

Kapitel 9

Elektrische Eigenschaften der Solarzellen

Im folgenden werden die elektrischen Eigenschaften der Chalkopyrit-Dünnschichtszellen mit optimiertem CVD-ZnSe-Puffer beschrieben und denen von Referenzzellen mit CBD-CdS-Puffer gegenübergestellt. Den Schwerpunkt bildet die Analyse der Verlustmechanismen CVD-ZnSe gepufferter Zellen. Einer detaillierten Auswertung der IU-Kennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung schließen sich weiterführende Messungen der Quantenausbeute und Admittanz an. Die Ergebnisse der Messungen werden zunächst einzeln vorgestellt und anschließend zusammenfassend diskutiert.

9.1 Strom-Spannungs-Charakteristik

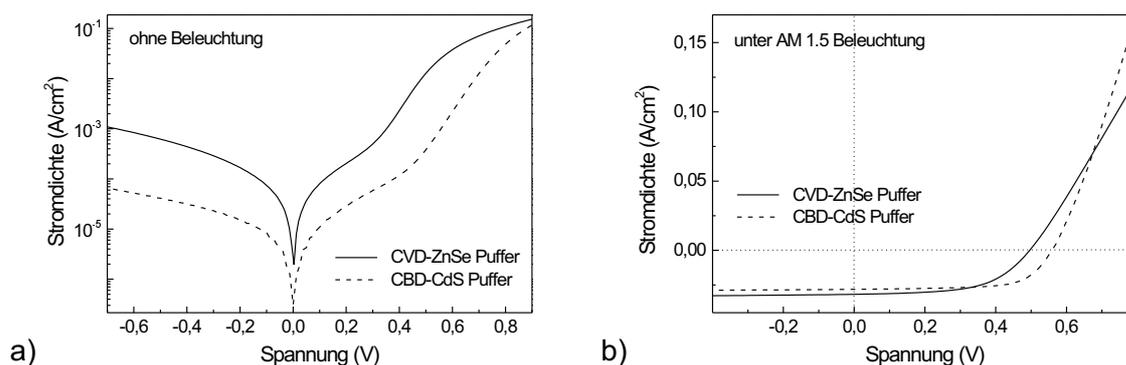


Abbildung 9.1: Vergleich der IU-Kennlinien von Solarzellen mit CVD-ZnSe- und CBD-CdS-Puffer: a) ohne Beleuchtung, b) unter AM 1.5 Beleuchtung

Abbildung 9.1 zeigt typische IU-Kennlinien von Solarzellen auf der Basis von $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ -Absorbern mit CVD-ZnSe-Puffer und CBD-CdS-Puffer. Die Absorber beider Zellen stammen von dem gleichen CIGSS/Mo/Glas-Substrat. Der unterschiedliche Verlauf der Kennlinien ist demnach eine Folge der jeweiligen Pufferdeposition.

Ohne Beleuchtung Die IU-Kennlinien im Dunkeln wurden unter Verwendung eines Eindiodenmodells nach

$$J_D(V) = J_0 \left(e^{\frac{q(V-R_S J)}{nkT}} - 1 \right) + \frac{V - R_S J}{R_P} \quad (9.1)$$

angepasst, wobei die Fitparameter J_0 , n , R_S und R_P die Sperrsättigungsstromdichte, den Diodenfaktor, den Serien- und Parallelwiderstand der Solarzellen bezeichnen. Die Parameter der CVD-ZnSe gepufferten Zelle sind in Tabelle 9.1 denjenigen der Referenzzelle mit CdS-Puffer gegenübergestellt.

Tabelle 9.1: IU-Parameter ohne Beleuchtung: Vergleich von Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Absorbern mit CVD-ZnSe- bzw. CBD-CdS-Puffer

Puffer	J_0 [A/cm ²]	n	R_S [Ωcm ²]	R_P [Ωcm ²]
CVD-ZnSe	7,6e-8	1,5	2,1	297
CBD-CdS	1,1e-7	2,3	0,6	10820

Der Anstieg des Diodenfaktors n von 1,5 (CVD-ZnSe) auf 2,3 (CBD-CdS) drückt eine Änderung des dominierenden Rekombinationsmechanismus aus. Ursache kann eine veränderte Bandanpassung am Heteroübergang oder auch eine andere Defektverteilung in der Raumladungszone sein.

Serien- und Parallelwiderstand der Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer sind mit 2,1 Ωcm² bzw. 897 Ωcm² gegenüber der CdS-Referenz wesentlich verschlechtert. Ein geringer Parallelwiderstand ergibt sich für nicht vollständig geschlossene Absorberschichten, wenn zwischen ZnO-Fenster und Mo-Rückkontakt Kurzschlüsse entstehen. Diese können mit einem geschlossenen hochohmigen CdS-Puffer verhindert werden, nicht jedoch von der unvollständigen Bedeckung des CVD-ZnSe-Puffers. Der große Serienwiderstand kann zum Beispiel durch eine Puffer-induzierte Stufe im Bandverlauf entstehen. Möglich ist aber auch die Bildung einer hochohmigen Defektschicht während des CVD-Prozesses. Für lange Depositionszeiten wurde aus den IU-Kennlinien sogar das Entstehen einer sperrenden Defektschicht abgeleitet (vergleiche Kapitel 7.2.2).

Unter AM 1.5 Beleuchtung Aus den IU-Kennlinien unter AM 1.5 Beleuchtung ergibt sich die Leerlaufspannung V_{OC} , die Kurzschlussstromdichte J_{SC} und der Füllfaktor FF , woraus sich mit Gleichung (6.11) der Wirkungsgrad η berechnet. Gegenüber der CdS-Referenz ist sowohl der Füllfaktor (- 16 %) als auch die Leerlaufspannung (- 11 %) der Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer reduziert. Die Kurzschlussstromdichte ist dagegen um 11 % verbessert (Tabelle 9.2).

Die Verluste der CVD-ZnSe gepufferten Zelle sind zum Teil auf die verschlechterten Widerstände R_S und R_P zurückzuführen. Der Einfluss der Widerstände auf den Verlauf der Kennlinie ist in Abbildung 9.2 veranschaulicht:

- R_S bestimmt die Steigung der Kennlinie für große Spannungen um V_{OC} (9.2a)
- R_P bestimmt die Steigung der Kennlinie für kleine Spannungen um 0 V (9.2b)

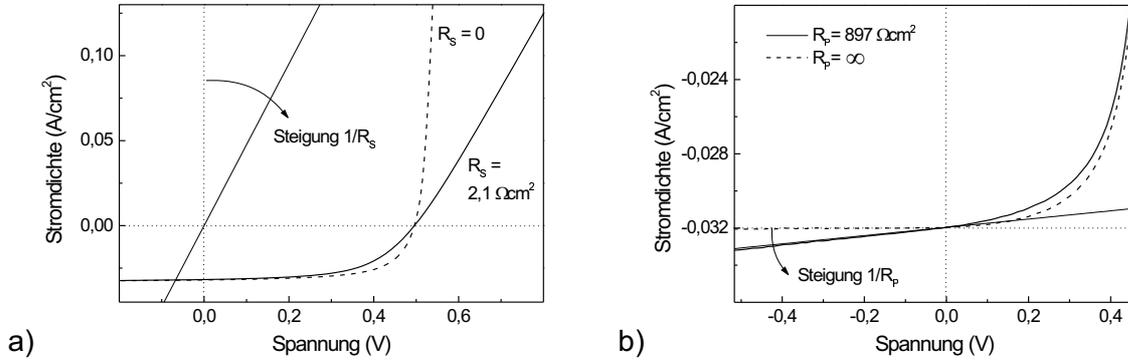


Abbildung 9.2: Einfluss von Serien- und Parallelwiderstand auf den Verlauf der Kennlinie der Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer

Tabelle 9.2: IU-Parameter unter AM 1.5 Beleuchtung von Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Absorbieren mit CVD-ZnSe- bzw. CBD-CdS-Puffer (Gitterabschattung ca. 5 %)

Puffer	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	Füllfaktor	η [%]
CVD-ZnSe	495,6	31,7	0,57	8,9
CBD-CdS	558,9	28,1	0,68	10,6

Der aus R_S resultierende Leistungsverlust der Solarzelle ergibt sich aus dem Spannungsverlust $R_S \cdot J_{max}$ am Punkt der maximalen Leistung (J_{max}, V_{max}). Der relative Leistungsverlust P_{RS} aufgrund des Serienwiderstandes kann dann nach [Fah83] mit

$$P_{RS} = \frac{R_S J_{max}^2}{J_{max} V_{max}} \approx \frac{R_S J_{SC}}{V_{OC}} \quad (9.2)$$

beschrieben werden. Der aus dem Parallelwiderstand R_P folgende Leistungsverlust P_{RP} wird entsprechend mit

$$P_{RP} = \frac{V_{max}^2}{R_P J_{max} V_{max}} \approx \frac{V_{OC}}{R_P J_{SC}} \quad (9.3)$$

ausgedrückt. Die Widerstände wirken sich in erster Linie auf den Füllfaktor aus, während V_{OC} und J_{SC} unbeeinflusst bleiben:

$$FF = FF_0 - \frac{R_S J_{SC}}{V_{OC}} - \frac{V_{OC}}{R_P J_{SC}} \quad (9.4)$$

Für die Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer ergibt sich danach ein FF -Verlust von 14,7 %, wobei 13 % allein vom Serienwiderstand verursacht werden. Weitere Verluste

des Füllfaktors sowie der Leerlaufspannung folgen aus der Spannungsabhängigkeit des Photostroms.

Spannungsabhängiger Photostrom Die Spannungsabhängigkeit des Photostroms J_P wird mit der Sammlungsfunktion $\Gamma(V) = J_P(V)/J_{SC}$ ausgedrückt. Nach dem in Kapitel 6.2.2 beschriebenen Verfahren kann Γ aus IU-Kennlinien bei verschiedenen Beleuchtungsstärken bestimmt werden.

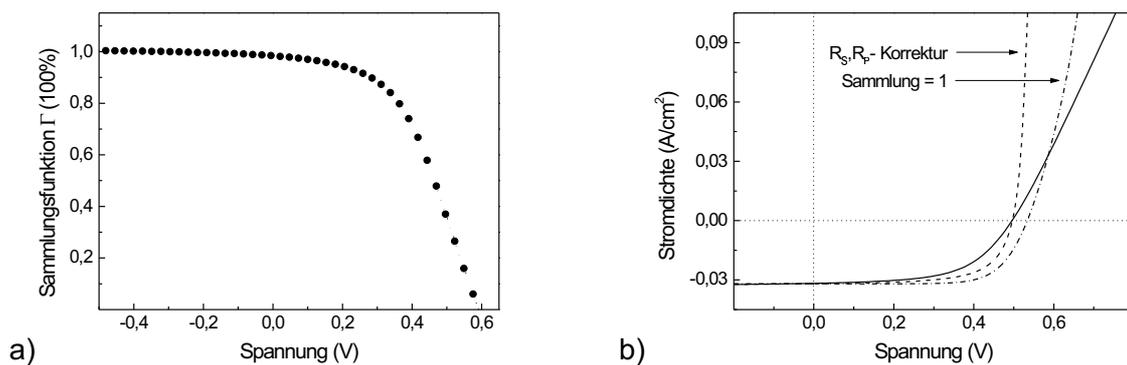


Abbildung 9.3: a) Normierte Sammlungsfunktion $\Gamma(V)$ der Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer, b) Korrektur der gemessenen IU-Kennlinie dieser Zelle unter AM 1.5 Beleuchtung um Serien-/Parallellwiderstand sowie um spannungsabhängige Photostromverluste

Abbildung 9.3a zeigt die normierte Sammlungsfunktion Γ der Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer. Während bis $+0,2$ V noch 95 % der photogenerierten Ladungsträger gesammelt werden, zeigt sich mit weiter ansteigenden positiven Spannungen eine deutlich verringerte Sammlung.

