

# Kapitel 3

## Rekombinationsmechanismen in Heterostruktur-Solarzellen

Für die Anwendung von Solarzellen im großtechnischen Maßstab ist deren Energiewandlungseffizienz von entscheidender Bedeutung. Der Wirkungsgrad der Solarzelle ist das Verhältnis der elektrischen Leistung zur Leistung des einfallenden Lichts. Dieser ist für die ideale Solarzelle durch thermische Verluste und die unvollständige Absorption des Sonnenlichts beschränkt. In realen Strukturen treten jedoch Prozesse auf, die den Wirkungsgrad weiter verringern. In dieser Arbeit werden Mechanismen, die zu einer Verringerung der Leerlaufspannung in Dünnschicht-Solarzellen führen, untersucht. Letztere ist über die Rekombination von Ladungsträgern bestimmt.

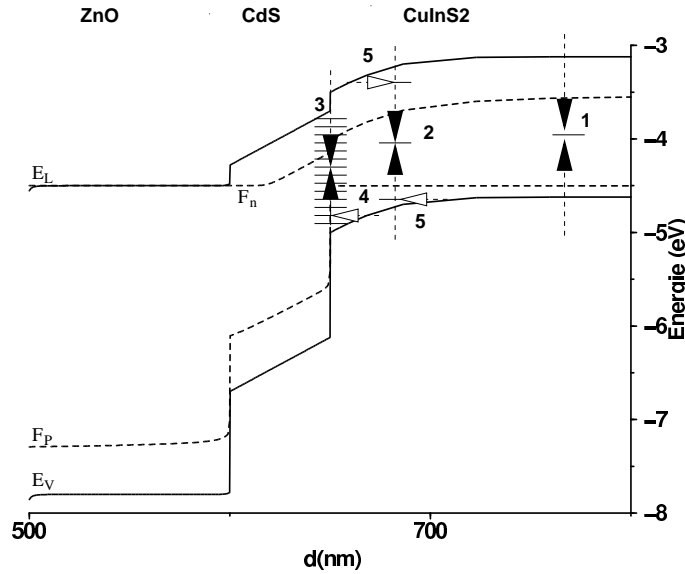
In Heterostrukturen können unterschiedliche Rekombinationsmechanismen auftreten, die die Leerlaufspannung der Zelle bestimmen (Kapitel 3). Die Position des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche hat dabei einen entscheidenden Einfluß auf den Ort und die Aktivierung der Rekombination. Für die invertierte Grenzfläche ist die Wahrscheinlichkeit für Grenzflächenrekombination reduziert.

Aus der Literatur sind die dominierenden Rekombinationsmechanismen des Selenidsystems bekannt. Für Zellen mit höchsten Wirkungsgraden werden die Absorber Cu-arm präpariert [14], und die Leerlaufspannung ist über die Rekombination der Ladungsträger in der Raumladungszone bestimmt [66,126]. CuGaSe<sub>2</sub>-Zellen, für die das CuGaSe<sub>2</sub> Cu-reich präpariert wurde, besitzen keine invertierte Grenzfläche und die Leerlaufspannung ist über Grenzflächenrekombination limitiert [33].

Sulfidische Chalkopyrite sind kaum untersucht. Die Rekombinationsmechanismen im Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>-System werden in dieser Arbeit diskutiert. Im folgenden werden die in Heteroübergängen auftretenden Rekombinationsmechanismen bezüglich ihres grundsätzlichen Mechanismus und ihrer Temperaturabhängigkeit diskutiert.

In einer unbeleuchteten Solarzelle treten zwei entgegengesetzte Ströme auf: der Driftstrom, der durch das elektrische Feld getrieben wird und der Diffusionsstrom, der dem Konzentrationsgefälle der Ladungsträger entgegenwirkt. Ladungsträger sind in einer Heterostruktur unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen unterworfen, die deren Lebensdauer begrenzen. Eine Übersicht über Mechanismen, die in Heterostrukturen auftreten, ist in Abb. 3.1 skizziert, wobei gefüllte Pfeile rein thermisch aktivierte und leere Pfeilspitzen tunnelunterstützte Rekombination darstellen.

In der beleuchteten Solarzelle werden zusätzlich Ladungsträger generiert, die, wenn sie im Feld der Raumladungszone getrennt werden, eine zusätzliche Stromdichte  $J_{ph}$  verursachen.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Rekombinationsmechanismen in Heteroübergängen am Beispiel der  $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Struktur.

1. Rekombination im Bahngebiet.
2. thermisch aktivierte Rekombination in der Raumladungszone.
3. thermisch aktivierte Rekombination an der Grenzfläche.
4. thermisch unterstütztes Tunneln in Grenzflächenzustände.
5. tunnelunterstützte Rekombination in der RLZ.

Diese ist in der einfachsten Näherung konstant und überlagert sich additiv der Diodenstromdichte. Die Gesamtstromdichte kann im Idealfall formal folgendermaßen geschrieben werden:

$$J = J_0 \left( \exp \frac{qU}{AkT} - 1 \right) - J_{ph}. \quad (3.1)$$

Die Sperrsättigungsstromdichte  $J_0$  und der Diodenfaktor  $A$  sind Variablen, deren Temperaturabhängigkeit und Absolutwert Aufschluß über den dominierenden Rekombinationsmechanismus in einer Solarzelle geben.  $U$  beschreibt die Spannung,  $T$  die Temperatur und  $k$  ist die Boltzmann-Konstante. Am Leerlaufspannungspunkt sind der Diodenstrom und der Photostrom  $J_{ph}$  entgegengesetzt gleich groß. Aus Gl. 3.1 folgt

$$qU_{oc} = AkT \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_0} \right). \quad (3.2)$$

Über  $J_0$  und  $A$  ist die Leerlaufspannung vom dominierenden Rekombinationsmechanismus der Solarzelle bestimmt. Die unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen mit ihren charakteristischen Diodenparametern werden im folgenden beschrieben.

