

Kapitel 8

Elektrische Eigenschaften von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Solarzellen

Die vorangegangenen Kapitel dieser Arbeit beschäftigten sich mit den Eigenschaften einzelner Schichten der Chalkopyritdünnfilmsolarzelle. Das folgende Kapitel geht nun auf die elektrischen Eigenschaften vollständiger Solarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ein. Im Vordergrund steht dabei die Untersuchung der Bedeutung und Funktion der Pufferschicht, da sie in Chalkopyritdünnfilmsolarzellen eine entscheidende Rolle spielt.

In der Literatur wird berichtet, daß schon eine Vorbehandlung des Absorbers in einer Cd- bzw. Zn-haltigen Lösung eine Verbesserung des Wirkungsgrades im Vergleich zu Solarzellen ohne Pufferschicht bedingt und einige grundlegende Eigenschaften der Solarzelle verändert [Ram98, Wad98, Can00]. Das dafür vorgeschlagene Erklärungsmodell ist eine Eindiffusion von Cadmium bzw. Zink in den Absorber [Ram98, Wad98, Lia02]. Dadurch entsteht an der Absorberoberfläche ein n-dotierter Bereich und daraus resultierend ein vergrabener Übergang. Die darauffolgende Deposition einer Pufferschicht führt zu einer weiteren Verbesserung der Solarzellenparameter.

Um den Einfluß des chemischen Bades auf die Oberflächeneigenschaften des Absorbers und damit auf die Eigenschaften der Solarzellen von dem Einfluß der Pufferschicht zu trennen, wurden in dieser Arbeit hauptsächlich Solarzellen ohne Pufferschicht, mit einer Zink-Vorbehandlung des Absorbers sowie mit einer $\text{Zn}(\text{Se,OH})$ -Pufferschicht inklusive Zink-Vorbehandlung auf ihre elektrischen Eigenschaften hin untersucht und mit Solarzellen, die eine CdS-Pufferschicht enthalten, verglichen.

Als Charakterisierungsmethoden dienten Strom-Spannungsmessungen bei Raumtemperatur sowie temperaturabhängige Strom-Spannungsmessungen. Darüberhinaus wurden spannungsabhängige Kapazitäts- und Quantenausbeutemessungen durchgeführt. Einleitend zu den jeweiligen Abschnitten werden die nötigen Meßgrößen der zur Untersuchung verwendeten Methoden erläutert und soweit notwendig hergeleitet.

8.1 Strom-Spannungscharakteristik

8.1.1 Solarzellenparameter

Die Chalkopyritsolarzelle wird als eine n^+ -p-Heterodiode realisiert, die aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien besteht. Den p-n-Übergang bilden ein n-leitendes ZnO-Fenster und ein p-leitender Chalkopyritabsorber aus. Die dazwischen aufgebrachte Pufferschicht kann für die Herleitung der Raumladungszonenweite der Heterodiode und der Solarzellenparameter zunächst vernachlässigt werden. Sie wird später durch eine Erweiterung des Modells mitberücksichtigt (Kapitel 8.3.1).

Unter der Annahme eines abrupten Übergangs läßt sich mit der Poissongleichung der Zusammenhang zwischen der Ladungsverteilung in der Raumladungszone ρ und dem elektrischen Feld \vec{E} bzw. dem elektrischen Potential φ beschreiben [Sze81]:

$$-\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{d\vec{E}}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon_r}, \quad (8.1)$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Materials angibt. Für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von CIGSS wird ϵ_r mit ungefähr 10 angegeben [Mar95]. Aus der Forderung nach Ladungsneutralität ergibt sich:

$$w_a \cdot N_A = w_n \cdot N_D \quad (8.2)$$

Die Weite der Raumladungszonen w_n und w_a im n- bzw. p-leitenden Gebiet ist antiproportional zur Dotierung N_D im n-Gebiet bzw. N_A im p-Gebiet. Gilt $N_D \gg N_A$, fällt der größte Teil der Raumladungszone über dem p-Halbleiter ab, d.h. w_n ist vernachlässigbar klein. Für die Weite der Raumladungszone im p-Halbleiter gilt dann unter Berücksichtigung einer angelegten Vorspannung:

$$w_a(U) = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r(U_D - U)}{qN_A}} \quad (8.3)$$

Dabei entspricht die Diffusionsspannung $U_D \approx U_{Dp}$, d.h. der Spannung, die über dem p-Halbleiter abfällt. Die Größe der Raumladungszone hängt also wurzelförmig von der angelegten Spannung U , der Diffusionsspannung U_D und der Dotierung N_A ab.

Die Stromdichte $J_D(U)$ in einer unbeleuchteten, idealen Diode, bei der Rekombination nur im Bahngebiet stattfindet (Abbildung 8.2), kann nach Shockley [Sho49] wie folgt beschrieben werden:

$$J_D(U) = J_0 \left(e^{\frac{qU}{kT}} - 1 \right) \quad (8.4)$$

Die Sperrsättigungsstromdichte J_0 wird von den Minoritätsladungsträgerkonzentrationen n_0 bzw. p_0 , die sich im thermischen Gleichgewicht einstellen, den Diffusionslängen $L_{n,p}$ und den Diffusionskonstanten $D_{n,p}$ der Minoritätsladungsträger bestimmt [Rho93]:

$$J_0 = \left(\frac{qD_n n_0}{L_n} + \frac{qD_p p_0}{L_p} \right) \quad (8.5)$$

Wird die Diode beleuchtet, so werden zusätzlich Elektron-Loch-Paare erzeugt, die in der Raumladungszone getrennt werden. Die Gesamtstromdichte $J_G(U)$ ergibt sich im Idealfall als Superposition von Dunkelstromdichte (Gl. 8.4) und Photostromdichte J_{ph}

$$J_G(U) = J_0 \left(e^{\frac{qU}{kT}} - 1 \right) - J_{ph} \quad (8.6)$$

Diese Gleichung beschreibt eine exponentiell mit der Spannung ansteigende Kennlinie (Abbildung 8.1). Daraus lassen sich die die Solarzelle bestimmenden Parameter wie Leerlaufspannung U_{oc} , Kurzschlußstromdichte J_{sc} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η bestimmen (Abbildung 8.1).

In dieser Arbeit werden Strom-Spannungskennlinien, die ohne Beleuchtung gemessen werden,

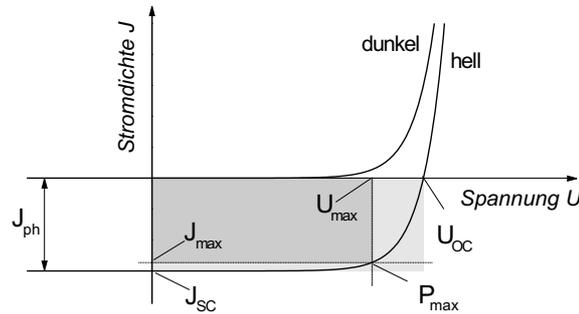


Abbildung 8.1: I-U-Kennlinie einer Solarzelle ohne und unter Beleuchtung. Die maximale Leistung P_{max} ergibt sich aus dem Produkt von U_{max} und J_{max} . Die restlichen Größen sind im Text erklärt.

als Dunkelkennlinien bezeichnet (Abbildung 8.1, dunkel), Strom-Spannungskennlinien, die unter Beleuchtung mit dem AM1.5-Spektrum gemessen werden, als Hellkennlinien (Abbildung 8.1, hell).

Die Leerlaufspannung ist diejenige Spannung bei der $J_G = 0$ gilt, d.h. Diodenstromdichte und Photostromdichte sind entgegengesetzt gleich groß. Aus Gleichung (8.6) folgt:

$$U_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (8.7)$$

Um eine hohe Leerlaufspannung zu erreichen, ist nach Gleichung (8.7) eine niedrige Sperrsättigungsstromdichte J_0 notwendig.

Der Füllfaktor FF ist als das Verhältnis des Produkts der Spannung und Stromdichte am Punkt maximaler Leistung zu dem Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlußstromdichte definiert:

$$FF = \frac{U_{max} J_{max}}{U_{oc} J_{sc}} \quad (8.8)$$

Anschaulich ist er ein Maß für die Form der Solarzellenkennlinie. Je mehr die Kennlinie einem Rechteck ähnelt, desto höher ist der Füllfaktor.

Aus den Größen FF , U_{oc} und J_{sc} ergibt sich der Wirkungsgrad η , der aus dem Quotient von maximaler Leistungsentnahme $U_{max} \cdot J_{max}$ zu eingestrahelter Leistung P_{in} berechnet wird:

$$\eta = \frac{U_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (8.9)$$

Die höchsten bis heute erzielten Solarzellenwirkungsgrade, die mit monokristallinem Silizium und GaAs realisiert worden sind, liegen bei 25 % [Gre01]. Für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ liegt der Wert bei 18.8 % [Con99]. Der theoretische Wirkungsgrad einer Solarzelle ist abhängig von ihrer Bandlücke und beträgt für $E_g = 1.5$ eV maximal 30 % [Sho61]. Der Grund dafür liegt zum einen darin, daß Ladungsträger durch hochenergetische Bestandteile des Lichts in Zustände weit oberhalb der Leitungsbandkante angeregt werden. Sie geben einen Teil der Energie durch Thermalisierung an die Bandkante ab. Zum anderen wird Licht, das energetisch unterhalb der Bandlücke der Solarzelle liegt, nicht absorbiert.

Der Wirkungsgrad wird in der Regel auf das AM 1.5 Sonnenspektrum bezogen. Dabei werden Absorptions- und Streuverluste in der Erdatmosphäre berücksichtigt. AM x (engl.: air mass) ist definiert durch

$$x = \frac{1}{\cos(\vartheta)} \quad (8.10)$$

ϑ gibt den Einstrahlwinkel des Sonnenlichts bezogen auf die Normale der Erdoberfläche an [Fah83]. Für gemäßigte Breitengrade liegt der Einstrahlwinkel im Mittel bei 45° , was AM x = 1.5 entspricht. Die globale Leistungsdichte beträgt für das AM 1.5 Spektrum 100 mW/cm^2 . Dabei wird sowohl direkte als auch diffuse Strahlung einbezogen.

8.1.2 Rekombinationsmechanismen

Bisher wurde bei der Beschreibung der Diode davon ausgegangen, daß keine Rekombination in der Raumladungszone oder an der Grenzfläche erfolgt (Abbildung 8.2, Rekombinationspfad 2 und 3) und die Stromdichte der Minoritätsladungsträger durch Rekombination im Bahngebiet beschränkt ist (Rekombinationspfad 1). Diese Annahme gilt bei Dünnschichtsolarzellen jedoch kaum. Hier spielen Rekombinationsprozesse in der Raumladungszone und an Grenzflächen eine wesentliche Rolle.

8.1.2.1 Rekombination in der Raumladungszone

Thermisch aktivierter Prozeß Shockley, Read [Sho52] und Hall [Hal52] entwickelten 1952 ein Modell für die Rekombination über eine Störstelle in der Raumladungszone. Für die Rekombinationsstromdichte in der Raumladungszone gilt:

$$J_R = q \int_{-w_n}^{w_a} R dx \quad (8.11)$$

Dabei bezeichnet w_n die Ausdehnung der Raumladungszone im n-Halbleiter, w_a diejenige im p-Halbleiter. Die Nettorekombinationsrate R kann durch

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)} \quad (8.12)$$

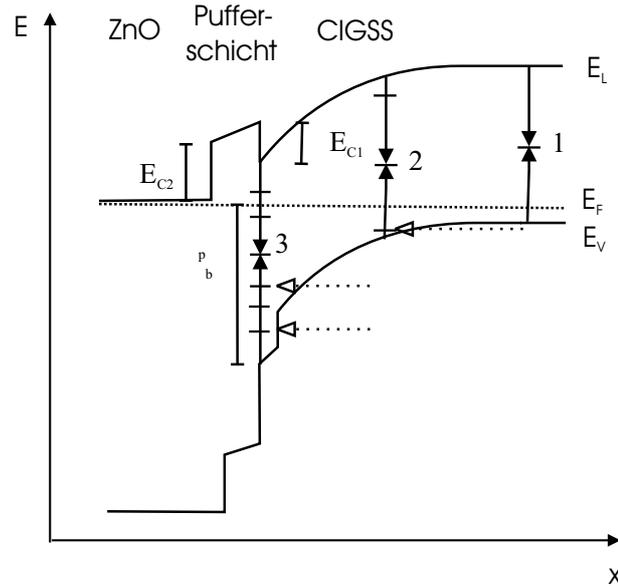


Abbildung 8.2: Schematischer Bandverlauf einer ZnO/Pufferschicht/CIGSS-Solarzelle. Dargestellt sind verschiedene Rekombinationspfade: Im Bahngebiet (1), in der Raumladungszone (2) und an der Grenzfläche (3). Ausgefüllte Pfeile stellen thermisch aktivierte Prozesse dar, offene Pfeile tunnelunterstützte Prozesse. Mit eingezeichnet ist an der Oberfläche des Absorbers ein Bereich mit größerer Bandlücke als im Volumen des Absorbers. ΔE_{C1} bzw. ΔE_{C2} bezeichnen den Leitungsbandversatz zwischen Pufferschicht und Absorber bzw. Pufferschicht und ZnO, Φ_b^p den Abstand des Fermi-niveaus der Elektronen zur Valenzbandkante des Absorbers an dessen Oberfläche.

beschrieben werden, wobei $\tau_{p,n}$ die Löcher- bzw. Elektronenlebensdauern und n_i die intrinsische Ladungsträgerkonzentration bezeichnet. Die Lebensdauer ist dabei durch den Einfangsquerschnitt σ , die thermische Geschwindigkeit v_{th} und die Störstellendichte N_t bestimmt, so daß gilt: $\frac{1}{\tau_{p,n}} = \sigma_{p,n} v_{th} N_t$. Der Zusammenhang zwischen n_1, p_1 und der Störstelleneenergie E_t gleicht der Abhängigkeit der Ladungsträgerdichten n, p von der Fermienergie E_F

$$n_1 = N_L e^{\frac{E_t - E_L}{kT}}, \quad p_1 = N_V e^{\frac{E_V - E_t}{kT}}, \quad (8.13)$$

wobei N_L, N_V die effektiven Zustandsdichten des Leitungs- bzw. Valenzbands darstellen. Die Rekombinationsrate ist am höchsten, wenn sich das Fermi-niveau und das Störstellenniveau E_t in der Mitte der Bandlücke befinden. Laut Rhoderick [Rho93] ist die Rekombination sogar nur im Bereich $\Delta x \approx 2kT/q|\vec{E}|_{max}$ um den Punkt $n = p$ effektiv. $|\vec{E}|_{max}$ ist das maximale elektrische Feld, das im Absorber auftritt. Unter der Annahme gleicher Lebensdauern für Elektronen und Löcher und einem Störstellenniveau in der Bandmitte ergibt sich aus Gleichung (8.12) mit $np = n_i^2 e^{\frac{qV}{kT}}$ die maximale Rekombinationsrate:

$$R_{max} = \frac{n_i}{2\tau} \left(e^{\frac{qU}{2kT}} - 1 \right) \quad (8.14)$$

Für die Rekombinationsstromdichte ergibt sich mit Gleichung (8.11) und (8.14) für positive Spannungen größer einige $\frac{kT}{q}$, d.h. $e^{\frac{qU}{kT}} \gg 1$:

$$J_R = \frac{qn_i}{2\tau} \Delta x \left(e^{\frac{qU}{2kT}} \right) = J_0 \left(e^{\frac{qU}{2kT}} \right) \quad (8.15)$$

Der Faktor 2 in der Exponentialfunktion ist der sogenannte Diodenidealitätsfaktor A, der den Einfluß von Rekombinationsprozessen in der Diode berücksichtigt. Für $A = 2$ liegt die Störstelle in der Mitte der Bandlücke. J_0 ist von der Form

$$J_0 = J_{00} \left(e^{-\frac{E_a}{2kT}} \right), \quad (8.16)$$

wobei J_{00} eine Referenzstromdichte und E_a die Aktivierungsenergie des Sperrsättigungsstroms sind. E_a liegt hier in Höhe der Bandlücke E_g und stellt die energetische Barriere für den Rekombinationsprozeß dar. Die Leerlaufspannung ergibt sich zu:

$$U_{oc} = \frac{E_g}{q} - \frac{2kT}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_{ph}} \right) \quad (8.17)$$

Sind die Störstellen in der Bandlücke energetisch verteilt und nimmt die Störstellendichte exponentiell von der Bandkante ab, so berechnet sich der Diodenidealitätsfaktor nach Walter [Wal94] zu

$$A = 2 \frac{T^*}{T + T^*} \quad (8.18)$$

T^* ist eine charakteristische Temperatur, die den exponentiellen Abfall der Störstellendichte beschreibt. A ist nur schwach temperaturabhängig und der Wert liegt zwischen 1 und 2. J_R und U_{oc} sind von der Form der Gleichungen (8.15) und (8.17). Der Diodenidealitätsfaktor aus Gleichung (8.18) ersetzt dabei $A = 2$.

Tunnelunterstützter Prozeß Hurx et al. entwickelten ein Modell für die tunnelunterstützte Rekombination in der Raumladungszone [Hur92]. Dabei enthalten die Lebensdauern $\tau_{n,p}$ in Gleichung (8.12) einen Korrekturfaktor, der die Tunnelunterstützung berücksichtigt [Rau99a]. Nimmt die Störstellenverteilung exponentiell von den Bandkanten ab, so ergibt sich der Diodenidealitätsfaktor zu:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} + \frac{T}{T^*} \right) \quad (8.19)$$

Für $E_{00} \rightarrow 0$ geht Gleichung (8.19) in (8.18) über, d.h. E_{00} stellt eine charakteristische Energie dar, die die Höhe des Tunneleinflusses beschreibt. A ist temperaturabhängig, steigt mit sinkender Temperatur und kann Werte über 2 annehmen. Die Gleichungen für J_R und U_{oc} entsprechen (8.15) und (8.17), wobei der Faktor 2 durch A aus Gleichung (8.19) ersetzt wird.

8.1.2.2 Grenzflächenrekombination

Da die hier beschriebenen Heterosolarzellen aus verschiedenen Materialien bestehen und nicht von einer perfekten Gitteranpassung ausgegangen werden kann (Kapitel 2.1), wird an der

Grenzfläche eine Vielzahl von Störstellen zu finden sein.

Thermisch aktivierter Prozeß Für die thermisch aktivierte Rekombination an der Grenzfläche spielt die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit $S = \sigma v_{th} N_i$ eine wichtige Rolle, N_i ist dabei die Dichte der Zustände an der Grenzfläche zum Absorber. Für die Rekombinationsrate gilt weiterhin Gleichung (8.12), jedoch wird die Lebendauer $\frac{1}{\tau}$ durch S ersetzt. Der Diodenidealitätsfaktor A ist im Fall der thermisch aktivierten Rekombination an der Grenzfläche nicht temperaturabhängig, sondern hängt nur von dem Verhältnis der Dotierungen der beiden Heteropartner ab. Unter der Annahme gleicher Dielektrizitätskonstanten im n- und p- Gebiet und $N_A < N_D$ ergibt sich nach [Wal94] für den Diodenidealitätsfaktor A :

$$A = 1 + \frac{N_A}{N_D} \quad (8.20)$$

Für stark unsymmetrisch dotierte Übergänge wird $A \approx 1$. Dominiert die Ladungsträgerkonzentration n der Elektronen in Gleichung (8.12) den Nenner, d.h. ist die Grenzfläche invertiert und die Störstelle nicht zu nahe am Leitungsband, so läßt sich die Rekombinationsstromdichte durch

$$J_R = qpS = qSN_V \left(e^{\frac{-\Phi_b^p}{AkT}} \right) \left(e^{\frac{qU}{AkT}} \right), \quad (8.21)$$

ausdrücken. Da $J_{ph} \sim J_{sc}$ ist, ergibt sich für U_{oc} :

$$U_{oc} = \frac{\Phi_b^p}{q} - \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{qSN_V}{J_{sc}} \right) \quad (8.22)$$

An der Oberfläche des Absorbers ist Φ_b^p der energetische Abstand des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante bzw. bei Anlegen einer Vorspannung der Abstand des Quasiferminiveaus der Elektronen von der Valenzbandkante (Abbildung 8.2). Bei Rekombination an der Grenzfläche stellt die Barrierenhöhe Φ_b^p die Aktivierungsenergie E_a dar.

Tunnelunterstützter Prozeß Tunnelunterstützte Prozesse an der Grenzfläche spielen vor allem dann eine Rolle, wenn das Feld im Absorber hoch ist und Ladungsträger in Grenzflächenzustände tunneln können. Das ursprüngliche Modell beschreibt den Prozeß für Schottky-Übergänge [Pad66]. Die Gültigkeit wurde jedoch auch für n^+ -p-Übergänge nachgewiesen [Nad00]. Es gilt:

$$A = \frac{E_{00}}{\alpha_U kT} \coth \frac{E_{00}}{kT} \quad (8.23)$$

Der Diodenidealitätsfaktor ist stark temperaturabhängig. α_U ist ein Korrekturfaktor (s. unten) und E_{00} bezeichnet wieder eine charakteristische Energie für den Einfluß von Tunnelprozessen und ist durch

$$E_{00} = kT_{00} = \frac{qh}{4\pi} \sqrt{\frac{N_A}{m^* \epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (8.24)$$

gegeben. Aus der Temperaturabhängigkeit des Diodenidealitätsfaktors kann somit zum einen die Größe des Einflusses von Tunnelprozessen E_{00} abgeschätzt werden, zum anderen kann anhand von Gleichung (8.24) die Dotierung des Absorbers bestimmt werden. Das gilt jedoch nur solange,

wie keine geladenen Grenzflächenzustände existieren [Hen00].

Wird eine zusätzliche Spannung an das Bauelement angelegt, so kann es sein, daß nur ein Teil der Spannung über dem Absorber abfällt. Dies wird mit dem Korrekturfaktor α_U in Gleichung (8.23) berücksichtigt. α_U gibt an, welcher Teil der zusätzlich angelegten Spannung über dem Absorber abfällt [Nad00].

Die Gleichungen für die Rekombinationsstromdichte J_R und die Leerlaufspannung U_{oc} werden hier nicht explizit angegeben, da sie ein komplizierter Ausdruck der Temperatur sind. Stattdessen wird auf die allgemeine Form in Gleichung (8.25) und (8.26) verwiesen (s. unten).