Die Sammlungsfunktion, die sich aus der Differenz der Kennlinien ohne Beleuchtung und AM 1.5 Beleuchtung ergibt, stimmt im Rahmen des Fehlers mit derjenigen überein, die sich aus Kennlinien bei 50 % und 100 % AM 1.5 Beleuchtung berechnet. Daraus kann geschlossen werden, dass der Dunkelstrom nicht mit der Beleuchtung variiert, also der Diodenfaktor n und die Sperrsättigungsstromdichte J_0 keine Funktionen der Beleuchtungsstärke sind. Eine Änderung des Diodenfaktors n ergibt sich zum Beispiel aus der Umladung von Grenzflächenzuständen, wenn photogenerierte Elektronen an die Absorber/Puffer-Grenzfläche injiziert werden [Hen00]. Eine derartige Umladung findet bei CVD-ZnSe-gepufferten CIGSS-Solarzellen nicht statt.

Die Ursachen des Photostromverlustes für positive Spannungen können sowohl spannungsabhängige Rekombinationsverluste als auch eine Variation der Raumladungszonenweite sein. Eine detaillierte Untersuchung der Photostromverluste wird anhand von Quantenausbeute-Messungen weiter unten vorgestellt.

Die Kennlinie, die sich ohne die spannungsabhängigen Photostromverluste ergeben würde, ist in Abbildung 9.3b dargestellt. Der Füllfaktor gewinnt im Vergleich zu der Widerstands-korrigierten Kennlinie um weitere 6 %, die Leerlaufspannung liegt mit 534 mV um 7 % über dem gemessenen Wert von 495,6 mV. Die gegenüber der CdS-

Referenz reduzierte Leerlaufspannung ist mit

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right) \quad (9.5)$$

eine Folge des verringerten Diodenfaktors n bei etwa gleicher Sperrsättigungsstromdichte J_0 .

Der unter Vernachlässigung von Widerstands- und Sammlungsverlusten zu erreichende Wirkungsgrad beträgt für die Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer 12,1 % .

9.1.1 Zusammenfassung

Der Wirkungsgrad der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarellen mit CVD-ZnSe-Puffer ist im Vergleich zu CdS gepufferten Zellen infolge eines geringen Füllfaktors und einer geringen Leerlaufspannung limitiert. Die Verluste im Füllfaktor ergeben sich zum einen aus dem hohen Serienwiderstand der Zelle (- 13 %), zum anderen aus spannungsabhängigen Photostromverlusten (- 6 %). Die Leerlaufspannung ist aufgrund der Photostromverluste um 7 % reduziert.

Unter Berücksichtigung von Reflexionsverlusten und Gitterabschattung liegt die Kurzschlussstromdichte J_{SC} 17 % unter der maximal erreichbaren von ca. 40,3 mA/cm², die sich aus

$$J_{SC}^{max} = q \int_{E_G(CIGSS)}^{E_G(ZnO)} (1 - R) \Phi_{AM1.5} dE \quad (9.6)$$

berechnet. Nicht einbezogen sind hier Transmissionsverluste in der Fenster/Pufferschicht. Zur genaueren Analyse der Photostromsammlung wurden Quantenausbeute-Messungen durchgeführt, die im folgenden Kapitel besprochen werden.

9.2 Quantenausbeute

In diesem Kapitel wird die Photostromsammlung der Chalkopyrit-Solarzellen anhand ihrer Quantenausbeute $QA(\lambda, V)$ besprochen, das heißt dem Verhältnis der eingestrahlenen Photonen zur Anzahl der gesammelten photogenerierten Ladungsträger. Die Auswirkung verschiedener Pufferabscheidungen steht dabei im Vordergrund. Zu diesem Zweck werden CVD-ZnSe gepufferte Zellen CdS-Referenzzellen gegenübergestellt.

Abbildung 9.4 zeigt die interne Quantenausbeute einer Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer vergleichend zu einer CdS-Referenzzelle. Die Bezeichnung interne Quantenausbeute bezieht sich dabei auf die Korrektur der gemessenen Daten um die Reflexion R der Zellen (siehe Kapitel 6.4.2.1).

Der Wellenlängenbereich, in dem die Solarzellen Photonen in elektrischen Strom umwandeln können, ist durch die Absorption des p-leitenden CIGSS-Absorbers und der n^+ -leitenden ZnO-Fensterschicht begrenzt. Das ZnO-Fenster setzt sich aus einer hoch Ga-dotierten Schicht und einer intrinsischen Schicht als Diffusionsbarriere zusammen. Die minimale Wellenlänge wird von der intrinsischen ZnO-Schicht mit einer Bandlücke von 3,24 eV festgelegt ($\cong 382$ nm), da die Bandlücke der ZnO:Ga-Schicht infolge eines Burstein-Moss-Versatzes zu größeren Energien ($E_G = 3.89$ eV) verschoben ist. Für den Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -Absorber kann wegen der mit der Tiefe x variierenden Zusammensetzung keine einheitliche Bandlücke angegeben werden. Aus dem Punkt größter Steigung der abfallenden Quantenausbeute für große Wellenlängen kann jedoch eine effektive Bandlücke abgeschätzt werden, die für die in Abbildung 9.4 dargestellten Zellen bei ca. 1,03 eV liegt.

Die Eindringtiefe L des eingestrahlichten Lichtes hängt über die Absorptionseigenschaften des Absorbers von der Wellenlänge ab:

$$L \approx (\alpha(\lambda))^{-1} \quad (9.7)$$

Die Wellenlängenskala der Quantenausbeute kann mit Gleichung (9.7) in eine

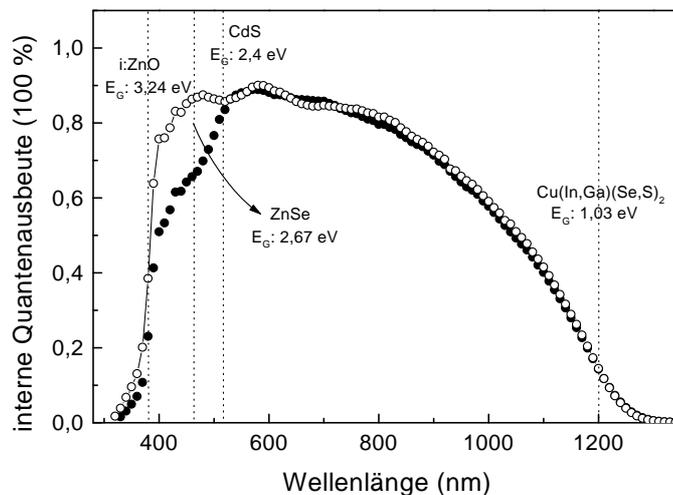


Abbildung 9.4: Reflexionskorrigierte Quantenausbeuten einer CVD-ZnSe gepufferten CIGSS-Zelle (o) und einer CBD-CdS-Referenz (•)

Tiefenskala umgerechnet werden, das heißt $QA(\lambda)$ entspricht einer tiefenaufgelösten Messung der Photostromsammlung. Es ist sinnvoll, die Quantenausbeute abhängig von der Eindringtiefe des Lichtes in zwei Wellenlängenbereiche aufzuteilen:

- **Transmissionslimitierter Bereich:**
geprägt von den Absorptionsverlusten in der Pufferschicht
- **Diffusionsdominierter Bereich:**
geprägt von den Diffusionseigenschaften der Ladungsträger im Bahngebiet des Absorbers

Transmissionslimitierter Bereich Für Wellenlängen im Absorptionsbereich des Puffers wird der Teil $1 - e^{-d_b \alpha_b(\lambda)}$ der eingestrahlenen Photonen innerhalb der Pufferschicht der Dicke d_b absorbiert, wobei α_b den Absorptionskoeffizienten des Puffermaterials angibt [Par98, Eng99]. Die Sammlungswahrscheinlichkeit der innerhalb des Puffers generierten Ladungsträger sei Γ_{Puffer} . Die Quantenausbeute im transmissionslimitierten Bereich ergibt sich damit zu

$$QA(\lambda) = \Gamma_{CIGSS} e^{-d_b \alpha_b(\lambda)} + \Gamma_{Puffer} (1 - e^{-d_b \alpha_b(\lambda)}), \quad (9.8)$$

wobei Γ_{CIGSS} die Sammlungswahrscheinlichkeit der im Absorber generierten Ladungsträger bezeichnet. Für kleine Wellenlängen liegt die Eindringtiefe der Photonen innerhalb der Raumladungszone, wo $\Gamma_{CIGSS} \approx \text{const.}$ gilt. Aus der Anpassung der experimentellen Daten nach

$$QA(\alpha) = \text{const.} \cdot e^{-d_{min} \alpha_b} \quad (9.9)$$

ergibt sich dann eine minimale Dicke d_{min} der Pufferschicht für den Fall, dass die in der Pufferschicht generierten Ladungsträger nicht zum Strom beitragen und $\Gamma_{Puffer} = 0$ gilt.

CVD–ZnSe–Puffer ZnSe absorbiert für Wellenlängen ≤ 464 nm ($E_G = 2,67$ eV), so dass Transmissionsverluste innerhalb des ZnSe–Puffers im Bereich 380 – 464 nm der gemessenen Quantenausbeute zu erwarten sind.

Wegen der inhomogenen Bedeckung des CVD–ZnSe–Puffers sind der Quantenausbeute auch nach der Reflexionskorrektur Schichtinterferenzen überlagert. Im Rahmen des damit einhergehenden größeren Fehlers ist keine Reduktion der Quantenausbeute durch Absorption innerhalb des Puffers festzustellen. Diese Beobachtung deckt sich mit der in Kapitel 8 beschriebenen unvollständigen Bedeckung des CVD–ZnSe–Puffers. Infolgedessen kann d_b hier nur als mittlere Schichtdicke interpretiert werden, deren Transmissionsverluste für $d_b \leq 10$ nm jedoch vernachlässigt werden können.

CBD–CdS–Puffer Für Wellenlängen ≤ 516 nm ist die Quantenausbeute der Solarzellen mit CdS–Puffer gegenüber denjenigen mit CVD–ZnSe–Puffer reduziert. Ursache sind Absorptionsverluste innerhalb der CdS–Schicht, deren Bandlücke bei $E_G = 2,4$ eV liegt. Der daraus resultierende Stromverlust unter AM 1.5 Beleuchtung beträgt $1,2$ mA/cm².

Die in Abbildung 9.5 dargestellte Anpassung¹ von $QA(\alpha_{CdS})$ nach Gleichung (9.9) ergibt eine minimale Schichtdicke des CdS-Puffers von ca. 58 nm, was in der Größenordnung der tatsächlichen Schichtdicke von ≈ 60 nm liegt. Daraus folgt, dass die innerhalb des CdS-Puffers generierten Ladungsträger nicht gesammelt werden, sondern in der Pufferschicht oder an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche rekombinieren.

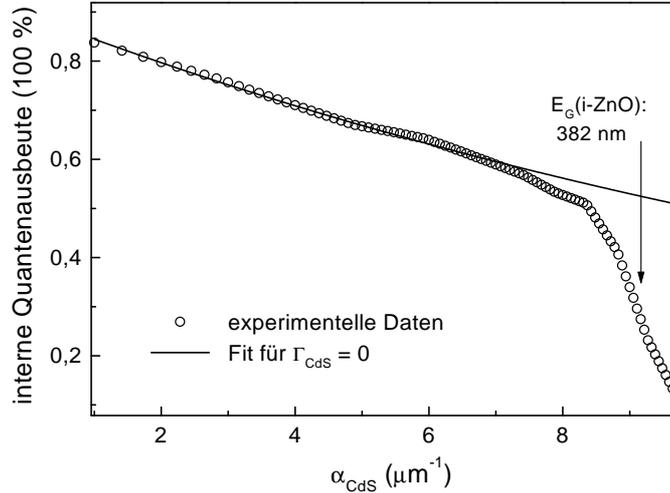


Abbildung 9.5: Quantenausbeute als Funktion des Absorptionskoeffizientens α_{CdS} (o) und Anpassung nach Gleichung (9.9) (—)

Simulationen eines ZnO/CdS/CIGSS-Heteroübergangs zeigen, dass sich eine geringe Sammlung der im Puffer generierten Löcher für eine

- hohe Dotierung des Puffers oder
- hohe Dichte an positiven Grenzflächenladungen am CdS/CIGSS-Übergang

ergibt [Kle00]. Auf Glas abgeschiedene CBD-CdS-Schichten haben Dotierungen von $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [Lin91]. Unter der Annahme, dass die Dotierung der auf CIGSS-Absorber präparierten CdS-Puffer ähnlich ist, folgt aus der geringen Löchersammlung eine hohe Grenzflächenladungsdichte. In diesem Fall schieben die positiven Ladungen das Fermi-niveau am Übergang näher an das Leitungsband („Fermi-level-Pinning“). Die im Puffer generierten Löcher sind dann Minoritätsladungsträger ($p \ll n$) an der CdS/CIGSS-Grenzfläche und rekombinieren mit großer Wahrscheinlichkeit über Grenzdefekte (vergleiche Kapitel 6.4.1.2).

