

4 Rekombination und Transport

Die hier untersuchten ZnO/CdS/CuInS₂-Solarzellen weichen besonders stark in den tatsächlich erreichten Leerlaufspannungen von den theoretisch möglichen Werten ab (siehe Abschnitt 2.1.2). Da die dominierenden Rekombinations-Mechanismen in diesen Solarzellen die Höhe der Leerlaufspannungen bestimmen (siehe Abschnitt 2.2.4), sollen in diesem Kapitel die Rekombinations-Mechanismen, die den Ladungsträger-Transport in Chalkopyrit-Solarzellen unter positiven Vorspannungen (Bereich IV in Abb. Abbildung 2.6) dominieren, identifiziert werden. Zunächst sollen die Unterschiede im Ladungsträger-Transport zu den verwandten und besser erforschten CuInSe₂- und CuGaSe₂-basierten Chalkopyrit-Solarzellen herausgearbeitet werden (Abschnitt 4.1 und Abschnitt 4.2.1). Für CuInS₂-basierte Solarzellen hat Hengel [Hengel00a] herausgefunden, dass die Rekombination über Zustände an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche (siehe Abschnitt 2.2.4) den Ladungsträger-Transport dominiert und dass der dominierende Rekombinations-Mechanismus vom Beleuchtungszustand beeinflusst wird. In diesem Kapitel soll untersucht werden, wie sich die Transporteigenschaften in Abhängigkeit von der Präparations-Methode der CuInS₂-Absorber und in Abhängigkeit vom Einbau der Elemente Ag und Ga in den Absorber verändern (Abschnitt 4.2.2 und Abschnitt 4.2.3). Das Ziel ist dabei, neben einem besseren Verständnis der Beleuchtungs-Abhängigkeit des dominierenden Rekombinations-Mechanismus, eine Erhöhung der Leerlaufspannung durch eine Verschiebung des dominierenden Rekombinations-Mechanismus von der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche in die Raumladungszone innerhalb des Absorbers zu erreichen.

Zur Weiterentwicklung des Verständnisses des Ladungsträger-Transports in CuInS₂-basierten Solarzellen werden die Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinien, die man im Rahmen des Ein-Dioden-Modells Parallel- und Serienwiderstand zuordnet (Bereiche III und V in Abbildung 2.6), auf ihre physikalischen Ursachen hin untersucht (Abschnitt 4.3). Schließlich wird in Abschnitt 4.4 diskutiert, ob sich die verschiedenen Beobachtungen zum Ladungsträger-Transport in CuInS₂-basierten Solarzellen im Rahmen eines einheitlichen Modells erklären lassen. Die Generation von Ladungsträgern und die Transporteigenschaften unter negativen Spannungen werden gesondert in Kapitel 5 betrachtet.

4.1 Ladungsträger-Transport in CuInSe₂- und CuGaSe₂-basierten Solarzellen

In diesem Abschnitt werden die Transporteigenschaften von CuInSe₂- und CuGaSe₂-basierten Solarzellen untersucht, um sie in Abschnitt 4.2.1 denen von CuInS₂-basierten Solarzellen gegenüberzustellen und so die grundlegenden Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den dominierenden Rekombinations-Mechanismen zu erklären. Die CuInSe₂- und die CuGaSe₂-basierten Solarzellen sind vom Ångström Solar Center, Uppsala, zur Verfügung gestellt worden [Kessler01].

Wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert, sind für Aussagen über die dominierenden Rekombinations-Mechanismen in Dünnschicht-Solarzellen die Temperatur-Abhängigkeit des Dioden-Qualitäts-Faktors A und die Größe der Aktivierungsenergie E_A von entscheidender Bedeutung. Dabei gibt die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren A vor allem Aufschluss über den Einfluss der Tunnel-Mechanismen auf den dominierenden Transport-Prozess und die Höhe der Aktivierungsenergie E_A über den Ort innerhalb des Heteroübergangs an dem die dominierende Rekombination stattfindet. Die Aktivierungsenergie lässt sich am einfachsten aus der Extrapolation der Leerlaufspannung U_{OC} zu 0 K nach Gleichung (2.19) bestimmen. Die Temperatur-Abhängigkeit der Leerlaufspannungen für eine CuInSe_2 -, eine Cu(In,Ga)Se_2 -, eine CuGaSe_2 - und eine CuInS_2 -basierte Solarzelle sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

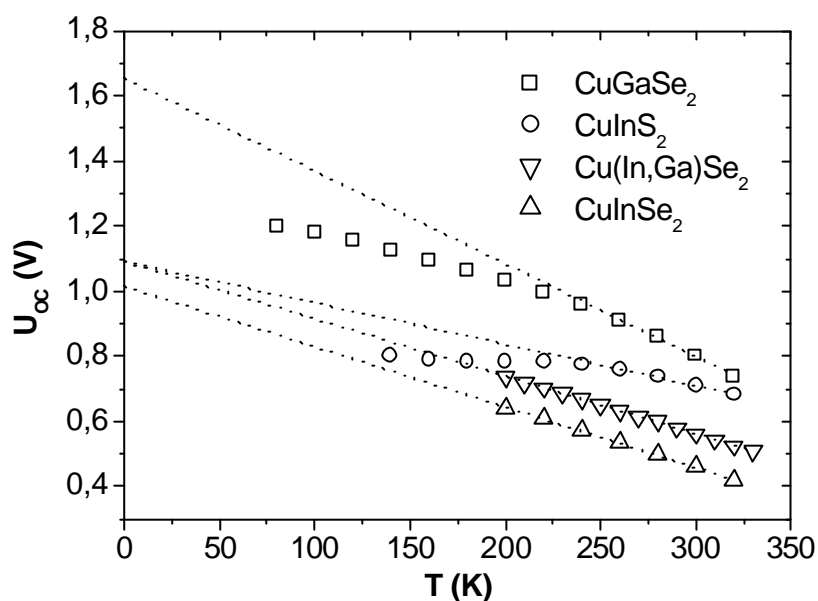


Abbildung 4.1: Leerlaufspannung U_{OC} in Abhängigkeit von der Temperatur T für eine CuInSe_2 -, eine Cu(In,Ga)Se_2 -, eine CuGaSe_2 - und eine CuInS_2 -basierte Solarzelle; mit der jeweiligen Extrapolation der Leerlaufspannung zu 0 K.

Die Extrapolation der Leerlaufspannung zu 0 K führt für die CuInSe_2 -, die Cu(In,Ga)Se_2 - und die CuGaSe_2 -basierten Solarzellen zu Aktivierungsenergien E_A ($(1,01 \pm 0,03)$ eV, $(1,09 \pm 0,03)$ eV und $(1,65 \pm 0,04)$ eV) die den Bandlücken E_g des jeweiligen Absorbers (1,04 eV, 1,1 eV und 1,68 eV) nahe kommen. Für die CuInS_2 -basierten Solarzellen hingegen liegen diese Werte immer deutlich unterhalb der Bandlücke. Sie führen bei einer Bandlücke des CuInS_2 von 1,5 eV zu Werten von maximal 1,2 eV (in Abbildung 4.1 beispielsweise zu $(1,09 \pm 0,04)$ eV). Die hier untersuchten Cu(In,Ga)Se_2 -basierten Solarzellen verhalten sich im Ladungsträger-Transport qualitativ, wie die CuInSe_2 -basierten Solarzellen und werden deswegen im Weiteren nicht mehr gesondert betrachtet.

Die Abweichungen in der Temperatur-Abhängigkeit der Leerlaufspannungen von den Geraden bei tieferen Temperaturen, wie sie für die CuInS_2 - und die CuGaSe_2 -basierten Solarzellen in Abbildung 4.1 gepunktet dargestellt sind, können verschiedene Gründe haben.

Zum einen wurde für CuInS₂-basierte Solarzellen für Temperaturen kleiner als 250 K eine Abweichung von der Geraden aufgrund der Temperatur-Abhängigkeit des Photostroms J_{ph} nachgewiesen [Hengel00b]. Zum anderen ergibt sich nach Gleichung (2.19) für die Temperatur-Abhängigkeit der Leerlaufspannung nur dann eine Gerade, wenn der Dioden-Qualitäts-Faktor nicht oder nur schwach temperaturabhängig ist. Solche Einflüsse können verhindern, dass die Leerlaufspannung gegen die Aktivierungsenergie extrapoliert. Sicherer lässt sich für stärker temperaturabhängige Dioden-Qualitäts-Faktoren die Aktivierungsenergie nach Gleichung (2.20) aus den korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten ermitteln.

Um die Dioden-Qualitäts-Faktoren A und die Aktivierungsenergien E_A aus den Sperrsättigungs-Stromdichten zu ermitteln, werden Strom-Spannungs-Kennlinien bei variierten Temperaturen und Beleuchtungs-Intensitäten gemessen und, wie in Kapitel 3 beschrieben, ausgewertet. Die aus der Analyse der Kennlinien gewonnenen Dioden-Qualitäts-Faktoren sind in Abbildung 4.2 a) zunächst für eine CuInSe₂- und eine CuGaSe₂-basierte Solarzelle dargestellt. Die schwache Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren $A(T)$ der CuInSe₂-basierten Solarzelle bei Werten nahe 1,5 bestätigt die Aussagen von Walter [Walter94b] über einen thermisch aktivierten Transportprozess als dominierenden Rekombinations-Mechanismus. Der starke Anstieg der Dioden-Qualitäts-Faktoren zu niedrigen Temperaturen in CuGaSe₂-basierten Solarzellen deutet auf einen Tunnelbeitrag zum dominierenden Rekombinations-Mechanismus hin. Weder die CuInSe₂- noch die CuGaSe₂-basierte Solarzelle weisen qualitative Unterschiede zwischen der Hell- und Dunkel-Charakteristik auf.

Mit der Kenntnis der Dioden-Qualitäts-Faktoren $A(T)$ und der Sperrsättigungs-Stromdichten $J_0(T)$ können nun die Aktivierungsenergien E_A noch einmal unabhängig von der Temperatur-Abhängigkeit der Leerlaufspannung bestimmt werden. Dafür trägt man die um die jeweiligen Dioden-Qualitäts-Faktoren korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten nach Gleichung (2.20) in einer Arrhenius-Darstellung auf. In der Auftragung $A \cdot \ln J_0(1/T)$ sollte eine Gerade entstehen, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie E_A auch für temperaturabhängige Dioden-Qualitäts-Faktoren ergibt. In Abbildung 4.2 b) sind die korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten für die CuInSe₂- und die CuGaSe₂-basierten Solarzellen über der inversen Temperatur aufgetragen. Ebenso wie bei der Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren weisen weder die CuInSe₂- noch die CuGaSe₂-basierte Solarzelle einen Unterschied in der Temperatur-Abhängigkeit der Sperrsättigungs-Stromdichten mit und ohne Beleuchtung auf. Die Steigungen ergeben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Extrapolationen der Leerlaufspannungen (Abbildung 4.1) für beide Solarzelltypen Aktivierungsenergien E_A in Höhe der Bandlücken E_g des jeweiligen Absorbers.

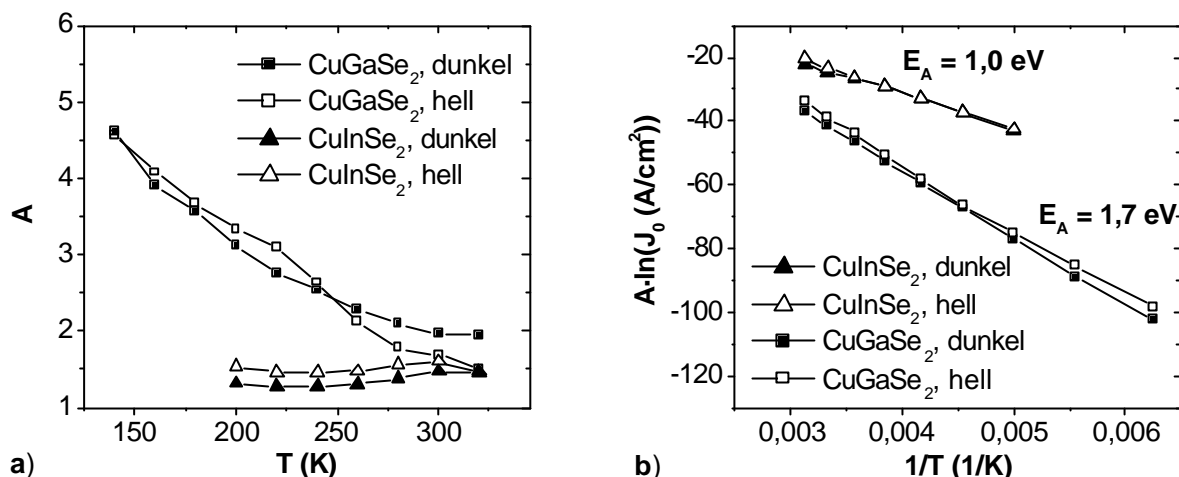


Abbildung 4.2: Für eine CuInSe₂- und eine CuGaSe₂-basierte Solarzelle sind jeweils aus der Analyse der Dunkelkennlinien mit Kurvenanpassungen nach Gleichung (2.21) (gefüllte Symbole) und der Analyse der Hellkennlinien mit Kurvenanpassungen nach Gleichung (3.3) (offene Symbole) a) die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren $A(T)$ und b) eine Arrhenius-Darstellung der um die Dioden-Qualitäts-Faktoren korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten J_0 mit den nach Gleichung (2.20) aus den Steigungen ermittelten Aktivierungsenergien E_A dargestellt; die Verbindungslinien dienen zur leichteren Zuordnung der Messpunkte.