8.1.2.3 Diodenidealitätsfaktor und Aktivierungsenergie

Die Rekombinationsstromdichte läßt sich für die oben beschriebenen Rekombinationsprozesse für Spannungen größer einige $\frac{kT}{q}$ allgemein schreiben als:

$$J_R = J_0 \left(e^{\frac{qU}{AkT}} \right) = J_{00} \left(e^{\frac{-E_a}{AkT}} \right) \left(e^{\frac{qU}{AkT}} \right) \quad (8.25)$$

Die Leerlaufspannung ergibt sich zu

$$U_{oc} = \frac{E_a}{q} - \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_{ph}} \right) \quad (8.26)$$

E_a beschreibt die Aktivierungsenergie für den jeweiligen Rekombinationsprozeß. Die Temperaturabhängigkeit des Diodenidealitätsfaktors A , J_{00} und die Aktivierungsenergie E_a unterscheiden sich in Abhängigkeit vom dominanten Rekombinationsprozeß. Ist A näherungsweise konstant, d.h. unabhängig von der Temperatur, extrapoliert das Produkt aus q und U_{oc} für $T \rightarrow 0$ gegen die Aktivierungsenergie des Rekombinationsprozesses. A ist jedoch nur bei thermisch aktivierten Rekombinationsprozessen temperaturunabhängig (s. oben). Spielen Tunnelprozesse eine Rolle, so wird A temperaturabhängig. Um dann die Aktivierungsenergie aus der Auftragung gegen die Temperatur bestimmen zu können, muß ein Ausdruck gefunden werden, der für tunnelunterstützte Prozesse ebenso wie für thermisch aktivierte Prozesse gilt. Dazu wird Gleichung (8.25) umgeformt:

$$A \ln J_0 = \frac{-E_a}{kT} + A \ln(J_{00}) \quad (8.27)$$

Eine Auftragung von $A \ln J_0$ gegen $1/T$ stellt eine Gerade dar, da J_{00} nur eine schwache Temperaturabhängigkeit aufweist [Rau99c] und der Fehler, der sich aus der Temperaturabhängigkeit des additiven Terms $A \ln J_{00}$ ergibt, vernachlässigbar ist [Rei03]. Aus der Steigung kann dann die Aktivierungsenergie ermittelt werden [Nad00]. Gleichung (8.27) gilt nun für tunnelunterstützte Prozesse ebenso wie für thermisch aktivierte Prozesse.

Die Temperaturabhängigkeit der Sperrsättigungsstromdichte und des Diodenidealitätsfaktors geben somit Aufschluß über die Art des dominierenden Rekombinationsmechanismus in der Solarzelle. Aus dem Betrag der Aktivierungsenergie können Rückschlüsse auf den Ort des dominierenden Rekombinationsmechanismus getroffen werden. Ist $E_a \neq E_{gVol}$, d.h. die Aktivierungsenergie unterscheidet sich von der Bandlücke des Absorbers im Volumen, so findet die Rekombination an der Grenzfläche statt (s. auch Abbildung 8.2). Ist die Aktivierungsenergie

gleich der Bandlücke des Absorbers im Volumen, so ist der Ort nicht eindeutig festgelegt. Meist kann aber auf einen dominierenden Mechanismus in der Raumladungszone geschlossen werden [Rau00].

Mit Hilfe dieses Abschnitts läßt sich nun die in Kapitel 2.1 angesprochene Notwendigkeit der Inversion der Absorbergrenzfläche und der Vorteil des Vorhandenseins einer aufgeweiteten Bandlücke bzw. einer OVC an der Absorberoberfläche für das Erzielen hoher Leerlaufspannungen und somit effizienter Chalkopyritsolarzellen besser verstehen (s. auch Abbildung 8.2). An der Grenzfläche einer Heterodiode existiert im allgemeinen eine hohe Zahl von Störstellen, wodurch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S groß wird. Liegt das Fermi-niveau an der Grenzfläche in der Mitte der Bandlücke (wenn also $n = p$ gilt), so ist die Rekombinationsrate maximal (Gleichung 8.12 bzw. 8.14). Wird durch eine Inversion der Grenzfläche das Fermi-niveau an das Leitungsband geschoben, so wird die Rekombination dort weniger effektiv. Der Ort, an dem $n = p$ gilt, liegt nun im Absorbervolumen, wo die Störstellendichte wesentlich niedriger ist als an der Grenzfläche. Die Rekombinationsrate ist dort geringer, d.h. insgesamt nehmen Rekombinationsverluste ab.

Bei einer Inversion der Grenzfläche werden Elektronen als Minoritätsladungsträger aus dem Volumen des p-leitenden Absorbers an der Grenzfläche zu Majoritätsladungsträgern, die keiner signifikanten Rekombination mehr unterworfen sind [Kle01]. Ihre Lebensdauer nimmt an der Grenzfläche schlagartig zu. Darüberhinaus steigt die Aktivierungsenergie E_a durch eine Inversion der Grenzfläche. Niedrigere Rekombinationsverluste (kleineres J_{00}) und eine erhöhte Aktivierungsenergie E_a führen nach Gleichung (8.26) zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung. Einen ähnlichen Effekt, wie er durch eine Inversion der Grenzfläche bewirkt wird, kann auch durch einen vergrabenen Übergang erzielt werden (s. Kapitel 2.1). Eine n-Dotierung der Absorberoberfläche müßte sich jedoch auf einen dünnen Bereich beschränken, da sonst Verluste in der Photostromsammlung zu erwarten sind [Kle01].

Die in Abbildung 8.2 eingezeichnete OVC bzw. der eingezeichnete Bereich aufgeweiteter Bandlücke an der Absorberoberfläche senkt dort die Dichte der Oberflächenminoritätsladungsträger, in diesem Fall der Löcher, wodurch die Rekombination an der Grenzfläche zurückgeht. Die Aktivierungsenergie E_a für den Rekombinationsprozeß an der Grenzfläche wird gleichzeitig erhöht und es kommt zu einer Verbesserung der Leerlaufspannung (Gleichung 8.26).

8.1.3 Eindiendenmodell

Im Gegensatz zur idealen Diode wird der Ladungstransport in der realen Solarzelle durch die oben vorgestellten Rekombinationsmechanismen, durch Widerstände und Inhomogenitäten des Materials beeinflusst. Für die Beschreibung der Solarzelle kann ein Ersatzschaltbild aufgestellt werden (Abbildung 8.3). In diesem Schaltbild werden Schicht- und Kontaktwiderstände in einem Serienwiderstand R_S und Kurzschlüsse in einem Parallelwiderstand R_P zusammengefaßt. Beide Widerstände sind flächenbezogen mit der Einheit [Ωcm^2]. Mit Abbildung 8.3 kann die Stromdichte in einer realen Diode durch

$$J(U) = J_0 \left(e^{\frac{q(U - R_S J)}{A k T}} - 1 \right) + \frac{U - R_S J}{R_P} - J_{ph} \quad (8.28)$$

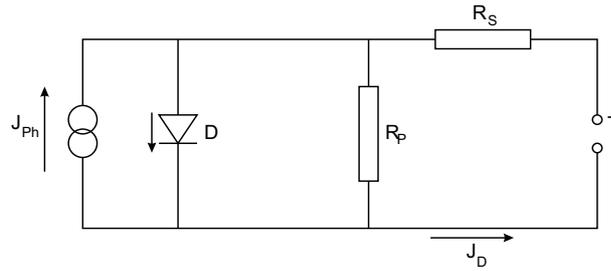


Abbildung 8.3: Ersatzschaltbild für eine beleuchtete Solarzelle im Eindiodenmodell

ausgedrückt werden. Dies ist das sog. Eindiodenmodell. Finden weitere Rekombinationsprozesse statt, so wird das durch eine Parallelschaltung verschiedener Dioden beschrieben und Gleichung (8.28) durch einen Exponentialterm $J_{02} \left(e^{\frac{q(U-R_S J)}{A_2 k T}} - 1 \right)$ erweitert.

Die Parameter der Solarzelle wie η , FF, U_{oc} und J_{sc} werden aus der Hellkennlinie der Solarzelle ermittelt. Die Parameter J_0 , A, R_S und R_P werden aus einer Anpassung der Dunkelkennlinie nach Gleichung (8.28) bestimmt. Sie wirken sich in verschiedenen Spannungsbereichen der Kennlinie aus (Abbildung 8.4). Bereich I wird bei negativer Spannung und um $U = 0$ V durch

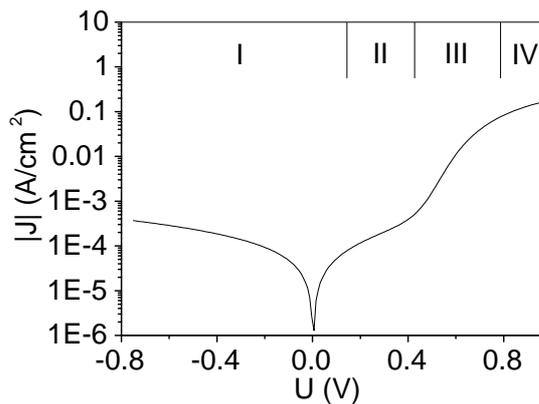


Abbildung 8.4: Halblogarithmische Darstellung einer Strom-Spannungskennlinie. Eingezeichnet sind Bereiche der Kennlinie, auf die sich die verschiedenen Solarzellenparameter auswirken. Bereich I: R_P und J_0 , Bereich II: $R(U)$, Bereich III: Hauptdiode, Bereich IV: R_S .

den Parallelwiderstand R_P beeinflusst. Er sollte möglichst groß sein und im Bereich $\geq 500 \Omega \text{cm}^2$ liegen. Ist der Parallelwiderstand niedriger, so wird vor allem der Füllfaktor deutlich verringert. Darüberhinaus können jedoch auch die Diodeneigenschaften die Steigung der Kennlinie um $U = 0$ V bestimmen ([Rho93, Rei03]) und den Wert des ermittelten Parallelwiderstands beeinflussen. Der Serienwiderstand R_S einer Solarzelle sollte möglichst klein sein und sich im Bereich $\leq 2 \Omega \text{cm}^2$ bewegen. Der Serienwiderstand wirkt sich durch ein Abknicken der Kennlinie bei positiven Spannungen $\geq U_{oc}$ aus und reduziert den Füllfaktor [Gre82](Abbildung 8.4, Bereich IV).

In Bereich II kann sich in Chalkopyritdünnschicht solarzellen ein spannungsabhängiger Wi-

derstand $R(U)$ bemerkbar machen [Hen00]. Dieser Teil der Kennlinie besitzt teilweise kein Diodenverhalten und weicht dann von einer Anpassung nach Gleichung (8.28) ab.

Bereich III beschreibt die Hauptdiode, aus dem der Diodenidealitätsfaktor A aus der Steigung der Kurve in halblogarithmischer Auftragung hervorgeht.

In dieser Arbeit wurden die Dunkelkennlinien der Solarzelle mittels eines 'Least square fits' unter Verwendung des Eindiodenmodells angepasst. Dabei ist zu beachten, daß die absoluten Fehler der Stromdichte unterschiedlich groß sind und mit zunehmender Vorspannung stark ansteigen. Die Fehler für Stromdichten bei Spannungen $U \geq U_{oc}$ dominieren den Betrag von χ^2 und führen zu einer schlechteren Anpassung für Spannungen $U \leq U_{oc}$ [Bur96]. Eine statistische Gewichtung der Fehler führt zu einer genaueren Anpassung. Es gilt:

$$\chi^2 = \min \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (w_i | J_i - J(U_i, \vec{p}) |) \quad (8.29)$$

Dabei ist n die Anzahl der Datenpunkte, \vec{p} der optimale zu bestimmende Parametersatz, J_i sind die Meßwerte und w_i die Gewichtung der Meßwerte. In dieser Arbeit wurden als statistische Gewichtung die inversen Meßwerte der Dunkelstromdichte verwendet. Die Werte für χ^2 aus der Kennlinienanpassung bewegen sich zwischen 2×10^{-5} und 10^{-7} .

8.1.4 Experimentelle Strom-Spannungscharakteristiken

Im folgenden werden Strom-Spannungskennlinien von Solarzellen ohne Pufferschicht, mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers, sowie mit Zn(Se,OH)- bzw. CdS-Pufferschicht vorgestellt. Die Messungen der I-U-Kennlinien ausgenommen für Solarzellen mit CdS-Pufferschicht wurden jeweils nach einer Beleuchtung von 20 Minuten durchgeführt. Zum einen verbessern sich die Solarzellenparameter unter Beleuchtung, zum anderen ist nach ca. 20-minütiger Beleuchtung ein stabiler Zustand der Solarzellen erreicht. Auf lichtinduzierte, metastabile Effekte wird in Kapitel 9 eingegangen.

Aus dem temperaturabhängigen Verhalten des Diodenidealitätsfaktors kann Aufschluß über die Art und den Ort des dominanten Rekombinationsmechanismus erhalten werden. Temperaturabhängige Strom-Spannungsmessungen (I-U(T)) wurden in einem Meßbereich von $T = 200$ K bis 330 K durchgeführt.

Die Messung der Strom-Spannungskurven erfolgt unter einem Sonnensimulator, der zur Beleuchtung eine Halogen- sowie eine Xenonlampe enthält. Das Spektrum der Lampen entspricht dem AM1.5-Spektrum. Die Messungen finden bei einer Temperatur von 25°C statt. Die Meßgenauigkeit der Kennlinien wird vorwiegend von der Genauigkeit der eingestellten Temperatur, der Meßelektronik und der Kalibration des Sonnensimulators beeinflusst und liegt bei ca. 2%. Die Diodenparameter J_0 , A , R_S und R_P werden durch eine Anpassung der Dunkelkennlinie nach Gleichung (8.28) bestimmt. Die hier angegebenen Fehler dieser Diodenparameter stammen aus der Abweichung der Anpassung von der Kennlinie. Ihre Größenordnung spiegelt den Meßfehler wieder.

Für die temperaturabhängigen I-U-Messungen wird die Solarzelle in einem Kryostaten auf einem Kühlaggregat befestigt, wobei die Kühlung mit flüssigem Stickstoff erfolgt. Die Messung beginnt bei der tiefsten Temperatur. Eine Heizung wirkt der Kühlung entgegen und sorgt so dafür, daß die Temperatur in Schritten von 10 K angehoben werden kann. Die Meßgenauigkeit ist hier im wesentlichen durch die Genauigkeit der Temperatureinstellung, die sich auf ca. 2 K beläuft, sowie durch die Meßelektronik bestimmt und ergibt sich zu ca. 4 % [Rei03]. Angegeben sind im weiteren jedoch auch die Fehler aus der Abweichung der Anpassung nach Gleichung (8.28).

Solarzellen mit CdS-Pufferschicht In Abbildung 8.5 a) sind die beleuchtete und unbeleuchtete Strom-Spannungscharakteristik sowie in Graph b) die bei einer Temperatur von 25°C gemessene, halblogarithmisch dargestellte Dunkelstromcharakteristik und die Anpassung

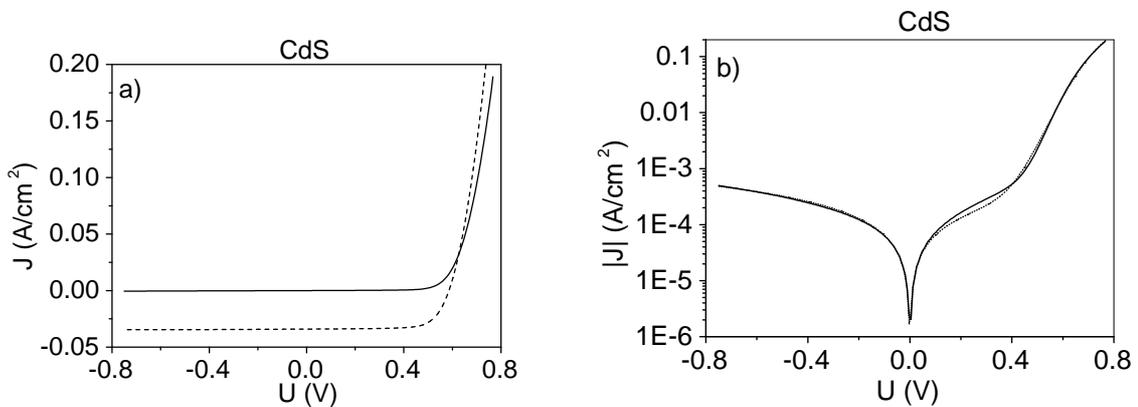


Abbildung 8.5: a) Hell- und Dunkelkennlinie (gestrichelt bzw. durchgezogen) einer CIGSS-Solarzelle mit CdS-Pufferschicht. Die Solarzellenparameter sind in Tabelle 8.1 dargestellt. b) Halblogarithmische Darstellung der Dunkelkennlinie (durchgezogen) und Anpassung nach Gleichung (8.28) (gepunktet). Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von 25°C.

Tabelle 8.1: Diodenparameter einer Solarzelle mit CdS-Pufferschicht mit einer Gesamtfläche von 0,5 cm², bestimmt aus der Anpassung der Strom-Spannungskennlinien nach Gleichung (8.28).

Puffer	U_{oc}	J_{sc}	FF	η	J_0	A	R_S	R_P
	[mV]	[mA/cm ²]		[%]	[mA/cm ²]		[Ω cm ²]	[Ω cm ²]
CdS	586	34.1	0.73	14.5	3.8e-5	1.76	0.36	1550
					$\pm 3e-6$	$\pm 1e-2$	$\pm 1e-2$	± 36

nach Gleichung (8.28) einer CIGSS-Solarzelle mit CdS-Pufferschicht zu sehen. In Tabelle 8.1 sind die dazugehörigen Diodenparameter dargestellt. Solarzellen auf der Basis von CIGSS und einer CdS-Pufferschicht haben Leerlaufspannungen U_{oc} nahe 600 mV. Mit einer hohen Leerlaufspannung geht nach Gleichung (8.7) eine niedrige Sperrsättigungsstromdichte einher, die hier $J_0 = 3.8 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ beträgt. Der Füllfaktor liegt gewöhnlich über 0.7 und ist weder durch den Serienwiderstand noch durch den Parallelwiderstand wesentlich beeinflusst. Der Diodenidealitätsfaktor liegt unter 2. Temperaturabhängige Kennlinien für Solarzellen mit CdS-Pufferschicht wurden in dieser Arbeit nicht aufgenommen. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, daß der dominante Rekombinationsmechanismus durch thermisch aktivierte Rekombination in der Raumladungszone gegeben ist [Rau99c].

Auffällig ist in Abbildung 8.5 a) das Überkreuzen (sog. cross-over) der Hell- und der Dunkelkennlinie. Das Superpositionsprinzip nach Gleichung (8.28) ist dadurch verletzt, wonach die Photostromdichte J_{ph} nur einen additiven Beitrag leistet. Sie ist hier spannungsabhängig. Eine Erklärung für das Überkreuzen der Kennlinien wird in Kapitel 8.3.6 gegeben.

Solarzellen ohne Pufferschicht In Abbildung 8.6 a) sind die beleuchtete und unbeleuchtete, bei einer Temperatur von 25°C gemessene Strom-Spannungscharakteristik sowie in Graph b) die temperaturabhängige Dunkelstromcharakteristik einer Solarzelle ohne Pufferschicht zu sehen. In Tabelle 8.2 sind die entsprechenden Diodenparameter dargestellt. Die

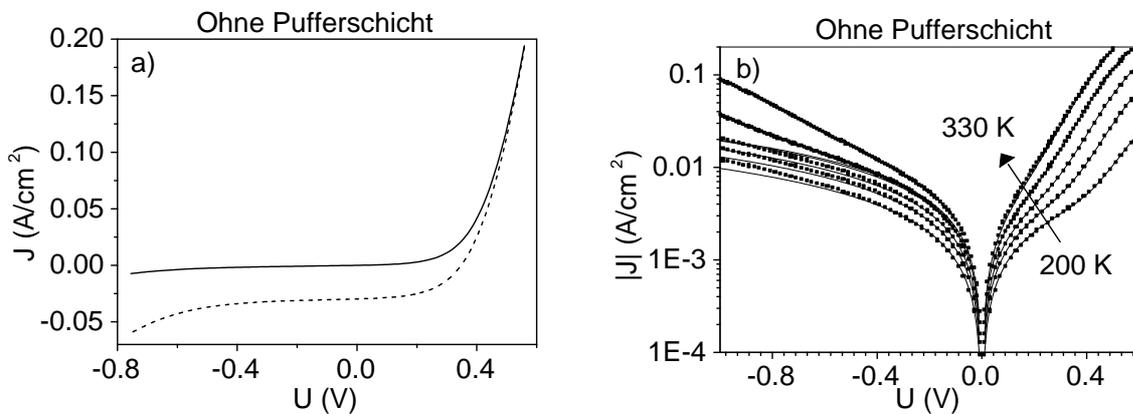


Abbildung 8.6: a) Hell- und Dunkelkennlinie (gestrichelt bzw. durchgezogen) einer CIGSS-Solarzelle ohne Pufferschicht gemessen bei einer Temperatur von 25°C. Die Solarzellenparameter sind in Tabelle 8.2 dargestellt.

b) Halblogarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Dunkelkennlinien einer CIGSS-Solarzelle ohne Pufferschicht, gemessen von $T = 200 \text{ K}$ bis 330 K in Schritten von 10 K . Gezeigt sind der Übersichtlichkeit halber nur 5 Kennlinien und deren Anpassung nach Gleichung (8.28). Meßpunkte sind als Rechtecke eingezeichnet und die Anpassung als durchgezogene Linie.

Leerlaufspannung der Solarzelle ohne Pufferschicht ist mit ca. 350 mV niedrig, womit eine Sperrsättigungsstromdichte von $J_0 = 9 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ einher geht. Der Wirkungsgrad dieser

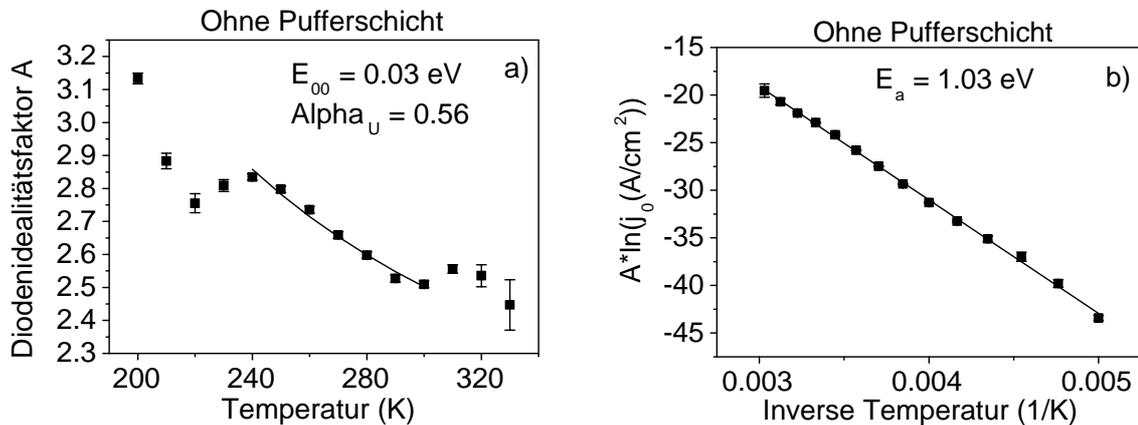
Tabelle 8.2: Diodenparameter einer Solarzelle ohne Pufferschicht mit einer Gesamtfläche von 0.5 cm^2 , bestimmt aus der Anpassung der Strom-Spannungskennlinien nach Gleichung (8.28).

