  $d_i$  nimmt der Anfangswirkungsgrad aufgrund der höheren Absorption und des demzufolge höheren  $J_{sc}$  für beide Typen zu. FF und  $U_{oc}$  zeigen vor der Alterung nur eine geringe Abhängigkeit von der i-Schichtdicke. Typ A zeigt im Vergleich zu Typ B ein höheres  $U_{oc}$  und ein kleineres  $J_{sc}$  bei gleicher i-Schichtdicke. Dies erklärt sich durch den unterschiedlichen Absorptionskoeffizient aufgrund des veränderten Bandgaps. Nach der Lichtalterung ergibt sich ein etwas verändertes Bild. Der Füllfaktor FF von Typ A zeigt eine lineare Abnahme von 64 auf 54 % mit zunehmender i-Schichtdicke. Den gleichen Trend zeigt Typ B, jedoch bei etwas höheren FF-Werten. Ein möglicher Grund für die höhere Stabilität ist die reduzierte Depositionsrate [105]. Die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  von Typ A liegt bei 900 mV nach Lichtalterung. Die Kurzschlußströme  $J_{sc}$  variieren zwischen 11.2 und 13 mA/cm<sup>2</sup> bei i-Schichtdicken zwischen 220 und 620 nm. Diese niedrigen Werte sind auf die geringe Absorption aufgrund des relativ hohen Bandgaps und eine starke Kurzschlußstromalterung zurückzuführen. Typ B zeigt im Vergleich zu Typ A ein um  $\approx 30$  mV geringeres  $U_{oc}$ , dafür jedoch eine etwa 1 m $A/cm^2$  höhere Stromdichte  $J_{sc}$  bei vergleichbarer Schichtdicke aufgrund des kleineren Bandgaps. Dadurch läßt sich ein bestimmter Stromwert bereits bei kleineren i-Schichtdicken erreichen. Wie in Kap. 7 gezeigt wird, lassen sich aufgrund



**Abbildung 6.4.:** Solarzellenkenngrößen von Topzellen Typ A (Quadrate) und Typ B (Dreiecke) als Funktion der i-Schichtdicke  $d_i$  vor (gefüllte Symbole) und nach Lichtalterung (offene Symbole). Der Rückkontakt dieser Solarzellen war Ag. Linien zeigen die Trends der Kenngrößen im stabilisierten Zustand.

des höheren Stroms und der höheren Stabilität der Typ B Topzellen höhere stabile Wirkungsgrade in a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Stapelsolarzellen erreichen.

### 6.3. a-Si:H-p-i-n-Solarzellen auf ZnO-Substrat

Zur Entwicklung des Topzellenprozesses auf ZnO-Substraten mit der  $30x30~{\rm cm^2}$ -PECVD-Anlage wurde auf die Erfahrungen bei der Optimierung der  $\mu c$ -Si:H/a-Si:H-Doppel-p-Schicht auf  $10x10~{\rm cm^2}$  aufgebaut [51, 52, 53, 101]. Die Prozeßparameter für die  $\mu c$ -Si:H p-Schicht wurden von  $\mu c$ -Si:H-Solarzellen der  $30x30~{\rm cm^2}$ -PECVD-Anlage übernommen. Als amorphe p-Schicht wurde eine a-SiC:H-Schicht verwendet, welche in bezug auf den Kohlenstoffgehalt optimiert wurde. Nach Dickenoptimierung beider p-Schichten konnten Topzellen mit durchgängig guten I-U-Parametern hergestellt werden. Tab. 6.2 zeigt exemplarisch die Kenngrößen von verschiedenen a-Si:H-Topzellen, die auf ZnO-Substraten mit  $\mu c$ -Si:H/a-Si:H-Doppel-p-Schicht hergestellt wurden. Die Füllfaktoren von 71-72~% zeigen, daß es gelang, einen niederohmigen TCO/p-Kontakt zu realisieren. Der CH<sub>4</sub>-Fluß und die Depositionszeit der a-Si:H-p-Schicht wurden so optimiert, daß gleichzeitig ein hohes  $U_{oc}$  von über 900 mV und ein hoher Strom unter Blaufilter  $J_{sc,bg7}$  der Solarzellen erreicht wurden. Die Wirkungsgrade von bis zu 9.6 % vor der Alterung entsprechen mit dem einfachen verwendeten Ag-Rückkontakt dem Stand der Technik und sind mit den Bestwerten

von der kleinflächigen PECVD-Anlage vergleichbar. Die Depositionsbedingungen für die i-Schicht waren bei diesen Solarzellen identisch mit denen von Typ B Topzellen auf  $SnO_2$  (s. Tab. 6.1).

Interessant ist, daß die Leerlaufspannung auf dem ZnO-Substrat bis zu 926 mV erreicht, während auf Asahi U-Substrat typischerweise nur 870–880 mV mit der Typ B i-Schicht erreicht wurden. Beim Vergleich von unterschiedlichen ZnO-Substraten mit verschiedener Oberflächenstruktur wurden Spannungsunterschiede bis 80 mV beobachtet. Eine Erklärung für diese Variation sind unterschiedlich große Oberflächen der ZnO-Substrate, die mit der Oberflächenrauhigkeit korrelieren. Die Fläche der TCO/p-, p/iund auch der i/n-Grenzfläche nimmt mit der Oberflächenrauhigkeit zu, wodurch sich der Beitrag von Grenzflächenrekombination und infolgedessen der Dunkelstrom vergrößert. Das wiederum führt zu einem kleineren  $U_{oc}$ . Die hier eingesetzten optimierten ZnO-Substrate besitzen zwar eine große Oberflächenrauhigkeit, die zu sehr guten Light-Trapping-Eigenschaften führt. Sie besitzen aber eine "kraterähnliche" Oberflächenstruktur mit relativ flachen Winkeln [67], die zu einer relativ kleinen Oberflächenvergrößerung führt und dadurch ein hohes  $U_{oc}$  ermöglicht [106]. Trotz gleicher Depositionsbedingungen der a-SiC:H-p-Schicht und der nachfolgenden a-Si:H-i-Schicht liegen die  $U_{oc}$ -Werte um etwa 30–40 mV höher als bei SnO<sub>2</sub>-Subtraten. Das gilt auch für a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Solarzellen auf ZnO, wie später experimentell gezeigt wird.

Nr.	$ \eta $	FF	$U_{oc}$	$J_{sc}$	$ig  J_{sc,bg7}$	a-Si:H-p-Schicht
	(%)	(%)	(mV)	$({ m mA/cm^2})$	$({ m mA/cm^2})$	$Q_{CH_4}, t_{dep}$
#01L831	7.62	71.3	841	12.71	3.04	10 sccm, 30 s
#01L841	8.09	72.2	839	13.34	3.20	20  sccm, 30  s
#01L876	8.98	71.7	908	13.79	3.27	20  sccm, 45  s
$\#01\mathrm{L}900$	8.52	71.3	827	14.46	3.41	40  sccm, 30  s
$\#01\mathrm{L}927$	9.68	71.4	926	14.64	3.36	40  sccm, 45  s

**Tabelle 6.2.:** I-U-Daten einer Serie von a-Si:H-Topzellen auf ZnO (i-Schichtdicke  $\approx 330$  nm, Rückkontakt Ag).

### 6.4. Zusammenfassung

Zur Herstellung von amorphen Topzellen mit der 30x30 cm²-PECVD-Anlage wurde auf die Erfahrungen bei der Prozeßentwicklung mit der kleinflächigen Depositionsanlage aufgebaut. Die amorphe p-Schicht bzw. die  $\mu$ c-Si:H/a-Si:H-Doppel-p-Schicht zur Herstellung der Topzellen auf SnO<sub>2</sub>- bzw. ZnO-Substraten wurde durch Verwendung von O- bzw. C-Legierungen optimiert, so daß hohe Blauströme deutlich über 3 mA/cm² erzielt wurden. Ferner wurden amorphe p-i-n-Solarzellen mit zwei unterschiedlichen i-Schichten bei einem  $E_{04}$ -Gap von etwa 1.90 eV bzw. 1.94 eV untersucht. Die verwendeten Prozeßbedingungen

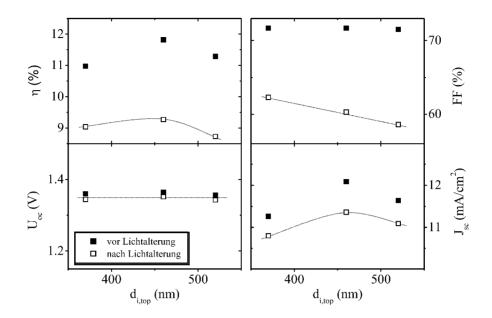
wurden im Hinblick auf technologische Aspekte bei der Herstellung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen gewählt. Die mit der 30x30 cm²-PECVD-Anlage abgeschiedenen a-Si:H-Solarzellen zeigten gleich hohe Wirkungsgrade wie Solarzellen an der kleinflächigen Depositionsanlage, wobei sehr gute Füllfaktoren von über 75 % erreicht wurden. Topzellen vom Typ B (Depositionsrate 0.15 nm/s) zeigten bei gleichen Absorberschichtdicken eine höhere Stabilität als Typ A Solarzellen (Depositionsrate 0.3 nm/s).

## 7. Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse von Stapelsolarzellen mit Topzellen aus amorphem Silizium und Bottomzellen aus mikrokristallinem Silizium, kurz a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen, vorgestellt. Der strukturelle Aufbau der Solarzellen wurde bereits in Kap. 2, Abschnitt 2.3 erläutert. Die Entwicklung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen erfolgte auf Basis der mikrokristallinen Solarzellen im hPhp-Depositionsregime (Kap. 5) und der a-Si:H-Topzellen vom Typ A und B (Kap. 6). Es wurde der Einfluß verschiedener Topzellen, die Rolle der Stromanpassung von Top- und Bottomzelle (Matching) und der Einfluß der TCO-Substrate untersucht. Die Solarzellen wurden vor und nach der Lichtalterung charakterisiert. Als Vorbereitung für die Modulentwicklung (Kap. 9) wurde die Homogenität der Abscheidungen von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen auf 30x30 cm² überprüft. Die hier diskutierten Ergebnisse sind teilweise in [100, 107] veröffentlicht.

### 7.1. a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen mit unterschiedlicher Stromanpassung

Um den Wirkungsgrad zu optimieren, wurden a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen mit unterschiedlicher Stromanpassung von Top- und Bottomzelle (Matching-Serien) untersucht. In diesem Abschnitt wird von Stromanpassung gesprochen, wenn die Kurzschlußstromdichten  $J_{sc}$  (U=0) von Topzelle und Bottomzelle in der Stapelsolarzelle gleich sind. Andernfalls liegt Topzellenlimitierung (kurz: Toplimitierung;  $J_{sc,top} < J_{sc,top}$ ) bzw. Bottomzellenlimitierung (kurz: Bottomlimitierung;  $J_{sc,bot} < J_{sc,top}$ ) vor. Zur Veränderung der Ströme von Top- und Bottomzelle wurde die Absorberschichtdicke der Topzelle  $d_{i,top}$  variiert, während die Absorberschichtdicke der Bottomzelle  $d_{i,bot}$  konstant gehalten wurde. In diesem Fall ändern sich die Ströme von Top- und Bottomzelle gleichzeitig, da das in der Topzelle absorbierte Licht für die Bottomzelle nicht mehr zur Verfügung steht. Des weiteren ist bei dieser Methode zu beachten, daß die Alterung der Topzelle mit zunehmendem  $d_{i,top}$  größer wird. Zunächst wurde der Einfluß der unterschiedlichen Topzellen untersucht, wobei als TCO-Substrat Asahi U verwendet wurde. Anschließend wurden a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-



**Abbildung 7.1.:** Solarzellenkenngrößen von a-Si: $H/\mu$ c-Si:H-Solarzellen auf Asahi U-Substrat als Funktion der Absorberschichtdicke der Topzellen vom Typ A (vgl. Tab. 6.1, Kap. 6) vor (gefüllte Symbole) und nach Lichtalterung (offene Symbole).

Stapelsolarzellen auf optimierten ZnO-Substraten hergestellt.

Abb. 7.1 zeigt die I-U-Parameter von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen einer Matching-Serie unter Verwendung von Typ A Topzellen (vgl. Tab. 6.1, Kap. 6) vor und nach der Lichtalterung bei drei verschiedenen Werten von  $d_{i,top}$  (Substrat: Asahi U). Die Dicke der Bottomzelle beträgt 2.7  $\mu$ m. Bei  $d_{i,top}=460$  nm hat der Wirkungsgrad sowohl vor als auch nach der Alterung ein Maximum, welches mit einem Maximum in  $J_{sc}$  korreliert. Daraus läßt sich schließen, daß für  $d_{i,top}=460$  nm Stromanpassung vorliegt. Für größere  $d_{i,top}$  wird Bottomlimitierung, für kleinere  $d_{i,top}$  Toplimitierung erreicht. Die Spannung ist von der Veränderung von  $d_{i,top}$  und von der Alterung wenig beeinflußt. Dagegen zeigt der FF bei Alterung eine starke Abnahme, die mit zunehmender Topzellendicke  $d_{i,top}$  durch die höhere Topzellenalterung größer wird. Die Wirkungsgradalterung beträgt 18–23 % (relativ). Dieser recht hohe Wert ist auf die starke Alterung der Typ A Topzellen (vgl. Kap. 6, Abb. 6.4) und die große Topzellendicke zurückzuführen, welche hier notwendig war, um Stromanpassung zu erreichen.

In zwei weiteren Matching-Serien wurden Topzellen vom Typ B eingesetzt, die bei gleicher Absorberschichtdicke einen höheren Strom aufweisen (s. Kap. 6, Abschnitt 6.2). Dadurch kann Stromanpassung bereits bei kleineren Topzellendicken erreicht werden. Gleichzeitig wurden zwei dünnere Bottomzellendicken, 1.8  $\mu$ m (Serie  $T_{1.8}$ ) und 1.35  $\mu$ m (Serie  $T_{1.35}$ ), verwendet. Die Abscheidungen erfolgten wie zuvor auf Asahi U Substraten.

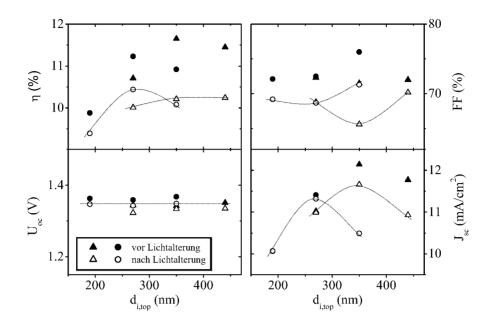
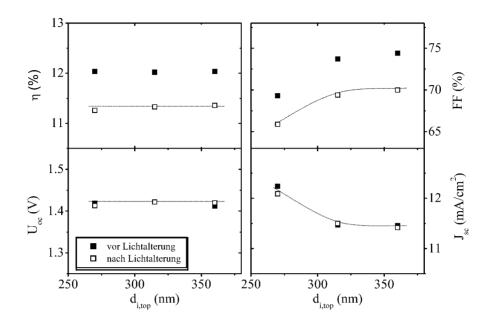


Abbildung 7.2.: Solarzellenkenngrößen von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen auf Asahi U-Substrat als Funktion der Absorberschichtdicke der Topzellen vom Typ B (vgl. Tab. 6.1, Kap. 6) vor (gefüllte Symbole) und nach Lichtalterung (offene Symbole) für zwei verschiedene Bottomzelldicken (Serie  $T_{1.8}$  (Dreiecke): 1.8  $\mu$ m Bottomzelle und Serie  $T_{1.35}$  (Kreise): 1.35  $\mu$ m Bottomzelle).

Abb. 7.2 zeigt die I-U-Parameter bei drei verschiedenen Topzellendicken  $d_{i,top}$  jeweils für die beiden Bottomzellendicken. Beide Serien haben ein Maximum des Anfangswirkungsgrades bei der mittleren der drei Dicken  $d_{i,top}$ , welches jeweils mit einem Maximum in  $J_{sc}$  aufgrund von Kurzschlußstromanpassung korreliert. Dieses Verhalten zeigt sich auch im stabilisierten Zustand der Serie  $T_{1.35}$ . Bei Serie  $T_{1.8}$  ist der stabile Wirkungsgrad allerdings kaum abhängig von  $d_{i,top}$ . Der Füllfaktor FF hat im Fall von Top- oder Bottomlimitierung einen deutlich höheren Wert als im Fall von Stromanpassung und kann dadurch nahezu vollständig die Abnahme von  $J_{sc}$  bei Fehlanpassung ausgleichen. Eine Erklärung dafür liefert die Simulation von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen (siehe Kap. 8). Der höchste stabile Wirkungsgrad von 10.4 % (bei  $d_{i,top}$ =270 nm) wurde für Serie  $T_{1.35}$  im Fall von Stromanpassung erreicht. Die relative Wirkungsgradalterung von 7 % fällt im Vergleich zur Serie aus Abb. 7.1 gering aus, was mit der kleineren Alterung der Typ B Topzellen und der dünneren Bottomzelle zusammenhängt.

Im Vergleich zur Serie  $T_{1.8}$  wird trotz geringerer Anfangswirkungsgrade ein höherer stabiler Wirkungsgrad erreicht. Hier zeigt sich der Vorteil des Einsatzes von dünnen Bottomzellen: die zur Stromanpassung notwendige Topzellendicke und die damit verkoppelte Alterung wird verkleinert. Kleinere i-Schichtdicken ermöglichen zudem kürzere Depositionszeiten, die Voraussetzung für eine industrielle Umsetzung der  $\mu$ c-Si:H-Technologie sind. Als zentrale Frage erweist sich dabei die Erzielung eines für hohe Wirkungsgrade



**Abbildung 7.3.:** Solarzellenkenngrößen von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen auf ZnO-Substrat als Funktion der Absorberschichtdicke der Topzellen vom Typ B vor und nach Lichtalterung (Bottomzellendicke  $d_{i,bot} = 1.05 \ \mu$ m).

notwendigen hohen Stroms. Ein Lösungsansatz, hohe Ströme bei gleichzeitig geringen Absorberschichtdicken zu erreichen, ist das Light-Trapping (siehe Abschnitt 2.5, Kap. 2).

Abb. 7.3 zeigt eine Matching-Serie unter Verwendung von Typ B Topzellen und optimierten ZnO-Substraten (Absorberschichtdicke der Bottomzelle  $d_{i,bot} = 1.05~\mu\mathrm{m}$ ). Die stabilisierten Wirkungsgrade liegen im Vergleich zu den vorher gezeigten Serien deutlich höher, wobei der höchste stabile Wirkungsgrad 11.3 % (FF = 69.2 %,  $U_{oc} = 1.42$  V,  $J_{sc} = 11.4 \text{ mA/cm}^2$ ) bei einer relativen Alterung von 6 % beträgt. Trotz dünner Absorberschichten wird eine Stromdichte von  $\approx 12 \text{ mA/cm}^2$  erreicht.  $J_{sc}$  nimmt mit zunehmendem  $d_{i,top}$  ab, wobei  $d_{i,top} = 270$  nm mit dem Fall von Stromanpassung korreliert, während die anderen beiden Topzellendicken zu unterschiedlich starker Bottomlimitierung führen. Dieser Trend wurde durch Messungen der externen Quanteneffizienz EQE bestätigt (Abb. 7.4). Der Wirkungsgrad  $\eta$  bleibt bei dieser Serie trotz Bottomlimitierung konstant. Bildlich gesehen kann die FF-Zunahme bei Bottomlimitierung den  $J_{sc}$ -Verlust vollständig ausgleichen. Das unterschiedliche I-U-Verhalten für Stromanpassung und Bottomlimitierung zeigen Abb. 7.5 und 7.6. Die Begrenzung des Stroms bei Bottomlimitierung (Abb. 7.6) bewirkt einen über einen großen Spannungsbereich konstanten Strom, was letztlich zu dem hohen Füllfaktor FF führt. Der Punkt maximaler Leistung (MPP) ist aber im Fall von Stromanpassung und Bottomlimitierung nahezu gleich. Das Spannungsniveau der Solarzellen auf ZnO-Substrat liegt 30-60 mV höher als bei denen auf Asahi U-Substrat, was größtenteils auf die höhere Topzellenspannung (s. Kap. 6, Abschnitt 6.3)

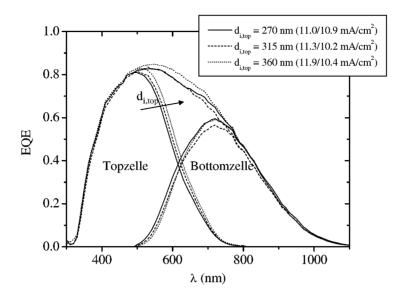
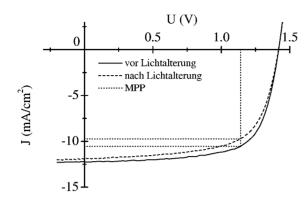


Abbildung 7.4.: Externe Quanteneffizienz EQE einer Matching-Serie von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen auf ZnO-Substrat (vgl. Abb. 7.3) bei Veränderung der Topzellen i-Schichtdicke  $d_{i,top}$  (in Klammern sind die nach DSR-Messung ermittelten Stromdichten für Top- und Bottomzelle  $J_{DSR,top}/J_{DSR,bot}$  angegeben). Die oberen Kurven zeigen jeweils die Summe der Quanteneffizienzen von Top- und Bottomzelle.

#### zurückzuführen ist.

Bisher wurden Wirkungsgrade deutlich über 10 % für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen nur von wenigen Arbeitsgruppen erreicht. Die Gruppe am IMT in Neuchâtel war die erste, die überhaupt a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen herstellte [18]. Schon 1996 publizierten sie einen Anfangswirkungsgrad von 13 % [108]. Der vor kurzem veröffentlichte stabile Wirkungsgrad von 10.8 % für eine Testsolarzelle mit 0.4 cm² Fläche ist den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen sehr ähnlich [20]. Die Solarzellen am IMT wurden im Unterschied zu den Solarzellen dieser Arbeit mit VHF-PECVD hergestellt. Den höchsten Anfangswirkungsgrad für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen publizierte die Firma Kaneka (Kaneka Solartech Co. Ltd.) mit 14.1 % für eine Testsolarzelle mit 1 cm² [21]. Kaneka ist das erste Unternehmen, welches großflächige Module (91x45.5 cm²) auf Basis von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen herstellt und kommerziell anbietet. Über den Herstellungsprozeß der Solarzellen ist jedoch wenig bekannt. Eine Übersicht über die bisher publizierten Wirkungsgrade für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen und Module findet sich in Anhang B.



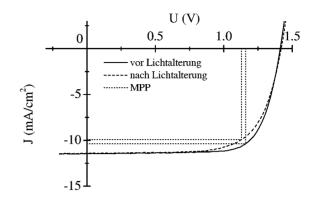


Abbildung 7.5.: I-U-Kennlinien einer stromangepaßten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle auf ZnO-Substrat mit einer Topzellen-i-Schichtdicke  $d_{i,top}=360$  nm vor und nach Lichtalterung.

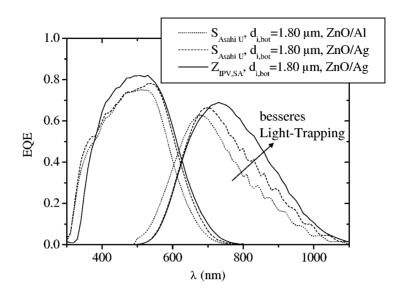
Abbildung 7.6.: I-U-Kennlinien einer bottomlimitierten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle auf ZnO-Substrat mit einer Topzellen-i-Schichtdicke  $d_{i,top}=270$  nm vor und nach Lichtalterung.

