

Kapitel 5

CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen

Mit Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)(S,Se)₂ wurden Laborwirkungsgrade bis zu 18.8 % erreicht [14]. CuInS₂ ist aufgrund seiner Bandlückenenergie von $E_g = 1.5$ eV sehr gut an das Sonnenspektrum angepaßt, trotzdem sind die Effizienzen mit $\eta \leq 13\%$ kleiner als die des quintären Systems [48]. Für den Wirkungsgrad der Solarzelle spielt die Grenzfläche der Heterostruktur eine entscheidende Rolle [49](siehe auch Kapitel 4 und 6). Diese ist im Selenidsystem invertiert (Kapitel 2). Nach neueren Ergebnissen ist die Inversion der Absorberoberfläche auf Grenzflächenzustände zurückzuführen [53], die durch gezielte Oberflächenbehandlung beeinflusst werden können. Durch eine Oxidation der Schichten werden Schwefelleerstellen mit dem isovalenten O gesättigt und die Bandverbiegung wird verringert. Durch die Besetzung von Fehlstellen stehen außerdem weniger Rekombinationszentren an der Grenzfläche zur Verfügung.

Die Inversion der Grenzfläche kann nach Kapitel 4 sowohl von Grenzflächenzuständen, als auch von einer n-Dotierung des Absorbers im oberflächennahen Bereich herrühren. In der Literatur wird die Inversion der Grenzfläche im CuInSe₂/CdS/ZnO-Heteroübergang als Folge einer Eindiffusion von Cd in den Absorber diskutiert [87,125]. Im Sulfidsystem findet bei herkömmlicher Präparation keine Inversion der Grenzschicht statt, was die Wahrscheinlichkeit für Grenzflächenrekombination erhöht. Im folgenden werden Ansätze zur Erhöhung der Effizienz von CuInS₂-Solarzellen vorgestellt:

- **Bandanpassung:** Die Bandanpassung spielt für die Effizienz der Solarzelle eine entscheidende Rolle. Deren Optimierung durch alternative Pufferschichten wird in der Literatur diskutiert. In dieser Arbeit wurde die Energielücke im Bereich hoher Rekombination durch die Zugabe von Ga vergrößert. Die Auswirkungen auf den Bandverlauf durch den Ga-Einbau sind umstritten. Während nach Zunger [143] die Lage des Valenzbandes bei gleichen Anionen annähernd unverändert bleibt, verschiebt sich dieses im Sulfidsystem nach Scheer durch den Ga Einbau zu kleineren Energien [102].
- **Grenzflächeninversion:** Eine Grenzflächeninversion kann unter anderem durch die Zugabe von Dotanden im oberflächennahen Bereich des Absorbers erzielt werden (Kapitel 4). Der Einfluß einer Cd-Eindiffusion in CuInSe₂ wurde von Ramanathan und Wada diskutiert [87,125], nachdem der kompensationsdotierende Effekt des Cd in Chalkopyriten bereits bekannt [118] war. In dieser Arbeit wird Sb in Form von Sb₂S₃ in den Absorber eindiffundiert, um die Grenzfläche zu invertieren. Aus theoretischen Berechnungen zur Kodotierung

von In und Sb in CuInS₂ wird eine Erhöhung der p-Leitfähigkeit erwartet [139]. Im Gegensatz dazu konnte in dieser Arbeit experimentell gezeigt werden, daß durch die Zugabe des Sb₂S₃ zum Cu-reichen metallischen Precursor nach der Bildung des Chalkopyriten eine stark verminderte Leitfähigkeit auftrat, die als Kompensationsdotierung interpretiert wird.

Weitere Anstrengungen werden im Hinblick auf eine gezielte Beeinflussung der Grenzflächenzustände mittels chemischer Oberflächenbehandlung des Absorbers unternommen.

- Passivierung der Grenzfläche: Grenzflächenzustände sind auch Rekombinationszentren für die Ladungsträger. Wird die Zahl der Grenzflächenzustände reduziert, so geht damit eine Verringerung der Rekombinationsgeschwindigkeit einher. In dieser Arbeit werden Versuche unternommen, Schwefelleerstellen an der Oberfläche der Absorberschicht durch chemische Nachbehandlung zu passivieren. Des weiteren wird die Dichte der Oberflächenzustände durch das Kristallwachstum beeinflusst. Die Auswirkungen des veränderten Kristallwachstums durch Ga-Zugabe wird im folgenden behandelt.

Es werden Präparation und Eigenschaften der Solarzellen für die verschiedenen Optimierungsansätze vorgestellt. Da der Absorber und dessen Oberfläche in der Heterostruktur entscheidend für die Zelleffizienz ist, wird ein Unterkapitel den Absorbereigenschaften gewidmet.

5.1 Präparation

In verschiedenen Gruppen wurden effiziente CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen mit unterschiedlichen Präparationsverfahren hergestellt [9,43,47,76,95,114,132]. Eine Abhängigkeit des Wirkungsgrades vom Präparationsverfahren des Absorbers ist nicht eindeutig herauszuarbeiten. Dagegen bieten die unterschiedlichen Methoden technologische oder präparative Vorteile, die sie je nach Verwendung von anderen Verfahren abheben. In dieser Arbeit wird die Flexibilität des sequentiellen Verdampfungsprozesses gewählt, um den experimentellen Aufwand für die Absorbermodifikationen gering zu halten.

Die einzelnen Präparationsschritte zur Herstellung einer Solarzelle werden im folgenden beschrieben.

Rückkontakt: Auf gereinigtes Floatglas wird mittels Elektronenstrahlverdampfung eine 1 µm dicke Molybdänschicht aufgebracht, die als Rückkontakt für die Solarzelle dient.

Absorber: Der Absorber wird in einem sequentiellen Verfahren präpariert, in dem Cu, In und Ga nacheinander mit einem Verhältnis Cu/(In+Ga)= 1.2 – 1.4 aufgedampft werden. Der Ga-Gehalt wird zwischen Ga/In = 0 und Ga/In = 0.3 variiert. Die Umsetzung des metallischen Precursors zur halbleitenden Schicht erfolgt unter reinem Schwefeldampf bei 500–600 °C. Aufgrund des schmalen Existenzbereichs von Cu(In,Ga)S₂ im Cu-reichen Gebiet führt die Sulfurisierung nicht nur zur Ausbildung der gewünschten Chalkopyritphase, sondern auch zu einer CuS-Sekundärphase, die an der Oberfläche der Schicht segregiert. Die Oberfläche der Chalkopyritschicht hat großen Einfluß auf die Solarzelleneigenschaften

der Dünnschichtsolarzelle. In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Verfahren zur Oberflächenmodifikation gewählt:

1. Ätzen: Die CuS-Sekundärphase wird mit einer 10 %igen KCN-Lösung unmittelbar vor dem Abscheiden der Pufferschicht abgeätzt.
2. Eindiffusion von Sb_2S_3 : Als Ausgangssubstanz wird Sb_2S_3 verwendet. Sb_2S_3 ist ein n-leitender Halbleiter, dessen theoretische Bandlücke 1.6 eV beträgt, jedoch je nach Herstellungsprozeß auch höhere Werte annehmen kann (1.74 eV [99] und 1.8 eV [42]). Sowohl in geätzte als auch ungeätzte CuInS_2 -Schichten wird Sb_2S_3 eindiffundiert. Dazu wird aus experimentellen Gründen das Vakuum vor der Weiterbehandlung gebrochen. Das pulverförmige Sb_2S_3 wird erhitzt und auf den auf Raumtemperatur gehaltenen Absorber mit Raten von 1–15 Å/s und Schichtdicken zwischen 2 nm und 40 nm gedampft. Der zur Eindiffusion des Sb in den CuInS_2 -Absorber notwendige Temperschnitt wird in Vakuum oder unter zusätzlicher Schwefelatmosphäre (Ar + 5% H_2S) bei 250 – 320 °C durchgeführt. Wurden die Absorberschichten vor der Behandlung nicht geätzt, so schließt sich ein KCN-Ätzschritt in 10 %-iger KCN-Lösung an.
3. Chemische Oberflächenbehandlung: Der Einfluß von naßchemischer Oberflächenbehandlung der geätzten CuInS_2 -Schichten wird mit Schwefel und im Vergleich dazu mit reinem Lösungsmittel untersucht. Die schwefelhaltige Lösung wird mit DMSO oder Dioxan in einer 50 mMolaren Konzentration hergestellt, in der die CuInS_2 -Absorber für 10 min bei 80 °C gehalten werden.

Im folgenden werden nach 1. geätzte Absorberschichten ohne Ga als Standardabsorber bezeichnet.

CdS-Pufferschicht: Die CdS-Schicht wird in einem naßchemischen Prozeß aufgebracht. Die Lösung besteht aus 3.75 ml einer 1.26 mMolare $\text{Cd}(\text{NH}_3)$ -Lösung, 8 ml NH_2CSNH_2 (Thioharnstoff) und 38.25 ml H_2O . Darin wird die Probe 7 min bei 60 °C gehalten. Die Thioharnstoffkonzentration, und damit der Schwefelgehalt der Lösung, hat einen entscheidenden Einfluß auf die Effizienz von CuInS_2 -Dünnschichtsolarzellen [9]. Dieser wurde entsprechend optimiert.

ZnO: Für die photovoltaische Anwendung ist eine stark inhomogene Feldverteilung und ein Fenstermaterial mit hohem Bandabstand von Vorteil. Dies wird durch das Aufspütern einer 100 nm dicken ZnO-Schicht ohne Fremddotierung ($N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) und einer entartet dotierten ZnO:Ga-Schicht (500 nm) realisiert ($N_D \approx 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$).