### 3.1 Rekombination im Bahngebiet

Die Beschreibung des pn-Übergangs nach Shockley [111] erfolgt unter den Annahmen, daß keine Rekombination in der Raumladungszone erfolgt, und daß die Minoritätenstromdich-

te durch die endliche Lebensdauer der Ladungsträger im feldfreien Volumenmaterial des Halbleiters limitiert ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind Driftstrom und Diffusionsstrom in einem pn-Übergang entgegengesetzt gleich groß. Wird an die Diode eine moderate Spannung angelegt, so weicht die Dichte ( $n$ ,  $p$ ) einer Ladungsträgersorte nur wenig vom Gleichgewichtsfall ab [111]. Es gilt auch unter Vorspannung

$$D_p \frac{dp(x)}{dx} \approx p(x) \mu_p \mathcal{E} \quad (3.3)$$

und entsprechend

$$D_n \frac{dn(x)}{dx} \approx -n(x) \mu_n \mathcal{E}. \quad (3.4)$$

$D_p$  und  $D_n$  sind die Diffusionskonstanten für Löcher beziehungsweise Elektronen, und  $\mu_x$  gibt die jeweilige Beweglichkeit an, während  $\mathcal{E}$  die Feldstärke beschreibt. Die Löcher und Elektronen befinden sich für  $U \neq 0$  untereinander nicht mehr im Gleichgewicht. Für den stationären Zustand muß für Elektronen, die in das p-Gebiet injiziert werden, die Kontinuitätsgleichung gelten:

$$D_n \frac{d^2 n_p}{dx^2} - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} = 0. \quad (3.5)$$

Dabei gibt  $n_p$  die Elektronendichte im p-Gebiet an,  $n_{p0}$  beschreibt  $n_p$  für den Gleichgewichtsfall und  $\tau_n$  ist die Lebensdauer der Elektronen. Die Löcherdichten folgen einem entsprechenden Gesetz. Über diese Gleichungen werden die Elektronenstromdichte  $J_n$  und die Löcherstromdichte  $J_p$  getrennt berechnet und über

$$J = J_n + J_p \quad (3.6)$$

zur Gesamtstromdichte

$$J = J_0 \left( \exp \frac{qU}{kT} - 1 \right) \quad (3.7)$$

zusammengefügt. Mit der Diffusionslänge für Elektronen  $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$  und einer entsprechenden Gleichung für Löcher gilt für die Sperrsättigungsstromdichte mit der Dichte flacher Störstellen  $N_A$ ,  $N_D$

$$J_0 = q n_i^2 \left( \frac{D_n}{N_A L_n} + \frac{D_p}{N_D L_p} \right) = J_{00} \exp \left( -\frac{E_g}{kT} \right), \quad (3.8)$$

wenn für die intrinsische Zustandsdichte  $n_i$ , mit den Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband  $N_L$ ,  $N_V$

$$n_i^2 = N_L N_V \exp \left( -\frac{E_g}{kT} \right) \quad (3.9)$$

gilt [57]. Nach Gl. 3.7 ist der Diodenfaktor für die diffusionslimitierte Diode  $A = 1$ , und  $J_0$  ist mit der Bandlückenergie thermisch aktiviert (Gl. 3.8). Für die Leerlaufspannung gilt mit Gl. 3.8 und mit Gl. 3.2

$$qU_{oc} = E_g - kT \ln \left( \frac{J_{00}}{J_{ph}} \right). \quad (3.10)$$

Heteroübergänge, in denen die dominierende Rekombination im Bahngebiet stattfindet, besitzen eine hohe Kristallqualität. Die Berechnung der diffusionslimitierten Diode basiert auf der Annahme, daß die Raumladungszone im Vergleich zum Diffusionsgebiet sehr klein ist und deshalb die Rekombination im Feldbereich vernachlässigt werden kann. Für Dünnschicht solarzellen, in denen die Raumladungszone circa 1/3 der Schichtdicke des Absorbers ausmacht, ist diese Voraussetzung oft nicht erfüllt. Die im folgenden beschriebenen Rekombinationsmechanismen treten mit größerer Wahrscheinlichkeit in Chalkopyrit-Dünnschicht solarzellen auf.

## 3.2 Rekombination in der Raumladungszone

### 3.2.1 Thermisch aktivierte Prozesse

#### 3.2.1.1 Rekombination über eine Störstelle

Rekombinieren Ladungsträger in der Raumladungszone, so tragen diese mit ihrer Rekombinationsstromdichte

$$J = q \int_{-w_n}^{w_p} R dx \quad (3.11)$$

zur Gesamtstromdichte der Diode bei. Die Theorie zur Rekombination über eine Störstelle wurde 1952 von Shockley und Read [112] und Hall [30] entwickelt. Unter der Annahme, daß der Einfangsquerschnitt  $\sigma$  für Elektronen und Löcher gleich groß ist, ist die Rekombinationsrate  $R$

$$R = \frac{\sigma v_{th} N_t (pn - n_i^2)}{(n + n_1) + (p + p_1)} \quad (3.12)$$

mit der Störstellendichte  $N_t$  und der thermischen Geschwindigkeit  $v_{th}$ .  $n_1$  und  $p_1$  sind durch

$$p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_t}{kT}\right) \quad (3.13)$$