### 7.2. Einfluß von TCO und Reflektor

Wie in Kap. 2, Abschnitt 2.5 angesprochen wurde, ist für ein effektives Light-Trapping ein Substrat mit hoher Lichtstreuung und ein guter Reflektor als Rückseitenkontakt notwendig. Abb. 7.7 zeigt die externe Quanteneffizienz EQE von drei a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen mit unterschiedlicher Substrat/Rückkontakt-Konfiguration, wobei die Bottomzellendicken jeweils 1.8  $\mu$ m betragen. Die Topzellen haben eine unterschiedliche Dicke und wurden bei unterschiedlichen Depositionsbedingungen hergestellt. Die dadurch entstehenden Unterschiede in der EQE bis zu einer Wellenlänge von etwa 800 nm werden hier nicht betrachtet. Im langwelligen Spektralbereich (>800 nm) ist jedoch allein der Einfluß von Substrat und Rückkontakt sichtbar. Ein Vergleich der Solarzellen auf Asahi U-Substrat zeigt zwischen ZnO/Al- und ZnO/Ag-Reflektor eine deutliche Zunahme der EQE. Bei 800 nm Wellenlänge beträgt die Zunahme 12 % (absolut). Bei Verwendung von optimiertem ZnO-Substrat anstelle von Asahi U erhöht sich EQE um weitere 12 %. Der Absolutwert der Zunahme ist grundsätzlich von der Bottomzellendicke abhängig. Es gilt, daß mit dünner werdenden Solarzellendicken der Einfluß der Light-Trapping-Eigenschaften zunimmt.

### 7.3. Homogenität der Abscheidung

Zur Erzielung von hohen Wirkungsgraden bei Dünnschichtsolarmodulen ist eine homogene Verteilung der Solarzellencharakteristik über die gesamte Substratfläche notwendig, da die einzelnen Solarzellen-Segmente des Moduls serienverschaltet sind und nicht einzeln im MPP betrieben werden. Bei fehlender Homogenität (unterschiedlichen Strömen der

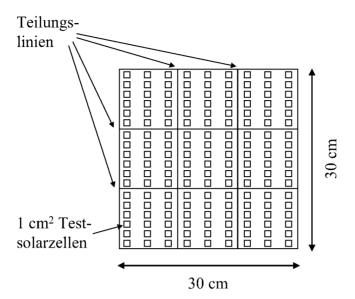


**Abbildung 7.7.:** Externe Quanteneffizienz EQE von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen mit unterschiedlicher Substrat/Rückkontakt-Konfiguration und einer Bottomzellendicke von 1.8  $\mu$ m.

Segmente) kommt es zu Leistungsverlusten des gesamten Moduls.

Zur Prüfung der Homogenität der Abscheidungen von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen über die gesamte Substratfläche von 30x30 cm² wurde eine a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle auf Asahi U-Substrat mit einer Größe von 30x30 cm² abgeschieden. Im Anschluß an die Deposition wurde das Substrat in 9 Teile mit je 10x10 cm² unterteilt und insgesamt 162 Testsolarzellen der Größe 1 cm² durch Rückkontaktherstellung definiert (Abb. 7.8). Die dabei mit Solarzellenstrukturen abgedeckte Fläche umfaßt 27x27 cm². Die so hergestellten Testsolarzellen konnten mit dem vorhandenen Solarsimulator für 10x10 cm²-Substrate charakterisiert werden.

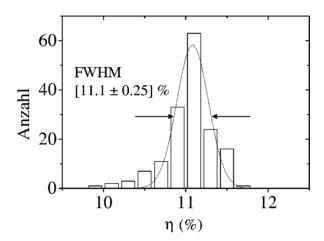
Abb. 7.9 zeigt die Wirkungsgradverteilung der Testsolarzellen vor der Alterung und die Anpassung durch eine Gaußkurve. Das Maximum der Verteilung liegt bei 11.1 % mit einer Halbwertsbreite (FWHM=Full Width at Half Maximum) von 0.25 % (absolute Abweichung). Die Testzellen zeigten keinen direkten Hinweis auf eine Verschlechterung der I-U-Werte in den Randbereichen der  $27x27~\rm cm^2$ . Vielmehr waren die größten Abweichungen den Solarzellen zuzuordnen, die bei der Teilung des  $30x30~\rm cm^2$ -Substrats mit dem Werkzeug angepreßt wurden. Dadurch erzeugte Kurzschlußpfade beeinträchtigen insbesondere den Füllfaktor FF. Das gute Ergebnis dieses Homogenitätstests war ein wichtiger Schritt im Hinblick auf die a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulentwicklung auf  $30x30~\rm cm^2$ . Damit wurde gezeigt, daß die Abscheidung von allen Si-Schichten homogen in bezug auf Material und Schichtdicken erfolgt.



**Abbildung 7.8.:** Anordnung von 162 Testsolarzellen mit jeweils 1 cm $^2$  Größe auf einem 30x30 cm $^2$ -Substrat. Die Linien markieren die Zerteilung des Substrats zur Charakterisierung mit der Meßtechnik für 10x10 cm $^2$ -Substrate.

### 7.4. Zusammenfassung

Es wurden a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen mit hohen Wirkungsgraden auf einer Fläche von  $30x30~{\rm cm^2}$  realisiert. Testsolarzellen mit einer Fläche von  $1~{\rm cm^2}$  erreichten einen stabilisierten Wirkungsgrad bis zu 11.3~% auf texturierten ZnO-Substraten. Die Bottomzellendicken konnten für diese Solarzellen durch Verwendung von optimierten ZnO-Substraten in Kombination mit ZnO/Ag-Rückkontakten auf  $1.05~\mu$ m reduziert werden, wodurch kurze Depositionszeiten realisiert wurden. Die erreichten Wirkungsgrade gehören zu den höchsten, die bisher für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen veröffentlicht wurden. Die Homogenität der a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Abscheidungen in bezug auf Materialeigenschaften und Schichtdicken wurde durch Testsolarzellen mit einem Anfangswirkungsgrad von  $[11.1\pm0.25]~\%$  auf einer Fläche von  $27x27~{\rm cm^2}$  gezeigt.



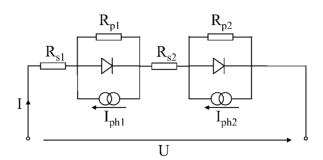
**Abbildung 7.9.:** Wirkungsgradverteilung des Anfangswirkungsgrades von 162 Testsolarzellen einer Abscheidung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen auf  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  und Anpassung durch eine Gaußkurve. Das Maximum der Verteilung liegt bei 11.1 % mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 0.25 % (absolut).

7. Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium

# 8. Stromanpassung in Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium: Modellbeschreibung und Diskussion

Zur Optimierung von a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Solarzellen ist es notwendig, den Einfluß von amorpher und mikrokristalliner Solarzelle auf die I-U-Kennlinie der Stapelsolarzelle zu kennen. Eine alleinige Betrachtung der maximalen Photoströme anhand eines optischen Modells reicht nicht aus, um Stapelsolarzellen im Wirkungsgrad zu optimieren. Dies wird beispielsweise von Zeman et al. anhand der Simulation von a-Si:H/a-Si:H-Stapelsolarzellen herausgestellt [109]. Die Ladungsträgersammlung durch das interne elektrische Feld der Solarzelle, damit ist die Trennung der Ladungsträger und die Abführung zu den Kontakten gemeint, hat einen wesentlichen Einfluß auf die I-U-Kennlinien der Teilzellen und damit auch auf die I-U-Kennlinie der Stapelsolarzelle.

In diesem Kapitel wird zunächst ein einfaches elektrisches Ersatzschaltbildmodell vorgestellt, mit dem a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen beschrieben werden. Anschließend werden I-U-Kennlinien von amorphen Topzellen aus Kap. 6 und mikrokristallinen Bottomzellen aus Kap. 5 parametrisiert, wobei die amorphen Solarzellen vor und nach der Lichtalterung betrachtet werden. Dies geschieht durch Anpassung der Ersatzschaltbildgrößen. Das Modell wird dann für theoretische Betrachtungen zur Stromanpassung in a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen benutzt. Beispielhaft wird eine Serie zur Stromanpassung (Matching-Serie) simuliert und die simulierten Ergebnisse mit experimentellen Ergebnissen aus Kap. 7 verglichen.



**Abbildung 8.1.:** Vereinfachtes Ersatzschaltbild von a-Si: $H/\mu$ c-Si:H-Solarzellen.

### 8.1. Modell zur Kennliniensimulation

Das vereinfachte elektrische Ersatzschaltbild (ESB) zur Simulation von a-Si: $H/\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen besteht aus zwei in Serie geschalteten Photodioden (Abb. 8.1). Die zwei Photodioden entsprechen jeweils dem ESB nach Abb. 2.9, Kap. 2. Die Dunkel- und Hell-kennlinien der Teilzellen folgen den Gleichungen 2.2 und 2.3. Die I-U-Kennlinie der Stapelsolarzelle ist durch die I-U-Kennlinien der Teilzellen definiert. Ein einfaches grafisches Verfahren zur Bestimmung der Stapelsolarzellen-Kennlinie aus den Kennlinien der Teilzellen findet sich in Anhang A. Die jeweiligen Arbeitspunkte<sup>1</sup> der Teilzellen sind von der Anpassung der Teilzellenströme (Matching) zueinander abhängig.

Die Sammlung photogenerierter Ladungsträger wird im ESB durch die spannungsabhängigen Photoströme der Teilzellen  $I_{ph_{1,2}}(U)$  repräsentiert.  $I_{ph_{1,2}}(U)$  wird durch

$$I_{ph_{1,2}}(U) = I_{ph,max_{1,2}} \cdot \chi_{1,2}(U)$$
(8.1)

beschrieben, wobei  $I_{ph,max_{1,2}}$  konstante Faktoren sind, die den maximalen Photoströmen entsprechen, sowie spannungsabhängigen Faktoren  $\chi_{1,2}(U)$ , die eine gemittelte Sammlungseffizienz der generierten Ladungsträger darstellen.

Hof hat verschiedene Modelle für die Sammlungseffizienz in amorphen Solarzellen zusammengestellt (nach Crandall, Rech, Hubin und Merten), die für  $\chi(U)$  eine funktionale Beschreibung liefern [110]. Unter den in [110] gemachten Annahmen zeigen diese ein ähnliches spannungsabhängiges Verhalten, so daß die verschiedenen Beschreibungen durch konstante Umrechnungsfaktoren näherungsweise zum gleichen Ergebnis führen. Modellrechnungen im Rahmen dieser Arbeit beschränken sich daher auf die auf Crandall [111] zurückgehende Beschreibung. Die Sammlungseffizienz wird unter der Annahme eines symmetrischen Ladungsträgertransportes für Elektronen und Löcher durch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Mit Arbeitspunkt wird ein I-U-Wertepaar auf der I-U-Kennlinie bezeichnet.

$$\chi(U) = \frac{l_s}{d_i} \left[ 1 - exp\left( -\frac{d_i}{l_s} \right) \right] = \frac{2\mu\tau(U_{bi} - U)}{d_i^2} \cdot \left[ 1 - exp\left( -\frac{d_i^2}{2\mu\tau(U_{bi} - U)} \right) \right]$$
(8.2)

beschrieben. Hierbei steht  $d_i$  für die Absorberschichtdicke und  $l_s$  für die Sammlungslänge, welche sich aus dem Produkt der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  und dem gemittelten internen elektrischen Feld

$$\overline{E} = (U_{bi} - U)/d_i \tag{8.3}$$

zusammensetzt:

$$l_s = 2 \cdot \mu \cdot \tau \cdot \overline{E} = 2 \cdot \mu \cdot \tau \cdot (U_{bi} - U)/d_i. \tag{8.4}$$

 $U_{bi}$  steht für die interne, über der Absorberschicht anliegende Spannung bei offenen Klemmen (Built-in-Spannung, s. Kap. 2, Abb. 2.5).

Die Beschreibung der Ladungsträgersammlung nach der Crandall-Gleichung 8.2, die Hof verwendete um I-U-Kennlinien von amorphen Solarzellen wiederzugeben, wird hier auch benutzt, um die I-U-Kennlinien der mikrokristallinen Solarzellen anzunähern.

### 8.2. Parametrisierung von Solarzellenkennlinien

Gemessene Hell- und Dunkelkennlinien von amorphen und mikrokristallinen Solarzellen wurden durch Anpassen der Ersatzschaltbildgrößen nach Abb. 2.9, Kap. 2 parametrisiert, so daß die gemessenen Kennlinien mit den Gleichungen 2.1 und 2.3 gut beschrieben werden. Der Photostrom  $I_{ph}(U)$  in Gl. 2.3 wird durch die Gleichungen 8.1 und 8.2 definiert. Zur Parametrisierung wurde folgendes Vorgehen gewählt:

- 1. Bestimmung der Parameter  $I_0$ , n,  $R_s$  und  $R_p$  aus den gemessenen Dunkelkennlinien,
- 2. Extraktion einer Sammlungsfunktion  $\chi(U)$  aus den gemessenen Hell- und Dunkelkennlinien,
- 3. Anpassen der Parameter  $\mu \cdot \tau$  und  $U_{bi}$  nach der Crandall-Gleichung (Gl. 8.2) zur Beschreibung der in 2. gewonnenen Sammlungsfunktion  $\chi(U)$ .

Der Verlauf der gemessenen Dunkelkennlinien wurde unmittelbar durch Anpassen der Parameter  $I_0$ , n,  $R_s$  und  $R_p$  in der Simulation angenähert. Das Verhalten von  $\chi(U)$  ist

experimentell nicht zugänglich. Nach Gl. 8.1 muß zur Berechnung von  $\chi(U)$  der Photostrom  $I_{ph}(U)$  und  $I_{ph,max}$  bekannt sein. Der spannungsabhängige Photostrom  $I_{ph}(U)$  läßt sich für  $R_s=0$  nach Gl. 2.2 und 2.3 aus den gemessenen Kennlinien bestimmen:  $I_{ph}(U)=-[I_{AM1.5}(U)-I_d(U)]$ , wobei  $I_{AM1.5}$  der Hellkennlinie unter AM1.5-Beleuchtung und  $I_d(U)$  der Dunkelkennlinie entspricht. Voraussetzung dafür ist, daß das Superpositionsprinzip aus Dunkelstrom und Photostrom gilt. Zur Berechnung der Sammlungseffizienz  $\chi(U)$  muß weiterhin der maximale Photostrom  $I_{ph,max}$  (s. Gl. 8.1) bekannt sein. Als Näherung wurde hier der höchste gemessene Strom  $-[I_{AM1.5}(-0.2V)]$  eingesetzt und  $\chi(U)$  über

$$\chi(U) = \frac{I_{ph}(U)}{-[I_{AM1.5}(-0.2V)]} = \frac{I_{AM1.5}(U) - I_d(U)}{I_{AM1.5}(-0.2V)}$$
(8.5)

angenähert. Die Näherung  $I_{ph,max} = -[I_{AM1.5}(-0.2V)]$  ist erlaubt, da die Kennlinien der gemessenen Zellen im Bereich  $U \leq 0$  in der Regel sehr flach verlaufen.

Als Hilfsmittel zur Modellierung wurde im Rahmen der Arbeit ein Programm<sup>2</sup> entwickelt, welches die Eingabe der ESB-Parameter gemäß der Abbildung 8.1 sowie der Parameter zur Beschreibung der Ladungsträgersammlung ermöglicht und daraus die I-U-Kennlinien der Teilzellen oder der Stapelsolarzellen berechnet.

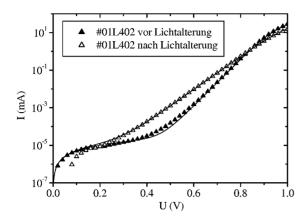
### 8.2.1. Parametrisierung von a-Si:H-Solarzellen

Bez.	Тур	$d_i \text{ (nm)}$	$I_0 \text{ (mA)}$	n	$\mu \cdot \tau \ (\mathrm{cm^2/V})$	$U_{bi}$ (V)
#01L430	Typ A	220	$4.6 \cdot 10^{-11}$	1.38	$3 \cdot 10^{-9}$	0.98
$\#01\mathrm{L}414$		310	$6.1 \cdot 10^{-11}$	1.39	$6 \cdot 10^{-9}$	0.97
$\#01\mathrm{L}402$		410	$4.3 \cdot 10^{-11}$	1.36	$1.8 \cdot 10^{-8}$	0.95
#01L406		605	$8.3 \cdot 10^{-11}$	1.38	$2.7 \cdot 10^{-8}$	0.96
#01L487	Тур В	270	$1.8 \cdot 10^{-10}$	1.38	$9.5 \cdot 10^{-9}$	0.93
$\#01\mathrm{L}495$		360	$2.4 \cdot 10^{-10}$	1.37	$1.8 \cdot 10^{-8}$	0.91

**Tabelle 8.1.:** Dunkelkennlinien-Parameter  $I_0$  und n sowie die Parameter  $\mu \cdot \tau$  und  $U_{bi}$  zur Beschreibung des spannungsabhängigen Photostroms der Topzellen vom Typ A und B vor Lichtalterung für verschiedene Absorberschichtdicken  $d_i$ .

Es wurden Topzellen vom Typ A und B (s. Kap. 6) mittels der vorgestellten Methode parametrisiert. Abb. 8.2 und 8.3 zeigen beispielhaft die Veränderung der I-U-Charakteristik vor (gefüllte Symbole) und nach der Lichtalterung (offene Symbole) anhand der gemessenen Dunkel- (Abb. 8.2) und Hellkennlinien (Abb. 8.3) einer Typ A Topzelle

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Das auf den *Microsoft Foundation Classes* (MFC) basierende Programm *TDiode* läuft auf MS-Windows Betriebssystemen (Windows 95 oder höher) und wurde unter MS-Visual C++ entwickelt.



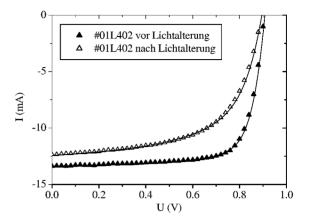


Abbildung 8.2.: Gemessene (Symbole) und parametrisierte (Linien) *Dunkelkennlinien* einer Typ A Topzelle mit 410 nm Absorberschichtdicke vor (gefüllte Symb.) und nach Lichtalterung (offene Symb.).

Abbildung 8.3.: Gemessene (Symbole) und parametrisierte (Linien) *Hellkennlinien* einer Typ A Topzelle mit 410 nm Absorberschichtdicke vor (gefüllte Symb.) und nach Lichtalterung (offene Symb.).

Bez.	Typ	$d_i \text{ (nm)}$	$I_0 \text{ (mA)}$	n	$\mu \cdot \tau \; (\mathrm{cm^2/V})$	$U_{bi}$ (V)
#01L430	Typ A	220	$3.4 \cdot 10^{-8}$	1.89	$1.5 \cdot 10^{-9}$	0.98
$\#01\mathrm{L}414$		310	$3.2 \cdot 10^{-8}$	1.87	$2.5 \cdot 10^{-9}$	0.97
$\#01\mathrm{L}402$		410	$4.9 \cdot 10^{-8}$	1.92	$4.5 \cdot 10^{-9}$	0.95
#01L406		605	$8.2 \cdot 10^{-8}$	2.01	$6.4 \cdot 10^{-9}$	0.96
#01L487	ТурВ	270	$6.9 \cdot 10^{-9}$	1.66	$2.8 \cdot 10^{-9}$	0.93
$\#01\mathrm{L}495$		360	$8.6 \cdot 10^{-9}$	1.66	$5.4 \cdot 10^{-9}$	0.91

**Tabelle 8.2.:** Dunkelkennlinien-Parameter  $I_0$  und n sowie die Parameter  $\mu \cdot \tau$  und  $U_{bi}$  zur Beschreibung des spannungsabhängigen Photostroms der Topzellen vom Typ A und B nach Lichtalterung für verschiedene Absorberschichtdicken  $d_i$ .

(#01L402). In einem ersten Schritt wurden die Parameter  $I_0$  und n der Dunkelkennlinien für Typ A und B Topzellen vor (s. Tab. 8.1) und nach Lichtalterung (s. Tab. 8.2) in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke  $d_i$  bestimmt. Durch die Alterung nimmt  $I_0$  um etwa drei Größenordnungen bei Typ A und eineinhalb Größenordnungen bei Typ B zu. Der Diodenqualitätsfaktor n erhöht sich um 0.5–0.6 bei Typ A und um 0.3 bei Typ B. Die Zunahme von n ist auf eine erhöhte Rekombination (größeres  $I_0$ ) im Feldbereich der Solarzelle ( $n \to 2$ ) aufgrund der gealterten Absorberschicht zurückzuführen [49]. Die ESB-Widerstände  $R_s$  wurden zu 2  $\Omega$  und  $R_p$  zu  $10^7$   $\Omega$  gewählt, um die gemessenen Dunkelkennlinien gut wiederzugeben (simulierte Dunkelkennlinien von #01L402 sind in Abb. 8.2 als Linien eingezeichnet).

Im zweiten Schritt wurde versucht, die Sammlungseffizienz  $\chi(U)$  aus den gemessenen Kennlinien nach Gl. 8.5 zu extrahieren. In Abb. 8.4 sind sowohl der Photostrom nach

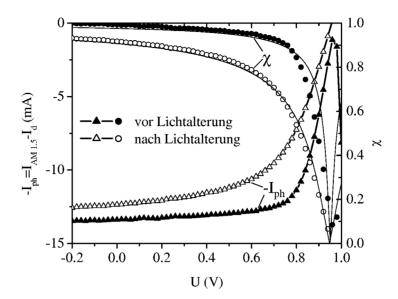
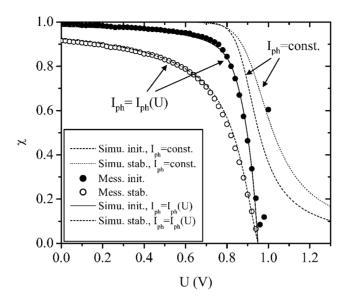


Abbildung 8.4.: Differenz aus Hell- und Dunkelkennlinie  $I_{AM1.5}(U) - I_d(U)$  (Dreiecke) und daraus ermittelte Sammlungseffizienz  $\chi(U)$  (Kreise) als Funktion der Spannung einer Typ A Topzelle (#01L402) mit 410 nm Absorberschichtdicke vor (gefüllte Symb.) und nach Lichtalterung (offene Symb.). Simulierte Verläufe von  $\chi(U)$  sind als Linien eingezeichnet.

 $-I_{ph}(U) = I_{AM1.5}(U) - I_d(U)$  (Dreiecke) für den Zustand vor und nach Lichtalterung als auch die aus den Kennlinien nach Gl. 8.5 bestimmte Ladungsträgersammlung  $\chi(U)$  (Kreise) für #01L402 dargestellt. Aufgrund der Umkehr des inneren Feldes für  $U > U_{bi}$  ist mit einer Umkehr des Photostroms zu rechnen. Das Abknicken der Kennlinien nahe 1 V hat damit jedoch nichts zu tun, sondern ist auf eine eingestellte Strombegrenzung zum Schutz der Diode bei Messung der Hellkennlinie zurückzuführen. Anschließend wurden die Parameter  $\mu \cdot \tau$  und  $U_{bi}$  so gewählt (s. Tab. 8.1 und 8.2), daß das nach Gl. 8.2 errechnete  $\chi(U)$  (Linien in Abb. 8.4) dem Verlauf des aus Meßkurven ermittelten  $\chi(U)$  (Symbole in Abb. 8.4) möglichst gut entspricht.

Bisher wurde davon ausgegangen, daß der Photostrom aus den gemessenen Hell- und Dunkelkennlinien extrahiert werden kann. Eine der Voraussetzungen dafür war  $R_s = 0$ . Hier ist jedoch  $R_s = 2$   $\Omega$ . Wie wirkt sich ein  $R_s > 0$  auf das aus Kennlinien bestimmte  $\chi(U)$  aus? Abb. 8.5 zeigt die Simulation von  $\chi(U)$  unter Berücksichtigung des Serienwiderstands für einen spannungsunabhängigen Photostrom  $(I_{ph} = \text{konstant})$  und einen spannungsabhängigen Photostrom  $(I_{ph} = I_{ph}(U))$ . Als Eingangsgrößen zur Simulation wurden die ESB-Parameter der Kennlinien vor und nach der Lichtalterung verwendet. Selbst bei konstantem Photostrom bricht  $\chi(U)$  für Spannungen in der Nähe der Leerlaufspannung allein aufgrund des Serienwiderstandseinflusses ein. Die Abweichungen zu dem aus den Kennlinien bestimmten  $\chi(U)$  (Symbole) sind jedoch groß, insbesondere für den Zustand nach Lichtalterung. Erst durch Berücksichtigung einer spannungsabhängigen Sammlung



**Abbildung 8.5.:** Simuliertes  $\chi(U)$  (Linien) und aus Meßkurven bestimmtes  $\chi(U)$  (Symbole) nach Gl. 8.5 für #01L402 vor und nach Lichtalterung. Die Simulation erfolgte für  $I_{ph} = const.$  und  $I_{ph} = I_{ph}(U)$ .

wird eine gute Übereinstimmung zwischen dem aus gemessenen Kennlinien und dem aus simulierten Kennlinien bestimmten  $\chi(U)$  erreicht, wobei der Serienwiderstand in beiden Fällen gleichermaßen eingeht.