Für die CuInSe₂-basierte Solarzelle ergibt sich aus der Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren und der Aktivierungsenergie in Höhe der Bandlücke folgendes Bild für den dominierenden Rekombinations-Mechanismus: Der Rekombinations-Strom wird durch Elektronen und Löcher, die über Störstellen innerhalb der Raumladungszone rekombinieren, dominiert, wobei der Transport der Ladungsträger an den Ort der Rekombination thermisch aktiviert ist. Für die Rekombination über nur eine Störstelle in der Mitte der Bandlücke würde man einen Dioden-Qualitäts-Faktor von 2 und nicht wie beobachtet von ca. 1,5 erwarten. Diese Erniedrigung der Dioden-Qualitäts-Faktoren kann mit Hilfe einer exponentiell Verteilung von Störstellen in der Bandlücke nach Gleichung (2.57) erklärt werden. Für die sehr ähnlichen Cu(In,Ga)Se₂-basierten Solarzellen mit niedrigen Ga-Gehalten werden qualitativ übereinstimmende Ergebnisse in der Literatur [Engelhardt98, Rau99c] diskutiert, denen zufolge die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren zumindest oberhalb von 200 K mit Gleichung (2.38) beschrieben werden kann. In den CuInSe₂-basierten Solarzellen dominiert also die thermisch aktivierte Rekombination über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone. Die veröffentlichten Ergebnisse wurden aus den Analysen der Hellkennlinien ermittelt. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass dieser Rekombinations-Mechanismus unabhängig vom Beleuchtungszustand der CuInSe₂-basierten Solarzellen den Ladungsträger-Transport dominiert.

Der dominierende Rekombinations-Mechanismus der CuGaSe₂-basierten Solarzelle sollte, nach der Aktivierungsenergie in Höhe der Bandlücke des Absorbers zu schließen, ebenfalls in der Raumladungszone lokalisiert sein. Nadenau [Nadenau00] berichtet diesbezüglich, dass

dies jedoch nur für CuGaSe₂-basierte Solarzellen zutrifft, deren Absorberschicht Ga-reich und auf Na-haltigen Substrat gewachsen wurde. Für CuGaSe₂-basierte Solarzellen hingegen, deren Absorberschicht Cu-reich gewachsen wurde, ergeben sich niedrigere Aktivierungsenergien. In der hier untersuchten CuGaSe₂-basierten Solarzelle handelt es sich in Übereinstimmung damit ebenfalls um einen Ga-reich auf Na-haltigen Substrat gewachsenen Absorber. Zusammen mit dem starken Anstieg der Dioden-Qualitäts-Faktoren zu niedrigen Temperaturen hin, kann man die Aktivierungsenergie in Höhe der Bandlücke des Absorbers wie bei der CuInSe₂-basierten Solarzelle mit einer dominierenden Rekombination der Elektronen und Löcher über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone erklären. Im Unterschied zu dem Verhalten der CuInSe₂-basierten Solarzelle ist dieser Prozess jedoch im CuGaSe₂ stark tunnelunterstützt. Aus der Anpassung der Temperatur-Abhängigkeit des inversen Dioden-Qualitäts-Faktors nach Gleichung (2.57) ergeben sich zum einen Werte für die charakteristische Energie kT^* zur Beschreibung der Verteilung der Störstellen, zum anderen für die charakteristische Energie E_{00} , welche den Übergang vom tunnelunterstützten Prozess zur reinen thermischen Aktivierung beschreibt. Die an der hier untersuchten CuGaSe₂-basierten Solarzelle ermittelten Werte stimmen sehr gut mit denen von Nadenau [Nadenau00] überein, die an Ga-reich auf Na-haltigen Substraten gewachsenen CuGaSe₂-basierten Solarzellen ermittelt wurden: Für E_{00} liegt der Wert bei (22 ± 1) meV gegenüber 23 meV, und für kT^* liegt der Wert bei (108 ± 4) meV gegenüber 105 meV. In der hier untersuchten CuGaSe₂-basierten Solarzelle ist also die tunnelunterstützte Rekombination über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone dominierend. Auch für die CuGaSe₂-basierten Solarzellen konnte gezeigt werden, dass der Rekombinations-Mechanismus unabhängig vom Beleuchtungszustand der Solarzellen den Ladungsträger-Transport dominiert.

4.2 Dioden-Charakteristika in CuInS₂-basierten Solarzellen

Wie in Abschnitt 2.2.3 diskutiert, nimmt für Chalkopyrit-Solarzellen mit Absorber-Bandlücken größer 1,2 eV die Leerlaufspannung nicht mehr im gleichen Maß wie die Absorber-Bandlücke zu, so wie es für Bandlückenvariationen zwischen 1 eV und 1,2 eV der Fall ist. In dieses Bild reihen sich die CuInS₂-basierten Solarzellen mit Leerlaufspannungen bis ca. 740 mV bei einer Bandlücke von 1,5 eV ein. Eine wesentliche Beobachtung bezüglich des Einflusses der Präparation von Cu-reich gewachsenen CuInS₂-basierten Solarzellen ist die Unabhängigkeit der Höhe der Leerlaufspannungen von der jeweiligen Präparations-Methode des CuInS₂-Absorbers. Unabhängig von der Abscheide-Methode der Vorläuferschichten sowie dem sich anschließenden Sulfurierungs-Prozess (siehe Abschnitt 2.1.3) ergeben sich für gute Solarzellen Leerlaufspannungen von (720 ± 20) mV. Leerlaufspannungswerte in diesem Bereich werden für CuInS₂-basierten Solarzellen schon seit vielen Jahren erreicht [Walter94b]. Höhere Leerlaufspannungen mit Werten über 770 mV konnten mit CuInS₂-Absorbern bisher nur unter derart starken Einbußen im Füllfaktor (siehe Abschnitt 2.1.2) erreicht werden, dass sich der resultierende Wirkungsgrad deutlich verringerte [Braunger96a]. Es stellt sich daher die Frage, wieso trotz der nach der Bandlücke des Absorbers theoretisch

möglichen Leerlaufspannungen bis zu 1000 mV [Schock00] so verschiedene Absorber-Präparations-Methoden wie die verschiedenen sequentiellen Prozessen oder die Koverdampfung auf die resultierende Leerlaufspannung der CuInS₂-basierten Solarzellen kaum einen Einfluss haben, obwohl sehr wohl Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften beobachtet werden [Siemer00, Werner00]. Welche Rekombinations-Mechanismen dafür im Sulfid-System verantwortlich sind, soll im Folgenden ermittelt werden. Dazu werden in Abschnitt 4.2.1 CuInS₂-basierte Solarzellen mit Absorbern aus unterschiedlichen Präparationen, in Abschnitt 4.2.2 CuInS₂-basierte Solarzellen mit Absorbern, die mit Ag dotiert wurden, und in Abschnitt 4.2.3 Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzellen, bei denen Indium isovalent mit Gallium ersetzt wurde, untersucht. Da wesentliche Zusammenhänge bezüglich der Rekombinations-Mechanismen erst bei Betrachtung aller untersuchten sulfid-basierten Solarzellen deutlich werden, werden in den nächsten drei Abschnitten zunächst die Ergebnisse nach Präparation der Absorberschichten getrennt vorgestellt, um diese dann in Abschnitt 4.2.4 vergleichend zu diskutieren.

4.2.1 Einfluss der Absorber-Präparation

In Abbildung 4.3 a), c) und e) sind die Temperatur-Abhängigkeiten der Dioden-Qualitäts-Faktoren $A(T)$ aus der Analyse der Dunkel- und der Hellkennlinien für ZnO/CdS/CuInS₂-Solarzellen dargestellt, deren CuInS₂-Absorberschichten in unterschiedlichen Methoden präpariert wurden (siehe Tabelle 2.1). Die ZnO- und CdS-Schichten der Solarzellen wurden jeweils unter gleichen Bedingungen, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, abgeschieden. Bevor auf die Unterschiede in den Ergebnissen für die CuInS₂-basierten Solarzellen mit unterschiedlich präparierten Absorbern eingegangen werden soll, werden zunächst die grundlegenden Unterschiede in den dominierenden Rekombinations-Mechanismen zwischen den CuInS₂-basierten Solarzellen und den CuInSe₂- und CuGaSe₂-basierten Solarzellen diskutiert.

Unabhängig von der Präparations-Methode der Absorberschichten zeigen die CuInS₂-basierten Solarzellen in Abbildung 4.3 unterschiedliche Temperatur-Abhängigkeiten der Dioden-Qualitäts-Faktoren aus der Analyse der Dunkelkennlinien und der Analyse der Hellkennlinien. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den Ergebnissen von den CuInSe₂- und CuGaSe₂-basierten Solarzellen (Abbildung 4.2), bei denen keine Beleuchtungs-Abhängigkeit für die Temperatur-Abhängigkeiten der Dioden-Qualitäts-Faktoren auftritt.

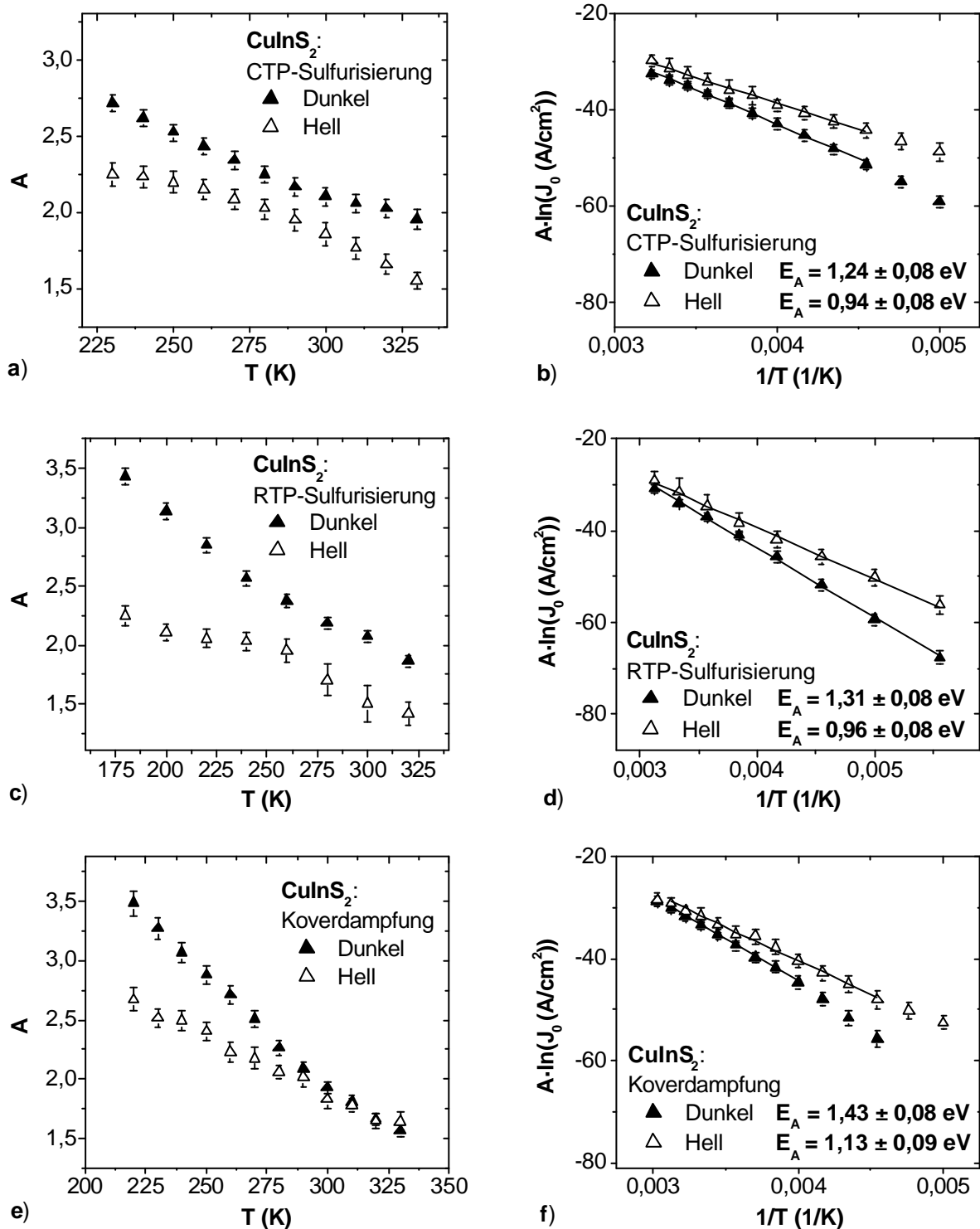


Abbildung 4.3: a), c) und e) Temperatur-Abhängigkeiten der Dioden-Qualitäts-Faktoren $A(T)$ und b), d) und f) Arrhenius-Darstellungen der um die Dioden-Qualitäts-Faktoren korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten J_0 mit den nach Gleichung (2.20) aus den Steigungen ermittelten Aktivierungsenergien E_A ; die Ergebnisse sind jeweils für ZnO/CdS/CuInS₂-Solarzellen dargestellt, deren Absorber in a) und b) der CTP-Sulfurisierung, c) und d) der RTP-Sulfurisierung und in e) und f) der Koverdampfung hergestellt wurden; jeweils rechts und links aus der gleichen Analyse der Hellkennlinien (offene Symbole) und aus der gleichen Analyse der Dunkelkennlinien (gefüllte Symbole).

Für die Dioden-Qualitäts-Faktoren aus den Analysen der Dunkelkennlinien der CuInS_2 -basierten Solarzellen zeigt ein mit abnehmender Temperatur steigender Dioden-Qualitäts-Faktor mit Werten größer 2 einen signifikanten Tunneleinfluss auf den dominierenden Rekombinations-Mechanismus an (Abschnitt 2.2.4.2). Die Dioden-Qualitäts-Faktoren aus den Analysen der Hellkennlinien liegen bei deutlich niedrigeren Werten, als diejenigen aus der Analyse der Dunkelkennlinien. Das lässt darauf schließen, dass die dominierenden Rekombinations-Mechanismen unter Beleuchtung weniger stark von Tunnelprozessen dominiert sind als im unbeleuchteten Zustand.

In Abbildung 4.3 b), d) und f) sind jeweils die korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten aus den Analysen der Dunkelkennlinien und aus den Analysen der Hellkennlinien für die CuInS_2 -basierten Solarzellen dargestellt, deren Absorberschichten mit unterschiedlichen Methoden präpariert wurden. Die Aktivierungsenergien E_A für die CuInS_2 -basierten Solarzellen aus der Analyse der Dunkelkennlinien liegen zwischen 1,1 eV und 1,5 eV und aus der Analyse der Hellkennlinien zwischen 0,9 eV und 1,3 eV. Wie bei der Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren zeigen die CuInS_2 -basierten Solarzellen im Unterschied zu den CuInSe_2 - und die CuGaSe_2 -basierten Solarzellen auch in der Temperatur-Abhängigkeit der Sperrsättigungs-Stromdichten eine Abhängigkeit vom Beleuchtungszustand.