und

$$n_1 = N_L \exp\left(\frac{E_t - E_L}{kT}\right), \quad (3.14)$$

gegeben. Diese würden die Elektronendichte beziehungsweise Löcherdichte beschreiben, falls das Fermi-niveau auf dem energetischen Niveau  $E_t$  der Störstelle zu liegen käme. Die treibende Kraft der Rekombinationsstromdichte ist nach Gl. 3.12 die Differenz zwischen  $np$  und  $n_i^2$ . Innerhalb der Raumladungszone gilt näherungsweise

$$np = n_i^2 \exp\left(\frac{qU}{kT}\right), \quad (3.15)$$

das heißt der Zähler in Gl. 3.12 ist über die gesamte Raumladungszone örtlich konstant. Die Rekombinationsrate erreicht ihren maximalen Wert, wenn  $n + p$  minimal wird, was für  $n = p$  der Fall ist. Das heißt anschaulich, daß die Rekombinationswahrscheinlichkeit am elektronischen pn-Übergang maximal wird. Mit  $\tau = \sigma v_{th} N_t$  ist

$$R_{max} = \frac{n_i}{2\tau} \left( \exp \frac{qU}{2kT} - 1 \right). \quad (3.16)$$

Die Rekombination ist nach Rhoderick [92] in einem Bereich von  $\Delta x \approx 2kT/q\mathcal{E}_{max}$  um den Punkt  $n = p$  effektiv. Bei höheren Feldstärken im Absorber wird also der effektive Rekombinationsbereich reduziert. Aufgrund der kleineren Rekombinationsstromdichte steigt die Leerlaufspannung mit steigender Dotierung des Absorbers. Ist  $\Delta x$  nicht stark spannungsabhängig, so gilt für die Stromdichte

$$J = qR_{max}\Delta x = \frac{qn_i}{2\tau}\Delta x \left( \exp \frac{qU}{2kT} - 1 \right) = J_0 \left( \exp \frac{qU}{2kT} - 1 \right). \quad (3.17)$$

Nach der verallgemeinerten Schreibweise der Diodengleichung ist  $A = 2$  für Rekombination in der Raumladungszone. Mit Gl. 3.18 ist die Sperrsättigungsstromdichte von der Form

$$J_0 = J_{00} \left( \exp - \frac{E_g}{2kT} \right) \quad (3.18)$$

das heißt sie ist mit  $E_g/2$  thermisch aktiviert. Die Leerlaufspannung hat mit Gl. 3.2 folgenden Verlauf:

$$qU_{oc} = E_g - 2kT \ln \left( \frac{J_{00}}{J_{ph}} \right), \quad (3.19)$$

und  $qU_{oc}(T \rightarrow 0K)$  extrapoliert zur Bandlückenenergie des Absorbers.

### 3.2.1.2 Energetische Verteilung von Störstellen

Sind die Störstellen in der Raumladungszone energetisch verteilt, wird zur Berechnung der Rekombination über deren Dichte integriert. Klingt die Störstellendichte  $N_t$  von der Bandlücke ausgehend mit der charakteristischen Energie  $kT^*$  exponentiell ab, mit

$$N_t = N_{t0} \left( \exp \left( - \frac{E_L - E}{kT^*} \right) \right) \quad (3.20)$$

so ist  $R$  für  $T^* > T$  am Ort  $n = p$  maximal [126].  $T^* > T$  ist gleichzeitig die Bedingung dafür, daß die Rekombination, wie in diesem Modell vorausgesetzt, zwischen den Quasiferminiveaus stattfindet. Damit berechnet sich nach Walter [130] der Diodenfaktor zu

$$A = 2 \frac{T^*}{T + T^*}. \quad (3.21)$$

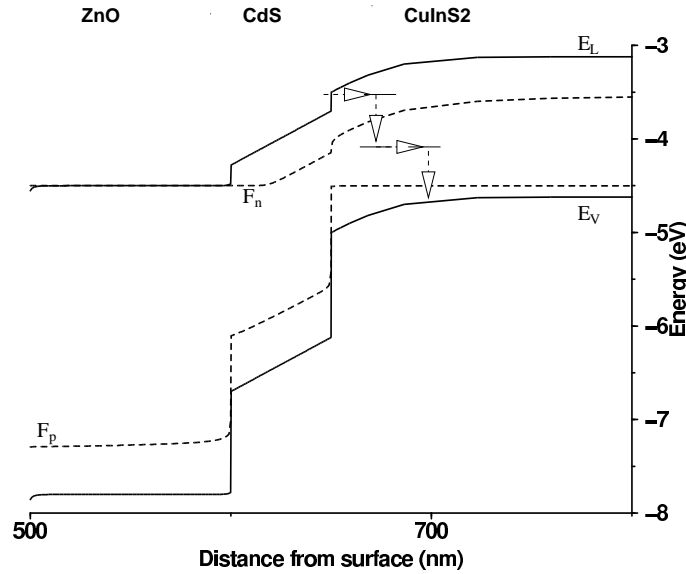
Er steigt leicht mit sinkender Temperatur und liegt zwischen 1 und 2.

Die Sperrsättigungsstromdichte ist mit  $E_g/A$  thermisch aktiviert und von der Form

$$J_0 = J_{00} \exp \left( - \frac{E_g}{AkT} \right). \quad (3.22)$$

Eingesetzt in Gl. 3.2 ist

$$qU_{oc} = E_g - AkT \ln \left( \frac{J_{00}}{J_{ph}} \right). \quad (3.23)$$



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Tunnelns über mehrere Zustände nach Riben und Feucht [93]. Banddiagramm der  $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichtszelle nach Kapitel 4.

Die Extrapolation von  $qU_{oc}$  zu 0 K ergibt also auch für eine energetische Verteilung der Rekombinationszentren die Bandlückenenergie.