Auf diese Weise wurden die I-U-Kennlinien für den Zustand vor und nach Lichtalterung durch jeweils einen Parametersatz von Ersatzschaltbildelementen gemäß dem ESB Abb. 2.9, Kap. 2 beschrieben. Die spannungsabhängigen Verläufe von Strom und Ladungsträgersammlung sowie der Einfluß der Lichtalterung lassen sich damit für  $U < U_{oc}$ gut reproduzieren (s. Abb. 8.3–8.5). Eine physikalische Interpretation der Sammlungsgrößen ist jedoch problematisch. Es fällt beispielsweise auf, daß die extrahierten Parameter  $\mu\tau$  mit zunehmender Absorberschichtdicke  $d_i$  größer werden. Aus physikalischer Sicht sollte  $\mu\tau$  unabhängig von der Schichtdicke sein, da es keinen Grund gibt, die Materialqualität schichtdickenabhängig anzunehmen. Eine Zunahme eines gemittelten  $\mu \cdot \tau$ -Wertes mit der Schichtdicke  $d_i$  kann aber mit einer Verschiebung der Anteile von Volumen- und Grenzflächenrekombination erklärt werden. In Grenzflächenbereichen ist die Rekombination aufgrund erhöhter Defektdichte größer, wobei diese Anteile bei größeren Schichtdicken nicht mehr so stark ins Gewicht fallen. Andererseits wurden dem Modell Annahmen zugrunde gelegt, die den Einfluß von  $d_i$  in Gl. 8.2 möglicherweise überbewerten. Zum Beispiel wurde angenommen, daß das elektrische Feld über der Absorberschicht homogen verteilt ist. Bei amorphen Solarzellen ist aber das Feld in den Randbereichen der i-Schicht höher als in der Mitte. Wird der Einfluß von  $d_i$  in Gl. 8.2 überbewertet, so muß eine Vergrößerung von  $\mu \cdot \tau$  dies kompensieren, um den experimentell ermittelten Verlauf von  $\chi(U)$  wiederzugeben. Trotz dieser Schwächen des Modells, wurden die hier ermittelten Parametersätze zur Modellierung von Stapelsolarzellen (s. Abschnitt 8.4) eingesetzt, da es hierbei weniger auf die Beschreibung materialabhängiger Größen als vielmehr auf eine richtige Beschreibung des I-U-Verhaltens der Teilzellen ankommt.

### 8.2.2. Parametrisierung von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen

Der gleiche Ansatz, mit dem zuvor amorphe Topzellen durch Ersatzschaltbildgrößen beschrieben wurden, wurde zur Parametrisierung von I-U-Kennlinien von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen verwendet (s. Abschnitt 8.2). Als Solarzellen wurden  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit typischen Absorberschichtdicken zwischen 1.35 und 2.7  $\mu$ m gewählt, wie sie in a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen eingesetzt werden.

Die Parameter  $I_0$ , n,  $R_s$  und  $R_p$  wurden aus den Dunkelkennlinien bestimmt und sind in Tabelle 8.3 aufgeführt. Solarzellen mit der Kennung #01Lxxx und #02Lxxx entstammen zwei Serien, bei denen unterschiedliche ZnO-Substrate (s. Tab. 8.3 und 3.1) zum Einsatz kamen.  $I_0$  und n nehmen tendenziell mit größer werdendem  $d_i$  in beiden Serien zu. Das ist auf eine erhöhte Rekombination im Feldbereich der Solarzelle aufgrund der größeren Absorberschichtdicke zurückzuführen  $(n \to 2)$ .

Bez.	$  d_i$	Substrat	$I_0$	$\mid n \mid$	$R_s$	$R_p$	$I_{ph,max}$	$\mu \cdot \tau$	$U_{bi}$
	$\mu$ m)		(mA)		$(\Omega)$	$(\Omega)$	mA	$(\mathrm{cm}^2/\mathrm{V})$	(V)
#01L806	1.35	$Z_{IPV,SA}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	1.40	1.5	$10^{5}$	24.8	$3 \cdot 10^{-7}$	0.56
#01L793	2.70	$Z_{IPV,SA}$	$5.5\cdot 10^{-5}$	1.55	1.5	$10^{5}$	26.2	$7 \cdot 10^{-7}$	0.53
#02L195	1.35	$Z_{IPV,LA}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$	1.36	1	$10^{5}$	24	$4.5\cdot 10^{-7}$	0.55
#02L432	1.80	$Z_{IPV,LA}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	1.45	1	$5.10^4$	25.8	$7 \cdot 10^{-7}$	0.54
#02L447	2.25	$Z_{IPV,LA}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	1.40	1	$5.10^4$	26.3	$8 \cdot 10^{-7}$	0.56
#02L444	2.70	$Z_{IPV,LA}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	1.48	1	$10^{5}$	27.9	$7.5 \cdot 10^{-7}$	0.56

**Tabelle 8.3.:** Dunkelkennlinien-Parameter  $I_0$ , n,  $R_s$  und  $R_p$  sowie die Parameter  $I_{ph,max}$ ,  $\mu \cdot \tau$  und  $U_{bi}$  zur Beschreibung des spannungsabhängigen Photostroms von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen für verschiedene Absorberschichtdicken  $d_i$ .

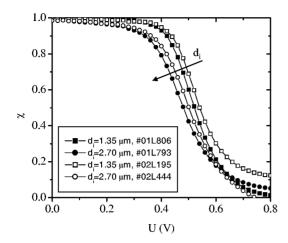
Um einen ersten Eindruck zu bekommen, inwieweit spannungsabhängige Ladungsträgersammlung  $\chi(U)$  für die  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen eine Rolle spielt, wurden die Leerlaufspannung und der Füllfaktor aus einer Überlagerung der parametrisierten Dunkelkennlinien und einem als konstant angenommenen Photostrom ( $I_{ph} = I_{sc}$ ,  $\chi(U) = 1$ ) simuliert. Die damit erzielten  $U_{oc}^*$  und  $FF^*$  sind um (absolut) 10–20 mV bzw. 1.5–5 % größer als die an den Zellen gemessenen  $U_{oc}$  und FF (s. Tab. 8.4). Um die Hellkennlinien exakt zu reproduzieren, ist die Annahme einer spannungsabhängigen Ladungsträgersammlung notwendig. Mit der in Abschnitt 8.1 vorgestellten Methode wurde versucht,  $\chi(U)$  aus den gemessenen Hell- und Dunkelkennlinien in Abhängigkeit von der nominellen Absorberschichtdicke  $d_i$  zu bestimmen. Es ist zu erwarten, daß sich eine größere Absorberschichtdicke in

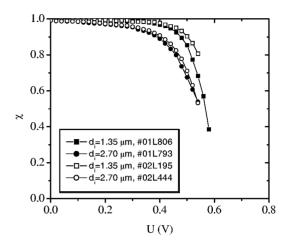
Bez.	$\begin{vmatrix} d_i \\ (\mu \mathbf{m}) \end{vmatrix}$	$\begin{array}{ c c } U_{oc} \\ (\text{mV}) \end{array}$	$\begin{array}{ c c } U_{oc}^* \\ (\text{mV}) \end{array}$	FF (%)	FF* (%)
#01L806	1.35	531	547	69.1	71.0
#01L793	2.70	495	518	63.1	68.3
#02L195	1.35	526	541	71.8	73.2
$\#02\mathrm{L}432$	1.80	513	530	69.5	71.6
$\#02\mathrm{L}447$	2.25	513	523	69.1	72.0
$\#02\mathrm{L}444$	2.70	502	515	65.4	70.5

**Tabelle 8.4.:** Gemessene  $U_{oc}$  und FF und aus Dunkel-Parametern berechnete Werte  $U_{oc}^*$  und  $FF^*$  von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen (s. Tab. 8.3) unter der Annahme eines konstanten Photostroms  $I_{ph} = I_{sc}$ .

verschlechterten Sammlungseigenschaften, d.h. einem früher einbrechenden Photostrom, niederschlägt (s. Abschnitt 5.2, Kap. 5). Abb. 8.6 zeigt den aus Hell- und Dunkelkennlinienmessungen nach Gl. 8.5 resultierenden Verlauf von  $\chi(U)$ . Tatsächlich bricht der ermittelte Photostrom und damit  $\chi(U)$  für größere Absorberschichtdicken früher, d.h. bei kleineren Spannungen, ein. Wie bereits erwähnt ist zu beachten, daß die in Abschnitt 8.2 vorgestellte Methode zur Bestimmung von  $\chi(U)$  (Gleichung 8.5) streng genommen nur bei  $R_s = 0$  angewendet werden kann. Diese sich daraus ergebende Problematik wurde erstmals bei der Analyse spannungsabhängiger DSR-Messungen deutlich [112]. Um abzuschätzen, in wieweit  $R_s$  den aus Hell- und Dunkelkennlinie bestimmten Verlauf von  $\chi(U)$  beeinflußt, wurde beispielhaft für die Probe #02L195 und deren Dunkelparameter die Sammlungseffizienz  $\chi(U)$  unter Annahme eines konstanten Photostroms für verschiedene  $R_s$  simuliert (Abb. 8.8). Beim Vergleich von Abb. 8.6 und 8.8 erkennt man, daß ein  $R_s$  zwischen 1-2  $\Omega$ , wie es bei realen  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen auftritt (s. Tab. 8.3), zu einem simulierten  $\chi(U)$ führt, welches dem aus Meßkurven nach Gl. 8.5 bestimmten  $\chi(U)$  sehr ähnlich ist, obwohl der angenommene Photostrom konstant war, was gleichbedeutend ist mit  $\chi(U) = 1$ . Das legt nahe, daß das aus Kennlinien bestimmte  $\chi(U)$  hauptsächlich vom Serienwiderstand beeinflußt wird. Ein höheres  $I_0$ , wie es bei Vergrößerung der Absorberschichtdicke  $d_i$  auftritt (s. Tab. 8.3), verstärkt zudem den Einfluß von  $R_s$  und bewirkt ein noch früheres Einbrechen von  $\chi(U)$ . Das zeigt die Simulation von  $\chi(U)$  in Abhängigkeit von  $I_0$  bei sonst konstanten Dunkel-Parametern für einen Serienwiderstand  $R_s = 1 \Omega$  (Abb. 8.9). Eine Trennung von Serienwiderstandseffekten und dem Einfluß der Absorberschichtdicke  $d_i$  auf die Ladungsträgersammlung scheint bei der Betrachtung des aus Kennlinien bestimmten  $\chi(U)$  nicht möglich. Der Serienwiderstand  $R_s$  bestimmt das Verhalten von  $\chi(U)$ , so daß andere Effekte verdeckt werden. In einem zweiten Ansatz wurden daher die aus Dunkelkennlinien bestimmten Serienwiderstände aus den gemessenen Kennlinien durch Umskalierung der Spannungsachsen herausgerechnet<sup>3</sup> (s. Abb. 8.7). Das Einbrechen von  $\chi(U)$  ist nun um etwa 70 mV zu größeren Spannungen verschoben. Für größere Absorber-

 $<sup>^3\</sup>mathrm{Der}$  darstellbare Spannungsbereich wird hierbei wegen des Spannungsabfalls am Serienwiderstand und dem begrenzten Meßbereich verkleinert.





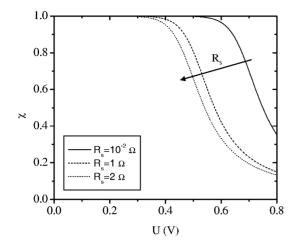
**Abbildung 8.6.:** Aus Hell- und Dunkelkennlinienmessung bestimmte Sammlungseffizienz  $\chi(U)$  nach Gl. 8.5 für  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit unterschiedlicher Absorberschichtdicke  $d_i$ .

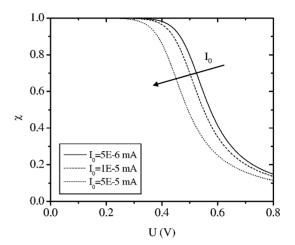
**Abbildung 8.7.:** Aus Hell- und Dunkelkennlinienmessung bestimmte Sammlungseffizienz  $\chi(U)$  unter Eliminierung des Serienwiderstands  $R_s$ .

schichtdicken ist ein früheres Einbrechen der Sammlungseffizienz zu erkennen, was seine Ursache in dem schwächeren internen elektrischen Feld haben kann. Die ermittelten Kurven von  $\chi(U)$  konnten jedoch mit Gl. 8.2 (nach Crandall) nur unbefriedigend angenähert werden. Wegen der Schwierigkeiten, aus Messung der Hell- und Dunkelkennlinien  $\chi(U)$  und damit die Parameter zur Beschreibung von  $I_{ph}(U)$  ( $I_{ph,max}$ ,  $\mu \cdot \tau$ ,  $U_{bi}$ ,  $d_i$  (bekannt)) zu extrahieren, wurden die Hellkennlinien im Spannungsbereich  $U < U_{oc}$  direkt durch Anpassen der Sammlungsgrößen angenähert (s. Tab. 8.3). Das Ziel, das I-U-Verhalten und somit  $U_{oc}$  und FF der  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen zur Simulation von Stapelsolarzellen richtig wiederzugeben, konnte damit erreicht werden. Was die physikalische Interpretation der hier ermittelten Sammlungsparameter  $\mu \cdot \tau$  und  $U_{bi}$  betrifft, gelten jedoch die bereits in Abschnitt 8.2.1 angesprochenen Einschränkungen, wobei die Modellannahme eines über der Absorberschicht homogen verteilten elektrischen Felds für  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen eher erfüllt ist als bei a-Si:H-Solarzellen [113].

# 8.3. Theoretische Betrachtungen zur Stromanpassung (Matching) in a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Solarzellen

Dieser Abschnitt behandelt I-U-Kennlinien von a-Si: $H/\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen in Abhängigkeit von der Anpassung der Teilzellenströme von Top- und Bottomzelle zueinander. Ziel der Stromanpassung ist es, den Wirkungsgrad der Stapelsolarzelle zu maximieren. Es wird zunächst von Stromanpassung oder *Matching* gesprochen, wenn die Kurz-





**Abbildung 8.8.:** Simulierte Sammlungseffizienz  $\chi(U)$  nach Gl. 8.5 für verschiedene  $R_s$ .

**Abbildung 8.9.:** Simulierte Sammlungseffizienz  $\chi(U)$  nach Gl. 8.5 für verschiedene  $I_0$   $(R_s = 1 \Omega)$ .

schlußstromdichten  $J_{sc}$  von Topzelle und Bottomzelle in der Stapelsolarzelle gleich sind. Andernfalls limitiert der Strom der Topzelle den Strom der Stapelsolarzelle (kurz: Toplimitierung;  $J_{sc,top} < J_{sc,bot}$ ) oder es limitiert die Bottomzelle (kurz: Bottomlimitierung;  $J_{sc,bot} < J_{sc,top}$ ). Diese Definition wird beispielsweise in erster Näherung angewendet, wenn Stapelsolarzellen mit Hilfe von DSR-Messungen bei 0 V aneinander angepaßt werden. Wie später gezeigt wird, ist die Anpassung der Kurzschlußströme bei gealterten Solarzellen oder im Fall von Solarzellen mit schlechten Füllfaktoren nicht ausreichend. Daher wird in der Ausführung zwischen dem Matching der Kurzschlußströme  $J_{sc}$  und dem der Ströme im Maximum-Power-Point  $J_{mpp}$  unterschieden. In der Literatur finden sich unterschiedliche Empfehlungen zur Stromanpassung bei a-Si:H/a-Si:H- und a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen, um optimale stabilisierte Wirkungsgrade zu erzielen. Dies hängt mit dem unterschiedlichen Alterungsverhalten der Solarzellentypen zusammen. Beispielsweise kommen Xu et al. zu dem Schluß, daß a-Si:H/a-Si:H-Zellen mit Topzellenlimitierung herzustellen sind, da Messungen ergaben, daß die Topzellen in der Stapelsolarzelle gegenüber den Bottomzellen weniger altern und einen höheren Füllfaktor haben [114]. Für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen hingegen, in denen die mikrokristalline Bottomzelle eine deutlich bessere Stabilität hat als die Topzelle, kommen Platz et al. mit Hilfe eines semiempirischen Modells zu dem Schluß, daß durch eine leichte Bottomlimitierung ein höherer Wirkungsgrad zu erreichen ist [102]. In beiden Fällen beziehen sich die Ausführungen auf die Anpassung der Kurzschlußströme.

Im folgenden werden zunächst einige grundsätzliche Aspekte des Matchings kurz erläutert und anschließend auf a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Stapelsolarzellen angewandt, wobei die Vorund Nachteile unterschiedlicher Stromanpassung herausgestellt werden. Dazu wird das in Abschnitt 8.1 vorgestellte ESB-Modell verwendet. Im Idealfall ließe sich unter Zuhilfenahme eines optischen Modells zur Bestimmung der Photoströme von Top- und Bottomzelle

und der Parametrisierung von Teilzellen (a-Si:H- und  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen) mit dem ESB-Modell (Abschnitt 8.1) die I-U-Charakteristik und der Wirkungsgrad der Stapelsolarzellen bei unterschiedlicher Anpassung exakt bestimmen. Neben der Anpassung der Ströme unter AM1.5-Beleuchtung (STC-Bedingungen) ist eine Beschreibung durch Modelle auch für Vorhersagen über die Funktionsweise und die Leistungsmerkmale von Stapelsolarzellen und -modulen unter realen Einstrahlungsbedingungen interessant.

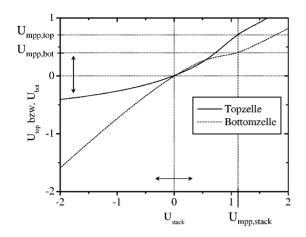
Die Arbeitspunkte der Teilzellen sind in einer Stapelsolarzelle nicht unabhängig voneinander. Während generell gilt, daß bei Stromanpassung (Matching) der Teilzellen die Stapelsolarzelle den höchsten Strom erreicht, bewirkt eine Limitierung des Stroms eine Verschiebung der Arbeitspunkte, die sich positiv auf FF und Ladungsträgerextraktion auswirken kann. Mit dem Begriff "Arbeitspunkt" wird ein Strom-Spannungs-Wertepaar auf der I-U-Kennlinie der Teilzelle oder Stapelsolarzelle bezeichnet. Von besonderem Interesse ist der Arbeitspunkt bei maximaler Leistungsabgabe (MPP, s. Gleichung 2.5 und 2.6 in Kap. 2). Eine optimale Stromanpassung der Teilzellen liegt dann vor, wenn die Ströme der Teilzellen im MPP  $(J_{mpp})$  gleich sind. Es ist zu beachten, daß sich die I-U-Kennlinien der amorphen Topzelle vor und nach Lichtalterung voneinander unterscheiden (s. Kap. 6), woraus ein Einfluß auf das Matching-Verhalten der Stapelsolarzelle resultiert. Die Stromanpassung muß folglich für den stabilisierten Zustand vorgenommen werden.

Ein grafisches Verfahren zur Bestimmung der Arbeitspunkte von Stapelsolarzellen sowie Top- und Bottomzellen ist im Anhang A erklärt. Damit lassen sich die hier gemachten Aussagen auf anschauliche Weise nachvollziehen. Im folgenden wird das in Abschnitt 8.1 behandelte ESB-Modell zur Berechnung der Arbeitspunkte von a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Stapelsolarzellen herangezogen. Als Top- und Bottomzellenparameter werden typische Werte für die Ersatzschaltbildgrößen eingesetzt, wie sie in Abschnitt 8.2 für reale Solarzellen ermittelt wurden.

Zunächst wird das Spannungsverhalten der Teilzellen und der Stapelsolarzelle betrachtet. Die Spannung der Stapelsolarzelle  $U_{stack}$  teilt sich in Abhängigkeit von der Anpassung auf die in Serie verschalteten Teilzellen so auf, daß der Strom in beiden Teilzellen gleich ist. Die Abbildungen 8.10 und 8.11 zeigen die Simulation der Spannung an Top-  $(U_{top})$  und Bottomzelle  $(U_{bot})$  als Funktion der Stapelzellenspannung  $U_{stack}$  einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle für die Fälle Matching der Kurzschlußströme (Abb. 8.10) sowie Top- und Bottomlimitierung (Abb. 8.11) im ungealterten Zustand, wobei die Kennlinien der Teilzellen jeweils hohe Füllfaktoren (> 70 %) aufweisen. Eingezeichnete horizontale und vertikale Linien markieren die Arbeitspunkte  $Kurzschlu\beta$  (jeweils bei U=0) und  $MPP^4$ .

Zunächst zum Matching-Fall in Abb. 8.10 ( $J_{sc}$ -Matching): Befindet sich die Stapelsolarzelle im Kurzschluß ( $U_{stack} = 0$ ), so sind auch Top- und Bottomzelle im Kurzschlußbetrieb ( $J_{sc,top} = J_{sc,bot}, U_{top/bot} = 0$ ). Bei Betrieb der Stapelsolarzelle im Punkt maximaler Leistung (MPP) sind auch Top- und Bottomzelle im MPP. Eine Spannungsvariation der

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Die MPP-Spannungen variieren für die hier simulierten Fälle nur unwesentlich, so daß sie hier nicht separat eingezeichnet wurden.



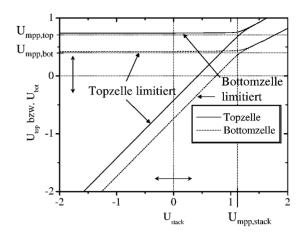


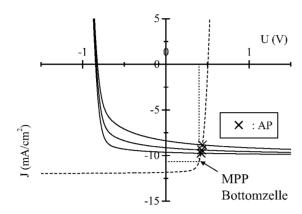
Abbildung 8.10.: Simulierter Spannungsverlauf von Topzelle  $U_{top}$  und Bottomzelle  $U_{bot}$  als Funktion der Stapelzellenspannung  $U_{stack}$  im Matching-Fall für eine a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle. Linien markieren die Zustände von Kurzschlußbetrieb (U=0) und Betrieb im MPP.

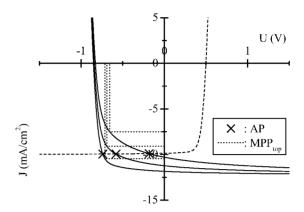
Abbildung 8.11.: Simulierter Spannungsverlauf von Topzelle  $U_{top}$  und Bottomzelle  $U_{bot}$  als Funktion der Stapelzellenspannung  $U_{stack}$  für den Fall von Top- und Bottomlimitierung für eine a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle bei hohem FF der Teilzellen. Linien markieren die Zustände von Kurzschlußbetrieb (U=0) und Betrieb im MPP.

Stapelsolarzelle bewirkt eine Spannungsvariation und somit eine Arbeitspunktverschiebung in beiden Teilzellen. Die I-U-Charakteristik der Stapelsolarzelle wird also im gesamten Spannungsbereich durch die Charakteristik von Top- und Bottomzelle gleichermaßen beeinflußt.

Anders verhalten sich die Spannungen im Fall von Top- oder Bottomlimitierung. Betrachtet werde zunächst die Simulation des Spannungsverlaufs im Fall hoher FF der Teilzellen (Abb. 8.11). Befindet sich die Stapelsolarzelle im Kurzschluß ( $U_{stack}=0$ ), so werden die jeweils limitierenden Teilzellen mit negativer Spannung (Reverse-Spannung) betrieben, während die nicht limitierenden Teilzellen nahe der MPP-Spannung arbeiten. Im MPP-Betriebspunkt der Stapelsolarzelle befinden sich auch die Teilzellen nahe dem MPP-Punkt (s. Fußnote), wobei limitierende und nicht-limitierende Zelle ihren Arbeitspunkt gegenläufig aus dem MPP herausschieben, um den gleichen Strom zu erzielen. Eine Spannungserhöhung der Stapelsolarzelle unterhalb des MPP ( $U < U_{mpp,stack}$ ) bewirkt im Fall der Limitierung lediglich eine Erhöhung der Spannung der limitierenden Teilzelle, während die nicht-limitierende Teilzelle nahezu unverändert nahe der MPP-Spannung arbeitet. Das hat zwei Konsequenzen:

1. Das I-U-Verhalten der Stapelsolarzelle wird für  $U < U_{mpp,stack}$  nahezu ausschließlich durch die I-U-Änderung der limitierenden Zelle bestimmt, während die nichtlimitierende Zelle einen konstanten Beitrag liefert. Zeigt die limitierende Zelle eine gute Ladungsträgerextraktion und Shunt-Freiheit (bzw. ein großes  $R_p$ ), erreicht die





**Abbildung 8.12.:** Simulierte Arbeitspunkte (AP) einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle im Kurzschlußfall für *Toplimitierung* unter dem Einfluß der Alterung der Topzelle.