Puffer	U_{oc}	J_{sc}	FF	η	J_0	A	R_S	R_P
	[mV]	[mA/cm ²]		[%]	[mA/cm ²]		[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
Ohne	348	29.7	0.51	5.3	$9.0\text{e-}2$	2.43	0.40	252
					$\pm 2\text{e-}3$	$\pm 1\text{e-}2$	$\pm 1\text{e-}2$	± 3

Solarzellen ist auf ca. 5% begrenzt. Daneben ist der Parallelwiderstand mit $R_P = 250 \Omega\text{cm}^2$ niedrig. Der Diodenidealitätsfaktor liegt über 2, was auf einen tunnelunterstützten Rekombinationsprozeß hindeutet [Hen00].

Betrachtet man Abbildung 8.6 a), so fällt das Durchbruchverhalten der pufferfreien Solarzelle auf. Es tritt bei negativen Spannungen $\leq -0.6 \text{ V}$ auf. Dieses Durchbruchverhalten wird in Gleichung (8.28) nicht beschrieben, weshalb die Anpassung der I-U-Kennlinien im negativen Spannungsbereich nur teilweise gelingt (Abbildung 8.6 b)). Das Durchbruchverhalten wird qualitativ in Kapitel 10 erklärt. Es kann auf störstellenunterstütztes Tunneln zurückgeführt werden [Rei03].

Abbildung 8.7 a) zeigt das temperaturabhängige Verhalten des Diodenidealitätsfaktors für eine Solarzelle ohne Pufferschicht. Der Diodenidealitätsfaktor wurde aus der Anpassung


Abbildung 8.7: Diodenidealitätsfaktor A (Kurve a)) und Diodenidealitätsfaktor multipliziert mit dem Logarithmus der Sperrsättigungsstromdichte (Kurve b)) in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der inversen Temperatur für eine Solarzelle ohne Pufferschicht. Die nach Gleichung (8.28) aus den Dunkelkennlinien ermittelten Parameter sind als Rechtecke dargestellt, die Anpassung nach Gleichung (8.23) in Graph a) bzw. (8.27) in Graph b) als durchgezogene Linie.

der Dunkelkennlinien aus Abbildung 8.6 b) nach Gleichung (8.28) ermittelt. Graph b) zeigt den Diodenidealitätsfaktor multipliziert mit dem Logarithmus der Sperrsättigungsstromdichte in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Der Diodenidealitätsfaktor liegt schon bei Raumtemperatur über zwei und steigt mit abnehmender Temperatur an. Das temperaturabhängige Verhalten des Diodenidealitätsfaktors deutet auf einen tunnelunterstützten Rekombinationsmechanismus hin (Kapitel 8.1.2). Eine Anpassung der Kurve aus Graph a) nach Gleichung (8.23), die für einen tunnelunterstützten, thermisch aktivierten Rekombinationsprozeß an der Grenzfläche i-ZnO/Absorber gilt, gibt eine gute Übereinstimmung in einem Temperaturbereich zwischen 240 K und 300 K. Bei höheren und tieferen Temperaturen ist keine Übereinstimmung des Temperaturverhaltens des Diodenidealitätsfaktors mit dem Modell gegeben. Dies kann durch zusätzlich auftretende Rekombinationsmechanismen bedingt sein oder durch andere Effekte wie z.B. dem Ausfrieren von Störstellen, wie es für CIGSS-Solarzellen ab einer Temperatur von ca. 250 K beobachtet worden ist [Mey99]. Für E_{00} ergibt sich so ein Wert von $0.030 \pm 2 \cdot 10^{-3}$ eV, wobei $\alpha_U = 0.56 \pm 0.01$ ist. Dem Wert für α_U ist zu entnehmen, daß etwas über die Hälfte einer zusätzlich angelegten Spannung über dem Absorber abfällt.

Wird $A \ln J_0$ gegen die inverse Temperatur aufgetragen, so läßt sich aus der Steigung der Geraden nach Gleichung (8.27) die Aktivierungsenergie des Rekombinationsprozesses bestimmen (Abbildung 8.7 b)). Die Anpassung der Geraden ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_a = 1.03 \pm 0.03$ eV. Sie liegt etwas unterhalb der Bandlücke des Materials, die innerhalb der Raumladungszone 1.08 eV beträgt (Kap. 5.2 und 8.3.5). Die Höhe der Aktivierungsenergie deutet ebenfalls darauf hin, daß die dominante Rekombination an der Grenzfläche stattfindet.

Solarzellen mit Zink-Vorbehandlung Abbildung 8.8 a) zeigt die Hell- und Dunkelkennlinie einer CIGSS-Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers und Graph b) die halblogarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Dunkelkennlinien und die Anpassung nach Gleichung (8.28). In Tabelle 8.3 sind die Diodenparameter einer Solarzelle mit Vorbehandlung in einem chemischen Bad gezeigt, das nur Hydrazin und Ammoniak, aber kein Zink enthält (Kapitel 3), sowie die Diodenparameter einer Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung. Durch eine Vorbehandlung des CIGSS-Absorber in einem chemischen Bad mit einer Hydrazin-Ammoniak-Wasser-Lösung (die Kennlinie deckt sich weitgehend mit der der Solarzelle mit Zink-VB und ist hier nicht dargestellt; Solarzellenparameter s. Tabelle 8.3) bzw. durch eine Zink-VB steigt die Leerlaufspannung im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht deutlich um ca. 200 mV, die Sperrsättigungsstromdichte nimmt dementsprechend ab. Daneben steigt vor allem der Füllfaktor auf Werte von 0.63, so daß ein Wirkungsgrad von ca. 10 % erreicht werden kann. Die Kurzschlußstromdichte J_{sc} ändert sich nur wenig.

Ein Vergleich der Solarzellenparameter der beiden in Tabelle 8.3 dargestellten Solarzellen zeigt, daß bis auf den Parallelwiderstand, der bei der Solarzelle mit Hydrazin-Ammoniak-Vorbehandlung deutlich unter dem der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung liegt, alle anderen Parameter eine ähnliche Größenordnung haben. Insbesondere nehmen die Diodenidealitätsfaktoren Werte über 2 an.

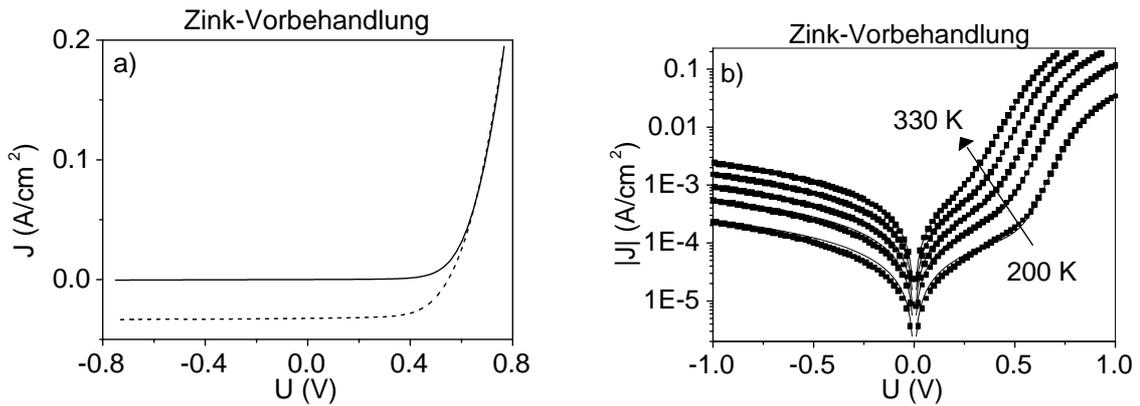


Abbildung 8.8: a) Hell- und Dunkelkennlinie (gestrichelt bzw. durchgezogen) einer CIGSS-Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers. Die Solarzellenparameter sind in Tabelle 8.3 dargestellt.

b) Halblogarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Dunkelkennlinien einer CIGSS-Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung, gemessen von $T = 200\text{ K}$ bis 330 K in Schritten von 10 K und deren Anpassung nach Gleichung (8.28). Gezeigt sind der Übersichtlichkeit halber nur 5 Kennlinien. Meßpunkte sind als Rechtecke eingezeichnet, die Anpassung als durchgezogene Linie.

Tabelle 8.3: Diodenparameter einer Solarzelle mit Hydrazin-Ammoniak-Vorbehandlung bzw. Zink-Vorbehandlung des Absorbers und einer Gesamtfläche von 0.5 cm^2 , bestimmt aus der Anpassung der Strom-Spannungskennlinien nach Gleichung (8.28).

Puffer	U_{oc}	J_{sc}	FF	η	J_0	A	R_S	R_P
	[mV]	[mA/cm ²]		[%]	[mA/cm ²]		[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
Hydrazin + NH ₃	534	29.0	0.63	9.5	8.0e-4	2.03	0.22	250
-Vorbehandlung					$\pm 6\text{e-}5$	$\pm 1\text{e-}2$	$\pm 1\text{e-}2$	± 3
Zink-VB	549	32.4	0.63	11.3	1.2e-3	2.26	0.36	1673
					$\pm 4\text{e-}4$	$\pm 1\text{e-}2$	$\pm 1\text{e-}2$	± 24

Ein Durchbruchverhalten wie bei der Solarzelle ohne Pufferschicht kann bei den Kennlinien der Solarzellen nach einer Vorbehandlung im chemischen Bad nicht mehr festgestellt werden. Die Diodenparameter der Solarzelle mit einer Vorbehandlung in einer Hydrazin-Ammoniak-Lösung ohne die Zugabe von Zink werden hier aufgelistet, um den möglichen Einfluß einer Zinkdiffusion in den Absorber hinein zu untersuchen. Eine Eindiffusion von Zink bzw. Cadmium während einer Vorbehandlung des Absorbers im chemischen Bad wird in der Literatur diskutiert [Ram98, Wad98, Lia02]. Dies kann zu einer n-Dotierung der Absorberoberfläche führen, wodurch ein vergrabener Übergang entsteht und die Oberfläche des Absorbers invertiert wird

(s. Kapitel 2.1 und Abschnitt 8.1.2.3). Eine Inversion bedingt eine deutliche Verbesserung der Solarzellenparameter, insbesondere der Leerlaufspannung, wie es hier beobachtet wird (Tabelle 8.3). Als alleinige Ursache für die Invertierung der Oberfläche ist eine n-Dotierung durch Zink jedoch auszuschließen, da während der Hydrazin-Ammoniak-Vorbehandlung des Absorbers kein Zink im chemischen Bad vorhanden ist. Es wird vielmehr vermutet, daß die Hauptursache für die Inversion der Oberfläche des Absorbers das in Kapitel 7.2 diskutierte Aufbringen einer positiven Oberflächenladung ist. Während der Zink-VB kann es jedoch zusätzlich zu einer n-Dotierung der Absorberoberfläche kommen, wodurch die Inversion der Oberfläche noch einmal verstärkt wird.

In Abbildung 8.9 a) ist das temperaturabhängige Verhalten des Diodenidealitätsfaktors für eine Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers dargestellt. Der Diodenidealitätsfaktor wurde aus der Anpassung der Dunkelkennlinien aus Abbildung 8.8 b) nach Gleichung (8.28) ermittelt. Wie dort zu sehen ist, gelingt die Anpassung der I-U-Kennlinien vor allem bei höheren Temperaturen gut. Graph b) zeigt den Diodenidealitätsfaktor multipliziert mit dem Logarithmus der Sperrsättigungsstromdichte in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Man

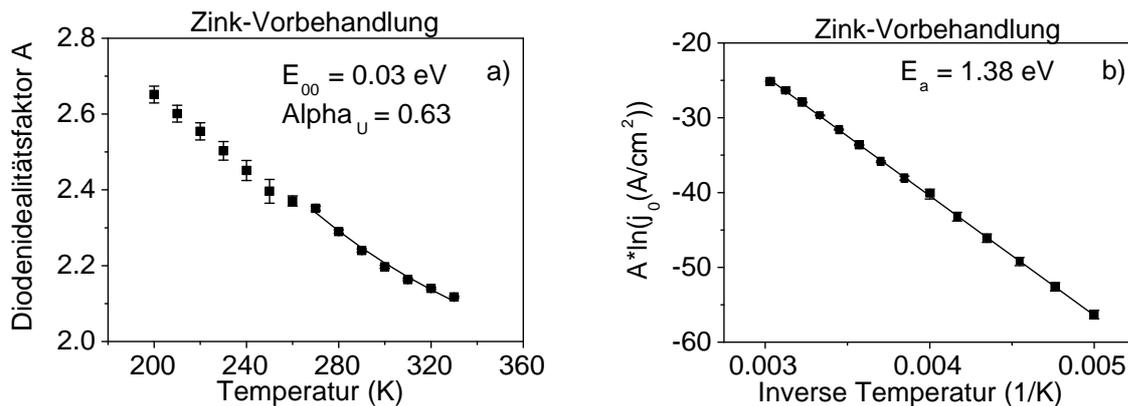


Abbildung 8.9: Diodenidealitätsfaktor A (Kurve a) und Diodenidealitätsfaktor multipliziert mit dem Logarithmus der Sperrsättigungsstromdichte (Kurve b)) in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der inversen Temperatur für eine Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers. Die nach Gleichung (8.28) aus den Dunkelkennlinien ermittelten Parameter sind als Rechtecke dargestellt, die Anpassung nach Gleichung (8.23) in Graph a) bzw. (8.27) in Graph b) als durchgezogene Linie.

erkennt ebenso wie bei der pufferfreien Solarzelle ein Ansteigen des Diodenidealitätsfaktors mit abnehmender Temperatur, was auf einen tunnelunterstützten Rekombinationsprozeß hindeutet. Eine Anpassung nach Gleichung (8.23), die für tunnelunterstützte, thermisch aktivierte Rekombinationsprozesse an der Grenzfläche gilt, ergibt für einen Temperaturbereich zwischen 270 K und 330 K eine gute Übereinstimmung. Für E_{00} wird ein Wert von $0.030 \pm 1e-3 \text{ eV}$ ermittelt, wobei α_U durch 0.63 ± 0.01 gegeben ist, d.h. ein etwas größerer Teil einer zusätzlich

angelegten Spannung als bei der Solarzelle ohne Pufferschicht fällt hier über dem Absorber ab. Die Anpassung der Geraden in Abbildung 8.9 b) ergibt eine hohe Aktivierungsenergie von $E_a = 1.38 \pm 0.03$ eV. Sie liegt weit oberhalb der Bandlücke des CIGSS-Absorbermaterials im Volumen, die ca. 1.08 eV beträgt (Kapitel 5.2 und 8.3.5). Das deutet zum einen darauf hin, daß die dominante Rekombination an der Grenzfläche zum Absorber stattfindet, zum anderen, daß sich die Bandlücke an der Oberfläche des Absorbers von der des Volumens unterscheidet. Dies wird durch die ERDA-Messungen bestätigt (Kap. 5.2), mit welchen an der Absorberoberfläche ein erhöhter Schwefelgehalt gefunden wurde. Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, wurde darüberhinaus am hier verwendeten Absorbertyp mittels PES und inverser PES eine Oberflächenbandlücke von 1.4 eV festgestellt [Mor01, Wei01].

Solarzellen mit Zn(Se,OH) -Pufferschicht Abbildung 8.10 a) zeigt die Hell- und Dunkelkennlinie von CIGSS-Solarzellen mit zwei unterschiedlich dicken Zn(Se,OH) -Pufferschichten inkl. Zink-Vorbehandlung. In Graph b) ist die halblogarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Dunkelkennlinien der Solarzelle mit Standard- Zn(Se,OH) -Pufferschicht (~ 15 nm) und die Anpassung nach Gleichung (8.28) dargestellt. In Tabelle 8.4 sind die

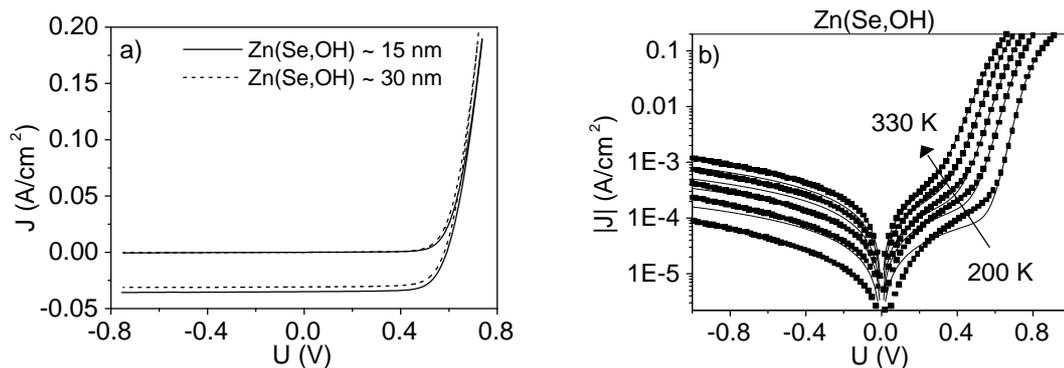


Abbildung 8.10: a) Hell- und Dunkelkennlinie (gestrichelt bzw. durchgezogen) einer CIGSS-Solarzelle mit zwei verschiedenen dicken Zn(Se,OH) -Pufferschichten inkl. Zink-Vorbehandlung des Absorbers gemessen bei einer Temperatur von 25°C . Die Solarzellenparameter sind in Tabelle 8.4 dargestellt.

b) Halblogarithmische Darstellung der temperaturabhängigen Dunkelkennlinien einer CIGSS-Solarzelle mit Standard- Zn(Se,OH) -Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung, gemessen von $T = 200$ K bis 330 K in Schritten von 10 K und deren Anpassung nach Gleichung (8.28). Gezeigt sind der Übersichtlichkeit halber nur 5 Kennlinien. Meßpunkte sind als Rechtecke eingezeichnet und die Anpassung als durchgezogene Linie.

Diodenparameter von CIGSS-Solarzellen mit drei verschiedenen Zn(Se,OH) -Pufferschichten gezeigt: mit Standard- Zn(Se,OH) -Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung (~ 15 nm), mit einer dickeren Zn(Se,OH) -Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung (~ 30 nm) und mit einer Zn(Se,OH) -Pufferschicht ohne Zink-Vorbehandlung.

Tabelle 8.4: Diodenparameter einer Solarzelle mit Standard- Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung (ZV)(~ 15 nm), mit einer ca. 30 nm dicken Zn(Se,OH)-Pufferschicht, abgeschieden in zwei chemischen Bädern und mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht ohne Zink-Vorbehandlung (~ 10 nm) mit einer Gesamtfläche von jeweils 0.5 cm^2 , bestimmt aus der Anpassung der Strom-Spannungskennlinien nach Gleichung (8.28).

Puffer	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	J_0 [mA/cm ²]	A	R_S [Ωcm^2]	R_P [Ωcm^2]
Zn(Se,OH) mit ZV (~ 15 nm)	591	35.0	0.73	15.1	$1.07\text{e-}5$ $\pm 7\text{e-}7$	1.60 $\pm 1\text{e-}2$	0.33 $\pm 1\text{e-}2$	1328 ± 20
Zn(Se,OH) ohne ZV (~ 10 nm)	593	34.5	0.71	14.4	$2.2\text{e-}5$ $\pm 2\text{e-}6$	1.67 $\pm 1\text{e-}2$	0.31 $\pm 1\text{e-}2$	916 ± 36
Zn(Se,OH) mit ZV (~ 30 nm)	573	29.6	0.38	6.5	$1.8\text{e-}3$ $\pm 2\text{e-}4$	2.79 $\pm 3\text{e-}2$	2.49 $\pm 2\text{e-}2$	2027 ± 67

Die Deposition einer ca. 15 nm dicken Zn(Se,OH)-Pufferschicht (Kapitel 6.2) führt in CIGSS-Solarzellen auf Leerlaufspannungen nahe 600 mV, Füllfaktoren ≥ 0.7 und Wirkungsgrade von 15% (Tabelle 8.4). Der Diodenidealitätsfaktor aus der Anpassung nach Gleichung (8.28) liegt unter 2. In Abbildung 8.10 b) ist zu sehen, daß insbesondere bei tiefen Temperaturen eine Anpassung der Kennlinien nach Gleichung (8.28) in Bereich II (ca. 0.1 V - 0.5 V) nur schlecht gelingt. Dieser Bereich der Kennlinie zeigt kein Diodenverhalten, sondern hier macht sich ein spannungsabhängiger Widerstand bemerkbar (Kapitel 8.1.3). Die Anpassung an die Hauptdiode in Bereich III weicht jedoch nur wenig von der Kennlinie ab.

Wird eine Zn(Se,OH)-Pufferschicht mit ungefähr der doppelten Dicke der Standardschicht durch zweimalige Baddeposition abgeschieden, so wird insbesondere der Füllfaktor durch den steigenden Serienwiderstand begrenzt (s. Tabelle 8.4). Auch die Kurzschlußstromdichte nimmt ab (Abbildung 8.10 a) und Tabelle 8.4). In diesem Fall dominiert der Serienwiderstand der Pufferschicht den Serienwiderstand der Solarzelle und limitiert den Wirkungsgrad.

