

Kapitel 10

Modell für die Funktionsweise der Pufferschicht

In Kapitel 8 wurden die elektrischen Eigenschaften von Solarzellen ohne Pufferschicht, mit einer Zink-Vorbehandlung des Absorbers, sowie mit einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung vorgestellt. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse numerisch simuliert werden und anhand dessen ein Modell für die Funktionsweise der Zn(Se,OH)-Pufferschicht aufgestellt werden. Dazu werden im folgenden zunächst die Annahmen und Parameter, die zur numerischen Simulation verwendet werden, aufgezeigt und erläutert. Anschließend werden die berechneten I-U-Kennlinien, der Verlauf der Kapazität und der Quantenausbeute vorgestellt. Anhand des simulierten Banddiagramms werden dann die wesentlichen Eigenschaften der Solarzellen diskutiert.

10.1 Numerische Simulationen

Für die Solarzelle ohne Pufferschicht wird angenommen, daß an der Grenzfläche zwischen CIGSS-Absorber und i-ZnO eine hohe Anzahl von Oberflächendefekten existiert (Tabelle 10.1). Dies ist plausibel, denn hier treffen zwei Materialien unterschiedlicher Gitterkonstante aufeinander, wobei das i-ZnO durch einen Sputterprozeß aufgebracht wird, der zusätzlich Defekte an der Grenzfläche erzeugen kann. In die Simulation der Solarzelle ohne Pufferschicht geht eine Dichte von akzeptorischen Zuständen von $6 \times 10^{12} / (cm^2 eV)$ ein, die energetisch um die Mitte der Oberflächenbandlücke verteilt sind. Die in Tabelle 10.1 dargestellten Parameter ergeben sich als Fitparameter aus der Simulation, mit welchen die Eigenschaften der drei Solarzellentypen berechnet werden. Die Annahme von Akzeptoren an CIGSS-Absorberoberflächen, die keinem chemischen Bad ausgesetzt waren, geht auf das in Kapitel 7.2 besprochene Modell von Kronik et al. zurück [Kro00]. Dort wird diskutiert, daß Sauerstoffatome auf Selenfehlstellen als Akzeptoren wirken.

Die Defektverteilung im Absorber ist für alle hier simulierten Solarzellen dieselbe wie in Kapitel 9.4 (Tabelle 9.4), d.h. es existieren neutrale Defekte in der Größenordnung $10^{15} / cm^3 - 10^{16} / cm^3$ in der Nähe der Valenzbandkante. Darüberhinaus gelten für die Simulationen die Parameter

Tabelle 10.1: Angenommene Verteilungen von Zuständen an den jeweiligen Grenzflächen in der Solarzelle zur Simulation mit dem Programm SCAPS. Es wurden nur Zustände an der Absorbergrenzfläche angenommen, die entweder an das i-ZnO (ZnO - CISS_{Of}) oder an das Zn(Se,OH)(Zn(Se,OH) - CISS_{Of}) grenzt. CISS_{Of} steht für den 10 nm dicken Bereich aufgeweiteter Bandlücke an der Absorberoberfläche. N_{A,i} bezeichnet akzeptorische Zustände, N_{D,i} donatorische Zustände an der Grenzfläche zum Absorber.

Puffer	ZnO - CISS _{Of}	Zn(Se,OH) - CISS _{Of}
Ohne	$N_{A,i} = 6 \times 10^{12} / (cm^2 eV)$	-
Zink-VB	$N_{A,i} = 10^{12} / (cm^2 eV),$ $N_{D,i} = 10^{13} / (cm^2 eV)$	-
Zn(Se,OH)	-	$N_{A,i} = 10^{10} / (cm^2 eV),$ $N_{D,i} = 10^{13} / (cm^2 eV)$

aus Tabelle 9.3.

Für die Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung wird angenommen, daß die Höhe der akzeptorischen Oberflächenzustände reduziert ist (Tabelle 10.1). Falls akzeptorische Defekte durch Sputterschäden entstehen, schützt die bis zu 5 nm dicke, jedoch nicht geschlossene Zn(OH)₂-Schicht aus der Zink-Vorbehandlung die Absorberoberfläche (Kapitel 4 und 6). Im chemischen Bad kann darüberhinaus die Absorberoberfläche passiviert werden [Wad98]. In Kapitel 7.2 wurde ein Modell dazu vorgestellt, wie es durch die Zink-Vorbehandlung zum Aufbringen einer positiven Oberflächenladung auf die Absorberoberfläche kommen kann. Eine positive Oberflächenladung entspricht donatorischen Zuständen, die energetisch in Leitungsbandnähe liegen. Ihre Größenordnung wird mit $N_{D,i} = 10^{13} / (cm^2 eV)$ abgeschätzt [Rau99b].