**Abbildung 8.13.:** Simulierte Arbeitspunkte (AP) einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle im Kurzschlußfall für *Bottomlimitierung* unter dem Einfluß der Alterung der Topzelle.

Stapelsolarzelle hohe FF-Werte, die deutlich über denen einer angepaßten Stapelsolarzelle liegen<sup>5</sup>.

2. Die Bottomzelle wird bei Bottomlimitierung stärker in Reverse-Richtung betrieben als die Topzelle im Fall von Toplimitierung. Das hat seine Ursache in der im Vergleich zur Bottomzelle etwa 0.3 V größeren MPP-Spannung der Topzelle  $U_{mpp,top}$ . Ein Betrieb in Reverse-Spannung ist von Vorteil, da hierdurch die Ladungsträgerextraktion begünstigt wird.

Bisher wurden hohe Füllfaktoren FF der Teilzellen vorausgesetzt. Wie wirkt sich nun die Alterung der amorphen Topzelle und damit die Abnahme des Topzellen-FF auf das Matching aus? Um die Veränderung der Arbeitspunkte bei der Alterung zu verstehen, reicht es nicht aus, nur das Spannungsverhalten zu betrachten. Anhand des grafischen Verfahrens zur Arbeitspunktbestimmung (s. Anhang A) werden in Abb. 8.12 und 8.13 die simulierten Arbeitspunkte (AP) einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle im Kurzschlußfall für Top- und Bottomlimitierung unter dem Einfluß der Alterung der Topzelle gezeigt. Die Alterung der Topzelle wurde durch Verringerung von  $\mu \cdot \tau$  in der Simulation erreicht. Die relative Limitierung  $J_{sc,top}/J_{sc,bot}$  bzw.  $J_{sc,bot}/J_{sc,top}$  wurde groß gewählt (> 15 %), um die Abhängigkeiten deutlich herauszustellen.

Im Fall von Toplimitierung (Abb. 8.12) ändern sich die Arbeitspunkte im Kurzschlußfall bezüglich der Spannung kaum und liegen nahe dem MPP der Bottomzelle (wegen der großen Steigung der Bottomzellen-Kennlinie für  $U > U_{mpp,bot}$ ). Der Spannungsverlauf der Topzelle entspricht daher näherungsweise dem vor Lichtalterung. Der Kurzschlußstrom

 $<sup>^5</sup>$ Es wird beispielsweise ein FF von etwa 80 % erreicht, wenn eine für einen ZnO/Ag-Rückkontakt angepaßte Solarzelle mit einem Ag-Rückkontakt herstellt wird. Die geringere Reflexion des Ag-Rückkontaktes im Vergleich zu ZnO/Ag führt zu einer starken Bottomlimitierung.

sinkt jedoch aufgrund der Alterung der Topzelle in Richtung verstärkter Toplimitierung. Wie verhält sich der Strom außerhalb des Kurzschlußfalls? Der Strom der Stapelsolarzelle folgt bis zur Spannung  $U_{mpp,stack}$  hauptsächlich dem Stroms der limitierenden Topzelle. Die Kennlinie der Stapelsolarzelle folgt demnach der Topzellenkennlinie, die nach Lichtalterung einen geringeren FF und oftmals ein geringeres  $J_{sc}$  aufweist.

Bei Bottomlimitierung (Abb. 8.13) ändern sich die Arbeitspunkte im Kurzschlußfall bezüglich der Spannung sehr stark. Das hat zur Folge, daß die Bottomzelle nach Topzellenalterung nicht so weit in Reverse-Spannung betrieben wird wie bei ungealterter Topzelle. Bei schlechter Ladungsträgerextraktion der Bottomzelle wirkt sich dies nachteilig aus. Umgekehrt heißt es aber auch, daß bei gutem FF der Bottomzelle auch nach Alterung der Topzelle der FF der Stapelsolarzelle noch einen guten Wert erreichen kann. In diesem Fall ändert sich der Strom der Stapelsolarzelle außerhalb des Kurzschlußfalls erst dann, wenn die an der Bottomzelle anliegende Spannung größer als  $U_{mpp,bot}$  wird<sup>6</sup>.

Durch diese Betrachtungen sollte ein besseres Verständnis für die I-U-Kennlinien von Stapelsolarzellen in Abhängigkeit von der Stromanpassung ermöglicht werden. Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, daß für den Wirkungsgrad nur der MPP-Betriebspunkt ausschlaggebend ist. Im Fall von Top- oder Bottomlimitierung befinden sich im MPP der Stapelsolarzelle die Teilzellen nicht in ihrem jeweiligen MPP, was bedeutet, daß die Leistung der Stapelsolarzelle kleiner ist als die Summe der maximalen Teilzellenleistungen. Die limitierende Zelle arbeitet bei Spannungen  $U < U_{mpp}$ , die nicht-limitierende Zelle bei Spannungen  $U > U_{mpp}$ , so daß Stromgleichheit gegeben ist. Um den Wirkungsgrad der Stapelsolarzelle zu optimieren, müssen demnach die stabilisierten MPP-Ströme der Teilzellen aneinander angepaßt werden. Die Werte für die stabilisierten MPP-Ströme der Teilzellen sind experimentell nur schwer zugänglich. Es wäre hilfreich, die Stromanpassung unter Kenntnis der I-U-Kennlinien der Teilzellen berechnen zu können. Im folgenden Abschnitt werden daher die I-U-Kennlinien von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen auf Basis parametrisierter Top- und Bottomzellen mit dem ESB-Modell für den Zustand vor und nach Lichtalterung simuliert. Die generellen Trends bei unterschiedlicher Stromanpassung werden dann mit den experimentellen Ergebnissen aus Kap. 7 verglichen.

#### 8.4. Simulation von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen

Die Parametrisierung der I-U-Kennlinien von amorphen (s. Abschnitt 8.2.1) und mikrokristallinen Solarzellen (s. Abschnitt 8.2.2) wird im folgenden zur Simulation von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen genutzt. Beispielhaft wird die Parametrisierung von Typ A Topzellen (s. Tab. 8.1 und 8.2) mit zwei  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen (#02L195 und #02L432, Tab. 8.3) mit jeweils unterschiedlichen Absorberschichtdicken  $d_i$  verkoppelt,

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Dieser Punkt ist näherungsweise dann erreicht, wenn die Stapelsolarzelle eine Spannung größer als  $-U_{APsc,bot} + U_{mpp,bot}$  hat, wobei  $U_{APsc,bot}$  die Spannung der Bottomzelle im Kurzschlußfall der Stapelsolarzelle und  $U_{mpp,bot}$  die MPP-Spannung der einzelnen Bottomzelle ist.

um das Verhalten von Matchingserien zu simulieren. Anschließend werden die Trends analysiert und mit denen von experimentellen Matchingserien verglichen. Eine mögliche Alterung von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen wurde bei der Simulation vernachlässigt.

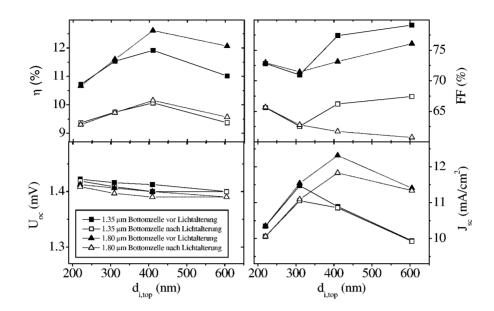
Um das Matching zwischen Top- und Bottomzelle bei Variation der Absorberschichtdicken zu simulieren, müssen die maximal generierten Photoströme der Teilzellen (wie
sie in der Stapelsolarzelle auftreten) bekannt sein. Experimentell kann die Stromvariation durch DSR-Messungen von Matchingserien näherungsweise bestimmt werden<sup>7</sup>. Eine
solche Analyse liegt nur für die Matchingserie auf ZnO (s. Abb. 7.4) vor, die jedoch
lediglich einen sehr begrenzten Bereich der Anpassung (Matchingfall und leichte Bottomlimitierung) abdeckt. Für die hier durchgeführte Simulation wurde statt realer Meßwerte
ein stark vereinfachtes optisches Modell zur Berechnung von  $I_{ph,max}$  herangezogen<sup>8</sup>. Die
dem Modell zugrunde liegende Methode (s. Fußnote) wurde in ähnlicher Weise auch in
[102, 115] zur Berechnung der Ströme angewendet und führte dort zu guter Übereinstimmung mit experimentell gewonnenen Werten.

Abb. 8.14 zeigt die simulierten Solarzellenkenngrößen  $\eta$ , FF,  $U_{oc}$  und  $J_{sc}$  als Funktion der Topzellen-Absorberschichtdicke  $d_{i,top}$  vor und nach der Lichtalterung für die zwei Bottomzellen mit 1.35  $\mu$ m und 1.80  $\mu$ m Absorberschichtdicke.

Als erstes fällt auf, daß der höchste Wirkungsgrad vor Lichtalterung mit der dickeren Bottomzelle aufgrund des höheren Kurzschlußstroms erreicht wird. Nach der Lichtalterung unterscheiden sich aber die maximalen Wirkungsgrade kaum noch voneinander, obwohl in beiden Fällen die gleiche Topzelle (gleiche Alterung) eingesetzt wurde. Die stärkere Alterung der Stapelsolarzelle mit dickerer Bottomzelle ist demnach auf die I-U-Kennlinie der entsprechenden Bottomzelle zurückzuführen. Eine Analyse der simulierten Kennlinien zeigt, daß das Matching der MPP-Ströme vor der Alterung bei einer Topzellendicke  $d_{i,top}$  von knapp 400 nm erreicht ist, während nach der Alterung eine Topzellendicke  $d_{i,top}$  von mehr als 600 nm notwendig ist, um den Topzellenstrom dem Bottomzellenstrom anzupassen. Die Absolutwerte der  $d_{i,top}$  werden nicht weiter diskutiert, da sie aus dem stark vereinfachen optischen Modell resultieren. Die generelle Aussage, daß aufgrund der Stromalterung der Topzelle die Anpassung der MPP-Ströme zu größeren Topzellendicken verschoben ist, bleibt aber bestehen. Die für Stromanpassung notwendigen dickeren Topzellen wiederum unterliegen einer größeren Alterung, wodurch sich der Effekt noch verstärkt. Das gleiche Verhalten gilt auch für den Kurzschlußstrom. Die Anpassung des

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Der Strom aus DSR-Messungen unter negativer Spannung an den Teilzellen ist nur näherungsweise gleich dem maximalen Photostrom  $I_{ph,max}$ , der im Modell verwendet wird.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Der Photostrom wird in dem Modell aus gemessenen Absorptionskoeffizienten für Topzellen i-Schichten (Typ B) und kristallines Silizium sowie effektiven Absorberschichtdicken nach dem Lambert-Beer´schen Gesetz zur Absorption berechnet. Als Beleuchtungsspektrum dient für die Topzelle das AM1.5-Spektrum, welches über alle Wellenlängen um 8 % vermindert wurde, um Reflexions- und Absorptionsverlusten Rechnung zu tragen. Photonen, die in der Topzelle nicht absorbiert werden, stehen als Beleuchtungsspektrum für die Bottomzelle zur Verfügung. Als effektive Absorberschichtdicken wurden die Absorberschichten der Topzellen mit dem Faktor 1.1 und die der Bottomzellen mit dem Faktor 5 multipliziert, um die optische Wegverlängerung durch Light-Trapping zu berücksichtigen.



**Abbildung 8.14.:** Simulierte a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit Topzellendickenvariation ( $d_{i,top}$ ) auf Basis parametrisierter Topzellen vom Typ A und zwei verschiedenen Bottomzellen mit Absorberschichtdicken von 1.35  $\mu$ m (Quadrate) und 1.8  $\mu$ m (Dreicke) vor und nach Lichtalterung.

Kurzschlußstroms ist in den Matchingserien jeweils durch ein Maximum in  $J_{sc}$  gekennzeichnet (s. Abb. 8.14). Dieses ist experimentell durch I-U-Messungen leicht zugänglich. Eine Auswertung dieses Maximums in bezug auf eine optimale Anpassung ist aber nur bei dünnen Zellen mit hohen Füllfaktoren auch nach der Alterung sinnvoll, bei denen die Topzellendicken für Kurzschlußstromanpassung und MPP-Stromanpassung nahe beieinander liegen.

Prinzipiell wird der Verlauf des Füllfaktors FF sowohl von  $J_{mpp}$  als auch von  $J_{sc}$  beeinflußt (s. Definition, Gl. 2.5). Bei starker Alterung bzw. schlechter Ladungsträgersammlung liegen die Maxima von  $J_{mpp}$  und  $J_{sc}$  einer Matching-Serie weit auseinander. Die Lage des Füllfaktor-Minimums kann daher nicht direkt dem  $J_{mpp}$ -Matching-Punkt zugeordnet werden. Für die hier gezeigte Simulation kommt hinzu, daß die Topzelle mit  $d_{i,top} = 410$  nm durch einen kleineren Sättigungsstrom  $I_0$  vom Trend abweicht, wodurch der Füllfaktor zusätzlich erhöht wird.

Die Trends, die in der Simulation von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Matching-Serien anhand parametrisierter Kennlinien von Top- und Bottomzellen aufgezeigt werden, lassen sich zum großen Teil in den experimentellen Matchingserien wiederfinden. Die Serie in Abb. 7.1, welche der hier simulierten Serie mit 1.8  $\mu$ m Bottomzelle ähnlich ist, leidet an der starken Stromalterung der Topzelle. Aufgrund der vergleichsweise dicken Bottomzelle wird das  $J_{mpp}$ -Matching nach Lichtalterung erst für sehr große Topzellendicken erreicht (diese übersteigen den in Abb. 7.1 dargestellten Bereich). Die Diskrepanz zwischen Topzellen-

absorption und gesammelten Ladungsträgern in der Topzelle (Topzellenstrom) ist hier zu groß. Die Simulation zeigt im Gegensatz zu den Experimenten eine Zunahme des Füllfaktors FF im Fall von Toplimitierung. Eine mögliche Erklärung dafür, daß die Zunahme im Experiment nicht beobachtet wird, wäre Stromsammlung der Topzelle über die mikrokristalline n-dotierte Schicht am inneren n/p-Kontakt. Ein solcher Effekt kann bei Messung kleiner Testsolarzellen auftreten, da die beleuchtete Solarzellenfläche viel größer ist als die Fläche der Kontakte. Bei Messungen an großflächigen Modulen spielt Stromsammlung keine Rolle.

Die experimentellen Serien aus Abb. 7.2 entsprechen prinzipiell der Simulation von zwei verschiedenen Bottomzellendicken (Abb. 8.14), mit dem Unterschied, daß im Experiment die stabileren Topzellen vom Typ B zum Einsatz kamen. Aufgrund der geringen Stromalterung der Typ B Topzellen stimmt das Kurzschlußstrom-Maximum jeweils mit einem Füllfaktor-Minimum überein. In der Simulation zeigt sich bei Einsatz der dickeren Bottomzelle kein Vorteil für den Wirkungsgrad. Der Nachteil der stärkeren Alterung der für das Matching notwendigen dickeren Topzelle bei Bottomzelle  $T_{1.8}$  bewirkt in der experimentellen Matchingserie sogar ein geringeres Maximum des stabilisierten Wirkungsgrads im Vergleich zu Bottomzelle  $T_{1.35}$ .

Die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  der hier simulierten Matchingserien liegt bei etwa 1.4 V. Diese setzt sich zusammen aus der Topzellen-Spannung von etwa 900 mV (Typ A) und 500–510 mV der  $\mu$ c-Si:H-Solarzelle bei einem der Bottomzelle entsprechendem Stromniveau. Für  $\mu$ c-Si:H-Einzelzellen stellt sich eine Leerlaufspannung dieser Höhe ein, wenn diese mit einem Rot-Filter beleuchtet werden.

#### 8.5. Zusammenfassung und Ausblick

Ein einfaches Ersatzschaltbild-Modell wurde zur Beschreibung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen aufgestellt. Dies diente dazu, ein detailliertes Verständnis für I-U-Kennlinien von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen bei unterschiedlicher Stromanpassung zu bekommen. Die Ersatzschaltbildgrößen wurden durch Anpassen der Ersatzschaltbild-Parameter an experimentell gewonnene Dunkel- und Hellkennlinien von amorphen und mikrokristallinen Solarzellen gewonnen, wobei zur Beschreibung der Ladungsträgersammlung eine auf Crandall zurückgehende Funktion verwendet wurde. Die gemessenen Kennlinien konnten sowohl für amorphe als auch für mikrokristalline Solarzellen im Spannungsbereich  $U < U_{oc}$  gut reproduziert werden. Eine über den gesamten Spannungsbereich gültige Parametrisierung der Kennlinien sowie eine physikalisch schlüssige Beschreibung der Sammlungsparameter konnten mit dem vereinfachten Modell jedoch nicht erzielt werden. Mit Hilfe parametrisierter Teilzellen wurden abschließend a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen bei unterschiedlicher Stromanpassung simuliert (Matching-Serien). Die verbesserte Ladungsträgersammlung dünner Bottomzellen stellte sich als Ursache für den in Kap. 7 experimentell gefundenen Vorteil des Einsatzes von dünnen  $\mu$ c-Si:H-

Bottomzellen heraus. Generelle Trends der I-U-Parameter, wie z.B. die Füllfaktorzunahme bei Bottomlimitierung in experimentellen Matching-Serien, konnten mit dem Ersatzschaltbild-Modell erklärt werden.

Neben dem Einsatz als Hilfsmittel bei der Stromanpassung der Stapelsolarzellen könnte das hier vorgestellte Modell zukünftig erweitert werden, um Aussagen über das Betriebsverhalten von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarmodulen unter Freiland-Bedingungen zu treffen. Dazu ist es notwendig, das temperaturabhängige Verhalten der a-Si:H- und  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen zu untersuchen und in das Modell zu implementieren. Ferner wäre es hilfreich das Ersatzschaltbild-Modell mit einem optischen Modell zu verknüpfen, welches das Absorptionsverhalten der Stapelsolarzellen exakt beschreibt. Ein geeignetes Modell wäre beispielsweise das von Springer et al. [116].

8. Stromanpassung in Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium

### Modulentwicklung auf Basis amorpher und mikrokristalliner Stapelsolarzellen

In diesem Kapitel wird die Entwicklung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulen vorgestellt, die in Zusammenarbeit mit der RWE SCHOTT Solar GmbH¹ erfolgte. Ausgehend von einem in Abschnitt 9.1 vorgestellten Modell zur Berechnung der Verschaltungsverluste wird die optimale Verschaltungsbreite für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module bestimmt. Daran anschließend werden die in der gemeinsamen Entwicklung mit RWE SCHOTT Solar erzielten Ergebnisse von ersten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulen auf Asahi U-Substraten der Größe 30x30 cm² vorgestellt. Im Sommer 2002 wurde am IPV eine komplette Prozeßtechnologie zur Herstellung von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen der Substratgröße 30x30 cm² mit ZnO-Substraten in Betrieb genommen und konnte in der Endphase dieser Arbeit noch genutzt werden. Die Prozeßtechnologie umfaßt Substratpräparation, PECVD-Anlage, Sputteranlage, Laserstrukturierung sowie Meßtechnik zur Charakterisierung von Modulen. Erste Ergebnisse von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulen auf ZnO-Substraten bilden den Abschluß dieses Kapitels.

#### 9.1. Serienverschaltung

Die Methode der integrierten Serienverschaltung der Solarzellen zu Modulen ist ein prozessinhärenter Vorteil von Dünnschichtsolarmodulen. Sie findet sich bei allen Materialtypen von Dünnschichtsolarzellen, seien sie aus a-Si:H, CdTe oder CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>. Dabei werden in der Regel die aktiven Schichten der Solarzelle in einem 3-stufigen Strukturierungsprozeß definiert unterbrochen, so daß aus einer einzigen Solarzelle von der Größe eines Solarmoduls eine Serienverschaltung von vielen Einzelzellen kleinerer Fläche entsteht. Dadurch wird das Stromniveau gesenkt und Serienwiderstandsverluste minimiert. Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Verschaltung und das methodische Vorgehen erklärt. Daran anschließend werden Verlustmechanismen und Optimierungskriterien zur

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>RWE SCHOTT Solar produziert am Standort Putzbrunn (Phototronics) Dünnschicht-Solarmodule aus amorphem Silizium.

Minimierung der Verluste behandelt.

#### 9.1.1. Strukturierungsmethode

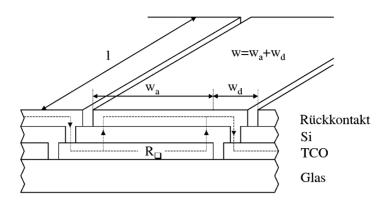
Serienverschaltung im Modul ist grundsätzlich notwendig, um das Stromniveau des Solarmoduls klein zu halten und dadurch Serienwiderstandsverluste, die durch den TCO-Vorderseitenkontakt entstehen, zu minimieren. Stapelsolarzellen aus a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H haben beispielsweise eine Stromdichte im Punkt maximaler Leistung von etwa 10 mA/cm². Eine unstrukturierte Modulfläche von 1 m² würde demnach einen Strom von 100 A liefern, welcher von der TCO-Schicht nicht abgeführt werden kann. In den widerstandsbehafteten Kontaktschichten treten Leistungsverluste  $P_l$  in Höhe von

$$P_l = U \cdot I = I^2 \cdot R \tag{9.1}$$

auf. Die Vorgehensweise zur Minimierung dieser Verluste ist in Abb. 9.1 veranschaulicht. In drei Strukturierungsschritten werden miteinander serienverschaltete Solarzellenstreifen gebildet. Die Schritte beinhalten Strukturierung des TCO-Vorderseitenkontaktes, des Solarzellenschichtpakets und des Rückseitenkontaktes. Die Strukturierungsschritte erfolgen dabei jeweils nach der Herstellung des TCO, den Siliziumschichten und dem Rückkontakt. Daraus ergibt sich folgende Herstellungs-Sequenz für Module (vgl. Schichtstruktur in Abschnitt 2.3):

- 1. TCO-Substrat Herstellung oder Bereitstellung,
- 2. Auftrennung des SnO<sub>2</sub>- oder ZnO-Vorderseitenkontaktes,
- 3. Deposition der Solarzelle,
- 4. Auftrennung der Siliziumschichten,
- 5. Herstellung des Ag oder ZnO/Ag Rückseitenkontaktes und
- 6. Auftrennung des Rückseitenkontaktes.

Durch einen kleinen seitlichen Versatz der Strukturierungslinien bei den drei Auftrennungsschritten und den abwechselnd erfolgenden Beschichtungsschritten entsteht die Serienverschaltung der aktiven Solarzellenstreifen. Die Strukturierungslinien haben die Funktionen: Auftrennung des Vorderseitenkontaktes, Verbindung zwischen Vorderseitenund Rückseitenkontakt und Auftrennung des Rückseitenkontaktes. Die Anforderung an die Auftrennung der Kontaktschichten ist die vollständige elektrische Isolierung beider Seiten voneinander. Bei der Strukturierung der Siliziumschichten muß gewährleistet sein, daß bei der nachfolgenden Herstellung des Rückkontaktes zwischen dem Vorderseiten-



**Abbildung 9.1.:** Schematische Skizze der integrierten Serienverschaltung von Solarzellen im Modul. Die gestrichelten Linien deuten den Strompfad an. Die aktive Breite der Solarzellenstreifen hat die Breite  $w_a$ , während die Strukturierungslinien zusammen die Breite  $w_d$  haben (inaktive Fläche oder dead area).

und Rückseitenkontakt eine niederohmige Verbindung entsteht. Der Haupt-Strompfad des serienverschalteten Moduls ist durch den Weg des geringsten Widerstands vorgegeben, welcher in Abb. 9.1 angedeutet ist.