Ein Vergleich der Parameter der ersten beiden Solarzellen mit und ohne Zink-Vorbehandlung aus Tabelle 8.4 zeigt, daß die Diodenparameter sich kaum unterscheiden. Die bisher durchgeführte Zink-Vorbehandlung des Absorbers vor der Pufferschichtdeposition ist daher nicht notwendig, um hohe Wirkungsgrade nahe 15% zu erreichen. Es wird vermutet, daß die in Kapitel 7.2 besprochenen Modifikationen der Absorberoberfläche, insbesondere das während der Zink-Vorbehandlung ablaufende Aufbringen von donatorischen Zuständen, auch während der chemischen Baddeposition von ZnSe ohne eine Zink-Vorbehandlung stattfindet. Diese Oberflächenmodifikation führt zu einer Inversion der Grenzfläche Absorber/Pufferschicht. Der Standardprozeß mit einer Zink-Vorbehandlung vor der Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht

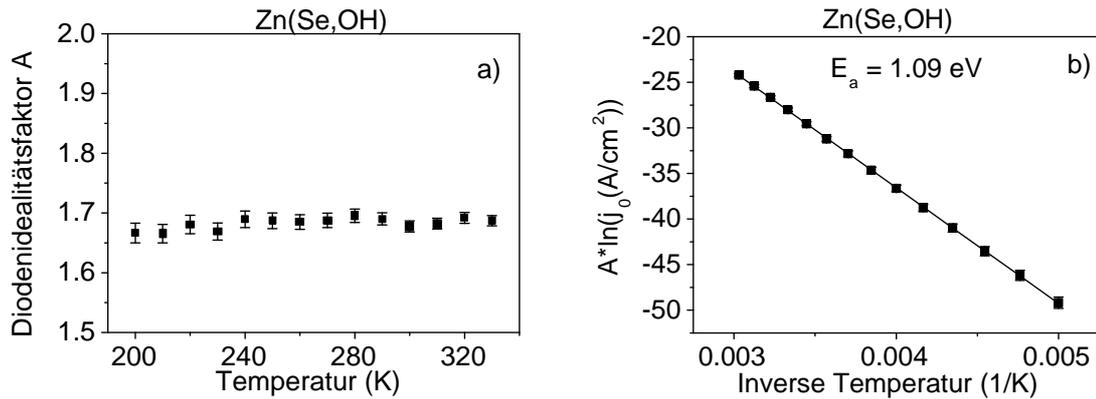


Abbildung 8.11: Diodenidealitätsfaktor A (Kurve a)) und Diodenidealitätsfaktor multipliziert mit dem Logarithmus der Sperrsättigungsstromdichte (Kurve b)) in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der inversen Temperatur für eine Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung des Absorbers. Die nach Gleichung (8.28) aus den Dunkelkennlinien ermittelten Parameter sind als Rechtecke dargestellt, die Anpassung nach Gleichung (8.27) in Graph b) als durchgezogene Linie.

wurde jedoch vorerst beibehalten, um eine Vergleichbarkeit der während dieser Arbeit hergestellten Solarzellen zu gewährleisten.

In Abbildung 8.11 a) ist die Temperaturabhängigkeit des Diodenidealitätsfaktors einer Solarzelle mit Standard-Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung ($\sim 15 \text{ nm}$) dargestellt. Der Diodenidealitätsfaktor bleibt über den gesamten Temperaturbereich konstant und liegt zwischen 1.6 und 1.7. Das ist ein deutlicher Hinweis auf einen thermisch aktivierten Rekombinationsprozeß. Die Aktivierungsenergie (Abbildung 8.11 b)) entspricht mit $E_a = 1.09 \pm 0.03 \text{ eV}$ recht genau der Bandlücke des Absorbers in der Raumladungszone von 1.08 eV (Kapitel 5.2). Es wird daher angenommen, daß die dominante Rekombination hier stattfindet.

Schlußfolgerung und Diskussion Solarzellen ohne Pufferschicht besitzen eine niedrige Leerlaufspannung von ca. 350 mV (Tabelle 8.5). Bedingt ist dies durch eine thermisch aktivierte, tunnelunterstützte Rekombination, die an der Grenzfläche zum Absorber stattfindet (Abbildung 8.12). Für die Aktivierungsenergie wurde ein Wert von ca. 1 eV ermittelt (Tabelle 8.6). Da sich das Fermi-niveau an der Grenzfläche bei einer angenommenen Oberflächenbandlücke des Absorbers von ca. 1.4 eV somit nicht weit von der Mitte der Bandlücke entfernt befindet (Abbildung 8.12), ist die Rekombination effektiv (Kapitel 8.1.2).

Die Tunnelunterstützung des Rekombinationsprozesses kann damit erklärt werden, daß Ladungsträger in und durch den Bereich aufgeweiteter Bandlücke bzw. durch den Teil des ZnO mit starker Bandverbiegung in Oberflächenzustände tunneln und dort rekombinieren (Abbildung 8.12). Von dem Bereich aufgeweiteter Bandlücke wird angenommen, daß dessen Ausdehnung in der Größenordnung von 10 nm liegt (Kapitel 9.4).

Tabelle 8.5: Zusammenfassende Darstellung der Diodenparameter von CIGSS-Solarzellen ohne Pufferschicht, mit Zink-Vorbehandlung (Zink-VB), mit Standard-Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung (ZV) (~ 15 nm) und mit CdS-Pufferschicht.

Pufferschicht	U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]	J_0 [mA/cm ²]	A	R_S [Ω cm ²]	R_P [Ω cm ²]
Ohne	348	29.7	0.51	5.3	9.0e-2	2.43	0.40	252
Zink-VB	549	32.4	0.63	11.3	1.19e-3	2.26	0.36	1673
Zn(Se,OH) mit ZV	591	35.0	0.73	15.1	1.07e-5	1.60	0.33	1328
CdS	586	34.1	0.73	14.5	3.8e-5	1.76	0.36	1550

Neben der niedrigen Leerlaufspannung bedingt ein Füllfaktor von 0.5, der durch einen Parallelwiderstand $R_P < 500 \Omega\text{cm}^2$ begrenzt wird [Tob99], einen Wirkungsgrad von 5%.

Nach einer Zink-Vorbehandlung des Absorbers ist die dominante Rekombination nach wie vor thermisch aktiviert, tunnelunterstützt und findet an der Grenzfläche statt, wobei der Anteil des Tunnelleinflusses ungefähr gleich groß ist wie in der Solarzelle ohne Pufferschicht. Der Diodenidealitätsfaktor liegt weiterhin über 2. Es wird davon ausgegangen, daß der Tunnelmechanismus der gleiche ist, wie bei der Solarzelle ohne Pufferschicht, d.h. daß Ladungsträger durch das ZnO bzw. durch den Bereich aufgeweiteter Bandlücke in Oberflächenzustände tunneln.

Die Leerlaufspannung steigt durch die Zink-Vorbehandlung um ca. 200 mV (Tabelle 8.5). Dies ist bedingt durch die von 1.03 eV auf 1.38 eV angehobene Aktivierungsenergie (Tabelle 8.6). Eine Vergrößerung der Aktivierungsenergie um 0.35 eV führt nach Gleichung (8.26) zu einer steigenden Leerlaufspannung in der gleichen Größenordnung, bei konstantem A , J_{00} und J_{ph} . Insbesondere J_{00} wird jedoch nicht konstant bleiben, sondern mit zunehmender Aktivierungsenergie ansteigen (Gleichung 8.16), so daß der Anstieg der Leerlaufspannung auf 200 mV begrenzt wird.

Wie in Kapitel 7.2 vorgeschlagen, wird angenommen, daß die Zunahme der Aktivierungsenergie und der Leerlaufspannung durch das Aufbringen von donatorischen Grenzflächenzuständen auf die Absorberoberfläche während der Zink-Vorbehandlung verursacht wird. Dadurch wird die Inversion der Grenzfläche verstärkt, das Fermi-niveau wird an die Leitungsbandkante geschoben und die Aktivierungsenergie nimmt auf 1.38 eV zu (Abbildung 8.12).

Neben der Leerlaufspannung steigt auch der Parallelwiderstand, der bei Werten $R_P > 500 \Omega\text{cm}^2$ den Füllfaktor nicht mehr begrenzt [Tob99], so daß der Füllfaktor Werte > 0.6 annimmt. Der Wirkungsgrad von Solarzellen mit Zink-Vorbehandlung liegt so über 10%.

Durch die Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht wird der Ort der dominanten Rekombination

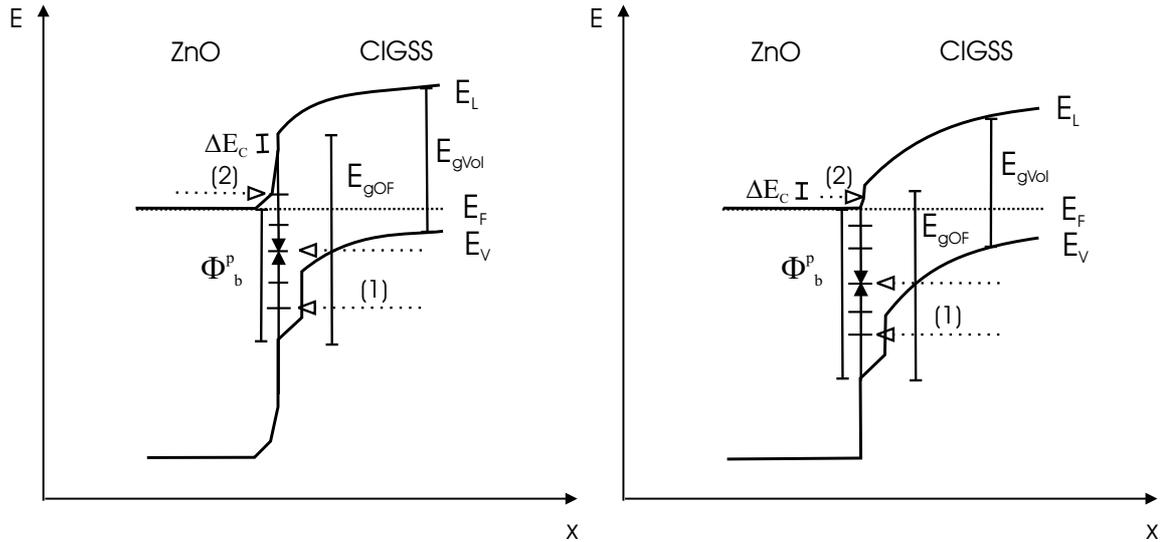


Abbildung 8.12: Schematisches Banddiagramm einer Solarzelle ohne Pufferschicht (linker Graph) und einer Solarzelle nach Zink-Vorbehandlung (rechter Graph). Grenzflächenschichten (Oxidschicht bzw. Zn(OH)_2 -Schicht) werden hier bei der Betrachtung nicht berücksichtigt. Mit eingezeichnet ist ein Bereich aufgeweiteter Bandlücke an der Absorberoberfläche E_{gOf} . Im Volumen besitzt der Absorber die Bandlücke E_{gVol} . ΔE_C bezeichnet die Leitungsbanddiskontinuität zwischen ZnO und CIGSS-Absorber. Gestrichelte, hohle Pfeile bedeuten tunnelunterstützte Rekombinationsmechanismen, durchgezogene, ausgefüllte Pfeile thermisch aktivierte Rekombinationsmechanismen. Ladungsträger, die zum Rekombinationsstrom beitragen, tunneln zum einen in Oberflächenzustände durch den dünnen Oberflächenbereich mit aufgeweiteter Bandlücke (1), zum anderen durch den Bereich starker Bandverbiegung im ZnO (2). Durch eine Zink-Vorbehandlung wird die Grenzfläche stark invertiert und Φ_b^p erhöht. Φ_b^p entspricht dem Abstand des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante und entspricht bei dominanter Grenzflächenrekombination der Aktivierungsenergie E_a .

Rekombination von der Absorberoberfläche in die Raumladungszone verlegt (Abbildung 8.2, Prozeß 2). Für effiziente Chalkopyritdünnschicht-solarzellen findet die dominante Rekombination in der Raumladungszone statt, da sie hier weniger effektiv als an der Grenzfläche ist [Rau00, Nad00]. Dadurch wird die Leerlaufspannung noch einmal um ca. 50 mV im Vergleich zur Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung erhöht. Die Aktivierungsenergie entspricht der Bandlücke in der Raumladungszone (Tabelle 8.5), die bei 1.08 eV liegt. Die dominante Rekombination ist thermisch aktiviert und der Diodenidealitätsfaktor nimmt Werte unter 2 an. Insbesondere mit der Erhöhung der Leerlaufspannung auf fast 600 mV und des Füllfaktors auf Werte über 0.7 können Wirkungsgrade von über 15 % in Solarzellen mit Zn(Se,OH) -Pufferschicht erreicht werden.

Ein Vergleich des Serienwiderstands der in Tabelle 8.5 aufgeführten Solarzellen zeigt, daß er zwischen $0.33 \Omega\text{cm}^2$ und $0.4 \Omega\text{cm}^2$ liegt, für alle Solarzellen also ähnlich hoch ist. Das bedeutet, daß der Serienwiderstand nicht durch die Pufferschicht dominiert ist, sondern durch Kontaktwiderstände und Schichtwiderstände der restlichen Schichten in der Solarzelle. Das

Tabelle 8.6: Vergleich der Aktivierungsenergien sowie Art und Ort des dominanten Rekombinationsprozesses für Solarzellen ohne Pufferschicht, mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers, mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und CdS-Pufferschicht (Literaturangabe). RLZ bezeichnet die Raumladungszone, Grenzfl. die Grenzfläche zum Absorber.

Pufferschicht	E_a [eV]	Prozeß	Ort
Ohne	1.03	tunneln + thermisch	Grenzfl.
Zink-Vorbehandlung	1.38	tunneln + thermisch	Grenzfl.
Zn(Se,OH)	1.09	thermisch	RLZ
CdS	E_g	thermisch	RLZ [Rau00]

Aufbringen einer dicken Zn(Se,OH)-Pufferschicht von ca. 30 nm führt jedoch dazu, daß der Serienwiderstand der Pufferschicht dominiert (Tabelle 8.4).

Für CIGSS-Solarzellen mit einer CdS-Pufferschicht und einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht wurde der gleiche dominante Rekombinationsmechanismus gefunden (Tabelle 8.6). Die Leerlaufspannung ist bei beiden Pufferschichten durch thermisch aktivierte Rekombination in der Raumladungszone dominiert. Die Diodenparameter der Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und CdS-Pufferschicht sind vergleichbar, wobei Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht sogar höhere Spitzenwirkungsgrade erreichen können (Tabelle 8.5). In dieser Hinsicht erweist sich Zn(Se,OH) somit als ein Material, daß CdS in Zukunft ersetzen kann.

8.2 Spannungsabhängige Kapazität

Die Bestimmung der Raumladungszonenweite und der Diffusionsspannung kann mit Hilfe kapazitiver Messungen erfolgen. Darüberhinaus läßt sich die Dotierung bzw. ein Dotierungsprofil des Absorbers ermitteln. Nach einer kurzen Einführung der Meßgrößen folgt im nächsten Kapitel das Vorstellen und die Diskussion der Meßergebnisse der spannungsabhängigen Kapazität.

8.2.1 Kapazität der Raumladungszone

Die Raumladungszone einer Solarzelle ist idealerweise vollständig an freien Ladungsträgern verarmt. Mit dieser Annahme kann sie als Plattenkondensator aufgefaßt werden. Nach der Shockley-Theorie gilt für die Kapazität eines einseitig abrupten n^+ -p-Übergangs ohne tiefe Störstellen [Sze81]:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{w_a} \quad (8.30)$$

Die Kapazität ist hierbei flächenbezogen. Die Raumladungszonenweite w_n im n^+ -Halbleiter kann aufgrund der hohen Dotierung vernachlässigt werden. Fällt ein Teil der Spannung über einer zwischen dem n^+ - und p -Halbleiter abgeschiedenen Pufferschicht ab, muß bei nicht zu vernachlässigbarer Dicke d_b der Pufferschicht, w_a durch $w_a + d_b$ ersetzt werden. Mit Gleichung (8.3) für die Raumladungszonenweite und Gleichung (8.30) ergibt sich die Abhängigkeit der Diffusionsspannung U_D von der Kapazität:

$$C^{-2} = \frac{2(U_D - U)}{q\epsilon_0\epsilon_r N_A} \quad (8.31)$$

Wird C^{-2} gegen die Spannung aufgetragen, so liefert der Schnittpunkt mit der Abszisse die Diffusionsspannung U_D (Mott-Schottky-Auftragung). Die Steigung der Geraden ist umgekehrt proportional zur Dotierung N_A .

Liegt eine ortsabhängige Dotierung vor, so kann die Mott-Schottky-Auftragung zu gekrümmten Kurven führen. In einer Tiefe x von der Oberfläche des Absorbers entfernt, gilt:

$$N_A(x(U)) = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{dC^{-2}}{dU} \right)^{-1} \quad (8.32)$$

Wird der Zusammenhang zwischen Kapazität und Raumladungszonenweite aus Gleichung (8.30) ausgenutzt, so kann der räumliche Verlauf der Dotierkonzentration $N_A(x(U)|_{x=w_a(U)})$ bei Variation der Spannung erstellt werden.

Tiefe Störstellen wurden bei obiger Herleitung vernachlässigt. Ist die Dichte tiefer Störstellen gegenüber der Dotierung jedoch nicht mehr vernachlässigbar, so haben sie einen Einfluß auf die Raumladungszonenweite und bestimmen sie mit [Her97]. An der Stelle $x_d = w_a - \Delta x$ schneidet das Störstellenniveau die Fermienergie. Die Größe Δx kennzeichnet also den räumlichen Abstand des Störstellenniveaus vom Rand der Raumladungszone. In dem hier verwendeten CIGSS-Absorbermaterial wurde jedoch nur eine geringe Dichte tiefer Störstellen gefunden [Rau98b], da der hier im Absorber vorhandene Schwefel tiefe Störstellen passiviert, so daß sie nur einen geringen Einfluß auf die Kapazitätsmessung haben.

Oberflächenzustände können ebenfalls einen Einfluß auf die Kapazitätsmessung haben [Her97, Nie98a]. Ab einer gewissen Grenzfrequenz können die Zustände der Umladung jedoch nicht mehr folgen. Im Hochfrequenzlimit kann der Einfluß auf die Kapazität vernachlässigt werden [Nie98a].

Die Kapazität wird dann hauptsächlich durch flache Defekte im Absorber bestimmt.

Die Meßfrequenz sollte so möglichst hoch sein, um störende Beiträge zu eliminieren. Ihre Höhe ist jedoch durch die dielektrische Relaxationszeit τ der freien Ladungsträger im Absorber begrenzt [Her97].

8.2.2 Kapazitive Messungen

Zur Messung der spannungsabhängigen Kapazität wird eine Vorspannung an das Bauelement angelegt, die von einem Testsignal mit kleiner Amplitude (40 mV) überlagert wird. Als Meßfrequenz wird in dieser Arbeit 100 kHz gewählt. Diese hohe Frequenz gewährleistet eine

Minimierung des Einflusses von störenden Beiträgen. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur im Dunkeln. Ein Impedanzanalysator dient zur Analyse des Meßsignals, dessen komplexer Anteil ωC die Kapazität liefert. Einflußgrößen, die die Meßgenauigkeit der Kapazität beeinflussen, sind hauptsächlich der Serienwiderstand der Solarzelle und kapazitive Einkopplungen. Der Meßfehler der Kapazitätsmessung kann mit ungefähr 10 % abgeschätzt werden [Ger00]. Dadurch ergibt sich für die Raumladungszonenweite ebenfalls ein Fehler von ca. 10 % und für die Dotierung ein doppelt so hoher von ca. 20 %. Für eine detaillierte Beschreibung des Meßaufbaus sei auf frühere Doktorarbeiten am Hahn-Meitner-Institut verwiesen [Ger00].

Die Kapazitätsmessungen wurden nach einer Beleuchtung der Solarzellen von 20 Minuten unter dem AM1.5-Spektrum durchgeführt, ausgenommen der Solarzellen mit CdS-Pufferschicht. Auf lichtinduzierte Effekte wird in Kapitel 9 eingegangen.

In Abbildung 8.13 ist eine Mott-Schottky-Darstellung für eine Solarzelle ohne Pufferschicht, mit Zink-VB des Absorbers, mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und mit CdS-Pufferschicht zu sehen. Die Kurven sind leicht gekrümmt, was auf eine räumliche Variation des Dotierungsprofils

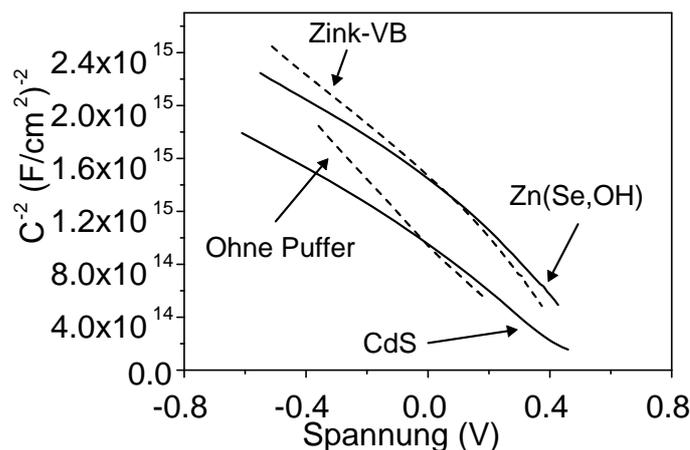


Abbildung 8.13: Mott-Schottky-Auftragung einer Solarzelle ohne Pufferschicht und mit Zink-Vorbehandlung (gestrichelt), mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und CdS-Pufferschicht (durchgezogen).

schließen läßt. Eine lineare Anpassung der Mott-Schottky-Kurven ist nur unter der Annahme einer mittleren, konstanten Dotierung möglich. Zur Verdeutlichung der Größenordnung der Diffusionsspannung werden die Mott-Schottky-Kurven hier jedoch um $U = 0$ V linear angepaßt und aus dem Schnittpunkt der linearen Anpassung mit der Abszisse eine Diffusionsspannung ermittelt. Aus der Steigung der Anpassung ergibt sich nach Gleichung (8.31) eine mittlere Dotierung N_A . Die Werte sind in Tabelle 8.7 dargestellt.

Darüberhinaus ist in Abbildung 8.13 zu beobachten, daß die Werte für $1/C^2$ bei $U = 0$ V und damit für die Kapazität für die Solarzellen ohne Pufferschicht und mit CdS-Pufferschicht, ebenso wie für die Solarzellen mit Zink-Vorbehandlung und mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht eine

Tabelle 8.7: Aus der Kapazität nach Gleichung (8.30) berechnete Raumladungszonenweite $w_a(U = 0V)$, aus Abbildung 8.13 ermittelte Diffusionsspannung U_D und mittlere Dotierung N_A für Solarzellen ohne Pufferschicht, mit Zink-Vorbehandlung (Zink-VB) des Absorbers, Zn(Se,OH)- und CdS-Pufferschicht.

	Ohne Pufferschicht	Zink-VB	Zn(Se,OH)	CdS
w_a [nm]	270	340	340	280
U_D [mV]	400	750	800	570
mittl. N_A [cm^{-3}]	6×10^{15}	7×10^{15}	8×10^{15}	9×10^{15}

ähnliche Größe annehmen. Aus der Kapazität läßt sich nach Gleichung (8.30) die Raumladungszonenweite der jeweiligen Solarzelle berechnen. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 8.7 dargestellt. Die Raumladungszonenweite nimmt demnach durch eine Zink-VB um ca. 70 nm im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht zu. Damit einher geht eine Erhöhung der Diffusionsspannung um ca. 350 mV. Zwischen Solarzellen mit Zink-Vorbehandlung und Zn(Se,OH) unterscheiden sich Diffusionsspannung und Raumladungszonenweite nur wenig. Für Solarzellen mit CdS-Pufferschicht ergibt sich eine etwas geringere Raumladungszonenweite und Diffusionsspannung.