Da das Aufbringen der Zn(Se,OH)-Pufferschicht zu einer vollständigen Bedeckung des CIGSS-Absorbers führt (Kapitel 4 und 6), wird angenommen, daß die Dichte der Akzeptoren an der Absorberoberfläche weiter verringert wird (Tabelle 10.1). Die Dichte donatorischer Grenzflächenzustände liegt in der gleichen Größenordnung wie in der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung. Die Parameter, die zur Simulation der Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht dienen, sind dieselben wie im vorangegangenen Kapitel 9.4 für die Solarzelle nach Beleuchtung.

Im folgenden werden nun die aus der Simulation mit dem Programm SCAPS erhaltenen Solarzellenparameter, sowie die berechnete Kapazität und Quantenausbeute vorgestellt, die unter der Verwendung der Werte aus Tabelle 9.3, Tabelle 9.4 und Tabelle 10.1 berechnet wurden. Verglichen werden die drei Solarzellentypen: Ohne Pufferschicht, mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers und mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung. Im Anschluß daran wird in Kapitel 10.2 das Modell für die Funktionsweise der Pufferschicht anhand der simulierten

Banddiagramme diskutiert.

In Tabelle 10.2 sind die aus der Simulation erhaltenen Solarzellenparameter dargestellt. Zum Vergleich sind die Parameter aus der Messung der I-U-Kennlinien ebenso aufgelistet (Tabelle 8.5). Es wird deutlich, daß durch die Annahme einer hohen Dichte von Akzeptoren an der

Tabelle 10.2: Solarzellenparameter aus der Simulation und Messung (Tabelle 8.5) der I-U-Kennlinien einer Solarzelle ohne Pufferschicht, mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers und Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung.

Pufferschicht	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
Ohne Pufferschicht, Sim.	417	39.4	0.67	11
Zink-Vorbehandlung, Sim.	598	40.2	0.81	19.4
Zn(Se,OH), Sim.	599	40.5	0.81	19.5
Ohne Pufferschicht, Mess.	348	29.7	0.51	5.3
Zink-VB, Mess.	549	32.4	0.63	11.3
Zn(Se,OH), Mess.	591	35.0	0.73	15.1

Absorberoberfläche in Höhe von $N_{A,i} = 6 \times 10^{12} / (cm^2 eV)$, die um Bandmitte verteilt sind (Solarzelle ohne Pufferschicht), eine niedrige Leerlaufspannung von ca. 400 mV erwartet werden kann. Darüberhinaus liegt der Füllfaktor bei 67 % und der Wirkungsgrad bei 11 %. Die Kurzschlußstromdichte kann für diese Solarzelle Werte von ca. 39 mA/cm² erreichen.

Bei der Messung der I-U-Charakteristika für die Solarzelle ohne Pufferschicht wurden Leerlaufspannungen in Höhe von 350 mV gefunden (vgl. Kapitel 8.1.4, Tabelle 8.5). Der Unterschied zur Simulation liegt im wesentlichen darin, daß Tunnelprozesse in der Simulation nicht berücksichtigt werden können. Die niedrigere Leerlaufspannung kann auf eine Erhöhung der Rekombinationsverluste durch Tunnelprozesse zurückgeführt werden [Nad00]. Die Solarzelle ohne Pufferschicht ist durch einen tunnelunterstützten, thermisch aktivierten Rekombinationsprozeß dominiert (Kapitel 8.1.4).

Wird die Dichte der Akzeptoren an der Grenzfläche auf $N_{A,i} = 10^{12} / (cm^2 eV)$ verringert und eine hohe Dichte donatorischer Grenzflächenzustände von $N_{D,i} = 10^{13} / (cm^2 eV)$ in Leitungsbandnähe aufgebracht (Zink-Vorbehandlung), so erhöht sich die Leerlaufspannung um ca. 200 mV. Ebenso nimmt der Füllfaktor zu und der Wirkungsgrad steigt entsprechend. Die Kurzschlußstromdichte dagegen nimmt nur wenig zu.

Das Aufbringen einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht und weitere Reduktion der Dichte akzeptorischer Zustände bewirkt keine wesentliche Veränderung der Parameter im Vergleich zum Fall der Zink-Vorbehandlung (Tabelle 10.2). Dies steht im Gegensatz zur Messung, bei der für die Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung eine um ca. 50 mV niedrigere Leerlaufspannung im Vergleich