In Abbildung 9.6a ist der Abstand des Fermi-niveaus ΔE_F von der Leitungsbandkante an der CdS/CIGSS-Grenzfläche in Abhängigkeit der Dichte positiver Grenzflächenladungen dargestellt. Die Simulationen wurden mit dem Programm SCAPS [Nie96, Bur00] unter Verwendung der in Tabelle 9.4 angegebenen Parameter durchgeführt. Die für die jeweiligen Bandverläufe berechneten Quantenausbeuten sind in Abbildung 9.6b wiedergegeben. Eine Invertierung ($p \ll n$) des CIGSS-CdS-Übergangs wird für Dichten positiver Grenzflächenladungen in der Größenordnung von 10^{15} cm^{-2}

¹ α_{CdS} wurde in Anlehnung an [Bur00] mit $10^5 \sqrt{h\nu - 2.4\text{eV}}$ berechnet

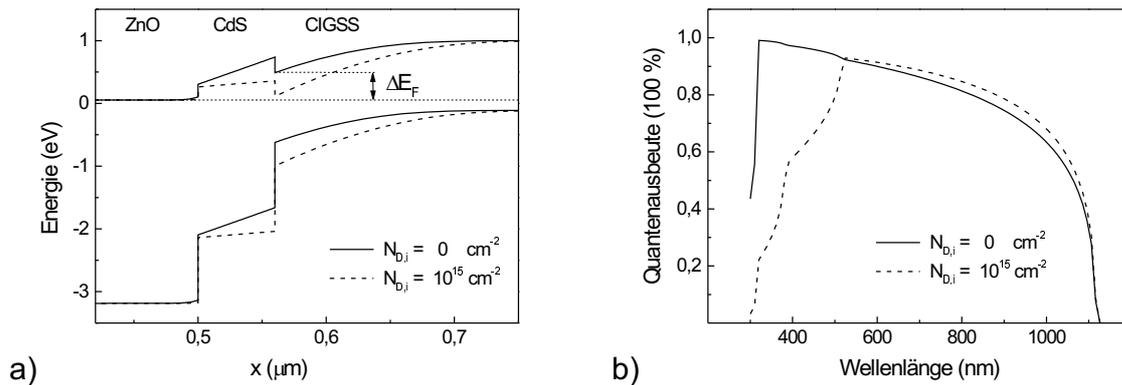


Abbildung 9.6: a) Berechneter Bandverlauf an der CdS/CIGSS-Grenzfläche ohne Ladungen an der Grenzfläche und für eine Dichte positiver Grenzflächenladungen von $N_{D,i} 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (ΔE_F bezeichnet den Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante an der CIGSS/CdS-Grenzfläche), b) berechnete Quantenausbeuten für die jeweiligen Bandverläufe

erreicht. Innerhalb des CdS-Puffers generierte Löcher rekombinieren in diesem Fall an der CdS/CIGSS-Grenzfläche und die Quantenausbeute wird im Absorptionsbereich des 60 nm dicken CdS-Puffers um 60 % reduziert, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht.

Diffusionsdominierter Bereich Im langwelligen Bereich ist die Quantenausbeute der CVD-ZnSe gepufferten Zelle gegenüber der CBD-CdS gepufferten erhöht. Diese Tendenz konnte innerhalb der gesamten Messreihe auf verschiedenen Absorberplatten bestätigt werden. Für Wellenlängen $\geq 700 \text{ nm}$ ist der Verlauf der Quantenausbeute von den Sammlungseigenschaften im Bahngebiet des Absorbers geprägt. Zur detaillierten Analyse wurden daher Messungen unter Vorspannung durchgeführt. Die Spannungsabhängigkeit der Raumladungszonenweite ermöglicht die Aufschlüsselung von feldunterstützter Ladungstrennung und Diffusionseigenschaften im Bahngebiet.

9.2.1 Bestimmung der Diffusionslänge

Unter einer konstanten Vorspannung ändert sich die Quantenausbeute in der Regel einerseits um einen konstanten Faktor, andererseits wellenlängenabhängig (Abbildung 9.7a). Die Ursachen für die Spannungsabhängigkeit wurden detailliert in Kapitel 6.4.1 diskutiert. Für die Auswertung der spannungsabhängigen Quantenausbeutemessungen wurde zunächst eine Korrektur um den Einfluss des Serienwiderstands durchgeführt (siehe Anhang D). Eine für photoleitende Schichten typische erhöhte Quantenausbeute bei positiven Vorspannungen konnte sowohl für CVD-ZnSe als auch für CBD-CdS gepufferte Zellen nicht festgestellt werden.

Hier wird zunächst nur auf wellenlängenabhängige Veränderungen der R_S -korrigierten Quantenausbeute eingegangen, die aufgrund der Variation der Raumladungszonenweite w_a im CIGSS-Absorber entstehen. Die Raumladungszonenweite bestimmt in Verbindung mit der Diffusionslänge die maximale Tiefe, aus der photogene-

rierte Ladungsträger noch gesammelt werden können. Spannungsabhängige Veränderungen der Sammlung zeigen sich daher für Photonenenergien, die überwiegend Ladungsträger im Bahngebiet generieren. Für die hier untersuchten Zellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbern mit CVD-ZnSe- bzw. CBD-CdS-Puffer ist das für Wellenlängen > 700 nm gegeben.

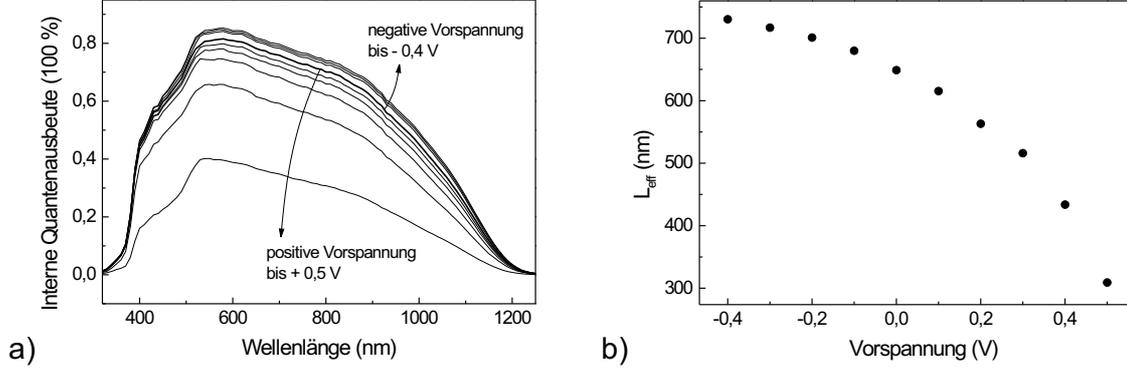


Abbildung 9.7: a) Interne Quantenausbeute einer Chalkopyrit-Solarzelle mit CBD-CdS-Puffer unter Vorspannung (-0,4... +0,5 V), b) daraus extrahierte effektive Sammlungslänge L_{eff} als Funktion der Vorspannung

Die Anpassung der internen Quantenausbeute für Wellenlängen > 700 nm mittels Gleichung (9.10)

$$QA(\lambda) = K \left(1 - e^{-\alpha(\lambda)L_{\text{eff}}} \right) \quad (9.10)$$

liefert als Fitparameter die effektive Sammlungslänge L_{eff} und einen dimensionslosen Vorfaktor K , der wellenlängenunabhängige Verluste zusammenfasst. Der Parameter $L_{\text{eff}} = w_a + L_{\text{diff}}$ hängt über die Raumladungszonenweite w_a von der angelegten Vorspannung ab (Abbildung 9.7b). Nach dem in Kapitel 6.4.1.1 beschriebenen Verfahren kann die Diffusionslänge L_{diff} bestimmt werden, indem die lineare Abhängigkeit der Funktion

$$(L_{\text{eff}} - L_{\text{diff}} + d_b)^2 = \quad (9.11)$$

$$d_b^2 + \frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{q^2N_A} \left(E_G - \Delta E_C - \xi - \frac{qQ_i d_b}{\epsilon_0\epsilon_r} + \frac{d_b^2 N_b q^2}{2\epsilon_0\epsilon_r} - qV \right)$$

von der angelegten Vorspannung ausgenutzt wird. d_b bezeichnet hier die mittlere Dicke des Puffers, N_A bzw. N_b die effektiven Dotierdichten von Absorber bzw. Puffer, Q_i eine akzeptorische Ladungsdichte an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche, ΔE_C den Leitungsband-Versatz am Heteroübergang und ξ den Abstand des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante im Bahngebiet des Absorbers.

Das zugrundegelegte Modell ist nur in einem Spannungsbereich gültig, in dem Photostromverluste durch Störstellen in der Raumladungszone vernachlässigt werden können. Dies ist für die CVD-ZnSe gepufferte Zelle bis ca. + 0,2 V, für die CdS-Referenz bis ca. + 0,4 V gegeben. Die bei höheren Vorspannungen aktivierten Störstellen sind in dem einfachen Modell der Grenzflächenladungen nicht berücksichtigt.

Durch Variation des Fitparameters L_{diff} im Gültigkeitsbereich des Modells wird eine lineare Abhängigkeit der Funktion $(L_{eff} - L_{diff} + d_b)^2$ von der Vorspannung erreicht. Für die Auswertung wurde die effektive Dicke des CVD-ZnSe-Puffers mit 5 nm abgeschätzt, für den CdS-Puffer wurde $d_b = 60$ nm verwendet. Es ergibt sich für beide Zelltypen übereinstimmend eine Diffusionslänge L_{diff} von ≈ 488 nm. Die Eigenschaften des CIGSS-Absorbers im Bahngebiet werden von der Pufferdeposition demnach nicht beeinflusst.

Die Raumladungszonenweite, die sich nun aus $w_a = L_{eff} - L_{diff}$ berechnen lässt, unterscheidet sich dagegen erheblich. Für die CVD-ZnSe-Zelle ist diese mit ca. 374 nm gegenüber der CdS-Referenz mit $w_a \approx 161$ nm um einen Faktor 2,3 vergrößert. Die erhöhte Sammlung der ZnSe-Zelle für Wellenlängen > 700 nm ist eine Folge dieser vergrößerten Raumladungszone.