Um das Tiefenprofil der Dotierung zu ermitteln, wurden die spannungsabhängigen Kapazitätsmessungen nach Gleichung (8.32) ausgewertet. Das so erhaltene Dotierungsprofil ist in Abbildung 8.14 dargestellt. Die Höhe der Dotierung liegt für alle Solarzellen in einem Bereich

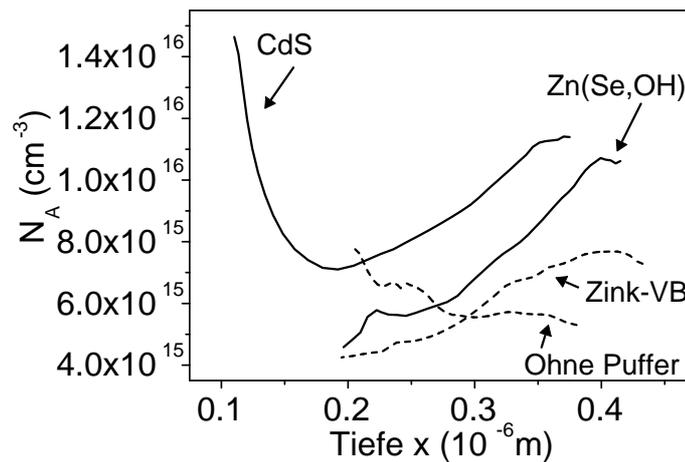


Abbildung 8.14: Tiefenprofil der Dotierung einer Solarzelle ohne Pufferschicht, mit Zink-Vorbehandlung (gestrichelt), mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und CdS-Pufferschicht (durchgezogen).

von $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} < N_A < 1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Damit stimmt sie gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein [Rau99c, Har95].

Der Verlauf des Dotierungsprofils unterscheidet sich prinzipiell zwischen der Solarzelle ohne Pufferschicht und den Solarzellen, die einer Vorbehandlung oder einer Pufferschichtdeposition im chemischen Bad unterzogen wurden. Die Dotierung in der pufferfreien Solarzelle ist relativ konstant und steigt zur Grenzfläche ZnO/Absorber leicht an. Demgegenüber durchläuft die Dotierung der Zelle mit CdS-Pufferschicht in Richtung kleiner werdender Ortskoordinaten ein Minimum, um zur Grenzfläche wieder anzusteigen. Das Dotierungsprofil der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung und Zn(Se,OH)-Pufferschicht ist dem der CdS-Solarzelle ähnlich, wobei die Dotierung insgesamt etwas niedriger ist. Der Anstieg zur Grenzfläche kann jedoch nicht beobachtet werden.

Schlußfolgerung und Diskussion Wie in Kapitel 7.2 diskutiert, wird eine positive Oberflächenladung durch eine Zink-VB auf die Oberfläche des Absorbers aufgebracht. Dadurch wird die Oberfläche stark invertiert, das Fermi-niveau wird an die Leitungsbandkante geschoben (Abbildung 8.12). Die Weite der Raumladungszonen und damit die Diffusionsspannung nimmt so durch eine Zink-VB im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht um ca. 70 nm bzw. ca. 350 mV zu. Durch die Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht ändert sich an der Stärke der Grenzflächeninversion wenig, da zuvor ebenfalls eine Zink-VB vorgenommen wird. Dementsprechend ist die Größe der Raumladungszonenweite und der Diffusionsspannung vergleichbar.

Die niedrigere Raumladungszonenweite und Diffusionsspannung in der Solarzelle mit CdS-Pufferschicht kann zum einen auf die etwas höhere Dotierung zurückgeführt werden, zum anderen wird vermutet, daß im Dunkeln ein Teil der Spannung über der CdS-Pufferschicht abfällt und dadurch die Raumladungszonenweite und Diffusionsspannung geringer ist. Eine Diskussion findet sich in Kapitel 8.3.6 (s. Abbildung 8.20).

Das in Abbildung 8.14 dargestellte Tiefenprofil der Dotierung ist typisch für CIGSS-Solarzellen [Her97, Har95, Rau98a]. Der Anstieg der Dotierung zur Grenzfläche in der Solarzelle mit CdS-Pufferschicht wird auf den Einfluß freier Elektronen zurückgeführt, deren Konzentration aufgrund der Inversion nahe der Grenzfläche nicht mehr vernachlässigt werden kann [Her97]. Wenn ein Teil der Spannung über der CdS-Pufferschicht abfällt (s. Abbildung 8.20), so kann schon bei angelegten positiven Spannungen, wie den hier verwendeten von maximal +0.5 V, die Raumladungszonenweite im Absorber bis an die Grenzfläche Absorber/Pufferschicht verkleinert werden und somit der Anstieg der Dotierung bedingt durch die Konzentration freier Elektronen beobachtet werden. In Solarzellen mit Zink-VB und Zn(Se,OH)-Pufferschicht sind Spannungen $\geq +0.5 \text{ V}$ nötig, um diesen Anstieg zu beobachten.

Eine Erklärungsmöglichkeit für den in Abbildung 8.13 beobachteten inhomogenen Verlauf der Dotierung liefert die hohe Beweglichkeit von Cu in Chalkopyriten. Bei Anlegen starker elektrischer Felder konnte in CuInSe₂-Einkristallen die Ausbildung eines inhomogenen Dotierungsprofils durch die Migration von Cu-Ionen beobachtet werden [Che95b]. Die Inversion der

Grenzfläche in CIGSS-Bauelementen mit einer CBD-Pufferschicht bedingt eine Erniedrigung der Bildungsenthalpie für Cu-Leerstellen an der Grenzfläche [Zha98]. Durch das im Absorber herrschende elektrische Feld können sich bildende Cu-Ionen von der Grenzfläche ein Stück weit in den Absorber hineingetrieben werden. Auf Zwischengitterplätzen wirkt Kupfer als Donator und kompensiert die p-Dotierung [Her97]. Dies kann zu dem beobachteten Minimum des Dotierungsprofils führen. Zu größeren Tiefen steigt die Dotierung dann wieder an. In der Solarzelle ohne Pufferschicht ist dieser Verlauf nicht zu beobachten. Das Fermi-niveau liegt hier weiter vom Leitungsband entfernt (Abbildung 8.12), so daß die Bildungsenthalpie für Cu-Leerstellen größer ist. Darüberhinaus bedingt die niedrigere Diffusionsspannung ein kleineres elektrisches Feld im Absorber. Eine Cu-Migration kann daher nur in geringem Maße beobachtet werden.

Die unterschiedlich hohe Dotierung der Solarzellen kann auf Unterschiede in der Cu-Migration und dadurch bedingte Kompensation zurückgeführt werden. Außerdem kann auch die Komposition von Absorber zu Absorber etwas variieren (Kapitel 2.1).

8.3 Spektrale Quantenausbeute

8.3.1 Gärtnermodell

Die Photostromsammlung findet aufgrund der hohen Bandlücke des ZnO und der Pufferschicht hauptsächlich im p-leitenden CIGSS-Absorber statt, so daß bei der Beschreibung der Theorie der Quantenausbeute nur die Photostromsammlung im CIGSS-Absorber berücksichtigt wird.

Die spektrale Quantenausbeute einer Solarzelle beschreibt das Verhältnis zwischen den zur Photostromdichte betragenden Ladungsträgern J/q und dem Photonenfluß Φ_0 , d.h. der Anzahl der auf die Solarzellenoberfläche eingestrahelten Photonen in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ :

$$QA(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{q\Phi_0(\lambda)} \quad (8.33)$$

Nach dem Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz [Ber87] gilt für den Photonenfluß $\Phi_{ph}(x, \lambda)$ in einem absorbierenden Material

$$\Phi_{ph}(x, \lambda) = \Phi_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x}, \quad (8.34)$$

wobei $\alpha(\lambda)$ den Absorptionskoeffizienten des Absorbermaterials und x die Eindringtiefe bezeichnet. Für einen direkten Halbleiter wie CuInSe_2 ist der Absorptionskoeffizient im bandkantennahen Bereich nach [Neu82, Joh67] gegeben durch:

$$\alpha(h\nu) = \frac{B}{h\nu} \sqrt{(h\nu - E_g)} \quad (8.35)$$

B beschreibt hier eine Konstante in Einheiten $[\sqrt{eV}/\text{cm}]$, die Übergangswahrscheinlichkeiten und effektive Massen beinhaltet, E_g die Bandlücke des Materials und $h\nu$ die Energie der einfallenden Photonen. Für Energien ≥ 1.3 eV tragen weitere Übergänge zur Absorption bei [Neu82].

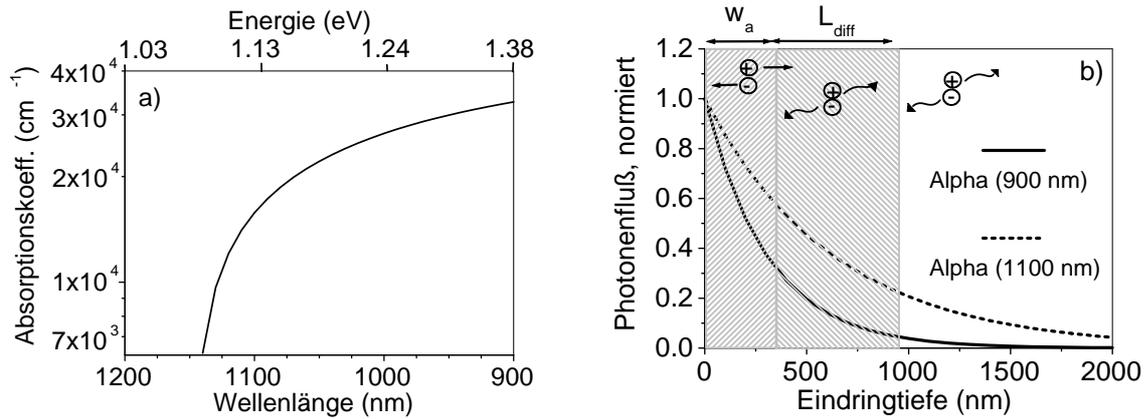


Abbildung 8.15: Graph a): Nach Gleichung (8.35) berechneter Absorptionskoeffizient α mit $B = 8.25 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{1/2}$ (der Wert von B wurde aus den Daten von [HR92] angepasst) und $E_g = 1.08 \text{ eV}$ (Kapitel 5.2).

Graph b): Relative Abnahme des Photonenflusses durch Absorption im Chalkopyritabsorbermaterial für Absorptionswerte bei zwei verschiedenen Wellenlängen. Ladungsträger werden in der Raumladungszone w_a (in den hier verwendeten Solarzellen ca. 300 nm) generiert bzw. diffundieren dorthin und werden durch das elektrische Feld getrennt. Ladungsträger, die in einem Gebiet tiefer $w_a + L_{diff}$ (hier $\approx 1 \mu\text{m}$) entstehen, können nicht mehr in die Raumladungszone diffundieren und tragen nicht zum Photostrom bei.

In Abbildung 8.15 a) ist der nach Gleichung (8.35) berechnete, in dieser Arbeit verwendete Absorptionskoeffizient aufgetragen, Graph b) zeigt die relative Abnahme des Photonenflusses nach Gleichung (8.34) für Absorptionskoeffizienten bei zwei verschiedenen Wellenlängen.

In Graph a) ist zu sehen, daß die Absorption für kleiner werdende Wellenlängen bzw. größer werdende Energien von der Bandlücke schnell zunimmt. Deshalb dringt nach Gleichung (8.34) langwelliges Licht tiefer in das Absorbermaterial ein als kurzwelliges (Graph b). Über die Messung der wellenlängenabhängigen Quantenausbeute ist es so möglich, tiefaufgelöste Informationen über die Absorptions- und Sammlungseigenschaften der Solarzelle zu gewinnen.

Für die analytische Beschreibung der Photostromsammlung wird auf ein Modell von Gärtner zurückgegriffen [Gär59]. Dabei wird davon ausgegangen, daß keine Rekombination in der Raumladungszone und am Rückkontakt stattfindet und die Lebensdauer der Ladungsträger durch Rekombination im Bahngebiet bestimmt ist. Die Photostromdichte ergibt sich aus der Summe der Diffusionsstromdichte aus dem Bahngebiet (Bereich L_{diff} in Abbildung 8.15 b)) und der Driftstromdichte aus dem Bereich der Raumladungszone w_a . Die Generationsrate $G(x)$ für Elektron-Loch-Paare durch Lichtabsorption ergibt sich aus $G(x) = -\frac{d\Phi(x)}{dx}$. Die Driftstromdichte aus der Raumladungszone erhält man über die Integration der Generationsrate:

$$J_{w_a} = q \int_0^{w_a} G(x) dx = q \int_0^{w_a} \Phi_0 \alpha e^{-\alpha x} dx = q \Phi_0 (1 - e^{-\alpha w_a}) \quad (8.36)$$

Die Diffusionsstromdichte aus dem Bahngebiet berechnet sich zu:

$$J_{diff} = q\Phi_0 e^{-\alpha w_a} \left(\frac{\alpha L_{diff}}{1 + \alpha L_{diff}} \right) - qn_0 \frac{D_e}{L_{diff}} \quad (8.37)$$

L_{diff} bezeichnet die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger, D_e deren Diffusionskonstante und n_0 die Elektronendichte im Gleichgewicht. Der zweite Term in Gleichung (8.37) beschreibt die Diffusion thermisch erzeugter Ladungsträger. Er kann hier vernachlässigt werden, da bei Bandlücken ≥ 1 eV nur eine verschwindend geringe Anzahl thermisch erzeugter Minoritätsladungsträger existiert. Die Quantenausbeute läßt sich aus der gesamten Photostromdichte $J_{P0} = J_{w_a} + J_{diff}$ berechnen:

$$QA(\lambda) = \frac{J_{P0}}{q\Phi_0} = 1 - \frac{e^{-\alpha(\lambda)w_a}}{1 + \alpha(\lambda)L_{diff}} \quad (8.38)$$

Sie ist somit abhängig von der Raumladungszonenweite w_a , der Diffusionslänge L_{diff} und der Absorption. Raumladungszonenweite und Diffusionslänge beschreiben das Gebiet, das zur Photostromsammlung beiträgt (s. Abbildung 8.15, Graph b)).

8.3.2 Spannungsabhängige Quantenausbeute und Verluste der Photostromsammlung

Die Messung der Quantenausbeute gibt die wellenlängenabhängige Photostromsammlung einer Solarzelle wieder. Wird der Solarzelle eine Spannung aufgeprägt, so kann sich die Photostromsammlung in Abhängigkeit von der angelegten Vorspannung ändern. Die Ursache der Änderung der Photostromsammlung ist zum einen in der Variation der Raumladungszone mit angelegter Spannung zu suchen (Gleichung 8.3). Wird z.B. durch eine positive Vorspannung die Raumladungszone verkleinert, so verringert sich der Bereich im Absorber, aus dem die Photostromsammlung zustande kommt (Abbildung 8.15, Graph b)). Das hat vor allem Auswirkungen auf die Photostromsammlung im langwelligen Bereich, da dieses Licht tiefer in den Absorber eindringt. Langwelliges Licht generiert Ladungsträger in Tiefen $\geq w_a + L_{diff}$, die nicht mehr in die Raumladungszone diffundieren können, um dort getrennt zu werden. Bei einer verkleinerten Raumladungszone steigt der Anteil der durch langwelliges Licht erzeugten Ladungsträger, die nicht zur Photostromsammlung beitragen und die Quantenausbeute sinkt dadurch im langwelligen Bereich.

Zum anderen wirkt sich für große positive Vorspannungen der Serienwiderstand auf die Quantenausbeute aus. Bei einem nicht vernachlässigbarem Serienwiderstand kommt es zu einer scheinbaren Spannungsabhängigkeit der Quantenausbeute, da Gleichung (8.28) eine implizite Gleichung ist. Bei positiven Spannungen ab ca. 0.3 V sinkt die Quantenausbeute und muß um den Serienwiderstand korrigiert werden. Dabei müssen bei der Messung der Quantenausbeute eventuell auftretende Kontaktwiderstände berücksichtigt werden.

Darüberhinaus können Rekombinationsverluste einen Einfluß auf die Photostromsammlung haben. Sie reduzieren die Quantenausbeute insgesamt in allen Wellenlängenbereichen.

Die Messung der Quantenausbeute gibt die durch Licht erzeugte Photostromdichte in einer

Solarzelle wieder. Wird die Quantenausbeute multipliziert mit dem AM1.5-Spektrum über alle Wellenlängen integriert, so ergibt sich daraus die Photostromdichte. Diese Photostromdichte entspricht der Differenz zwischen I-U-Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle bei einer bestimmten Spannung. Die Messung der spannungsabhängigen Quantenausbeute spiegelt so den Verlauf der Hellkennlinie bzw. die Differenz zwischen Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle wieder.

Einfluß des Serienwiderstandes Ist der Serienwiderstand einer Solarzelle hoch, so wird die Quantenausbeute bei großen positiven Vorspannungen durch dessen Einfluß reduziert. Tragen zusätzlich photoleitende Schichten in der Solarzelle zum Serienwiderstand bei, so ist der Serienwiderstand wellenlängenabhängig und es kann im Absorptionsbereich der photoleitenden Schichten zu einer Erhöhung der Quantenausbeute kommen. Phillips entwickelte ein Modell für den Zusammenhang zwischen Quantenausbeute und Serienwiderstand [Phi88]. Dabei kann die Stromdichte einer Solarzelle in Anlehnung an das Eindiodenmodell (Abschnitt 8.1.3) in guter Näherung durch

$$J_G(U) = J_D(U) - J_{ph} = J_0 \exp\left(\frac{q(U - R_S J_G)}{AkT}\right) - J_{ph} \quad (8.39)$$

beschrieben werden. Eine kleine Änderung in der Photostromdichte, z.B. hervorgerufen durch gepulstes Licht, und eine kleine Änderung im Serienwiderstand, z.B. bedingt durch photoleitende Schichten, führt auf:

$$J_G - \delta J_G = J_0 \exp\left(\frac{q(U - (R_S - \delta R_S)(J_G - \delta J_G))}{AkT}\right) - J_{ph} + \delta J_{ph} \quad (8.40)$$

Subtraktion von Gleichung (8.39) von (8.40) und Reihenentwicklung von $e^{\delta J_G}$ und $e^{\delta R_S}$ für kleine δJ_G bzw. δR_S ergibt:

$$-\delta J_G = J_D \left(\frac{q}{AkT} R_S \delta J_G \right) - J_D \frac{q}{AkT} \delta R_S J_G + \delta J_{ph} \quad (8.41)$$

Durch Auflösen nach δJ_{ph} erhält man:

$$\delta J_{ph} = - \left(1 + J_D \frac{q}{AkT} R_S \right) \delta J_G + J_D \frac{q}{AkT} \delta R_S J_G \quad (8.42)$$

Dies führt auf die korrigierte Quantenausbeute QA_{korr} :

$$QA_{korr} = QA_{mess} \left(1 + J_D \frac{q}{AkT} R_S \right) - J_D \frac{q}{AkT} \delta R_S(\lambda) J_G \quad (8.43)$$

Betrachten wir zuerst den zweiten Term in Gleichung (8.43), der für einen wellenlängenabhängigen Serienwiderstand $\delta R_S(\lambda)$ gilt. Er beschreibt die Photoleitung. Die *gemessene* Quantenausbeute QA_{mess} wird in dem Absorptionsbereich dieser Schichten erhöht. Diese Erhöhung muß zur Korrektur von der gemessenen Quantenausbeute subtrahiert werden. Tragen keine photoleitenden Schichten zum Serienwiderstand der Solarzelle bei, so entfällt der Term.

Der erste Term in Gleichung (8.43) beschreibt den Einfluß eines wellenlängenunabhängigen

Serienwiderstand. Die *gemessene* Quantenausbeute wird durch den Serienwiderstand verringert und muß dementsprechend durch Multiplikation mit diesem Term korrigiert werden.

Numerische Anpassung der Quantenausbeute Um die Quantenausbeute numerisch auszuwerten, wird Gleichung (8.38) umgeformt, da bei der Beschreibung der Photostromsammlung nach dieser Gleichung unterschiedliche Wertepaare von w_a und L_{diff} zu einem ähnlichen Verlauf der Quantenausbeute führen. Deshalb wurde von Klenk [Kle94] die Einführung einer effektiven Sammlungslänge $L_{eff} = w_a + L_{diff}$ vorgeschlagen. Mit Hilfe einer Näherung von $e^{-\alpha L_{diff}}$ über eine Taylorentwicklung erhält man

$$e^{-\alpha L_{diff}} \approx \frac{const.}{1 + \alpha L_{diff}} \quad (8.44)$$

Damit kann die Quantenausbeute wie folgt beschrieben werden:

$$QA(\lambda, U) = K(U) \left(1 - e^{-\alpha(\lambda)L_{eff}(U)} \right) \quad (8.45)$$

Der dimensionslose Vorfaktor K wird eingeführt, um optische Verluste durch Reflexion und Absorption (s. Kapitel 8.3.3) und Rekombinationsverluste zu berücksichtigen [Kle94].

Ist das Bauelement durch Grenzflächenrekombination limitiert (Abschnitt 8.1.2.2), so gilt für den Vorfaktor K [Rot78]:

$$K(U) = \frac{K^*}{\left(1 + \frac{S(U)}{\mu_n E_w(U)} \right)} \quad (8.46)$$

K^* ist ein dimensionsloser Faktor, der hier nur optische Verluste zusammenfasst. $S(U)$ bezeichnet die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit, μ_n die Beweglichkeit der Elektronen und $E_w(U)$ das elektrische Feld an der Oberfläche des Absorbers ($x = 0$). Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit kann spannungsabhängig sein, wenn sich durch Anlegen einer Spannung die Besetzung von Grenzflächenzuständen ändert [Ero85, Rum01]. Das elektrische Feld ist durch folgende Spannungsabhängigkeit charakterisiert:

$$E_w(U) = \sqrt{\frac{2qN_A}{\epsilon_0 \epsilon_r} (U_D - U)} \quad (8.47)$$

Bei einem dominierenden Rekombinationsmechanismus an der Grenzfläche wird die Quantenausbeute beim Anlegen einer positiven Spannung bedingt durch die Spannungsabhängigkeit des elektrischen Feldes E_w und durch die mögliche spannungsabhängige Änderung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S reduziert.

Findet die dominante Rekombination in der Raumladungszone statt, wie es für Solarzellen mit einer CdS- bzw. Zn(Se,OH)-Pufferschicht angenommen wird, so hat die Größe der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S kaum Einfluß auf die Photostromsammlung [Kle01]. Gleichung (8.46) für den Vorfaktor K gilt dann nicht mehr. Eine analytische Beschreibung für die Änderung der Quantenausbeute unter Vorspannung existiert nicht. Rekombinationsverluste sind nun nach Gleichung (8.45) zusammen mit optischen Verlusten in dem Vorfaktor K

beinhaltet.

Erhöhte Verluste durch Rekombination bzw. die Verringerung des elektrischen Feldes durch das Anlegen einer positiven Spannung wirken sich somit über den Vorfaktor K auf die Höhe der Quantenausbeute insgesamt aus, die dann in allen Wellenlängenbereichen um einen bestimmten Betrag reduziert wird.

