

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die Leerlaufspannung in Heterostruktur-Solarzellen wird durch die Rekombination von Ladungsträgern begrenzt. Ziel dieser Arbeit war die Identifizierung dieses Rekombinationsmechanismus in Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von CuInS_2 . Die Klärung der Mechanismen, die die Leerlaufspannung bestimmen, ist insbesondere für Zellen relevant, deren Wirkungsgrad annähernd dem experimentell erreichbaren Maximum entspricht. In dieser Arbeit wurde daher ein Verfahren zur Herstellung effizienter CuInS_2 -Dünnschicht-Solarzellen entwickelt. Ansätze zur Erhöhung des Wirkungsgrades wurden mit Simulationsrechnungen aufgezeigt und experimentell umgesetzt.

In den Rechnungen konnte die Möglichkeit eines beleuchtungsabhängigen Bandverlaufs aufgezeigt werden. Die Untersuchung des Rekombinationsmechanismus erfolgte daher für Solarzellen mit und ohne Beleuchtung. Für die daraus resultierende Beleuchtungsabhängigkeit der Rekombination in CuInS_2 -Heterostruktur-Solarzellen wurde ein Modell entwickelt, das durch gezielte Experimente unter spektral variiertem Beleuchtung und durch Simulationsrechnungen bestätigt werden konnte.

Effiziente CuInS_2 -Dünnschicht-Solarzellen

Zur Herstellung von effizienten Dünnschicht-Solarzellen wurde in dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, in dem die CuInS_2 -Absorberschicht durch einen sequentiellen Verdampfungsprozeß hergestellt wird. Durch die kupferreiche Präparation entsteht eine zweiphasige Schicht, die aus CuInS_2 und CuS besteht. Die CuS -Sekundärphase kann durch einen KCN-Ätzschritt entfernt werden. Das einphasige CuInS_2 ist in der Größenordnung 10^{17}cm^{-3} dotiert, was mit Leitfähigkeits- und Kapazitätsmessungen bestimmt wurde. In Dünnschicht-Solarzellen mit diesem Absorber wird im Wellenlängenbereich zwischen 550 nm und 825 nm circa 80 % des einfallenden Lichtes in Photostrom umgewandelt. Die Sammlung ist durch die Rekombination des Photostroms an der Grenzfläche limitiert, was mit spannungsabhängigen Quantenausbeutemessungen gezeigt wurde. Die Sammlung aus der Fensterschicht ist vernachlässigbar klein. Der Wirkungsgrad dieser Zellen erreichte bis zu 11 % und ist damit mit den besten Ergebnissen anderer Gruppen vergleichbar.

Ansätze zur gezielten Modifikation der Absorberschichten wurden mit Modellrechnungen aufgezeigt. Der Einfluß von Grenzflächenzuständen auf den Bandverlauf und auf die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche wurde gezeigt. Die Rechnungen legten eine Reduzierung der Zustandsdichte an der Grenzfläche und eine Inversion der Grenzfläche zur Erhöhung des Wirkungsgrades nahe. Die Inversion der Grenzfläche kann

dabei sowohl durch eine n-Dotierung der Absorberoberfläche als auch durch geladene Grenzflächenzustände erreicht werden. Letztere wirken jedoch auch als Rekombinationszentren. Bei starker Inversion und geringer Lebensdauer der Löcher tritt eine verminderte Sammlung im niederwelligen Bereich auf.

Experimentelle Ansätze zur Verringerung der Störstellendichte waren die Einflußnahme auf die Wachstumsbedingungen des Absorbers durch die Zugabe von Ga und die Sättigung von Schwefelstellen durch eine Behandlung des Absorbers in schwefelhaltiger Lösung.

Die Zusammensetzung geätzter Absorberoberflächen wurde zur Untersuchung des Einflusses der chemischen Oberflächenbehandlung mit Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Ein Anteil an Sauerstoff ist dabei präparationsbedingt immer vorhanden. Das Verhältnis der Schwefelkonzentration zur Sauerstoffkonzentration verschiebt sich durch die naßchemische Schwefelbehandlung zugunsten des Schwefels. Die Position des Fermi-niveaus an der Grenzfläche ist ein weiteres Indiz für die effektive Sättigung der donatorischen Zustände. Letztere führte zu einer Verringerung der Rekombinationsgeschwindigkeit am Heterokontakt, was die Leerlaufspannung erhöhte.

Ga-haltige Schichten mit 30 % Ga bestehen nach Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop und Ramanmessungen aus einer geordneteren Kristallstruktur als Ga-freie Absorber. Auch die Zustandsdichte am Heteroübergang wurde dadurch reduziert. Eine verringerte Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche konnte aus Untersuchungen zum Rekombinationsmechanismus geschlossen werden. Die Leerlaufspannung wurde dadurch gegenüber der Ga-freien Zelle deutlich erhöht. Aus der Literatur ist ein Bandversatz im Leitungsband des CdS/CuInS₂-Übergangs bekannt. Die Verringerung desselben ist ein weiterer Ansatz zur Erhöhung der Effizienz in CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen. In Ga-haltigen Absorbern segregiert der Hauptteil des Ga als CuGaS₂ in der Nähe des Rückkontakts und nur geringe Mengen Ga diffundieren in den photovoltaisch aktiven Bereich der Zelle, was zu einer Erhöhung der Bandlücke auch in diesem Bereich führt. Der Einfluß der geringen Bandlückenerhöhung auf den Bandversatz im Leitungsband ist umstritten und konnte für die geringen Ga-Konzentrationen mit den verwendeten Methoden nicht untersucht werden.

