

Kapitel 6

Elektrische Volumeneigenschaften und Grenzflächendefekte in CuGaSe₂-Solarzellen

In diesem Kapitel wird die Untersuchung der in dieser Arbeit präparierten CuGaSe₂-Solarzellen mit der Methode der spannungsabhängigen Quanteneffizienz (QE) vorgestellt. Die verbesserten Stromsammlungseigenschaften, die aus der optimierten Abscheidung des CdS-Puffers resultieren (Kap. 4), werden nun genauer betrachtet. Mit Hilfe eines Modells zur Beschreibung der spannungsabhängigen effektiven Sammlungslänge der Minoritätsladungsträger wird gezeigt, dass der Gewinn an Effizienz im wesentlichen auf eine höhere Bandverbiegung im Absorber zurückzuführen ist. Dies wiederum kann durch eine Reduktion der Grenzflächenladungsdichte am CuGaSe₂/CdS-Heteroübergang erklärt werden.

6.1 Experimenteller Aufbau

Zur Messung der externen QE wird monochromatisches und moduliertes Licht auf die Solarzelle fokussiert. Der von der Solarzelle erzeugte Photostrom wird mit einem IU-Wandler verstärkt und durch Lock-In Technik ausgewertet. Aus dem Verhältnis zwischen dem Photostrom der Solarzelle und dem einer kalibrierten Referenzdiode bei einer jeweiligen Wellenlänge ergibt sich die spektral aufgelöste QE. Eine detaillierte Beschreibung des dazu verwendeten experimentellen Aufbaus findet sich in [52].

6.2 Einfluss der Puffermodifikation auf die Stromsammlung

In Kap. 4.2 wurde bereits in Tab. 4.2 dargestellt, dass die modifizierte Pufferabscheidung zu einer höheren Leerlaufspannung und einem höheren Kurzschlussstrom der Solarzellen führt. Der spektral abhängige Zugewinn der Photostromsammlung wurde mittels Quanteneffizienzmessungen untersucht und ist in Abb. 6.1 zu sehen. Die verbesserte Stromsam-

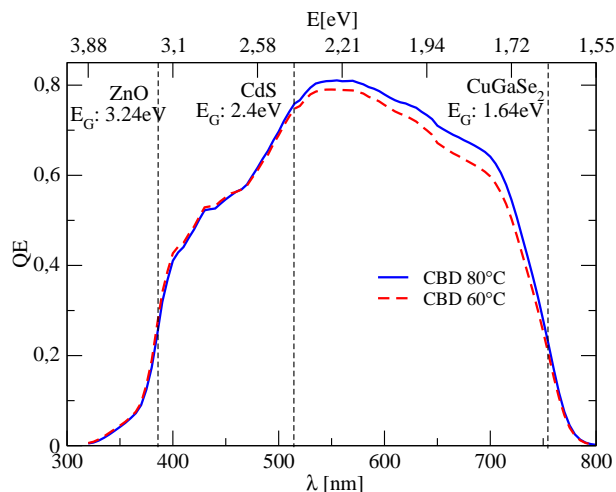


Abbildung 6.1: Quanteneffizienz der beiden in Tab. 4.2 gezeigten Solarzellen, deren Pufferschichten mit dem herkömmlichen und dem verbesserten Verfahren bei höheren Temperaturen abgeschieden wurden. Die Bandlücken der einzelnen Schichten sind eingezeichnet.

lung der 80°C CBD-Zellen bei Wellenlängen nahe der

Bandlücke ist exemplarisch. Wie unten gezeigt wird, kann dies mit einer höheren effektive Sammlungs-länge der Minoritätsladungsträger erklärt werden. Bei kurzen Wellenlängen hingegen ist die QE im Ab-sorptionsbereich des CdS und des ZnO gleich, was auf identische Schichtdicken hindeutet.