Zur Auftrennung der Schichten ist teilweise ein selektiver Schichtabtrag erforderlich. Bei der Strukturierung des TCO ist die Selektivität des Prozesses vergleichsweise unkritisch. Das Glas ist mehr als drei Größenordnungen dicker als das TCO, weshalb eine leichte Beschädigung des Glases durch den Strukturierungsprozeß ohne weitere Folgen bliebe. Im zweiten Strukturierungsschritt muß das Silizium selektiv vom TCO entfernt werden. Im dritten Strukturierungsschritt muß beachtet werden, daß das TCO des Vorderseitenkontaktes nicht getrennt wird, da sonst die Serienverschaltung unterbrochen wäre. Hier kann der Rückkontakt alleine oder gemeinsam mit dem Silizium aufgetrennt werden.

#### 9.1.2. Verluste

Die Verluste der Serienverschaltung werden im folgenden nach einem vereinfachten Modell von Gupta et al. beschrieben [117]. Es werden zwei Arten von Leistungsverlusten berücksichtigt:

- die Leistungsminderung  $P_d$ , die aufgrund der durch Strukturierungslinien verlorengegangenen aktiven Solarzellenfläche entsteht und
- $\bullet$  die Ohm´sche Verlustleistung  $P_{TCO}$  aufgrund des TCO-Widerstands im Vorderseitenkontakt.

Verluste im Silizium-Bulk-Material, Verluste durch den Kontaktwiderstand zwischen Vorderseiten- und Rückseitenkontakt, Ohm 'sche Verluste im Metall, sowie Verschattungsverluste durch Rückkontakt-Stege zwischen den Zellstreifen können gegenüber  $P_d$  und  $P_{TCO}$  vernachlässigt werden [117]. Im folgenden wird die relative Verlustleistung f eines einzelnen Zellstreifens in bezug auf die theoretisch maximal erreichbare Leistung betrachtet (jeder Leistungsbeitrag kann auf das gesamte Modul hochgerechnet werden, indem mit der Anzahl der Zellstreifen multipliziert wird; der relative Anteil ist unabhängig davon, ob ein einzelner Streifen oder das gesamte Modul betrachtet wird). Zum besseren Verständnis ist hier eine kurze Herleitung aufgeführt.

Der Verlustanteil f ist definiert als

$$f = \frac{P_V}{P_{max}},\tag{9.2}$$

wobei  $P_V$  die Leistungsverluste des Solarzellenstreifens und  $P_{max}$  die theoretisch maximal erreichbare Leistung bezeichnet. Diese beträgt

$$P_{max} = J_{mpp}U_{mpp}(w_a + w_d)l. (9.3)$$

Hierbei ist  $J_{mpp}$  die Stromdichte,  $U_{mpp}$  die Spannung jeweils im Punkt maximaler Leistung der Solarzelle (MPP),  $w_a$  die aktive Breite des Zellstreifens,  $w_d$  die Breite der Strukturierungslinien und l die Länge eines Zellstreifens (vgl. Abb. 9.1).

Die relativen Flächenverluste durch Strukturierungslinien betragen

$$f_d = \frac{w_d}{w_a + w_d}. (9.4)$$

Zur Berechnung der Verlustleistung aufgrund des TCO-Widerstandes wird ein TCO-Streifenelement der Länge l und der Breite dx betrachtet. Durch dieses TCO-Streifenelement fließt bei der Serienverschaltung der Strom

$$I(x) = J_{mpp} \cdot l \cdot x, \tag{9.5}$$

wobei x=0 den Beginn eines Solarzellenstreifens und  $x=w_a$  das Ende des aktiven Bereichs eines Solarzellenstreifens markiert. Die absolute Verlustleitung im TCO berechnet sich nach Gl. 9.1 und Integration über alle Streifenelemente zu

$$P_{TCO} = \int_0^{w_a} I(x)^2 \cdot \frac{\rho}{l \cdot d} \, dx = \int_0^{w_a} J_{mpp}^2 \cdot l \cdot R_{\square} \cdot x^2 dx = J_{mpp}^2 \cdot l \cdot R_{\square} \cdot \frac{w_a^3}{3}. \tag{9.6}$$

Hierbei ist  $\rho$  der spezifische Widerstand,  $R_{\square}$  der Schichtwiderstand und d die Dicke der TCO-Schicht. Die relativen Verluste durch den TCO-Widerstand ergeben sich damit zu

$$f_{TCO} = \frac{P_{TCO}}{P_{max}} = \frac{J_{mpp}}{U_{mpp}} \frac{R_{\Box}}{3} \frac{w_a^3}{w_a + w_d}.$$
 (9.7)

Flächenverluste und TCO-Verluste führen zu einem relativen Gesamtverlust von

$$f = f_d + f_{TCO} = \frac{w_d}{w_a + w_d} + \frac{J_{mpp}}{U_{mpp}} \frac{R_{\Box}}{3} \frac{w_a^3}{w_a + w_d}.$$
 (9.8)

In diesem vereinfachten Modell steckt neben der Vernachlässigung der erwähnten Verlustbeiträge die Annahme, daß jedes betrachtete Streifenelement  $dx \cdot l$  den gleichen Arbeitspunkt  $(J_{mpp}, U_{mpp})$  auf der Solarzellenkennlinie hat. Berachtet man die Streifenelemente als parallel geschaltete unabhängig voneinander arbeitende Solarzellenstreifen (diese Näherung ist aufgrund der geringen Querleitfähigkeiten im Silizium im Vergleich zu den Kontaktschichten zulässig), so stellt sich jedoch für jede streifenförmige Diode aufgrund der am TCO abfallenden Spannung ein geringfügig anderer Arbeitspunkt ein. Ferner ist hier vorausgesetzt, daß jeder Solarzellenstreifen der Reihenverschaltung identisch ist. Dazu muß jedoch die Abscheidung aller Schichten auf der gesamten aktiven Modulfläche vollkommen homogen sein. Da das in der Regel nicht der Fall ist, kommen bei realen Modulen weitere Verluste durch ungleiche I-U-Kennlinien der Solarzellenstreifen hinzu.

Aus den relativen Verlusten lassen sich die erreichbaren Wirkungsgrade ableiten. Wird nur die aktive Solarzellenfläche  $w_a \cdot l$  (active area) betrachtet, also ohne die bei der Strukturierung verlorengehende Fläche  $w_d \cdot l$ , so beträgt der Wirkungsgrad

$$\eta_{act.\,area} = \frac{J_{mpp}U_{mpp}(1 - f_{TCO})}{P_{ls}}.$$
(9.9)

Die Betrachtung von  $\eta_{act.area}$  ist sinnvoll, um Moduleigenschaften mit denen von Testsolarzellen zu vergleichen. Wird dagegen die gesamte für die Modulstruktur zur Verfügung stehende Fläche  $w \cdot l$  (Aperturfläche, aperture area) betrachtet, so ergibt sich ein Wirkungsgrad (Apertur-Wirkungsgrad) von

$$\eta_{apert.\,area} = \frac{J_{mpp}U_{mpp}(1-f)}{P_{ls}}. (9.10)$$

Für die kommerzielle Anwendung wird der Wirkungsgrad auf die Außenmaße des Solarmoduls bezogen (einschließlich Rahmung, total area). Bei der Entwicklung von Modulen der Größe 30x30 cm<sup>2</sup> möchte man Randeffekte durch die Beschichtung zunächst nicht betrachten. Daher trennt man einen breiten Randbereich (1–2 cm) von der aktiven

Solarzellenfläche ab. Der *total area*-Wirkungsgrad, der hier nicht betrachtet wird, fällt dann vergleichsweise niedrig aus und wird vom Flächenverhältnis aktive Modulfläche zur Gesamtfläche bestimmt.

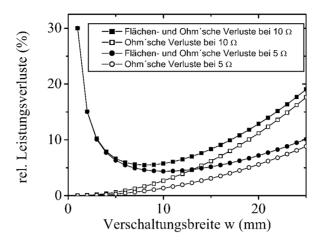
## 9.2. Verschaltung und Verluste von $a-Si:H/\mu c-Si:H-Modulen$

Die Verluste, welche bei der Modulverschaltung auftreten, werden wesentlich durch den TCO-Widerstand des Vorderseitenkontaktes  $R_{\square}$  und durch die Strukturierungsbreite  $w_d$  bestimmt (s. Abschnitt 9.1). Die Verschaltungsbreite w (Breite der Solarzellenstreifen im Modul, s. Abb. 9.1) ist abhängig von der Stromdichte im Arbeitspunkt maximaler Leistung  $(J_{mpp})$ . So unterscheiden sich beispielsweise die optimalen Verschaltungsbreiten von Einfachzellen (a-Si:H-p-i-n) und Stapel- (a-Si:H/a-Si:H-p-i-n-p-i-n) Solarzellen, wie sie bei RWE SCHOTT Solar hergestellt werden, voneinander. Im folgenden wird die optimale Verschaltungsbreite für ein optimiertes a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modul betrachtet. Als Arbeitspunkt wird der Punkt maximaler Leistung (MPP) der besten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle  $(\eta=11.3~\%~{\rm auf}~1~{\rm cm}^2)$  nach der Lichtalterung (Abb. 7.6) gewählt²:  $J_{mpp}=9.92~{\rm mA/cm}^2$ ,  $U_{mpp}=1.13~{\rm V}$ .

Abb. 9.2 zeigt für diese Solarzellen-Kenndaten die nach Gl. 9.7 und 9.8 berechneten relativen Leistungsverluste eines Moduls in Abhängigkeit von der Verschaltungsbreite w für zwei verschiedene TCO-Schichtwiderstände  $R_{\square}=10~\Omega$  und 5  $\Omega$ . Als Strukturierungsbreite wurde  $w_d=300~\mu\text{m}$  angenommen. Abhängig vom TCO-Widerstand ergibt sich ein Minimum der relativen Leistungsverluste (optimaler Fall) von 5.5 % bei 8 mm (10  $\Omega$ ) bzw. 4.4 % bei 10 mm (5  $\Omega$ ). Bei Verschaltungsbreiten, die größer sind als für den optimalen Fall, überwiegen Ohm 'sche Verluste, während bei sehr kleinen Verschaltungsbreiten die Flächenverluste dominieren.

Abb. 9.3 zeigt die sich unter Berücksichtigung der Verschaltungsverluste nach Gl. 9.9 und 9.10 ergebenden Wirkungsgrade bezogen auf die aktive Solarzellenfläche ( $\eta_{act.\,area}$ ) und die Aperturfläche ( $\eta_{apert.\,area}$ ). Die maximalen Apertur-Wirkungsgrade unterscheiden sich nur geringfügig voneinander: 10.6 % bei  $R_{\Box} = 10~\Omega$  bzw. 10.7 % bei  $R_{\Box} = 5~\Omega$ . Diese Betrachtung läßt jedoch folgendes außer Acht: Ein geringerer TCO-Widerstand kann zwar durch ein dickeres TCO realisiert werden. In diesem Fall würden jedoch die dadurch erhöhten Absorptionsverluste im TCO zu einem kleineren Solarzellenstrom führen, so daß der höhere Wirkungsgrade nicht erreicht würde. Die Werte für die maximal erreichbaren Apertur-Wirkungsgrade des Moduls sind eine obere Abschätzung für die betrachtete Solarzelle. Um diese Wirkungsgrade tatsächlich zu erreichen, müssen zum einen die Solarzelleneigenschaften vollständig homogen über der Aperturfläche sein und

 $<sup>^2</sup>$ Bei den Testsolarzellenstrukturen wird der Strom über das TCO nach allen Seiten hin abgeführt. Für Stromdichten in der Größe von  $\approx 10~{\rm mA/cm^2}$ kann bei diesen der Einfluß des TCO-Widerstands in erster Näherung vernachlässigt werden.



**Abbildung 9.2.:** Relative Leistungsverluste im Modul in Abhängigkeit von der Verschaltungsbreite w für zwei unterschiedliche TCO-Schichtwiderstände  $R_{\square}$  bei einer Strukturierungsbreite  $w_d = 300 \ \mu \text{m}$ .

zum anderen dürfen keine zusätzlichen den Wirkungsgrad mindernden Faktoren anfallen. In Abschnitt 7.3, Kap. 7 wurde die Homogenität der Abscheidung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen auf einer Substratfläche von 30x30 cm² untersucht. Typische Minderungsfaktoren für den Wirkungsgrad beim Vergleich von amorphen Testsolarzellen aus dem Labor und amorphen Modulen aus der Serienproduktion wurden von Lechner und Schade (RWE SCHOTT Solar GmbH) zusammengestellt [118]. Darin wurde ein Verlust von 4 % aufgrund von Depositionsinhomogenitäten angenommen. Die anderen Minderungsfaktoren (nicht optimales TCO 10 %, produktionsrelevante Prozesse 10 %, Serienwiderstandsverluste 4 %, Flächenverluste 4 %) führen zu Verlusten von insgesamt 28 % beim Vergleich des Apertur-Wirkungsgrads eines Moduls mit dem Wirkungsgrad von Labor-Testsolarzellen. Würden sich bei einer Modulproduktion der hier betrachteten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Testsolarzellen ( $\eta = 11.3$  % stabilisiert) Verluste in solcher Höhe einstellen, so würde ein stabilisierter Apertur-Wirkungsgrad von 8.1 % im Modul erreicht werden.

#### 9.3. a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module auf Asahi U

In Zusammenarbeit mit der RWE SCHOTT Solar GmbH wurden erste a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module auf 30x30 cm² großen Asahi U-Substraten entwickelt. Die Herstellung der Silizium-Schichten erfolgte am IPV, während für die übrigen Prozeßschritte die Produktionstechnologie der RWE SCHOTT Solar GmbH für a-Si:H-Module verwendet wurde. Der Herstellungsprozeß umfaßt folgende Schritte:

• TCO (S<sub>Asabi U</sub>)-Strukturierung (RWE SCHOTT Solar),

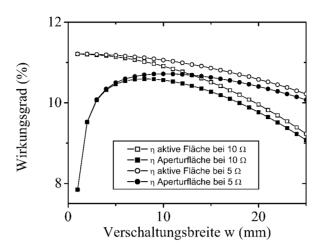


Abbildung 9.3.: Modul-Wirkungsgrad bezogen auf die aktive Fläche und die Aperturfläche in Abhängigkeit von der Verschaltungsbreite w für zwei unterschiedliche TCO-Schichtwiderstände  $R_{\square}$  bei einer Strukturierungsbreite  $w_d = 300~\mu\mathrm{m}$ .

- Transfer zum IPV,
- TCO-Reinigung (IPV),
- Abscheidung der a-Si:H/μc-Si:H-Stapelsolarzelle (IPV),
- Transfer zu RWE SCHOTT Solar,
- Silizium-Strukturierung (RWE SCHOTT Solar) mit NdYAG-Laser,
- $\bullet$  Rückkontaktherstellung ZnO/Al oder ZnO/Ag durch Sputtern (RWE SCHOTT Solar),
- Rückkontaktstrukturierung mittels Lift-off Technik (RWE SCHOTT Solar),
- I-U-Charakterisierung mit Spire Solarsimulator (RWE SCHOTT Solar).

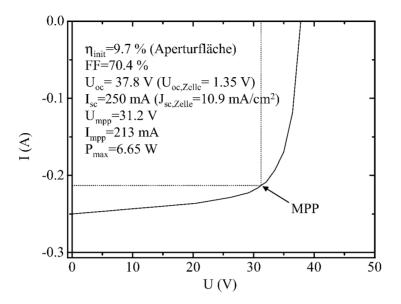
Für die Solarzellenherstellung wurden Prozesse für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit Topzellen vom Typ B (s. Abschnitt 6.2 und 7.1) eingesetzt. Die besten Stapelsolarzellen auf Asahi U-Substraten erreichten  $\eta=10.4$  % (stabilisiert) mit  $J_{mpp}=9.4$  mA/cm² und  $U_{mpp}=1.11$  V. Nach dem in Abschnitt 9.1 vorgestellten Modell kann damit ein stabilisierter Aperturwirkungsgrad von  $\eta_{apert.\,area}=9.4$  % (bei dieser Konfiguration beträgt  $\eta_{act.\,area}=10.1$  %) im Modul erreicht werden (bei  $R_{\square}=15$   $\Omega, w_d=600$   $\mu$ m). Die Modul-Strukturierung wurde nach einem Modell der RWE SCHOTT Solar GmbH optimiert (dieses ist dem im Abschnitt 9.1.2 gezeigten Modell ähnlich), wobei das Design sowohl hohen als auch niedrigen TCO-Widerständen genügen sollte. Dadurch ist eine bessere

Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet, falls später andere Substrate (ZnO) mit verbesserten Leitfähigkeiten zum Einsatz kommen. Das optimierte Design hat 28 in Serie geschaltete Zellstreifen mit einer Länge l=265 mm und einer Breite  $w\approx 9.3$  mm (Aperturfläche=689 cm², d.h. ein Rand von  $\approx 1.5-2$  cm Breite). Die Strukturierungsbreite unter Verwendung der Lift-off-Technik zur Rückkontakt-Strukturierung beträgt 600  $\mu$ m.

Bei der Herstellung der Module zeigten sich zunächst Probleme mit der Haftung der Siliziumschichten auf dem Substrat. Die im Vergleich zu amorphen Solarzellen dickeren a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen bringen das Substrat unter mechanische Spannung. Nach dem Transfer der Schichten zu RWE SCHOTT Solar traten bei den ersten Versuchen größere Schicht-Abplatzungen auf. Dieses Haftungsproblem konnte durch geeignete Substrat-Reinigungsschritte vermindert werden. Vollständig gelöst ist dieses Problem jedoch nicht. Minimale Abplatzungen (pin-holes), die gelegentlich auftreten, sind die Ursache für lokale Kurzschlüsse, da an diesen Stellen der Rückkontakt mit dem Vorderseiten-TCO in Berührung kommt (vorausgesetzt die Rückkontaktherstellung erfolgt nach dem Abplatzen). Um den Effekt der pin-holes zu minimieren wurden anfangs die Module mit ZnO/Al Rückkontakt hergestellt, welche in bezug auf Shunt-Probleme weniger empfindlich sind. Diese haben jedoch eine kleinere Reflektivität als ZnO/Ag und vermindern somit das Light-Trapping, was sich in einem kleineren Strom bemerkbar macht. Der Unterschied in der Stromdichte betrug in (bis auf den Rückkontakt) vergleichbaren Modulen etwa  $0.8~\mathrm{mA/cm^2}$  vor und  $0.6~\mathrm{mA/cm^2}$  nach Lichtalterung.

Abb. 9.4 zeigt die I-U-Kennlinie des bisher besten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Moduls auf 30x30 cm<sup>2</sup> Asahi U-Substrat im Zustand vor der Lichtalterung (Rückkontakt ist ZnO/Ag). Der Wirkungsgrad vor Lichtalterung beträgt 10.3 % (bezogen auf die aktive Fläche von 644 cm<sup>2</sup>) bzw. 9.7 % (bezogen auf die Aperturfläche von 689 cm<sup>2</sup>), die maximale Leistung ist 6.65 W. Die einzelnen Zellstreifen haben im Mittel eine Leerlaufspannung von  $U_{oc}=1.35~{\rm V}$  und eine Stromdichte von  $J_{sc}=10.9~{\rm mA/cm^2}$  (bezogen auf die aktive Fläche). Das a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modul hat eine Bottomzellendicke von 1.8  $\mu$ m und ist der a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Testsolarzelle aus Abb. 7.2 mit 270 nm Topzellendicke (Topzellen limitierter Fall) vergleichbar (Dreiecke), wobei die Topzelle des Moduls geringfügig (15–20 nm) dicker ist. Die Testsolarzelle hat einen Wirkungsgrad vor Lichtalterung von  $10.7 \% (FF = 72.3 \%, U_{oc} = 1.34 \text{ V}, J_{sc} = 11.0 \text{ mA/cm}^2, U_{mpp} = 1.12 \text{ V}, J_{mpp} = 9.4 \text{ mA/cm}^2),$ nach Lichtalterung 10.0 % (FF=68.8 %,  $U_{oc}=1.32 \text{ V}$ ,  $J_{sc}=11.0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $U_{mpp}=1.12 \text{ V}$ ,  $J_{mpp} = 8.8 \text{ mA/cm}^2$ ). Nach dem Modell zur Bestimmung der Verschaltungsverluste (Abschnitt 9.1.2) können mit dieser Testsolarzelle im Modul Wirkungsgrade nach Tab. 9.1 realisiert werden (bei  $R_{\square} = 15~\Omega$  und  $w_d = 600~\mu\text{m}$ ). Die berechneten Wirkungsgrade auf aktiver Fläche entsprechen der Konfiguration bei höchstem Aperturwirkungsgrad. Im Modul konnten demnach vor Lichtalterung elektrische Parameter der Solarzelle erreicht werden, die in etwa den erwarteten Werten auf Basis der Testzellenstrukturen entsprechen. Nach Lichtalterung liegen die berechneten Wirkungsgrade jedoch um mehr als 0.5 % (absolut) höher. Dies liegt an der im Vergleich zur Testsolarzelle höheren Wirkungsgradalterung des Moduls (relativ 14 %), wobei allerdings die geringe Alterung der Referenzsolarzelle nicht typisch ist. Der etwas geringere Füllfaktor des Moduls von 70.4 % ist durch den höheren

Serienwiderstand der Modulverschaltung verursacht.



**Abbildung 9.4.:** I-U-Kennlinie vor der Lichtalterung eines  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Moduls auf Asahi U Substrat mit ZnO/Ag Rückkontakt. Der Wirkungsgrad vor Lichtalterung beträgt 10.3 % (bezogen auf die aktive Fläche von  $644 \text{ cm}^2$ ) bzw. 9.7 % (bezogen auf die Aperturfläche von  $689 \text{ cm}^2$ ).

#### 9.4. a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module auf ZnO

Die Vorteile von texturiertem ZnO als Vorderseitenkontakt in a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen wurden bereits in Abschnitt 7.2, Kap. 7 herausgestellt. Durch den Aufbau und die Inbetriebnahme der Prozeßtechnologie am IPV im Sommer 2002 wurde die Grundlage für die Entwicklung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulen auf großflächigem texturierten ZnO-Substrat (30x30 cm²) gelegt. Die Laseranlage am IPV wurde in der Endphase der Arbeit in Betrieb genommen. Unmittelbar im Anschluß daran erfolgten erste Experimente zur Herstellung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulen auf ZnO-Substraten mit 10x10 cm² und 30x30 cm² Substratgröße. Die Abbildungen 9.5 und 9.6 zeigen die I-U-Kennlinien vor Lichtalterung der bisher besten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module auf ZnO-Substrat mit 10x10 cm² und 30x30 cm² Substratfläche. Die Anfangswirkungsgrade betrugen 10.7 % auf einer Aperturfläche von 64 cm² bzw. 9.2 % auf einer Aperturfläche von 676 cm².

Die Realisierbarkeit von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulen auf ZnO-Substraten wurde zuerst am IMT in Neuchâtel gezeigt [119]. Dort konnte inzwischen ein Anfangswirkungsgrad von 11 % bzw. ein stabilisierter Wirkungsgrad von 9.8 % auf einer Aperturfläche von

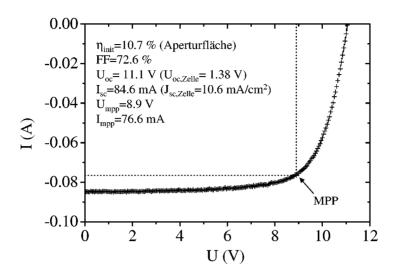
Modul	Zustand	betrachtete Fläche	$\eta$ (%)
exper.	vor Lichtalterung	akt. Fläche	10.3
$\operatorname{simul}$ .			10.2
exper.	vor Lichtalterung	Aperturfläche	9.7
$\operatorname{simul}$ .			9.5
exper.	nach Lichtalterung	akt. Fläche	8.9
$\operatorname{simul}$ .			9.6
exper.	nach Lichtalterung	Aperturfläche	8.3
$\operatorname{simul}$ .			8.9

Tabelle 9.1.: Vergleich von experimentell erreichten Modulwirkungsgraden mit den erwarteten Modulwirkungsgraden, die anhand von Testsolarzellen-Ergebnissen berechnet wurden, vor und nach Lichtalterung anhand eines Moduls. Die berechneten Wirkungsgrade auf aktiver Fläche entsprechen der Verschaltungs-Konfiguration bei höchstem Aperturwirkungsgrad.