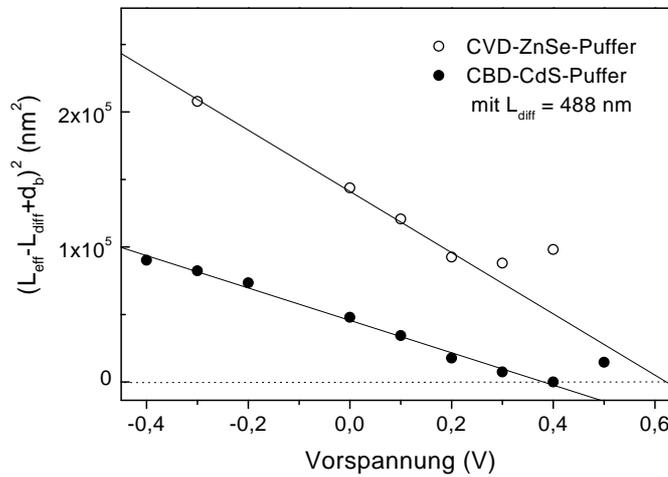


Abbildung 9.8: $(L_{eff} - w + d_b)^2$ als Funktion der Vorspannung V , die lineare Abhängigkeit wird durch die geeignete Wahl von L_{diff} erreicht

Die effektive Dotierdichte des Absorbers N_A lässt sich mit

$$s = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{qN_A} \quad (9.12)$$

aus der Steigung der linearen Anpassung von $(L_{eff} - L_{diff} + d_b)^2$ ermitteln. Für die Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer ergibt sich $N_A = 4,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Die Dotierdichte der CdS gepufferten Referenz ist dagegen mit $9,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ etwa verdoppelt. Die höhere Dotierung der CdS-Referenz führt zu einer reduzierten Raumladungszone w_a^* , von der sich wegen der Ausdehnung d_b der Pufferschicht nur der Teil $w_a = w_a^* - d_b$ innerhalb des CIGSS-Absorbers ausdehnt. Wegen der unvollständigen Bedeckung des CVD-ZnSe-Puffers dehnt sich dort die gesamte Raumladungszone im Absorber aus.

Aus der in Abschnitt 6.4.1.1 hergeleiteten Beziehung zwischen Raumladungszone innerhalb des Absorbers w_a und Spannung V

$$w_a = -d_b + \sqrt{d_b^2 + \frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{q^2N_A}(V^* - qV)} \quad (9.13)$$

mit

$$V^* = E_G - \Delta E_C - \xi - \frac{qQ_i d_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (9.14)$$

können anhand des Schnittpunktes x_S der linearen Anpassung von $(w_a + d_b)^2$ Aussagen über die Flächenladungen Q_i an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche gemacht werden. Die in d_P quadratischen Terme aus Gleichung (6.64) wurden hier nicht berücksichtigt, da sie für Pufferdicken einiger 10 nm vernachlässigt werden können. Für die CBD-CdS gepufferte Zelle ergibt sich mit

$$Q_i = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{E_G - \Delta E_C - \xi - qx_S}{qd_b} \quad (9.15)$$

eine negative Flächenladung in der Größenordnung von 10^{11} qcm⁻². Dieses Ergebnis steht jedoch im Widerspruch zu der oben gemachten Annahme eines invertierten Übergangs, der sich infolge positiver Flächenladungen an der CdS/CIGSS-Grenzfläche ausbildet. Erklärt werden kann diese Diskrepanz nur mit dem Umstand, dass die zu einem Versatz des Schnittpunktes zu kleineren Spannungen führende negative Ladung nicht an der Grenzfläche lokalisiert ist, sondern im oberflächennahen Bereich des Absorbers. Infolge dieser inhomogenen Dotierung fallen dann große Teile der Spannung nicht wie angenommen über dem Puffer, sondern über den Bereich erhöhter Dotierung im Absorber ab.

Im Fall der Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer haben Flächenladungen an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche wegen der unvollständigen Bedeckung des Puffers einen geringen Effekt auf die Ausbildung der Raumladungszone. Der Schnittpunkt von w_a^2 mit der V -Achse entspricht dann wie bei einem Schottky-Übergang der Diffusionsspannung V_D . In Abbildung 9.8 ist dargestellt, dass sich für die Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer aus dem Schnittpunkt der linearen Extrapolation mit der V -Achse eine Diffusionsspannung von ca. 0,62 V ergibt.

9.2.2 Rekombination über Störstellen

Wie in Abschnitt 6.4.1.2 diskutiert wurde, sind Rekombinationsverluste der photogenerierten Ladungsträger über tiefe Störstellen in der Raumladungszone spannungsabhängig. Ursache ist die Konzentration effektiver Rekombinationszentren, die mit der Spannung variiert. Die Spannungsabhängigkeit der Rekombinationsgeschwindigkeit S_n der photogenerierten Elektronen wird über den Zusammenhang

$$S_n(V) = \gamma \cdot e^{\kappa \cdot V} \quad (9.16)$$

ausgedrückt. Angenommen wird, dass die Rekombination in einem schmalen Bereich um den Punkt $n = p$ der maximalen Rekombinationswahrscheinlichkeit stattfindet. Wegen der guten Photostromsammlung der vermessenen CIGSS-Zellen im gesamten Wellenlängenbereich muss davon ausgegangen werden, dass der Ort, an dem $n = p$ gilt, nahe der Oberfläche des CIGSS-Absorbers ist. Die hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit der im Bereich zwischen der metallurgischen Grenzfläche und dem Ort $x|_{n=p}$ generierten Löcher würde sonst zu einer stark verminderten Quantenausbeute im Bereich kurzer Wellenlängen führen.

Für den Fall, dass die Rekombination der photogenerierten Ladungsträger nahe der Oberfläche des CIGSS-Absorbers erfolgt, kann die Quantenausbeute als Funktion einer Vorspannung unter Verwendung von Gleichung (6.74) in guter Näherung mit

$$QA(V) = K^* (1 - e^{-\alpha L_{eff}}) \left(1 + \frac{S_n(V)}{\mu E_w|_{n=p}(V)} \right)^{-1} \quad (9.17)$$

beschrieben werden. Der dimensionslose Vorfaktor K^* fasst spannungsunabhängige Verluste zusammen, die aus Reflexions- oder Absorptionsverlusten resultieren können.

Die auf die Kurzschlussstromdichte normierte Funktion $QA(V, \lambda = const.)$ entspricht theoretisch der Sammlungsfunktion $\Gamma(V)$, die aus beleuchtungsabhängigen IU-Kennlinien ermittelt wird.

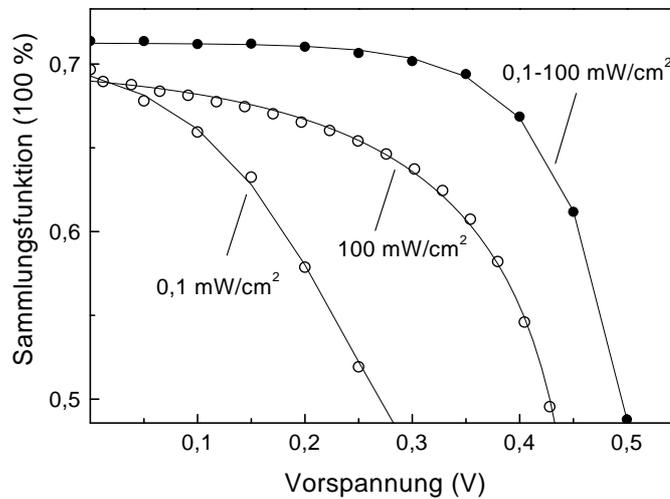


Abbildung 9.9: Sammlungsfunktionen von CIGSS-Zellen mit CVD-ZnSe- (○) bzw. CdS-Puffer (●), die aus $QA(V)$ ($0,1 \text{ mW/cm}^2$) und IU-Messungen (100 mW/cm^2) ermittelt wurden, eingefügt ist die Anpassung nach Gleichung (9.17)

In Abbildung 9.9 ist demonstriert, dass die Sammlungsfunktion unter bestimmten Umständen von der eingestrahelten Lichtintensität abhängig sein kann. Dargestellt sind die Sammlungsfunktionen aus $QA(V)$ -Messungen (bei $0,1 \text{ mW/cm}^2$) sowie die aus IU-Kennlinien berechneten Γ -Funktionen (bei 100 mW/cm^2) einer CVD-ZnSe und einer CBD-CdS gepufferten Zelle. Während für die CBD-CdS gepufferte Zelle keine Abhängigkeit von der eingestrahelten Lichtleistung festzustellen ist, zeigt sich für die Zelle mit ZnSe-Puffer eine reduzierte Sammlung für geringe Lichtintensitäten um $0,1 \text{ mW/cm}^2$ ($QA(V)$ -Messung). Ursache kann eine beleuchtungsabhängige Umladung von Störstellen nahe der Oberfläche sein, die zu einer veränderten Rekombinationsgeschwindigkeit der Elektronen führt.

Aus der Anpassung von Gleichung (9.17) an die experimentellen Daten ergibt sich die Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_n der photogenerierten Elektronen in Abhängigkeit von der angelegten Vorspannung. Dabei wurde über den Zusammenhang

$$E_w(V) = \sqrt{\frac{2qN_A}{\epsilon_0\epsilon_r}(V_D - V)} \quad (9.18)$$

die experimentell bestimmte Dotierung der Solarzellen mit CVD-ZnSe- bzw. CBD-CdS-Puffer berücksichtigt (Abschnitt 9.2.1).

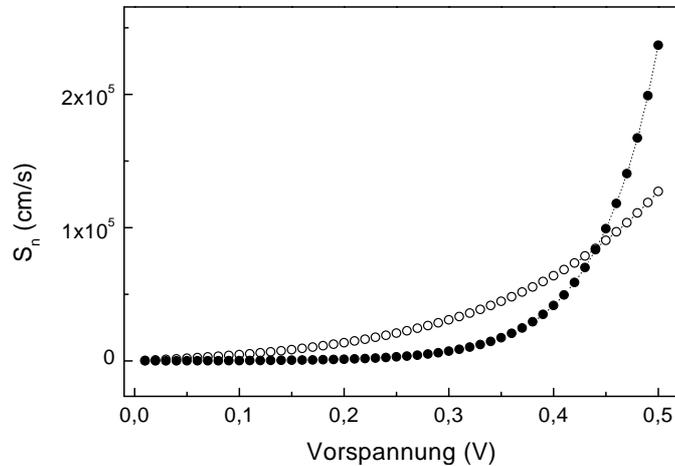


Abbildung 9.10: Rekombinationsgeschwindigkeit $S_n(V)$ einer CVD-ZnSe (○) und einer CBD-CdS (●) gepufferten Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle unter AM 1.5 Bedingungen über der Vorspannung V

Die Funktion $S_n(V)$ einer CIGSS-Zelle mit CVD-ZnSe-Puffer unter AM 1.5 Beleuchtung ist in Abbildung 9.10 dargestellt. Im Gegensatz zur CdS-Referenzzelle nimmt die Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit der photogenerierten Elektronen in CVD-ZnSe gepufferten Zellen bereits bei niedrigen positiven Vorspannungen von + 0,2 V Werte über 10^4 cm/s an. Die geringe Sammlung der CVD-ZnSe gepufferten Zelle für positive Spannungen oberhalb von + 0,2 V ist also auf die hohe Dichte tiefer Störstellen in der Raumladungszone zurückzuführen, die als Rekombinationszentren für die photogenerierten Elektronen wirken. Die Folge ist ein spannungsabhängiger Photostrom, der sowohl den Füllfaktor FF als auch die Leerlaufspannung V_{OC} gegenüber der CdS-Referenz reduziert.

9.2.3 Zusammenfassung

Anhand der Quantenausbeute-Messungen wurde gezeigt, dass die Pufferdeposition entscheidenden Einfluss auf die Raumladungszonenweite w_a innerhalb des Absorbers hat. Ursache ist einerseits die Dotierung des Absorbers, andererseits die Ausdehnung der Pufferschicht. Weiterhin kann die Anwesenheit von Flächenladungen an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche die Raumladungszonenweite innerhalb des Absorbers beeinflussen.

Für die CVD-ZnSe gepufferte Zelle liegt die Dotierung mit etwa $5 \cdot 10^{15}$ cm⁻³ um einen Faktor 2 unterhalb derjenigen der CdS-Referenz. Die daraus resultierende vergrößerte Raumladungszonenweite w_a beträgt 370 nm. Aufgrund der unvollständigen Bedeckung des CVD-ZnSe-Puffers hat die Anwesenheit von Flächenladungen an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche einen geringen Einfluss auf die Raumladungszonenweite w_a . Ebenso führt in diesem Fall die geringe effektive Ausdehnung d_b des Puffers nicht zu einer veränderten Bandverbiegung innerhalb des CIGSS-Absorbers.