6.3 Quanteneffizienz unter Vorspan-nung

Die Berechnung der wellenlängenabhängigen Strom-sammlung nach dem Gärtner-Modell [49] wurde in Kap. 2 vorgestellt. Zur numerischen Anpassung der QE wird die von Klenk [50] eingeführte Vereinfachung angewendet:

$$QE(\alpha(\lambda)) = K(1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot L_{eff})) \quad (6.1)$$

Hiermit wird die experimentell gemessene QE bei Wellenlängen im Bereich der Absorberbandlücke angepasst, um so die Größe der *effektiven Sammlungs-länge* L_{eff} bestimmen zu können. Sie definiert sich als Summe der Raumladungszonenweite im Absorber und der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger zu $L_{eff} = w_a + L_d$ und gibt die maximale Erzeugungstiefe der Ladungsträger im Absorber an, die zur Stromsammlung beitragen können. Durch diese Vereinfachung ist die Separierung von L_d und w_a nur unter Zuhilfenahme von QE-Messungen unter angelegter Spannung möglich.

Annahme des nun vorgestellten Modells ist, dass die Diffusionslänge der photogenerierten Ladungs-träger ortsunabhängig ist und unter Anlegen einer Vorspannung unbeeinflusst bleibt. Nur die Raum-ladungszonenweite wird dabei variiert, und mit Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der Raum-ladungszonenweite und der angelegten Spannung wird diese bestimmbar.

Im Gegensatz zu einer Schottky-Diode erstreckt sich der Bereich der Bandverbiegung einer ZnO/CdS/CuGaSe₂-Struktur nicht nur auf den Absorber. Es wird daher ein Modell [52, 53, 54] beschrieben, das sowohl die Anwesenheit von Grenz-flächenzuständen am Absorber/Puffer-Übergang als auch die Ausdehnung und Dotierung der Pufferschicht berücksichtigt.

Ausgangspunkt für dieses Modell ist die Ladungsneu-tralität am pn-Übergang [116]:

$$Q_n + qd_pN_p - Q_i - qw_aN_a = 0 \quad (6.2)$$

Durch eine auf der Fensterseite des ZnO/CdS-Übergangs liegende Grenzflächenladungsdichte Q_n kann beschrieben werden, dass der Bereich der Band-verbiegung in der hochdotierten Fensterschicht vernachlässigbar klein ist. Mit dem zweiten Term wird mit der Dotierkonzentration des Puffers N_p und der Dicke d_p die Ladung im Bereich der Pufferschicht berücksichtigt. An der Absorber/Puffer-Grenzfläche wird die Existenz einer Flächenladungsdichte Q_i angenommen. Der vierte Term gibt mit der Dotierkonzentration des Absorbers N_a und der Ausdehnung der Raumladungszone im Absorber w_a die Ladungen im Absorberbereich an. Man nimmt weiterhin an, dass die Pufferschicht n-leitend ist und die Grenzflächenzu-stände akzeptorischer Natur sind, was durch das spä-tere Ergebnis gerechtfertigt wird.

Für die weitere Überlegung wird das Bandschema in Abb. 6.2 hinzugezogen. Die Leitungsbanddiskontinui-

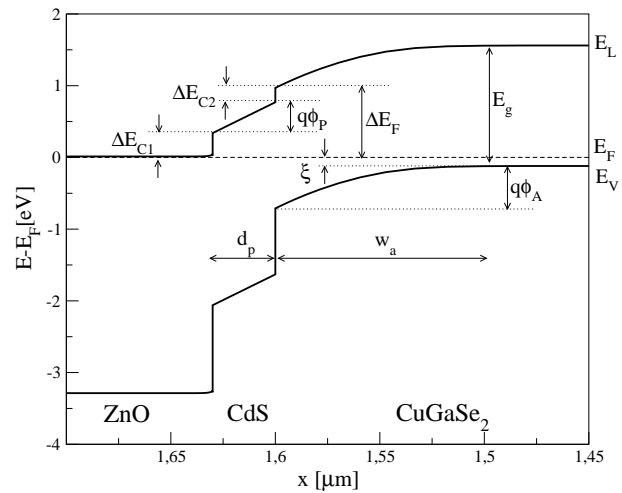


Abbildung 6.2: Schematisches Banddiagramm einer CuGaSe₂/CdS/ZnO-Heterostruktur. E_F ist das Fermi-niveau, ΔE_{C1} bzw. ΔE_{C2} die Leitungsbanddiskontinui-täten und ξ ist der Abstand zwischen Valenzband und E_F . ϕ_p und ϕ_A bezeichnen den Potentialabfall über den Puffer bzw. den Absorber.