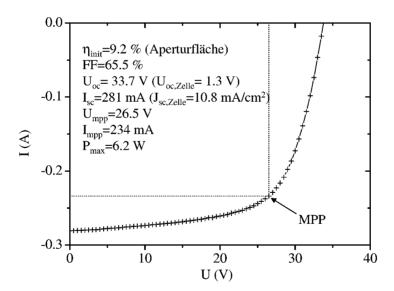
 $24~\rm cm^2$ erreicht werden. Im Unterschied zu dieser Arbeit wird am IMT die VHF-PECVD zur Herstellung mikrokristalliner Absorberschichten eingesetzt sowie mit dem LP-CVD Verfahren hergestelltes ZnO.

#### 9.5. Zusammenfassung

Mittels eines einfachen Modells zur Berechnung der Verschaltungsverluste wurde die optimale Verschaltungsbreite für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module auf Basis der in dieser Arbeit hergestellten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen berechnet. In Zusammenarbeit mit der RWE SCHOTT Solar GmbH konnten erste a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module auf Asahi U-Substraten auf einer Fläche von 30x30 cm² realisiert werden, wobei ein Aperturwirkungsgrad von 9.7 % vor bzw. 8.3 % nach der Lichtalterung unter Verwendung von ZnO/Ag-Rückkontakten erreicht wurde. Nach Inbetriebnahme der Prozeßtechnologie am IPV zur Herstellung und Entwicklung von Dünnschichtsolarmodulen mit einer Substratgröße bis zu 30x30 cm², die in der Endphase der Arbeit erfolgte, konnten erste Module auf naßchemisch texturierten ZnO-Substraten mit einer Substratgröße von 10x10 cm² und 30x30 cm² hergestellt werden. Bisher wurden auf ZnO-Substraten Aperturwirkungsgrade von 10.7 % (auf einer Aperturfläche von 64 cm²) bzw. 9.2 % (auf einer Aperturfläche von 676 cm²) vor der Lichtalterung erzielt.



**Abbildung 9.5.:** I-U-Kennlinie eines a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Moduls auf ZnO-Substrat mit einer Aperturfläche von 64 cm<sup>2</sup> vor Lichtalterung.



**Abbildung 9.6.:** I-U-Kennlinie eines a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Moduls auf ZnO-Substrat mit einer Aperturfläche von 676 cm<sup>2</sup> vor Lichtalterung.

#### 10. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit behandelt die Realisierung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen und -Modulen auf einer Substratgröße von 30x30 cm². Die Siliziumschichten wurden mit dem PECVD-Verfahren (PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) mit einer Anregungsfrequenz von 13.56 MHz hergestellt. Voraussetzung der  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen war die Entwicklung geeigneter Prozeßtechnik. Basierend darauf gelang es, Verfahren zur Herstellung von effizienten  $\mu$ c-Si:H- und a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen und -Modulen zu entwickeln und parallel dazu ein physikalisches Verständnis der Funktionsweise der Stapelsolarzellen zu erarbeiten.

Bei der Abscheidung von  $\mu$ c-Si:H mit 13.56 MHz ist ein hoher Depositionsdruck notwendig, um hohe Wirkungsgrade zu erreichen. Außerdem ist es erforderlich, die  $\mu$ c-Si:H-Absorberschicht nahe am Übergang zum amorphen Wachstum abzuscheiden. Insgesamt ergibt sich für gute  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen ein schmales Prozeßfenster. Es wurde gezeigt, daß dieses Depositionsregime auf eine Abscheidegröße von 30x30 cm<sup>2</sup> skaliert werden kann. Voraussetzung dafür war die Erweiterung und Anpassung einer Prototyp-PECVD-Anlage an die für  $\mu$ c-Si:H erforderlichen Prozeßbedingungen sowie die Entwicklung geeigneter Elektroden. Die Abscheidebedingungen für  $\mu$ c-Si:H erforderten die Optimierung des Elektrodendesigns in bezug auf Gasverteilung, Gaseinspeisung, Leistungseinkopplung, Substraterdung und Plasmaabschirmung. Begleitende Reaktor-Simulationen im Rahmen eines von der europäischen Union geförderten Projekts konnten den Zusammenhang zwischen Gasverteilung und -strömung auf der einen Seite und Homogenität der Abscheidung auf der anderen Seite bekräftigen. Die hergestellten µc-Si:H-p-i-n-Solarzellen zeigten bis zu 9.4 % Wirkungsgrad bei Depositionsraten von 0.5 nm/s. Notwendig für die gute Materialqualität und die hohen Depositionsraten waren neben der Verwendung von hohen Depositionsdrücken hohe Leistungsdichten im Plasma. Die für effiziente µc-Si:H-Solarzellen bereits hohen Depositionsraten von 0.5 nm/s konnten durch größere Gasflüsse und Reduzierung des Elektrodenabstands weiter erhöht werden, wobei ein Wirkungsgrad von 8.1 % bei einer Depositionsrate von 0.85 nm/s bzw. 6.6 % bei 1 nm/s erreicht wurde. Mikrokristalline Solarzellen zeigten auf optimierten textur-geätzten ZnO-Substraten hohe Solarzellenstromdichten von über 25 mA/cm<sup>2</sup> bei Absorberschichtdicken unter 2  $\mu$ m. Dünne  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen zeigen neben dem Vorteil der kürzeren Depositionszeit höhere Füllfaktoren aufgrund einer effizienteren Ladungsträgersammlung.

Die Herstellung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen erforderte zuerst die Entwick-

lung geeigneter Prozesse für die amorphe Topzelle an der 30x30 cm<sup>2</sup>-PECVD-Anlage. Dabei wurde auf die Erfahrungen bei der Prozeßentwicklung auf kleinerer Fläche aufgebaut. Für die a-Si:H-Absorberschichten wurden hohe Wasserstoffverdünnungen zur Erhöhung der Stabilität verwendet und der optische Bandabstand des a-Si:H innerhalb der technologischen Rahmenbedingungen optimiert. Die mit der 30x30 cm<sup>2</sup>-PECVD-Anlage abgeschiedenen a-Si:H-Solarzellen zeigten Anfangswirkungsgrade von über 10 %, wobei hohe Füllfaktoren über 75 % die gute Materialqualität demonstrierten. Aufbauend auf die Entwicklung von mikrokristallinen und amorphen Solarzellen, wurden a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Stapelsolarzellen auf textur-geätzten ZnO-Substraten mit bis zu 11.3 % stabilisiertem Wirkungsgrad und einer Solarzellenfläche von 1 cm<sup>2</sup> bei einer Bottomzellendicke von 1.05  $\mu$ m realisiert. Die erreichten stabilisierten Wirkungsgrade gehören zu den höchsten, die bisher für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen veröffentlicht wurden. Die Homogenität der a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Abscheidungen in bezug auf Materialeigenschaften und Schichtdicken wurde anhand von 162 a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Testsolarzellen mit 1 cm<sup>2</sup> Größe auf einer Fläche von 27x27 cm<sup>2</sup> untersucht, wobei ein mittlerer Anfangswirkungsgrad von [11.1 ± 0.25] % auf SnO<sub>2</sub>-Substrat (Asahi U) gezeigt wurde.

Die Entwicklung von Solarmodulen erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Industriepartner RWE SCHOTT Solar GmbH. Bei der Verwendung von Asahi U-Substraten mit einer Größe von  $30\text{x}30~\text{cm}^2$  gelang es a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module mit einem Aperturwirkungsgrad von 9.7~% vor bzw. 8.3~% nach der Lichtalterung herzustellen. Die Siliziumschichten dafür wurden am IPV abgeschieden, während die Rückkontaktherstellung und die Laserstrukturierung zur Verschaltung der Module bei RWE SCHOTT Solar erfolgte. Nach Inbetriebnahme einer kompletten Prozeßtechnologie zur Herstellung und Entwicklung von Dünnschichtsolarmodulen mit einer Substratgröße bis zu  $30\text{x}30~\text{cm}^2$  am IPV wurden außerdem erste Module komplett am IPV hergestellt. Dabei wurden naßchemisch texturierte ZnO-Substrate mit einer Substratgröße von  $10\text{x}10~\text{cm}^2$  und  $30\text{x}30~\text{cm}^2$  eingesetzt. Bisher wurden auf ZnO-Substraten Aperturwirkungsgrade von 10.7~% (auf einer Aperturfläche von  $64~\text{cm}^2$ ) bzw. 9.2~% (auf einer Aperturfläche von  $676~\text{cm}^2$ ) vor der Lichtalterung erzielt.

Begleitend zu der technologischen Entwicklung der Solarzellenprozesse für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen wurde ein Programm entwickelt, welches basierend auf einem einfachen Ersatzschaltbild-Modell I-U-Kennlinien von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen berechnet. Damit gelang es ein detailliertes Verständnis der Stromanpassung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen zu erarbeiten. Das Modell erklärt experimentell beobachtete Trends von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen mit unterschiedlicher Stromanpassung.

#### **Ausblick**

Nachdem die Realisierbarkeit von a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Stapelsolarzellen mit hohen stabilen Wirkungsgraden und erste funktionsfähige Module auf 30x30 cm<sup>2</sup> Substratfläche unter Verwendung der 13.56 MHz-PECVD gezeigt wurden, gilt es im nächsten Schritt, die hohen Solarzellenwirkungsgrade auch im verschalteten Modul zu demonstrieren. Die vielversprechenden ersten Modulergebnisse lassen erwarten, daß dieses Ziel möglicherweise schon in naher Zukunft erreicht werden kann. Um die kritischen Aspekte bei der Modulverschaltung herauszustellen, ist eine genaue Analyse der einzelnen Laserstrukturierungsschritte notwendig. Die Arbeiten dazu befinden sich erst am Anfang.

Die Skalierbarkeit auf eine Fläche von 30x30 cm<sup>2</sup> mit Hilfe einer Prototyp-PECVD-Anlage bedeutet noch nicht, daß sich die Prozesse auch auf Produktionsanlagen für Abscheidegrößen von 1 m² und darüber übertragen lassen. Um die Produzierbarkeit von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Modulen mit den hier vorgestellten Verfahren zu beurteilen, müssen in Zukunft neben der Prüfung der weiteren Skalierbarkeit verstärkt produktionsrelevante Faktoren berücksichtigt werden. Ein wesentlicher Produktionsfaktor ist die Erhöhung der Depositionsraten für die Abscheidung der Silizium-Absorberschichten, wobei dazu erste Schritte innerhalb dieser Arbeit gegangen wurden. Die hier vorgestellten Prozesse für die Abscheidung von  $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit Depositionsraten bis zu 1 nm/s, sollten innerhalb von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen eingesetzt und auf Grenzen des damit erreichbaren Wirkungsgrads untersucht werden. Ebenfalls ist zu prüfen, ob die für hohe Depositionsraten verwendeten hohen Wasserstoff-Gasflüsse mit den Anforderungen an einen industriellen Produktionsprozeß vereinbar sind, oder ob sich diese ohne Einbußen in der Depositionsrate und Schichthomogenität reduzieren lassen. Bei der Herstellung von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen wird neben dem Substrat auch die PECVD-Elektrode sowie ein Teil der Kammerwände beschichtet. Die Reinigung des PECVD-Reaktors ist regelmäßig notwendig und ein wichtiger Kostenfaktor. Diese Reinigung erfolgt entweder mechanisch oder wie beispielsweise bei der RWE SCHOTT Solar GmbH mit Plasma-Ätzprozessen. Im Falle der Herstellung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarmodulen wäre ein solcher Reinigungsprozeß wegen der im Vergleich zu rein amorphen Solarmodulen dickeren Absorberschicht der mikrokristallinen Bottomzelle häufiger durchzuführen. Hier sollten alternative kostengünstige Konzepte entwickelt werden.

Die guten Ergebnisse, die inzwischen in verschiedenen Forschungsgruppen im Bereich der Entwicklung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen und -Modulen erzielt worden sind, zeigen das hohe Wirkungsgrad-Potential dieses Solarzellentyps. Das am IPV verfolgte Konzept der Herstellung von hochwertigen textur-geätzten ZnO-Substraten mit der Sputtertechnologie in Verbindung mit der 13.56 MHz-PECVD-Abscheidung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit hohen Depositionsraten ist aussichtsreich, einen wichtigen Beitrag zur Kostensenkung der Photovoltaik mittelfristig zu leisten. Zur Weiterentwicklung der Technologie und für den Transfer in einen industriellen Produktionsprozeß sind noch intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeiten notwendig.

# A. Arbeitspunktbestimmung: grafischer Ansatz

Im folgenden wird ein grafischer Ansatz beschrieben, mit dem sich I-U-Kennlinien von Stapelsolarzellen bei bekannten I-U-Kennlinien der Teilzellen bestimmen lassen, indem zu jedem Spannungswert U die Arbeitspunkte der Teilzellen sowie der Stapelsolarzelle ermittelt werden. Unter Arbeitspunkt wird ein Strom-Spannungs-Wertepaar auf der I-U-Kennlinie verstanden. Bestimmte Fälle der Stromanpassung, wie z.B. Limitierung des Stroms der Bottomzelle, können mit diesem Verfahren veranschaulicht werden.

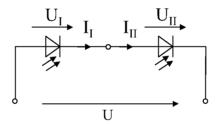


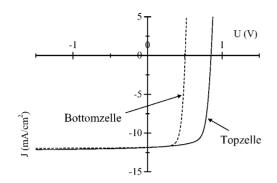
Abbildung A.1.: Vereinfachtes Ersatzschaltbild der Stapelsolarzelle aus zwei in Serie geschalteten Photodioden.

Abb. A.1 zeigt ein vereinfachtes Ersatzschaltbild (ESB) einer Stapelsolarzelle, bei dem zwei Photodioden in Reihe geschaltet sind. Die Spannung der Stapelsolarzelle ist U, die der Teilzellen (Top- und Bottomzelle)  $U_I$  und  $U_{II}$ . Der Strom, der durch Teilzelle I fließt sei  $I_I$ , der in Teilzelle II sei  $I_{II}$ . Aus den Kirchhoff´schen Regeln für Maschenumlauf und Knotenpunkt folgt für diesen einfachen Stromkreis:

$$U = U_I + U_{II} \tag{A.1}$$

und

$$I_I = I_{II}. (A.2)$$



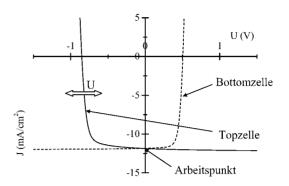


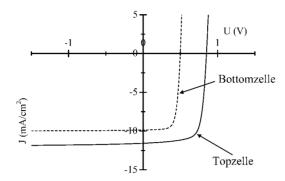
Abbildung A.2.: Simulierte I-U-Kennlinien von Top- und Bottomzelle einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle bei angepaßtem Kurzschlußstrom.

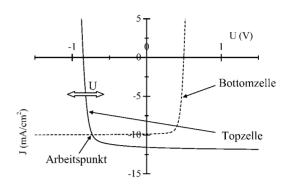
**Abbildung A.3.:** Arbeitspunktbestimmung der Stapelsolarzelle (hier: a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle) sowie der Top-Bottomzelle imKurzschlußfall der Stapelsolarzelle bei angepaßten Teilzellen-Die Kurzschlußströmen. Kennlinie Topzelle wurde an der Stromachse gespiegelt. Der Strom der Stapelsolarzelle ergibt sich aus dem Schnittpunkt der I-U-Kennlinien.

Umstellen von Gleichung A.1 nach  $U_I$  liefert  $U_I = U + (-U_{II})$ . Die Transformation von  $U_{II}$  nach  $-U_{II}$  entspricht grafisch einer Spiegelung an der Stromachse. Die Addition einer Spannung U entspricht grafisch einer Verschiebung entlang der Spannungsachse um U. Die Gleichungen A.1 und A.2 lassen sich grafisch gleichzeitig erfüllen, wenn eine der Diodenkennlinien an der Stromachse gespiegelt und um U verschoben wird. Der Schnittpunkt beider Kennlinien entspricht vom Stromwert dem Strom der Stapelsolarzelle bei der Spannung U. Gleichzeitig definiert er auch die Arbeitspunkte der Teilzellen.

Abb. A.2 und Abb. A.3 zeigen dies am Beispiel von simulierten Kennlinien einer amorphen Topzelle und einer mikrokristallinen Bottomzelle für den Kurzschlußfall der Stapelsolarzelle (U=0) bei angepaßten Kurzschlußströmen der Teilzellen (Matching-Fall). Aus dem Schnittpunkt beider Kennlinien läßt sich die zu der Spannung U gehörige Stromdichte der Stapelsolarzelle ablesen. Im Fall angepaßter Kurzschlußströme der Teilzellen entspricht der Stapelzellen-Kurzschlußstrom dem Kurzschlußstrom der Teilzellen. Die Spannung  $U_I$  der Teilzelle I (Bottomzelle) läßt sich direkt aus dem Schnittpunkt ablesen:  $U_I=0$ . Die Spannung  $U_{II}$  der Teilzelle II (Topzelle) bedarf der Rücktransformation. Sie entspricht dem Spannungswert des Schnittpunkts und Addition von -U (Rücktransformation der grafischen Verschiebung) und Multiplikation mit -1 (Rücktransformation der grafischen Spiegelung). Somit sind die Arbeitspunkte der Stapelsolarzelle und der Teilzellen für die Spannung U=0 bestimmt. Für alle anderen Spannungen  $U\neq 0$  verfährt man gleichermaßen.

Abb. A.4 und Abb. A.5 zeigen das gleiche Verfahren am Beispiel einer bottomlimi-





**Abbildung A.4.:** Simulierte I-U-Kennlinien von Top- und Bottomzelle einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle im Fall von Bottomlimitierung.

Abbildung A.5.: Arbeitspunktbestimmung der Stapelsolarzelle (hier: a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle) sowie der Top- und Bottomzelle im Kurzschlußfall der Stapelsolarzelle bei Bottomlimitierung. Die Kennlinie der Topzelle wurde an der Stromachse gespiegelt. Der Strom der Stapelsolarzelle ergibt sich aus dem Schnittpunkt der I-U-Kennlinien.

tierten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle. Der Schnittpunkt der I-U-Kennlinien der beiden Teilzellen liegt im Kurzschlußfall nun im III. Quadranten (Abb. A.5).  $U_I$  (das ist hier die Bottomzellenspannung) entspricht wieder direkt dem Spannungswert im Schnittpunkt, der jetzt negativ ist. Das bedeutet, daß die Bottomzelle im Fall von U=0 (Kurzschluß der Stapelsolarzelle) in Sperrrichtung betrieben wird.  $U_{II}$  (das ist hier die Topzellenspannung) entspricht nach Rücktransformation dem negativen Wert der Bottomzellenspannung, da im betrachteten Fall U=0 ist. Die Topzelle wird demnach bei Kurzschluß der Stapelsolarzelle nahe dem MPP-Punkt betrieben.

# B. Erreichte Wirkungsgrade für Stapelsolarzellen und Module aus amorphem und mikrokristallinem Silizium

Hersteller	$\mid \eta_{init} \mid$	$\eta_{degr}$	Fläche	$\mu  ext{c-Si:H}$	$\mu \text{c-Si:H}$	$\mu \text{c-Si:H}$	LitQuelle
	(%)	(%)	$(cm^2)$	Abscheid.	Rate (nm/s)	Dicke $(\mu m)$	
Kaneka	14.1	?	1	?	?	?	[21]
Canon	13.0	11.5	0.25	VHF	0.2	>1	[120]
IMT	13.1	10.8	0.4	VHF	0.5	2	[121, 20]
IMT	?	$10.7^*$	0.13	VHF	0.1 – 0.2	?	[122]
IPV	12.0	11.3	1	$13.56~\mathrm{MHz}$	0.5	1.35	hier, [89]
IPV	10.9	?	1	$_{ m HW}$	0.1	1.4	[123]
USSC	9.8	?	?	$2.54~\mathrm{GHz}$	1.5	>1	[124]

**Tabelle B.1.:** Erreichte Wirkungsgrade für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Testsolarzellen (\*markierte Werte sind von einem unabhängigen Meßlabor bestätigt).

Hersteller	$\mid\mid\eta_{init}\mid$	$\eta_{degr}$	Aperturfläche	$\mu \mathrm{c} ext{-Si:H}$	LitQuelle
	(%)	(%)	$(cm^2)$	Abscheid.	
Kaneka	11.7	?	3738	?	[21]
$\operatorname{Kaneka}$	12.5	11.3	100	?	[21]
$\operatorname{IMT}$	11.0	9.8	24	VHF	[20]
${ m IPV/RWE~SCHOTT~Solar}$	9.7	8.3	689	$13.56~\mathrm{MHz}$	$\operatorname{hier}$
$\operatorname{IPV}$	10.7	?	64	$13.56~\mathrm{MHz}$	hier

**Tabelle B.2.:** Erreichte Wirkungsgrade für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module. Die Modulwirkungsgrade beziehen sich jeweils auf die angegebene Aperturfläche.