Den Ergebnissen der Dioden-Qualitäts-Faktoren zufolge ändert sich der dominierende Rekombinations-Mechanismus in CuInS_2 -basierten Solarzellen in Abhängigkeit vom Beleuchtungszustand. Dies wurde bereits von Hengel [Hengel00a] für ZnO/CdS/CuInS_2 -Solarzellen, deren Absorber mit der konventionellen thermischen Sulfurisierung (CTP) hergestellt wurden, gezeigt. Darüber hinaus wird hier erstmals gezeigt, dass die beobachtete Abhängigkeit vom Beleuchtungszustand auch auf die Temperatur-Abhängigkeit der Sperrsättigungs-Stromdichten und die daraus folgenden Aktivierungsenergien zutrifft. Eine vergleichbare Beleuchtungs-Abhängigkeit wird weder an den CuInSe_2 - oder den CuGaSe_2 -basierten Solarzellen beobachtet (siehe Abbildung 4.2).

Für die CuInS_2 -basierten Solarzellen weisen die Aktivierungsenergien aus der Analyse der Hellkennlinien mit Werten deutlich kleiner als die Bandlücke auf dominierende Rekombination über Zustände an der Grenzfläche zwischen Absorber und Pufferschicht hin (siehe Abschnitt 2.2.4). Da die Aktivierungsenergien aus der Analyse der Dunkelkennlinien auch Werte in Höhe der Bandlücke annehmen können, scheint im Dunkeln zumindest bei einigen Solarzellen die dominierende Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone stattzufinden. Eine dominierende Rekombination über Zustände an der CdS/CuInS_2 -Grenzfläche kann nämlich nicht zu Aktivierungsenergien in Höhe der Bandlücke des Absorbers führen (siehe Abschnitt 2.2.4). Die dominierenden Rekombinations-Prozesse im Dunkeln, und teilweise auch die unter Beleuchtung, werden durch Tunnel-Prozesse unterstützt. Bei den CuInS_2 -basierten Solarzellen ist also im Dunkeln die tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone oder an der Grenzfläche dominierend, wohingegen die dominierende Rekombination unter Beleuchtung weniger stark tunnelunterstützt ist und immer über Störstellen an der Grenzfläche stattfindet.

Der stärkere Einfluss der Rekombination über Zustände an der Heterogrenzfläche in den CuInS_2 -basierten Solarzellen gegenüber den CuInSe_2 -basierten Solarzellen kann mit der relativ zur Bandlücke E_g des Absorbers größeren Potential-Barriere F^P_b zur Grenzfläche in

CuInSe₂-basierten Solarzellen erklärt werden (siehe Abbildung 2.10). Sowohl die veränderte Bandanpassung im Leitungsband an der Pufferschicht/Absorber-Grenzfläche als auch das Auftreten der Bandlückenaufweitung in den CuInSe₂-basierten Solarzellen (siehe Abbildung 2.9) erhöht die Potential-Barriere F^p_b zur Heterogrenzfläche für die Löcher und vermindert somit die Rekombination über Zustände an der Heterogrenzfläche (siehe Gleichung (2.59)).

In Abbildung 4.3 sind die Temperatur-Abhängigkeiten der Dioden-Qualitäts-Faktoren $A(T)$ jeweils für ZnO/CdS/CuInS₂ Solarzellen dargestellt, deren Absorber in a) der konventionellen thermischen Sulfurisierung (CTP) und c) der schnellen thermischen Sulfurisierung (RTP) aus aufgesputterten Vorläuferschichten oder e) in der simultanen Verdampfung der Elemente hergestellt wurden.

In der Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren aus der Analyse der Dunkelkennlinien zeigen sich nur leichte Variationen in Abhängigkeit von der Absorber-Präparation. Für die CuInS₂-basierten Solarzellen, deren Absorber in der konventionellen thermischen Sulfurisierung (CTP) hergestellt wurden, liegt der Mittelwert des Dioden-Qualitäts-Faktors bei 200 K bei $3,4 \pm 0,5$ und für die CuInS₂-basierten Solarzellen, deren Absorber in der schnellen thermischen Sulfurisierung (RTP) hergestellt wurden, bei $3,0 \pm 0,3$. Die Dioden-Qualitäts-Faktoren aus der Analyse der Hellkennlinien liegen für die CuInS₂-basierten Solarzellen, deren Absorber in der konventionellen thermischen Sulfurisierung (CTP) hergestellt wurden, bei 200 K bei $2,1 \pm 0,3$ und für die CuInS₂-basierten Solarzellen, deren Absorber in der schnellen thermischen Sulfurisierung (RTP) hergestellt wurden, bei $1,9 \pm 0,5$. Wie man in Abbildung 4.3 erkennen kann erreichen teilweise auch die Dioden-Qualitäts-Faktoren aus der Analyse der Hellkennlinien bei 200 K Werte größer 2, weswegen der Tunneleinfluss unter Beleuchtung nicht bei allen untersuchten Solarzellen vernachlässigbar ist.

Nahezu konstante Dioden-Qualitäts-Faktoren mit Werten zwischen 1 und 2, wie sie von Hengel [Hengel00a] an CuInS₂-basierten Solarzellen gefunden wurden, bestätigen sich somit nicht für alle CuInS₂-basierten Solarzellen aus den hier untersuchten Präparations-Methoden. Dort wurden ZnO/CdS/CuInS₂-Solarzellen untersucht, deren Absorber zwar mit einer konventionellen thermischen Sulfurisierung (CTP) hergestellt wurden, jedoch wurden die Vorläuferschichten nicht aufgesputtert, sondern aufgedampft.

In Abbildung 4.3 sind die Arrhenius-Darstellungen der um die Dioden-Qualitäts-Faktoren korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten J_0 mit den nach Gleichung (2.20) aus den Steigungen ermittelten Aktivierungsenergien E_A jeweils für ZnO/CdS/CuInS₂-Solarzellen dargestellt, deren Absorber in b) der konventionellen thermischen Sulfurisierung (CTP) und d) der schnellen thermischen Sulfurisierung (RTP) aus aufgesputterten Vorläuferschichten oder f) in der simultanen Verdampfung der Elemente hergestellt wurden.

In den Aktivierungsenergien aus der Analyse der Sperrsättigungs-Stromdichten ergeben sich ebenfalls leichte Variationen in Abhängigkeit von der Absorber-Präparation. Die Aktivierungsenergien aus der Analyse der Dunkelkennlinien liegen für die CuInS₂-basierten Solarzellen, deren Absorber in der konventionellen thermischen Sulfurisierung (CTP) hergestellt wurden, bei $1,42 \pm 0,15$ und für die CuInS₂-basierten Solarzellen, deren Absorber in der schnellen thermischen Sulfurisierung (RTP) hergestellt wurden, bei $1,27 \pm 0,10$. Die

Aktivierungsenergien aus der Analyse der Hellkennlinien hingegen liegen für die CuInS_2 -basierten Solarzellen, deren Absorber in der CTP-Sulfurisierung hergestellt wurden, bei $1,23 \pm 0,12$ und für die CuInS_2 -basierten Solarzellen, deren Absorber in der RTP-Sulfurisierung hergestellt wurden, bei $1,09 \pm 0,10$.

Aus den Temperatur-Abhängigkeiten der Dioden-Qualitäts-Faktoren und den Aktivierungsenergien aus der Analyse der Sperrsättigungs-Stromdichten von CuInS_2 -basierten Solarzellen mit Absorberschichten aus verschiedenen Präparations-Methoden lassen sich allerdings keine signifikanten Einflüsse der Präparations-Methode der Absorberschichten auf die dominierenden Rekombinations-Mechanismen der CuInS_2 -basierten Solarzellen erkennen. Es zeigt sich jedoch für die hier untersuchten Solarzellen eine Korrelation zwischen der Höhe der Dioden-Qualitäts-Faktoren bei tiefen Temperaturen und der Größe der Aktivierungsenergien, die eine neue Bewertung der Einflüsse der Präparations-Methoden erlauben. Diese wird jedoch erst in Abschnitt 4.2.4 unter Einbezug der Ergebnisse der CuInS_2 :Ag-basierten Solarzellen (Abschnitt 4.2.2) und $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ -basierten Solarzellen (Abschnitt 4.2.3) diskutiert.

4.2.2 Dotierung des CuInS_2 -Absorbers

Polykristallines CuInS_2 weist eine intrinsische p-Nettodotierung ($N_A^* \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) auf, wobei die Nettodotierung jedoch aufgrund von intrinsischen Defekten durch eine Kompensations-Dotierung vermindert ist (siehe Abschnitt 2.2.3). Für Cu-reich gewachsenes polykristallines CuInS_2 konnte bisher nur mit dem gezielten Einbau von Silber in den Chalkopyrit eine der Veränderung der effektiven Ladungsträgerdichte und der Leitfähigkeit (extrinsische Dotierung) nachgewiesen werden [Werner00]. Aufgrund des veränderten Feldverlaufs und der Änderung der Ladungsträgerdichten innerhalb des Absorbers und an dessen Grenzfläche ist ein Einfluss der Dotierung auf den dominierenden Rekombinations-Mechanismus durchaus zu erwarten. Wie in Abbildung 4.4 dargestellt, verringert sich, ausgehend von einer Leitfähigkeit der CuInS_2 -Absorber von ca. $\sigma = 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$, die Leitfähigkeit mit dem Einbau von Silber aus ca. $\sigma = 5 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ bis ein Silberanteils in den Vorläuferschichten von $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu}+\text{In})_{\text{Pr}} \cong 0,3 \text{ at\%}$ erreicht wird. An den CuInS_2 :Ag-basierten Solarzellen wurden für Silberanteile in den Vorläuferschichten zwischen 0,1 at% und 0,6 at% leicht erhöhte Leerlaufspannungen (+25 mV) gegenüber den jeweiligen CuInS_2 -basierten Referenz-Solarzellen beobachtet [Werner00]. Untersucht wurden im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit CuInS_2 :Ag-basierte Solarzellen mit variierten Silbergehalten in den Vorläuferschichten zwischen 0 at% und 0,4 at%. In diesem Abschnitt werden zunächst nur die Ergebnisse einer CuInS_2 :Ag-basierten Solarzelle mit einem Silberanteil in der Vorläuferschicht von 0,4 at% dargestellt.

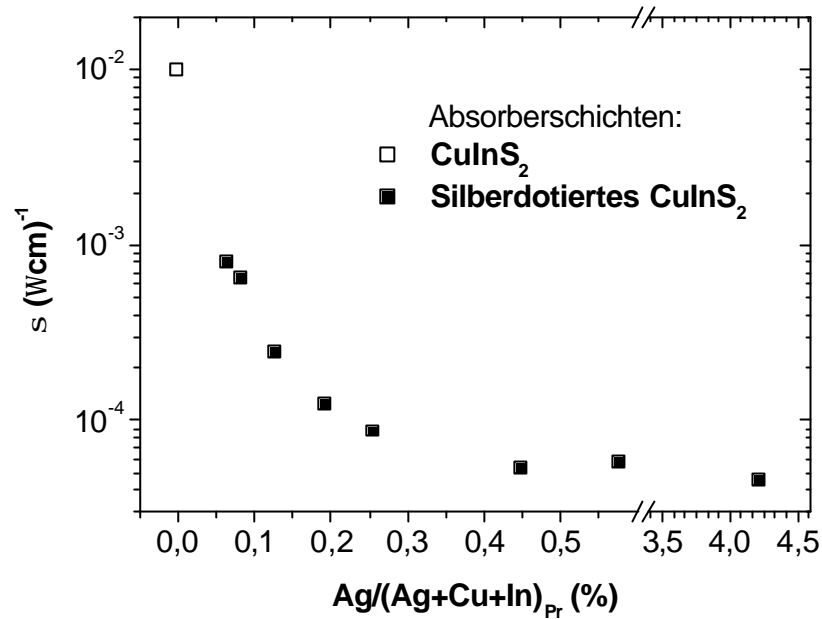


Abbildung 4.4: Leitfähigkeit s von CuInS₂-Absorbern in Abhängigkeit vom Silbergehalt $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu}+\text{In})_{\text{pr}}$ in den Vorläuferschichten [Werner00].

Die veränderte Temperatur-Abhängigkeit der Leerlaufspannungen, wie sie in Abbildung 4.5 dargestellt ist, zeigt, dass die Silberdotierung der CuInS₂-Absorber einen Einfluss auf den dominierenden Rekombinations-Mechanismus hat.

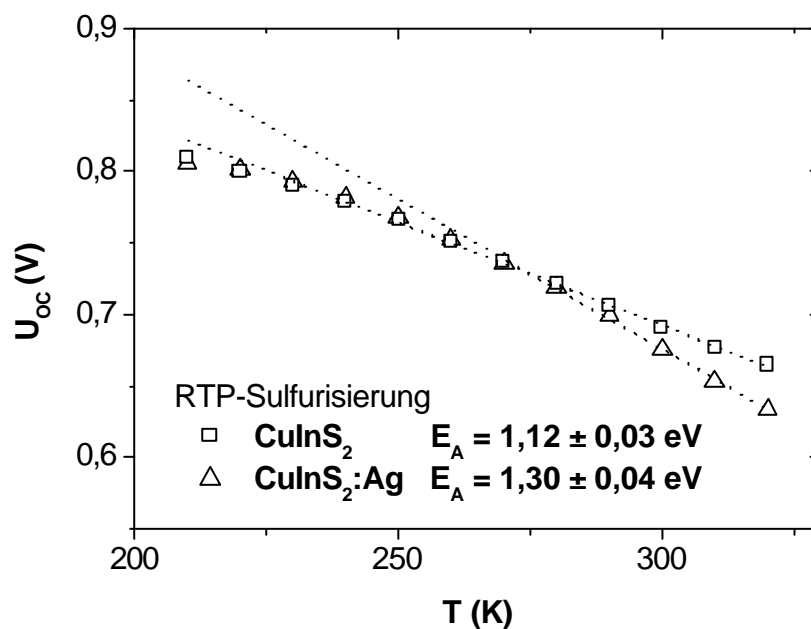


Abbildung 4.5: Leerlaufspannung U_{oc} in Abhängigkeit von der Temperatur für eine CuInS₂:Ag-basierte Solarzelle im Vergleich zu einer typischen CuInS₂-basierte Solarzelle.