Die Ausdehnung der CdS-Pufferschicht von 60 nm führt dagegen dazu, dass die Raumladungszone w_a der CdS-Referenzzelle nicht nur aufgrund der höheren Dotierung, sondern zusätzlich durch die Ausdehnung des Puffers auf $w_a = w_a^* - d_b = 160$ nm beschränkt ist.

Aus der Spannungsabhängigkeit der Raumladungszonenweite w_a der CdS gepufferten Zelle folgt die Anwesenheit negativer Ladungen am Heteroübergang. Da die beobachtete geringe Photostromsammlung aus dem CdS-Puffer nur mit positiven Grenzflächenladungen vereinbar ist, müssen große Teile der Spannung im oberflächennahen Bereich des Absorbers abfallen. Erklärt werden kann dieser Spannungsabfall mit einer erhöhten p-Dotierung nahe der Oberfläche des CIGSS-Absorbers.

Im Gegensatz zum oberflächennahen Bereich bleiben die Volumeneigenschaften des CIGSS-Absorbers bei der Pufferabscheidung im CVD- bzw. CBD-Verfahren erhalten. Die Diffusionslänge L_{diff} im Bahngebiet des Absorbers beträgt nach den Ergebnissen der spannungsabhängigen Quantenausbeute-Messung ca. 490 nm. Die große Diffusionslänge führt in Verbindung mit dem hohen Absorptionskoeffizienten des Absorbers dazu, dass die Ausdehnung der Raumladungszonenweite w_a eine geringe Auswirkung auf die Photostromdichte hat. Für die untersuchten Zellen lag der Stromgewinn, der aus einer verdoppelten Raumladungszonenweite resultiert, im Mittel bei $0,5 \text{ mA/cm}^2$.

Ein deutlich größerer Stromgewinn ergibt sich aus den verbesserten Transmissions-eigenschaften des CVD-ZnSe-Puffers im Vergleich zum CdS-Puffer. Wegen der unvollständigen Bedeckung des ZnSe-Puffers treten keine Absorptionsverluste innerhalb des Puffers auf, so dass gegenüber der CdS-Referenz ein Stromgewinn von $\approx 1 \text{ mA/cm}^2$ erzielt wird.

Mit einem weiterentwickelten Modell der Grenzflächenrekombination gelang es, anhand von $QA(V)$ -Messungen Aussagen über die Rekombination der photogenerierten Ladungsträger in der Raumladungszone zu machen. Die erhöhte Dichte tiefer Störstellen im oberflächennahen Bereich des Absorbers führt demnach dazu, dass der Photo-strom der CVD-ZnSe gepufferten Zellen für positive Spannungen oberhalb von $+0,2 \text{ V}$ stark abnimmt.

9.3 Kapazitätsmessungen

9.3.1 Spannungsabhängige Kapazität

Die spannungsabhängige Kapazität stellt eine weitere Methode zur Bestimmung von Raumladungszonenweite, Dotierkonzentration und Diffusionsspannung dar. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die oben vorgestellten Ergebnisse aus $QA(\lambda, V)$ -Messungen vergleichend zu diskutieren.

Die Dotierkonzentration ergibt sich aus der Kapazität der Raumladungszone in Abhängigkeit einer vorgeschalteten Gleichspannung. Vorausgesetzt wird bei diesem Verfahren, dass nur flache Dotierniveaus einen Beitrag zur Kapazität leisten (vergleiche Kapitel 6.3.1). Mit der Existenz tiefer Störstellen, wie sie in den polykristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbern in der Regel vorhanden sind, wird eine erhöhte effektive Dotierung gemessen. Ursache ist der Kapazitätsbeitrag der Störstellen, wenn diese von der anliegenden Wechselspannung umgeladen werden können. Der Prozess findet am Ort x^* statt, wo das Fermi-niveau das Defektniveau schneidet [Her97]. Für eine akzeptorische Störstelle, für die das Fermi-niveau E_{FP} im Bahnggebiet des Absorbers maßgebend ist, ist x^* durch

$$x^* = w_a - \Delta x = w_a - \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{q^2 N_A} (E_S - E_{FP})} \quad (9.19)$$

gegeben. Die Größe Δx bezeichnet den Abstand der Stelle x^* vom Rand der Raumladungszone. Im Bereich $0 \leq x \leq x^*$ ist die effektive Dotierung gleich der Summe von Dotierdichte N_A und Störstellendichte N_S . Der Ort x^* verschiebt sich als Funktion der anliegenden Gleichspannung. Mit zunehmenden negativen Spannungen gilt $\Delta x \ll w_a$ und es ergibt sich eine innerhalb der Raumladungszone konstante Ladungsdichte $N_{A,eff} = N_A + N_S$. Die aus $C^{-2}(V)$ -Messungen bestimmte Ladungsdichte gibt in Anwesenheit tiefer Störstellen daher einen Maximalwert der Ladungsdichte an.

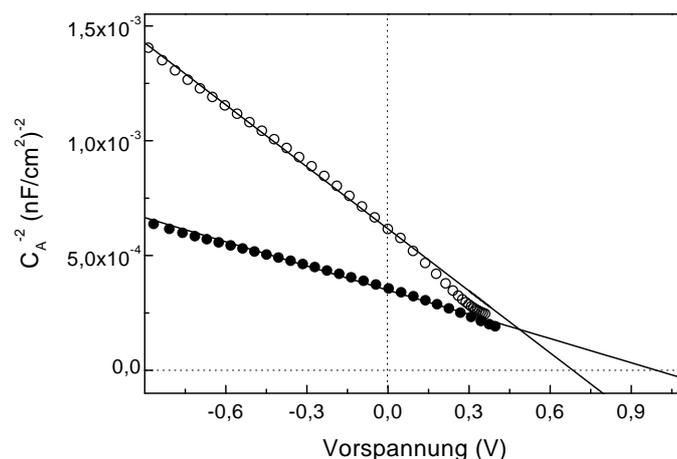


Abbildung 9.11: Mott-Schottky Darstellung einer CVD-ZnSe gepufferten CIGSS-Solarzelle (\circ) im Vergleich zu einer CBD-CdS gepufferten Referenzzelle (\bullet)

Die Auftragung der inversen quadratischen Kapazität über der Spannung (Mott-Schottky Darstellung) ist in Abbildung 9.11 für eine CVD-ZnSe gepufferte

Chalkopyrit-Solarzelle gezeigt. Die Steigung der Mott-Schottky Darstellung ist in Abwesenheit tiefer Störstellen umgekehrt proportional zur Dotierung N_A :

$$N_A(V) = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{dC^{-2}}{dV} \right)^{-1} \quad (9.20)$$

Wie in Abbildung 9.11 zu erkennen, ist diese lineare Abhängigkeit für kleine Raumladungszonenweiten (für $> + 0,1$ V) nicht mehr gegeben. Ursache können wie oben ausgeführt tiefe Störstellen sein, deren Kapazitätsbeitrag mit positiven Spannungen abnimmt. Aus der Steigung bei negativen Spannungen berechnet sich dann eine effektive Dotierdichte aus der Summe von Dotierdichte N_A und Störstellendichte N_S , die hier $1,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beträgt.

Für die CdS-Referenzzelle ist der lineare Zusammenhang zwischen C^{-2} und der anliegenden Gleichspannung V im gesamten Spannungsbereich ($- 1,0 \dots + 0,4$ V) gegeben (Abbildung 9.11). Aus der Steigung folgt eine homogene effektive Dotierdichte von $4,0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert liegt um einen Faktor 3 über der mittels Quantenausbeute-Messungen bestimmten Höhe der Dotierung. Angenommen wird daher auch im Fall der CdS gepufferten Zelle die Existenz tiefer Störstellen in der Raumladungszone, die zu einer erhöhten effektiven Dotierung führt. Wegen der im Vergleich zur ZnSe gepufferten Zelle erhöhten Dotierung ist der Ort x^* , an dem die Umladung der Störstellen stattfindet, näher am Rand der Raumladungszone. Daher wird hier auch noch bei positiven Spannungen die Summe aus Störstellendichte N_S und Dotierdichte N_A gemessen.

Die Diffusionsspannung V_D ist aus dem Schnittpunkt der Geradenanpassung von $C^{-2}(V)$ mit der V -Achse abzulesen. Für die CVD-ZnSe gepufferte Zelle liegt V_D in Übereinstimmung mit Quantenausbeute-Messungen bei ca. 0,68 V.

Die Mott-Schottky Darstellung liefert für die Solarzelle mit CBD-CdS-Puffer eine deutlich höhere Diffusionsspannung von ca. 1 V. Da die Bandlücke des CIGSS-Absorbers bei 1,1 eV liegt, ist eine derart hohe Diffusionsspannung theoretisch möglich. In Anbetracht der deutlich geringeren Leerlaufspannung von 0,6 V wird jedoch vermutet, dass der Schnittpunkt aufgrund positiver Grenzflächenladungen zu höheren Werten versetzt ist [Vög92]. Gestützt wird diese Annahme von Quantenausbeute-Messungen, die auf einen invertierten Übergang schließen lassen. Dieser kann nur mit einer hohen Dichte positiver Flächenladungen an der CdS/CIGSS-Grenzfläche erreicht werden.

Das mit Gleichung (9.20) aus der Mott-Schottky Darstellung erstellte Tiefenprofil der Ladungsdichte ist in Abbildung 9.12 wiedergegeben. Für die Ortsskalierung wurde die Beziehung $w_a^* = \epsilon_0\epsilon_r/C_A$ mit $w_a^* = w_a + d_b$ zugrunde gelegt. Die sich für 0 V einstellende Raumladungszonenweite $w_a^*(0V)$ ist in Abbildung 9.20 für beide Zelltypen gekennzeichnet. Danach beträgt die Raumladungszonenweite w_a innerhalb des CIGSS-Absorbers für die CBD-CdS gepufferte Zelle 117 nm und diejenige der CVD-ZnSe gepufferten Zelle 220 nm. Die im Gegensatz zur Quantenausbeute-Messung geringeren Werte folgen in erster Linie aus der um ΔN_A erhöhten Nettodotierung, was zu einer Reduktion der Raumladungszonenweite um den Faktor $(\Delta N_A)^{-1/2}$ führt. Qualitativ stimmen die Ergebnisse beider Messmethoden überein: Die Raumladungszone der Solarzellen mit CVD-ZnSe-Puffer ist gegenüber der CdS-Referenz um einen Faktor von etwa 2 vergrößert.

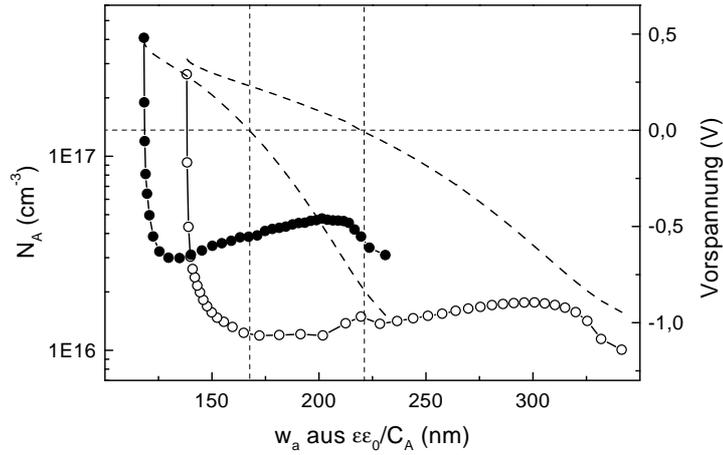


Abbildung 9.12: Tiefenprofil der Ladungsdichte einer CVD-ZnSe gepufferten Solarzelle (o) und einer CdS-Referenzzelle (•)

9.3.2 Störstellendichte

Die Defektdichte tiefer Störstellen kann über $C(\omega)$ -Messungen in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Dabei wird ausgenutzt, dass eine tiefe Störstelle nur für Anregungsfrequenzen unterhalb von ω_0 einen Beitrag zur Kapazität liefert. Im Kapazitätsspektrum $C(\omega)$ treten daher bei den charakteristischen Frequenzen ω_0 Stufen auf, die wegen der Temperaturabhängigkeit von ω_0 mit abnehmenden Temperaturen zu kleineren Frequenzen schieben (9.13a).

