

Kapitel 7

Diskussion

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Ergebnisse der Oberflächen- (Kapitel 5) und Grenzflächen-Messungen (Kapitel 6) der vorliegenden Arbeit zusammenfassend diskutiert.

In Abbildung 7.1 sind die schematischen Banddiagramme der ZnO:Ga- (a), i-ZnO- (b), Zn_{0.70}Mg_{0.30}O- (c), CdS- (d) und der Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Oberfläche (CIGSSe) (e) dargestellt. Die energetischen Positionen der Leitungsbandminima (E_C) und Valenzbandmaxima (E_V) sowie die Austrittsarbeit (Φ) wurden der Tabelle 5.3 entnommen. Die schwarz dargestellten Werte entsprechen den Ergebnissen der UV-Photoelektronenspektroskopie- (UPS) und der inversen Photoelektronenspektroskopie-Messungen (IPES) aus Abschnitt 5.2 und die rot dargestellten den Ergebnissen der Kelvinsondenkraftmikroskopie-Messungen (KPFM) aus Abschnitt 5.3. Das blau eingezeichnete Leitungsbandminimum der Zn_{0.70}Mg_{0.30}O-Oberfläche wurde aus der optisch bestimmten Bandlücke von $E_g = 4.00$ eV aus Abschnitt 4.2.1 und der energetischen Position des Valenzbandmaximums bestimmt. Es wurde eine einheitliche Energieskala verwendet (linke Seite), die ihren Ursprung am lokalen Vakuum-Niveau ($E_\ell = 0$ eV) besitzt.

Die mit UPS und KPFM bestimmten Austrittsarbeiten der drei n-leitenden ZnO-Verbindungen (ZnO:Ga (a), i-ZnO (b), Zn_{0.70}Mg_{0.30}O (c)) stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit (UPS ± 0.10 eV; KPFM $\pm (0.07)$ eV, vgl. auch Tabelle 5.3) überein. In den KPFM-Ergebnissen ist die Tendenz $\Phi_{\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}} < \Phi_{\text{ZnO:Ga}} \leq \Phi_{\text{i-ZnO}}$ im Vergleich der drei Austrittsarbeiten zu erkennen. Dieses Verhalten konnte in KPFM-Querschnittsmessungen sowohl an der GaP / i-ZnO / Zn_{0.85}Mg_{0.15}O / ZnO:Ga Modellstruktur, dargestellt in einer Detailaufnahme in Abbildung 6.5 (vgl. auch Abschnitt 6.2) als auch an den Querschnitten der kompletten Solarzellen in Abschnitt 6.3 bestätigt werden.

Die einerseits mit UPS und andererseits mit KPFM gemessenen Austrittsarbeiten der CdS- und der CIGSSe-Oberfläche (Abbildung 7.1(d) und (e)) unterscheiden sich gravierend. Für beide Proben ergab sich aus den UPS-Messungen eine wesentlich kleinere Austrittsar-

schwarz: UPS / IPES-Messung.

rot: KPFM-Messung.

blau: Berechnet aus optischer Bandlücke und VBM.