Eine Verkleinerung der effektiven Sammlungslänge bzw. der Raumladungszonenweite durch das Anlegen einer Spannung ($L_{eff}(U) = w_a(U) + L_{diff}$) wirkt sich dagegen nur in einer Reduktion der Quantenausbeute im langwelligen Bereich aus.

Modellerweiterung um Grenzflächenzustände und Pufferschicht Bisher wurde der Einfluß der Pufferschicht und eventuell auftretender Grenzflächenzustände auf die Raumladungszonenweite und deren Spannungsabhängigkeit nicht berücksichtigt. Das soll im folgenden getan werden.

Anhand von Abbildung 8.16 soll das Modell, das auf Rau [Rau99b] zurückgeht, beschrieben werden. In Abbildung 8.16 ist an der Oberfläche des Absorbers ein Bereich aufgeweiteter Bandlücke E_{gOf} eingezeichnet, über den ein Teil der Spannung abfällt. Die Raumladungszonenweite beträgt hier w_{a1} . Dieser Bereich ist p-leitend, wobei die Dotierung N_A beträgt. Es wird angenommen, daß sich die Höhe der Dotierung nicht von anderen Absorberbereichen unterscheidet, d.h. N_A im Absorber überall die gleiche Größe annimmt. Die Raumladungszonenweite im restlichen Teil des Absorbers beträgt w_{a2} . Die gesamte Raumladungszonenweite im Absorber beträgt demnach $w_a = w_{a1} + w_{a2}$.

Ausgangspunkt des Modells von Rau zur Beschreibung der Raumladungszonenweite in einer Chalkopyritsolarzelle unter Berücksichtigung von Pufferschicht und Grenzflächenzuständen ist die Ladungsneutralität im n^+ -p-Übergang (Abbildung 8.16):

$$Q_n + qd_bN_b + qN_i(\Delta E_F + \Phi_n - E_{gOf}) - qw_aN_A = 0 \quad (8.48)$$

Die Ladung im ZnO wird als Flächenladung Q_n ausgedrückt. Berücksichtigt wird nun die Ausdehnung der Raumladungszonenweite d_b im Puffer. Der Puffer sei n-leitend mit einer Dotierung N_b . Die energie- und flächenbezogene Dichte der Zustände an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber wird mit N_i angenommen. Wenn von Grenzflächenzuständen bzw. von Zuständen an der Absorberoberfläche gesprochen wird, sind Zustände an der Grenzfläche zum CIGSS-Absorber gemeint, die durch das chemische Bad aufgebracht werden. E_{gVol} bezeichnet die Bandlücke im Volumen des Absorbers. An der Absorberoberfläche ist Φ_n das Ladungsneutralitätsniveau bezogen auf die Valenzbandkante. Es gibt die Energiedifferenz des Fermi-niveaus zur Valenzbandkante an, die zu einer neutralen Oberfläche führen würde [Rho88]. ΔE_F bezeichnet den Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante an der Pufferschicht/Absorber-Grenzfläche, ΔE_{C1} den Leitungsbandversatz zwischen Absorber und Pufferschicht und ΔE_{C2} den Leitungsbandversatz zwischen dem ZnO-Fenster und der Pufferschicht. Es wird angenommen, daß zwischen dem Bereich aufgeweiteter Bandlücke und dem Absorbervolumen ein Valenzbandversatz ΔE_{C3} existiert.

Für den Potentialverlauf über der n-dotierten Seite des in Abbildung 8.16 dargestellten Band-

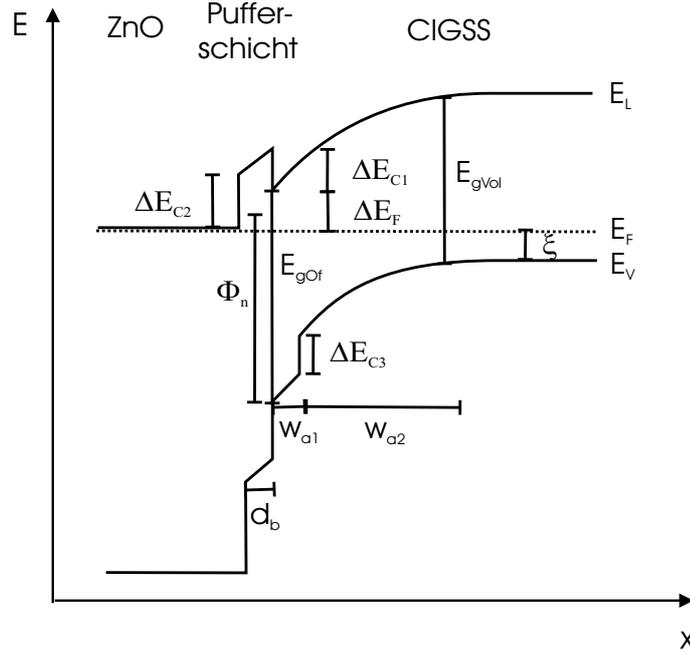


Abbildung 8.16: Schematisches Banddiagramm einer ZnO/Pufferschicht/CIGSS-Solarzellenstruktur. Die eingezeichneten Größen sind im Text erläutert.

schemas gilt mit $\Delta E_C = \Delta E_{C2} - \Delta E_{C1}$:

$$\frac{1}{q}(\Delta E_C - \Delta E_F) + \frac{Q_n d_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{q N_b d_b^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} = 0 \quad (8.49)$$

Die beiden letzten Terme der Gleichung stellen den Potentialabfall φ_{Puffer} über der Pufferschicht dar. Wird Gleichung (8.49) nach Q_n aufgelöst und in Gleichung (8.48) eingesetzt, so ergibt sich mit der normierten Dichte von Grenzflächenzuständen $\nu_i = q^2 N_i d_b / \epsilon_0 \epsilon_r$:

$$\Delta E_F = \frac{1}{1 + \nu_i} \left(\Delta E_C - \frac{q^2 d_b^2 N_b}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} - \nu_i \Phi_n + \nu_i E_{gOf} + \frac{q^2 N_A w_a d_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right) \quad (8.50)$$

In die Bestimmung des Abstands des Fermienergie von der Leitungsbandkante ΔE_F gehen also Grenzflächenzustände, die im Term ν_i enthalten sind und die Lage des Neutralitätsniveaus Φ_n ein. Ist die Dichte von Grenzflächenzuständen hoch, so können Terme, in denen ν_i nicht enthalten ist, vernachlässigt werden und man erhält mit Gleichung (8.50): $\Delta E_F = E_{gOf} - \Phi_n$. Das Fermienergie wird dann festgehalten (engl.: fermi level pinning). Dies erfolgt ab einer Grenzflächenzustandsdichte in der Größenordnung von $10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ [Rau99b]. Die Lage des Neutralitätsniveaus bestimmt dann die Position des Fermienergie. Mit ΔE_F liegt ein Maß für die Inversion der Grenzfläche vor.

Auf der Absorberseite gilt:

$$\Delta E_F = E_{gOf} - \Delta E_{C3} - \xi - \frac{q^2 N_A w_a^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (8.51)$$

Der Abstand des Fermienergie vom Leitungsband wird hier im wesentlichen durch den Spannungsabfall über dem Absorber $\varphi_{Absorber}$ (letzter Term in Gleichung (8.51)) und dem Abstand ξ zwischen Fermienergie und der Valenzbandkante im Volumen des Absorbers bestimmt.

Mit Gleichung (8.50) und (8.51) läßt sich nun die Raumladungszonenweite im Absorber berechnen. In Gegenwart einer Spannung und unter der Annahme gleicher Dielektrizitätskonstanten in Pufferschicht und Absorber ergibt sich:

$$w_a = -\frac{d_b}{1 + \nu_i} + \sqrt{\frac{d_b^2}{(1 + \nu_i)^2} + \frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{(1 + \nu_i)qN_A} \left(\frac{E_g - \Delta E_C - \xi - qU}{q} + \frac{d_b^2 N_b q}{2\epsilon_0\epsilon_r} + \nu_i \frac{\Phi_n - \xi}{q} \right)} \quad (8.52)$$

Betrachtet man zunächst den Grenzfall einer vernachlässigbaren Dichte von Grenzflächenzuständen ($N_i, \nu_i \rightarrow 0$), so vereinfacht sich Gleichung (8.52), der letzte Term fällt weg und die Nenner der ersten drei Terme betragen 1 bzw. qN_A . Da die Raumladungszonenweite wurzelförmig von der Spannung abhängt und $L_{eff} = w_a + L_{diff}$ gilt, wird über die Spannungsabhängigkeit der Raumladungszone die effektive Sammlungslänge L_{eff} variiert. Die Diffusionslänge L_{diff} ist spannungsunabhängig.

Bei einer nicht zu vernachlässigenden Dichte von Grenzflächenzuständen N_i wird die Raumladungszonenweite durch die Grenzflächenzustände und die Lage des Neutralitätsniveaus mitbestimmt. Im Fall einer sehr großen Anzahl von Grenzflächenzuständen wird Gleichung (8.52) vom Term $\Phi_n - \xi$ dominiert, alle anderen Terme werden klein bzw. sind im Grenzfall zu vernachlässigen. Die Weite der Raumladungszone und damit die effektive Sammlungslänge variiert nur noch wenig mit der Spannung. Die Raumladungszonenweite und das Fermi-niveau werden von der Position des Neutralitätsniveaus bestimmt.

8.3.3 Optische Verluste

Ein Teil des auf die Solarzelle auftreffenden Lichts dringt nicht in den Absorber ein. Es wird in anderen Schichten der Solarzelle absorbiert oder reflektiert, so daß es zu optischen Verlusten in der Solarzelle kommt.

Transmissionsverluste Da die Bandlücke des ZnO-Fensters bei 3.3 eV liegt (Kapitel 2.1), wird hier nur ein geringer Teil des Lichts im kurzwelligen Bereich des Sonnenspektrums absorbiert. Dadurch werden die Transmissionsverluste im ZnO klein gehalten. Ein weiterer optischer Verlust im ZnO entsteht durch die Absorption von Photonen im langwelligen Bereich durch freie Ladungsträger ('free carrier absorption'). Photonen werden aufgrund der höheren Dotierung und Ladungsträgerkonzentration vor allem im Ga-dotierten ZnO absorbiert. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α_f von λ wird für die Absorption freier Ladungsträger mit dem Drude-Modell beschrieben. Es gilt [Pan75]:

$$\alpha_f(\lambda) = \frac{Nq^2\lambda^2}{8\pi^2c^3n\tau m^*} \quad (8.53)$$

N stellt die Ladungsträgerkonzentration dar, n den Brechungsindex, m^* die effektive Masse, c die Lichtgeschwindigkeit und τ die Relaxationszeit, welche den Einfluß von Streueffekten berücksichtigt. Die Absorption der freien Ladungsträger macht sich in einem Absinken der Quantenausbeute bei Wellenlängen ≥ 850 nm bemerkbar (vgl. Abbildung 8.18).

Ist der Absorptionskoeffizient des Ga-dotierten ZnO hinreichend genau bekannt, läßt sich eine Korrektur der Quantenausbeute um die Transmissionsverluste im ZnO-Fenster mit Hilfe des Terms $\exp(-\alpha_{\text{ZnO}} * \text{Dicke}_{\text{ZnO}})$ theoretisch durchführen [Mit88]. Meist läßt sich der Absorptionskoeffizient jedoch nicht genau genug ermitteln. Zur Messung des Absorptionskoeffizienten wird ZnO auf Glas aufgesputtert und anschließend Transmission und Reflexion bestimmt. Die kristalline Struktur und Wachstumsrichtung des ZnO hängt stark vom jeweiligen Substrat ab. Der aus der Struktur ZnO/Glas berechnete Absorptionskoeffizient ist so nur schwer mit dem der Struktur ZnO/CIGSS zu vergleichen. Deshalb wird hier auf eine Korrektur der Quantenausbeute hinsichtlich der Absorption im ZnO verzichtet.

In der Pufferschicht werden ebenso Photonen absorbiert. Ladungsträger, die hier generiert werden, tragen nicht zur Photostromsammlung bei, sondern rekombinieren in der Pufferschicht oder an Grenzflächen. Durch die Verwendung eines Materials hoher Bandlücke wie z.B. CBD-ZnSe ($E_g = 2.9 \text{ eV}$) läßt sich im Vergleich zu CdS ($E_g = 2.4 \text{ eV}$) ein Gewinn in der Photostromdichte der Solarzelle realisieren. Dieser Gewinn liegt bei ca. 1 mA/cm^2 (Tab. 8.5).

Reflexionsverluste Neben den Transmissionsverlusten müssen optische Verluste durch Reflexion berücksichtigt werden. Die Reflexion wird hier an den Solarzellen entweder vor dem Aufbringen der Kontakte oder an den vollständigen Solarzellen gemessen. Dazu wird ein Spektrometer verwendet, das mit einer Ulbrichtkugel versehen ist. Sie dient dazu, sowohl das diffus gestreute als auch das direkt reflektierte Licht zu messen. Eine detaillierte Beschreibung des Meßaufbaus ist in [Muf01] zu finden. Der Meßfehler der Reflexionsmessung ist hauptsächlich bedingt durch Streuverluste und kann auf ca. 2.5% abgeschätzt werden [Muf01]. Die Quantenausbeute wird nun wie folgt korrigiert:

$$QA_{intern}(\lambda) = \frac{QA_{extern}(\lambda)}{(1 - R(\lambda))} \quad (8.54)$$

Mit interner Quantenausbeute QA_{intern} wird also die um die Reflexion R korrigierte Quantenausbeute bezeichnet, während die experimentell gemessene Quantenausbeute die sog. externe Quantenausbeute QA_{extern} ist. Abbildung 8.17 a) zeigt die Reflexion an einer Solarzelle mit einer ZnO:Ga/i-ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Struktur. Die Reflexionsmessung in Graph a) ebenso wie die Quantenausbeute in Graph b) zeigen Interferenzen aufgrund von Mehrfachreflexionen in der Fensterschicht. Das Entstehen von Interferenzen deutet auf eine homogene Schichtdicke der ZnO-Fensterschicht hin, obwohl die Absorberoberfläche sehr rauh ist (Kap. 6.1). Die Reflexion der Solarzelle bewegt sich in Abhängigkeit von der Wellenlänge in einem Bereich von 2 - 16% (Abbildung 8.17 a)).

In Abbildung 8.17 b) ist die wellenlängenabhängige Quantenausbeute einer Solarzelle zu sehen. Die externe Quantenausbeute weist deutliche Interferenzmaxima auf, die nach Berücksichtigung der Reflexionsverluste mit Gleichung (8.54) weitgehend eliminiert werden. Der relative Stromverlust durch Reflexion beträgt für diese Solarzelle 7.5 %. Im langwelligen Bereich ab ca. 850 nm ist ein Absinken der internen Quantenausbeute zu beobachten, das auf die Absorption freier Ladungsträger zurückzuführen ist (vgl. Abb. 8.18).

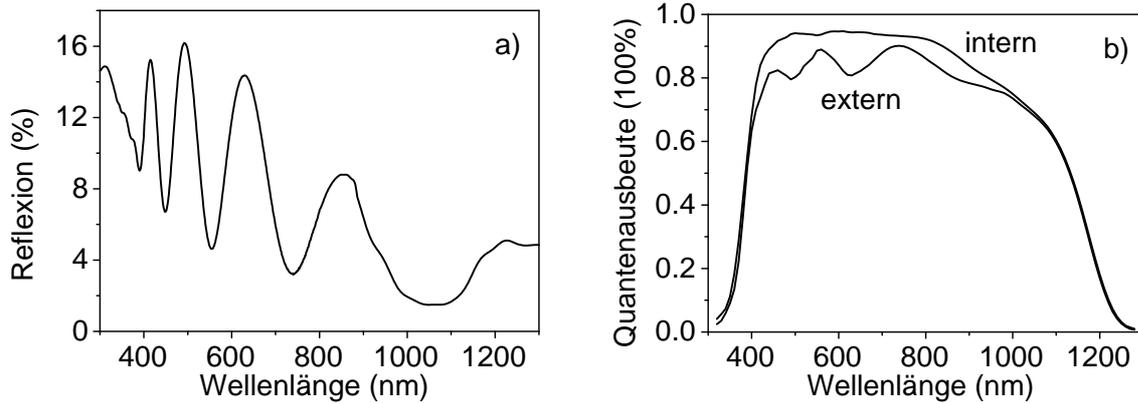


Abbildung 8.17: Graph a) zeigt die an einer ZnO:Ga/i-ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellenstruktur gemessene Reflexion. In Graph b) ist die dazugehörige externe und die reflexionskorrigierte, interne Quantenausbeute zu sehen.

8.3.4 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau zur Messung der Quantenausbeute soll hier kurz erläutert und die verwendeten Meßparameter aufgeführt werden. Zur Messung dient eine Niederdruck Xenon-Lampe als Lichtquelle im kurzwelligen Bereich < 650 nm. Für den langwelligen Bereich wird eine Halogenlampe verwendet. Das Licht wird mittels eines 'chopper'-Rades moduliert und durch einen Monochromator spektral zerlegt. Dieses so entstandene modulierte monochromatische Licht wird zwischen die Frontkontakte der Solarzelle fokussiert. Zusätzliches Biaslicht wird hier nicht verwendet. Die Quantenausbeute wird von einer Wellenlänge von 320 nm bis zu 1300 nm in Schritten von 10 nm aufgenommen. Der Meßbereich ergibt sich aus der Bandlücke des ZnO, die für Wellenlängen ≤ 380 nm die Quantenausbeute begrenzt und der Bandlücke des Absorbermaterials. Der in der Solarzelle generierte Photostrom wird verstärkt und mit Hilfe der Lock-In-Technik ausgewertet. Die Quantenausbeute errechnet sich dann aus dem Verhältnis der gemessenen Solarzellenstromdichte J_{mess} zur Photostromdichte J_{ref} einer kalibrierten Referenzdiode und deren Referenzquantenausbeute QA_{ref} . Es gilt: $QA = (J_{mess}/J_{ref}) * QA_{ref}$. Die Photostromdichte der kalibrierten Diode wird jeweils vor Beginn der Quantenausbeutemessungen bestimmt. Als Referenzdiode dient im Bereich < 940 nm eine Siliziumdiode, für Wellenlängen > 940 nm eine InGaAs-Diode. Die Verwendung der zweiten Diode ist notwendig, da der Meßbereich der hier verwendeten CIGSS-Solarzellen unterhalb der Bandlücke des Siliziums liegt.

Die Messungen der Quantenausbeute wurden ebenfalls nach einer Beleuchtung der Solarzellen von 20 Minuten unter dem AM1.5-Spektrum durchgeführt, ausgenommen der Solarzellen mit CdS-Pufferschicht. Auf lichtinduzierte Effekte wird in Kapitel 9 eingegangen.

Fehlerbetrachtung Der Meßfehler bei der Messung der Quantenausbeute ist einerseits durch die Schwankung der Lampenleistung bedingt, die bei ca. 3% liegt. Darüberhinaus hat

die Genauigkeit der Referenzmessung durch die Si- bzw. GaInAs-Diode, die Genauigkeit der durch den Monochromator eingestellten Wellenlänge, sowie die Meßelektronik Einfluß auf die Messung. Der Gesamtmeßfehler wird so mit ca. 5 % abgeschätzt.

Bei der Anpassung der Quantenausbeute nach Gleichung (8.45) ist eine genaue Kenntnis des Absorptionskoeffizienten α notwendig, um Absolutwerte der effektiven Sammlungslänge zu erhalten. Eine Messung des Absorptionskoeffizienten für die hier verwendeten, industriell gefertigten Absorberschichten war jedoch nicht möglich. Deshalb wurde α bzw. die Bandlücke nach Gleichung (8.35) numerisch angepasst und der Wert für den Vorfaktor B des Absorptionskoeffizienten der Literatur entnommen. Die Literaturwerte für die Absorptionskoeffizienten schwanken jedoch in Abhängigkeit von der Präparation, Komposition und Kristallinität der Proben. Große Absorptionskoeffizienten in der Größenordnung $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 700 \text{ nm}$) wurden für CuInSe_2 -Einkristalle gemessen [Neu82], für koverdampfte Schichten mit einem stöchiometrischen Cu/In-Verhältnis wurden kleinere Werte von $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ gemessen [Tut89] und Werte von $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ für gesputterte, stöchiometrische Schichten [HR92]. Die hier verwendeten Absorber sind durch Sputtern der Elemente und nachfolgendes Heizen hergestellt. Das Cu/In-Verhältnis beträgt eins (Kapitel 5.2). Deshalb wurde der von [HR92] gemessene Absorptionskoeffizient bzw. der daraus in dieser Arbeit nach Gleichung (8.35) bestimmte Vorfaktor von $B = 8.25 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{1/2}$ als Parameter für die Anpassung verwendet.

Die Anpassung der Quantenausbeute wird bei Wellenlängen zwischen 1000 nm - 1150 nm vorgenommen, da sonst Terme höherer Ordnung in den Absorptionskoeffizienten eingehen [Neu82]. In diesem Bereich bestimmt die Steigung der Quantenausbeute den Wert von L_{eff} . Die Absorption der freien Ladungsträger im ZnO:Ga verursacht jedoch eine Reduktion der Quantenausbeute ab ca. 850 nm und damit eine Änderung der Steigung. Der Effekt wird hier abgeschätzt, indem die Quantenausbeute einer Solarzelle mit einer nur ca. 100 nm dicken ZnO:Ga-Schicht gemessen und ausgewertet wird (Abbildung 8.23).

Die Genauigkeit der Reflexionskorrektur für die interne Quantenausbeute beeinflusst die Anpassung der Quantenausbeute ebenfalls. Dieser Fehler spiegelt sich in der Abweichung der Anpassung der Quantenausbeute nach Gleichung (8.45) wieder.

Der absolute Wert der effektiven Sammlungslänge wird somit von dem angenommenen Absorptionskoeffizienten, der Absorption der freien Ladungsträger und der Genauigkeit der Reflexionskorrektur stark beeinflusst. Er muß nicht den Gegebenheiten in der Solarzelle entsprechen. Seine Bestimmung ist dennoch hilfreich, da es durch einen Vergleich der effektiven Sammlungslängen zwischen Solarzellen möglich wird, Veränderungen sichtbar zu machen.

Die hier angegebenen Fehler für die Parameter L_{eff} , K und E_g stammen aus der Abweichung der Anpassung der Quantenausbeute nach Gleichung (8.45) und spiegeln in ihrer Größenordnung die Meßfehler wieder.