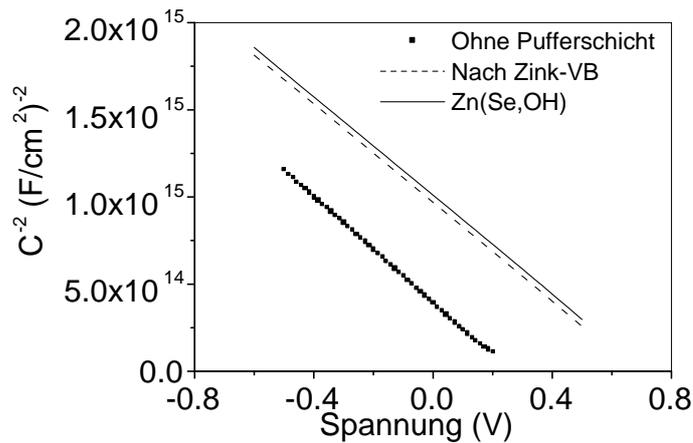


Abbildung 10.1: Simulation der Mott-Schottky-Auftragung einer Solarzelle ohne Pufferschicht, mit Zink-Vorbehandlung, sowie mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht mit dem Programm SCAPS.

zur Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht ermittelt wurde (vgl. Kapitel 8.1.4, Tabelle 8.5). Der Unterschied liegt im wesentlichen ebenso in der Nicht-Berücksichtigung von Tunnelprozessen durch die Simulation, die zu einer Erhöhung der Rekombinationsverluste und Verringerung der Leerlaufspannung führen. In der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung tragen Tunnelprozesse zur Rekombination bei (Kapitel 8.1.4). Erhöhte Rekombinationsverluste bedingen ebenso eine niedrigere Photostromsammlung und niedrigere Stromdichten.

Um die Veränderung der Diffusionsspannung und der Raumladungszonenweite durch die Zink-Vorbehandlung bzw. die Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht zu berechnen, wurde die Kapazität simuliert und in einer Mott-Schottky-Auftragung dargestellt (Abbildung 10.1). Hier ist deutlich zu sehen, daß die Diffusionsspannung, die sich aus der Extrapolation zur Abszisse ergibt, durch eine Zink-Vorbehandlung des Absorbers im Vergleich zur pufferfreien Solarzelle erhöht wird. Für die Solarzelle ohne Pufferschicht ergibt sich eine Diffusionsspannung von 300 mV, für die Solarzelle nach Zink-Vorbehandlung von 700 mV. Die in der Simulation gefundene Erhöhung von 400 mV stimmt somit weitgehend mit der in Kapitel 8.2 gefundenen Erhöhung der Diffusionsspannung von 350 mV überein (Abbildung 8.13, Tabelle 8.7). Mit der höheren Diffusionsspannung geht eine Vergrößerung der Raumladungszonenweite einher. Die Simulation ergibt mit einer Dotierung von $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für die Solarzelle ohne Pufferschicht eine Raumladungszonenweite von 190 nm und für die Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung von 270 nm. Die Vergrößerung beträgt also 80 nm, die der gemessenen Vergrößerung der Raumladungszonenweite von ca. 70 nm entspricht (Tabelle 8.7).

Die Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht führt in der Simulation auf keine wesentliche Änderung der Parameter zwischen der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung und Zn(Se,OH)-Pufferschicht. Die Diffusionsspannung und die Weite der Raumladungszone ändern sich um ca. 20 mV bzw. 10 nm.

Abbildung 10.2 zeigt einen Vergleich der simulierten Quantenausbeute einer pufferfreien Solarzelle, einer Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung und einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht. Die Quan-

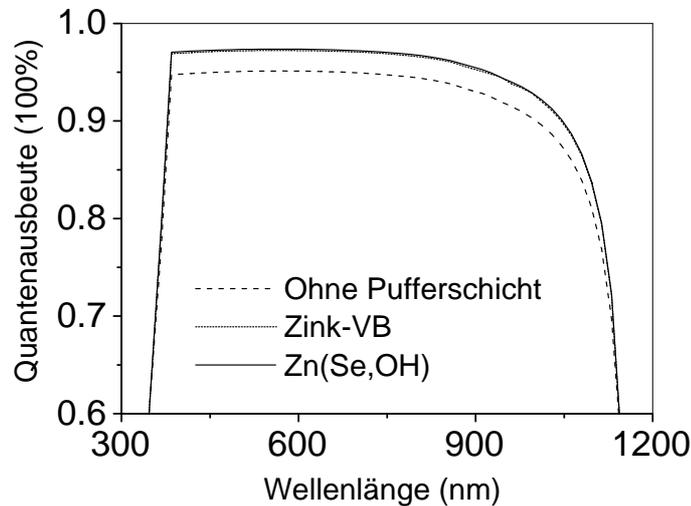


Abbildung 10.2: Simulation der Quantenausbeute einer Solarzelle ohne Pufferschicht, mit Zink-Vorbehandlung, sowie mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht mit dem Programm SCAPS.

tenausbeute der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung, sowie mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht sind in der Simulation ebenso wie die Solarzellenparameter weitgehend identisch, da mögliche Verluste durch Tunnelprozesse nicht mitberücksichtigt werden können. Die Photostromsammlung der Solarzelle ohne Pufferschicht im Vergleich ist dagegen in allen Wellenlängenbereichen reduziert. Die Rekombinationsverluste in dieser Solarzelle sind demnach höher (Kapitel 8.3). Im realen Bauelement reduzieren Rekombinationsverluste insbesondere durch Tunneln die Quantenausbeute noch weiter (Abbildung 8.18).