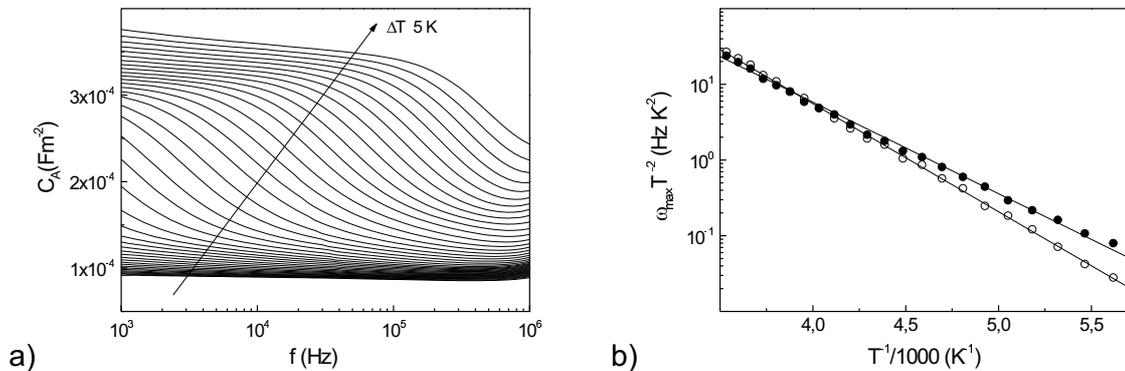


Abbildung 9.13: a) Änderung der Kapazitätsspektren einer Solarzelle mit CVD-ZnSe-Puffer bei Variation der Temperatur, b) Arrhenius Darstellung von ω_0/T^2 zur Ermittlung der Anregungsenergie E_S der Störstellen in CVD-ZnSe (o) und CBD-CdS (•) gepufferten Solarzellen

Die Größen $\omega_0(T)$ lassen sich aus den Maxima der negativen logarithmischen Ableitung $-dC/d\ln\omega$ bestimmen. Über den Zusammenhang

$$\omega_0 = \xi_0 T^2 e^{-\frac{E_S}{kT}} \quad (9.21)$$

liefert die Arrhenius Darstellung von ω_0/T^2 die Anregungsenergie E_S der Störstellen und deren Emissionsrate ξ_0 .

In Abbildung 9.13a ist zu erkennen, dass die Störstellenenergie der ZnSe gepufferten Zelle (283 meV) von derjenigen der CdS-Referenz (239 meV) abweicht. Ob es sich bei den detektierten Störniveaus um Elektronen- oder Löcherhaftstellen handelt, ist mit der Admittanzspektroskopie nicht zu klären. Nach Literaturangaben bilden $\text{Cu}_{\text{In}}(-/0)$ -Punktdefekte akzeptorische Zustände mit einer Anregungsenergie von 290 meV und $\text{In}_{\text{Cu}}(0/+)$ -Punktdefekte donatorische Zustände mit einer Anregungsenergie von 250 meV [Rau99b]. Darüber hinaus ist eine Vielzahl von Defektkomplexen denkbar sowie die Bildung weiterer Defektniveaus mit dem Einbringen von Fremdelementen. Allgemein ist der Ursprung tiefer Störstellen in CIGSS-Heterostrukturen wegen der hohen Mobilität der Defekte schwierig zu bestimmen. Die beobachteten Metastabilitäten werden auf eine sogar bei Raumtemperatur stattfindende Cu-Migration zurückgeführt [K.G97, Nad98, Her99]. Die von der Pufferdeposition abhängigen Defektenergien können daher zum einen auf einer Umstrukturierung bzw. Umladung intrinsischer Defekte beruhen. Möglich ist aber auch die mit Fremdatomen einhergehende Neubildung von Defekten infolge von Diffusionsprozessen.

Bei der Interpretation der Admittanzspektroskopie ist zu beachten, dass nur Defekte in der Raumladungszone erfasst werden können, die energetisch zwischen Fermi-niveau und Bandmitte liegen. Laut Quantenausbeute-Messungen wird die Diffusionslänge im Volumen des Absorbers durch die Pufferdeposition nicht beeinflusst. Daher muss angenommen werden, dass sich die veränderte Defektverteilung nicht über das gesamte Volumen des CIGSS-Absorbers erstreckt, sondern nur bis zu einer Tiefe die in der Größenordnung der Raumladungszonenweite liegt.

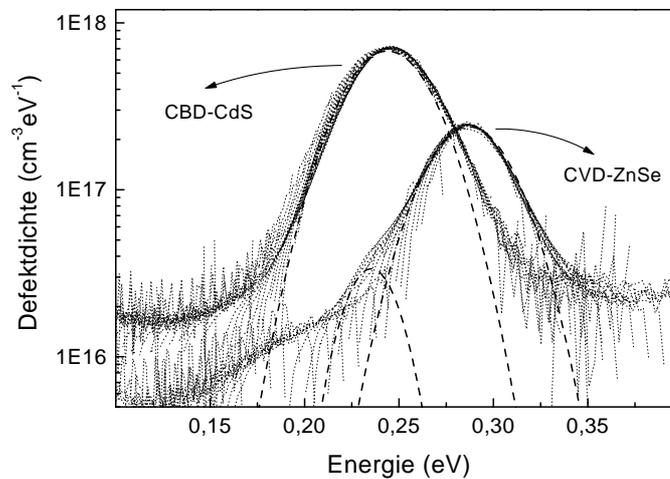


Abbildung 9.14: Defektdichten aus temperaturabhängigen Kapazitätsspektren und die Anpassung der einzelnen Defektniveaus mit Gauss-Profilen

Die Störstellendichte als Funktion der Energie berechnet sich nach dem in Kapitel 6.3.2.1 beschriebenen Verfahren aus den differenzierten Kapazitätsspektren. In die Umrechnung der Frequenzskala in eine Energieskala nach

$$E = kT \ln \left(\frac{\xi_0 T^2}{\omega} \right) \quad (9.22)$$

geht die aus der Arrhenius-Auftragung gewonnene Emissionsrate ξ_0 ein. Für die Zelle mit CVD-ZnSe-Puffer liegt ξ_0 bei $2,8 \cdot 10^6$, für die CdS-Referenz bei $3,9 \cdot 10^5 \text{ K}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die

damit berechneten Defektdichten in $[\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}]$ sind für beide Zelltypen in Abbildung 9.14 über der Energie aufgetragen. Deutlich ist in dieser Darstellung für die CVD-ZnSe gepufferte Zelle ein zweites Defektniveau bei 235 meV zu erkennen, welches im Rahmen des Fehlers (± 10 meV) mit dem Defektniveau der CdS-Referenz übereinstimmt. Die Konzentration N_S der Defekte in $[\text{cm}^{-3}]$ ergibt sich aus der Integration über die Energie [Han00]. Zur Ermittlung der Konzentrationen der einzelnen Defektniveaus wurden deren Defektdichten mit Gauss-Profilen angepasst. Für die 239 meV-Störstelle der CdS-Referenz ergibt sich daraus $N_S^{239 \text{ meV}} = 3,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, für die ZnSe gepufferte Zelle ist $N_S^{235 \text{ meV}} = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $N_S^{283 \text{ meV}} = 1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Mit der Kenntnis der Konzentration tiefer Störstellen sollte die aus $C(V)$ -Messungen ermittelte effektive Dotierkonzentration prinzipiell um den Einfluss der Defekte zu korrigieren sein. Nimmt man an, dass alle detektierten tiefen Störstellen einen Kapazitätsbeitrag liefern, berechnen sich tendenziell richtige, wenn auch sehr geringe, Werte für die tatsächlichen Dotierungen N_A , was mit großer Wahrscheinlichkeit auf die ungenaue Bestimmung der Störstellendichte zurückzuführen ist [Wal96a].

9.3.3 Zusammenfassung

Aus der Raumladungszonenkapazität in Abhängigkeit einer angelegten Gleichspannung wurden Dotierkonzentration und Raumladungszonenweite im CIGSS-Absorber bestimmt. Die gegenüber Quantenausbeute-Messungen erhöhten Werte der Dotierung wurden mit der Anwesenheit tiefer Störstellen erklärt, die einen zusätzlichen Kapazitätsbeitrag leisten. Die Bestimmung der Defektdichte mittels temperaturabhängiger Kapazitätsmessungen konnte diese Vermutung bestätigen. Analog zu den Quantenausbeute-Messungen ergibt sich eine vergrößerte Raumladungszone der CVD-ZnSe gepufferten Zelle, die auf eine verringerte Nettodotierung zurückzuführen ist.

Die ermittelte Diffusionsspannung der Zelle mit CVD-ZnSe-Puffer beträgt in Übereinstimmung mit Quantenausbeute-Messungen etwa 0,68 V. Aus der Messung der spannungsabhängigen Kapazität ergibt sich für die CdS-Referenz ein überhöhter Wert für die Diffusionsspannung (ca. 1 V). Dieser Versatz des Schnittpunktes der $C^{-2}(V)$ -Auftragung mit der V -Achse kann nur mit der Anwesenheit positiver Grenzflächenladungen erklärt werden [Vög92].

Anhand temperaturabhängiger Messungen wurde nachgewiesen, dass die Pufferdeposition entscheidenden Einfluss auf die Defektverteilung in der Raumladungszone hat. Während nach dem nasschemischen Verfahren der CdS-Abscheidung eine Störstelle um 240 meV dominierte, wurde nach der CVD-ZnSe-Prozessierung im wesentlichen ein Defekt bei 280 meV detektiert. Die Konzentration des Defektes bei 240 meV war dagegen mit $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gegenüber der CdS-Referenz deutlich reduziert ($3,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

9.4 Zusammenfassende Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die untersuchten Solarzellen der Struktur ZnO/CIGSS/Mo/Glas liefern ohne Pufferschicht zwischen CIGSS-Absorber und ZnO-Fenster Wirkungsgrade um 4 %. Mit dem im CVD-Verfahren aufgetragenen ZnSe-Puffer wurde der Wirkungsgrad auf über 8 % gesteigert. Damit liegt der Wirkungsgrad bei über 80 % der Zellen, deren CdS-Puffer im nasschemischen Verfahren abgeschieden wurde. Zur Analyse der Wirkungsgrad-limitierenden Faktoren der Zellen mit CVD-ZnSe-Puffer wurden Strom-Spannungs-, Quantenausbeute- und Admittanz-Messungen durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung sind in Tabelle 9.3 zusammengestellt. Neben den typischen Daten von CVD-ZnSe gepufferten CIGSS-Zellen sind diejenigen einer Referenz mit CBD-CdS-Puffer aufgeführt.