8.3.5 Bestimmung der Quantenausbeute ohne Vorspannung

Um die Veränderung der Photostromsammlung durch eine Zink-Vorbehandlung des Absorbers bzw. eine Pufferabscheidung zu untersuchen, wurde die Quantenausbeute von pufferfreien So-

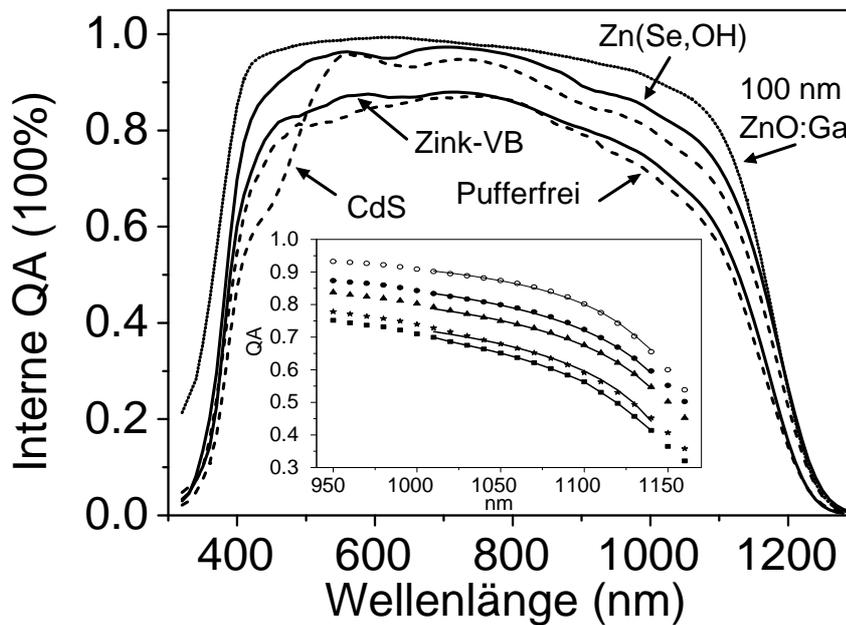


Abbildung 8.18: Interne Quantenausbeute (QA) ohne angelegte Vorspannung für eine Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung (Zink-VB) und Zn(Se,OH)-Pufferschicht (durchgezogene Kurven) sowie mit CdS-Pufferschicht und ohne Pufferschicht (gestrichelte Kurven). Die Dicke der ZnO:Ga-Schicht beträgt ca. 400 nm. Darüberhinaus ist die Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und einer ca. 100 nm dicken ZnO:Ga-Schicht dargestellt (gepunktet). Die Einfügung zeigt die Anpassung der Quantenausbeute nach Gleichung (8.45). Die Reihenfolge der Solarzellen entspricht der des großen Graphen.

larzellen, solchen mit einer Zink-VB des Absorbers und solchen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht gemessen und mit Solarzellen, die eine CdS-Pufferschicht enthalten, verglichen. Abbildung 8.18 zeigt die interne Quantenausbeute der Solarzellen mit verschiedenen Pufferschichten, die eine Dicke der ZnO:Ga-Schicht von ca. 400 nm aufweisen. Darüberhinaus ist die Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und einer ca. 100 nm dicken ZnO:Ga-Schicht dargestellt. Allen Spektren gemeinsam ist die Begrenzung der Photostromsammlung durch die Absorption des ZnO bei ca. 380 nm (~ 3.3 eV) und durch die Bandlücke des CIGSS-Absorbers. In Abbildung 8.18 ist zu sehen, daß sich die Bandlücken des CIGSS-Absorbermaterials etwas unterscheiden. Wie aus Tabelle 8.8 hervorgeht liegt die Schwankung im Bereich von $\leq 2\%$. Sie ist bedingt durch die Variation in der Absorberkomposition (Kapitel 2.1).

Bei einer Wellenlänge von ca. 850 nm ist eine Abnahme der Quantenausbeute aller Solarzellen mit einer ca. 400 nm dicken ZnO:Ga-Schicht zu beobachten. Diese Abnahme kommt durch die Absorption freier Ladungsträger im Ga-dotierten ZnO zustande und ist in Solarzellen mit einer ca. 100 nm dünnen ZnO:Ga-Schichten nicht zu sehen (Abbildung 8.18). Wie aus Tabelle 8.8 hervorgeht, werden dadurch die nach Gleichung (8.45) bestimmten Werte der effektiven Sammlungslänge um ca. 300 nm verringert. Deshalb wird die Bezeichnung L_{eff}^* eingeführt. Bei

Tabelle 8.8: Parameter aus der Anpassung der Quantenausbeute nach Gleichung (8.45) einer Solarzelle ohne Pufferschicht, mit Zink-Vorbehandlung (Zink-VB), mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und CdS-Pufferschicht. Die ersten vier aufgelisteten Solarzellen besitzen eine ca. 400 nm dicke ZnO:Ga-Schicht, die letzte Solarzelle eine ca. 100 nm dicke ZnO:Ga-Schicht.

Pufferschicht	K	E_g [eV]	L_{eff}^* μm
Ohne	0.87 ± 0.03	$1.068 \pm 2e-3$	0.58 ± 0.04
Zink-VB	0.88 ± 0.03	$1.066 \pm 2e-3$	0.62 ± 0.05
Zn(Se,OH)	0.98 ± 0.01	$1.055 \pm 1e-3$	0.67 ± 0.02
CdS	0.95 ± 0.01	$1.057 \pm 1e-3$	0.64 ± 0.02
Zn(Se,OH) (100 nm ZnO:Ga)	0.99 ± 0.01	$1.053 \pm 1e-3$	$L_{eff} = 0.93 \pm 0.03$

dünnen ZnO:Ga-Schichten kann die Absorption freier Ladungsträger vernachlässigt werden und hat keinen Einfluß mehr auf die Bestimmung der effektiven Sammlungslänge L_{eff} .

Die Quantenausbeute der Solarzelle mit Zink-VB ist gegenüber der der Solarzelle ohne Pufferschicht nur in bestimmten Wellenlängenbereichen angehoben, so daß der Vorfaktor K nahezu unverändert bleibt (Tabelle 8.8). Zum einen ist die Quantenausbeute im kurzwelligen Bereich erhöht, zum anderen findet eine verbesserte Sammlung im langwelligen Bereich statt, sodaß L_{eff}^* steigt. Durch die Deposition einer Pufferschicht (Zn(Se,OH) oder CdS) verbessert sich einerseits die Photostromsammlung im langwelligen Bereich noch einmal, sodaß die Werte für L_{eff}^* in Tabelle 8.8 zunehmen. Außerdem wird die Quantenausbeute insgesamt und damit der Vorfaktor K deutlich erhöht.

In der Solarzelle mit einer ca. 100 nm dicken ZnO:Ga-Schicht ist die Quantenausbeute durch die geringeren Absorptionsverluste im ZnO:Ga zum einen im langwelligen Bereich angehoben, zum anderen macht sich die verringerte Absorption jedoch auch im kurzwelligen bemerkbar. Mit der in Kapitel 8.2 ermittelten Weite der Raumladungszone für die Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht kann nun mit Hilfe der effektiven Sammlungslänge die Diffusionslänge abgeschätzt werden. Mit $w_a \approx 340$ nm und $L_{eff} = 0.93$ μm ergibt sich $L_{diff} \approx 0.6$ μm . Die Raumladungszone macht demnach etwa ein Drittel des Gebietes der Photostromsammlung in den Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht aus.

Schlußfolgerung und Diskussion Ein Vergleich der Photostromsammlung im langwelligen Bereich der in Abbildung 8.18 dargestellten Solarzellen zeigt in der Tendenz eine Zunahme der effektiven Sammlungslänge L_{eff}^* und damit der Raumladungszonenweite von der Solarzelle ohne Pufferschicht zur Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung und zur Solarzelle mit einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht um ca. 90 nm (Tabelle 8.8), was gut mit der in Kapitel 8.2

Tabelle 8.9: Übersicht über die nach Gleichung (8.46) ermittelten Werte der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S und des nach Gleichung (8.51) ermittelten Abstands des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante an der Absorberoberfläche ΔE_F .

	Ohne Pufferschicht	Zink-VB	Zn(Se,OH)	CdS
S [cm/s]	2×10^5	3×10^5	-	-
ΔE_F [eV]	0.5	0.1	0.1	0.3

gefundenen Zunahme der Raumladungszonenweite übereinstimmt (Tabelle 8.7). Dies kann auf eine verstärkte Inversion der Absorberoberfläche nach einer Zink-Vorbehandlung (Abbildung 8.12) bzw. nach einer Pufferschichtdeposition durch das Aufbringen von donatorischen Grenzflächenzuständen zurückgeführt werden (Kapitel 7.2). Eine stärkere Grenzflächeninversion zieht einen größeren Spannungsabfall über dem Absorber und somit eine erweiterte Raumladungszone nach sich.

Der Spannungsabfall über dem Absorber $\varphi_{Absorber}$, der der Diffusionsspannung entspricht und der Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante ΔE_F an der Absorberoberfläche kann nach Gleichung (8.51) abgeschätzt werden. Mit den Werten aus Tabelle 8.7 ergibt sich für die Solarzelle ohne Pufferschicht der Spannungsabfall über dem Absorber zu $\varphi_{Absorber} = 400$ mV, der der Diffusionsspannung aus der Mott-Schottky-Auftragung in Abbildung 8.13 entspricht. Mit $\xi = 0.2$ eV, $E_{gOf} = 1.4$ eV, $\Delta E_{C3} = 0.32$ eV und $\varphi_{Absorber} = 400$ mV ergibt sich $\Delta E_F \approx 0.5$ eV (Tabelle 8.9).

Für die Solarzelle mit einer Zink-Vorbehandlung ergibt sich mit $\varphi_{Absorber} = 730$ mV nach Gleichung (8.51) $\Delta E_F \approx 0.1$ eV. Der Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante beträgt für Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht ebenfalls ungefähr 0.1 eV.

In Kapitel 8.1.4 wurde aus temperaturabhängigen I-U-Kennlinienmessungen die Aktivierungsenergie E_a bestimmt. Sind die Solarzellen durch Grenzflächenrekombination dominiert, so entspricht E_a dem Abstand des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante an der Absorberoberfläche Φ_b^p . Damit kann bei bekannter Oberflächenbandlücke ebenfalls eine Abschätzung von ΔE_F vorgenommen werden. Es gilt $E_{gOf} \approx \Phi_b^p + \Delta E_F$. Unter Annahme einer Oberflächenbandlücke von 1.4 eV ergibt sich für die Solarzelle ohne Pufferschicht mit $E_a \approx 1$ eV (Tabelle 8.6) für $\Delta E_F \approx 0.4$ eV. In der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung beträgt $E_a \approx 1.4$ eV (Tabelle 8.6), so daß $\Delta E_F \approx 0$ eV berechnet wird.

Der mit Hilfe von E_a ermittelte Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante ΔE_F liegt um 0.1 eV unter dem, der anhand von Gleichung (8.51) berechnet wurde. Der Grund dafür ist in der unterschiedlichen Art der Bestimmung von ΔE_F zu suchen. Die Aktivierungsenergie E_a wird aus der Anpassung der temperaturabhängigen I-U-Kennlinien durch die Auftragung von $A \ln j_0$ über der inversen Temperatur bestimmt und daraus ΔE_F . Dabei wird angenommen, daß Φ_b^p bzw. E_a spannungsunabhängig ist (Gleichung 8.26). Fällt jedoch ein Teil der Spannung über einer Pufferschicht oder über dem ZnO ab, so gilt das nicht mehr

streng. Die Aktivierungsenergie wird leicht spannungsabhängig. Sie steigt mit zunehmender positiver angelegter Spannung. Die aus der Messung der temperaturabhängigen I-U-Kennlinien ermittelte Aktivierungsenergie stellt somit eine obere Grenze für Φ_b^p [Hen00] und eine untere Grenze für ΔE_F dar.

Für die Solarzelle mit CdS-Pufferschicht ergibt sich ein um ca. 60 nm größeres L_{eff}^* als in der Solarzelle ohne Pufferschicht (Tabelle 8.8), was auf eine um etwa 60 nm größere Raumladungszonenweite schließen lassen sollte. Bei den Messungen der Kapazität 8.2 wurde jedoch eine ähnlich große Raumladungszonenweite in beiden Solarzellen festgestellt (Tabelle 8.7). Der Unterschied kann zum einen in einer unterschiedlichen Diffusionslänge in beiden Solarzellen liegen, zum anderen in einer etwas anderen Dicke des ZnO. Mit den Werten aus Tabelle 8.7 ergibt sich für die Solarzelle mit CdS-Pufferschicht $\varphi_{Absorber} = 610$ mV und $\Delta E_F \approx 0.3$ eV. Die Inversion der Grenzfläche ist also geringer als bei der Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht.

Aus Kapitel 5.2 ist bekannt, daß die Bandlücke des Absorbers sich ab einer Tiefe von ca. $1.1 \mu\text{m}$ ändert und Werte über 1.2 eV annimmt. Die für eine Solarzelle mit einer 100 nm dicken ZnO:Ga-Schicht ermittelte effektive Sammlungslänge L_{eff} beträgt ca. $1 \mu\text{m}$ (Tabelle 8.8). Die aus der Quantenausbeute im langwelligen Bereich bestimmte Bandlücke liegt bei 1.05 eV. Da langwelliges Licht tiefer in den Absorber eindringt als kurzwelliges, kann angenommen werden, daß die Photostromsammlung in diesen Solarzellen nur bis in Bereiche im Absorber stattfindet, in denen die Bandlücke noch nicht ansteigt. Damit kann die effektive Sammlungslänge L_{eff} nach oben hin abgeschätzt werden. Sie beträgt maximal $1.1 \mu\text{m}$, was mit dem aus der Quantenausbeute ermittelten Wert kompatibel ist. In der Literatur werden ebenso effektive Sammlungslängen von $1 \mu\text{m}$ angegeben [Par98]. Diese Übereinstimmung liefert auch eine Bestätigung für die Größe des angenommenen Absorptionskoeffizienten des CIGSS-Absorbers. Wäre der Absorptionskoeffizient kleiner, so würde das zu effektiven Sammlungslängen $\geq 1.1 \mu\text{m}$ führen. Wäre der Absorptionskoeffizient größer, so würde die berechnete effektive Sammlungslänge unter $1 \mu\text{m}$ liegen. Da die Kristallitgröße im Absorber jedoch bei $1 \mu\text{m}$ liegt (Kapitel 6.1 und 6.2), ist eine Photostromsammlung aus diesem Bereich plausibel.

Nun soll die Veränderung der Quantenausbeute insgesamt bzw. des Vorfaktors K diskutiert werden. Der Vorfaktor K wird durch die Zink-Vorbehandlung im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht nicht wesentlich verändert (Tabelle 8.8). Wie in Kapitel 8.1.4 gezeigt, findet in beiden Solarzellen die dominante Rekombination an der Grenzfläche ZnO/Absorber statt. Für den Vorfaktor K gilt demnach Gleichung (8.46), wobei Rekombinationsverluste in dem Term $\left(1 + \frac{S}{\mu_n E_w}\right)$ zusammengefaßt sind. Mit den in Tabelle 8.7 angegebenen Werten läßt sich das elektrische Feld nach Gleichung (8.47) berechnen und mit Hilfe von K die Größenordnung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S abschätzen. Dabei werden optische Verluste vernachlässigt.

Für die Solarzelle ohne Pufferschicht ergibt sich mit $U_D = 400$ mV das elektrische Feld an der

Absorberoberfläche zu $E_{pufferfrei} = 3 \times 10^4 \text{ V/cm}$. Mit einer Beweglichkeit von $\mu = 50 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [Nie98b] und $K = 0.87$ wird eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit in der Größenordnung von $2 \times 10^5 \text{ cm/s}$ ermittelt (Tabelle 8.9).

Für die Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung steigt die Diffusionsspannung um 350 mV, woraus sich $E_{Zink-VB} = 4.4 \times 10^4 \text{ V/cm}$ und $S = 3 \times 10^5 \text{ cm/s}$ ergeben (Tabelle 8.9). Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit steigt also durch eine Zink-Vorbehandlung. Dies kann durch das Aufbringen von donatorischen Zuständen durch die Zink-VB auf die Absorberoberfläche bedingt sein, wodurch zusätzliche Rekombinationszentren geschaffen werden.

Durch die Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht ergibt sich eine deutlich höhere Quantenausbeute in allen Wellenlängenbereichen und ein um ca. 0.1 höherer Vorfaktor K. Wie in Kapitel 8.1.4 gezeigt ändert sich der dominante Rekombinationsmechanismus durch die Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht. Er findet nun in der Raumladungszone statt. Gleichung (8.46) gilt dann nicht mehr. Die deutliche Erhöhung von K und damit der Quantenausbeute kann so als ein Hinweis auf einen Wechsel des dominanten Rekombinationsmechanismus gewertet werden.

8.3.6 Spannungsabhängige Quantenausbeute

Bei der Messung der spannungsabhängigen Quantenausbeute wird die maximale Größe der positiven Vorspannung durch die Leerlaufspannung des jeweiligen Bauelements begrenzt, da bei größeren Vorspannungen die Kennlinie durch den Vorwärtsstrom dominiert wird (s. z.B. Abbildung 8.10). Im positiven Bereich wird die Vorspannung in Schritten von 0.1 V variiert. Im negativen Spannungsbereich wird die Quantenausbeute bis zu einer Spannung von - 1.0 V in Schritten von 0.5 V verändert. Bei der Solarzelle ohne Pufferschicht ist nur das Anlegen von negativen Spannung bis - 0.4 V möglich.

Solarzelle mit einer CdS-Pufferschicht Der linke Graph der Abbildung 8.19 zeigt

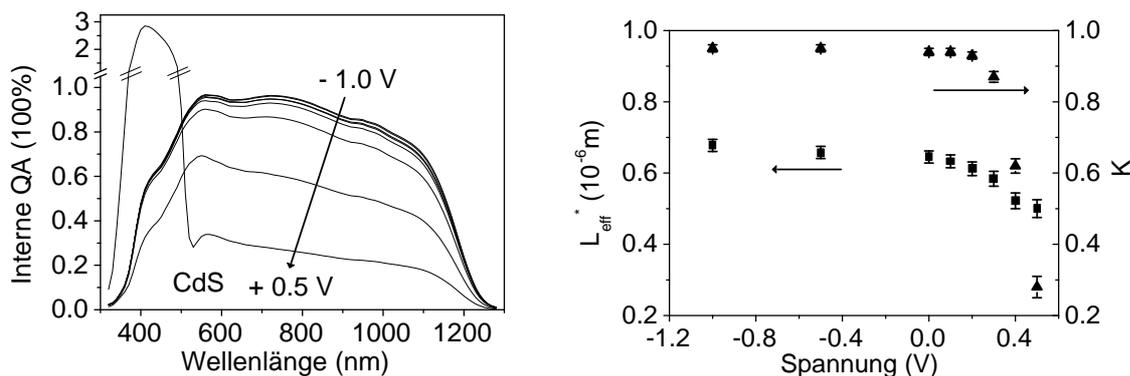


Abbildung 8.19: Spannungsabhängige interne Quantenausbeute einer Solarzelle mit CdS-Pufferschicht (linker Graph). Die Variation der Spannung erfolgte im Bereich zwischen -1.0 V bis 0.5 V. Effektive Sammlungslänge L_{eff}^* und Vorfaktor K aus der Anpassung nach Gleichung (8.45) sind im rechten Graph dargestellt.

die spannungsabhängige Quantenausbeute einer Solarzelle mit CdS-Pufferschicht. Die Quantenausbeute wurde um den Einfluß des wellenlängenunabhängigen Serienwiderstandes $R_S = 0.37 \Omega\text{cm}^2$ (Tabelle 8.5) nach Gleichung (8.43) korrigiert. Die Werte aus der Anpassung der Quantenausbeute nach Gleichung (8.45) sind im rechten Graph der Abbildung 8.19 dargestellt. Mit zunehmender positiver Vorspannung nimmt die Quantenausbeute im gesamten Wellenlängenbereich ab, so daß der Vorfaktor K reduziert wird. Darüberhinaus nimmt die effektive Sammlungslänge von $0.68 \mu\text{m}$ ($U = -1.0 \text{ V}$) auf $0.50 \mu\text{m}$ ($U = 0.5 \text{ V}$) ab. Die Gesamtvariation der Weite der Raumladungszone Δw_a beträgt also 180 nm . Auffällig ist die Überhöhung der Quantenausbeute bei einer Vorspannung von 0.5 V im Bereich bis 520 nm ($\sim 2.4 \text{ eV}$). Dies ist der Wellenlängenbereich, in dem die CdS-Pufferschicht absorbiert. Hier nimmt die Quantenausbeute sogar Werte > 1 an, was theoretisch nicht möglich ist.

Schlußfolgerung und Diskussion Da die Quantenausbeute, wie in Abbildung 8.19 zu sehen, mit positiver Vorspannung stark abnimmt, sollte in der I-U-Kennlinie eigentlich ein 'Knick' (sog. roll-over) zu beobachten sein bzw. der Füllfaktor niedrig sein. Dies ist jedoch nicht zu beobachten (Abbildung 8.5, Tabelle 8.1). Der Grund liegt in der unterschiedlichen Beleuchtung bei der Messung der I-U-Kennlinie und der Quantenausbeute. Zur ersten Messung wird das AM1.5-Spektrum verwendet, zur zweiten die Wellenlänge von $300 \text{ nm} - 1300 \text{ nm}$ verändert.

Unter der Annahme, daß die CdS-Pufferschicht im unbeleuchteten Zustand (Abbildung 8.20, Zustand 1) eine hohe Anzahl von ionisierten akzeptorischen Zuständen enthält [Hou96, Top97, Eis98](s. Kapitel 9), existiert ein Spannungsabfall über der CdS-Pufferschicht, der den Spannungsabfall im Absorber reduziert. Werden unter Beleuchtung mit Licht, dessen

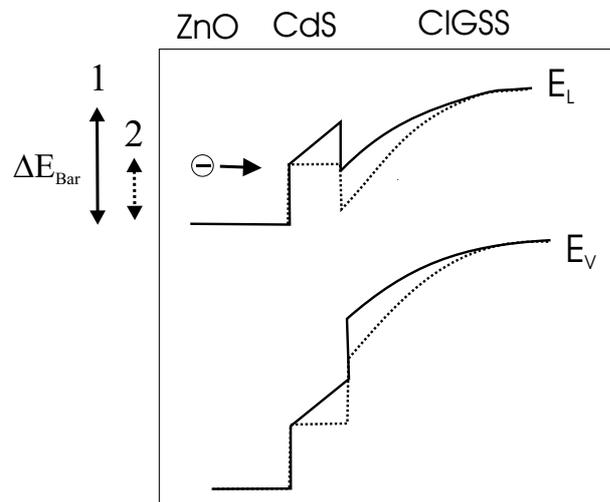


Abbildung 8.20: Schematisches Banddiagramm einer ZnO/CdS/CIGSS-Solarzelle. ΔE_{Bar} beschreibt die Barriere für die Injektion der Elektronen aus dem ZnO. Sie ist im unbeleuchteten Zustand 1 (durchgezogene Linie) höher als im beleuchteten (Zustand 2, gepunktete Linie). Der Injektionsstrom von Elektronen aus dem ZnO steigt also unter Beleuchtung. Im beleuchteten Zustand ändert sich der Spannungsabfall im CIGSS-Absorber.