täten $\Delta E_{C1,2}$ des Heteroübergangs müssen dabei be-rücksichtigt werden.

Falls innerhalb der Pufferschicht völlige Verarmung herrscht, ist $\phi_p = \frac{Q_n d_p}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{q N_p d_p^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_r}$ der Potentialabfall über die Pufferschicht. Auf der Seite des ZnO-Fensters gilt:

$$\frac{q Q_n d_p}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{q^2 N_p d_p^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} + \Delta E_{C1} + \Delta E_{C2} - \Delta E_F = 0 \quad (6.3)$$

Auf der Absorberseite der Pufferschicht ergibt sich hingegen:

$$0 = E_G - \frac{q^2 N_a w_a^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} - \xi - \Delta E_F \quad (6.4)$$

Der Potentialabfall im Absorber $\phi_A = \frac{q N_a w_a^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_r}$ entspricht dabei der Diffusionsspannung V_D und ξ ist der Abstand vom Fermi-niveau zum Valenzband im Bahnbereich des Absorbers. Da sowohl für CdS als auch CuGaSe₂ $\epsilon_r \approx 10$ gilt [131, 90], wird aus Gründen der Einfachheit für die folgende Rechnung auf eine Unterscheidung verzichtet.

Bei Anlegen einer Spannung V entspricht qV der Differenz von Gl. 6.3 und 6.4. Durch Gleichsetzen von Gl. 6.3 und 6.4 mit Ersetzung von Q_n durch Gl. 6.2 ergibt sich schließlich in Gegenwart einer Spannung V :

$$w_a(V) = -d_p + \sqrt{d_p^2 + \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r}{q^2 N_a} \left(E_g - \Delta E_c - \xi - \frac{q Q_i d_p}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{q^2 d_p^2 N_p}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} - qV \right)} \quad (6.5)$$

Hier ist berücksichtigt, dass sich die Raumladungszone auch über den Puffer erstreckt und dass die Spannung auch über Banddiskontinuitäten $\Delta E_C = \Delta E_{C1} + \Delta E_{C2}$ und Grenzflächenladungen reduziert wird. Die Abhängigkeit der Raumladungszonenweite von der angelegten Spannung ist in diesem Modell ebenfalls eine Wurzelfunktion.

Nach Ersetzen von $w_a(V)$ durch $L_{eff}(V) - L_d$ gilt dann:

$$(L_{eff}(V) - L_d + d_p)^2 = d_p^2 + \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r}{q^2 N_a} \left(E_g - \Delta E_c - \xi - \frac{q Q_i d_p}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{q^2 d_p^2 N_p}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} - qV \right) \quad (6.6)$$

Die Methode für die Auswertung einer QE-Messung unter verschiedenen Vorspannungen wird nun ersichtlich: $L_{eff}(V)$ lässt sich für die jeweils angelegte äussere Spannung V durch Anpassung von Gl. 6.1 an die

Messdaten ermitteln. Die Pufferschichtdicke d_p ist bekannt, und L_d wird unter Erfüllung der Bedingung angepasst, dass $(L_{eff}(V) - L_d + d_p)^2$ eine lineare Funktion von V sein muss.