B. Erreichte Wirkungsgrade für Stapelsolarzellen und Module

## Abbildungsverzeichnis

2.1.	Schematische Skizze des Netzwerkes der Atome im amorphen Silizium	8
2.2.	Zustandsdichteverteilung in a-Si:H	9
2.3.	Vergleich typischer Absorptionsspektren von a-Si:H, $\mu$ c-Si:H und c-Si	10
2.4.	Schichtstruktur der a-Si:H p-i-n-Solarzellen	11
2.5.	Schematische Bandstruktur der p-i-n Solarzellen	12
2.6.	Schematisches Modell für die Volumenstruktur von mittels PECVD hergestelltem $\mu$ c-Si:H	14
2.7.	Schichtstruktur der a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen	15
2.8.	Spektrale Photonenstromdichte des $AM1.5$ -Spektrums und spektrale Ladungsträgerstromdichte einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle	16
2.9.	Ersatzschaltbild einer realen p-i-n-Solarzelle	18
2.10.	Typische Dunkelkennlinie einer p-i-n-Solarzelle	19
2.11.	Typische Hellkennlinie einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H p-i-n/p-i-n-Solarzelle	20
3.1.	Schematische Darstellung des Sputterprozesses	24
3.2.	Schematischer Aufbau einer Elektrodenstation	27
3.3.	Potentialverteilung eines RF-Plasmas mit kapazitiver Ankopplung und geerdetem Substrat	28
3.4.	Schichtstruktur der $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen	32
3.5.	Schematischer Aufbau des Solarsimulators	35
3.6.	Maske zur Definition der Rückkontakte	36
3.7.	Filter-Charakteristiken zur Messung unter Rot- bzw. Blaubeleuchtung	37

4.1.	Anordnung der Depositionskammern der $30x30~{\rm cm^2}~{\rm PECVD}$ -	
	Depositions an lage	40
4.2.	Gas- und Pumpschema der $30x30~\mathrm{cm^2}$ PECVD-Anlage	41
4.3.	Pumpverhalten bei hohen Flüssen anhand der Position des Schmetterlingsventils als Funktion der Depositionszeit	44
4.4.	Skizze der Form des Übergangsbereiches zwischen a-Si:H und $\mu$ c-Si:H auf $10x10~\rm cm^2$ -Substraten in der kleinflächigen PECVD-Anlage	45
4.5.	I-U-Parameter von Solarzellen als Funktion der Position auf 10x10 cm <sup>2</sup> -Substraten bei Abscheidung an der kleinflächigen PECVD-Anlage mit den Elektroden E10-1 und E10-2	46
4.6.	Vergleich zwischen Schichtdickenprofilen der Elektroden E 30-1 und E 30-3 $$ .	47
4.7.	Abbildung der Öffnungen zur Gaseinspeisung auf dem beschichteten Substrat	48
4.8.	Profil der Schichtdicke längs der Substrat-Diagonalen eines mit hohem Druck und hoher Leistungsdichte abgeschiedenen Si-Films	49
4.9.	Simulation der Druckverteilung $p_g$ (nomineller Druck 1 Torr, Rasterabstand der Elektrodenöffnungen 10 mm)	52
4.10.	Simulation der Druckverteilung $p_g$ (nomineller Druck 1 Torr, Rasterabstand der Elektrodenöffnungen 50 mm)	52
4.11.	Simulation der Silanverteilung $p_g$ (nomineller Druck 1 Torr, Rasterabstand der Elektrodenöffnungen 10 mm)	52
4.12.	Simulation der Silanverteilung $p_g$ (nomineller Druck 1 Torr, Rasterabstand der Elektrodenöffnungen 50 mm)	52
5.1.	I-U-Parameter von p-i-n-Solarzellen aus der 10x10 cm²-PECVD-Anlage in Abhängigkeit vom Depositionsdruck $p_g$	55
5.2.	Externe Quanteneffizienz $EQE$ von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen hergestellt bei einem $p_g$ von 8 und 9 Torr	56
5.3.	Füllfaktor $FF$ und Leerlaufspannung $U_{oc}$ als Funktion des Depositionsdrucks	57
5.4.	I-U-Parameter von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen als Funktion der Heizertemperatur .	58
5.5.	Solarzellenkenngrößen in Abhängigkeit von der Silankonzentration $SC$	59
5.6.	Dunkelkennlinien für $\mu$ c-Si:H-p-i-n-Solarzellen in Abhängigkeit von der Silankonzentration $SC$	60
5.7.	Depositions rate $R_{dep}$ als Funktion von der Silankonzentration $SC$	61

5.8.	Depositionsrate $R_{dep}$ in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand	63
9.0.	•	05
5.9.	Solarzellenkenngrößen von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen in Abhängigkeit von der Silankonzentration $SC$ bei einer Rate von 1 nm/s	64
5.10.	Depositionsraten für $\mu$ c-Si:H-Solarzellen als Funktion der Silankonzentration $SC$ bei hoher HF-Leistung und hohen Gesamtgasflüssen	65
5.11.	Einfluß von Absorberschichtdicke $d_i$ und Substrateigenschaften auf die externe Quanteneffizienz $EQE$ von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen	66
5.12.	I-U-Parameter von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke $d_i$	67
5.13.	I-U-Hellkennlinie der besten $\mu$ c-Si:H-Solarzelle auf optimiertem texturgeätzten ZnO	68
5.14.	Solarzellen parameter von 4 nominell identischen 1 cm² $\mu$ c-Si:H-Solarzellen aus derselben Abscheidung als Funktion der Alterungszeit	69
6.1.	Dunkelleitfähigkeit von p-dotierten a-Si:H-Schichten auf Glas als Funktion des TMB- und CO <sub>2</sub> -Flusses	72
6.2.	$FF~(AM1.5)$ und $J_{sc}$ (unter Blau-Filter) von a-Si:H-p-i-n-Solarzellen als Funktion des CO2-Flusses bei Abscheidung der a-SiO:H-p-Schicht	73
6.3.	Leerlaufspannung $U_{oc}$ und Kurzschlußstrom unter Blau-Filter $J_{sc,bg7}$ von a-Si:H-p-i-n-Solarzellen als Funktion der Depositionszeit $t_{dep}$ der a-SiO:H p-Schicht	74
6.4.	Solarzellenkenngrößen von Topzellen Typ A und Typ B als Funktion der i-Schichtdicke vor und nach Lichtalterung	76
7.1.	Solarzellenkenngrößen von a-Si: $H/\mu$ c-Si: $H$ -Solarzellen auf Asahi U-Substrat als Funktion der Absorberschichtdicke der Topzellen vom Typ A vor und nach Lichtalterung	80
7.2.	Solarzellenkenngrößen von a-Si: $H/\mu$ c-Si: $H$ -Solarzellen auf Asahi U-Substrat als Funktion der Absorberschichtdicke der Topzellen vom Typ B vor und nach Lichtalterung für zwei verschiedene Bottomzellendicken	81
7.3.	Solarzellenkenngrößen von a-Si: $H/\mu$ c-Si: $H$ -Solarzellen auf ZnO-Substrat als Funktion der Absorberschichtdicke der Topzellen vom Typ B vor und nach Lichtalterung	82
7.4.	Externe Quanteneffizienz $EQE$ einer Matching-Serie von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen auf ZnO-Substrat bei Veränderung der Topzellen i-Schichtdicke	83

7.5.	I-U-Kennlinien einer stromangepaßten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle auf ZnO-Substrat mit einer Topzellen-i-Schichtdicke $d_{i,top}=360$ nm vor und nach Lichtalterung	84
7.6.	I-U-Kennlinien einer bottomlimitierten a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle auf ZnO-Substrat mit einer Topzellen-i-Schichtdicke $d_{i,top}=270$ nm vor und nach Lichtalterung	84
7.7.	Externe Quanteneffizienz $EQE$ von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen mit unterschiedlicher Substrat/Rückkontakt-Konfiguration und einer Bottomzellendicke von 1.8 $\mu$ m	85
7.8.	Anordnung von 162 Testsolarzellen mit jeweils 1 cm $^2$ Größe auf einem $30x30~\text{cm}^2$ -Substrat	86
7.9.	Wirkungsgradverteilung des Anfangswirkungsgrades von 162 Testsolarzellen einer Abscheidung von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzellen auf 30x30 cm² und Anpassung durch eine Gaußkurve	87
8.1.	Vereinfachtes Ersatzschaltbild von a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen	90
8.2.	Gemessene und parametrisierte Dunkelkennlinien einer Typ A Topzelle mit 410 nm Absorberschichtdicke vor und nach Lichtalterung	93
8.3.	Gemessene und parametrisierte Hellkennlinien einer Typ A Topzelle mit 410 nm Absorberschichtdicke vor und nach Lichtalterung	93
8.4.	Differenz aus Hell- und Dunkelkennlinie sowie Sammlungseffizienz $\chi(U)$ als Funktion der Spannung einer Typ A Topzelle mit 410 nm Absorberschichtdicke vor und nach Lichtalterung	94
8.5.	Simuliertes $\chi(U)$ und aus Meßkurven bestimmtes $\chi(U)$ nach Gl. 8.5 für #01L402 vor und nach Lichtalterung	95
8.6.	Aus Hell- und Dunkelkennlinienmessung bestimmte Sammlungseffizienz $\chi(U)$ für $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit unterschiedlicher Absorberschichtdicke $d_i$	98
8.7.	Aus Hell- und Dunkelkennlinienmessung bestimmte Sammlungseffizienz $\chi(U)$ unter Eliminierung des Serienwiderstands $R_s$	98
8.8.	Simulierte Sammlungseffizienz $\chi(U)$ für verschiedene $R_s$	99
8.9.	Simulierte Sammlungseffizienz $\chi(U)$ für verschiedene $I_0$	99
8.10.	. Simulierter Spannungsverlauf von Topzelle und Bottomzelle als Funktion der Stapelzellenspannung im Matching-Fall für eine a-Si: $H/\mu$ c-Si: $H$ -Stapelsolarzelle	101

8.11.	Simulierter Spannungsverlauf von Topzelle und Bottomzelle als Funktion der Stapelzellenspannung für den Fall von Top- und Bottomlimitierung für eine a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle	1
8.12.	Simulierte Arbeitspunkte einer a-Si: $H/\mu$ c-Si: $H$ -Solarzelle im Kurzschlußfall für Toplimitierung unter dem Einfluß der Alterung der Topzelle 10:	2
8.13.	Simulierte Arbeitspunkte einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzelle im Kurzschlußfall für Bottomlimitierung unter dem Einfluß der Alterung der Topzelle 109	2
8.14.	Simulierte a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Solarzellen mit Topzellendickenvariation ( $d_{i,top}$ ) auf Basis parametrisierter Topzellen vom Typ A und zwei verschiedenen Bottomzellen mit Absorberschichtdicken von 1.35 $\mu$ m und 1.8 $\mu$ m vor und nach Lichtalterung	5
9.1.	Schematische Skizze der integrierten Serienverschaltung von Solarzellen im Modul	1
9.2.	Relative Leistungsverluste im Modul in Abhängigkeit von der Verschaltungsbreite	5
9.3.	Modul-Wirkungsgrad bezogen auf die aktive Fläche und die Aperturfläche in Abhängigkeit von der Verschaltungsbreite	6
9.4.	I-U-Kennlinie vor der Lichtalterung eines 30x30 cm² a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Moduls auf Asahi U Substrat	8
9.5.	I-U-Kennlinie eines a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Moduls auf ZnO-Substrat mit einer Aperturfläche von 64 cm² vor Lichtalterung	0
9.6.	I-U-Kennlinie eines a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Moduls auf ZnO-Substrat mit einer Aperturfläche von 676 cm² vor Lichtalterung	0
A.1.	Vereinfachtes Ersatzschaltbild der Stapelsolarzelle aus zwei in Serie geschalteten Photodioden	5
A.2.	Simulierte I-U-Kennlinien von Top- und Bottomzelle einer a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Stapelsolarzelle bei angepaßtem Kurzschlußstrom	6
A.3.	Arbeitspunktbestimmung der Stapelsolarzelle (hier: a-Si: $H/\mu$ c-Si: $H$ -Stapelsolarzelle) sowie der Top- und Bottomzelle im Kurzschlußfall der Stapelsolarzelle bei angepaßten Teilzellen-Kurzschlußströmen	6
A.4.	Simulierte I-U-Kennlinien von Top- und Bottomzelle einer a-Si: $H/\mu$ c-Si: $H$ -Stapelsolarzelle im Fall von Bottomlimitierung	7

A.5.	Arbeitspunktbestimmung	$\operatorname{der}$	Stap	elsolarzelle	(hier	: $a-Si:H/\mu c-Si:H-$	
	Stapelsolarzelle) sowie der	Top-	und	Bottomzelle	im	Kurzschlußfall der	
	Stapelsolarzelle bei Bottom	limiti	erung	(			127

## **Tabellenverzeichnis**

3.1.	Überblick über die eingesetzten TCO-Substrate	24
4.1.	Elektrodeneigenschaften der verschiedenen Elektroden an $10x10~\text{cm}^2$ - und $30x30~\text{cm}^2$ -PECVD-Anlage	42
5.1.	Aus Dunkelkennlinien abgeleitete ESB-Parameter von $\mu \text{c-Si:H-Solarzellen}$ .	60
6.1.	$H_2$ -Verdünnung, Depositionsrate, Heizer-Temperatur und $E_{04}$ -Gap für i-Schichten von Topzellen des Typs A und B	75
6.2.	I-U-Daten einer Serie von a-Si:H-Topzellen auf ZnO	77
8.1.	Dunkelkennlinien-Parameter und Parameter zur Beschreibung des spannungsabhängigen Photostroms der Topzellen vom Typ A und B im initial Zustand	92
8.2.	Dunkelkennlinien-Parameter und Parameter zur Beschreibung des spannungsabhängigen Photostroms der Topzellen vom Typ A und B im stabilisierten Zustand	93
8.3.	Dunkelkennlinien-Parameter und Parameter zur Beschreibung des spannungsabhängigen Photostroms von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen	96
8.4.	Gemessene $U_{oc}$ und $FF$ und aus Dunkel-Parametern berechnete Werte $U_{oc}^*$ und $FF^*$ von $\mu$ c-Si:H-Solarzellen unter der Annahme eines konstanten Photostroms $I_{ph}=I_{sc}$	97
9.1.	Vergleich von experimentellen Modulwirkungsgraden und erwarteten Modulwirkungsgraden vor und nach Lichtalterung anhand eines hergestellten Moduls	119
B.1.	Erreichte Wirkungsgrade für a-Si: $H/\mu$ c-Si: $H$ -Testsolarzellen	129

m :	11	r	٠	1	
Tabel	1	enverze	7	ch	nis

B.2. Erreichte Wirkungsgrade für a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H-Module . . . . . . . . . . . . . . . . 129

# Symbole, Abkürzungen

Formelzeichen	Messgröße	Einheit
A	Fläche	$\mathrm{cm}^2,\mathrm{m}^2$
$\alpha$	Absorptionskoeffizient	$\mathrm{cm}^{-1}$
$d_i$	Absorber-Schichtdicke	$\mu\mathrm{m,nm}$
FF	Füllfaktor	1
$E_{04}$	Bandabstand	$\mathrm{eV}$
EQE	Externer Quantenwirkungsgrad	1
$\eta$	Solarzellenwirkungsgrad	1
I	elektrischer Strom	mA, A
$I_{mpp}$	Strom im MPP	mA, A
$I_{ph}$	Photostrom	mA, A
$I_{sc}$	Kurzschlußstrom	mA, A
J	elektrische Stromdichte	$\mathrm{mA}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$
$J_{sc}$	Kurzschlußstromdichte	$\mathrm{mA}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$
$J_{mpp}$	elektrische Stromdichte im MPP	$\mathrm{mA}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$
n	Diodenidealitätsfaktor	1
$ u_{HF}$	Anregungsfrequenz	MHz
$P_d$	Verlustleistung durch Flächenverluste	mW, W
$p_{m{g}}$	Gasdruck	hPa bzw. Torr
$P_i$	ohmsche Verlustleistung zwischen Kontakten	mW, W
$P_l$	Verlustleistung	mW, W
$P_{ls}$	Lichtleistung	W, kW
$P_{max}$	Leistung im MPP	mW, W
$P_r$	ohmsche Verlustleistung im TCO	mW, W
$P_{HF}$	HF-Leistung	W, kW
$P_{HF}$	HF-Leistungsdichte	$ m mW/cm^2,~W/m^2$
$Q_g$	Gasfluß	sccm, slm
R	elektrischer Widerstand	$\Omega, \ \mathrm{k}\Omega$
$R_{dep}$	Depositionsrate	$\mathrm{nm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$
$R_p$	Parallelwiderstand	$\Omega, \ \mathrm{k}\Omega$
$R_s$	Serienwiderstand	$\Omega, \ \mathrm{k}\Omega$
$R_{\square,TCO}$	Flächenwiderstand des TCO	$\Omega$

Leitfähigkeit	$\Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$
spektrale Empfindlichkeit	$A \cdot W^{-1}$
Silankonzentration	1
Temperatur	$^{\circ}\mathrm{C}$
Heizer-Temperatur	$^{\circ}\mathrm{C}$
Substrat-Temperatur	$^{\circ}\mathrm{C}$
Alterungszeit	s, h
Depositionszeit	s, min, h
elektrische Spannung	V
Spannung der Bottomzelle	mV, V
Spannung im MPP	mV, V
Leerlaufspannung	mV, V
Spannung der Stapelsolarzelle	mV, V
Spannung der Topzelle	mV, V
Verschaltungsbreite der Solarzellen	mm, cm
Breite der aktiven Solarzelle	mm, cm
Breite der Flächenverluste	$\mu m$ , mm
	spektrale Empfindlichkeit Silankonzentration Temperatur Heizer-Temperatur Substrat-Temperatur Alterungszeit Depositionszeit elektrische Spannung Spannung der Bottomzelle Spannung im MPP Leerlaufspannung Spannung der Stapelsolarzelle Spannung der Topzelle Verschaltungsbreite der Solarzellen Breite der aktiven Solarzelle

Konstanten	Bezeichnung	$\operatorname{Wert}$		
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,99792458\cdot10^8\mathrm{m\cdot s^{-1}}$		
h	Plancksche Konstante	$6,6260755 \cdot 10^{-34} \mathrm{J \cdot s}$		
k	Boltzmannkonstante	$1,380658 \cdot 10^{-23} \mathrm{J \cdot K^{-1}}$		
q	Elementarladung	$1,60217733 \cdot 10^{-19} \mathrm{C}$		

#### Einheiten

1 Torr  $\hat{=}$  1.33 hPa

#### ${\bf Abk\"{u}rzungen}$

a-Si:H	amorphes (hydrogeniertes) Silizium
DSR	Differential Spectral Response
ESB	Ersatzschaltbild
$_{ m HF}$	Hochfrequenz
HW	Hot-Wire
hPhp	High Power High Pressure (Depositionsregime)
IPV	Institut für Photovoltaik, Forschungszentrum Jülich GmbH
$\mu \text{c-Si:H}$	mikrokristallines (hydrogeniertes) Silizium
MPP	Maximum Power Point

PECVD Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

RF Radio Frequency, 13.56 MHz

RF-PECVD PECVD bei einer Anregungsfrequenz von 13.56 MHz

SWE Staebler-Wronski-Effekt

TCO Transparent Conductive Oxid

TFT Thin Film Transistor

TMB Trimethylbor

VHF Very High Frequency

VHF-PECVD PECVD bei Anregungsfrequenzen oberhalb von 40.68 MHz

### Literaturverzeichnis

- [1] J. Nitsch. Regenerative Energien im 21. Jahrhundert additiv oder alternativ? FVS DGS Themen 2000 S. 4–13 (2000).
- [2] M. KALTSCHMITT und A. WIESE. Erneuerbare Energien. Springer Verlag (1997).
- [3] M. SCHMELA und J. SIEMER. Photon (4) 32–34 (2002).
- [4] BANK SARASIN & CIE. Sarasin Studie PV 2001 Markt, Akteure und Prognosen. Sarasin Studie (2001).
- [5] R.H. BOSSERT, C.J.J. TOOL, J.A.M. VAN ROOSMALEN, C.H.M. WENTINK und M.J.M. DE VAAN. *Thin-Film Solar Cells* (2000). Report von Novem, Report-Nr. DV 1.1.170.
- [6] K. ZWEIBEL. Issues in thin film PV manufactoring cost reduction. Solar Energy Materials and Solar Cells **59** 1–18 (1999).
- [7] G. HAGEDORN. Hidden Energy in Solar Cells and Photovoltaic Power Stations. Proc. of the 9<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference S. 542–545 (1989).
- [8] E.A. Alsema, P. Frankl und K. Kato. Energy Pay-Back Time of Photovoltaic Energy Systems: Present Status and Prospects. In Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, S. 2125–2130 (1998).
- [9] K.E. KNAPP und T.L. JESTER. Initial Empirical Results for the Energy Payback Time of Photovoltaic Modules. In Proc. of the 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 2053–2056 (2000).
- [10] D.E. CARLSON und C.R. WRONSKI. Amorphous silicon solar cell. Applied Physics Letters 28(11) 671–673 (1976).
- [11] D.L. STAEBLER und C.R. WRONSKI. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. Applied Physics Letters **31**(4) 292–294 (1977).
- [12] A. KREUTZMANN. Photon (2) 50-63 (2002).
- [13] W. HERRMANN und A. KREUTZMANN. Photon Special (2) 28–41 (2002).

- [14] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari und W. Warta. *Solar Cell Efficiency Tables, V.19.* Progress in Photovoltaics: Research and Applications **10** 55–61 (2002).
- [15] B.A. Andersson, C. Azar, J. Holmberg und S. Karlsson. *Material Constraints for Thin-Film Solar Cells*. Energy **23**(5) 407–411 (1998).
- [16] A. SHAH, J. MEIER, E. VALLAT-SAUVAIN, C. DROZ, U. KROLL, J. WYRSCH, N. GUILLET und U. GRAF. Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells. Thin Solid Films 403-404 179–187 (2002).
- [17] C. WANG und G. LUCOVSKY. Intrinsic Microcrystalline Silicon Deposited by Remote PECVD: A New Thin-Film Photovoltaic Material. In Proc. of the 21<sup>st</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 1614–1618 (1990).
- [18] J. MEIER et al. Intrinsic Microcrystalline Silicon (μc-Si:H) a promising new Thin Film Solar Cell Material. In Proc. of the 1<sup>st</sup> World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, S. 409–412 (1994).
- [19] S. KLEIN, F. FINGER, R. CARIUS, T. DYLLA, B. RECH, M. GRIMM, L. HOUBEN und M. STUTZMANN. Intrinsic Microcrystalline Silicon Prepared by Hot-Wire CVD for Thin Film Solar Cells. Thin Solid Films (wird veröffentlicht). Beitrag zur: 2<sup>nd</sup> International Conf. on Cat-CVD (Hot-Wire CVD) Process, Denver, USA, 2002.
- [20] J. MEIER, J. SPITZNAGEL, S. FAY, C. BUCHER, U. GRAF, U. KROLL, S. DUBAIL und A. SHAH. Enhanced Light-Trapping for Micromorph Tandem Solar Cells by LP-CVD ZnO. In wird veröffentlicht: Proc. of the 29<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (2002).
- [21] K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, S. Fukuda, T. Sawada, T. Meguro, H. Takata, T. Suezaki, Y. Koi, K. Hayashi, T. Suzuki und A. Nakajima. Large Area Thin Film Si Module. In Technical Digest of the 12<sup>th</sup> International Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 547–548 (2001).
- [22] K. Saito, M. Sano, K. Matsuda, T. Kondo, M. Higasikawa und T. Kariya. High efficiency microcrystalline silicon solar cells by the low temperature plasma CVD method. In Technical Digest of the 11<sup>th</sup> International Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 229–230 (1999).
- [23] O. VETTERL, F. FINGER, R. CARIUS, P. HAPKE, L. HOUBEN, O. KLUTH, A. LAMBERTZ, A. MÜCK, B. RECH und H. WAGNER. *Instrinsic microcrystal-line silicon: A new material for photovoltaics*. Solar Energy Materials and Solar Cells **62** 97–108 (2000).
- [24] K. Yamamoto, M. Yoshimi, T. Suzuki, T. Nakata, T. Sawada, A. Nakajima und K. Hayashi. Large-Area and High Efficiency a-Si/poly-Si Stacked Solar Cell Submodule. In Proc. of the 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 1428 (2000).

- [25] L. Guo, M. Kondo, M. Fukawa, K. Saitoh und A. Matsuda. High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Using Conventional Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. Jpn. J. Appl. Phys. 37 L1116-L1118 (1998).
- [26] L. LEITKNECHT, O. KLUTH, Y. ZIEGLER, X. NIQUILLE, P. TORRES, J. MEIER, N. WYRSCH und A. SHAH. Microcrystalline NIP Solar Cells Deposited at 10 Å/s by VHF-GD. In Technical Digest of the 11<sup>th</sup> International Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 239–240 (1999).
- [27] M. KONDO, M. FUKAWA, L. GUO und A. MATSUDA. *High rate growth of micro-crystalline silicon at low temperatures*. Journal of Non-Crystalline Solids **266-269** 84–89 (2000).
- [28] K. Saito, M. Sano, A. Sakai, R. Hayashi und K. Ogawa. High Efficiency Microcrystalline Silicon Solar Cells at High Deposition Rates. In Technical Digest of the 12<sup>th</sup> International Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 429–430 (2001).
- [29] L. Sansonnens, A.A. Howling und Ch. Hollenstein. Large Area Deposition of Amorphous and Microcrystalline Silicon by Very High Frequency Plasma. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 507, S. 541–546 (1998).
- [30] N. Ito, M. Kondo und A. Matsuda. Large Area Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon by VHF-PECVD using Novel Electrodes. In Proc. of the 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, S. 900–903 (2000).
- [31] Y. KAWAI, M. YOSHIOKA, T. YAMANE, Y. TAKEUCHI und M. MURATA. *Radio-frequency plasma producing using ladder-shaped antenna*. Surface and Coatings Technology **116-119** 662–665 (1999).
- [32] H. Mashima, M. Murata, Y. Takeuchi, H. Yamakoshi, T. Horioka, T. Yamane und Y. Kawai. *Characteristics of very high frequency plasma produced using a ladder-shaped electrode*. Jpn. J. Appl. Phys. **38** 4305–4308 (1999).
- [33] J. Kuske, U. Stephan, F. Stahr, H. Brechtle, A. Kottwitz, B. Rech, D. Lundszien, Müller J., M. Liehr und S. Wieder. VHF Large Area Plasma Processing on Moving Substrates. In Proc. of the 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 2884–2887 (2001).
- [34] B. RECH, T. ROSCHEK, J. MÜLLER, S. WIEDER und H. WAGNER. Amorphous and microcrystalline silicon solar cells prepared at high deposition rates using RF (13.56 MHz) plasma excitation frequencies. In Technical Digest of the 11<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conf., S. 241 (1999).
- [35] B. RECH, T. ROSCHEK, J. MÜLLER, S. WIEDER und H. WAGNER. Amorphous and microcrystalline silicon solar cells prepared at high deposition rates using RF (13.56 MHz) plasma excitation frequency. Solar Energy Materials and Solar Cells 66 267–273 (2001).