Energie oberhalb der Bandlücke des CdS liegt ($\lambda \leq 510 \text{ nm}$ ($\sim 2.4 \text{ eV}$)), Löcher im CdS generiert und in diesen Zuständen eingefangen, so erhöht sich die Nettoladung im CdS. Dadurch sinkt der Spannungsabfall über dem CdS (Zustand 2). Die Barriere ΔE_{Bar} für die Injektion von Elektronen aus dem ZnO in das CdS bzw. den Absorber sinkt. Der Rekombinationsstrom bzw. die Sperrsättigungsstromdichte j_0 nimmt zu (Gleichung 8.7). Dadurch wird die Leerlaufspannung verringert, d.h. die Leerlaufspannung ist geringer als aus der Messung der Dunkelkennlinie zu erwarten, die Hellkennlinie verschiebt sich zu kleineren Spannungen. Es kommt zu einem Überkreuzen von Hell- und Dunkelkennlinie (sog. 'cross-over')(Abbildung 8.5).

Wird die Solarzelle jedoch mit Licht einer Wellenlänge unterhalb der Bandlücke des CdS beleuchtet (rotes Licht), so wird ein 'Knick' in der Hellkennlinie beobachtet [Hou96, Top97]. Der Spannungsabfall über dem CdS bleibt bestehen, da die akzeptorischen Zustände nicht aufgefüllt werden. Dieser Zustand wird bei der Messung der Quantenausbeute abgebildet. Die Wellenlänge bei der Messung der Quantenausbeute liegt größtenteils oberhalb des Absorptionsbereichs des CdS, wird also nicht absorbiert. Die Quantenausbeute nimmt mit zunehmender positiver Vorspannung ab.

Die beobachtete Überhöhung der Quantenausbeute bei einer Spannung von $+ 0.5 \text{ V}$ kann nicht auf reine Photostromsammlung zurückgeführt werden. Vielmehr wird davon ausgegangen, daß der Serienwiderstand durch den oben beschriebenen Einfang von photogenerierten Löcher in akzeptorischen Zuständen photomoduliert wird [Eng99, Hen00, Kön02]. Durch den veränderten Serienwiderstand fließt ein zusätzlicher Strom. Das Meßsignal der Quantenausbeute wird dann nach Gleichung (8.43) in dem Wellenlängenbereich der Absorption der photoleitenden Schicht erhöht.

Solarzellen ohne Pufferschicht und mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers

Abbildung 8.21 zeigt die spannungsabhängige interne Quantenausbeute für eine Solarzelle ohne Pufferschicht und die Werte aus der Anpassung nach Gleichung (8.45). Die Quantenausbeute wurde nach Gleichung (8.43) um den Einfluß des konstanten Serienwiderstandes von $R_S = 0.4 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ korrigiert (Tabelle 8.5).

Die Abnahme der Quantenausbeute der Solarzelle ohne Pufferschicht bei einer Spannung von $+ 0.1 \text{ V}$ spiegelt im wesentlichen die Situation der I-U-Kennlinie wieder (Abbildung 8.6). Die Photostromsammlung und damit die Differenz zwischen Hell- und Dunkelkennlinie wird aufgrund der niedrigen Leerlaufspannung schon bei einer Vorspannung von 0.1 V kleiner. Aufgrund des geringen möglichen Meßbereichs der Quantenausbeute bei der Solarzelle ohne Pufferschicht kann hier nur eine geringe Variation von L_{eff}^* und damit von w_a um 40 nm erreicht werden.

Abbildung 8.22 zeigt die spannungsabhängige interne Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung und die Werte aus der Anpassung nach Gleichung (8.45). Die Quantenausbeute wurde nach Gleichung (8.43) um den Einfluß des konstanten Serienwiderstandes von $R_S = 0.36 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ korrigiert (Tabelle 8.5).

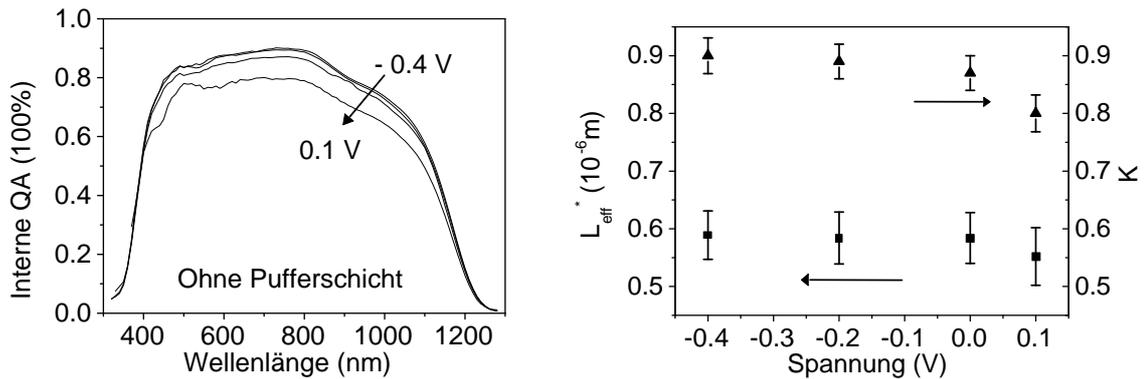


Abbildung 8.21: Spannungsabhängige interne Quantenausbeute einer Solarzelle ohne Pufferschicht. Die Variation der Spannung erfolgte im Bereich zwischen - 0.4 V und 0.1 V. Im rechten Graph sind die Werte der effektiven Sammlungslänge L_{eff}^* und des Vorfaktors K aus der Anpassung nach Gleichung (8.45) aufgetragen.

Für die Solarzelle mit Zink-VB ist im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht eine Abnahme der Quantenausbeute insgesamt erst bei größeren positiven Spannung zu beobachten, da die Leerlaufspannung U_{oc} um ca. 200 mV größer ist (Tabelle 8.5). Die Abnahme von K mit positiver Vorspannung fällt jedoch im Vergleich zur Solarzelle mit CdS-Pufferschicht sehr viel geringer aus. Aus Kapitel 8.1.4 ist bekannt, daß Solarzellen mit Zink-Vorbehandlung durch Grenzflächenrekombination limitiert sind, also Gleichung (8.46) gilt. Eine abnehmende Photostromsammlung unter Vorspannung bedeutet, daß Rekombinationsverluste zunehmen. Dies ist durch die Abnahme des elektrischen Feldes im Absorber bedingt (Gleichung 8.47), wodurch die Ladungsträger weniger effektiv getrennt werden können. Da wie in Kapitel 8.1.4 ermittelt, jedoch nur ein Teil einer angelegten Spannung über dem Absorber abfällt, nimmt das elektrische Feld im Absorber und damit die Quantenausbeute weniger stark ab (Gleichung 8.46).

Darüberhinaus kann auch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit ein Funktion der Spannung sein, mit zunehmender positiver Vorspannung exponentiell ansteigen [Rum01] und so für zusätzliche Rekombinationsverluste verantwortlich sein. Da die Quantenausbeute mit positiver Vorspannung jedoch nur wenig abnimmt, ist hier nicht von einer deutlichen Zunahme der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit auszugehen.

Wie im vorangegangenen Abschnitt 8.3.5 erwähnt, nimmt die Photostromsammlung im langwelligen Bereich und damit die effektive Sammlungslänge durch eine Zink-VB zu. Die effektive Sammlungslänge der Solarzelle mit Zink-VB wird durch das Anlegen einer Spannung nur um ca. 30 nm variiert und die Sammlungslänge von $L_{eff}^* = 0.63 \mu\text{m}$ und damit die Raumladungszonenweite bleiben annähernd konstant. Es wird vermutet, daß nach der Zink-VB eine große Anzahl von Zuständen an der Absorberoberfläche existieren, die dieses Verhalten bedingen (Kapitel 7.2 und 10). Es gilt dann Gleichung (8.52), wonach bei einer hohen Anzahl von Grenzflächenzuständen die Raumladungszonenweite nur noch wenig mit der Spannung

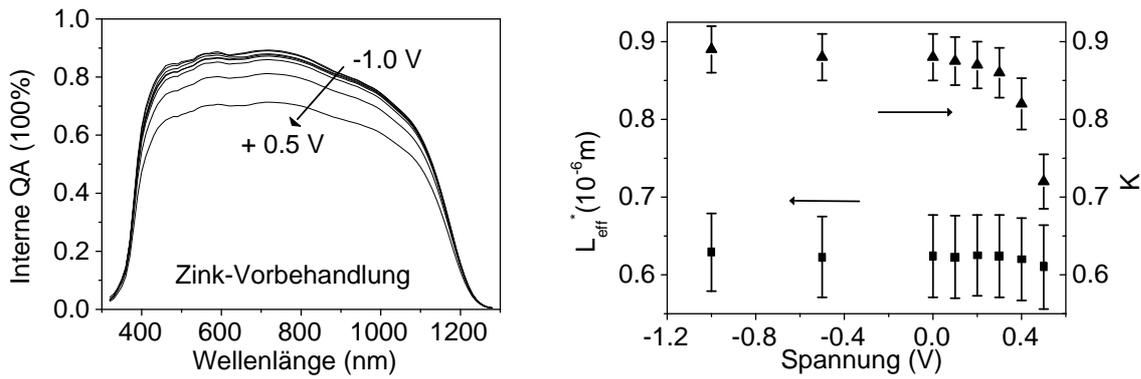


Abbildung 8.22: Spannungabhängige interne Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung. Die Spannung wurde im Bereich zwischen -1.0 V und 0.5 V variiert. Im rechten Graph sind die Werte der effektiven Sammlungslänge L_{eff}^* und des Vorfaktors K aus der Anpassung nach Gleichung (8.45) aufgetragen.

variiert werden kann. Die Raumladungszonenweite und die Lage des Ferminiveaus werden so weitgehend vom Ladungsneutralitätsniveau bestimmt. Unter der Annahme einer hohen Dichte von donatorischen Zuständen in der Größenordnung $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, die ein Festhalten des Ferminiveaus bedingen würden, gilt nach Gleichung (8.50) $\Delta E_F = E_{gOf} - \Phi_n$. Daraus läßt sich die Lage des Neutralitätsniveaus zu $\Phi_n = 1.3 \text{ eV}$ bestimmen.

Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht In diesem Abschnitt wird die spannungsabhängige Quantenausbeute einer Solarzelle mit einer dünneren Ga-dotierten ZnO-Schicht von ca. 100 nm vorgestellt. Die spannungsabhängige Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und einer Ga-dotierten ZnO-Schicht mit ca. 400 nm Schichtdicke ist in Kapitel 9 vor und nach Beleuchtung zur Untersuchung der lichtinduzierten Effekte dargestellt. Die prinzipiellen Beobachtungen und Effekte, die anhand der Messung der spannungsabhängigen Quantenausbeute gemacht werden sollen, unterscheiden sich in beiden Solarzellen nicht.

Die Stromdichte der Solarzelle mit der geringeren ZnO-Schichtdicke liegt bei $J_{sc} = 38.2 \text{ mA/cm}^2$, was bei einer Bandlücke zwischen 1.0 eV und 1.1 eV nahe an dem theoretischen Maximalwert von ca. 40 mA/cm^2 liegt [Gre82]. Gleichzeitig sinkt jedoch der Füllfaktor auf 0.67. Abbildung 8.23 zeigt die spannungsabhängige Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und einer 100 nm dicken ZnO:Ga-Schicht, sowie die Anpassung nach Gleichung (8.45). Die Quantenausbeute wurde mit Hilfe von Gleichung (8.43) um den Einfluß des wellenlängenunabhängigen Serienwiderstands von $R_S = 0.36 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ korrigiert. Die Reduktion der Quantenausbeute bei Wellenlängen $\geq 850 \text{ nm}$ durch die Absorption freier Ladungsträger, wie sie mit einer Standard-ZnO-Schicht zu sehen war, ist hier nicht mehr zu beobachten (vgl. Abbildung 8.17 und 8.18).

In Abbildung 8.23 ist zu sehen, daß die Photostromsammlung im langwelligen Bereich, d.h. L_{eff} und die Raumladungszonenweite nur wenig mit der Spannung variiert. Die Gesamtvariation von L_{eff} durch das Anlegen einer Vorspannung liegt bei 50 nm. Auch die Quantenausbeute

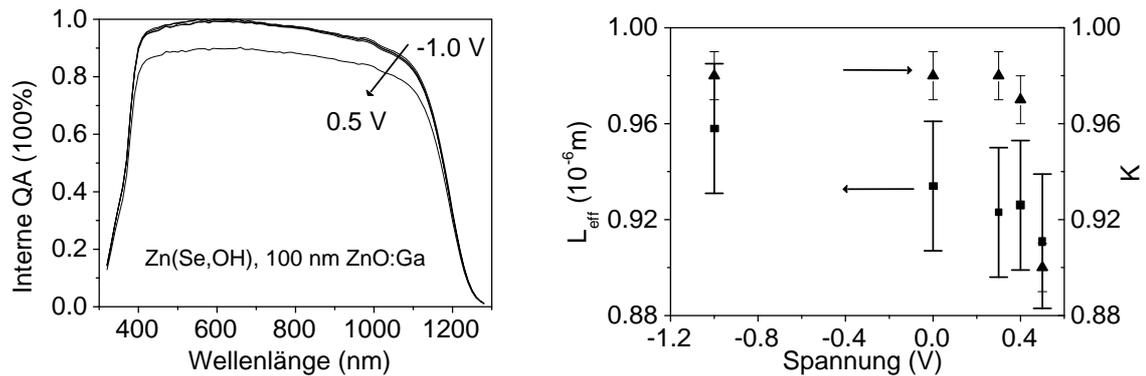


Abbildung 8.23: Spannungabhängige interne Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH) -Pufferschicht und einer Ga-dotierten-ZnO-Schicht von ca. 100 nm Dicke. Es wurden fünf Spannungswerte -1.0V, 0V, 0.3, 0.4 und 0.5 V gemessen. Der rechte Graph zeigt die Werte für die effektive Sammlungslänge L_{eff} und den Vorfaktor K in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aus der Anpassung nach Gleichung (8.45).

insgesamt und damit der Vorfaktor wird durch das Anlegen einer Vorspannung kaum verändert. Die Quantenausbeute bleibt weitgehend konstant. Das läßt darauf schließen, daß auch bei Solarzellen mit Zn(Se,OH) -Pufferschicht eine hohe Dichte von Zuständen an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber existiert, so daß nach Gleichung (8.52) die Raumladungszonenweite bei Anlegen einer Spannung nur wenig variiert werden kann. Raumladungszonenweite und Fermienergie sind vom Neutralitätsniveau bestimmt, das unter der Annahme einer Dichte von Grenzflächenzuständen von $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ an der Grenzfläche nach Gleichung (8.50) bei $\Phi_n = 1.3 \text{ eV}$ liegt.

Schlußfolgerung und Diskussion Anhand der Messung der Quantenausbeute wird gefolgert, daß bei den in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen ein deutlicher Einfluß von Grenzflächenzuständen zu beobachten ist. Die Ermittlung der Raumladungszonenweite kann prinzipiell durch spannungsabhängige Messungen der Quantenausbeute mit Hilfe von Gleichung (8.52) durchgeführt werden. Da die Diffusionslänge spannungsunabhängig, die Raumladungszonenweite jedoch spannungsabhängig ist, kann die Diffusionslänge ermittelt werden, indem L_{eff} über der angelegten Vorspannung aufgetragen und die Kurve angepasst wird. Aus der effektiven Sammlungslänge L_{eff} und der Diffusionslänge läßt sich dann die Raumladungszonenweite berechnen. Dies ist allerdings nur möglich, wenn eine Variation der Raumladungszonenweite unter Vernachlässigung von Grenzflächenzuständen möglich ist. Dies ist hier nicht der Fall, weshalb im Gegensatz zu anderen Arbeiten [Dyl00, Rum01] eine Bestimmung der Raumladungszonenweite durch die spannungsabhängige Quantenausbeute nicht durchgeführt wurde, sondern auf Kapazitätsmessungen zurückgegriffen wurde.

Die Messung der spannungsabhängigen Quantenausbeute zeigt, daß für Solarzellen nach einer Zink-VB die Raumladungszonenweite durch das Anlegen einer Spannung nur wenig

variiert werden kann. Es wird vermutet, daß das durch das in Kapitel 7.2 diskutierte Aufbringen von donatorischen Grenzflächenzuständen bedingt ist. Liegt die Dichte der Zustände an der Absorberoberfläche bei $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, so wird das Fermi-niveau festgehalten und dessen Position von der Position des Ladungsneutralitätsniveaus bestimmt, das dann an der Absorberoberfläche 1.3 eV von der Valenzbandkante entfernt liegt. Die Grenzfläche ist damit stark invertiert.

Die Quantenausbeute fällt mit zunehmender Vorspannung weniger stark ab, da nur ein Teil der Spannung über dem Absorber abfällt und dort das elektrische Feld weniger stark reduziert wird.

Durch die Deposition einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht ändert sich an der Position des Fermi-niveaus wenig, da vor der Pufferschichtdeposition ebenso eine Zink-Vorbehandlung durchgeführt wird und somit davon ausgegangen werden kann, daß ebenso eine hohe Dichte von Grenzflächenzuständen an der Absorberoberfläche vorliegt. Das Anlegen einer Spannung führt demnach nur zu einer kleinen Variation der Raumladungszonenweite und darüberhinaus zu einer geringen Abnahme der Quantenausbeute insgesamt. Das Fermi-niveau wird in der Nähe der Leitungsbandkante an seiner Position festgehalten ($\Phi_n = 1.3 \text{ eV}$).

Die Abnahme der effektiven Sammlungs-länge in Solarzellen mit CdS-Pufferschicht ist auf die größere Variation der Raumladungszone mit der Spannung zurückzuführen. Die größere Variation der Raumladungszonenweite im Vergleich zu den Solarzellen mit Zink-Vorbehandlung und Zn(Se,OH)-Pufferschicht, ist nach Gleichung (8.52) ein Hinweis darauf, daß der Einfluß von Grenzflächenzuständen hier geringer ist.

8.4 Zusammenfassung

- Für Solarzellen mit CdS-Pufferschicht wurden vergleichbare Solarzellenparameter wie für Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht gemessen, insbesondere Wirkungsgrade $\geq 14\%$ und Leerlaufspannungen nahe 600 mV. Hell- und Dunkelkennlinie überkreuzen sich jedoch. Das Überkreuzen und die beobachtete Überhöhung der Quantenausbeute bei einer positiven Vorspannung von + 0.5 V im kurzwelligen Bereich kann mit dem Einfluß von akzeptorischen Zuständen in der CdS-Pufferschicht erklärt werden. Der Einfluß von Zuständen an der Oberfläche des Absorbers ist weniger ausgeprägt, so daß die Raumladungszonenweite durch Anlegen einer Vorspannung um 180 nm variiert werden kann. Der Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante beträgt $\Delta E_F \approx 0.3 \text{ eV}$. Aus Kapazitätsmessungen ergibt sich eine Raumladungszonenweite unter 300 nm und eine Diffusionsspannung von ca. 600 mV.

Das Dotierungsprofil von CIGSS-Solarzellen ist inhomogen, wobei die mittlere Dotierung ca. zwischen $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und 10^{16} cm^{-3} liegt.

- Für Solarzellen ohne Pufferschicht werden niedrige Wirkungsgrade um 5% gefunden, die vor allem durch niedrige Leerlaufspannungen von ca. 350 mV bedingt sind. Darüberhinaus kann bei negativen Spannungen $\leq -0.6 \text{ V}$ ein Durchbruchverhalten beobachtet werden.

Temperaturabhängige I-U-Messungen zeigen, daß der dominante Rekombinationsmechanismus mit einer Aktivierungsenergie von 1.03 eV tunnelunterstützt, thermisch aktiviert ist, und an der Grenzfläche stattfindet. Anhand der Quantenausbeute wird eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit in Höhe von 2×10^5 cm/s ermittelt. Die effektive Sammlungslänge L_{eff}^* liegt um ca. 90 nm unter der einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht. Kapazitive Messungen zeigen, daß die Raumladungszonenweite unter 300 nm und die Diffusionsspannung bei ca. 400 mV liegt, woraus sich ein Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante von $\Delta E_F \approx 0.5$ eV ergibt.

- Durch eine Zink-Vorbehandlung wird die Leerlaufspannung im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht um ca. 200 mV und der Wirkungsgrad auf über 10 % deutlich erhöht. Ein Durchbruchverhalten bei negativen Spannungen kann nicht mehr beobachtet werden. Der dominante Rekombinationsmechanismus findet nach wie vor an der Grenzfläche statt, ist tunnelunterstützt und mit 1.38 eV thermisch aktiviert. Die hohe Aktivierungsenergie bestätigt die Vermutung einer aufgeweiteten Bandlücke an der Absorberoberfläche. Kapazitive Messungen und Quantenausbeutemessungen zeigen, daß durch eine Zink-Vorbehandlung im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht die Raumladungszonenweite um ca. 70 nm und die Diffusionsspannung um ca. 350 mV erhöht werden, woraus sich $\Delta E_F \approx 0.1$ eV ergibt. Bei Messungen der Quantenausbeute wurde sichtbar, daß die Variation der Raumladungszonenweite unter Vorspannung nur gering bleibt. Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit wird auf ca. 3×10^5 cm/s vergrößert. Es wird angenommen, daß die Veränderungen der Solarzelleneigenschaften durch das Aufbringen von donatorischen Zuständen auf die Absorberoberfläche durch die Zink-Vorbehandlung bedingt sind.
- Nach der Deposition einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht steigt die Leerlaufspannung bis ca. 600 mV und der Wirkungsgrad auf über 15%. Die dominante Rekombination wird in die Raumladungszone verlegt. Sie ist mit einer Aktivierungsenergie von 1.09 eV thermisch aktiviert, die der Bandlücke des CIGSS-Absorbers in der Raumladungszone entspricht. Die Raumladungszonenweite liegt bei Werten über 300 nm. Raumladungszonenweite und Diffusionsspannung haben die gleiche Größenordnung wie in Solarzellen mit einer reinen Zink-Vorbehandlung des Absorbers und ΔE_F wird ebenso mit 0.1 eV abgeschätzt. Die effektive Sammlungslänge L_{eff} kann mit ca. $1 \mu\text{m}$ angegeben werden. Die Quantenausbeute steigt auf Werte nahe eins. Die Raumladungszonenweite wird in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht bei Anlegen einer Spannung nur wenig variiert. Dies kann ebenfalls auf den Einfluß donatorischer Grenzflächenzustände zurückgeführt werden.