Die Aktivierungsenergie, wie sie nach Gleichung (2.19) aus der Extrapolation der Leerlaufspannung zu 0 K ermittelt wird, liegt für die CuInS₂:Ag-basierte Solarzelle mit

($1,30 \pm 0,04$) eV höher als für eine typische CuInS_2 -basierte Solarzelle mit ($1,12 \pm 0,03$) eV. Die CuInS_2 -basierten Solarzellen erreichen höchstens Aktivierungsenergien von 1,2 eV (siehe Abbildung 4.1).

Für eine quantitative Bewertung dieser Extrapolation ist jedoch zu ermitteln, ob der Dioden-Qualitäts-Faktor stark temperaturabhängig ist. Die Bestimmung der Dioden-Qualitäts-Faktoren aus den Dunkelkennlinien der $\text{CuInS}_2:\text{Ag}$ -basierten Solarzellen ist dabei jedoch aufgrund der zu tiefen Temperaturen stark ansteigenden Serienwiderstände (siehe Abschnitt 4.3.1) in diesen Solarzellen nur bis 250 K möglich. Für die in Abbildung 4.5 dargestellte CuInS_2 -basierte Solarzelle liegt der Serienwiderstand bei 250 K bei $1,2 \Omega\text{cm}^2$, für die $\text{CuInS}_2:\text{Ag}$ -basierte Solarzelle bei $91 \Omega\text{cm}^2$. In Abbildung 4.6 a) sind die Dioden-Qualitäts-Faktoren sowohl aus der Analyse der Dunkel- als auch der Hellkennlinien dargestellt. Im Gegensatz zu dem Verhalten der Dioden-Qualitäts-Faktoren der CuInS_2 -basierten Solarzellen (Abbildung 4.3) liegen nun hier die Dioden-Qualitäts-Faktoren aus der Analyse der Dunkel- und der Hellkennlinien fast übereinander.

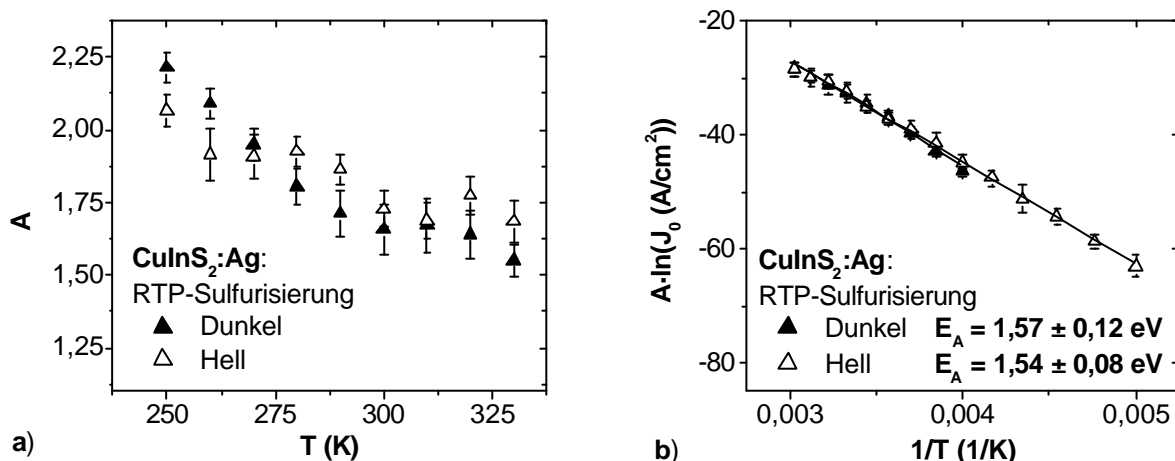


Abbildung 4.6: Für eine $\text{CuInS}_2:\text{Ag}$ -basierte Solarzelle sind a) die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren $A(T)$ aus der Analyse der Hellkennlinien (offene Symbole) und aus der Analyse der Dunkelkennlinien (gefüllte Symbole) und b) die Arrhenius-Darstellung der um die Dioden-Qualitäts-Faktoren korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten J_0 mit den nach Gleichung (2.20) aus den Steigungen ermittelten Aktivierungsenergien E_A dargestellt.

Die um die Dioden-Qualitäts-Faktoren korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten, sind in Abbildung 4.6 b) über der inversen Temperatur aufgetragen. Die nach Gleichung (2.20) extrahierten Aktivierungsenergien liegen sowohl für die Analyse der Dunkelkennlinien ($E_A = 1,57 \pm 0,12$ eV) als auch für die Analyse der Hellkennlinien ($E_A = 1,54 \pm 0,08$ eV) in Höhe der Bandlücke des Absorbers ($E_g = 1,5$ eV).

Der wesentliche Unterschied zu den Ergebnissen an den CuInS_2 -basierten Solarzellen ohne Ag ist das Erreichen von Aktivierungsenergien in Höhe der Bandlücke des Absorbers aus der Analyse der Hellkennlinien. Für die CuInS_2 -basierten Solarzellen werden derart hohe Aktivierungsenergien nur für einige Solarzellen aus der Analyse der Dunkelkennlinien

gefunden. Dieser Unterschied lässt sich nur damit erklären, dass der Einbau von Silber in die CuInS₂-Absorberschichten den Ort der dominierenden Rekombination in den Solarzellen unter Beleuchtung von der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche in die Raumladungszone im Absorber verschiebt. Die Dioden-Qualitäts-Faktoren zeigen sowohl für den beleuchteten als auch für den unbeleuchteten Zustand für die CuInS₂:Ag-basierten Solarzellen einen signifikanten Tunneleinfluss. Bei den CuInS₂:Ag-basierten Solarzellen ist also sowohl für den beleuchteten als auch für den unbeleuchteten Zustand tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone dominierend.

4.2.3 Bandlücken-Variation in Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen

In Anbetracht des vor allem in Bezug auf die Leerlaufspannung unausgeschöpften Potentials der CuInS₂-basierten Solarzellen wurde von verschiedenen Gruppen Indium isovalent mit Gallium ersetzt. Mit dem Einbau von Gallium kann man die Bandlücke von Cu(In,Ga)S₂-Schichten nahezu kontinuierlich zwischen den Werten für CuInS₂ ($E_g = 1,5$ eV) und CuGaS₂ ($E_g = 2,4$ eV) variieren und sowohl den Wachstumsprozess als auch die strukturellen Eigenschaften der Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen beeinflussen [Ohashi98]. Auf diesem Weg konnte mit Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen aus einem sequentiellen Wachstumsprozess die Leerlaufspannung um mehr als 70 mV, ohne Einbußen in den Gleichrichtungs-Eigenschaften bzw. im Füllfaktor, auf über 800 mV erhöht werden [Neisser01b]. Watanabe et al. [Watanabe99] und Dhere et al. [Dhere01] hatten zuvor Leerlaufspannungen bis zu 780 mV mit dem Einbau von Ga in CuInS₂-basierten Solarzellen erreicht. Für den Einbau von Gallium konnte bisher kein Einfluss auf die effektiven Ladungsträgerdichten der Absorberschichten nachgewiesen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss des Ga-Einbaus auf die dominierenden Rekombinations-Mechanismen in Absorberschichten aus simultaner Verdampfung untersucht. Die Absorber wurden in drei verschiedenen Verdampfungs-Prozessen mit variierenden Ga-Gehalten abgeschieden, wie sie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben wurden.

Wie in Abbildung 4.7 gezeigt variiert die Leerlaufspannung mit dem Ga-Gehalt in den Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen. Da die Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen aus verschiedenen Verdampfungs-Prozessen unterschiedliche Ga-Gradienten innerhalb der Absorberschicht aufweisen, wird in Abbildung 4.7 die Leerlaufspannung gegen die effektive Bandlücke E_g^* aufgetragen, wie sie aus Quantenausbeute-Messungen bestimmt wurde (siehe Anhang A).

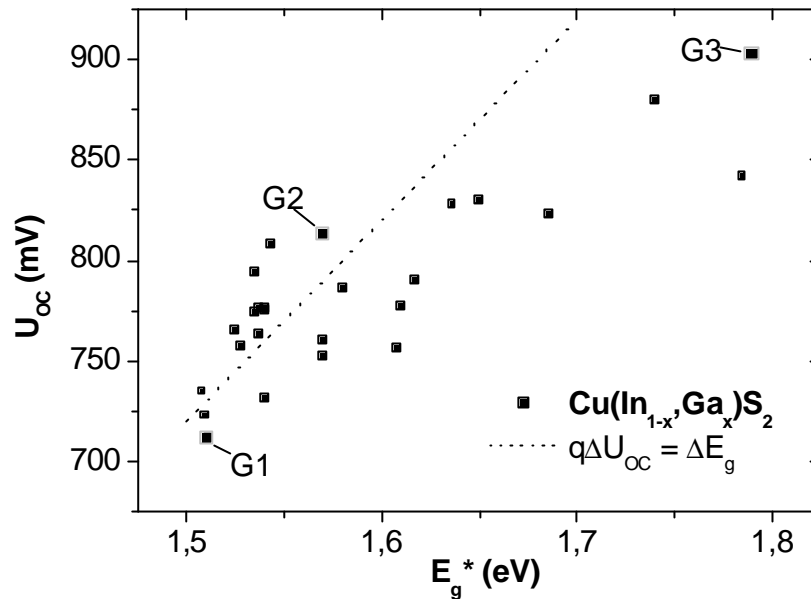


Abbildung 4.7: Leerlaufspannungen von ZnO/CdS/Cu(In,Ga)S₂-Solarzellen mit variierten Ga-Gehalten aufgetragen über der effektiven Bandlücke E_g^* , wie sie aus Quantenausbeitemessungen bestimmt wurde (Anhang A); die unterbrochene Linie ist als Referenz eingezeichnet, für die ausgehend von einer typischen CuInS₂-basierten Solarzelle mit einer Leerlaufspannung von 720 mV ein Anstieg von U_{OC} im Verhältnis 1:1 mit dem Anstieg in der effektiven Bandlücke E_g^* angenommen wurde; mit G1 bis G3 sind die Werte für die Solarzellen gekennzeichnet, deren Auswertungs-Ergebnisse in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.8 dargestellt sind.

Für Aufweitungen der effektiven Bandlücke aufgrund des Ga-Einbaus von $E_g^* = 1,5$ eV bis zu $E_g^* = 1,6$ eV kann in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an ZnO/CdS/Cu(In,Ga)S₂-Solarzellen mit Absorbern aus sequentiellen Prozessen [Neisser01b] ein stärkerer Anstieg in der Leerlaufspannung als der Bandlücke erreicht werden. Dieses entspricht den Leerlaufspannungswerten die in Abbildung 4.7 oberhalb der Geraden liegen. Ein solches Verhalten kann nur mit verbesserten Transporteigenschaften gegenüber den Ga-freien CuInS₂-basierten Solarzellen erklärt werden. Eine weitere Erhöhung des Ga-Gehaltes, die zu effektiven Bandlücken von über $E_g^* = 1,6$ eV führen, bewirkt keinen überproportionalen Anstieg der Leerlaufspannung mit der Bandlücke. Im Gegenteil, die Leerlaufspannungen liegen, wie man in Abbildung 4.7 erkennt, unterhalb der Geraden, für die ausgehend von einer typischen CuInS₂-basierten Solarzelle mit einer Leerlaufspannung von 720 mV ein Anstieg von U_{OC} im Verhältnis 1:1 mit dem Anstieg in der effektiven Bandlücke angenommen wurde. Für den Fall von dominierender Grenzflächen-Rekombination, kann ein solches Verhalten damit erklärt werden, dass sich die Aufweitung der effektiven Bandlücke an der Heterogrenzfläche sowohl auf die Stufe im Leitungsband als auch auf die im Valenzband auswirkt, und somit nur teilweise in eine Erhöhung der Größe F_b^p umgesetzt wird. Es werden Leerlaufspannungen über 850 mV nur mit Ga-Gehalten in der aktiven Schicht erreicht, bei denen die effektive Bandlücke stärker angewachsen ist als die Leerlaufspannung.

Ausgangspunkt für die Untersuchung der dominierenden Rekombinations-Mechanismen in Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen ist die Beobachtung, dass sich eine Ga-freie CuInS₂-basierte Solarzelle deren Absorber mittels simultaner Verdampfung hergestellt wurde, in den dominierenden Rekombinations-Mechanismen qualitativ nicht von den typischen CuInS₂-basierten Solarzellen mit Absorbern aus sequentiellen Prozessen unterscheidet, wie man in Abbildung 4.3 ersehen kann. Also liegen die im Folgenden bei Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen beobachteten Unterschiede in den Transporteigenschaften gegenüber den Eigenschaften der typischen CuInS₂-basierten Solarzellen (Abschnitt 4.2.1), nicht in den verschiedenen Präparations-Methoden der Absorber begründet.

In Abbildung 4.8 sind die Temperatur-Abhängigkeiten der Dioden-Qualitäts-Faktoren aus der Analyse der Hell- und der Dunkelkennlinien a) für eine Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzellen mit niedrigem Ga-Gehalt und überproportionalem Anstieg der Leerlaufspannung (G2 in Abbildung 4.7) und c) für eine Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzellen mit höherem Ga-Gehalt und mit einer effektiven Bandlücke von $E_g^* = 1,79$ eV (G3 in Abbildung 4.7), bei der die Leerlaufspannung schwächer als proportional zur effektiven Bandlücke angewachsen ist, dargestellt.

Für die Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzelle mit niedrigem Ga-Gehalt und überproportionalem Anstieg der Leerlaufspannung verändert sich gegenüber den CuInS₂-basierten Solarzellen (Abbildung 4.3) das Verhalten der Dioden-Qualitäts-Faktoren. Die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren ist bei dieser Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzelle nicht mehr abhängig vom Beleuchtungszustand der Solarzelle. Hingegen die Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzelle mit höherem Ga-Gehalt, bei der die Leerlaufspannung schwächer als proportional zur effektiven Bandlücke angewachsen ist, zeigt ein Verhalten der Dioden-Qualitäts-Faktoren wie die CuInS₂-basierten Solarzellen: Die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren ist vom Beleuchtungszustand der Solarzellen abhängig und die höheren Dioden-Qualitäts-Faktoren ergeben sich aus der Analyse der Dunkelkennlinien.