Weitere Anstrengungen zur Steigerung des Wirkungsgrades wurden im Hinblick auf eine Inversion der Grenzfläche unternommen. Dazu wurde eine n-Dotierung der Absorberoberfläche durch den Einbau von Sb angestrebt. Außerdem wurde der Einfluß donatorischer Grenzflächenzustände mittels chemischer Oberflächenbehandlung des Absorbers untersucht.

Auf die Inversion der Grenzfläche durch die Eindiffusion von Sb konnte aus Quantenausbeutemessungen und elektronenstrahlinduzierten Photostrommessungen geschlossen werden. Allerdings wurde eine Steigerung der Effizienz durch die Sb-Eindiffusion nicht erzielt, da in Sb-haltigen Zellen ein breiter Bereich mit verminderten Sammlungseigenschaften existiert.

Eine erhöhte Konzentration an donatorischen Grenzflächenzuständen wurde mit der chemischen Oberflächenbehandlung mit reinem Lösungsmittel erreicht. Durch die Behandlung wurden Elemente der Gruppe VI von der Oberfläche entfernt. Die Inversion wurde mit lichtinduzierten Photoemissionsmessungen an geätzten Absorberoberflächen nachgewiesen. Trotz der Erhöhung der Zustandsdichte an der Grenzfläche konnte durch den veränderten Bandverlauf eine Erhöhung der Leerlaufspannung erzielt werden.

Rekombination in CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen

Zur Bestimmung der Rekombinationsmechanismen in CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen wurden die theoretischen Modelle aus der Literatur herangezogen. In einigen Fällen war eine Erweiterung der Theorie für die Anwendbarkeit auf die zu untersuchende Struktur notwendig. In Modellen, die für einen Schottky-Übergang hergeleitet sind, wird nicht berücksichtigt, daß nur ein Teil der Spannung über dem Absorber abfällt, was mit eigenen Rechnungen korrigiert wurde.

Die Grenzen der Anwendbarkeit auf komplexere Heteroübergänge wurden mit Simulationsrechnungen aufgezeigt. So können Rekombinationsmechanismen in der CuInS₂/CdS/ZnO-Heterostruktur qualitativ in sehr guter Näherung im analytischen Modell beschrieben werden. Bei der Anwesenheit von Grenzflächenzuständen kann jedoch von dem Diodenfaktor nicht mehr auf die Dotierung der Schichten geschlossen werden. Aus Simulationsrechnungen folgte außerdem, daß der Bandverlauf bei der Anwesenheit von Grenzflächenzuständen beleuchtungsabhängig sein kann. Daher wurde erstmals in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen eine systematische Untersuchung der Rekombination mit und ohne Beleuchtung durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Kennlinien wurde dabei zur Identifikation der Mechanismen herangezogen.

Der temperaturabhängige Verlauf des Diodenfaktors in der unbeleuchteten Solarzelle weist auf einen thermisch unterstützten Tunnelprozeß hin. Die Rekombination wird dadurch beschrieben, daß Löcher aus dem Valenzband des Absorbers in Zustände an der Grenzfläche tunneln. In der quantitativen Auswertung wird der Einfluß von geladenen Grenzflächenzuständen deutlich. Die Feldstärke im Absorber ist an der Grenzfläche zu hoch, als daß sie von der Dotierung des Volumenmaterials herrühren könnte.

Durch Absorbermodifikationen wird der prinzipielle Rekombinationsmechanismus nicht verändert, die Temperaturabhängigkeit des Diodenfaktors läßt aber auf eine veränderte Bandverbiegung bei hohen Ga-Konzentrationen an der Oberfläche und durch die chemische Oberflächenbehandlung schließen.

Auch in der beleuchteten Solarzelle findet die dominierende Rekombination der Ladungsträger an der Grenzfläche statt. Diese ist allerdings rein thermisch aktiviert. Der Einfluß der Grenzflächenzustände auf diesen Prozeß ist sehr groß, was sowohl experimentell als auch rechnerisch bestätigt wurde. Die Leerlaufspannung wird in diesem Modell auch durch den Bandversatz im Leitungsband limitiert, da die maximal erreichbare Spannung (bei 0 K) durch die kleinste effektive Bandlücke an der Grenzfläche gegeben ist. Diese beträgt bei den hier vorgestellten CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen 1.3 eV.

Durch die Modifikation des Absorbers konnte auch der Rekombinationsmechanismus der beleuchteten Solarzelle nicht verändert werden. Die Erhöhung der Leerlaufspannung ist auf eine verringerte Dichte der Grenzflächenzustände oder auf einen veränderten Bandverlauf zurückzuführen.

Die Rekombination in CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen ändert sich also dahingehend, daß im Dunkeln ein tunnelunterstützter Prozeß dominiert, während unter Beleuchtung die Rekombination rein thermisch aktiviert ist. Die Beleuchtungsabhängigkeit der Rekombination in CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen wird in der hier entwickelten Modellvorstellung auf einen beleuchtungsabhängigen Bandverlauf zurückgeführt. Dieser kann

nur durch die Umladung von Grenzflächenzuständen verursacht werden. Die Existenz von geladenen Grenzflächenzuständen ist aus der Interpretation des Rekombinationsmechanismus der unbeleuchteten Solarzelle bekannt. Zur Beschreibung des Bandverlaufs wurde ein Modell aus der Literatur mit Simulationsrechnungen auf seine Gültigkeit hin überprüft. In diesem ist die Wechselwirkung von akzeptorischen Grenzflächenzuständen und donatorischen Störstellen im Absorber für die Beleuchtungsabhängigkeit der Feldstärke verantwortlich. Ist dieses Modell gültig, so findet eine verminderte Feldstärke unter Beleuchtung nur dann statt, wenn Elektronen an die Grenzfläche injiziert werden. Mit Kennlinienmessungen unter variierter spektraler Beleuchtung konnte dieses Verhalten bestätigt werden.