- [36] T. ROSCHEK, T. REPMANN, J. MÜLLER, B. RECH und H. WAGNER. Comprehensive study of microcrystalline silicon solar cells deposited at high rate using 13.56 MHz plasma-enhanced chemical vapor deposition. J. Vac. Sci. Technol. A 20(2) 492–498 (2002).
- [37] A. MADAN und M.P. SHAW. The Physics and Application of Amorphous Semiconductors. Academic Press (1988).
- [38] R.A. Street. *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press (1991).
- [39] W. Luft und Y.S. Tsuo. Hydrogenated Amorphous Silicon Alloy Deposition Processes. Applied Physics Series. Marcel Dekker (1993).
- [40] W. Fuhs. Amorphe Materialien für Dünnschichtsolarzellen. In Solarzellen [125], , S. 59–70. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft (1993).
- [41] H.G. WAGEMANN und H. ESCHRICH. Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung. Teubner Studienbücher. Teubner (1994).
- [42] L. Yang, L. Chen und A. Catalano. Intensity and temperature dependence of photodegradation of amorphous silicon solar cells under intense illumination. Applied Physics Letters **59**(7) 840–842 (1991).
- [43] C.R. Wronski. The light induced changes in a-Si:H materials and solar cells where we are now. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 467, S. 7–17 (1997).
- [44] S. Fujikake, H. Ohta, A. Asano, Y. Ichikawa und H. Sakai. *High Quality a-SiO:H Films and Their Application to a-Si Solar Cells*. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 258, S. 875–880 (1992).
- [45] Y. TAWADA, M. KONDO, H. OKAMOTO und Y. HAMAKAWA. Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide as a Window Material for High Efficiency Solar Cells. Solar Energy Materials and Solar Cells 6 299 (1982).
- [46] S. Guha, J. Ynag, P. Nath und M. Hack. Enhancement of Open Circuit Voltage in High Efficiency Amorphous Silicon Alloy Solar Cells. Applied Physics Letters 49(4) 218–291 (1986).
- [47] R. BRÜGGEMANN, C.D. ABEL und G.H. BAUER. Implications of the Defect Pool Model for the Simulation of a-Si:H Solar Cells. In Proc. of the 11<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, S. 676–679 (1992).
- [48] H. STIEBIG, J.-L. NICQUE, TH. EICKHOFF, C. BENEKING und H. WAGNER. Experimental and Numerical Study of a-Si:H Solar Cells. In Proc. of the 12<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 164–167 (1994).

- [49] B. Rech. Solarzellen aus amorphem Silizium mit hohem stabilem Wirkungsgrad. Dissertation, RWTH Aachen (1997).
- [50] M. Kubon, E. Böhmer, F. Siebke, B. Rech, C. Beneking und H. Wagner. Solution of the ZnO/p Contact Problem in a-Si:H based Solar Cells. Solar Energy Materials and Solar Cells 41/42 485–492 (1996).
- [51] E. BÖHMER, F. SIEBKE, R. RECH, C. BENEKING und H. WAGNER. More Insights into the ZnO/a-SiC:H(B) Interface an Improved TCO/p Contact. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 426, S. 519 (1996).
- [52] S. Wieder, B. Rech, O. Kuth, O. Vetterl, W. Reetz und C. Beneking. Optimization of the i-p-TCO-Region in Amorphous Silicon n-i-p Solar Cells. In Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, S. 952–955 (1998).
- [53] S. Wieder. Amorphous Silicon Solar Cells, Comparison of p-i-n and n-i-p Structures with Zinc-Oxide Frontcontact. Dissertation, RWTH Aachen (1999).
- [54] T. ROSCHEK. Entwicklung mikrokristalliner p-Schichten mittels RF-PECVD für Silizium-Dünnschichtsolarzellen mit ZnO-Frontkontakt. Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität (1999).
- [55] A. GROSS, O. VETTERL, A. LAMBERTZ, F. FINGER und H. WAGNER. N-Side illuminated microcrystalline silicon solar cells. Applied Physics Letters 79(17) 2841– 2843 (2001).
- [56] S. VEPŘEK und V. MAREČEK. The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport. Solid-State Electronics 11 683–684 (1968).
- [57] R. FLÜCKIGER, J. MEIER, H. KEPPNER, M. GÖTZ und A. SHAH. Preparation of undoped and doped microcrystalline silicon (μcSi: H) by VHF-GD for pin solar cells. In Proc. of the 23<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 839–844 (1993).
- [58] L. HOUBEN. Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale der Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1998).
- [59] O. VETTERL. On the Physics of Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2001).
- [60] T. Brammer. Die optoelektronischen Eigenschaften von mikrokristallinen Silizium Solarzellen. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2001).
- [61] L. HOUBEN, M. LUYSBERG, P. HAPKE, R. CARIUS, F. FINGER und H. WAGNER. Structural Properties of Microcrystalline Silicon in the Transition from Highly Crystalline to Amorphous Growth. Philosophical Magazine A 77(6) 1447–1460 (1998).

- [62] S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices, 2. Aufl. John Wiley & Sons (1981).
- [63] H. STIEBIG, D. KNIPP, J. ZIMMER und H. WAGNER. Transient Behavior of Optimized nipiin Three-Color Detectors. IEEE Transactions on Electron Devices 45 1438–1444 (1998).
- [64] K.L. Chopra, S. Major und D.K. Pandya. Transparent Conductors a Status Review. Thin Solid Films 102 1–46 (1983).
- [65] B. RECH und H. WAGNER. Potential of amorphous silicon for solar cells. Applied Physics A 69 155–167 (1999).
- [66] C. Beneking, R. Rech, S. Wieder, O. Kluth, H. Wagner, W. Frammels-Berger, R. Geyer, P. Lechner, H. Rübel und H. Schade. *Recent develop*ments of silicon thin film solar cells on glass substrates. Thin Solid Films **351** 241–246 (1999).
- [67] O. Kluth. Texturierte Znikoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Dissertation, RWTH Aachen (2001).
- [68] P. LECHNER, R. GEYER, H. SCHADE, B. RECH und J. MÜLLER. Detailed Accounting for Quantum Efficiency and Optical Losses in a-Si:H Based Solar Cells. In Proc. of the 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 861–864 (2000).
- [69] J. MÜLLER, G. SCHÖPE, O. KLUTH, B. RECH, M. RUSKE, J. TRUBE, B. SZY-SZKA, X. JIANG und G. BRÄUER. *Upscaling of texture-etched zinc oxid substrates for silicon thin film solar cells*. Thin Solid Films **392** 327–333 (2001).
- [70] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl und H.W. Schock. *Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells*. Thin Solid Films **351** 247–253 (1999).
- [71] H. STIEBIG, T. BRAMMER, T. REPMANN, O. KLUTH, N. SENOUSSAOUI und H. WAGNER. Light Scattering in Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells. In Proc. of the 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 549–552 (2000).
- [72] A. LÖFFL, S. WIEDER, B. RECH, O. KLUTH, C. BENEKING und H. WAGNER. Aldoped ZnO films for thin-film solar cells with very low sheet resistance and controlled structure. In Proc. of the 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 2089–2092 (1997).
- [73] W. Frammelsberger, R. Geyer, P. Lechner, H. Rübel, H. Schade, J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth und B. Rech. Effects of TCO Surface Texture on Light Absorption in Thin-Film Silicon Solar Cells. In Proc. of the 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 389–392 (2000).

- [74] T. Brammer, W. Reetz, N. Senoussaoui, O. Vetterl, O. Kluth, B. Rech, H. Stiebig und H. Wagner. *Optical properties of silicon-based thin-film solar cells in substrate and superstrate configuration*. Solar Energy Materials and Solar Cells **74** 469–478 (2002).
- [75] K. SATO, Y. GOTOH, Y. HAYASHI, K. ADACHI und H. NISHIMURA. *Improvement of Textured SnO*<sub>2</sub>:F TCO Films for a-Si Solar Cells. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd. **40** 233 (1990).
- [76] K. SATO, Y. GOTOH, Y. WAKAYAMA, Y. HAYASHI, K. ADACHI und H. NISHI-MURA. *Highly Textured SnO*<sub>2</sub>:F TCO Films for a-Si Solar Cells. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd. **42** 129 (1992).
- [77] B. CHAPMAN. Glow Discharge Processes. John Wiley & Sons (1980).
- [78] R.A. Haefer. Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie Teil I, Beschichtungen von Oberflächen. Springer-Verlag (1987).
- [79] H. Frey und G. Kienel. Dünnschichttechnologie. VDI-Verlag (1987).
- [80] A. MATSUDA, T. YAMAOKA, S. WOLFF, M. KOYAMA, Y. IMANISHI, H. KATAOKA, H. MATSUURA und K. TANAKA. Preparation of Highly Photosensitive Hydrogenated Amorphous Si-C Alloys from a Glow Discharge Plasma. J. Appl. Phys. **60** 4025–4027 (1986).
- [81] A. MATSUDA und K. TANAKA. Guiding Principle for Preparing Highly Photosensitive Si-Based Amorphous Alloys. Journal of Non-Crystalline Solids **97-98** 1367–1374 (1987).
- [82] P. Hapke. VHF-Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Einfluß der Plasmaanregungsfrequenzen auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften. Dissertation, RWTH Aachen (1995).
- [83] N. Shibata, K. Fukuda, H. Ohtoshi, J. Hanna, S. Oda und I. Shimizu. Growth of Amorphous and Crystalline Silicon by HR-CVD (Hydrogen Radical Enhanced CVD). In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 26, S. 225–243 (1987).
- [84] T. ROSCHEK. High rate deposition of microcrystallinie silicon solar cells using 13.56 MHz PECVD prerequisites and limiting factors. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 715, S. A26.5.1–A26.5.6 (2002).
- [85] D. MATARAS et al. (2002). Persönliche Mitteilung.
- [86] S. GOLAY, J. MEIER, S. DUBAIL, S. FAŸ, U. KROLL und A. SHAH. First pin/pin Micromorph Modules by Laser Patterning. In Proc. of the 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, S. 1456–1459 (2000).

- [87] T. REPMANN, W. APPENZELLER, T. ROSCHEK, B. RECH und WAGNER H. Large Area Deposition of Intrinsic Microcrystalline Silicon for Thin Film Solar Cells. In Proc. of the 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 912–915 (2000).
- [88] T. ROSCHEK, T. REPMANN, J. MÜLLER, B. RECH und H. WAGNER. High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Solar Cells using 13.56 MHz PECVD. In Proc. of the 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 150–153 (2000).
- [89] B. RECH, T. ROSCHEK, T. REPMANN, J. MÜLLER, R. SCHMITZ und W. APPENZELLER. *Microcrystalline Silicon for Large Area Thin Film Solar Cells*. Beitrag zur EMRS Strassbourg, 2002, wird in Thin Solid Films veröffentlicht (2002).
- [90] T. ROSCHEK. Microcrystalline Silicon Solar Cells Prepared by 13.56 MHz PECVD. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2003). In Vorbereitung.
- [91] O. VETTERL, A. DASGUPTA, A. LAMBERTZ, H. STIEBIG, F. FINGER und H. WAGNER. Preparation Temperature Effects in Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 664, S. A25.8.1–A25.8.6 (2001).
- [92] T. TAKAHAMA, S. OKOMOTO, K. NINOMIYA, M. NISHIKUNI, N. NAKAMURA, S. TSUDA, M. OHNISHI, S. NAKANO, Y. KISHI und Y. KUWANO. Application of High Temperature Deposition to a-Si Solar Cells. In Technical Digest of the 5<sup>th</sup> International Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 375–378 (1990).
- [93] Y. NASUNO, M. KONDO und A. MATSUDA. Microcrystalline silicon thin-film solar cells prepared at low temperature using PECVD. Solar Energy Materials and Solar Cells **74** 497–503 (2002).
- [94] M. LUYSBERG, C. SCHOLTEN, L. HOUBEN, R. CARIUS, F. FINGER und O. VETTERL. Structural Properties of Microcrystalline Silicon Solar Cells. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., S. A15.2.1–A15.2.6 (2001).
- [95] K. OGAWA, K. SAITO, M. SANO, A. SAKAI und K. MATSUDA. Over 10% efficiency solar cell using microcrystalline silicon. In Technical Digest of the 12<sup>th</sup> International Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 343–346 (2001).
- [96] R.E.I. SCHROPP, Y. Xu, E. IWANICZKO, G.A. ZAHARIAS und A.H. MAHAN. *Microcrystalline silicon for solar cells at high deposition rates by Hot Wire CVD*. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 715, S. A26.3.1–A26.3.6 (2002).
- [97] S. KLEIN, F. FINGER, R. CARIUS, B. RECH, L. HOUBEN, M. LUYSBERG und M. STUTZMANN. High Efficiency Thin Film Solar Cells with Intrinsic Microcrystalline Silicon Prepared by Hot Wire CVD. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 715, S. A26.2.1–A26.2.6 (2002).

- [98] J. MEIER, H. KEPPNER, S. DUBAIL, U. KROLL, P. TORRES, P. PERNET, Y. ZIEG-LER, J.A.A. SELVAN, J. CUPERUS, D. FISCHER und A. SHAH. *Microcrystalline* Single-Junction and Micromorph Tandem Thin Film Silicon Solar Cells. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 507, S. 139–144 (1998).
- [99] K. Yamamoto, A. Nakajima, Y. Tawada, M. Yoshimi, Y. Okamoto und S. Igari. Below 5 μm Thin Film Poly-Si Solar Cell on Glass Substrate Fabricated at Low Temperature. In Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, S. 1284–1289 (1998).
- [100] T. REPMANN, W. APPENZELLER, T. ROSCHEK, B. RECH, O. KLUTH, J. MÜLLER, W. PSYK, R. GEYER und P. LECHNER. Development of a-Si:H/μc-Si:H Thin Film Solar Modules using 13.56 MHz PECVD. In Proc. of the 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 2836–2841 (2001).
- [101] B. RECH, A. WIEDER, C. BENEKING, A. LÖFFL, O. KLUTH, W. REETZ und H. WAGNER. Texture Etched ZnO:Al Films as Front Contact and Back Reflector in Amorphous Silicon p-i-n and n-i-p Solar Cells. In Proc. of the 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 619–622 (1997).
- [102] R. Platz, J. Meier, D. Fischer, S. Dubail und A. Shah. *The Problem of the Top Cell for the Micromorph Tandem*. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 467, S. 699–704 (1997).
- [103] R. Platz, C. Hof, D. Fischer, J. Meier und A. Shah. *High-Ts amorphous top cells for increased top cell currents in micromorph tandem cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells **53** 1–13 (1998).
- [104] B. RECH, S. WIEDER, F. SIEBKE, C. BENEKING und H. WAGNER. *Material Basis of Highly Stable a-Si:H Solar Cells*. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 420, S. 33–38 (1996).
- [105] B. RECH, C. BENEKING, S. WIEDER, U. ZASTROW, F. BIRMANS, W. APPENZEL-LER, O. KLUTH, H. STIEBIG, J. FÖLSCH, H. WAGNER, W. FRAMMELSBERGER, R. GEYER, P. LECHNER, H. RÜBEL, H. SCHADE und H. MAURUS. Challenges in a-Si PV Technology Transfer: From Research Lab to Production Line. In Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, S. 391–396 (1998).
- [106] B. Rech (2002). Persönliche Mitteilung.
- [107] T. REPMANN, W. APPENZELLER, J. KIRCHHOFF, B. SEHRBROCK, O. KLUTH, J. MÜLLER, B. RECH, W. PSYK, R. GEYER und P. LECHNER. Development of Amorphous and Microcrystalline Based Thin Film Solar Modules. In Proc. of the World Renewable Energy Congress VII. Pergamon Press (2002).

- [108] 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 und K.-D. UFERT. The Micromorph Solar Cell: Extending a-Si:H Technology Towards Thin Film Crystalline Silicon. In Proc. of the 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 1053–1056 (1996).
- [109] M. ZEMAN, J.A. WILLEMEN, L.L.A. VOSTEEN, G. TAO und J.W. METSELAAR. Computer modelling of current matching in a-Si:H/a-Si:H tandem solar cells on textured TCO substrates. Solar Energy Materials and Solar Cells 46 81–99 (1997).
- [110] C. Hof. Thin Film Solar Cells of Amorphous Silicon: Influence of i-layer Material on Cell Efficiency. Dissertation, Université de Neuchatel (1999).
- [111] R.S. CRANDALL. Modeling of thin film solar cells: Uniform field approximation. J. Appl. Phys. **54**(12) 7176–7186 (1983).
- [112] R.C. Somayajula, T. Brammer und H. Stiebig (2002). Persönliche Mitteilung.
- [113] J. ZIMMER, H. STIEBIG und H. WAGNER. Investigations of the electronic transport in pin solar cells based on microcrystalline silicon by 2D numerical modeling. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 507, S. 377–382 (1998).
- [114] X. Xu, J.C. Yang und S. Guha. Stability Studies of Component Cells for Multijunction Amorphous Silicon Alloy Solar Cells. In Proc. of the 23<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 971–976 (1993).
- [115] M.B. VON DER LINDEN, J. HYVÄRINEN, W. LOYER und R.E.I. SCHROPP. *Thickness Optimization of a-Si:H/a-Si:H Tandem Modules*. In *Proc. of the 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, S. 284–287 (1995).
- [116] J. Springer, A. Poruba, M. Vanecek, S. Fay, L. Leitknecht, N. Wyrsch, J. Meier, A. Shah, T. Repmann, O. Kluth, H. Stiebig und B. Rech. *Improved optical model for thin film silicon solar cells*. In *Proc. of the 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, S. 2830–2835 (2001).
- [117] Y. GUPTA, H. LIERS, S. WOODS, S. YOUNG, R. DEBLASIO und L. MRIG. Optimization of a-Si Solar Cell Current Collection. In Proc. of the 16<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 1092–1101 (1982).
- [118] P. LECHNER und H. SCHADE. Photovoltaic Thin-Film Technology Based on Hydrogenated Amorphous Silicon. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 10 85–97 (2002).
- [119] J. MEIER, E. VALLAT-SAUVAIN, S DUBAIL, U. KROLL, J. DUBAIL, S. GOLAY, L. LEITKNECHT, P. TORRES, S. FAY, D. FISCHER und A. SHAH. *Microcrystal-line/micromorph silicon thin-film solar cells prepared by VHF-GD technique*. Solar Energy Materials and Solar Cells **66** 73–84 (2001).

- [120] K. Saito, M. Sano, K. Matuda, T. Kondo, T. Nishimoto, K. Qgawa und I. Kajita. *High Efficiency a-Si/µc-Si Stacked Solar Cell*. In *Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, S. 351–354 (1998).
- [121] 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 und J. KOEHLER. On the way towards high efficiency thin film silicon solar cells by the micromorph concept. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 420, S. 3–14 (1996).
- [122] J. MEIER, S DUBAIL, R. PLATZ, P. TORRES, U. KROLL, J.A. ANNA SELVAN, N. PELLATON VAUCHER, CH. HOF, D. FISCHER, H. KEPPNER, R. FLÜCKIGER, A. SHAH, V. SHKLOVER und K.-D. UFERT. Towards high-efficiency thin-film silicon solar cells with the micromorph concept. Solar Energy Materials and Solar Cells 49 35–44 (1997).
- [123] S. KLEIN, F. FINGER, R. CARIUS, O. KLUTH, L. BAIA NETO, H. WAGNER und M. SUTZMANN. Intrinsic Microcrystalline Silicon by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition for Solar Cell Applications. In Proc. of the 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., S. 2965–2968 (2001).
- [124] S.J. Jones, R. Crucet, R. Capangpangan, M. Izu und A. Banerjee. Assessment of the Use of Microcrystalline Silicon Materials Grown at Rates Near 15 Å/s as i-layer Material for Single and Multi-Junction Solar Cells. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 664, S. A15.1.1–A15.1.6 (2001).
- [125] D. MEISSNER. Solarzellen. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft (1993).

#### Dank

Mein Dank gilt allen, die mich bei dieser Arbeit direkt oder indirekt unterstützt haben.

Mein persönlicher Dank gilt meiner Frau Dorothee und meiner Tochter Clara, die mich im Alltag motiviert haben und dadurch wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben (meine Frau erwartete das Erreichen von 15 % Solarzellen-Wirkungsgrad; darin mußte ich sie leider enttäuschen).

Herrn Prof. Dr. Klaus Heime gilt mein herzlicher Dank für die Übernahme des Gutachtens und die Begleitung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Heribert Wagner danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Möglichkeit, an seinem ehemaligen Institut (IPV) die Arbeit durchzuführen. Er hat entscheidend zum Aufbau einer Prozeßtechnologie am IPV beigetragen.

Bei Herrn Dr. Bernd Rech möchte ich mich in besonderer Weise für die ausgezeichnete und zugleich motivierende wissenschaftliche Betreuung am IPV sowie für den großen zeitlichen Einsatz für die Doktorarbeit bedanken. Es macht Freude, gemeinsam am Erfolg der Photovoltaik zu arbeiten. Dr. Bernd Rech und Dr. Joachim Müller haben mich zur Durchführung der Doktorarbeit angespornt.

In gleicher Weise danke ich Herrn Wolfgang Appenzeller, der die anlagentechnische Unterstützung mit nicht zu übertreffendem Einsatz geleistet hat. Ohne seinen besonderen Einsatz wäre die Arbeit unmöglich gewesen.

Herrn Tobias Roschek, der zur gleichen Zeit eine Doktorarbeit über die Entwicklung von mit RF-PECVD hergestellter mikrokristalliner Solarzellen durchführte, möchte ich für den intensiven Erfahrungsaustausch danken. Er hat mit wesentlichen Vorarbeiten und wichtigen parallelen Arbeiten zu dieser Arbeit beigetragen.

Für die Präparation und Charakterisierung "unzähliger" Solarzellen sowie die technische Unterstützung danke ich Herrn Joachim Kirchhoff. Für die Präparation von Solarmodulen, Substraten und Proben bedanke ich mich bei Frau Brigitte Sehrbrock, Frau Hilde Siekmann, Herrn Gunnar Schöpe und Frau Silke Michel. Frau Hilde Siekmann danke ich außerdem für das freundliche Arbeitsklima im Büro.

Mein ganz herzlicher Dank gilt den Herren Franz Birmans, Wilfried Reetz und Christoph Zahren für die technische Unterstützung bei der Meßtechnik. Frau Resi Nieveler

möchte ich für die elektrotechnische Unterstützung bei der Erweiterung der PECVD-Anlage danken.

Ein herzlicher Dank gilt den Mitarbeitern der Firma RWE SCHOTT Solar GmbH am Standort Putzbrunn, insbesondere den Herren Walter Psyk, Robert Geyer und Peter Lechner, die sich intensiv mit der Laserprozessierung sowie der Herstellung und Charakterisierung der ersten a-Si: $H/\mu c$ -Si:H-Solarmodule auseinandergesetzt haben.

Für die Durchführung von Messungen bedanke ich mich außerdem bei Herrn Josef Klomfaß, Herrn Dr. Reinhard Carius, Frau Tsvetelina Merdzhanova und Herrn Uwe Zastrow.

Für die Unterstützung bei den Korrekturarbeiten möchte ich mich herzlich bei den Herren Dr. Joachim Müller, Dr. Bernd Rech, Dr. Oliver Kluth, Dr. Mathias Krause, Dr. Helmut Stiebig, Wolfgang Appenzeller und Andreas Lambertz sowie meiner Schwester Frau Dorothea Wendel bedanken.

Für hilfreiche und anregende Diskussionen herzlichen Dank an die Herren Dr. Helmut Stiebig, Dr. Torsten Brammer und Dr. Reinhard Carius.

Für CFD-Simulationen im Rahmen des DOIT-Projektes möchte ich mich besonders bei Dimitris Mataras et al. von der Universität Patras bedanken.

Herrn Manfred Ruske von der Firma Applied Films GmbH & Co KG danke ich für die Bereitstellung von TCO Substraten.

Schließlich möchte ich mich sehr bei meinen Eltern bedanken, die besonders während des Studiums tatkräftige und fachliche Unterstützung geleistet haben sowie mein Interesse für Photovoltaik unterstützt haben.



Jül-4082 August 2003 ISSN 0944-2952