Der Effekt einer schlechteren Sammlung im längerwelligen Bereich in der Solarzelle ohne Pufferschicht wird im Vergleich zur Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht bzw. mit Zink-Vorbehandlung bei einer Normierung aller Quantenausbeuten auf eine Wellenlänge von z.B. 700 nm sichtbar (hier nicht gezeigt).

10.2 Diskussion der elektrischen Eigenschaften von Solarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$

Anhand der Ergebnisse der Simulation wird deutlich, daß mit den gemachten Annahmen die wesentlichen Eigenschaften der drei vorgestellten Solarzellen (Solarzelle ohne Pufferschicht, Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers, Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung) und die Veränderungen erklärt werden können. Mit Hilfe der simulierten Banddiagramme der drei Solarzellen sollen die Ergebnisse nun diskutiert und Gründe für

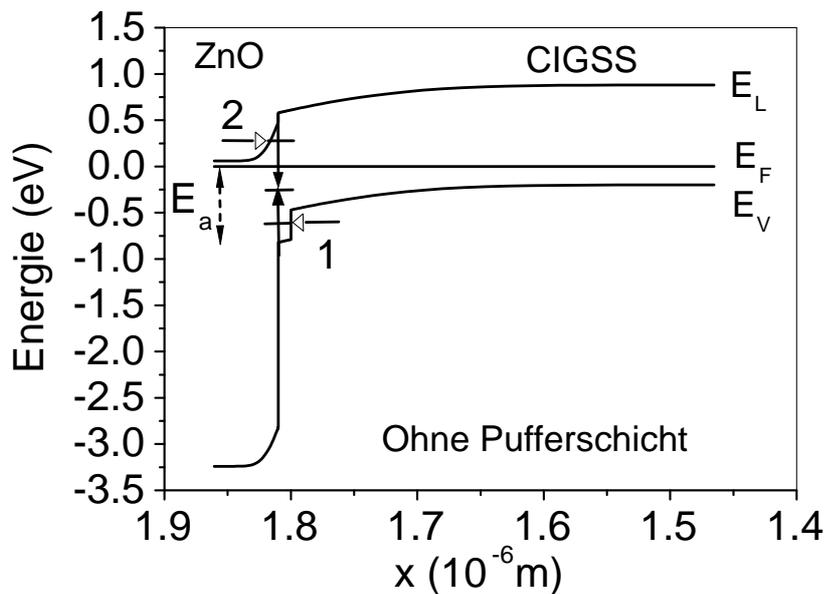


Abbildung 10.3: Simuliertes Banddiagramm für eine Solarzelle ohne Pufferschicht. Eingezeichnet ist der dominante Rekombinationsprozeß und die Aktivierungsenergie E_a . Ausgefüllte Pfeile stellen thermisch aktivierte Prozesse dar, leere Pfeile Tunnelprozesse. Der dominante Rekombinationsprozeß ist hier tunnelunterstützt, thermisch aktiviert und findet an der Grenzfläche statt. Prozeß 1: Tunneln von Ladungsträgern in Zustände im Bereich aufgeweiteter Bandlücke bzw. in Grenzflächenzustände. Prozeß 2: Tunneln von Ladungsträgern in Zustände im ZnO bzw. in Grenzflächenzustände.

Veränderung der Solarzellenparameter durch eine Zink-Vorbehandlung und Deposition einer $\text{Zn}(\text{Se,OH})$ -Pufferschicht erläutert werden.

Die Annahme von akzeptorischen Grenzflächenzuständen in Höhe von $N_{A,i} = 6 \times 10^{12} / (\text{cm}^2 \text{eV})$, die energetisch um die Mitte der Oberflächenbandlücke des Absorbers verteilt sind, führt in der Solarzelle ohne Pufferschicht dazu, daß das Fermi-niveau an der Absorbergrenzfläche in der Nähe der Bandmitte liegt. Der Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante an der Absorberoberfläche ΔE_F liegt bei einer Oberflächenbandlücke des Absorbers von 1.4 eV bei 0.6 eV (Tabelle 8.9 und Simulation). Da dort eine hohe Dichte an akzeptorischen Defekten existiert, ist die Rekombination an der Grenzfläche effektiv (Kapitel 8.1.2) und die dominante Rekombination findet dort statt. Der Abstand Φ_b^p des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante beträgt in der Simulation 0.8 eV, d.h die Aktivierungsenergie E_a nimmt diesen Wert an. Die Messung der temperaturabhängigen I-U-Kennlinien ergab einen etwas größeren Wert von 1.03 eV, der eine obere Grenze darstellt. Das Zustandekommen der Unterschiede liegt an der in Kapitel 8.3.5 erläuterten Spannungsabhängigkeit von Φ_b^p bei der Messung der temperaturabhängigen I-U-Kennlinien.