Frontkontakt: Mit einer Ni (10 nm) / Al (1 μm) Schichtenfolge wird der ohmsche Kontakt zum Fenster hergestellt.

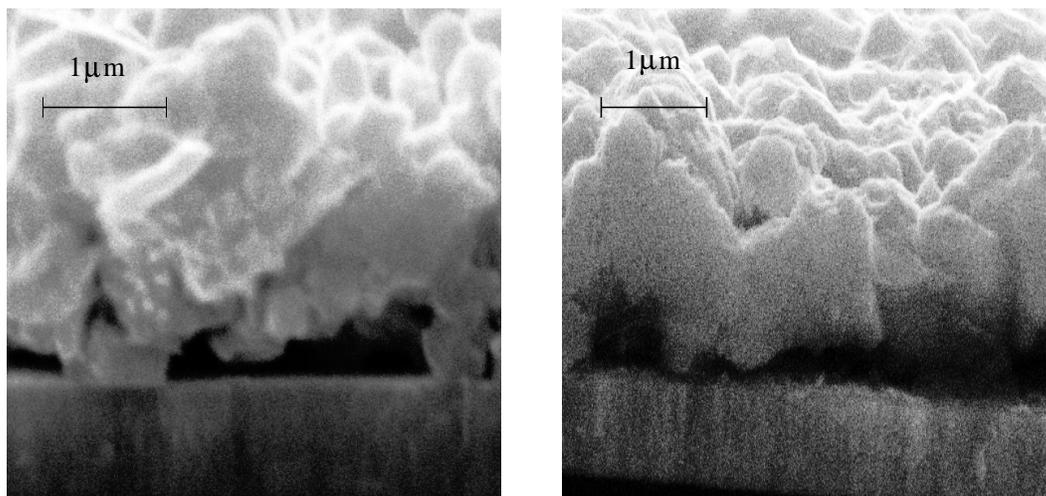


Abbildung 5.1: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen von Querschnitten an a) CuInS₂-Schicht auf Molybdän b) Cu(In,Ga)S₂-Schicht auf Molybdän

5.2 Eigenschaften der Absorberschichten

5.2.1 Morphologie

Die Morphologie der Schichten wird im folgenden diskutiert. Ähnlich wie beim CuInSe₂ [145] bewirkt die CuS-Sekundärphase ein verbessertes Kristallwachstum. Nach einem Modell von Klenk [50] agiert die Sekundärphase als Flußmittel für das Chalkopyritwachstum. Wolf zeigte mit Thermogravimetrie-Messungen, daß ein verbessertes Kristallwachstum durch eine Verlangsamung der Reaktion unter Zugabe von Na erreicht wird [137]. Hier stehen die binären Verbindungen länger als Flußmittel zur Verfügung. Ähnliche Effekte wurden auch für die Zugabe von Ga beschrieben [144]. Mit REM-Aufnahmen an Cu-reich präparierten CuInS₂-Schichten (Abb. 5.1) werden Kristallgrößen von 1 μm nachgewiesen. Diese sind jedoch in ihrer inneren Struktur zum Beispiel durch Zwillingsgrenzen gestört, so daß die eigentlichen Kristallite eine mittlere Ausdehnung von circa 150 nm besitzen [41]. Ein flächigeres Aufwachsen der Kristallite wird durch die Zugabe von Ga erreicht (Abb. 5.1).

Ergänzend wurden Mikro-Ramanmessungen mit einer Informationstiefe von 100 nm in Abhängigkeit des Ga-Gehaltes zur Bestimmung der Kristallqualität herangezogen [70]. In allen Schichten dominiert die A1-Mode bei 290cm⁻¹, die von einer total symmetrischen Schwingung des Anionenuntergitters verursacht wird. Die Verbreiterung des A1-Maximums gegenüber dem Wert im Einkristall nimmt für eine Ga-Konzentration von 30 % ihren minimalen Wert an [3]. Für diesen Ga-Gehalt wird also eine sehr geordnete Kristallstruktur erzielt.

5.2.2 Phasenbildung

Absorber ohne Oberflächenbehandlung: Ga-freie Absorber bestehen aus einer CuInS₂-Roquesit-Phase, an die sich an der Oberfläche eine CuS-Phase anlagert [47]. Die Konzentration des Ga in Cu(In,Ga)S₂-Schichten variiert mit der Tiefe des Absorbers,

was mit Hilfe von SNMS-Messungen nachgewiesen wurde [70]. Der Hauptanteil des Ga segregiert in der Nähe des Rückkontakts, wohingegen an der Oberfläche der Chalkopyritphase nur sehr geringe Ga-Konzentrationen auftreten, deren Absolutwert abhängig von der Sulfurisierungstemperatur T_s ist. Mit höherem T_s steigt die Ga-Konzentration in der grenzflächennahen Chalkopyritphase. Das isovalente Indium weist eine exakt entgegengesetzte Struktur auf. Die tiefenaufgelöste Identifizierung der Phasen gelang mittels Ramanmessungen an einem Absorberquerschnitt [3,31]. Es wurde ein Mehrschichtsystem nachgewiesen, in dem sich CuGaS_2 in der Nähe des Rückkontakts befindet, während im oberflächennahen Bereich die charakteristischen Schwingungsmoden einer fast reinen CuInS_2 -Phase auftraten. Wird der Ga-Gehalt auf 50 % erhöht, so tritt eine starke Phasendurchmischung auf. Die Schicht besteht dann aus CuGaS_2 und Cu(In,Ga)S_2 [26]. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der präparationsbedingten Ga-Verteilung im Absorber des Cu(In,Ga)Se_2 . Wurden diese durch Koverdampfung der Elemente Cu, In, Ga und Se hergestellt, trat eine vollständige Durchmischung der Elemente auf [67,125], wohingegen sich im sequentiellen Prozeß das Ga unter Bildung einer CuGaSe_2 -Fremdphase am Rückkontakt anlagerte [63]. In inerter Atmosphäre wurde die Interdiffusion von In und Ga bis zur endgültigen Durchmischung unter Bildung einer quarternären Cu(In,Ga)Se_2 -Phase fortgesetzt [62]. Mit Hilfe dieser Ergebnisse läßt sich der Wachstumsprozeß im Cu-In-Ga-S-System dahingehend skizzieren, daß zuerst die beiden ternären Phasen ausgebildet werden. Bei höheren Temperaturen setzt die Interdiffusion der Kationen ein, die den Ga-Gehalt an der Oberfläche des Absorbers bestimmt. Die Segregation der Ga-haltigen Phase am Rückkontakt wurde auf die geringere Oberflächenenergie des CuInSe_2 im Vergleich zum CuGaSe_2 zurückgeführt [62].

Einfluß der Oberflächenbehandlung: Das Ziel der Oberflächenbehandlung war die Inversion der Grenzfläche einerseits und die Sättigung von Grenzflächenzuständen andererseits. Dazu wurden sowohl naßchemische, als auch trockene Prozesse eingesetzt. Die daraus resultierende Schichtzusammensetzung wird im folgenden beschrieben.

Ätzen : Durch das naßchemische Ätzen in KCN-Lösung wird die CuS-Phase an der Oberfläche entfernt. Standardschichten bestehen danach aus einphasigem CuInS_2 . Bei Ga-haltigen Schichten bleibt eine Chalkopyritschicht mit inhomogener Ga-Verteilung erhalten.

Eindiffusion von Sb_2S_3 : Es wird eine inhomogene Sb-Verteilung zur Inversion der Grenzfläche angestrebt. Diese wurde mit SIMS (Sekundär-Ionen Massen Spektroskopie) an antimonhaltigen CuInS_2 -Absorbern untersucht. Dazu werden die Schichten mit Cs-Gas abgetragen und der ionisierte Anteil der Elemente im Quadrupolmassenspektrometer detektiert. Sb tritt mit den Massen 121 und 123 auf, die ein natürliches Verhältnis von 1.3 : 1 besitzen. Man mißt beide Isotope, um durch die Bestätigung des Massenverhältnisses aus der Messung sicherzugehen, daß nicht weitere Cluster mit derselben Gesamtmasse nachgewiesen werden. Abb. 5.2 zeigt exemplarisch die inhomogene Sb-Verteilung in einem Absorber, bei dem 37 nm Sb_2S_3 bei 300 °C in die Schicht eindiffundiert wurden. Die Sb-Konzentration weist einen stark erhöhten Wert an der Grenzfläche auf. Im oberflächennahen Bereich steigt auch das Cu/In-Verhältnis, obwohl die Schicht nach der Eindiffusion des Sb geätzt wurde und kein CuS mehr vorhanden ist. Zur Klärung der

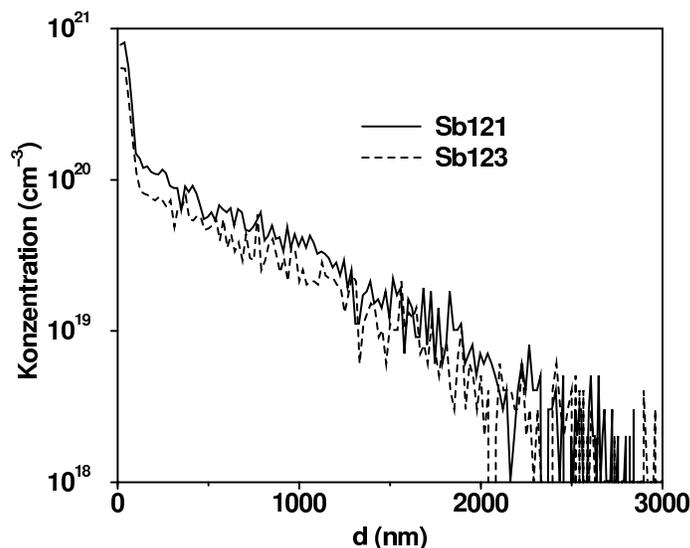


Abbildung 5.2: Verteilung der beiden Sb-Isotope in der CuInS_2 -Absorberschicht (SIMS-Spektrum). Die Absorberoberfläche ($d = 0$) weist eine erhöhte Sb-Konzentration auf.