Beachtet werden muss allerdings noch, dass die QE unter Vorspannung durch einen nicht verschwindenden Serienwiderstand, der sich im Experiment hauptsächlich durch die Kontaktierung der Solarzelle ergibt, modifiziert wird. Daher fällt bei hohen Vorspannungen nicht die gesamte angelegte Spannung über der Raumladungszone ab. Ist der Serienwiderstand in erster Näherung von der Beleuchtung unabhängig, muss die gemessene Quantenausbeute bei einer bestimmten Spannung jeweils um einen konstanten Faktor korrigiert werden [54, 132].

Für die Auswertung der gemessenen QE nach Gl. 6.1 ist dies jedoch unerheblich, da die Anpassung der effektiven Sammlungslänge L_{eff} durch Multiplikation mit einer Konstanten nicht beeinflusst wird.

6.4 Bestimmung der effektiven Sammlungslänge

Um die gemessenen QE-Daten nach Gl. 6.1 auswerten zu können, muss der Absorptionskoeffizient der Absorberschichten bekannt sein. Hierfür kann nicht auf Literaturdaten zurückgegriffen werden, da der Absorptionsverlauf vor allem im bandlückennahen Bereich sehr stark von der Zusammensetzung abhängig ist und auch die Energie der Bandlücke selbst variiert [133, 134, 135].

Daher wurde die Absorberschicht in dem jeweiligen Präparationsprozess sowohl auf Glas/Mo für die Verwendung in Solarzellen als auch auf unbeschichteten Glassubstraten abgeschieden. An den Glas/CuGaSe₂-Schichten wurde mittels Transmissionsmessung der Absorptionskoeffizient ermittelt und zur Bestimmung der effektiven Sammlungslänge aus den QE-Daten herangezogen. Eine Annahme dieses Verfahrens ist, dass das Schichtwachstum von CuGaSe₂ auf Glas- bzw. Glas/Mo-Substraten vergleichbar ist und in Bezug auf die Absorptionseigenschaften weitgehend identische Schichten vorliegen.

Die ausgeprägte Abhängigkeit des CuGaSe₂-Absorptionskoeffizienten von der Schichtzusammensetzung ist in Abb. 6.3 gezeigt. Der Absorptions-

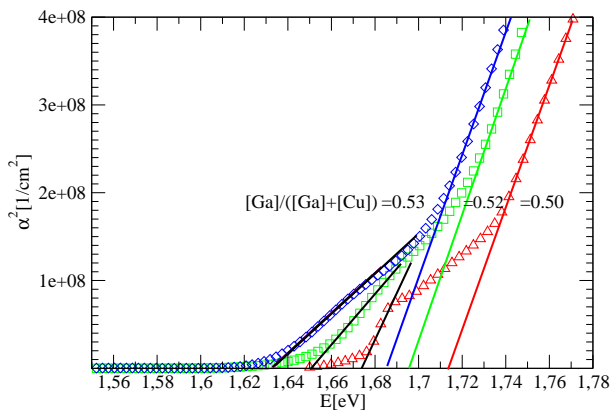


Abbildung 6.3: Quadrat des Absorptionskoeffizienten von polykristallinem CuGaSe₂ vs. Energie. Die Energie der Bandlücke ändert sich von etwa 1.675 eV für die stöchiometrische Schicht mit zunehmendem Ga-Gehalt zu 1.635 eV für eine Zusammensetzung von $[Ga]/([Ga]+[Cu])=0,53$, zudem werden die Absorptionskanten unschärfer.

koeffizient wurde mit Hilfe des Programms *Diplot* [136] bestimmt, wobei sowohl die Oberflächen-schichtrauigkeit als auch Interferenzerscheinungen und Mehrfachbrechung an dem Luft/Glas/CuGaSe₂/Luft-Schichtsystem berücksichtigt werden konnten. Durch die Aufspaltung des Valenzbandes (siehe auch Abb. 2.2, Kap. 2) ist in Abb. 6.3 ausser der fundamentalen Bandlücke auch ein weiterer Übergang zu erkennen. Wie aus der Darstellung ersichtlich wird, wurde die Energie der beiden Bandübergänge aus der Auftragung von α^2 gegen $E = h\nu$ gemäß $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_G)^{1/2}$ ermittelt.