Für große Feldstärke im Absorber oder bei tiefen Temperaturen können Rekombinationsmechanismen in der Raumladungszone auftreten, bei denen ein Teil der Barriere durch Tunneln überwunden wird. Hierfür werden im folgenden unterschiedliche Modelle diskutiert.

### 3.2.2 Tunnelunterstützte Prozesse

Ein Beispiel eines tunnelunterstützten Rekombinationsmechanismus ist Prozeß 5 in der Übersichtsdarstellung (Abb. 3.1). Ein Tunnelprozeß, an dem mehrere Rekombinationszentren beteiligt sind, ist in Abb. 3.2 dargestellt und wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

#### 3.2.2.1 Tunneln über mehrere Zustände in der Raumladungszone

Ausgehend von der Tunnelwahrscheinlichkeit  $T_t$  eines Elektrons aus einer Störstelle mit energetischer Lage  $E_t$  in das Leitungsband [22]

$$T_t = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*q}E_t^2}{3h\mathcal{E}/(2\pi)}\right), \quad (3.24)$$

und mit der effektiven Masse  $m^*$  ist die Tunnelstromdichte

$$J \propto T_t N_t. \quad (3.25)$$

$N_t$  gibt dabei die Dichte der mit Elektronen besetzten Zustände in der Raumladungszone an. Sind mehrere Zustände, die äquidistant in der Raumladungszone verteilt sind,

am Tunnelprozeß beteiligt, so ist die Barrierenhöhe  $E_t$  für den einzelnen Tunnelschritt nicht a priori gegeben. Empirisch wurde folgender Zusammenhang gefunden [93]:

$$E_t \propto (U_d - \alpha_U U). \quad (3.26)$$

Das Produkt  $\alpha_U U$  beschreibt den Anteil der Spannung, der über dem Absorber abfällt und  $U_d$  ist die Diffusionsspannung. Der Beitrag des mehrstufigen Tunnelprozesses in der Raumladungszone zur Diodenstromdichte wurde von Riben und Feucht [93] für parabolische Bänder bestimmt:

$$J \propto N_t [\exp(-\frac{\beta X E_t^{3/2}}{\sqrt{U_d - U}})] \quad (3.27)$$

dabei beschreibt

$$X = \frac{U_d - \alpha_U U}{E_t} \quad (3.28)$$

die Zahl der Schritte, die in den Tunnelprozeß involviert sind und  $\beta$  ist eine Konstante. Damit ist die Stromdichte durch

$$J \propto N_t [\exp(-\frac{\beta E_t^{1/2} (U_d - \alpha_U U)}{\sqrt{U_d - U}})] \quad (3.29)$$

gegeben. Das heißt, daß in der logarithmischen Auftragung die Steigung der Kennlinie unabhängig von der Temperatur ist und

$$A = \frac{const}{kT} \quad (3.30)$$

gilt.  $A$  ist stark temperaturabhängig und kann im Gegensatz zum thermisch aktivierten Prozeß Werte aufweisen, die größer 2 sind. Da für die analytische Beschreibung von  $N_t$  keine Voraussetzungen gemacht wurden, ist weder die Aktivierungsenergie der Sperrsättigungsstromdichte noch die Extrapolation der Leerlaufspannung in diesem Modell eindeutig definiert.

Eine Erhöhung des Feldes im Absorber führt zu größerer Tunnelwahrscheinlichkeit und kleinerem  $U_{oc}$ . Um einen reinen Tunnelprozeß zu erhalten, muß die Tunnelwahrscheinlichkeit sehr viel größer als die Wahrscheinlichkeit für einen thermisch aktivierten Prozeß sein, das heißt dieser Prozeß tritt vor allem bei tiefen Temperaturen und großer Bandverbiegung auf. Im folgenden wird ein Modell beschrieben, in dem ein Teil der Barriere thermisch überwunden wird, während der andere Teil durchtunnelt wird.

### 3.2.2.2 Tunnelunterstützte Rekombination in der Raumladungszone

Wird die Rekombination der Ladungsträger in der Raumladungszone durch einen Tunnelprozeß unterstützt, so ist nach Hurx die Rekombinationsrate durch Gleichung 3.31 gegeben [35]; dabei enthalten die Faktoren  $\gamma_n$  und  $\gamma_p$  die Lebensdauern von eingefangenen Elektronen beziehungsweise Löchern und einen Korrekturfaktor, der die tunnelunterstützte Rekombination beschreibt:

$$R = \frac{pn - n_i^2}{\gamma_p(n + n_1) + \gamma_n(p + p_1)}. \quad (3.31)$$

Bei einer energetischen Verteilung der Störstellen in der Raumladungszone nach Gl. 3.20 wird die Stromdichte aus der Integration von  $R N_t$  berechnet. Daraus läßt sich der temperaturabhängige Diodenfaktor für  $kT > E_{00}$  mit

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} + \frac{T}{T^*} \right) \quad (3.32)$$

ableiten [88], wenn  $E_{00}$  eine charakteristische Energie für den Übergang vom tunnelunterstützten Prozeß zur reinen thermischen Aktivierung darstellt (Gl. 3.49). Die Sperrsättigungsstromdichte ist von der Form

$$J_0 = J_{00} \exp\left(-\frac{E_g}{AkT}\right), \quad (3.33)$$

woraus sich die Leerlaufspannung nach Gl. 3.2 berechnet:

$$qU_{oc} = E_g - AkT \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{ph}}\right). \quad (3.34)$$

Der rein thermisch aktivierte Prozeß ist als Grenzfall in Gl. 3.32 enthalten.