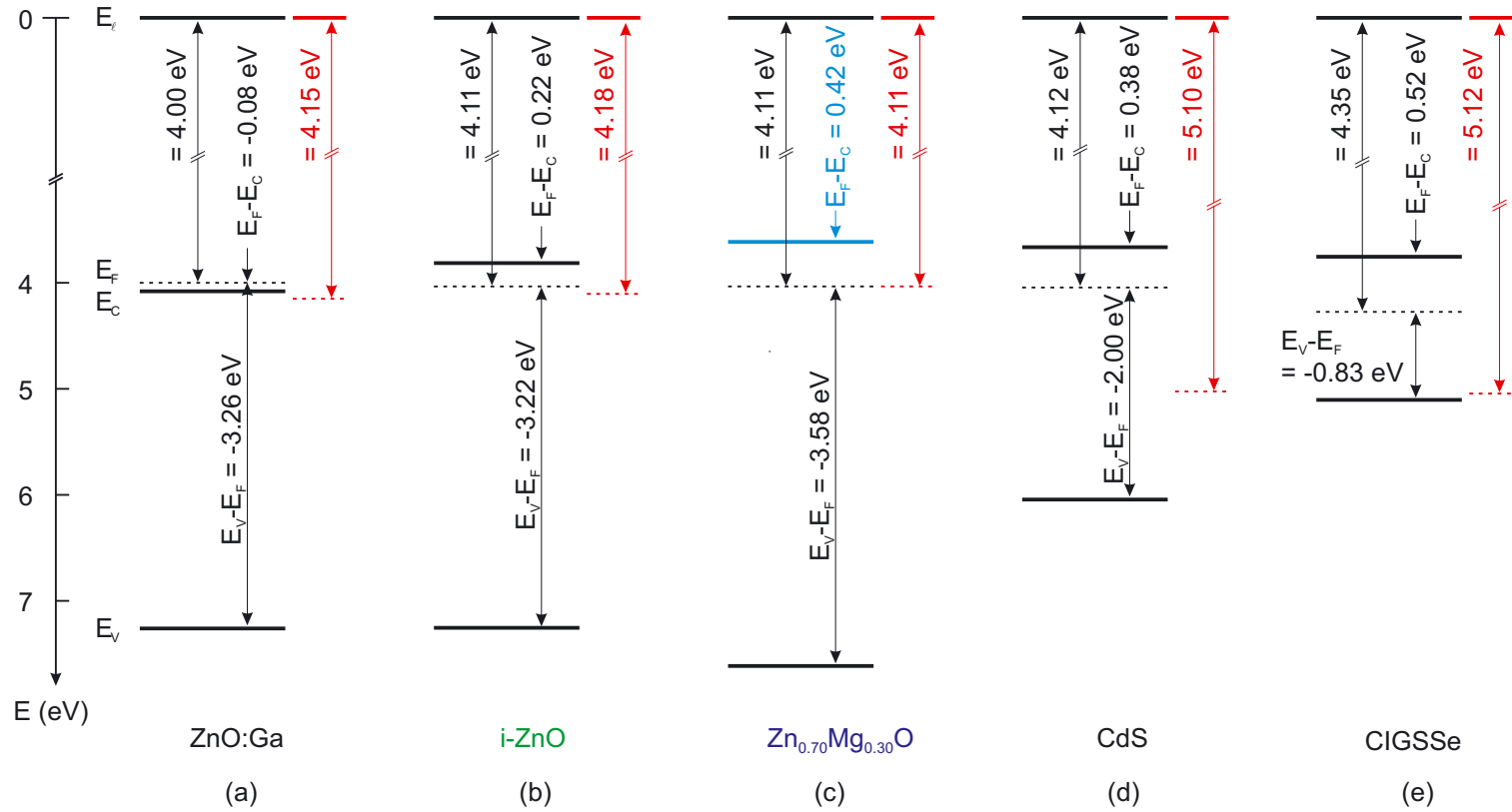


Abbildung 7.1: Bandschemata der ZnO:Ga- (a), i-ZnO- (b), (Zn,Mg)O- (c), CdS- (d) und der CIGSSe-Oberfläche (e). Als gemeinsames Bezugsniveau wurde das lokale Vakuum-Niveau E_ℓ gewählt. Die Werte wurden der Tabelle 5.3 entnommen und entsprechen den mit UPS / IPES (schwarz) und KPFM (rot) bestimmten Energiedifferenzen an den jeweiligen Oberflächen.

beit.

Wie in Kapitel 2 erläutert wird die Austrittsarbeit durch Oberflächenzustände und Oberflächendipole beeinflusst. Da Herstellungs- und Reinigungsbedingungen sowohl für die mit UPS als auch für die mit KPFM untersuchten Proben vergleichbar waren, ist die Differenz in den gemessenen Austrittsarbeiten nicht auf unterschiedliche Oberflächenbedingungen zurückzuführen. Die Austrittsarbeit wird in UPS-Messungen aus der relativ zur Fermi-Energie gemessenen kinetischen Energie der langsamsten Elektronen bestimmt (vgl. Abschnitt 3.2.1), d.h. es wird die minimale Austrittsarbeit der gesamten untersuchten Probenfläche ($\approx 0.25 \text{ cm}^2$) ermittelt. Dagegen wird mit der KPFM-Methode die Austrittsarbeit mit einer lateralen Auflösung im Nanometerbereich bestimmt. In den orts aufgelösten KPFM-Messungen dieser Oberflächen wurden laterale Variationen der Austrittsarbeit von bis zu 620 meV auf einer Fläche von $16 \mu\text{m}^2$ festgestellt (vgl. Abschnitt 5.3). Diese Inhomogenitäten resultieren einerseits aus einer Reduzierung der Austrittsarbeit an den Korngrenzen des CIGSSe-Absorbermaterials (Abbildung 5.6), die ebenfalls einen Einfluss auf die Austrittsarbeit der CdS-Oberfläche (Abbildung 5.8) besitzen, und andererseits aus kleinen Bereichen ($\approx 100 \times 100 \text{ nm}^2$) geringer Austrittsarbeit (Abbildung 5.7), die nach der Sputterreinigung vor allem an der CIGSSe-Oberfläche aufgetreten sind. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse sind die Differenzen in den mittels KPFM und UPS bestimmten Austrittsarbeiten nachvollziehbar.