So liegt die Energie der fundamentalen Bandlücke E_{G1} bei den untersuchten Schichten mit zunehmendem Ga-Gehalt zwischen 1.68 und 1.63 eV, während die Energie E_{G2} des zweiten Übergangs zwischen 1.72 und 1.68 eV zu finden ist. Weiterhin werden die Absorptionkanten mit zunehmendem Ga-Gehalt unschärfer.

Dieser Sachverhalt spiegelt sich naturgemäß im Verlauf der Quantenausbeuten von Solarzellen mit Absorbieren unterschiedlicher Komposition wieder, wie anhand von QE-Messung in Abb. 6.4 an Solarzellen mit stöchiometrischen und Ga-reichen Absorbenschichten gezeigt ist. Der Verlauf der QE im bandlückennahen Bereich kann durch Gl. 6.1 nur

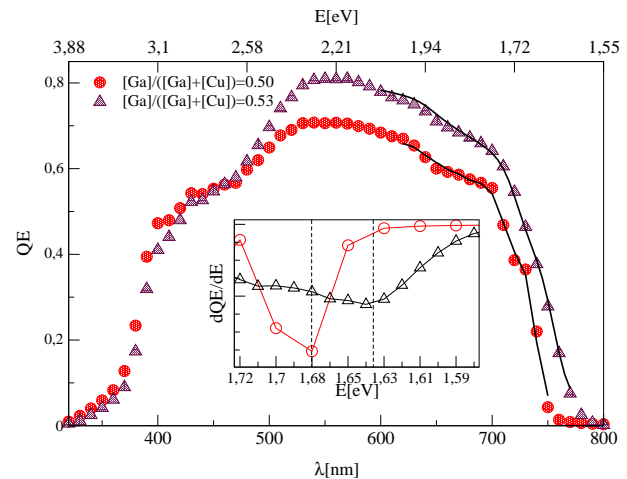


Abbildung 6.4: Quantenausbeute einer stöchiometrischen und einer Ga-reichen Solarzelle (Punkte bzw. Dreiecke) sowie die jeweils nach Gl. 6.1 im langwelligen Bereich angepasste Funktion (durchgezogene Linie). Zusätzlich ist die differentielle QE gezeigt, die zur Bestimmung der effektiven fundamentalen Bandlücke herangezogen werden kann. Für die fundamentale Bandlücke ergibt sich eine Energie von etwa 1.680 bzw. 1.635 eV.

mit Kenntnis des Absorptionskoeffizienten für jeweils eine Schichtzusammensetzung sehr gut angepasst werden. Die effektive Sammlungslänge L_{eff} wurde nach Gl. 6.1 für die stöchiometrische und die Ga-reiche Solarzelle zu 740 nm und 690 nm bestimmt.

Wie zu erwarten, ist auch in den Quantenausbeuten zu erkennen, dass die Absorptionskanten bei Ga-reichen Absorbieren unscharf werden und sich die Bandlücke zu niedrigeren Energien verschiebt. Die durch das Extremum von dQE/dE angenäherten Werte der fundamentalen Bandlücke des Absorbiers stimmen gut mit den aus der Absorptionsbestimmung extrahierten Daten überein, die Abweichungen sind geringer als 0.01 eV.

6.5 Auswirkung der Puffermodifikation auf die Spannungsabhängigkeit der Quanteneffizienz

Um den bereits in Kap. 4 vorgestellten Gewinn an Effizienz durch die Modifikation der CdS-

Pufferabscheidung näher zu untersuchen (Tab. 4.2), wurden spannungsabhängige QE-Messungen an Solarzellen mit identischen Absorberschichten und unterschiedlich präparierten Pufferschichten durchgeführt. Die in Abb. 6.1 ersichtliche verbesserte Stromsammmlung im langwelligen Bereich ist exemplarisch für die optimierte Pufferpräparation durch eine Erhöhung der CdS-Abscheidetemperatur von 60°C auf 80°C. Bei Erhöhung der CBD-Temperatur wurde in [108] ebenfalls von einer höheren Stromsammmlung im bandlückennahen Bereich von CuGaSe₂-Solarzellen berichtet.