### 3.3 Rekombination an der Grenzfläche

#### 3.3.1 Thermisch aktivierter Prozeß

Bei perfekter Gitteranpassung ist an der Grenzfläche keine veränderte Dichte der Rekombinationszentren zu erwarten, womit die Grenzfläche keine herausragende Rolle spielt. Treffen jedoch zwei verschiedene Kristallgitter aufeinander, so können in einem schmalen Bereich starke Gitterstörungen auftreten, die als Rekombinations-Generationszentren wirken. Ausgehend von Shockley-Read-Hall Rekombination Gl. 3.12 ist für thermisch aktivierte Rekombination an der Grenzfläche die Rekombinationsrate  $R$  durch

$$R = \frac{S(pn - n_i^2)}{(n + p)} \quad (3.35)$$

gegeben.  $S = \sigma v_{th} N_i$  ist die Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Die Grenzflächenzustandsdichte  $N_i$  ist zweidimensional, wodurch sich die Einheiten von  $R$  ändern und  $J$  als Grenzwert für verschwindende Ausdehnung mit

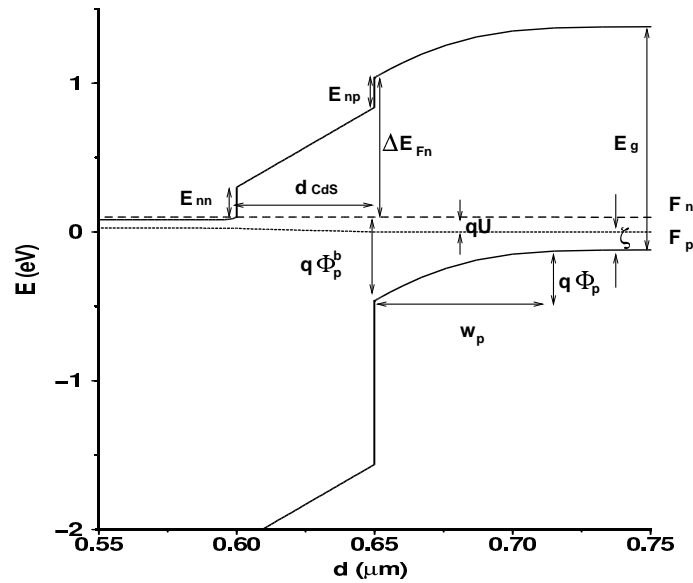
$$J = qR \quad (3.36)$$

berechnet wird. In diesem Modell ist die Steigung der Kennlinie stark von dem Dotierverhältnis der beiden angrenzenden Schichten abhängig [17]. Während für stark unsymmetrisch dotierte Übergänge  $A = 1$  gilt, weisen symmetrisch dotierte Heteroübergänge einen Diodenfaktor von 2 auf. Die Abhängigkeit des Diodenfaktors vom Dotierverhältnis für  $N_A < N_D$  und unter der Annahme gleicher Dielektrizitätskonstanten wird durch Gleichung 3.37 genähert [126]:

$$A = 1 + \frac{N_A}{N_D} \quad (3.37)$$

Für einen invertierten Übergang mit  $n \gg p$  wird





**Abbildung 3.3:** Schematisches Banddiagramm eines CuInS<sub>2</sub>/CdS/ZnO-Heteroübergangs (Kapitel 4) mit Definition der Parameter.

$$J = qpS = qS N_V \exp\left(\frac{qU}{kT}\right) \exp\left(-\frac{q\Phi_p^b}{kT}\right), \quad (3.38)$$

wobei  $\Phi_p^b$  den Abstand des Quasiferminiveaus der Elektronen zur Valenzbandkante des Absorbers an der Grenzfläche darstellt (Abb. 3.3).

Fällt nicht die gesamte angelegte Spannung über dem Absorber ab, so ist  $p$  gegeben durch

$$p = N_V \exp\left(-\frac{\zeta}{kT}\right) \exp\left(-\frac{q\Phi_p}{kT}\right), \quad (3.39)$$

wobei die Bedeutung der Parameter in Abb. 3.3 dargestellt ist. Zur Bestimmung der Stromdichte muß der Spannungsabfall  $\Phi_p$  über dem Absorber, unter Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften des verwendeten Materials, berechnet werden. Ein Modell für die Chalkopyrit-Heterostruktur wird im Zusammenhang mit dem tunnelunterstützten Mechanismus im folgenden Abschnitt vorgestellt. Wird die Raumladungsweite im Absorber  $w_p$  nach diesem Modell berechnet, so ist

$$w_p = -d_{CdS} + \sqrt{d_{CdS}^2 + \frac{2\epsilon}{q^2 N_A} E_1} \quad (3.40)$$

wobei  $E_1$  durch

$$E_1 = E_g - (E_{nn} + E_{np}) - \zeta + \frac{d_{CdS}^2 N_{CdS} q^2}{2\epsilon} - qU. \quad (3.41)$$

gegeben ist. In Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen ist  $d_{CdS} \approx 50$  nm sehr klein, damit können in Gl. 3.40 die Terme, die  $d_{CdS}$  enthalten, vernachlässigt werden. Es gilt also näherungsweise  $E_1 = q\Phi_p$ . Mit

$$q\Phi_p = \frac{q^2 N_A}{2\epsilon} w_p^2 \quad (3.42)$$

und Gl. 3.40 ist die Stromdichte für thermisch aktivierte Grenzflächenrekombination durch

$$J = q S N_V \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \left(\exp\frac{qU}{kT} - 1\right) \quad (3.43)$$

gegeben. Dabei ist die Barrierenhöhe  $E_b$  die Bandlücke des Absorbers abzüglich des Bandversatzes. Der Term  $(d_{CdS}^2 N_{CdS} q^2)/(2\epsilon) \approx 0.2$  eV (für  $N_{CdS} = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) wurde zur Berechnung von  $J$  aus Gl. 3.41 vernachlässigt. Für die Sperrsättigungsstromdichte gilt:

$$J_0 = q S N_V \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right), \quad (3.44)$$

woraus für  $U_{oc}$  folgt:

$$U_{oc} = \frac{E_b}{q} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{q S N_V}{J_{sc}}\right). \quad (3.45)$$