In Kapitel 4 wurde die Möglichkeit vorgestellt, in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen die CdS-Pufferschicht und die i-ZnO-Schicht durch $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ zu ersetzen. Es wurden folgende Heterostrukturen untersucht:

Mg 30%: CIGSSe / $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$ / ZnO:Ga
i-ZnO: CIGSSe / i-ZnO / ZnO:Ga
CdS: CIGSSe / CdS / i-ZnO / ZnO:Ga

Mit der Heterostruktur Mg 30% konnten vergleichbare Solarzellenparameter zur Referenz-Struktur mit CdS-Pufferschicht (CdS) erzielt werden (Tabelle 4.3). Im Vergleich mit der pufferfreien Solarzelle mit i-ZnO-Schicht (i-ZnO) konnte der Wirkungsgrad durch die Verwendung der Mg 30%-Heterostruktur um 50% erhöht werden. Es wird vermutet, dass diese Verbesserung der Solarzellenparameter auf eine optimierte Bandanpassung zwischen der $\text{Zn}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}$ -Schicht und dem CIGSSe-Absorber zurückzuführen ist.

Aus den durchgeführten UPS- und IPES-Messungen wurden, wie in Abbildung 7.1 dargestellt, die energetischen Positionen des Leitungsbandminimums und des Valenzbandmaximums der fünf untersuchten Oberflächen bestimmt. Unter Vernachlässigung von Grenzflächendipolen und auf Grundlage des in Abschnitt 2.2.2 angesprochenen Anderson-Modells lassen sich die für eine Grenzfläche charakteristischen Banddiskontinuitäten ΔE_C aus der Differenz der Elektronenaffinitäten χ beider Halbleiter bestimmen (Abschnitt 2.2.2).

Tabelle 7.1: Effektive Elektronenaffinitäten χ^* berechnet aus der Differenz von Austrittsarbeit und energetischer Position des Leitungsbandminimums der UPS / IPES-Oberflächenmessungen (vgl. Tabelle 5.3 und Abbildung 7.1).

	ZnO:Ga	i-ZnO	Zn _{0.70} Mg _{0.30} O	CdS	CIGSSe
χ^* (eV)	3.9	3.9	3.7	3.7	3.8

In Tabelle 7.1 sind die effektiven Elektronenaffinitäten, berechnet aus der Austrittsarbeit und der energetischen Position des Leitungsbandminimums (bestimmt aus den UPS- und IPES-Messungen, vgl. Abbildung 7.1), für die fünf verschiedenen Oberflächen wiedergegeben.

Für die CdS-Heterostruktur erhält man damit aus dem Anderson-Modell zwischen dem CIGSSe-Absorber und der CdS-Pufferschicht eine Leitungsbanddiskontinuität von $\Delta E_C = 0.1$ eV und zwischen der CdS-Pufferschicht und der i-ZnO-Schicht von $\Delta E_C = -0.2$ eV. Diese Werte entsprechen dem allgemein anerkannten und bestätigtem Modell des Chalkopyrit / CdS / ZnO-Heteroübergangs [83, 134, 135, 136, 137, 148, 150] (vgl. auch Abschnitt 2.2.2).

Für die Mg 30%-Heterostruktur ergibt sich zwischen Absorber und Fensterschicht eine Leitungsbanddiskontinuität von $\Delta E_C = 0.1$ eV und für die i-ZnO-Struktur eine solche von $\Delta E_C = -0.1$ eV.

Diese experimentellen Ergebnisse stimmen gut mit Simulationen der beiden Heterostrukturen überein. So zeigt Abbildung 7.2(a) den mit SCAPS [17] simulierten Bandverlauf für eine pufferfreie CIGSSe-Solarzelle mit i-ZnO oder (Zn,Mg)O. Die Aufweitung der Bandlücke bzw. die Verschiebung des Leitungsbandminimums durch die Verwendung von (Zn,Mg)O reduzieren die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_C zwischen Absorber und Fensterschicht, so dass die Inversion im Absorber vergrößert wird. Damit verbunden ist eine Vergrößerung der für die Grenzflächenrekombination wesentlichen Barrierenhöhe E_B (vgl. Abschnitt 2.2.2). Die Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche verringert sich und bewirkt so einen geringeren Verluststrom. Dadurch werden die Leerlaufspannung und der Füllfaktor der Solarzelle verbessert. Die aus der Simulation resultierenden IV-Kennlinien unter Beleuchtung sind in Abbildung 7.2(b) dargestellt. Qualitativ stimmen sie mit den experimentell bestimmten Kennlinien der Mg 30%- und i-ZnO-Solarzellen (Abbildung 4.3(a)) überein.