Da das Fermi-niveau an der Absorberoberfläche also nahe der Bandlückenmitte liegt, wird die

Leerlaufspannung in der Berechnung durch die hohen Rekombinationsverluste auf ca. 400 mV begrenzt (Tabelle 10.2). Im realen Bauteil tunneln darüberhinaus Ladungsträger aus dem Absorber in akzeptorische Grenzflächenzustände (Abbildung 10.3, Prozeß 1). Da die Bandverbiegung im i-ZnO sehr stark ist, können auch hier Ladungsträger an die Absorbergrenzfläche tunneln (Prozeß 2). Die in der Simulation nicht-berücksichtigbaren Tunnelprozesse führen im realen Bauelement zu einer Verringerung der Leerlaufspannung [Nad00]. Die Leerlaufspannung ist in der Solarzelle ohne Pufferschicht somit auf ca. 350 mV begrenzt (Tabelle 8.5).

Im realen Bauelement muß nicht der gesamte Bereich aufgeweiteter Bandlücke von 10 nm durchtunnelt werden. Es können auch akzeptorische Zustände im Bereich aufgeweiteter Bandlücke existieren, die einige nm von der Oberfläche entfernt liegen. Eine Unterscheidung dieser Zustände, die im 'Volumen' des Bereichs aufgeweiteter Bandlücke liegen können, von Grenzflächenzuständen, die 'direkt' an der Oberfläche liegen, kann nicht vorgenommen werden.

Die Rekombinationsverluste führen zu einer verminderten Quantenausbeute (Gleichung 8.45 bzw. 8.46), die für die Solarzelle ohne Pufferschicht im Vergleich am geringsten ist (Abbildung 8.18 bzw. 10.2), was ebenfalls zu einer reduzierten Kurzschlußstromdichte führt (Tabelle 8.5 bzw. Tabelle 10.2).

Da das Fermi-niveau an der Grenzfläche in der Nähe der Bandlückenmitte liegt, ist die Raumladungszonenweite herabgesetzt und liegt unter 300 nm (Tabelle 8.7 bzw. Abbildung 10.1). Dies geht einher mit einer niedrigeren Diffusionsspannung von ≤ 400 mV (Abbildung 8.13 und Abbildung 10.1). Ein Teil der Spannung von ca. 0.4 V fällt über dem i-ZnO ab.

In Kapitel 8.1.4 wurde für die Solarzelle ohne Pufferschicht bei der Messung der I-U-Kennlinien ein Durchbruchverhalten beobachtet (Abbildung 8.6). Dies kann auf störstellenunterstütztes Tunneln zurückgeführt [Rei03], aber nicht simuliert werden. Da ein Teil der Spannung über dem i-ZnO abfällt (Abbildung 10.3), kann das Anlegen einer negativen Spannung schnell dazu führen, daß die Leitungsbandkante des i-ZnO unterhalb der Valenzbandkante des Absorbers zu liegen kommt. Ein Tunnelprozeß von Elektronen aus Zuständen im Valenzband des Absorbers in freie Zustände im Leitungsband des i-ZnO wird möglich.

Die Annahme, daß durch die Zink-Vorbehandlung donatorische Grenzflächenzustände in der Größenordnung $N_{D,i} = 10^{13}/(\text{cm}^2 \text{eV})$ auf den CIGSS-Absorber aufgebracht werden und die Dichte der akzeptorischen Zustände auf $N_{A,i} = 10^{12}/(\text{cm}^2 \text{eV})$ zurückgeht, bewirkt eine Verstärkung der Inversion der Absorbergrenzfläche (Abbildung 10.4). Das Fermi-niveau befindet sich an der Absorberoberfläche nun in der Nähe des Leitungsbandes und liegt ca. 0.1 eV von der Leitungsbandkante entfernt (Tabelle 8.9 und Simulation). Die Aktivierungsenergie E_a für den Rekombinationsprozeß liegt in der Simulation bei 1.3 eV, wobei aus der Messung der temperaturabhängigen Kennlinien (Abbildung 8.9) ein Wert von 1.38 eV hervorging, der eine obere Grenze darstellt. Die starke Inversion der Grenzfläche macht die Rekombination dort weniger effektiv. Durch das Anheben der Aktivierungsenergie im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht kommt es zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung (Gleichung 8.26), deren Betrag bei ca. 200 mV liegt (Tabelle 8.5 bzw. Tabelle 10.2).