Das Verhalten der QE unter Vorspannungen zwischen -0.4 V und +0.6 V und die nach obigem Verfahren beschriebene Anpassung der Daten ist in Abb. 6.5 dargestellt. Durch die angelegte Spannung wird die Weite

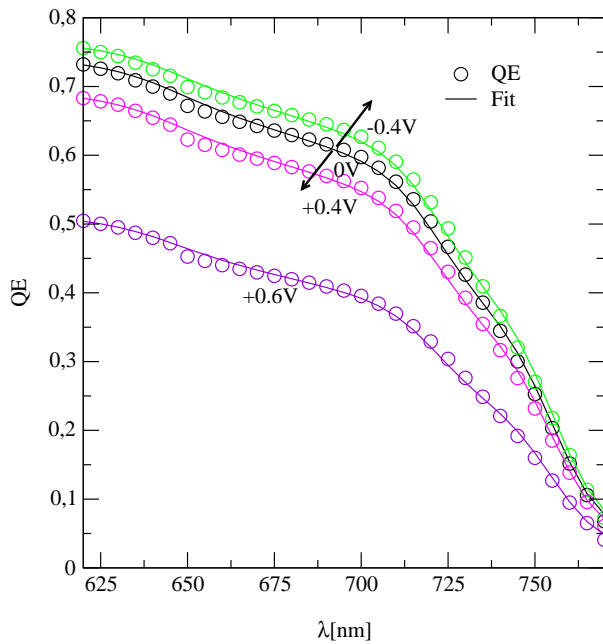


Abbildung 6.5: QE einer CuGaSe₂-Solarzelle unter Vorspannung zwischen -0.4 V und +0.6 V (Punkte) und jeweilige Anpassung der Daten nach Gl. 6.1 (durchgezogene Linie). Die effektive Sammlungslänge wird durch die Weite der RLZ variiert, die sich unter Aufprägung einer positiven bzw. negativen Spannung nach Gl. 6.5 verringert bzw. erhöht.

der RLZ w_a variiert und daher ändert sich die Tiefe in der Absorberschicht, bis zu der die photogenerierten Ladungsträger zur Stromsammmlung beitragen.

Nun wird die spannungsabhängige Variation der

Raumladungszonenweite der beiden in Tabelle 4.2 aufgeführten Solarzellen mit Pufferabscheidung bei 60°C und 80°C verglichen (Abb. 6.6). Die nach Gl. 6.5 geforderte lineare Funktion von $(L_{eff}(V) - L)^2$ in Abhängigkeit der angelegten Spannung V wurde durch die geeignete Wahl von $L_{80} = 550\text{nm}$ und $L_{60} = 540\text{nm}$ erlangt. Mit einem Wert der effektiven Sammlungslängen von $L_{eff,60}(0V) = 644\text{nm}$ und $L_{eff,80}(0V) = 684\text{nm}$ ohne Vorspannung ergibt sich daher mit einer Pufferschichtdicke von $d_p = 30\text{nm}$ für die Diffusionslängen $L_{d,60} = 570\text{nm}$ und $L_{d,80} = 580\text{nm}$. Für die Raumladungszonenweite $w_a(0V) =$