Ursache wurden oberflächensensitive Phasenbestimmungen mit Röntgendiffraktometrie-Messungen (XRD) unter streifendem Einfall durchgeführt. Die Ergebnisse hängen von der Reihenfolge der Sb-Eindiffusion und dem KCN-Ätzschritt ab. Daher werden im folgenden Schichten, die vor der Sb-Behandlung geätzt wurden, und die Sb_2S_3 -Eindiffusion in ungeätzte Schichten getrennt behandelt.

1. Eigenschaften von Absorbern mit Sb-Behandlung an ungeätzten Schichten: Die Oberflächenreaktion kann aufgrund der CuS-Sekundärphase mit Hilfe des ternären Cu-Sb-S-Phasendiagramms beschrieben werden. Allerdings treten im vorliegenden System keine genau definierten Atomverhältnisse auf. Diese führen zur Bildung einer $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4+y\text{S}_{13}$ (Freibergit) Fremdphase, die die einzige Phase im ternären Phasendiagramm ist, die bei 300 °C einen sehr breiten Existenzbereich mit $0 < x < 1.92$ und $0.02 < y < 0.27$ aufweist [115]. Durch einen KCN-Ätzschritt kann die Fremdphase nicht entfernt werden (Abb. 5.3). Sie ist jedoch für die weitere Verarbeitung zur Solarzelle nicht erwünscht, daher werden die Eigenschaften dieser Schichten im folgenden nicht weiter diskutiert.
2. Eigenschaften der Absorber mit Sb-Behandlung an geätzten Schichten: Aufgrund der Stabilität der Chalkopyritschicht wird durch die Eindiffusion von Sb_2S_3 kein vollständiger Phasenumbau, sondern der Einbau des Substituenten erwartet. Schichten, die vor der Behandlung geätzt wurden, weisen im XRD unter streifendem Einfall keine zusätzlichen Intensitätsmaxima zu denen des CuInS_2 -Roquesit auf. Allerdings konnte auch keine Gitterverzerrung für Sb-haltige Schichten nachgewiesen werden, die ein Indiz für den Einbau eines Fremdstoffes wäre. Dabei ist zu beachten, daß die Atomradien von Cu und Sb vergleichbar sind, so daß die durch Sb verursachte Gitterverzerrung gerätebedingt nicht nachgewiesen werden kann. Um eine mögliche amorphe Fremdphase nachweisen zu können wurden zusätzlich Elektroreflexions-

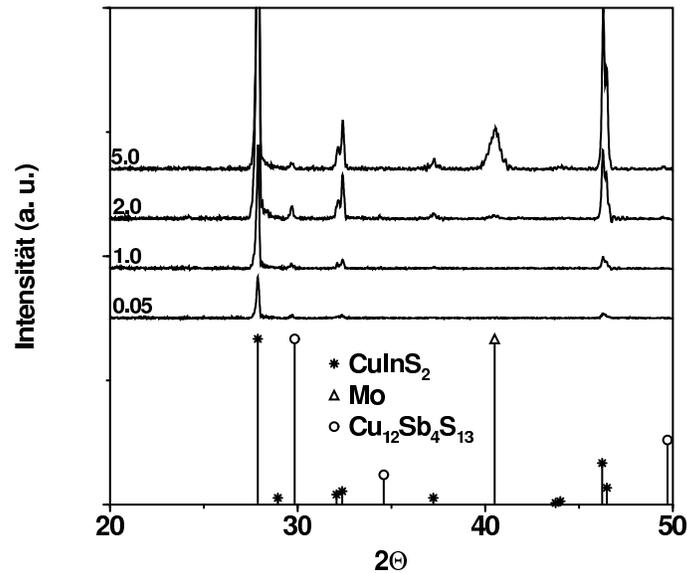


Abbildung 5.3: Röntgendiffraktrogramm einer geätzten Sb-haltigen CuInS₂ Schicht, mit JCPDS-Referenzen. Das Sb₂S₃ wurde auf die ungeätzte CuInS₂/CuS-Schicht aufgebracht.

messungen und Ramanmessungen durchgeführt, die aber ausschließlich das CuInS₂-typische Spektrum aufwiesen.

Naßchemische Oberflächenbehandlung: Eine Phasenumwandlung durch naßchemische Oberflächenbehandlung tritt nicht auf. XPS-Untersuchungen der mit DMSO behandelten Proben sind exemplarisch in Tab.5.1 dargestellt. Änderungen in der Oberflächenkonzentration der Elemente sind nicht auf definierte Reaktionen mit dem Lösungsmittel zurückzuführen, da weder DMSO noch Dioxan sehr reaktiv ist, sondern rühren von einer endlichen Löslichkeit der Elemente im Lösungsmittel her. Trotz der *ex-situ* Präparation der Proben ist von einer Vergleichbarkeit der Daten untereinander auszugehen, da beim Trocknungsprozeß und Transfer alle Proben mit Argon gespült wurden. Nach Scheer [101] sind Chalkopyrit-Oberflächen an Luft nicht sehr reaktiv, und es tritt durch den Transfer keine signifikante Verfälschung der Ergebnisse auf. Präparationsbedingt besitzen Chalkopyritschichten auch ohne gezielte Behandlung einen Anteil an Sauerstoff, der auch an der Oberfläche nachgewiesen werden kann. Proben, die mit reinem DMSO behandelt wurden, weisen eine stark verringerte Konzentration des (O 1s)-Intensitätsmaximums an der Oberfläche auf. Demnach ist davon auszugehen, daß sich ein Teil des an der Oberfläche gebundenen Sauerstoffs im Lösungsmittel löst. Die unbehandelte Probe weist eine erhöhte Sauerstoffkonzentration auf, die mit einer Verringerung des Kupfergehalts einhergeht, was mit Ergebnissen im Selenidsystem in Einklang ist. Eine Sauerstoffanreicherung an der Oberfläche führt sowohl bei einkristallinem CuInSe₂ als auch bei polykristallinem Cu(In,Ga)Se₂ zu einem verminderten Cu-Gehalt an der Oberfläche [13,89]. Kronik [53] entwickelte zur Erklärung folgendes Modell: Die In-O Bindung ist sehr polar, was den ionischen Charakter derselben erhöht. Diese hat wiederum eine Schwächung der kovalenten Bindung des Cu an S zur Folge. Zusammen mit der hohen Kupferbeweglichkeit [28]

Tabelle 5.1: Relative Konzentration einzelner Elemente an der Oberfläche von geätzten CuInS₂-Schichten mit unterschiedlicher chemischer Vorbehandlung, die mit XPS-Messungen bestimmt sind. Die Atomorbitale über die die Konzentration bestimmt wurde sind jeweils angegeben.

Element	D492 (DMSO)	D486 (DMSO+S)	D481 (standard)
S 2p _{3/2}	27.6	27.6	29
S 2p _{1/2}	16.2	18.7	16.6
Cu 2p _{3/2}	20	18.6	15.6
O 1s	5.8	7.8	10
In 3d _{5/2}	30.4	27.3	28.7

führt dies zu einer Kupferwanderung in das Volumenmaterial. Aus Tab. ?? ist zu entnehmen, daß der Kupfergehalt durch die DMSO + S -Behandlung steigt und daß der Anteil des Sauerstoff gegenüber dem Schwefel durch die Behandlung in schwefelhaltiger Lösung sinkt. Die Auswirkungen der Oberflächensatzensetzung auf die elektronischen Eigenschaften der Schicht wird im folgenden Kapitel diskutiert.

5.2.3 Elektrische Eigenschaften

Geätzte Absorber: Die Dotierung des CuInS₂ ist auf Fehlstellen im Kristall zurückzuführen und daher stark von den Wachstumsbedingungen abhängig. Cu-reich präparierte Schichten weisen im allgemeinen eine höhere Dotierung als Cu-arme auf [103], was im Einklang mit Ergebnissen aus dieser Arbeit steht. Während leicht In-reiche Schichten nahe des Stöchiometriepunktes Leitfähigkeiten $\sigma < 10^7(\Omega\text{cm})^{-1}$ haben, liegen die Cu-reichen Schichten in Übereinstimmung mit [2] im Bereich $5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}(\Omega\text{cm})^{-1}$. Ein Einfluß geringer Mengen Ga konnte mit Leitfähigkeitsmessungen aufgrund des großen Fehlerbalkens nicht festgestellt werden, daher wird im folgenden die Leitfähigkeit von Standardabsorbern diskutiert. Die Dotierung der Schicht wird über

$$\sigma \approx pe\mu_p \quad (5.1)$$

bestimmt. Mit $\mu_p = 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ für polykristalline Chalkopyrite [16] liegt p der Cu-reichen Schichten im Bereich $10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Aus temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen wurden Aktivierungsenergien E_A zwischen 25 meV und 35 meV bestimmt, was mit Ergebnissen aus anderen Gruppen übereinstimmt [103]. Diese Energie ist mit den ermittelten Werten für N_A zu gering, um den Abstand zwischen dem Fermi-niveau und dem Valenzband in der Schicht zu beschreiben, da dies auf $N_A \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ führen würde. In polykristallinem Material kann jedoch der Einfluß der Korngrenzen nicht vernachlässigt werden. Nach Seto bestimmen die Korngrenzen den Transport in polykristallinem Si, und der Einfluß der Körner ist aufgrund des großen Widerstands in den Korngrenzen vernachlässigbar [110]. In diesem Modell wäre E_A die Barrierenhöhe an der Grenzfläche zwischen Korn und Korngrenzen. Barrierenhöhen an den Korngrenzen im CuInS₂ sind nicht bekannt, so daß zur Klärung des Transports weitere Daten (wie $\mu(T)$) benötigt werden. Die Bestimmung derselben war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. $\sigma(T)$ wird