Tabelle 9.3: Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung von Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Cu(Ga,In)(Se,S)₂-Absorbern mit CVD-ZnSe-Puffer im Vergleich zu einer CBD-CdS gepufferten Referenzzelle

	Parameter		CVD-ZnSe-Puffer	CBD-CdS-Puffer
IU-Kennlinie (AM 1.5)	η	[%]	8,9	10,6
	V_{OC}	[mV]	495,6	558,9
	J_{SC}	[mA/cm ²]	31,7	28,1
	FF		0,57	0,68
IU-Kennlinie (im Dunkeln)	J_0	[A/cm ²]	7,6e-8	1,1e-7
	n		1,5	2,3
	R_S	[Ω cm ²]	2,1	0,6
	R_P	[Ω cm ²]	297	10820
Quantenausbeute	w_a	[nm]	374	161
	N_A	[cm ⁻³]	4,9·10 ¹⁵	9,2·10 ¹⁵
	L_{diff}	[nm]	488	488
Admittanz ($C(V)$)	w_a	[nm]	220	117
	$N_{A,eff}$	[cm ⁻³]	1,6·10 ¹⁶	4,0·10 ¹⁶
Admittanz ($C(\omega, T)$)	E_S	[meV]	283, 235	239
	N_S	[cm ⁻³]	1,3·10 ¹⁶ , 1,2·10 ¹⁵	3,7·10 ¹⁶

Im Vergleich zur CdS-Referenz ist sowohl der Füllfaktor FF als auch die Leerlaufspannung V_{OC} der CVD-ZnSe gepufferten Zellen reduziert. Der geringe Füllfaktor ist zum Teil auf den hohen Serienwiderstand R_S der Zellen zurückzuführen. Weiterhin belegen IU-Kennlinien in Übereinstimmung mit Messungen der Quantenausbeute eine

Spannungsabhängigkeit des Photostroms, die weitere Einbußen des Füllfaktors bewirkt sowie die Leerlaufspannung herabsetzt. Da die Photostromsammlung über den gesamten Wellenlängenbereich des eingestrahlten Lichtes wenig variiert, wird der Ort der Photostromrekombination nahe der Oberfläche des CIGSS-Absorbers vermutet. Über die Spannungsabhängigkeit der Quantenausbeute wurde eine effektive Rekombinationsgeschwindigkeit der photogenerierten Ladungsträger als Funktion der anliegenden Spannung bestimmt. Für die CVD-ZnSe gepufferte Zelle steigt die Rekombinationsgeschwindigkeit bereits bei geringen positiven Spannungen (+ 0,2 V) auf Werte oberhalb von 10^4 cm/s an. Für die CdS-Referenzzelle sind ähnliche Werte erst für Spannungen deutlich über + 0,3 V gegeben.

Mit dem Aufbringen des CVD-ZnSe-Puffers wurde eine verringerte p-Dotierung des Absorbermaterials beobachtet. Messungen der Quantenausbeute und der Raumladungszonenkapazität führen qualitativ zu demselben Ergebnis. Aufgrund tiefer Störstellen in der Raumladungszone wird bei den Kapazitätsmessungen eine erhöhte effektive Dotierung $N_{A,eff}$ festgestellt, die sich aus der Summe von Störstellendichte N_S und tatsächlicher Dotierung N_A zusammensetzt. Infolgedessen ist auch die Raumladungszonenweite aus Kapazitätsmessungen reduziert. Qualitativ bestätigen jedoch beide Methoden eine vergrößerte Raumladungszonenweite der CVD-ZnSe gepufferten Zelle im Vergleich zur CdS-Referenz. Neben der erhöhten Dotierung der CBD-CdS gepufferten Zelle ist die geringe Raumladungszonenweite w_a innerhalb des Absorbers auf die Ausdehnung der Pufferschicht zurückzuführen, in der ein Teil der Bandverbiegung abfällt.

Laut Quantenausbeute-Messungen geht mit den verschiedenen Pufferabscheidungen keine Veränderung der Diffusionslänge im Volumen des CIGSS-Absorber einher. Ergebnisse der Admittanzspektroskopie zeigen jedoch eine veränderte Defektdichte im Bereich der Raumladungszone. Die Dichte der dominierenden Störstelle der CdS gepufferten Zelle ist in der Zelle mit CVD-ZnSe-Puffer um eine Größenordnung reduziert. Anstelle dieser Störstelle dominiert eine zweite Störstelle, deren energetische Lage in Richtung Bandmitte verschoben ist.

Basierend auf den experimentellen Ergebnisse wird im folgenden Kapitel ein Modell für den Stromtransport in einer CVD-ZnSe gepufferten Solarzelle vorgestellt.

9.5 Modell des Stromtransports in CVD–ZnSe gepufferten Chalkopyrit–Solarzellen

Da theoretisch ein ZnO/CIGSS–Heteroübergang ohne eine zusätzliche Pufferschicht als Solarzelle sehr gute Wirkungsgrade liefern sollte, muss zunächst geklärt werden, weshalb entgegen diesen Voraussagen der Wirkungsgrad ungepufferter Zellen um 4 % liegt und im besonderen Cd– und Zn–haltige Pufferschichten zu erheblich höheren Wirkungsgraden führen (Tabelle 7.3).

9.5.1 Vorbetrachtungen

Im allgemeinen wird der Schutz des Absorbers vor der anschließenden ZnO–Sputterbeschichtung als Funktion der Pufferschicht angeführt. Ein Schutzeffekt ist jedoch im Fall des nicht deckenden ZnSe–Puffers auszuschließen. Trotzdem wird mit dem Aufbringen des ZnSe–Puffers in der CVD–Anlage eine erhebliche Steigerung des Wirkungsgrades erreicht. Mögliche Ursache kann nach einem Modell von Cahen und Noufi [Cah89] die Reduktion negativer Ladungen an der oxidierten CIGSS–Oberfläche sein, die zu einer verringerten Bandverbiegung im Absorber führt. Die Folge negativer Flächenladungen wäre ein nichtinvertierter n^+p –Übergang, mit dem eine hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit photogenerierter Ladungsträger über Grenzflächendefekte einhergeht. Allein durch einen Heizschritt der CIGSS–Absorber in reduzierender H_2 –Atmosphäre und unmittelbare ZnO–Beschichtung konnten jedoch keine effizienten Solarzellen hergestellt werden. Vermutet wird daher, dass die reduzierende H_2 –Atmosphäre während des CVD–Prozesses nur in Verbindung mit der ZnSe–Terminierung der CIGSS–Oberfläche einen positiven Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle hat.

Die rapide Diffusion von Cd und Zn in die Cu–verarmte Oberfläche des CIGSS–Absorbers wurde bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen nachgewiesen [Wad98, Ram98b, Nak99, Hes99a]. Cd– bzw. Zn–Diffusion in den CIGSS–Absorber findet danach schon bei Temperaturen um 200 °C statt. Die Gruppe–II–Elemente Zn und Cd bilden donatorische Störstellen im Chalkopyriten der Zusammensetzung I–III–VI₂, so dass die effektive p–Dotierung teilweise kompensiert wird. Mit ausreichenden Konzentrationen wird eine Inversion des Ladungstyps von p– zu n–Leitung erzeugt [Tel77]. Die mit einer nasschemischen Zn/Cd–Behandlung oder einem Zn–Aufdampfen mit anschließendem Heizschritt erzielten gesteigerten Wirkungsgrade werden daher zum Teil auf die Bildung eines vergrabenen pn–Homoübergangs zurückgeführt [Nak00] [Sug00]. Der positive Effekt eines Homoübergangs, an dem Grenzflächendefekte infolge von Gitterverspannungen nicht auftreten, ist jedoch nur für n–dotierte Bereiche sehr geringer Dicken gegeben, da mit der oberflächlichen n–Dotierung des CIGSS–Absorbers ein erheblicher Stromverlust verknüpft ist. Grund dafür ist die hohe Absorption des CIGSS–Absorbers: ein wesentlicher Teil des Lichtes wird im n–dotierten Bereich absorbiert. Die dort generierten Löcher sind Minoritätsladungsträger und haben eine hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit. Die Quantenausbeute ist infolgedessen für kurze Wellenlängen deutlich herabgesetzt. Wegen der guten Photostromsammlung der CVD–ZnSe gepuffer-

ten Zellen im gesamten Wellenlängenbereich kann ein vergrabener np-Homoübergang daher ausgeschlossen werden.

9.5.2 Modell des Stromtransports

Das im folgenden vorgestellte Modell für den Stromtransport in CVD-ZnSe gepufferten Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen basiert auf den experimentellen Ergebnissen aus Strom-Spannungs-, Quantenausbeute- und Admittanz-Messungen, die

- erhöhter Serienwiderstand im Vergleich zu CdS gepufferten Zellen
- reduzierter Füllfaktor und reduzierte Leerlaufspannung
- gute Photostromsammlung im ganzen Wellenlängenbereich
- verringerte Netto-Dotierung des CIGSS-Absorbers
- spannungsabhängige Rekombination der photogenerierten Ladungsträger nahe der CIGSS-Oberfläche
- veränderte Defektverteilung in der Raumladungszone des CIGSS-Absorbers
- unveränderte Diffusionseigenschaften im Bahngbiet des CIGSS-Absorbers

ergaben. Der CVD-ZnSe-Puffer kann aufgrund der sehr inhomogenen Bedeckung des Absorbers (vergleiche Kapitel 8) nicht alleinige Ursache dieser Beobachtungen sein. Es ist daher davon auszugehen, dass mit der Pufferdeposition eine Veränderung des Absorbers stattfindet. Wegen der hohen Temperaturen der CVD-Prozessierung² ist eine Eindiffusion von Zn in den oberflächennahen Bereich des Absorbers wahrscheinlich. Aufgrund der Mobilität der Cu-Atome im CIGSS-Material wird mit dem Einbau von Zn-Atomen auf Cu-Gitterplätzen eine erhöhte Konzentration von Cu-Atomen auf In-Gitterplätzen erwartet [Rau99a]. Wegen der im Vergleich zur chemischen Badabscheidung von CdS (60 °C) deutlich höheren Temperatur sollte der Interdiffusionsbereich bei der CVD-Prozessierung wesentlich größer sein. Angenommen wird, dass sich der Bereich der verringerten Dotierung etwa bis zur Tiefe der Raumladungszonengrenze erstreckt. Neben einer verringerten Nettodotierung folgt aus der Zn-Diffusion wegen der damit einhergehenden Bildung von Cu_{In} -Defekten eine veränderte Dichte tiefer Störstellen im Gegensatz zur CdS-Referenz.

Der Ort höchster Rekombinationswahrscheinlichkeit der photogenerierten Elektronen wird wegen der gleichmäßigen Photostromsammlung im gesamten Wellenlängenbereich nahe der Oberfläche des CIGSS-Absorbers vermutet. Die Zn-Eindiffusion an sich führt nicht zu einer erhöhten Dichte an effektiven Rekombinationszentren. Dies kann aus ZnSe-Puffer-Abscheidungen im MOCVD-Verfahren und Zn-Behandlungen abgeleitet werden, die ebenfalls bei Temperaturen um 300 °C durchgeführt wurden

²für eine Standard-Pufferabscheidung insgesamt 15 min oberhalb von 200 °C

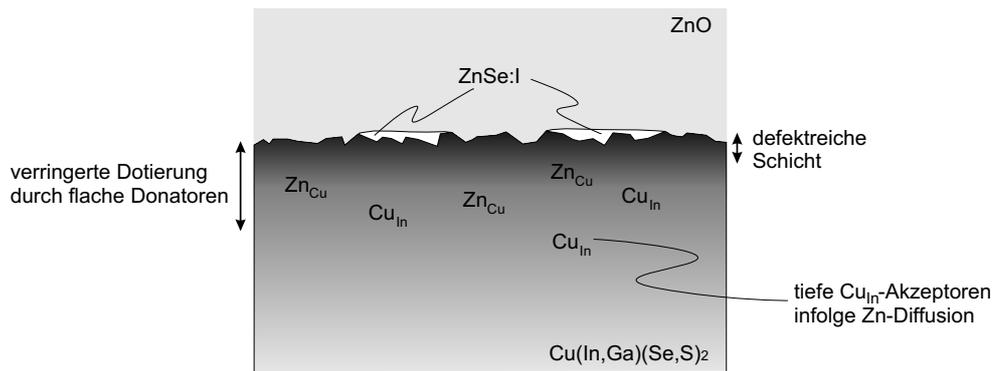


Abbildung 9.15: Auswirkungen der ZnSe-Deposition im CVD-Verfahren auf den oberflächennahen Bereich des CIGSS-Absorbers

und sehr hohe Wirkungsgrade lieferten [Enn98, Eng98, Nak00]. Die entstehende oberflächennahe defektreiche Schicht wird aus diesem Grund auf den Einfluss des Transportgases H_2/I_2 während des CVD-Prozesses beziehungsweise auf den Jodgehalt der ZnSe-Puffer zurückgeführt. Die hohe Defektdichte am Ort $n = p$ der maximalen Rekombinationswahrscheinlichkeit nahe der CIGSS-Oberfläche führt dann zu einem spannungsabhängigen Photostrom, der Leerlaufspannung und Füllfaktor herabsetzt. Der erhöhte Serienwiderstand der CVD-ZnSe gepufferten Solarzellen kann mit einer geringen Beweglichkeit in dieser defektreichen Zwischenschicht erklärt werden.