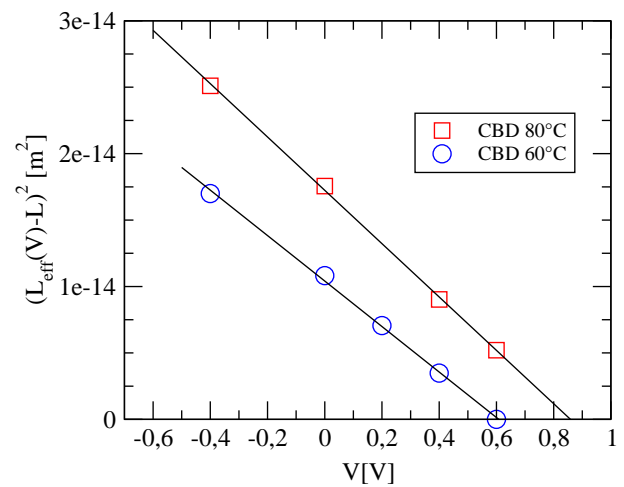


Abbildung 6.6: Die Wahl von $L_{80} = 550\text{nm}$ und $L_{60} = 540\text{nm}$ führt zu der in Gl. 6.5 geforderten Linearfunktion von $(L_{eff}(V) - L)^2$ und V .

$L_{eff}(0V) - L_d$ berechnet sich somit eine Ausdehnung von $w_{a,60} = 74\text{nm}$ und $w_{a,80} = 104\text{nm}$.

Gl. 6.5 ermöglicht des weiteren noch die Extraktion zweier zusätzlicher Parameter. So lässt sich in diesem Modell über die Steigung der Geraden in Abb. 6.6

$$m = \frac{2\varepsilon}{qN_a}, \quad (6.7)$$

die effektive Absorberdotierung N_a berechnen. Sie liegt für die untersuchten Solarzellen bei $N_{a,60} = 6.5e16\text{cm}^{-3}$ bzw. $N_{a,80} = 5.2e16\text{cm}^{-3}$. Unter Vernachlässigung der in d_p quadratischen Terme – aufgrund der nur wenigen Nanometer dicken Pufferschicht – gibt der extrapolierte Schnittpunkt V_D mit der

x-Achse

$$V_D = \frac{1}{q} \left(E_g - \Delta E_c - \xi - \frac{qQ_i d_p}{\epsilon} \right) \quad (6.8)$$

die Spannung an, bei der die Raumladungszonenweite im Absorber $w_a(V_D)=0$ ist, und die gesamte Spannung über der Pufferschicht abfällt. In diesem Fall verlaufen die Bänder im CuGaSe₂ flach, daher entspricht V_D der maximalen Bandverbiegung im Absorber und somit der Diffusionsspannung. Die Werte ergeben sich zu $V_{D,60} = 0.6V$ und $V_{D,80} = 0.85V$

6.6 Einfluss der Grenzflächendefekte auf den pn-Übergang

Die mit Hilfe dieser Auswertung gewonnenen Werte sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Die aufgrund

Tabelle 6.1: Aus dem beschriebenen Modell der spannungsabhängigen Quanteneffizienz für CuGaSe₂-Solarzellen ermittelte Eigenschaften.

CBD-Temp	$L_{eff}(0V)$ [nm]	L_d [nm]	$w_a(0V)$ [nm]	N_a [cm^{-3}]	V_D [V]
60°C	644	570	74	$6.5 \cdot 10^{16}$	0.6
80°C	684	580	104	$5.2 \cdot 10^{16}$	0.85

der erhöhten Temperatur der Pufferabscheidung optimierten Solarzellen sind charakterisiert durch eine höhere effektive Sammlungslänge, die sich aus einer geringfügig höheren Diffusionslänge und eine vergrößerten Raumladungszonenweite zusammensetzt. Eine im wesentlichen unveränderte Diffusionslänge der Elektronen ist bei identischen Absorbern zu erwarten, und innerhalb der Grenzen des Modells kann der ermittelte Wert auch als unverändert betrachtet werden. Die vergrößerte Raumladungszonenweite $w_{a,80}$ wird hingegen plausibel, da sie mit einer geringeren effektiven Absorberdotierung korreliert ist. Diese wiederum kann dadurch erklärt werden, dass bei höherer Temperatur der chemischen Badabscheidung die Diffusion von Cd in den Absorber verstärkt wird. Auf der Cu-armen Absorberoberfläche können die donatorartigen Cd_{Cu}-Atome die effektive Dotierung im grenzflächennahen Bereich des Absorbers reduzieren [17, 117].