Tabelle 5.2: Berechnung der dielektrischen Relaxationszeit für ausgewählte Temperaturen. Die Daten werden nach Gl. 5.2 aus der Leitfähigkeit der Schichten bestimmt

T [K]	σ [(Ωcm) $^{-1}$]	τ_{Diel} [s]	$f_m = 1/\tau_{Diel}$ [Hz]
100	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$4.2 \cdot 10^8$
160	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-10}$	$1.8 \cdot 10^9$
220	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$3.3 \cdot 10^9$
280	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$5.7 \cdot 10^9$

hier lediglich zur Bestimmung der charakteristischen Lebensdauer für die dielektrische Verschiebung

$$\tau_{Diel} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma} \quad (5.2)$$

herangezogen, die auf Grund eines äußeren oder inneren Störfeldes auftritt. τ_{Diel} ist für ausgewählte Temperaturen und mit $\epsilon_{r,CIS} = 10$ [61] in Tab. 5.2 dargestellt. Die Grenzfrequenz, für die die Ladungsträger dem anregenden Feld folgen können, ist durch $f_m = 1/\tau_{Diel}$ gegeben. Diese ist im Zusammenhang mit Kapazitätsmessungen an Heteroübergängen von Bedeutung (Abschnitt 5.3.1).

Oberflächenbehandlung: Auswirkungen der Oberflächenbehandlung auf die elektrischen Eigenschaften sind bezüglich der Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche zu erwarten. Mit dem trockenen Prozeß der Sb-Eindiffusion werden Grenzflächenzustände nicht so effektiv beeinflusst wie durch die naßchemische Behandlung. Im folgenden werden exemplarisch die mit DMSO behandelten Proben diskutiert. Aus der Stöchiometrie an der Oberfläche der Schichten, kann der Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des Materials über ein einfaches defektchemische Modell (Kapitel 2) abgeschätzt werden. In Abb. 5.4 ist die Oberflächenzusammensetzung der Proben (Tab. 5.1) in Relation zur Pseudobinären $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{Cu}_2\text{S})_{1-x}$, auf der die drei Elemente konstante Wertigkeit besitzen, aufgetragen. Im einfachen defektchemischen Modell besitzen schwefelreiche Zusammensetzungen, die oberhalb der Pseudobinären liegen, zusätzliche Akzeptoren, während Schwefelfehlstellen donatorische Zustände im Chalkopyriten verursachen. Für die untersuchten Proben liegt der Schwefelgehalt an der Oberfläche unterhalb des stöchiometrischen Wertes. Wird jedoch der Gehalt an Gruppe VI-Elementen (O + S) insgesamt aufgetragen, so liegt sowohl Probe D486 als auch D481 oberhalb des intrinsischen Bereichs, während die rein DMSO behandelte Probe ein Defizit an Elementen der Hauptgruppe VI aufweist. Das heißt, daß durch die DMSO-Behandlung eine Inversion der Grenzfläche induziert werden kann. Dieses Ergebnis ist auch mit UPS-Messungen in Einklang zu bringen, in denen der Abstand der Valenzbandkante zum Fermi-niveau bestimmt wurde (Tab. 5.3). Donatorische Zustände an der Oberfläche der Probe D492, die durch Herauslösen von O-Atomen verursacht werden, führen zu einer verstärkten Bandverbiegung und damit zu einer invertierten Oberfläche der CuInS_2 -Schicht. Wird die Probe mit der schwefelangeereicherten DMSO-Lösung behandelt, so findet wiederum eine Anreicherung des Gruppe VI-Elements statt. Hierdurch wird die Bandverbiegung verringert, und der Abstand der

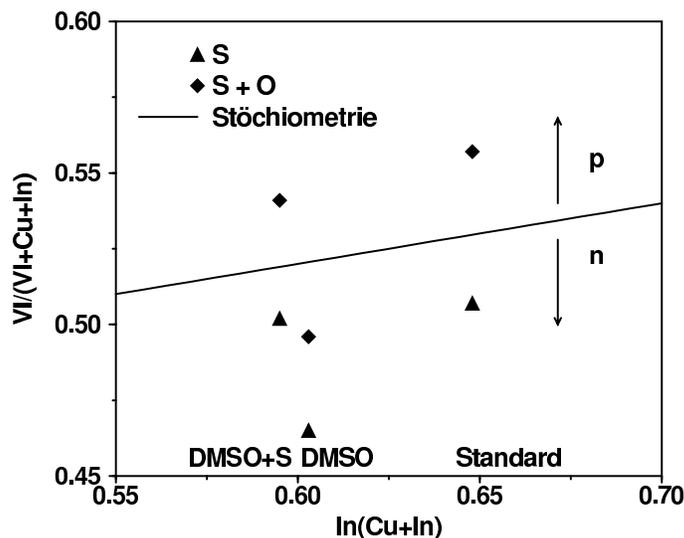


Abbildung 5.4: Bestimmung der Position des Fermi-niveaus an der Oberfläche aus der Oberflächenzusammensetzung der Schicht Tab. 5.1 im einfachen Defektmodell.

Tabelle 5.3: Abstand der Valenzbandkante zum Fermi-niveau an der Oberfläche von geätzten Absorberschichten. Werte aus UPS-Messungen.

Probe	ΔE [eV]
D492 (DMSO)	1.04
D486 (DMSO+S)	0.76
D481 (standard)	0.86

Valenzbandkante zum Fermi-niveau sinkt.

Die Grenzen des Defektmodells werden bei der unbehandelten Probe deutlich. Hier wird im UPS eine leicht invertierte Oberfläche bestimmt, während sich die Oberfläche nach Abb. 5.4 im p-Bereich befinden sollte. Im defektchemischen Modell werden ausschließlich die Valenzelektronen berücksichtigt, sobald polarisierte Ladungen an der Oberfläche auftreten werden die Ergebnisse verfälscht. Daher können hier nur Tendenzen aufgezeigt werden.

Auch von anderen Gruppen wurde gefunden, daß das Fermi-niveau an der Oberfläche von CuInS_2 -Schichten in der Nähe der Bandmitte liegt [101]. Die Position des Fermi-niveaus war dabei für Cu-reiche Schichten vor und nach dem Ätzen unverändert.

5.3 Elektrische Eigenschaften der Solarzellen

In diesem Kapitel werden die elektrischen Eigenschaften der Zellen vorgestellt. Die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration des Absorbers mit Messungen an der fertiggestellten Solarzelle ist Thema des ersten Abschnitts, während im zweiten Teil des Kapitels auf die photovoltaischen Eigenschaften, wie die Photostromsammlung und den Wirkungs-

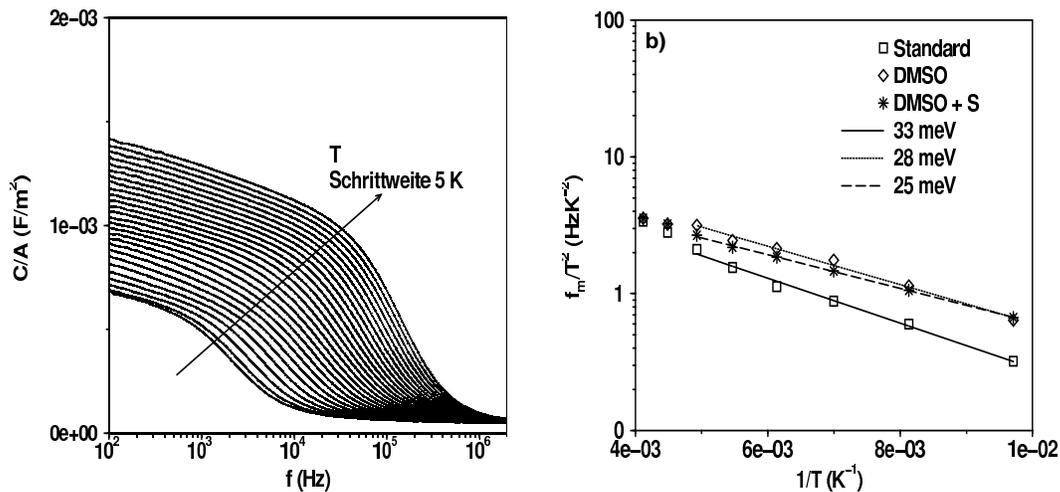


Abbildung 5.5: a) Frequenzabhängigkeit der Kapazität einer CuInS_2 -Dünnschichtszelle mit Standardabsorber im Temperaturbereich 90 – 220 K. b) Arrheniusauftragung der maximalen Kapazitätsänderung für CuInS_2 -Zellen mit und ohne chemische Oberflächenbehandlung.

grad der Zellen eingegangen wird. Die Analyse des dominierenden Rekombinationsmechanismus und damit des beschränkenden Mechanismus für die Leerlaufspannung wird in Kapitel 6 vorgestellt.