In Abbildung 9.15 sind die Auswirkungen der ZnSe-Deposition im CVD-Verfahren schematisch skizziert. Die numerische Simulation des Stromtransports in einer derartigen ZnO/ZnSe/CIGSS-Solarzelle wird weiter unten vorgestellt. Sowohl die experimentellen IU-Kennlinien als auch die erreichten Quantenausbeuten können mit diesem Modell nachvollzogen werden.

9.5.3 Numerische Simulation

Für die numerische Berechnung des Stromtransports in CVD-ZnSe gepufferten Zellen wurde das eindimensionale Simulationsprogramm SCAPS [Nie96, Bur00] verwendet. Grundlage der Berechnung ist die Lösung der Poissongleichung sowie der Kontinuitätsgleichung für Elektronen und Löcher unter geeigneten Randbedingungen (siehe Anhang B). Die in die Rechnung einfließenden Größen wie Dotierung, Elektronenaffinität und Bandlücke der Halbleiter sind in Tabelle 9.4 angegeben. Die Elektronenaffinitäten χ bestimmen den Bandversatz im Leitungsband. Die angegebenen Werte basieren auf experimentellen Ergebnissen und Simulationen [Paw85, Nie95, Sch96, Min99], die als Relativwerte zu interpretieren sind. Die absoluten Werte sind für das Ergebnis der Rechnungen nicht entscheidend.

Effekte, die sich aus der Polykristallinität der Schichten ergeben, werden in dem eindimensionalen Modell nicht behandelt. Für den vertikalen Ladungstransport wurden für die eindimensionale Rechnung daher vergleichsweise hohe Beweglichkeiten mit $\mu_n = 50$ bzw. $\mu_p = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ abgeschätzt.

Für den ZnSe-Puffer wurde eine effektive mittlere Schichtdicke von 5 nm verwendet,

Tabelle 9.4: Charakteristische Materialeigenschaften der Halbleiter in einer ZnO/ZnSe/CIGSS- bzw. ZnO/CdS/CIGSS-Dünnschichtsolarzelle [Mad82, Paw85, JW99, Nie95, Sch96, Bur00]

		Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	ZnSe	CdS	i-ZnO	ZnO:Ga
E_G	[eV]	1,11 ^a	2,67	2,4	3,24 ^a	3,89 ^a
χ	[eV]	4,35	4,09	4,1	4,3	4,4
$N_{A,D}$	[cm ⁻³]	1 bzw. 3·10 ^{16a}	10 ¹⁵	10 ¹⁵	5·10 ¹⁷	10 ²⁰
v_{th}	[cm/s]	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷

^aeigene Messung

für die übrigen Schichten wurden die aus REM-Querschnittsbildern (CIGSS – 1,5 μm) und Sputterzeiten (i-ZnO – 100 nm, ZnO:Ga – 390 nm) abgeleiteten Dicken eingesetzt.

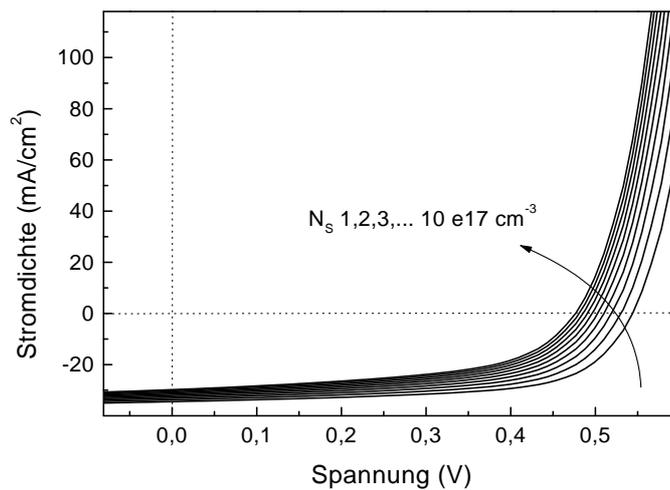


Abbildung 9.16: Numerisch berechnete IU-Kennlinien in Abhängigkeit der Defektdichte im oberflächennahen Bereich (bis 0,35 μm) des Absorbers

Der Einfluss tiefer Defekte innerhalb der Raumladungszone auf die IU-Kennlinie unter AM 1.5 Beleuchtung ist in Abbildung 9.16 demonstriert. Mit steigender Defektkonzentration sinkt vor allem der Füllfaktor und die Leerlaufspannung. Wie anhand der simulierten Quantenausbeuten festgestellt wurde, ist die geringe Reduktion des Photostromes nicht von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes abhängig. Die Konzentration tiefer Defekte im Volumen des Absorbers würde dagegen die Diffusionslänge im Bahnggebiet ändern und damit den spektralen Verlauf der Quantenausbeute.

Wie sich zeigt, hat die zunächst angenommene ZnSe-Schicht von 5 nm Dicke einen zu vernachlässigen Effekt auf die IU-Parameter. Ebenso wirken sich donatorische Grenzflächendefekte an der ZnSe/CIGSS-Grenzfläche bzw. an der CIGSS/i-ZnO-Grenzfläche nicht wesentlich auf den Verlauf der IU-Kennlinie aus (Tabelle 9.5). Durch akzeptorische Defekte eingebrachte negative Flächenladungen führen dagegen zu einem

drastischen Einbruch des Wirkungsgrades.

Tabelle 9.5: Einfluss der Defektdichten auf die IU-Parameter unter AM 1.5 Beleuchtung:

1) tiefe Störstellen in der Raumladungszone (N_S)

2) donatorische Flächendefekte an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche ($N_{D,i}$)

N_S [cm ⁻³]	$N_{D,i}$ [cm ⁻²]	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	Füllfaktor	η [%]
$1 \cdot 10^{17}$	10^{15}	543,7	34,5	64,1	12,1
$5 \cdot 10^{17}$	10^{15}	502,8	32,1	58,2	9,4
$1 \cdot 10^{18}$	10^{15}	476,2	29,8	54,1	7,7
$5 \cdot 10^{17}$	10^{12}	503,1	32,3	58,2	9,5
$5 \cdot 10^{17}$	0	503,1	32,4	58,2	9,5

Mit einer Defektdichte tiefer Störstellen von $5 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ an der Oberfläche des CIGSS-Absorbers gleichen die simulierten IU-Kennlinien unter AM 1.5 Beleuchtung den experimentellen Kennlinien einer CVD-ZnSe gepufferten Solarzelle (Abbildung 9.17a). Der Absolutwert der Defektkonzentration kann jedoch nicht als repräsentativ angesehen werden, da dieser antiproportional vom Einfangquerschnitt des Defektes abhängt. Im geringeren Maß gehen auch die energetische Lage des Defektes und die Ausdehnung der Defektschicht ein.

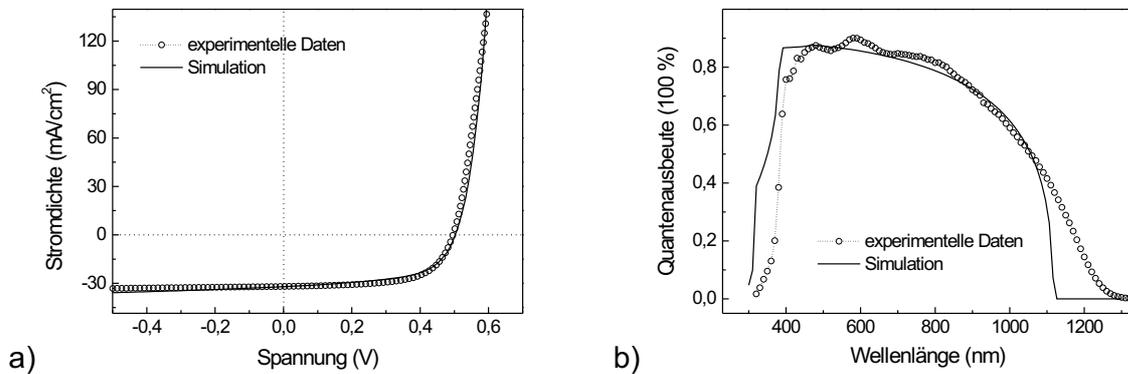


Abbildung 9.17: Experimentelle Daten einer Solarzelle auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ mit CVD-ZnSe-Puffer (o) und SCAPS-Simulation (—): a) IU-Kennlinie unter AM 1.5 Beleuchtung und b) Quantenausbeute

Die Abweichung der simulierten Quantenausbeute von den experimentellen Daten (Abbildung 9.17b) für Wellenlängen oberhalb von 1100 nm liegt an den vom SCAPS-Programm verwendeten Absorptionsdaten, die einen wurzelförmigen Verlauf des CIGSS-Absorptionskoeffizientens zugrunde legen. Tatsächlich ist die wurzelförmige Abhängigkeit nicht konsequent gegeben, was einerseits an der tiefenabhängigen Zusammensetzung des CIGSS-Absorbers, andererseits an Bandausläufern liegen kann, die in der wurzelförmigen α -Abhängigkeit nicht berücksichtigt sind [Shi96].

9.5.4 Zusammenfassung

Die wesentliche Steigerung des Wirkungsgrades mit dem Aufbringen eines ZnSe-Puffers im CVD-Verfahren wird in erster Linie auf die Reduktion negativer Flächenladungen an der CIGSS-Oberfläche zurückgeführt. In Abwesenheit negativer Ladungen an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche folgt aus der voll ausgebildeten Bandverbiegung des CIGSS-Absorbers ein invertierter np-Übergang, der sich positiv auf die Sammlung photogenerierter Elektronen auswirkt.

Die bei den CVD-Prozesstemperaturen von über 200 °C mit großer Wahrscheinlichkeit stattfindende Zn-Diffusion in die polykristalline CIGSS-Schicht hat eine reduzierte Nettodotierung des Absorbers zur Folge. Ursache ist die teilweise Kompensation der p-Dotierung durch flache donatorische Zn-Störstellen. Mit der reduzierten Nettodotierung geht eine leicht vergrößerte Raumladungszone einher.

Es wird vermutet, dass unter dem Einfluss des jodhaltigen Transportgases bzw. der Jodeinschlüsse im ZnSe tiefe Defekte im oberflächennahen Bereich des Absorbers entstehen. Mittels numerischer Simulationen wurde der negative Einfluss tiefer Störstellen in der Raumladungszone auf die IU-Parameter unter Beleuchtung belegt. Unter positiven Spannungen wirken die Störstellen zunehmend als Rekombinationszentren für die photogenerierten Elektronen. Die daraus resultierende Spannungsabhängigkeit des Photostroms führt zu einem herabgesetzten Füllfaktor und einer reduzierten Leerlaufspannung.

Die numerische Simulation des ZnO/ZnSe/CIGSS-Heteroübergangs ist für eine Defektdichte im Bereich $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Wie die Rechnungen zeigen, hat die geringe effektive Schichtdicke des ZnSe-Puffers kaum Auswirkungen auf den Verlauf der IU-Kennlinien. Weiterhin wurde anhand der Rechnungen festgestellt, dass der Einfluss positiver Flächenladungen an der ZnSe/CIGSS- bzw. i-ZnO/CIGSS-Grenzfläche zu vernachlässigen ist. Negative Grenzflächenladungen führten dagegen zu einem drastischen Einbruch des Wirkungsgrades.