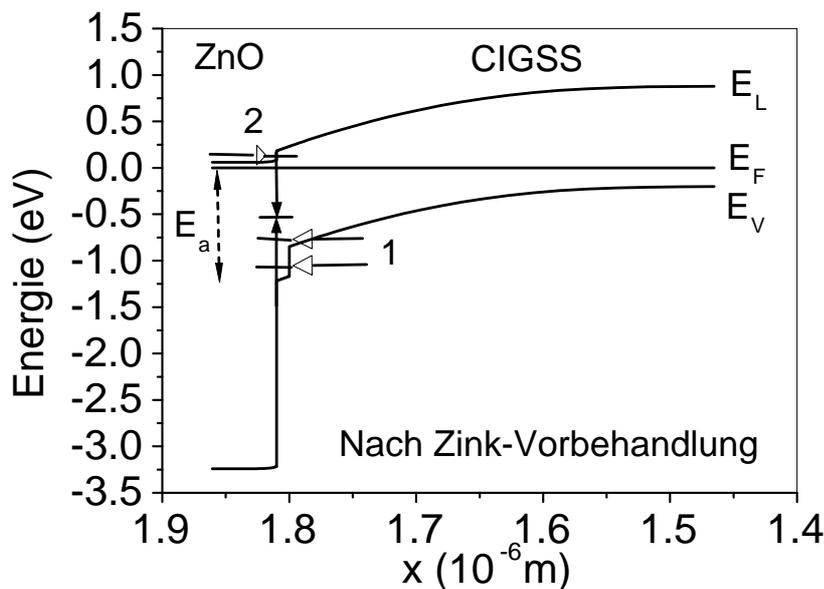


Abbildung 10.4: Simuliertes Banddiagramm für eine Solarzelle mit einer Zink-Vorbehandlung des Absorbers. Eingezeichnet ist der dominante Rekombinationsprozeß und die Aktivierungsenergie E_a . Ausgefüllte Pfeile stellen thermisch aktivierte Prozesse dar, leere Pfeile Tunnelprozesse. Der dominante Rekombinationsprozeß ist hier tunnelunterstützt, thermisch aktiviert und findet an der Grenzfläche statt. Prozeß 1: Tunneln von Ladungsträgern in Zustände im Bereich aufgeweiteter Bandlücke bzw. in Grenzflächenzustände. Prozeß 2: Tunneln von Ladungsträgern in Zustände im ZnO bzw. in Grenzflächenzustände.

Aus der Simulationsrechnung geht hervor, daß die dominante Rekombination bei einer solch starken Grenzflächeninversion in der Raumladungszone stattfindet. Dies steht im Widerspruch zur Schlußfolgerung aus der Messung, wo ein ermittelter Wert der Aktivierungsenergie von 1.38 eV zu der Annahme einer aufgeweiteten Oberflächenbandlücke und einer dort stattfindenden dominanten Oberflächenrekombination führte (Kapitel 8.1.4).

Es ist dennoch plausibel, daß trotz der hohen Aktivierungsenergie von 1.38 eV im realen Bauelement die dominante Rekombination an der Grenzfläche und nicht in der Raumladungszone stattfindet, wo die Aktivierungsenergie der Bandlücke von 1.08 eV entsprechen würde. Zum einen wurde in der Simulation angenommen, daß die Rekombination im Absorbervolumen über flache Störstellen führt, die in der Nähe der Valenzbandkante liegen. Die Rekombination über flache Störstellen in der Raumladungszone ist jedoch nur wenig effektiv (Kapitel 8.1.2).

Zum anderen führt eine Dichte von akzeptorischen Grenzflächenzuständen in Höhe von $N_{A,i} = 10^{12}/(\text{cm}^2\text{eV})$ auch nach der Zink-Vorbehandlung zu einem signifikanten Beitrag zu den Rekombinationsverlusten aus Grenzflächenrekombination. Die in der Simulation nicht-berücksichtigbaren Tunnelprozesse (Abbildung 10.4, Prozeß 1 und 2) in akzeptorische Grenzflächenzustände im realen Bauelement vergrößern die Rekombinationsverluste an der Grenzfläche. Diese Verluste können so groß werden, daß die Rekombination an der Grenzfläche