5.3.1 Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration

Ga-haltige und im Standardverfahren präparierte Solarzellen: Zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration des Absorbers und zur Identifikation der Defekte werden Kapazitätsmessungen herangezogen. Der Beitrag von Defekten wird über die Frequenzabhängigkeit der Kapazität bestimmt. Werden Störstellen umgeladen, so liefern diese einen Kapazitätsbeitrag. Die Umladung erfolgt dabei ab einer Frequenz $f_m = 1/\tau$, die unmittelbar mit der Emissionsdauer aus dem entsprechenden Zustand verknüpft ist. Durch die Temperaturabhängigkeit von τ ist f_m über ein Arrheniusgesetz mit der Temperatur verknüpft. Bei sehr hohen Frequenzen (Tab. 5.2) ist ein weiterer Beitrag zur Kapazität durch die dielektrische Verschiebung zu erwarten.

Aus dem Verlauf der Kapazität der CuInS_2 -Heterostruktur (Abb. 5.5) läßt sich ein thermisch aktivierter Prozeß mit $E_A = 33$ meV ableiten (Abb. 5.5b). E_A stimmt gut mit den Werten aus Leitfähigkeitsmessungen überein, was die dielektrische Relaxation als Ursache für diese Kapazitätsänderung nahelegt. Typische Frequenzen (Tab. 5.2) weichen jedoch um 4 Größenordnungen von den charakteristischen Frequenzen der $C(f)$ -Auftragung ab. Wird der Verlauf in Abb. 5.5a auf die Umladung eines Defektes zurückgeführt, so muß der Abstand des Fermi-niveaus von einer der Bandkanten bei $\Delta E_F \approx 30$ meV liegen, was nach Abb. 4.1 an keinem Ort in der Raumladungszone gegeben ist. Das berechnete Banddiagramm reicht also nicht aus, um die Aktivierung der Kapazität zu beschreiben. Banddiagramme sind in dieser Arbeit eindimensional und mit einer gemittelten homogenen Ladungsträgerkonzentration in der Absorberschicht berechnet. Werden, wie für Leitfähigkeitsmessungen, Korngrenzen nach dem Modell von Seto [110] berücksichtigt, so

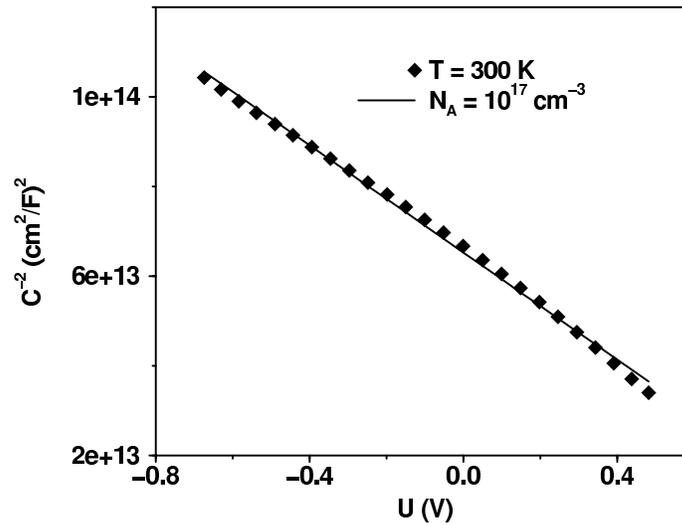


Abbildung 5.6: Mott-Schottky-Darstellung Zelle mit Standardabsorber zur Bestimmung der Absorberdotierung.

kann auch die Umladung der Korngrenzen einen Beitrag zur Kapazität liefern, was durch die gute Übereinstimmung der Aktivierungsenergie aus Kapazitäts- und Leitfähigkeitsmessungen nahegelegt wird.

Die Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration des CuInS₂ aus der Leitfähigkeit ist bei unbekanntem μ großen Fehlern unterworfen. Hier wird N_A aus der spannungsabhängigen Kapazität ermittelt. Dafür wird vorausgesetzt, daß die Raumladungsdichte von den Dotierniveaus bestimmt ist. Sind keine tiefen Störstellen vorhanden, so ist die Dotierung am Rand der Raumladungszone eines n⁺p-Übergangs mit der differentiellen Kapazität über

$$\frac{d(C^{-2})}{dU} = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r N_A(w_p)} \quad (5.3)$$

verknüpft [109]. Mit spannungsabhängigen Messungen kann aus der Auftragung des inversen Quadrats der Kapazität über die Spannung (Mott-Schottky Darstellung) ein räumliches Dotierprofil gewonnen werden. Die Messung wird bei hohen Frequenzen ($f = 100$ kHz) durchgeführt, um den Einfluß der Störstellen zu minimieren. Aufgrund der annähernd konstanten Steigung ist eine Fehlinterpretation der Meßergebnisse durch den Einfluß tiefer Störstellen [32] nach Abb. 5.5 nicht zu erwarten. Die aus der Steigung der Geraden berechnete Absorberdotierung liegt im Bereich $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} < N_A < 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, sowohl für Ga-freie, als auch für Ga-haltige Absorber. Diese stimmen sehr gut mit Werten aus der Leitfähigkeit (Abschnitt 5.2.3) und veröffentlichten Werten überein [103,119,128].

Einfluß der variierten Grenzfläche: Grenzflächenzustände können an Zellen mit zusätzlicher Oberflächenbehandlung auch mit $C(f)$ -Messungen unter variiertem Vorspannung nicht detektiert werden, was deren Auftreten jedoch nicht ausschließt. Aktivierungsenergien aus der Arrheniusauftragung (Abb. 5.5b) liegen, unabhängig von der Behandlung, im Bereich $E_A = 29 \pm 4$ meV. Die Dotierung bleibt mit $10^{17} \text{ cm}^{-3} < N_A < 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ im Wertebereich dessen, was für die Standardschicht bestimmt wurde.

Der Einfluß der unterschiedlichen Präparation des Absorbers auf die photovoltaischen Eigenschaften wird im folgenden Abschnitt dargestellt.

5.3.2 Photovoltaische Eigenschaften

5.3.2.1 Photostromsammlung

Aus der spektral aufgelösten Messung des photoinduzierten Stroms wird die Quantenausbeute QA bestimmt. Über die spektrale Abhängigkeit der Eindringtiefe des Lichts kann die Wellenlänge λ in eine Tiefeninformation umgerechnet werden. Mit Absorptionsdaten der CuInS₂-Schichten wurden Eindringtiefen von 420–770 nm für Licht mit Wellenlängen zwischen 550 nm und 800 nm berechnet.

Die Quantenausbeute ist die photoinduzierte Stromdichte pro Elementarladung, die auf den Photonenfluß normiert ist. Findet keine Rekombination am Rückkontakt statt, so kann QA näherungsweise analytisch berechnet werden [46]:

$$QA(\lambda) = 1 - \frac{\exp(-\alpha_p w_p)}{1 + \alpha_p L}, \quad (5.4)$$

wobei L die Diffusionslänge der Elektronen im Absorber und α_p den Absorptionskoeffizienten beschreibt. w_p gibt die Raumladungsweite im Absorber an. Da w_p und L die Quantenausbeute in ähnlicher Art beeinflussen (Gl. 5.4), ist die getrennte Bestimmung der beiden Parameter nur mit sehr genauen Quantenausbeuten und Absorptionsdaten möglich. Wird vorzugsweise der Bereich kleiner Absorption angepaßt, in dem α_p eine starke Wellenlängenabhängigkeit aufweist, so kann die Anpassung mit der effektiven Sammlungslänge $L_{eff} = w_p + L$ nach Klenk eindeutig geführt werden [49]

$$QA(\lambda) = K(1 - \exp(-L_{eff} \alpha_p(\lambda))). \quad (5.5)$$

K ist dabei ein Vorfaktor der Transmissionsverluste und Photostromrekombination an der Grenzfläche zusammenfaßt.

Prinzipielle Sammlungseigenschaften von CuInS₂-Solarzellen: Der Verlauf der Quantenausbeute einer Solarzelle mit Standardabsorbern unter variierter Vorspannung ist Abb. 5.7 zu entnehmen. Sie weist einen spannungsabhängigen Absolutwert sowie eine verminderte Sammlung im Absorptionsbereich des CdS für $U \geq 0$ V auf. Unter negativer Vorspannung ist die Quantenausbeute in diesem Bereich überhöht. Im folgenden wird der Verlauf der Quantenausbeute für unterschiedliche Bereiche diskutiert.

- **Spannungsabhängigkeit der Quantenausbeute im Absorptionsbereich des CuInS₂** ($\lambda_g^{CdS} < \lambda \leq \lambda_g^{CIS}$): CuInS₂-Dünnschicht solarzellen besitzen gute Sammlungseigenschaften, was am flachen Verlauf der Quantenausbeute und an Absolutwerten um 0.8 abzulesen ist. Der flache Verlauf ist ein Maß dafür, daß die Sammlung im Bereich der Eindringtiefe des Lichts konstant bleibt. Aus dem Absolutwert ist abzulesen, daß 80 % des einfallenden Lichts in diesem Wellenlängenbereich in elektrischen Strom umgewandelt werden. Die Verluste sind auf Transmissionsverluste im Fenstermaterial und auf eine nicht vollständige Sammlung im Absorber zurückzuführen. Verlustmechanismen im Absorber werden anhand der Spannungsabhängigkeit der

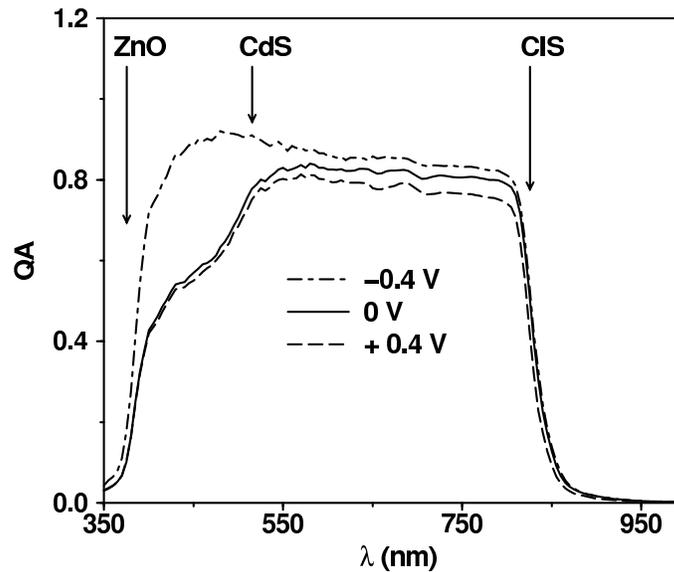


Abbildung 5.7: Quantenausbeute einer CuInS₂-Standardzelle unter variiertener Vorspannung.