In Abbildung 4.8 sind die Arrhenius-Darstellungen der um die Dioden-Qualitäts-Faktoren korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten J_0 aus der Analyse der Hell- und der Dunkelkennlinien mit den nach Gleichung (2.20) aus den Steigungen ermittelten Aktivierungsenergien E_A b) für eine Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzellen mit niedrigem Ga-Gehalt und überproportionalem Anstieg der Leerlaufspannung (G2 in Abbildung 4.7) und d) für eine Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzelle mit höherem Ga-Gehalt (G3 in Abbildung 4.7), bei der die Leerlaufspannung schwächer als proportional zur effektiven Bandlücke angewachsen ist, dargestellt.

Für die Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzelle mit niedrigem Ga-Gehalt und überproportionalem Anstieg der Leerlaufspannung liegen die Aktivierungsenergien mit $(1,60 \pm 0,07)$ eV und $(1,57 \pm 0,07)$ eV unabhängig vom Beleuchtungszustand der Solarzelle in Höhe der Bandlücke des Absorbers ($E_g^* = 1,57$ eV). Die Aktivierungsenergien der Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzelle mit höherem Ga-Gehalt, bei der die Leerlaufspannung schwächer als proportional zur effektiven Bandlücke angewachsen ist, liegen hingegen bei $(1,55 \pm 0,07)$ eV und $(1,47 \pm 0,08)$ eV und sind somit kleiner als die effektive Bandlücke $E_g^* = 1,79$ eV der zugehörigen Absorberschicht. Auch in Bezug auf die Aktivierungsenergien verhalten sich also letztere, wie die CuInS₂-basierten Solarzellen (siehe Abbildung 4.3).

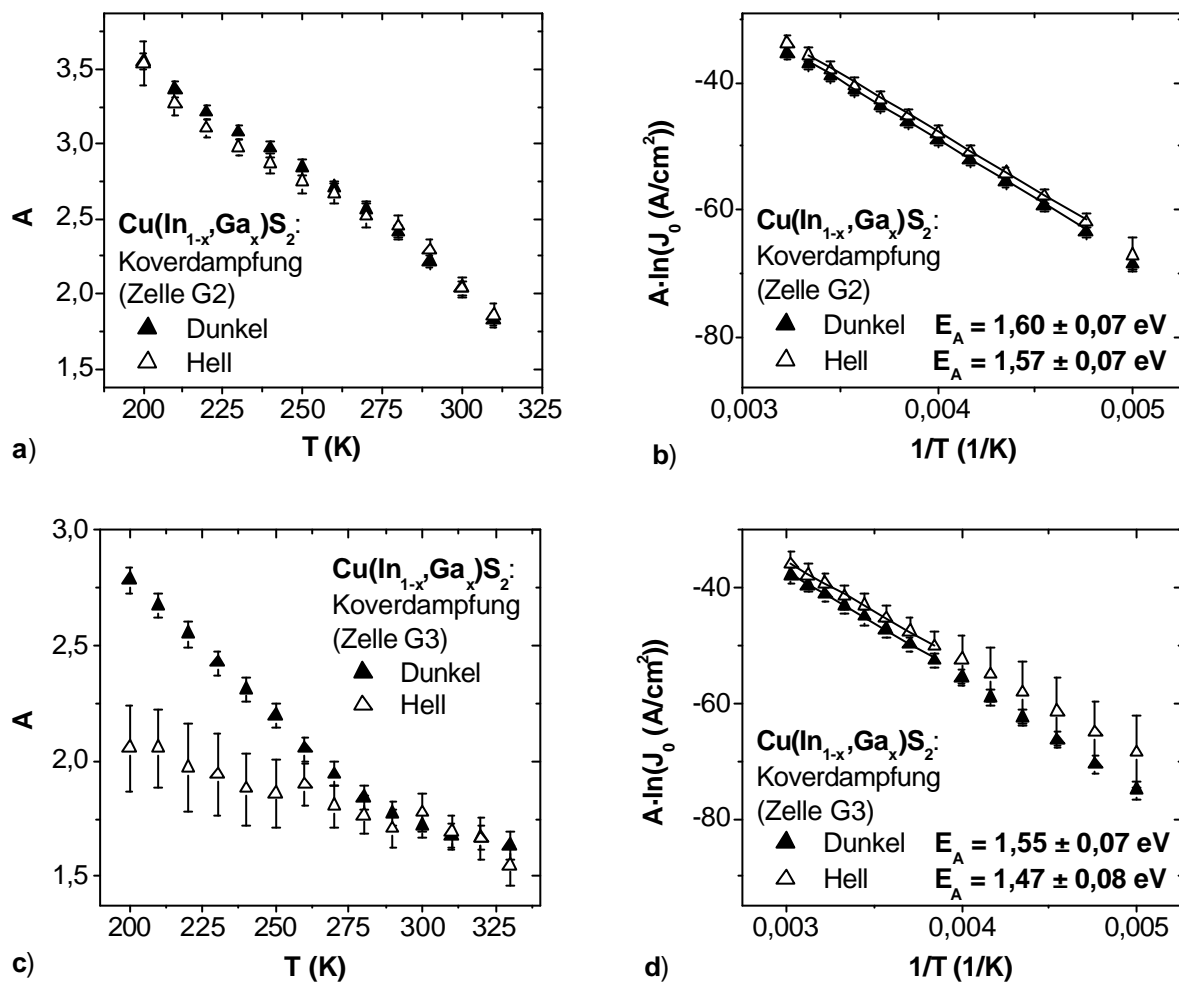


Abbildung 4.8: Temperatur-Abhängigkeiten der Dioden-Qualitäts-Faktoren $A(T)$ jeweils aus der Analyse der Hellkennlinien (offene Symbole) und aus der Analyse der Dunkelkennlinien (gefüllte Symbole) a) einer Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzelle (G2 in Abbildung 4.7) mit einer effektiven Bandlücke des Absorbers von $E_g^* = 1,57$ eV und einem überproportionalem Anstieg in der Leerlaufspannung und c) einer Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzelle (G3 in Abbildung 4.7) mit einer effektiven Bandlücke des Absorbers von $E_g^* = 1,79$ eV; die jeweiligen Arrhenius-Darstellungen der um die Dioden-Qualitäts-Faktoren korrigierten Sperrsättigungs-Stromdichten J_0 mit den nach Gleichung (2.20) aus den Steigungen ermittelten Aktivierungsenergien E_A sind in b) und d) dargestellt.

Bezüglich der Temperatur-Abhängigkeiten der Dioden-Qualitäts-Faktoren und der Sperrsättigungs-Stromdichten verhalten sich die Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen mit niedrigem Ga-Gehalt und überproportionalem Anstieg der Leerlaufspannung qualitativ, wie die CuGaSe₂-basierten Solarzellen (siehe Abbildung 4.2). Wie bei den CuInS₂:Ag-basierten Solarzellen ist der wesentliche Unterschied zu den Ergebnissen an den CuInS₂-basierten Solarzellen das Erreichen der hohen Aktivierungsenergie in Höhe der Bandlücke des Absorbers für die Analyse der Hellkennlinien. Der starke Anstieg der Dioden-Qualitäts-Faktoren zu niedrigen Temperaturen hin zeigt unabhängig von dem Beleuchtungszustand

einen starken Tunneleinfluss an. Dieses Verhalten lässt sich auch hier nur damit erklären, dass der Einbau des Galliums den Ort der dominierenden Rekombination unter Beleuchtung von der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche in die Raumladungszone im Absorber verschiebt. Für die Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen mit niedrigem Ga-Gehalt und überproportionalem Anstieg der Leerlaufspannung ist also tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone dominierend.

Die Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen mit effektiven Bandlücken $E_g^* > 1,6$ eV, verhalten sich qualitativ wie die CuInS₂-basierten Solarzellen: Die Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche ist dominierend. Der Tunneleinfluss auf den dominierenden Rekombinations-Mechanismus ist unter Beleuchtung schwächer als bei den unbeleuchteten Solarzellen.

4.2.4 Vergleich und Diskussion der Dioden-Charakteristika

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Beobachtung, dass die dominierende Rekombination von CuInS₂-basierten Solarzellen unter Beleuchtung an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche stattfindet [Hengel00b]. Die Limitierung der Leerlaufspannung wurde der Grenzflächen-Rekombination zugeschrieben, weswegen für eine Verschiebung des Ortes der dominierenden Rekombination in die Raumladungszone im Absorber eine deutliche Erhöhung in der Leerlaufspannung erwartet wurde. Die Beobachtung, dass die dominierende Rekombination in CuInS₂-basierten Solarzellen unter Beleuchtung an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche stattfindet, hat sich auch für die hier untersuchten CuInS₂-basierten Solarzellen aus sequentiellen Präparations-Prozessen bestätigt, wie man in der Übersicht der Transporteigenschaften der untersuchten sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen in Tabelle 4.1 ablesen kann. Erstmals beobachten wir für sulfid-basierte Chalkopyrit-Solarzellen sowohl für die CuInS₂:Ag-basierten Solarzellen als auch für die Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen mit effektiven Bandlücken $E_g^* = 1,6$ eV und überproportionalem Anstieg der Leerlaufspannung eine Verschiebung des Ortes der dominierenden Rekombination unter Beleuchtung von der Grenzfläche in die Raumladungszone im Absorber, wie man aus den Werten der Aktivierungsenergien schließen kann (jeweils $E_A \sim E_g$). Ähnlich wie bei CuGaSe₂-basierten Solarzellen [Nadenau00] erweist es sich auch für sulfid-basierte Solarzellen mit geeigneten Veränderungen der Absorbereigenschaften als möglich, den dominierenden Rekombinations-Mechanismus unter Beleuchtung von der Grenzfläche in den Absorber zu verschieben. Die Zugewinne in den Leerlaufspannungen relativ zur jeweiligen Bandlücke des Absorbers bleiben jedoch gegenüber den typischen CuInS₂-basierten Solarzellen mit ca. 25 mV für die CuInS₂:Ag-basierten Solarzellen und bis zu 40 mV für die Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen deutlich kleiner als der Anstieg um mindestens 200 meV in den Aktivierungsenergien der Sperrsättigungs-Stromdichten.

Tabelle 4.1: Übersicht der Transporteigenschaften der untersuchten sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen im Vergleich zu selenid-basierten Solarzellen und gegebenenfalls den Referenzen. Angegeben sind die Aktivierungsenergien aus der Analyse der Dunkelkennlinien $E_{A,DKL}$ und aus der Analyse der Hellkennlinien $E_{A,HKL}$ im Vergleich zu den Bandlücken E_g der jeweiligen Absorber, eine qualitative Einschätzung der Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren $A(T)$ mit einer Angabe über Unterschiede in Abhängigkeit vom Beleuchtungszustand, sowie einer Zuordnung der dominierenden Rekombinations-Mechanismen nach Tabelle 2.2.

Eigenschaft Material	E_g (eV)	$E_{A,DKL}$ (eV)	$E_{A,HKL}$ (eV)	$A(T)$	Rekombinations- Mechanismus
CuInSe₂ [Rau00]	1,04		1,04	$1 < A_{HKL} < 2$	Therm. aktiviert, RLZ
CuInSe₂	1,04	1,00 $\pm 0,05$	1,01 $\pm 0,05$	$1 < A < 2$ $A_{HKL} \sim A_{DKL}$	Therm. aktiviert, RLZ
CuGaSe₂ [Nadenau00]	1,68		1,70	$A_{HKL} - T \downarrow (> 2)$	Tunnelunterstützt, RLZ
CuGaSe₂	1,68	1,75 $\pm 0,09$	1,70 $\pm 0,09$	$A - T \downarrow (> 2)$ $A_{HKL} \sim A_{DKL}$	Tunnelunterstützt, RLZ
CTP-CuInS₂ , Vorläuferschicht aufgedampft, [Hengel00b]	1,5		1,2	$A - T \downarrow (> 2)$ $A_{HKL} < A_{DKL}$	DKL: Tunnelunterstützt, Grenzfläche; HKL: Therm. aktiviert, Grenzfläche
CTP-CuInS₂ Vorläuferschicht aufgesputtert	1,5	1,24 $\pm 0,08$	0,94 $\pm 0,08$	$A - T \downarrow (> 2)$ $A_{HKL} < A_{DKL}$	DKL: Tunnelunterstützt, Grenzfläche*; HKL: Therm./Tunnel.**, Grenzfläche
RTP-CuInS₂ Vorläuferschicht aufgesputtert	1,5	1,31 $\pm 0,08$	0,96 $\pm 0,08$	$A \uparrow T \downarrow (> 2)$ $A_{HKL} < A_{DKL}$	DKL: Tunnelunterstützt, Grenzfläche*; HKL: Therm./Tunnel.**, Grenzfläche
CuInS₂:Ag RTP-Sulfurisierung	1,5	1,57 $\pm 0,12$	1,54 $\pm 0,08$	$A - T \downarrow (> 2)$ $A_{HKL} \sim A_{DKL}$	Tunnelunterstützt, RLZ
Cu(In,Ga)S₂ $\Delta U_{oc} > \Delta E_g$ aufgedampft	1,57	1,60 $\pm 0,07$	1,57 $\pm 0,07$	$A - T \downarrow (> 2)$ $A_{HKL} \sim A_{DKL}$	Tunnelunterstützt, RLZ
Cu(In,Ga)S₂ $\Delta U_{oc} < \Delta E_g$ aufgedampft	1,79	1,55 $\pm 0,07$	1,47 $\pm 0,08$	$A \uparrow T \downarrow (> 2)$ $A_{HKL} < A_{DKL}$	DKL: Tunnelunterstützt, Grenzfläche; HKL: Therm./Tunnel.**, Grenzfläche

* Für einzelne CuInS₂-basierte Solarzellen aus der RTP- und der CTP- Sulfurisierung kann Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone nicht ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt 4.2.1).