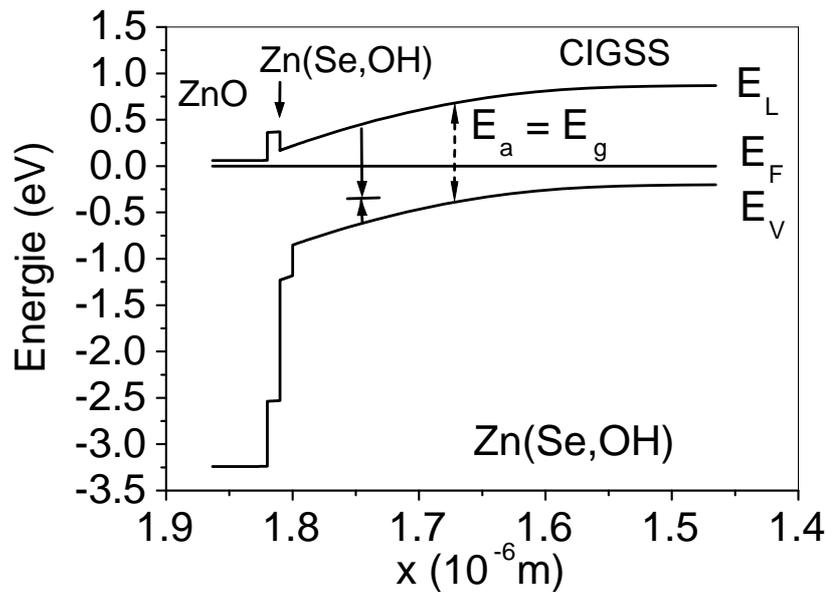


Abbildung 10.5: Simuliertes Banddiagramm mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung. Eingezeichnet ist der dominante Rekombinationsprozeß und die Aktivierungsenergie E_a . Ausgefüllte Pfeile stellen thermisch aktivierte Prozesse dar. Der dominante Rekombinationsprozeß ist thermisch aktiviert und findet in der Raumladungszone statt.

dominiert.

Da Rekombinationsverluste an der Grenzfläche in der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung weiterhin dominieren, kommt es im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht zu keiner wesentlichen Änderung der Quantenausbeute insgesamt (Abbildung 8.18). Die donatorischen Grenzflächenzustände an der Absorberoberfläche der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung führen dazu, daß das Fermi-niveau von der Position des Ladungsneutralitätsniveaus bestimmt wird. Die Raumladungszonenweite kann dann bei der spannungsabhängigen Messung der Quantenausbeute nicht wesentlich variiert werden (Gleichung 8.52), sondern bleibt weitgehend konstant (Abbildung 8.22).

Im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht wird die Weite der Raumladungszone ($U = 0$ V) durch die verstärkte Inversion der Grenzfläche um ca. 70 nm erhöht (Tabelle 8.7 bzw. Abbildung 10.1). Der Anteil der Spannung, der über dem i-ZnO abfällt, geht fast vollständig zurück und die Diffusionsspannung steigt um ca. 400 mV (Abbildung 8.13, Tabelle 8.7 und Abbildung 10.1).

Ein Durchbruchverhalten ist in der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung bei negativen Spannung bis - 0.8 V nicht mehr zu beobachten. Anhand des Banddiagramms in Abbildung 10.4 wird deutlich, daß eine höhere Spannung als in der Solarzelle ohne Pufferschicht notwendig ist, damit das Leitungsband des i-ZnO unterhalb des Valenzbandes des CIGSS-Absorbers zu liegen kommt.

Die Deposition einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht bewirkt keine weitere Verstärkung der

Inversion der Grenzfläche (Abbildung 10.5), da angenommen wird, daß die donatorischen Grenzflächenzustände im wesentlichen durch die vor der Deposition der Pufferschicht durchgeführte Zink-Vorbehandlung aufgebracht werden (Tabelle 10.2). Die $Zn(Se,OH)$ -Pufferschicht bedeckt den Absorber nun jedoch vollständig, so daß z.B. keine Schäden durch den ZnO -Sputterprozeß entstehen können und die Dichte akzeptorischer Grenzflächenzustände zurückgeht. Rekombinationsverluste durch Tunnelmechanismen an der Grenzfläche sind also gering. Darüberhinaus stellt die $Zn(Se,OH)$ -Pufferschicht eine Barriere für die Injektion von Elektronen aus dem ZnO in den Absorber dar (s. auch Abbildung 8.20). Da der Rekombinationsstrom vom ZnO in den Absorber verläuft, werden Rekombinationsverluste durch das Aufbringen der Pufferschicht verringert. Die dominante Rekombination wird daher von der Grenzfläche weg in die Raumladungszone verlegt und ist thermisch aktiviert. Die Leerlaufspannung der Solarzelle mit $Zn(Se,OH)$ -Pufferschicht steigt im Vergleich zur Solarzelle mit reiner Zink-Vorbehandlung noch einmal um ca. 50 mV auf fast 600 mV (Tabelle 8.5).

Würde durch die Zink-Vorbehandlung die Dichte akzeptorischer Grenzflächenzustände stärker zurückgehen, was z.B. mit einem höheren Bedeckungsgrad des Absorbers erreicht werden kann, so wären die Rekombinationsverluste durch Tunnelmechanismen ebenfalls geringer. Die dominante Rekombination kann dann in die Raumladungszone verlagert werden, wie es nach der Deposition der $Zn(Se,OH)$ -Pufferschicht geschieht.