Quantenausbeute im folgenden diskutiert. Folgende Ursachen für eine spannungsabhängige Quantenausbeute sind bekannt:

1. Einfluß des Serienwiderstands

Bei realen Zellen führt der Serienwiderstand zu einer Verfälschung des Meßsignals [84]. Für eine ausführlichere Diskussion sei auf Kapitel 6 verwiesen. Die hier dargestellten Ergebnisse sind korrigiert [121]. R_s muß also für die folgenden Ausführungen nicht berücksichtigt werden.

2. Diffusionsbegrenzter Photostrom

Durch das Anlegen einer Vorspannung, wird die Raumladungsweite w in einer Solarzelle variiert. Die Variation wirkt sich vor allem auf Ladungsträger aus, die im Bahngebiet nahe der Raumladungszone generiert werden. Um zum Photostrom beizutragen muß die Diffusionslänge L der Ladungsträger so groß sein, daß diese in den Feldbereich diffundieren, und dort getrennt werden. Ist das w/L -Verhältnis nicht optimal und wird w durch das Anlegen einer positiven Vorspannung verkleinert, so tragen weniger Ladungsträger aus der tieferen Absorberschicht zur Sammlung bei, und die Rotempfindlichkeit sinkt.

Die effektive Sammlungslänge des CuInS₂ liegt mit der Anpassung nach Klenk [49] im Bereich um 500 nm (Tab. 5.4). Sie ändert sich unter negativer Vorspannung nicht und unter positiver Vorspannung nur wenig. Die Diffusionslänge der Ladungsträger begrenzt demnach die Photostromsammlung in diesem Materialsystem nicht. K faßt Transmissionsverluste und die Rekombination des Photostroms an der Grenzfläche zusammen und ändert sich systematisch mit der angelegten Vorspannung. Ist der Photostrom ausschließlich über die Diffusion der Ladungsträger begrenzt, so variiert der spektrale Verlauf der Quantenausbeute, aber es gilt $K \approx const.$ Das Diffusionsmodell beschreibt den Verlauf der Quantenausbeute also

Tabelle 5.4: Effektive Sammlungslänge aus Quantenausbeutemessungen unter variiertem Vorspannung. Die Bandlücke und der für Transmissionsverluste und Grenzflächenrekombination charakteristische Vorfaktor wurden mitbestimmt.

U_{bias} [V]	E_g [eV]	L_{eff} [nm]	K
0	1.5	520	0.8
+0.4	1.5	470	0.77
-0.4	1.5	520	0.83

nicht ausreichend.

3. Rekombination der Ladungsträger nahe der Grenzfläche

Sind in einem Heteroübergang Grenzflächenzustände vorhanden, so existiert eine endliche Wahrscheinlichkeit für Photostromrekombination an der Grenzfläche. Das Verhältnis $v_{rek}/(v_{rek} + v_{dr})$ ist dann bestimmend für die Verluste der Sammlung. Die Grenzflächenrekombination weist keine Abhängigkeit von der Wellenlänge auf. Unter negativer Vorspannung wird die Driftgeschwindigkeit größer und das Signal der Quantenausbeute steigt.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Sammlung in CuInS₂-Dünnschicht solarzellen ist nicht sehr ausgeprägt, während sich der Absolutwert der Sammlung systematisch mit der angelegten Spannung ändert. Die wesentliche Ursache für die spannungsabhängige Quantenausbeute in Abb. 5.7 ist also in der Rekombination nahe der Grenzfläche zu sehen. Das Verhalten im Absorptionsbereich des CdS wird im folgenden getrennt diskutiert.

- Quantenausbeute im Absorptionsbereich des CdS: Im Absorptionsbereich des CdS sinkt die Quantenausbeute merklich ab, das heißt innerhalb des CdS absorbierte Photonen tragen nicht oder nur teilweise zum Photostrom bei. Zur quantitativen Abschätzung der Sammlung im CdS (Γ_{CdS}) ohne Berücksichtigung der Transmissionsverluste und Verluste im CuInS₂ wird nach Parisi [80] das Maximum der Quantenausbeute auf 1 normiert. Ausgehend von den normierten Quantenausbeuten werden für den Bereich $\lambda_g^{ZnO} < \lambda < \lambda_g^{CdS}$ folgende Annahmen gemacht: Die Zahl der im Puffer absorbierten Photonen ist mit $d_{CdS}\alpha_{CdS} \ll 1$ durch $1 - \exp(-d_{CdS}\alpha_{CdS}) \approx d_{CdS}\alpha_{CdS}$ gegeben. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon im Absorber absorbiert wird, ist dann $1 - d_{CdS}\alpha_{CdS}$. Unter der Annahme, daß im CuInS₂ für $\lambda < \lambda_g^{CdS}$ eine vollständige Sammlung eintritt, läßt sich mit der Rekombinationsrate im CdS $R_{CdS} = 1 - \Gamma_{CdS}$ die Quantenausbeute QA folgendermaßen formulieren:

$$QA = 1 \cdot (1 - d_{CdS}\alpha_{CdS}) + \Gamma_{CdS} d_{CdS}\alpha_{CdS} = 1 - R_{CdS}d_{CdS}\alpha_{CdS}. \quad (5.6)$$

Bei bekannter Schichtdicke des CdS kann R_{CdS} aus der Steigung der Geraden, die sich durch eine Auftragung der Quantenausbeute über der Absorptionskonstante ergibt, berechnet werden. Ist die Schichtdicke aufgrund der Rauigkeit der Schichten nicht bekannt, so kann zumindest eine minimale Schichtdicke bestimmt werden,

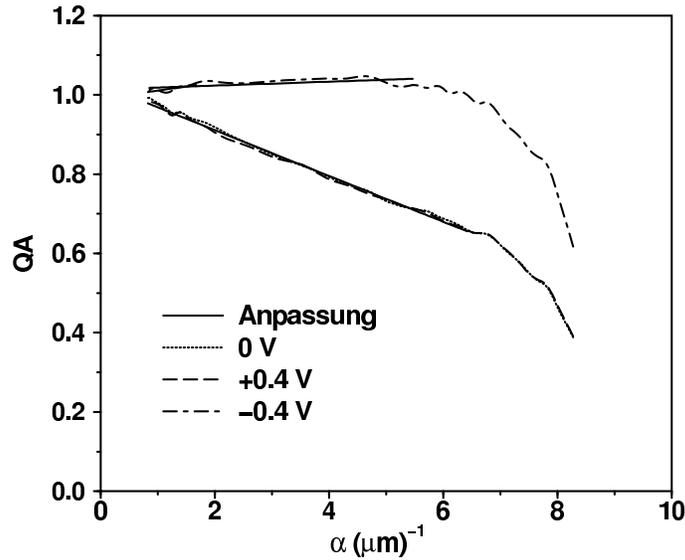


Abbildung 5.8: Darstellung der Quantenausbeute im Absorptionsbereich des CdS über α_{CdS} mit linearer Anpassung.

wenn $R=1$ gesetzt wird. Nach der Anpassung der Kurve in Abb. 5.8 läßt sich die minimale Schichtdicke des CdS zu 57 nm berechnen, was in der Größenordnung der Schichtdicke des CdS liegt. Die Sammlung im CdS ist also vernachlässigbar klein. Die Rolle des CdS-Absorptionsbereichs unter negativer Vorspannung wird im folgenden diskutiert.

- Überhöhung des Quantenausbeutesignals im Absorptionsbereich des CdS für $U < -0.4$ V: CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen weisen ein überhöhtes Quantenausbeutesignal im Absorptionsbereich des CdS auf, das für höhere negative Vorspannungen Werte annehmen kann, die größer als eins sind. Dieses Verhalten kann nicht auf reine Photostromsammlung zurückzuführen sein. Das Meßsignal in der Quantenausbeute ist gegenüber dem anregenden Signal im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$ zeitlich verzögert. Aus der Signalform wurde 10^{-2} s als Größenordnung für die charakteristische Zeitkonstante des Prozesses bestimmt, was nur für den Einfang von Ladungsträgern an Störstellen mit geringer Emissionswahrscheinlichkeit zu erwarten ist. Engelhardt [19] führte Berechnungen durch, in denen der Einfluß der Überschlußladungsträger behandelt wird, die durch Beleuchtung erzeugt werden. Die Überhöhung der Quantenausbeute wird dabei nicht, wie in der Literatur diskutiert [10] durch Photomodulation des Parallelwiderstandes sondern durch Photomodulation des durch die Pufferschicht verursachten R_s erklärt. Sei G der Leitwert der Pufferschicht, δU_{CdS} der Spannungsabfall über dem CdS und J der im gewählten Arbeitspunkt fließende Strom, so ist die Erhöhung δJ gegeben durch

$$\delta J = \delta U_{CdS} \delta G = \frac{J}{G} \delta G \quad (5.7)$$

Die Änderung des Leitwerts δG wird durch photogenerierte Löcher verursacht, die

in Haftstellen eingefangen werden. Dabei ist nach Engelhardt [19]

$$\delta G \sim \delta Q \sim \delta p \tau_{CdS} \sim \alpha_{CdS} d_{CdS} \tau_{CdS} \quad (5.8)$$

und damit

$$QA = J \frac{q}{kTC_x} d_{CdS} \alpha_{CdS} \tau_{CdS} + 1 - R_{CdS} d_{CdS} \alpha_{CdS}. \quad (5.9)$$

C_x ist dabei eine Konstante und τ_{CdS} beschreibt die Verweildauer eines Ladungsträgers in der Störstelle. Wird die Überhöhung der Quantenausbeute im Absorptionsbereich des CdS von einem photomodulierten Leitwert im CdS verursacht, so ergibt die Auftragung der normierten QA über dem Absorptionskoeffizienten eine Gerade. Der Achsenabschnitt dieser Geraden ist 1. Nach Abb. 5.8 beschreibt dieses Verhalten den Verlauf der Quantenausbeute unter negativer Spannung im Absorptionsbereich des CdS.