$U_{oc}(T \rightarrow 0 \text{ K})$  extrapoliert für thermisch aktivierte Grenzflächenrekombination zu Werten, die kleiner als die Bandlücke sind, wenn Stufen im Leitungsband auftreten. Der Diodenfaktor ist für die hier vorgestellte einseitige Herleitung  $A = 1$ . Annähernd symmetrisch dotierten Heteroübergängen wird dadurch Rechnung getragen, daß berücksichtigt wird, daß nur die halbe Spannung über dem Absorber abfällt. Auch die Diffusionsspannung im Absorber nimmt nur die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes an. Gl. 3.43 wird mit einem Diodenfaktor nach Gl. 3.37 korrigiert. Die Leerlaufspannung wird dann näherungsweise durch

$$U_{oc} = \frac{E_b}{q} - \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{q S N_V}{J_{sc}}\right). \quad (3.46)$$

beschrieben. Ist eine Solarzelle über thermisch aktivierte Grenzflächenrekombination limitiert, so kann nach Gl. 3.46 bei bekanntem Diodenfaktor die Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit aus der Leerlaufspannung abgeschätzt werden. Obige Betrachtungen gelten nur für Heteroübergänge, in denen die Bandverbiegung ausschließlich von der Dotierung der einzelnen Schichten verursacht wird. Existieren geladene Grenzflächenzustände, so können diese den Bandverlauf ändern. Rückschlüsse auf die Dotierung gemäß Gleichung 3.37 sind dann nicht mehr zulässig. Der Diodenfaktor ist nur mehr ein Maß für das Verhältnis der Bandverbiegung der beiden Schichten.

Ist die Feldstärke an der Grenzfläche sehr hoch, so können auch Tunnelmechanismen wirksam werden. Im folgenden wird ein Modell für thermisch unterstütztes Tunneln an die Grenzfläche beschrieben.

### 3.3.2 Tunnelunterstützter Prozeß

Hier wird ein Modell für den Rekombinationsmechanismus vorgestellt, in dem thermisch aktivierte Löcher aus dem Valenzband des  $\text{CuInS}_2$  in Grenzflächenzustände tunneln. Die Barrierenweite ist nahe der Grenzfläche am geringsten, allerdings tritt dort eine geringe Löcherdichte auf. Der Ort maximaler Tunnelwahrscheinlichkeit wird durch die zu durch-tunnelnde Barriere und die thermischer Aktivierung bestimmt. Das ursprüngliche Modell

von Padovani und Stratton [79] beschreibt den Prozeß in einem Schottky-Übergang. Mit  $\Delta E_F$  als Abstand des Ferminiveaus zur Leitungsbandkante des Halbleiters gilt unabhängig von der Form der Barriere

$$J = \frac{A_R}{2\pi kT} \exp\left(\frac{\Delta E_F}{kT} - b_m - \frac{E}{kT}\right) \sqrt{\frac{\pi}{f_m}} (1 + \operatorname{erf}(E\sqrt{f_m})). \quad (3.47)$$

Dabei ist  $A_R$  die Richardson-Konstante, und  $b_m$  und  $f_m$  sind Entwicklungskoeffizienten der Taylorreihe, die die Durchlässigkeit der Barriere bei der Energie  $E$  definieren. Werden diese für eine Schottkybarriere bestimmt ist die Diodengleichung von der Form:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qU}{E_{00} \operatorname{coth}\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)}\right) \quad (3.48)$$

Nach Gleichung 3.48 besitzt die logarithmische Kennlinie eine leicht temperaturabhängige Steigung, die über  $E_{00}$  auch abhängig von der Dotierung der Absorberschicht ist.

$$E_{00} = kT_{00} = \frac{q h}{4\pi} \sqrt{\frac{N_A}{m^* \epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (3.49)$$

Das heißt aus der Temperaturabhängigkeit des Diodenfaktors

$$A = \frac{E_{00}}{kT} \operatorname{coth}\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \quad (3.50)$$

kann die Dotierung des Absorbers bestimmt werden. Die Sperrsättigungsstromdichte

$$J_0 = \frac{C \sqrt{\pi E_{00} (E_b - qU + \Delta E_F)}}{kT \operatorname{cosh}\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)} \exp\left(\frac{\Delta E_F}{kT} - \frac{E_b + \Delta E_F}{E_0}\right) \quad (3.51)$$

besitzt keinen einfachen Zusammenhang mit der Temperatur, aus dem Eigenschaften des Absorbermaterials abgeleitet werden können, daher wurde auf eine analytische Beschreibung von  $U_{oc}(T)$  in diesem Fall verzichtet.

Obige Betrachtungen beziehen sich auf Schottky-Kontakte. Die Gültigkeit des Modells für Halbleiterübergänge, in denen die Zahl der Elektronen an der Grenzfläche sehr viel größer, als die der Löcher, wurde von Nadenau et. al. [66] nach einem Ansatz von Hurx [35] gezeigt. Die Berechnung der Dotierung aus dem Verlauf des Diodenfaktors kann, wie bei thermisch aktivierter Grenzflächenrekombination, nur mit der Einschränkung gemacht werden, daß das Feld alleine durch die Dotierung der Schichten erzeugt wird.