** Tunneleinfluss ist schwach, jedoch nicht vernachlässigbar (siehe Abschnitt 4.2.1).

Es ist nun zu klären, was bei den CuInS₂:Ag-basierten Solarzellen und den geeigneten Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen die Verschiebung des Ortes der dominierenden Rekombination unter Beleuchtung von der Grenzfläche in die Raumladungszone im Absorber bewirkt, und warum sich diese Verschiebung nicht in einem stärkeren Anstieg in den Leerlaufspannungen bemerkbar macht. Des Weiteren tritt nur bei den Solarzellen, die unter Beleuchtung von der Grenzflächen-Rekombination dominiert sind, eine Beleuchtungs-Abhängigkeit der Transporteigenschaften auf.

In der Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren aus der Analyse der Dunkelkennlinien kann man keinen qualitativen Unterschied zwischen CuInS₂-basierten Solarzellen mit und ohne Silber- oder Galliumeinbau feststellen, da die Variation in der Höhe der Dioden-Qualitäts-Faktoren für die CuInS₂-basierten Solarzellen diese Unterschiede überdeckt. Jedoch variiert bei diesen Solarzellen auch die Höhe der Aktivierungsenergie aus der Analyse der Dunkelkennlinien. Trägt man diese beiden Größen gegeneinander auf, erkennt man in Abbildung 4.9 deutlich eine Korrelation zwischen der Abweichung der Aktivierungsenergie von der Bandlücke des jeweiligen Absorbers und der Größe der Dioden-Qualitäts-Faktoren bei 200 K. Die Höhe der Dioden-Qualitäts-Faktoren bei niedrigen Temperaturen als Maß für die Stärke des Tunneleinflusses steigen also mit der Aktivierungsenergie an und erreichen die höchsten Werte für Solarzellen, welche Aktivierungsenergien in Höhe der Bandlücke des jeweiligen Absorbers aufweisen. Prinzipiell die gleiche Abhängigkeit ergibt sich auch aus der Analyse der Hellkennlinien, wobei jedoch Aktivierungsenergien in Höhe der Bandlücke des jeweiligen Absorbers, wie oben diskutiert, nur für die CuInS₂:Ag-basierten Solarzellen und die Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen mit effektiven Bandlücken $E_g^* = 1,6$ eV und überproportionalem Anstieg in der Leerlaufspannung erreicht werden.

Mit der Verschiebung des Ortes der dominierenden Rekombination von der Grenzfläche in die Raumladungszone ($E_A \sim E_g$) im Absorber erhöht sich also der Einfluss der Tunnelprozesse (Stärkerer Anstieg in A mit abnehmender Temperatur). Dieses gilt nicht nur für die Gruppe der CuInS₂-basierten Solarzellen, sondern auch für die Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen mit variierenden Ga-Gehalten, die ebenfalls in Abbildung 4.9 eingezeichnet sind.

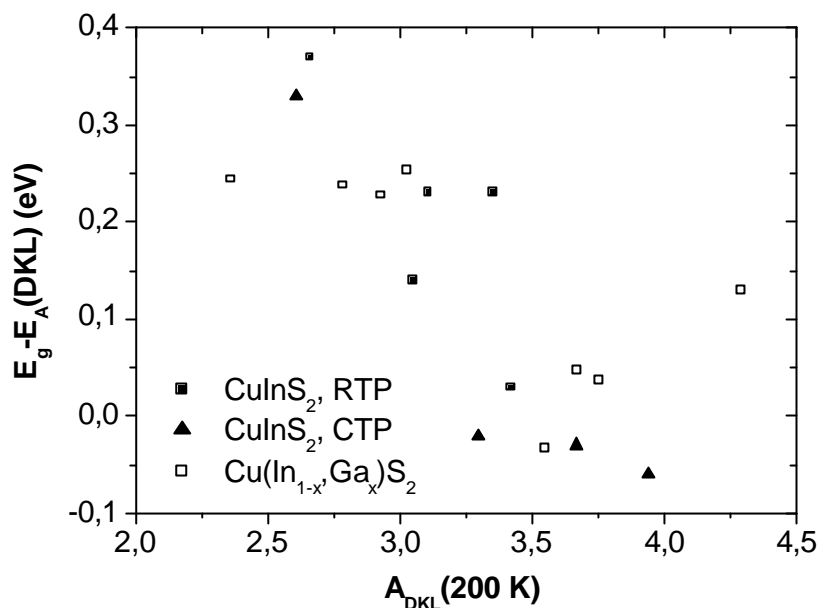


Abbildung 4.9: Korrelation der Abweichung der Aktivierungsenergie von der Bandlücke des jeweiligen Absorbers mit der Höhe der Dioden-Qualitäts-Faktoren bei 200 K, jeweils aus der Analyse der Dunkelkennlinien; dargestellt sind die Werte für CuInS₂-basierten Solarzellen aus der RTP- und der CTP-Sulfurisierung und für Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen mit variierenden Ga-Gehalten.

Es soll nun abgeschätzt werden, ob der wachsende Tunneleinfluss erklären kann, warum die Verschiebung des Ortes der dominierenden Rekombination unter Beleuchtung von der Grenzfläche in die Raumladungszone im Absorber nicht einen deutlicheren Anstieg in den Leerlaufspannungen bewirkt. Nach Gleichung (2.19) würde man für gleichbleibende Werte in A , J_{00} und J_{SC} bei einem Anstieg der Aktivierungsenergie um 250 meV entsprechend einen Anstieg um 250 mV in der Leerlaufspannung erwarten. Nun geht aber nach Abbildung 4.9 mit einem Anstieg der Aktivierungsenergie um 250 meV durchschnittlich ein Anwachsen der Dioden-Qualitäts-Faktoren bei 200 K von 2,9 auf 3,7 einher. Betrachtet man nun eine typische CuInS₂-basierte Solarzelle mit einer Leerlaufspannung bei 200 K von ca. 800 mV, so bewirkt alleine der Anstieg im Dioden-Qualitäts-Faktor ein Anwachsen des zweiten Terms $AkTq^{-1} \ln(J_{00}/J_{Ph})$ in Gleichung (2.19) um 124 mV. Mit einem Anstieg des Tunneleinflusses geht zusätzlich noch eine Erhöhung von J_{00} einher, welche den zweiten Term in Gleichung (2.19) weiter vergrößert, so dass der erwartete Anstieg in der Leerlaufspannung um 250 mV aufgrund des wachsenden Tunneleinflusses mindestens um die Hälfte vermindert wird. Dass die Verschiebung des Ortes der dominierenden Rekombination von der Grenzfläche in die Raumladungszone im Absorber nicht einen deutlicheren Anstieg in den Leerlaufspannungen bewirkt, kann also größtenteils auf den wachsenden Tunneleinfluss zurückgeführt werden, welcher sich in einem erhöhten Dioden-Qualitäts-Faktor niederschlägt.

Einen Anstieg des Tunneleinflusses mit der Aktivierungsenergie beobachtet man jedoch nicht nur, wie hier dargestellt bei dem Vergleich der Transporteigenschaften verschiedener sulfid-basierten Solarzellen, sondern auch für einzelne CuInS₂-basierte Solarzellen, deren

Transporteigenschaften sich in Abhängigkeit vom Beleuchtungszustand ändern. Wenn sich, wie in Abschnitt 4.2.1 diskutiert, bei einer CuInS₂-basierten Solarzelle sowohl die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren als auch die Aktivierungsenergie unter Beleuchtung ändern, so korrelieren diese beiden Änderungen immer so miteinander, dass mit der Aktivierungsenergie unter Beleuchtung auch die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren abnimmt. Die zentrale Beobachtung ist also, dass sowohl bei der Änderung der Transporteigenschaften einer einzelnen Solarzelle mit dem Beleuchtungszustand, als auch bei den Unterschieden der Transporteigenschaften zwischen verschiedenen sulfid-basierten Solarzellen, mit einem Anstieg in der Aktivierungsenergie auch ein Anwachsen des Tunneleinflusses verbunden ist. Welche Änderungen in den Materialeigenschaften oder in den Bandverläufen der Hetero-Übergänge eine solche Korrelation erklären können, soll in Abschnitt 4.4 erläutert werden, nachdem in Abschnitt 4.3 ein Zusammenhang zwischen den Transporteigenschaften und den Eigenschaften der Korngrenzen in den polykristallinen Absorbern aufgezeigt wird.

Eine weitere wichtige Folgerung aus der Analyse der Transporteigenschaften betrifft die Nettodotierung in den Absorbern der sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen. Direkte Bestimmungen der Konzentrationen und Beweglichkeiten der Ladungsträger mit Hilfe von Hall- und Widerstands-Messungen konnten bisher an den hier untersuchten Absorberschichten nicht erfolgreich durchgeführt werden. Aus indirekten Bestimmungs-Methoden, wie der Admittanz-Messungen [Siemer00], der Leitfähigkeits-Messung kombiniert mit der Spannungsabhängigkeit der Quantenausbeute [Werner01] oder der Kelvinsonden-Kraftmikroskopie [Sadewasser02a] wurden Werte für die Nettodotierung N_A^* zwischen 10^{16} cm^{-3} und 10^{17} cm^{-3} ermittelt. Für die hier untersuchten sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen ergeben sich aus den Analysen der Dunkelkennlinien für die charakteristische Tunnel-Energie E_{00} Werte zwischen 40 meV und 65 meV, welche unter der Annahme einer effektiven Masse m_p^* an der Valenzbandkante gleich der Ruhemasse des Elektrons m_0 [Hengel00b] nach Gleichung (2.47) Nettodotierungen von $4,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ entsprechen. Teilweise kann diese Diskrepanz zu den oben angegebenen Werten mit eventuell deutlich niedrigeren Werten der effektiven Masse m_p^* erklärt werden, da in der Literatur Werte bis zu $0,1 m_0$ angegeben werden [AboElSoud93]. Das entspräche für die Erklärung des starken Tunneleinflusses immer noch einer Untergrenze für die Nettodotierung von ca. $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ein solcher Wert würde jedoch nach Gleichung (2.47) zu einer Raumladungszonen-Weite von ca. 20 nm führen, obwohl die Admittanz-Messungen Werte zwischen 150 nm und 300 nm ergaben [Siemer00].

Eine ausreichend kleine effektive Masse m_p^* zur Erklärung der Diskrepanz zwischen den ermittelten Werten in der Dotierung könnte ein Modell von Riben und Feucht [Riben66b] motivieren. Sie betrachten Tunnelprozesse, die in Schritten über mehrere Störstellen in der Bandlücke stattfinden und führen einen zusätzlichen Faktor ein, der von der Anzahl der beteiligten Schritte und der Temperatur abhängig ist. Der Einfluss dieser Parameter wurde jedoch ausgehend von den experimentellen Beobachtungen formuliert und nicht von theoretischen Grundlagen abgeleitet. Nach diesem Modell sollte man eine stärkere Abhängigkeit des Tunnelbeitrages und somit der Leerlaufspannung von der Konzentration der

Störstellen in den Absorberschichten aus den verschiedenen Präparations-Methoden erwarten, als in Abschnitt 4.2.1 beschrieben wurde.

Übereinstimmend lassen sich die unterschiedlichen Beobachtungen an sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen mit einer erhöhten Nettodotierung ($N_A^* \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) in der Nähe der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche und einer niedrigeren Nettodotierung ($N_A^* \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) im Volumen des Absorbers erklären. Die erhöhte Nettodotierung in der Nähe der Grenzfläche ermöglicht dabei den starken Einfluss von Tunnelprozessen, wohingegen die niedrigere Nettodotierung im Volumen des Absorbers die Weite der Raumladungszone erklärt. Ausgehend von dem hohen Kompensationsgrad der Chalkopyritschichten (siehe Abschnitt 2.2.3), kann man eine erhöhte Nettodotierung in der Nähe der Grenzfläche mit zwei verschiedenen Modellen erklären.

Das eine Modell zur Erklärung der erhöhten Nettodotierung in der Nähe der Heterogrenzfläche wurde von Igalson für CuInSe₂-basierte Solarzellen formuliert [Igalson96, Walter96a]: Kompensations-Dotierung tritt aufgrund von donatorischen Zuständen auf, welche im Volumen des Absorbers oberhalb des Fermi-Niveaus liegen und deswegen positiv geladen sind. In der Nähe der Heterogrenzfläche vergrößert sich jedoch der Abstand des Fermi-Niveaus von der Valenzbandkante, so dass die donatorischen Zustände dort unterhalb des Fermi-Niveaus liegen können, dann nicht mehr positiv geladen sind und die Kompensation deutlich verringern, wie es in Abbildung 4.10 skizziert ist. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Parameter in dem dargestellten Beispiel nicht entsprechend den CuInS₂-Absorbern gewählt. Der Mechanismus bleibt jedoch auch für höhere Dotierungskonzentrationen gültig.

Das zweite Modell zur Erklärung der erhöhten Nettodotierung in der Nähe der Heterogrenzfläche beruht ebenfalls auf dem größeren Abstand des Fermi-Niveaus von der Valenzbandkante zur Heterogrenzfläche hin. Sowohl theoretisch [Zhang91, Zhang98] als auch experimentell [Klein99] wurde nachgewiesen, dass sich intrinsische Defekte in Abhängigkeit von der energetischen Lage des Fermi-Niveaus spontan bilden können. Die Bildungs-Enthalpie hängt von der energetischen Lage des Fermi-Niveaus ab und kann die spontane Bildung von Defekten bewirken, die donatorischen oder akzeptorischen Charakter haben können. Solche Defekte können dann in Abhängigkeit von der energetischen Lage des Fermi-Niveaus eine Kompensations-Dotierung bewirken, deren Auswirkungen ganz analog der Abbildung 4.10 beschrieben werden können.