Die Überhöhung des Quantenausbeutesignals ist also auf einen photomodulierten Leitwert des CdS zurückzuführen.

Der Einfluß unterschiedlicher Absorbermodifikationen auf die Sammlungseigenschaften der Solarzelle wird im folgenden diskutiert.

Sammlung in Ga-haltigen Zellen: Die prinzipiellen Sammlungseigenschaften der CuInS₂-Solarzellen bleiben auch beim Einbau von Ga erhalten. Der Einfluß des Ga auf den spektralen Verlauf der Sammlung wird im Bereich der Bandkante deutlich. Diese liegt abhängig von der Sulfurisierungstemperatur zwischen 1.5 eV und 1.58 eV. Die Erhöhung von E_g wird über den Ga-Gehalt bestimmt. Allerdings ist E_g von Cu(In,Ga)S₂ bei einem Ga-Anteil von 30 % 1.9 eV, was weit oberhalb des, aus der Quantenausbeute bestimmten Wertes liegt. Dies ist auf die tiefenabhängige Ga-Konzentration in den Schichten zurückzuführen, da mit der Quantenausbeute ausschließlich die Bandlücke im Bereich der Eindringtiefe des Lichts bestimmt werden kann. Die gemessene Bandlücke ist ein Maß für den Ga-Gehalt im photovoltaisch aktiven Bereich der Solarzelle. Der Ga-Gehalt im grenzflächennahen Bereich ist nach Abschnitt 5.2.2 abhängig von T_s , womit auch die Bandlücke des photovoltaisch aktiven Bereichs eine Funktion der Sulfurisierungstemperatur ist.

Sb: In Sb-haltigen Zellen tritt insbesondere bei kleinen Wellenlängen eine verminderte Sammlung auf, die an einer Sb-freien getemperten Probe nicht zu beobachten ist (Abb. 5.9a). Damit ist dieser Effekt nicht mit temperaturbedingten Schwefelverlusten an der Oberfläche zu erklären. Mit steigendem Sb-Gehalt sinkt die Sammlung im Bereich kleiner Wellenlängen, was durch einen behinderten Ladungsträgertransport im grenzflächennahen Bereich verursacht wird (Kapitel 4).

Die Charakteristika eines vergrabenen Übergangs werden auch mit EBIC-Messungen gefunden. Bei EBIC-Messungen werden durch die variierte Energie eines einfallenden Elektronenstrahls Ladungsträger in unterschiedlichen Tiefen des Absorbers generiert. Ausführungen zur Anwendbarkeit der Methode in Chalkopyriten finden sich bei Scheer [100,104]. Die Sammlung im Absorber ist an der Grenzfläche deutlich geringer als tiefer in der Raumladungszone (Abb. 5.9b). Das Maximum der Sammlung liegt durch die Eindiffusion von Sb weiter im Absorber, während es für reines CuInS₂ direkt an der Grenzfläche Fenster/Absorber liegt. Wird der flache Verlauf der Sammlungsfunktion wieder als

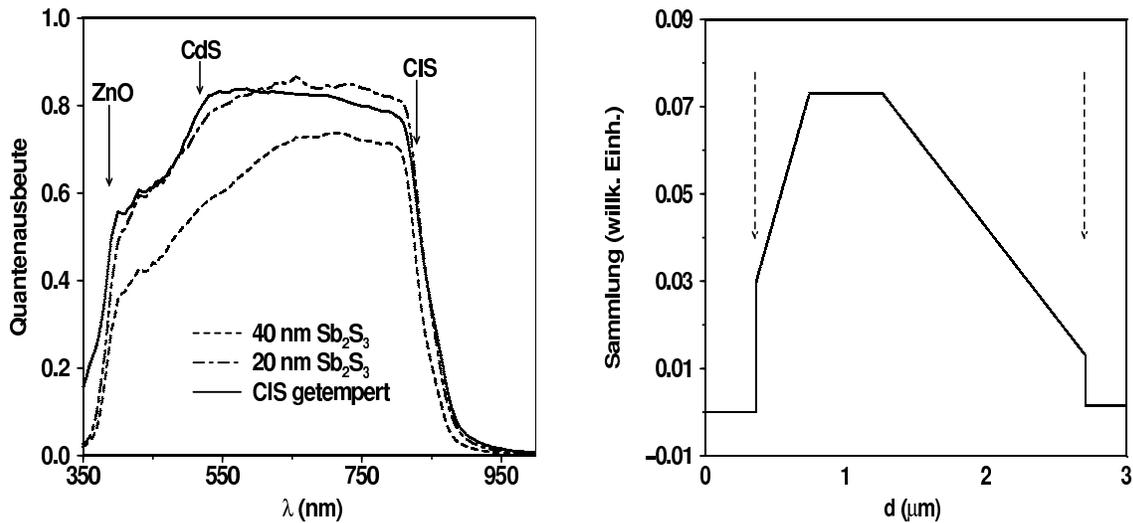


Abbildung 5.9: Photostrom-Sammlung in Sb-haltigen Solarzellen a) Quantenausbeute von Zellen mit unterschiedlichem Sb-Gehalt b) Sammlung aus EBIC-Messungen in einer Zelle, mit Sb-behandeltem Absorber. Pfeile markieren die Grenzen des Absorbers.

Maß für die Weite der Raumladungszone in Sb-behandelten Proben herangezogen, so ist $w \approx 0.7 \mu\text{m}$. Diese ist größer als bei unbehandelten CuInS₂-Zellen, was die Vermutung eines etwas flacheren Bandverlaufs durch die Sb-Zugabe unterstützt.

Chemische Oberflächenbehandlung: Der Verlauf der Quantenausbeute ändert sich durch die Behandlung des Absorbers mit schwefelfreiem Lösungsmittel nicht signifikant. Sind die Lösungsmittel schwefelhaltig, so treten folgende Veränderungen auf:

1. Dioxan + S: Der Anstieg im Bereich der Bandlücke des CuInS₂ ist abgeflacht und läßt in seiner Struktur auf weitere Störstellen schließen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde.
2. DMSO + S: Die Sammlung im Bereich bandkantennaher Wellenlängen, die durch das Verhältnis der Raumladungsweite zur Diffusionslänge bestimmt ist, ist für die DMSO + S behandelte Probe verringert (Abb. 5.10). Durch die chemische Oberflächenbehandlung bei niedrigen Temperaturen wird keine Beeinträchtigung der Volumen-Diffusionslänge erwartet, daher ist die verminderte Sammlung im bandkantennahen Bereich auf eine verringerte Raumladungszone zurückzuführen. Aus XPS-Messungen ist bekannt, daß die Zahl der donatorischen Zustände an der Oberfläche durch die DMSO-Behandlung erhöht und dadurch eine verstärkte Bandverbiegung im Absorber induziert wird. Bei der Ausbildung einer Raumladung muß aufgrund der Ladungsneutralität $w_n N_D = w_p N_A$ gelten. Wird N_D erhöht und gleichzeitig w_p verringert, so muß sich die effektive Dotierung des Absorbermaterials erhöhen. Dies ist aus der Tatsache heraus verständlich, daß dünne Chalkopyritfilme hochkompensierte Halbleiter sind [37]. Durch die Vergrößerung des Abstands des Fermi-niveaus zur Valenzbandkante ist die Kompensation im oberflächennahen Bereich weniger effektiv (Kapitel 4). Donatorische Zustände im Absorber, die unterhalb des Fermi-niveaus liegen, tragen nicht zur Gesamtladung bei, da diese durch die Besetzung

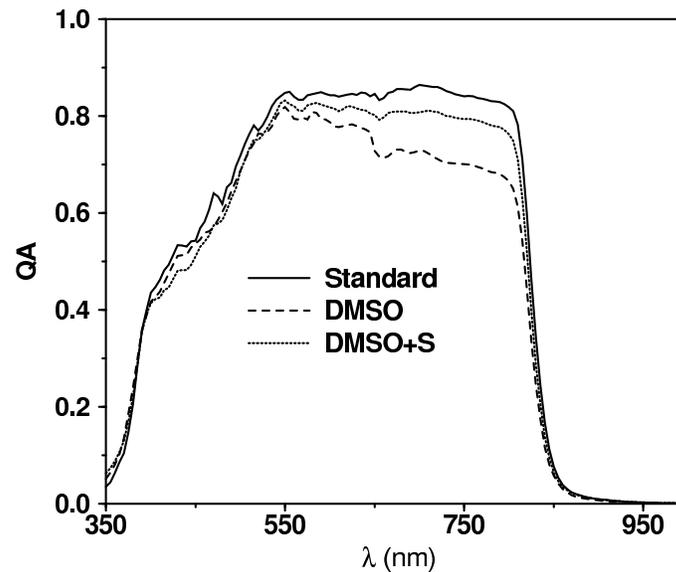


Abbildung 5.10: Einfluß einer DMSO + S - Behandlung auf die Sammlungseigenschaften der CuInS_2 -Solarzelle. Der Einfluß des reinen Lösungsmittels ist mit dargestellt.

mit Elektronen neutralisiert sind. Das heißt die effektive Dotierung des Absorbers wird in diesem Bereich erhöht.