Die Quantenausbeute in Solarzelle mit $Zn(Se,OH)$ -Pufferschicht liegt nahe 1 (Abbildung 8.23 bzw. 10.2), da Verluste durch Rekombination minimiert sind. Die Höhe der donatorischen Grenzflächenzustände $N_{D,i} = 10^{13}/(cm^2 eV)$ bewirkt in Solarzellen mit $Zn(Se,OH)$ -Pufferschicht, daß die Position des Fermi-niveaus von der des Ladungsneutralitätsniveaus bestimmt wird. Auch die Raumladungszonenweite ist weitgehend vom Ladungsneutralitätsniveau bestimmt und kann bei Anlegen einer Spannung nur wenig variiert werden (Abbildung 8.23).

Raumladungszonenweite (Tabelle 8.7) und Diffusionsspannung (Abbildung 8.13 und Abbildung 10.1) nehmen im Vergleich zur Zink-vorbehandelten Solarzelle kaum zu, da sich die energetische Position des Fermi-niveaus an der Absorbergrenzfläche wenig unterscheidet.

Mit den gemachten Annahmen der Simulation können die Eigenschaften der verschiedenen Solarzellen gut beschrieben werden. Die Zink-Vorbehandlung im chemischen Bad dient demnach im wesentlichen dazu, die Dichte akzeptorischer Oberflächenzustände an der Absorberoberfläche zu verringern und eine positive Oberflächenladung aufzubringen, die eine stärkere Inversion der Grenzfläche bewirkt und Rekombinationsverluste an der Grenzfläche verringert. Erst die vollständige Bedeckung des Absorbers mit der $(ZnSe,OH)$ -Pufferschicht führt jedoch zu einer so deutlichen Verringerung der Rekombinationsverluste an der Absorberoberfläche, daß die dominante Rekombination in die Raumladungszone verlegt wird und Leerlaufspannungen in CIGSS-Solarzellen von fast 600 mV erreicht werden können. Bei Kurzschlußstromdichten von ca. 35 mA/cm² und Füllfaktoren über 70 erreicht der Wirkungsgrad 15 %.

10.3 Zusammenfassung

- Mit der Annahme von akzeptorischen Zuständen an der Absorberoberfläche in Höhe von $N_{A,i} = 6 \times 10^{12} / (\text{cm}^2 \text{eV})$ lassen sich die Charakteristiken der Solarzelle ohne Pufferschicht simulieren. Das Fermi-niveau an der Absorberoberfläche liegt in der Nähe der Bandlückenmitte. Der dominante Rekombinationsmechanismus ist tunnelunterstützt, thermisch aktiviert und findet an der Grenzfläche zum Absorber statt. Die Leerlaufspannung liegt bei 400 mV. Für die Weite der Raumladungszonenweite werden Werte unter 300 nm und für die Diffusionsspannung Werte von unter 400 mV ermittelt.
- Unter der Annahme, daß nach einer Zink-Vorbehandlung des Absorbers die Dichte akzeptorischer Zustände an der Absorberoberfläche auf $N_{A,i} = 10^{12} / (\text{cm}^2 \text{eV})$ reduziert wird und gleichzeitig donatorische Zustände in Höhe von $N_{D,i} = 10^{13} / (\text{cm}^2 \text{eV})$ aufgebracht werden, lassen sich die wesentlichen Veränderungen im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht beschreiben. Das Fermi-niveau an der Grenzfläche ZnO/Absorber befindet sich nun in der Nähe des Leitungsbandes, die Grenzfläche ist stark invertiert. Der dominante Rekombinationsmechanismus findet aufgrund der Tunnelunterstützung jedoch nach wie vor an der Grenzfläche statt, die Leerlaufspannung steigt jedoch um ca. 200 mV an. Raumladungszonenweite und Diffusionsspannung werden um ca. 70 nm bzw. ca. 400 mV im Vergleich zur Solarzelle ohne Pufferschicht erhöht.
- Nach der Deposition einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht wird angenommen, daß die Dichte akzeptorischer Zustände an der Absorberoberfläche weiter reduziert wird ($N_{A,i} = 10^{10} / (\text{cm}^2 \text{eV})$) und die Dichte donatorischer Oberflächenzustände im Vergleich zur Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung unverändert bleibt. Das Fermi-niveau an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber befindet sich in der Nähe des Leitungsbandes. Die dominante Rekombination wird in die Raumladungszone verlegt und ist thermisch aktiviert. Dadurch steigt die Leerlaufspannung noch einmal um ca. 50 mV. Raumladungszonenweite und Diffusionsspannung liegen in gleicher Größenordnung wie in der Solarzelle mit Zink-Vorbehandlung des Absorbers.