In Abschnitt 4.3.3 wurden temperaturabhängige IV-Messungen zur Bestimmung des dominierenden Rekombinationsprozesses der Mg 30%-, i-ZnO- und der CdS-Solarzellen vorgestellt. Es hat sich gezeigt, dass die Mg 30%- genauso wie die CdS-Solarzelle limitiert ist durch die thermisch aktivierte Rekombination über eine Störstellenverteilung innerhalb der Raumladungszone. Wohingegen die i-ZnO-Solarzelle hauptsächlich durch tunnelunterstütz-

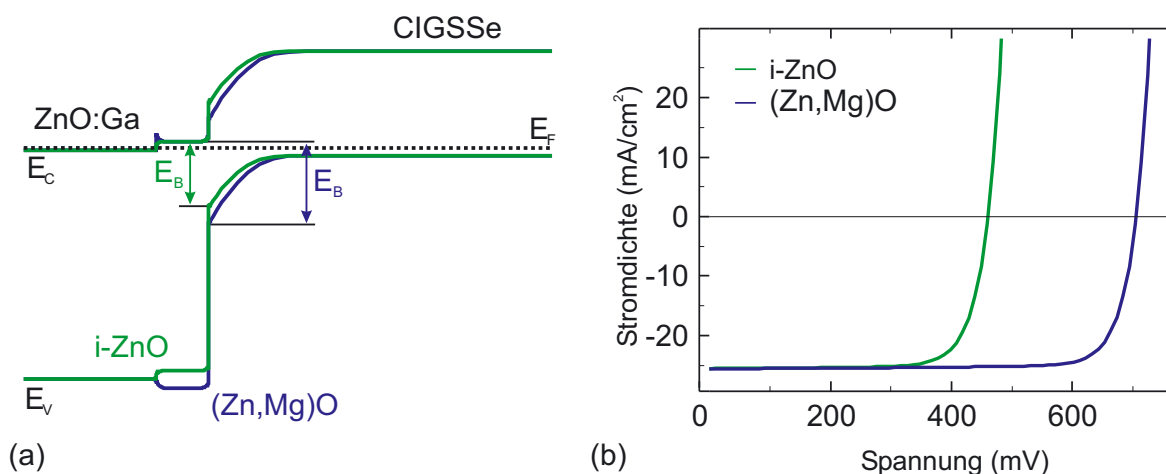


Abbildung 7.2: (a) Simulierter Bandverlauf für eine pufferfreie Solarzelle mit i-ZnO oder (Zn,Mg)O. Die Barriere E_B vergrößert sich durch die Verwendung von (Zn,Mg)O. In (b) sind die IV-Kennlinien unter Beleuchtung (AM1.5) der beiden simulierten Strukturen dargestellt.

te Rekombinationsprozesse innerhalb der Raumladungszone limitiert wird. Diese Ergebnisse zeigen, dass die zuvor für die besseren Solarzellenparameter der Mg 30%- gegenüber der i-ZnO-Solarzelle verantwortlich gemachte schwächere Rekombination über Grenzflächenzustände nicht allein für die Verbesserung herangezogen werden kann. Eine mögliche Erklärung für die tunnelunterstützte Rekombination der i-ZnO-Solarzelle ist eine veränderte Defektdichte im grenzflächennahen Bereich [57]. Dies zeigt außerdem, dass die in dieser Arbeit nicht betrachteten chemischen Änderungen an der Grenzfläche durch das Aufbringen $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$ möglicherweise einen erheblichen Einfluss auf die erzielten Ergebnisse besitzen. Zur Analyse solcher Effekte wäre die KPFM-Methode hervorragend geeignet.

Die zuvor erwähnten KPFM-Querschnittsmessungen am Querschnitt der drei Fenster-schichten (vgl. auch Abschnitt 6.2) haben gezeigt, dass mit Hilfe der KPFM-Methode detail-lierte Informationen über den Potentialverlauf entlang solcher Querschnitte gewonnen wer-den können. Daher wurden ebenfalls die drei unterschiedlichen Heterostrukturen mit Hil-fe der KPFM-Querschnittsmessungen analysiert (Abschnitt 6.3). Diese Messungen haben gezeigt, dass durch die Verwendung von $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$ (vgl. Abbildung 6.9) der Potenti-alverlauf entlang der Heterostruktur im Vergleich zur i-ZnO-Struktur (vgl. Abbildung 6.8) verändert wird. Und zwar ist, konsistent zu den durchgeführten Oberflächenmessungen, die Austrittsarbeit der $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$ -Schicht kleiner als die der i-ZnO- bzw. ZnO:Ga-Schicht (vgl. Tabelle 6.1). Besonders bei der CdS-Solarzelle (vgl. Abbildung 6.7) hat sich gezeigt, dass die Messungen möglicherweise stark durch Grenzflächenladungen beeinflusst sind, da die bestimmten elektrischen Feldverläufe nicht mit den ansonsten sehr guten Solarzellenpa-rametern zu verbinden waren. Diese Veränderung der Heteroübergänge wird auf eine mögli-che Veränderung bedingt durch Präparation und Reinigung zurückgeführt.