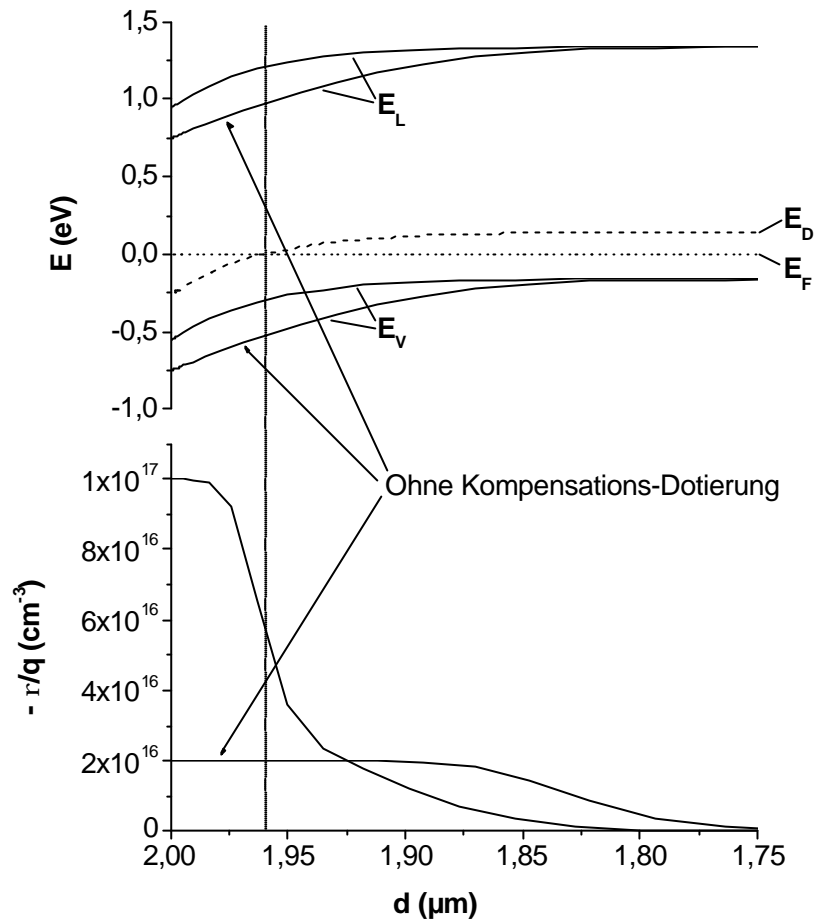


Abbildung 4.10: Mit SCAPS [Burgelman99] numerisch simulierter Einfluss einer Kompensationsdotierung auf den Bandverlauf und die Raumladungs-Verteilung in einem CuInS₂-Absorber in einem Heteroübergang, wobei die x-Achse den Abstand zum Rückkontakt in einer 2 µm dicken Absorberschicht darstellt; die Nettodotierung im Volumen beträgt mit und ohne Kompensations-Dotierung $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; im Falle der Kompensations-Dotierung wurden flache und vollständig ionisierte Akzeptoren mit einer Dichte von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und tiefe Donatoren mit einer Dichte von $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ angenommen, energetisch wurden die Donatoren mit $E_D = 0,3 \text{ eV}$ über der Valenzbandkante angenommen; in einem Abstand von 40 nm von der Grenzfläche kreuzen sich Störstellen- und Fermi-Niveaus.

Der Anstieg der Dioden-Qualitäts-Faktoren A mit der Aktivierungsenergie E_A unterstützt den Ansatz der in Abschnitt 2.2 erläuterten ein-dimensionalen Modelle zur Beschreibung der Transport-Mechanismen in Chalkopyrit-Solarzellen: Die beobachtete Abhängigkeit spricht gegen eine Erklärung der zu niedrigen Temperaturen hin ansteigenden Dioden-Qualitäts-Faktoren $A(T)$ mit dem Einfluss von lateralen Inhomogenitäten in der Barrierenhöhe, wie sie für Schottky-Kontakte abgeleitet wurde [Werner91a, Werner91b]. Schmitsdorf et al. [Schmitsdorf95, Schmitsdorf97] zeigen, dass man als Folge von Inhomogenitäten in der Barrierenhöhe genau die umgekehrte Abhängigkeit der Höhe der Aktivierungsenergie E_A von Höhe der Dioden-Qualitäts-Faktor A erwartet, als in Abbildung 4.9 für sulfid-basierte Chalkopyrit-Solarzellen wiedergegeben.

4.3 Parallel- und Serienwiderstand

In diesem Teil der Arbeit sollen die Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinien untersucht werden, die im Rahmen des Ein-Dioden-Modells (siehe Abschnitt 2.2) als Parallel- und Serienwiderstand R_P und R_S beschrieben werden (Bereiche II, III und V in Abbildung 2.6). Der effektive Parallelwiderstand dominiert den Verlauf der Kennlinien um den Spannungs-Nullpunkt bis zu einigen Zehntel Volt, und der Serienwiderstand limitiert den diodentypischen exponentiellen Anstieg des Stromes bei großen angelegten, positiven Spannungen. Der Serienwiderstand kann mit dem Einfluss von Elementen der Solarzelle erklärt werden, die in Transportrichtung in Serie zur eigentlichen Diode liegen. Maximale Wirkungsgrade werden für $R_P \approx 8$ und $R_S \approx 0$ erreicht.

Wie in Kapitel 3 diskutiert, werden Parallel- und Serienwiderstand aus der Kurvenanpassung der Strom-Spannungs-Kennlinien nach dem Ein-Dioden-Modell gewonnen. Für alle untersuchten sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen (siehe Tabelle 2.1) bis auf solche mit Absorberschichten aus der Verdampfung der Elemente mit dem Prozess S1 (siehe Abschnitt 2.1.3.2) steigen sowohl Parallel- als auch Serienwiderstand, R_P und R_S , mit abnehmender Temperatur deutlich an. Wie man an der linearen Steigung in der Arrhenius-Darstellungen in Abbildung 4.11 ablesen kann, sind beide Widerstände thermisch aktiviert. Zur einfacheren Zuordnung sind hier an der x-Achse die Temperaturen angegeben, wobei die Abstände gemäß einer Arrhenius-Darstellung proportional zu den inversen Temperatur-Werten aufgetragen sind. Die Temperatur-Abhängigkeiten beider Widerstände folgen also einer Proportionalität:

$$R_{P,S} \propto \exp\left(\frac{E_{A,Rp,Rs}}{kT}\right). \quad (4.1)$$

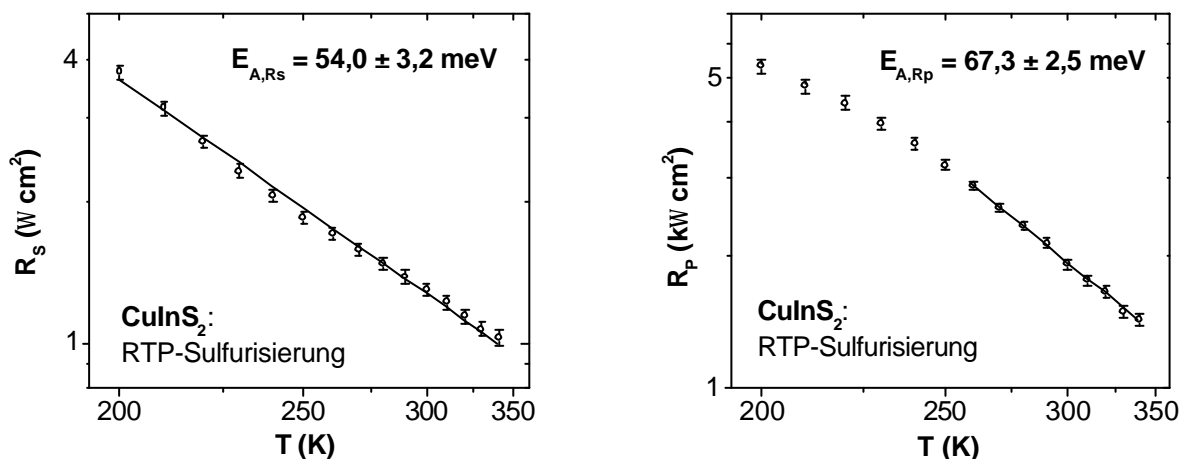


Abbildung 4.11: Temperatur-Abhängigkeit des Serienwiderstandes und des effektiven Parallelwiderstandes aus der Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinien einer unbeleuchteten CuInS_2 -basierten Solarzellen nach Gleichung (2.21) in einer Arrhenius-Darstellung mit den entsprechenden Aktivierungsenergien $E_{A,Rs}$ und $E_{A,Rp}$.

Die Beobachtungen bezüglich des Parallelwiderstandes erlauben keine eindeutige Aufklärung des genauen physikalische Ursprunges. Eine mögliche Erklärung wird in Abschnitt 4.3.2 diskutiert.

4.3.1 Physikalische Ursachen des Serienwiderstandes

Für den Serienwiderstand, welcher den Stromfluss bei hohen Stromdichten ($J > 10 \text{ mA/cm}^2$) limitiert, kann prinzipiell jede Schicht oder jede Grenzfläche der Mo/CuInS₂/CdS/i-ZnO/ZnO:Ga/Ni/Al-Heterostruktur verantwortlich sein. Im Gegensatz zu der CuInS₂-Absorberschicht und der CdS-Pufferschicht, welche nur senkrecht zur Schichtausdehnung vom Strom durchflossen werden, wird die ZnO-Fensterschicht in den Solarzellen auch lateral durchflossen, da durch sie der Strom zu den Frontkontakten (siehe Abschnitt 2.1.2) geleitet wird.

Im Folgenden soll untersucht werden, welche Schicht oder Grenzfläche in den Heterostrukturen für die thermische Aktivierung des Serienwiderstandes in dem untersuchten Temperaturbereich von 200 K bis 300 K verantwortlich ist. Dazu wurden Untersuchungen an Absorberschichten durchgeführt und Heterostrukturen analysiert, bei denen jeweils nur einzelne Schichten gegenüber den typischen CuInS₂-basierten Solarzellen verändert wurden. Dabei ergeben sich folgende Beobachtungen in Bezug auf die Aktivierungsenergie des Serienwiderstandes:

- i. Die Werte für die Aktivierungsenergien $E_{A,RS}$ des Serienwiderstandes liegen für sämtliche untersuchte CuInS₂-basierte Solarzellen mit Absorbern aus sequentiellen Sulfurisierungs-Prozessen zwischen 25 meV und 100 meV (siehe Tabelle 4.2). Aktivierungsenergien innerhalb dieses Wertebereiches wurden aus temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen ($70 \text{ K} < T < 330 \text{ K}$) an CuInS₂-Schichten bestimmt, bei denen der Einfluss des Mo/CuInS₂-Kontaktwiderstandes als vernachlässigbar nachgewiesen wurde [Scheer96, Hengel00b]. Für die untersuchten CuInS₂-basierten Solarzellen, bei denen anstatt der typischen CdS-Pufferschicht alternative Pufferschichten (CBD-ZnSe- oder ILGAR-(Cd,Zn)S-Pufferschichten) oder keine Pufferschicht (ILGAR-ZnO-Schicht) aufgebracht wurden, liegen die Werte der Aktivierungsenergien $E_{A,RS}$ ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich zwischen 25 meV und 100 meV.
- ii. Bei den untersuchten CuInS₂:Ag-basierten Solarzellen mit CdS-Pufferschicht treten schon bei Raumtemperatur erhöhte Serienwiderstände auf. Die Serienwiderstände steigen sehr viel deutlicher mit abnehmender Temperatur an als bei den CuInS₂-basierten Solarzellen und führen auf Aktivierungsenergien $E_{A,RS}$ von über 200 meV (siehe Tabelle 4.2). Wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, weisen die CuInS₂:Ag-Absorberschichten deutlich verringerte Leitfähigkeiten auf. In [Siemer00] wird für weitere sulfid-basierte Chalkopyrit-Solarzellen eine Korrelation von Absorber-Leitfähigkeit und Serienwiderstand der Heterostruktur berichtet.
- iii. Bei den untersuchten Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen treten variierende Aktivierungsenergien $E_{A,RS}$ bis zu 180 meV auf, wobei die Solarzellen, deren Ladungsträger-Transport im Einfluss-Bereich der Diode durch Rekombination in der

Raumladungszone dominiert ist, die höchsten E_{A,R_S} -Werte aufweisen. Eine Ausnahme bilden Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzellen, deren Absorberschichten mittels des Prozesses S3 (siehe Abschnitt 2.1.3) abgeschieden wurden: Sie weisen keinerlei Anstieg der Serienwiderstände mit abnehmender Temperatur auf, sondern die Serienwiderstände sinken sogar leicht mit abnehmender Temperatur. Diese Absorberschichten weisen eine morphologische Besonderheit auf, wie sie in Abbildung 4.12 dargestellt ist. Im Gegensatz zu den anderen Cu(In,Ga)S₂-Absorbern und den typischen CuInS₂-Absorbern, besitzen sie eine säulenartige Struktur. Somit müssen die Ladungsträger in großen Bereichen dieser Absorber in Transportrichtung keine Korngrenzen überwinden.

Tabelle 4.2: Übersicht der Aktivierungsenergien E_{A,R_S} und E_{A,R_P} , wie sie aus den Temperatur-Abhängigkeiten der Serienwiderstände und der effektiven Parallelwiderstände aus der Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinien für unbeleuchteten Solarzellen mit unterschiedlichen Absorbern ermittelt wurden; es sind jeweils die Mittelwerte für die untersuchten Solarzellen mit gleichen Absorberschichten angegeben.

Absorber	E_{A,R_S} (meV)	E_{A,R_P} (meV)
CTP-CuInS ₂ ,	37±7	117±12
RTP-CuInS ₂	71±26	107±23
RTP-CuInS ₂ :Ag	230±22	302±16
Cu(In,Ga)S ₂ Prozess S1	98±19	149±18
Cu(In,Ga)S ₂ Prozess S2	103±62*	145±36
Cu(In,Ga)S ₂ Prozess S3	-	39±1

* In diesen Mittelwert gehen die Werte von Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen ein, deren effektive Absorber-Bandlücken stark variieren, wobei die E_{A,R_S} -Werte mit steigender effektiven Bandlücke oberhalb von $E_g^* > 1,6$ eV deutlich abnehmen.

Wie die Beobachtungen zeigen, bewirken nur Variationen in den Absorberschichten eine Änderung in der Aktivierungsenergie E_{A,R_S} des Serienwiderstandes. Speziell aufgrund der Verminderung der Serienwiderstände bei niedrigen Temperaturen bei den Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen, deren Absorberschichten eine säulenartige Struktur aufweisen, lässt sich die Serienwiderstands-Begrenzung in den anderen Solarzellen nur der Absorberschicht zuordnen. Die anderen in Serie durchflossenen Schichten wurden bei diesen Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen nicht verändert und der Einfluss der Mo/CuInS₂-Grenzfläche als vernachlässigbar nachgewiesen. Würde der Serienwiderstand durch eine anderen Schicht der

Solarzelle bestimmt, so wären die Stromdichten auch bei diesen Cu(In,Ga)S_2 -basierten Solarzellen durch diese Schicht begrenzt.