Für die verbesserte Anwendbarkeit des Modells auf  $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Heterostrukturen wird in dieser Arbeit eine Korrektur vorgenommen, in der berücksichtigt wird, daß nur ein Teil der Bandverbiegung im Absorbermaterial abfällt. Die Bandverbiegung im ZnO wird nicht berücksichtigt, sondern zu einer Flächenladung  $Q_n$  am fensterseitigen Rand des CdS zusammengefaßt. Aufgrund der Ladungsneutralität gilt bei Vernachlässigung von Grenzflächenzuständen

$$Q_n + q d_{Cas} N_{Cas} - q w_p N_A = 0. \quad (3.52)$$

Anhand des Diagramms in Abb. 3.3 werden Energiebetrachtungen auf der Fensterseite und der Absorberseite getrennt voneinander vorgenommen. Für die Fensterseite gilt mit  $\Delta\chi = E_{nm} + E_{np}$ :

$$\Delta\chi + \frac{qN_{CdS}}{2\epsilon_{r,CdS}}d_{CdS}^2 + Q_n \frac{d_{CdS}}{\epsilon_{r,CdS}} - \Delta E_{Fn} = 0 \quad (3.53)$$

mit Gl. 3.52 ist

$$\Delta\chi - \frac{qN_{CdS}}{2\epsilon_{r,CdS}}d_{CdS}^2 + qN_A w_p \frac{d_{CdS}}{\epsilon_{r,CdS}} - \Delta E_{Fn} = 0 \quad (3.54)$$

Für die Absorberseite gilt

$$\Delta E_{Fn} + \frac{qN_A}{2\epsilon_{r,CIS}}w_p^2 - E_g + \zeta = 0. \quad (3.55)$$

Liegt nun ein Spannungsabfall  $\delta U = \delta U_n + \delta U_p$  über der Zelle an, so teilt sich dieser in einen Spannungsabfall über der Fensterseite  $\delta U_n$  und über der Absorberseite  $\delta U_p$  mit Gl. 3.53 und 3.55 folgendermaßen auf:

$$\delta U_n = \delta Q_n \frac{d_{CdS}}{\epsilon_{r,CdS}} \quad (3.56)$$

$$\delta U_p = \delta Q_p \frac{w_p}{\epsilon_{r,CIS}}. \quad (3.57)$$

Da mit der Ladungsneutralität  $\delta Q_n = \delta Q_p$  gelten muß, ist

$$\alpha_U = \frac{\delta U_p}{\delta U_p + \delta U_n} = \frac{\frac{w_p}{\epsilon_{r,CIS}}}{\frac{w_p}{\epsilon_{r,CIS}} + \frac{d_{CdS}}{\epsilon_{r,CdS}}} \quad (3.58)$$

Für die Berechnungen des Modells nach Padovani und Stratton wird nur die Bandverbiegung im Absorbermaterial berücksichtigt, daher ist die eingehende Barrierenhöhe  $E_b$  auf die Flachbandbarrierenhöhe  $E_{b,f} = E_b/\alpha_U$  zu korrigieren. Der Diodenfaktor ist dann durch

$$A = \frac{E_{00}}{\alpha_U kT} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \quad (3.59)$$

gegeben.

### 3.4 Heterostrukturen mit mehreren Rekombinationsmechanismen

In Heteroübergängen ist eine Vielzahl von Rekombinationsmechanismen möglich. Der Ort und die Aktivierungsenergie des Rekombinationsmechanismus kann über die Temperaturabhängigkeit der Diodenparameter bestimmt werden. Die charakteristischen Eigenschaften der beschriebenen Rekombinationsmechanismen sind in Tab. 3.1 dargestellt. Treten in einer Heterodiode mehrere Rekombinationsmechanismen auf, so überlagern sich die Beiträge zur Gesamtstromdichte additiv. Die Stromdichte ist dann

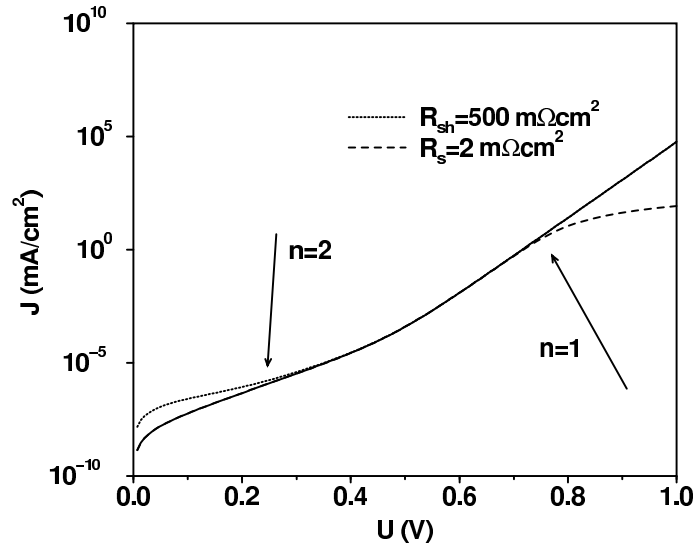
$$J = \sum_{i=1}^r J_{0i} \left( \exp\left(\frac{qU}{A_i kT}\right) - 1 \right). \quad (3.60)$$