Ein signifikanter Unterschied der extrahierten Parameter liegt in der höheren Diffusionsspannung $V_{D,80}$. Der Effizienzgewinn der optimierten Solarzellen resultiert nicht nur aus einer verbesserten Stromsammlung, sondern auch aus einer höheren Leerlaufspannung (Tab. 4.2), welche mit einer stärkeren Bandverbiegung im Absorber einher geht.

Unter der Annahme, dass die variierte CdS-Pufferabscheidung im wesentlichen nur den mit Q_i behafteten Term in Gl. 6.8 ändert, kann die Veränderung der Diffusionsspannung um 250 mV mit einer unterschiedlichen Flächenladungsdichte an der Absorber/Puffergrenzfläche begründet werden.

Voraussetzung für eine Abschätzung der Ladungsdichte Q_i ist allerdings, dass die Banddiskontinuitäten ΔE_C genau bekannt sind, experimentell bestimmte Werte weisen jedoch eine beträchtliche Schwankung auf. Mit der Annahme $\Delta E_C = 0.45eV$ [108, 137, 138] und einer effektiven Bandlücke von 1.64 eV ergibt eine obere Abschätzung für die Grenzflächenladungsdichte $Q_{60} \approx 1e12 \frac{q}{cm^2}$ und etwa $Q_{80} \approx 0.5e12 \frac{q}{cm^2}$. Um abzuschätzen, ob eine derartige Variation der Bandverbiegung im Absorber durch den Einbau von Grenzflächenladungen der betrachteten Größenordnung realistisch ist, wurde eine numerische Simulation mit dem Programm SCAPS [40] durchgeführt. Abb.

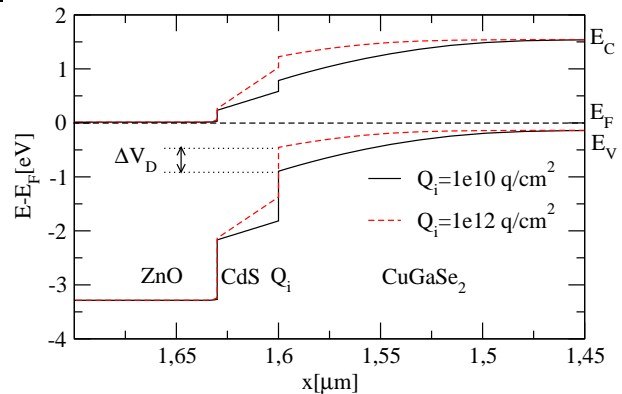


Abbildung 6.7: Änderung des Bandverlaufs am CuGaSe₂/CdS-Übergang bei Annahme von $1e12 cm^{-2}$ bzw. $1e10 cm^{-2}$ besetzten akzeptorischen Grenzflächenzuständen, numerisch berechnet mit dem Programm SCAPS.

6.7 zeigt die beträchtliche Änderung des Bandverlaufes bei einer Akzeptordichte von $Q_i \approx 1e12 \frac{q}{cm^2}$ bzw.

$1e10\frac{q}{cm^2}$ an der Stelle der CuGaSe₂/CdS-Grenzfläche. Für die Simulation wurde angenommen, dass die Grenzflächenakzeptoren vollständig besetzt sind.

Unter der Annahme von $Q_{60} = 1e12\frac{q}{cm^2}$ und $Q_{80} = 0.5e12\frac{q}{cm^2}$ ergibt sich $\Delta V_D \approx 220$ mV. Eine Änderung der Bandverbiegung um 250 mV im Absorber ist also durchaus durch eine unterschiedliche Grenzflächenladungsdichte im angegebenen Bereich denkbar.

Ist die geringere Grenzflächenladungsdichte mit einer geringeren Zustandsdichte verknüpft, so wirkt sich dies auch günstig auf die Grenzflächenrekombination aus, die direkt mit der Anzahl der Rekombinationszentren verknüpft ist.