5.3.2.2 Wirkungsgrad

Hier werden Wirkungsgrade von Zellen, deren Absorber im Standardverfahren präpariert wurde vorgestellt. Der Absorber besteht dabei aus einer einphasigen CuInS_2 -Schicht, deren Dotierung im Bereich 10^{17} cm^{-3} liegt. Die Sammlung der daraus gefertigten Zellen ist im Absorptionsbereich des CuInS_2 nur schwach wellenlängenabhängig und ist über die Rekombination des Photostroms an der Grenzfläche limitiert. Die Sammlung im Absorptionsbereich des CdS ist unter positiver Vorspannung vernachlässigbar klein. Unter negativer Vorspannung führt ein photoinduzierter Leitwert des CdS zu einer Überhöhung des Quantenausbeutesignals, welches mit einem beleuchtungsabhängigen Durchbruch der Kennlinie unter negativer Vorspannung ($U < 0.4 \text{ V}$) einhergeht (Abb. 5.11). Der höchste Wirkungsgrad, der mit Zellen erreicht wurde, die im Standardverfahren präpariert wurden liegt bei 11 %. Der Verlauf der Kennlinien mit den Kenngrößen der Hellkennlinie ist in Abb. 5.11 dargestellt. Die Auswirkungen der Absorbermodifikationen auf die Effizienz der Solarzellen wird im folgenden vorgestellt.

Ga: Mit der Ga-haltigen Präparation wurde einerseits ein verändertes Wachstum angestrebt, andererseits kann der Bandverlauf durch eine geringe Aufweitung der Bandlücke wesentlich verändert werden. Durch die Zugabe von Ga wurde ein geordnetes Wachstum der Absorberschichten erreicht, während kein Einfluß des Ga auf die Dotierung der Schicht nachgewiesen wurde. Die Ga-Konzentration in der Absorberschicht ist ortsabhängig, was einen Gradienten in der Bandlückenenergie des Absorbers zur Folge hat. Der Einbau von

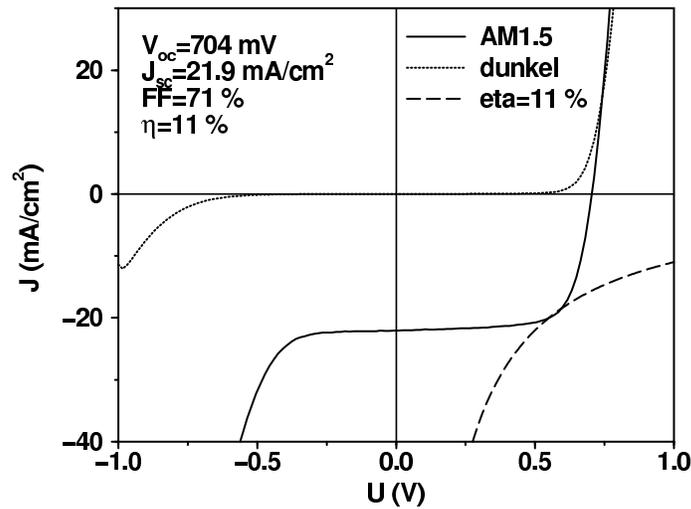


Abbildung 5.11: Hell- und Dunkelkennlinie einer effizienten Zelle mit Standardabsorber. Beleuchtung unter simulierten AM1.5 Bedingungen. Die Kenngrößen der Hellkennlinie sind angegeben.

Tabelle 5.5: Zellparameter von Ga-haltigen und Ga-freien CuInS₂-Zellen. Die Bandlücke ist ein Maß für den Ga-Gehalt im photovoltaisch aktiven Bereich der Zelle.

Probe	CIS	CIGS(825)	CIGS(875)
Gesamt Ga-Gehalt [%]	0	30	30
T_s [K]	825	825	875
E_g [eV]	1.50	1.52	1.57
U_{oc} [mV]	685	776	811
J_{sc} [mA/cm ²]	20.8	18.1	20.1
ff [%]	66	71	71
η [%]	9.4	10	11.6

geringen Mengen Ga führt zu einer Erhöhung der Zelleffizienz [25,76,133]. In Abb. 5.12 ist die Leerlaufspannung als Funktion der Bandlücke im photovoltaisch aktiven Bereich dargestellt [70], der Gesamt Ga-Gehalt ist in der Beschriftung der einzelnen Punkte angegeben. Die gestrichelte Linie in der Abbildung deutet ausgehend von einer effizienten Ga-freien Referenzzelle den Verlauf der Leerlaufspannung in Abhängigkeit der Bandlücke an, wenn ΔE_g ohne Verluste in einen U_{oc} -Zugewinn umgesetzt wird. Der Anstieg der Leerlaufspannung ist für Ga-haltige Zellen größer, was in Kapitel 6 diskutiert wird. Die Parameter von Ga-haltigen Zellen sind in Tab. 5.5 dargestellt.

Im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Ergebnissen [9,60] konnte durch die Zugabe von Ga eine Erhöhung der Leerlaufspannung erzielt werden, ohne dabei Einbußen im Füllfaktor hinnehmen zu müssen. Trotz Verlusten in der Stromdichte, die durch die etwas erhöhte Bandlücke verursacht werden, konnte somit eine verbesserte Effizienz durch die

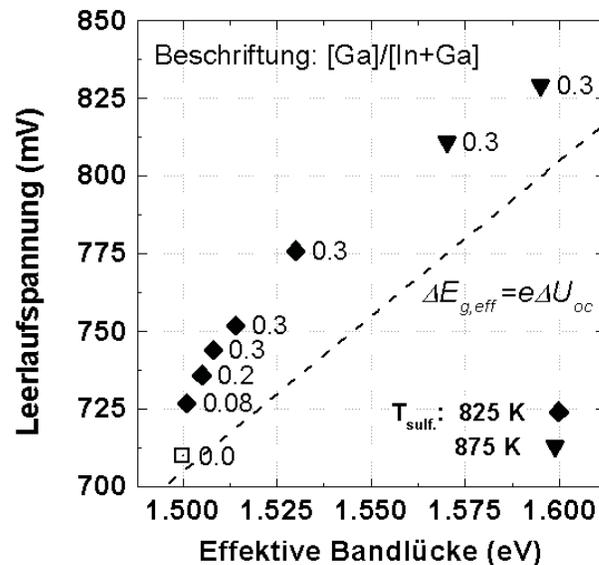


Abbildung 5.12: Leerlaufspannung in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Zellen in Abhängigkeit der Bandlücke [70]. Die effektive Bandlücke beschreibt E_g im photovoltaisch aktiven Bereich der Zelle. Die Gerade beschreibt den Verlauf der Leerlaufspannung, wenn $\Delta E_g = e\Delta U_{oc}$ gilt.

Zugabe von Ga in CuInS_2 -Schichten erzielt werden.

Eindiffusion von Sb_2S_3 : Eine Inversion der Grenzfläche wurde mit der Sb-Eindiffusion angestrebt. Diese führte zu einer inhomogenen Sb-Verteilung mit höheren Sb-Konzentrationen an der Oberfläche. Die Inversion der Grenzfläche konnte gezeigt werden, diese ist jedoch verbunden mit einem breiten Bereich verminderter Transporteigenschaften, in dem die Ladungsträger rekombinieren. Daher konnte durch die Sb-Eindiffusion keine Erhöhung des Wirkungsgrades erzielt werden.

Chemische Oberflächenbehandlung: Die gezielte Modifikation der Oberflächenzustände führt zu einem veränderten Feldverlauf und modifizierter Oberflächenzusammensetzung der Absorberschichten. Mit chemischer Oberflächenbehandlung wurde sowohl die effizienteste Zelle, als auch die höchste Leerlaufspannung einer Ga-freien Zelle erzielt. Aus Tab. 5.6 ist zu ersehen, daß auch die Behandlung mit reinem Lösungsmittel zu höheren Effizienzen führt. Die unbehandelten Referenzzellen, die bis auf die Oberflächenbehandlung den identischen Prozeß durchlaufen haben sind mit dargestellt. Die chemische Oberflächenbehandlung kann zur Stabilisierung des Herstellungsprozesses eingesetzt werden, da Zellen mit $\eta < 10\%$ erheblichen Effizienzgewinn verzeichnen, während bei sehr gutem Ausgangsmaterial keine Verbesserung mehr erzielt werden konnte [124]. Der Einfluß der Oberflächenbehandlung auf den Rekombinationsmechanismus in der Solarzelle wird in Kapitel 6 diskutiert.

Tabelle 5.6: Kenngrößen der Hellkennlinien von Zellen mit chemischer Oberflächenbehandlung. Die Standardreferenz der identischen Präparationseinheit ist jeweils angegeben

Probe	Behandlung	U_{oc} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	ff [%]	η [%]	
D171	standard	701	19.6	61	8.4	Präpa- rations- einheit1
D170	DMSO + S	734	20.3	62	9.3	
D376	standard	704	21.9	71	10.9	Präpa- rations- einheit2
D370	Dioxan	712	21.5	74	11.3	