**Tabelle 3.1:** Übersicht über Diodenparameter der unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen

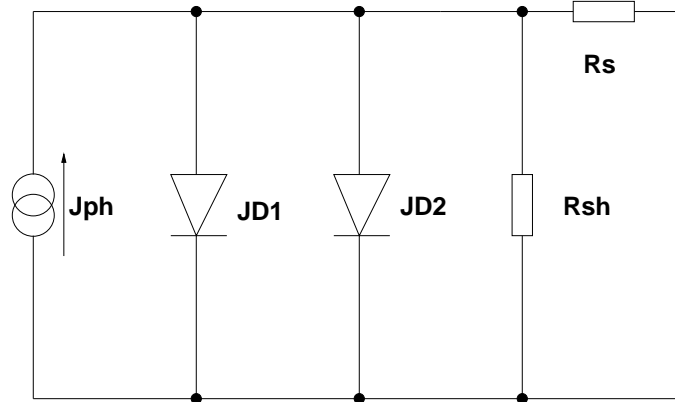
| Mechanismus   | $A$<br>Diodenfaktor   | $E_A$<br>aus<br>$J_0(T)$ | $qU_{oc}$<br>( $T \rightarrow 0K$ ) | Einfluß der<br>Feldstärke<br>im Absorber       |
|---|---|--------------------------|-------------------------------------|--|
| Rekombination im<br>Bahngebiet                                  | 1   | $E_g$                    | $E_g$                               | $U_{oc} \uparrow$ für $\mathcal{E} \uparrow$   |
| thermisch aktivierte<br>Rekombination in der<br>Raumladungszone | 2<br>(1 Störstelle bei $E_g/2$ )<br><br>$2T^*/(T + T^*)$<br>$1 \leq A \leq 2$<br>energetische Verteilung<br>der Störstellen | $E_g/A$                  | $E_g$                               | $U_{oc} \uparrow$ für $\mathcal{E} \uparrow$   |
| Tunneln über mehrere<br>Zustände in der<br>Raumladungszone      | $const/(kT)$  |                          |                                     | $U_{oc} \downarrow$ für $\mathcal{E} \uparrow$ |
| Tunnelunterstützte<br>Rekombination in der<br>Raumladungszone   | $1/(\frac{1}{2}(1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} + \frac{T}{T^*}))$   | $E_g/A$                  | $E_g$                               |  |
| thermisch aktivierte<br>Rekombination an der<br>Grenzfläche     | $1 + N_A/N_D$   | $E_b$                    | $E_b$                               | $U_{oc} \downarrow$ für $\mathcal{E} \uparrow$ |
| thermisch aktiviertes<br>Tunneln an die Grenzfläche             | $\frac{E_{00}}{\alpha_V kT} \coth(\frac{E_{00}}{kT})$   |                          |                                     | $U_{oc} \downarrow$ für $\mathcal{E} \uparrow$ |

Im allgemeinen können die einzelnen Prozesse aus dem Verlauf der Kennlinie extrahiert und unterschieden werden, da die Rekombinationsmechanismen mit größerem Diodenfaktor bei kleineren Spannungen dominieren als diejenigen mit kleinem  $A$  (Abb. 3.4). Ist die Stromdichte von einem Tunnelmechanismus dominiert, der thermisch unterstützt ist, so ist der Ort der Rekombination aus dem Verlauf des Diodenfaktors nicht eindeutig zu entnehmen. Für  $T^* \rightarrow \infty$  und  $kT > E_{00}$  gehen Gl. 3.50, die die tunnelunterstützte Grenzflächenrekombination beschreibt und Gl. 3.32, die für tunnelunterstützte Rekombination in der Raumladungszone hergeleitet wurde, mit der Reihenentwicklung der  $\coth$ -Funktion ( $\coth(x) = 1/x + x/3 + \dots$ ) direkt ineinander über. Zur Klärung des Ortes der Rekombination müssen in diesem Fall Plausibilitätsargumente und die Temperaturabhängigkeit von  $J_0$  herangezogen werden.

Reale Strukturen werden nicht vollständig durch Gl. 3.60 beschrieben, da nicht-ideale Effekte, wie Schichtwiderstände und Kurzschlüsse über Schichten, nicht berücksichtigt wurden. In einem empirischen Modell wird zu Gl. 3.60 ein sogenannter Serienwiderstand  $R_s$  hinzugefügt, der den effektiven Beitrag der einzelnen Schichtwiderstände und der Kontaktwiderstände zwischen den Schichten zusammenfaßt. Zusätzlich wird ein effektiver Parallel-



**Abbildung 3.4:** Einfluß unterschiedlicher Rekombinationsmechanismen und der Widerstände auf die Kennlinie



**Abbildung 3.5:** Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Kennlinie einer nicht-idealen Diode, wenn zwei unterschiedliche Rekombinationsmechanismen auftreten.

widerstand  $R_{sh}$  berücksichtigt, der zum Beispiel durch Kurzschlüsse, die durch Löcher in den Schichten bedingt sind, verursacht sein kann. Die Hellkennlinie erhält man in diesem Modell durch die Addition eines konstanten Photostroms zur Dunkelkennlinie. Damit wird zur Beschreibung der Diodenkennlinie das in Abb. 3.5 dargestellte Ersatzschaltbild herangezogen, wenn zwei unterschiedliche Rekombinationsmechanismen auftreten. Verallgemeinert auf  $r$  verschiedene Mechanismen gilt

$$J = \sum_{i=1}^r J_{0i} \left( \exp \frac{qU - R_s J}{A_i k T} - 1 \right) + \frac{qU - R_s J}{R_{sh}} - J_{ph}. \quad (3.61)$$

Die Vielzahl der freien Parameter, mit der eine Diodengleichung angepaßt wird, ist nur dadurch zu rechtfertigen, daß die unterschiedlichen Variablen verschiedene Spannungsbereiche der Kennlinie dominieren (Abb.3.4). Während sich  $R_{sh}$  im unteren Spannungs-

bereich der Kennlinie auswirkt, ist der Serienwiderstand für das Abknicken der Kennlinie bei sehr hohen Spannungen verantwortlich. Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens kann die Extraktion der Diodenparameter eindeutig geführt werden. Weitere nicht-ideale Effekte, die zu Fehlinterpretationen der Kennlinie führen können, werden im folgenden Kapitel diskutiert.