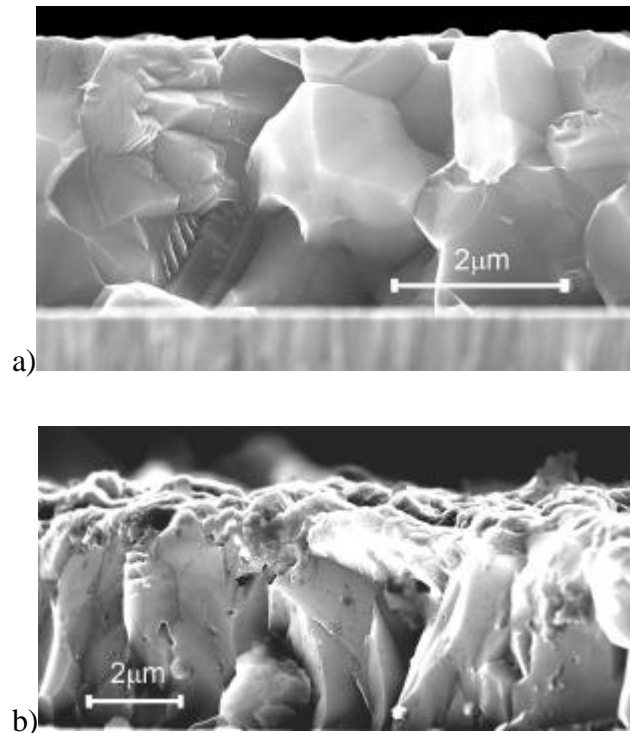


Abbildung 4.12: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen der Bruchkanten zweier Cu(In,Ga)S_2 -Absorber; a) Absorber, der mittels des Prozesses S1 (siehe Abschnitt 2.1.3.2) abgeschieden wurde und eine für CuInS_2 -basierte Solarzellen typische Körnerstruktur aufweist; b) ein Absorber, der mittels des Prozesses S3 abgeschieden wurde mit einer säulenartigen Körnerstruktur.

Im Gegensatz zu diesen Schlussfolgerungen wurden die in den Heterostrukturen auftretenden Serienwiderstände in zwei Veröffentlichungen, die CuInS_2 -basierte Solarzellen betreffen, der ZnO -Schicht zugeordnet. Dabei wurden zum einen Ergebnisse an Mini-Modulen diskutiert [Klaer02], die aus monolithisch verschalteten CuInS_2 -basierten Solarzellen hergestellt wurden. In diesen Strukturen fließen unter vergleichbaren Bedingungen lateral deutlich höhere Ströme durch die ZnO -Schicht, da keinerlei metallische Frontkontakte zum Sammeln der Ladungsträger benutzt werden. Außerdem handelt es sich bei diesen Messungen ausschließlich um Raumtemperatur-Messungen. In Anbetracht der noch relativ guten Leitfähigkeit der Absorber bei Raumtemperatur und des stärkeren Einflusses der lateralen Leitfähigkeit der ZnO -Schichten in den Modulen stehen diese Ergebnisse nicht im Widerspruch zu den oben aufgezählten Ergebnissen an CuInS_2 -basierten Solarzellen. Zum anderen [Kneisel00] wurde die Hochfrequenz-Begrenzung der an $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/i\text{-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Ga}$ -Heterostrukturen gemessenen Kapazität auf den Serienwiderstand der ZnO -Schicht zurückgeführt. Bei diesen Messungen handelt es sich jedoch um den Einfluss der dynamischen Leitfähigkeit, wobei für den Serienwiderstand, wie er aus den Strom-Spannungs-Kennlinien bestimmt wird die statische Leitfähigkeit entscheidend ist. Die

statische Leitfähigkeit misst die Leitfähigkeit der Ladungsträger von einer Elektrode zur anderen über beliebige Pfade, wohingegen die dynamische Leitfähigkeit das Hin- und Herspringen zwischen zwei festen mikroskopischen Zuständen misst. Diese beiden Leitfähigkeiten stimmen normalerweise nicht überein [Schmitt00]. Somit steht auch dieses Ergebnis nicht im Widerspruch zu den oben gemachten Aussagen.

Bei den unter Punkt iii. diskutierten Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen, deren Absorberschichten eine säulenartige Körnerstruktur aufweisen, ist die Leitfähigkeit des Absorbers in Transportrichtung vermutlich derart erhöht, dass hier das ZnO auch in einer normalen Solarzellen-Struktur mit metallischen Frontkontakten die statische Leitfähigkeit der Heterostruktur zu dominieren scheint. Das für die untersuchten Solarzellen ungewöhnliche Absinken des Serienwiderstandes mit abnehmender Temperatur könnte somit mit dem metallischen Charakter der degenerierten ZnO-Halbleiterschicht ($n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) erklärt werden.

4.3.2 Einfluss der Korngrenzen auf die Transporteigenschaften

Die thermische Aktivierung des Serienwiderstandes der CuInS₂/CdS/i-ZnO/ZnO:Ga-Heterostrukturen wurde, wie in Abschnitt 4.3.1, auf die thermisch aktivierte Leitfähigkeit der Absorberschichten zurückgeführt. Der Transport freier Ladungsträger in den Bändern eines Halbleiters führt normalerweise auf eine thermische Aktivierung der Leitfähigkeit s mit einer Abhängigkeit der Form [Schmitt00]:

$$s \propto \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad \text{bzw.} \quad R_s \propto \exp\left(\frac{E_{A,Rs}}{kT}\right), \quad (4.2)$$

wobei in polykristallinen Halbleitern die Aktivierungsenergie E_A den Potential-Barrieren an Korngrenzen zugeordnet werden können. In diesem Fall tritt die Aktivierungsenergie E_A in der Leitfähigkeit als eine Folge der thermischen Aktivierung der Ladungsträger-Mobilität auf [Seto75]. Hinweise auf die Begrenzung der Leitfähigkeit durch die Potential-Barrieren an den Korngrenzen in polykristallinem CuInS₂ gibt es zum einen aufgrund von Hall- und Widerstands-Messungen [Kazmerski75, Schuler02], und zum anderen aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen an Zn_{2-2x}Cu_xIn_xS₂-basierten Solarzellen und Zn_{2-2x}Cu_xIn_xS₂-Schichten im Vergleich zu den Ergebnissen an CuInS₂-basierten Solarzellen und CuInS₂-Schichten [Braunger98]. Die Begrenzung der Leitfähigkeit durch die Potential-Barrieren an den Korngrenzen soll im Weiteren für die beobachteten Aktivierungsenergien $E_{A,Rs}$ der Serienwiderstände gezeigt werden. Dazu wird zunächst untersucht, ob sich an den Korngrenzen in den sulfid-basierten Chalkopyrit-Absorberschichten Potential-Barrieren ausbilden, die den Transport der Majoritäts-Ladungsträger behindern könnten, um dann im zweiten Schritt deren Einfluss auf die Serienwiderstände der Solarzellen zu zeigen.

Neben der Messung der thermisch aktivierten Beweglichkeit bietet die Kelvinsonden-Kraftmikroskopie (KPFM, siehe Anhang B) eine Möglichkeit die Bandverbiegung zu den Korngrenzen hin direkt zu bestimmen. Mit dieser Methode können an einer Oberfläche hochaufgelöst gleichzeitig die Morphologie und die Austrittsarbeit F der Elektronen bestimmt werden. In Abbildung 4.13 sind eine Aufnahme der Morphologie und eine

Aufnahme der Austrittsarbeit dargestellt, wie sie an der Oberfläche einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Schicht bestimmt wurden. Man erkennt, dass die Austrittsarbeit zu den Korngrenzen hin erniedrigt ist. Umgesetzt auf das Bänderdiagramm dieser Schichten kommt dieses einem an den Korngrenzen erhöhten Abstand des Fermi-Niveaus zum Maximum der Valenzbandkante gleich, wie es in Abbildung 4.14 skizziert ist. Folglich bilden sich an den Korngrenzen in diesen Absorberschichten Potential-Barrieren für die Majoritäts-Ladungsträger aus, die den Transport der Majoritäts-Ladungsträger behindern können.

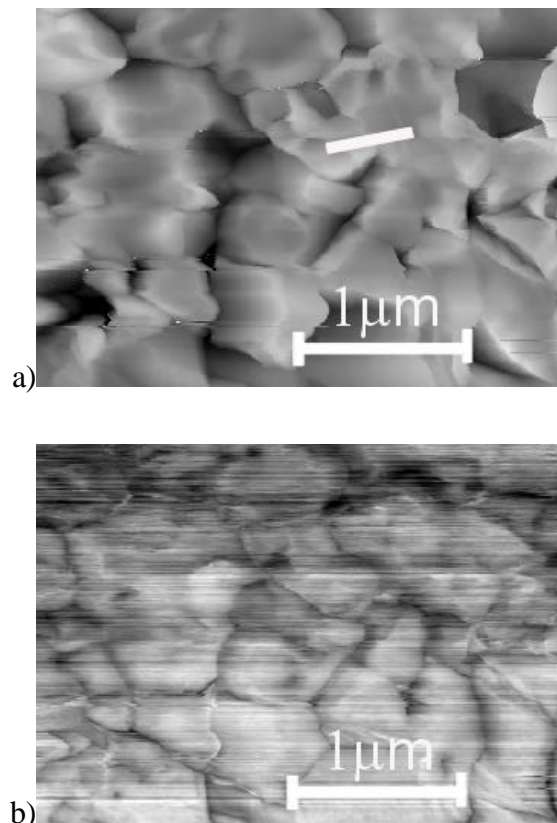


Abbildung 4.13: KPFM-Aufnahmen a) der Morphologie (Grauskala über 500 nm, hellere Punkte entsprechen höheren Punkten) und b) der Austrittsarbeit ($4,5 \text{ eV} \leq F \leq 4,72 \text{ eV}$, hellere Punkte entsprechen höheren Werten) einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Schicht, die mittels des Prozesses S1 (siehe Abschnitt 2.1.3.2) abgeschieden wurde, in Aufsicht; in der Morphologie-Aufnahme ist ein Schnitt eingezeichnet, bei dem an einer Korngrenze fast kein Höhenunterschied auftritt [Sadewasser02b].

Für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ mit einer Bandlücke von 1,57 eV und einer Elektronenaffinität χ von $4,1 \text{ eV} \leq \chi \leq 4,9 \text{ eV}$ für CuInS_2 -Schichten mit unterschiedlichen Cu/In-Verhältnissen [Hunger01]) würde man für einen p-Typ Halbleiter absolute Werte der Austrittsarbeit zwischen 4,8 eV und 5,6 eV erwarten. Die mit der Kelvinsonden-Kraftmikroskopie ermittelten Werte liegen, wie man in Abbildung 4.15 erkennen kann, niedriger. Trotz einer 60-minütigen Ausheizphase der Proben im Ultra-Hochvakuum scheint die Proben-Oberfläche noch immer mit Adsorbaten kontaminiert zu sein. Die absoluten Werte der Austrittsarbeit aus diesen Messungen sind folglich nicht belastbar. Trotzdem können die relativen Änderungen

der Austrittsarbeit an den Korngrenzen auf die elektrischen Eigenschaften der Absorberschichten zurückgeführt werden. Die ermittelten Werte für die Höhe der Potential-Barrieren an den Korngrenzen von CuGaSe₂-Proben aus der Temperatur-Abhängigkeit der Hall-Mobilität der Löcher [Schuler02] konnten mit den Werten für die Höhe der Potential-Barrieren an den Korngrenzen der gleichen Proben mit der hier beschriebenen Kelvinsonden-Kraftmikroskopie [Sadewasser02a] bestätigt werden.

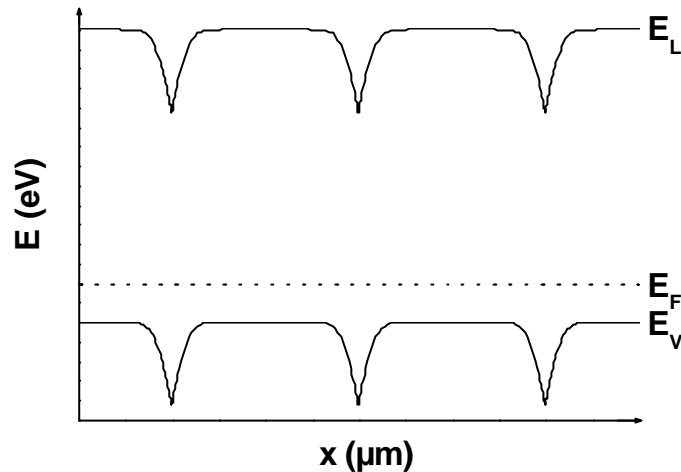


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung des Bandverlaufes $E_{L,V}(x)$ über 3 Korngrenzen hinweg mit den Potential-Barrieren, die sich an den Korngrenzen ausgebildet haben; das Vakuumniveau verläuft parallel zum Leitungsband, weswegen der Abstand vom Fermi-Niveau zum Vakuumniveau (entspricht der Austrittsarbeit) an den Korngrenzen erniedrigt ist.

Zur Bestimmung der Höhe der Potential-Barriere E_B ist in Abbildung 4.15 die Austrittsarbeit F entlang eines Schnittes über eine Korngrenze dargestellt, wie sie mit dem Kelvinsonden-Kraftmikroskop bestimmt wurde (siehe Anhang B). Dieser Schnitt ist in Abbildung 4.13 als Linie angedeutet. Die Bestimmung der Höhe der Potential-Barriere aus diesem Schnitt liefert einen Wert von 90 meV. Bei einer Auswertung vieler Korngrenzen kommt man auf einen Durchschnittswert für die Höhe der Potential-Barriere E_B von (117 ± 26) meV. Die Weiten der Raumladungszonen, welche sich an den Korngrenzen ausbilden, liegen bei den untersuchten Proben zwischen 20 nm und 90 nm. Bei Durchmessern der Körner zwischen ca. $l = 500$ nm und $l = 1500$ nm handelt es sich folgend der Einteilung aus Abschnitt 2.2.6 um den Fall $n_T < N_A^* l$, bei dem sich die Raumladungszonen an den Korngrenzen nicht über das ganze Kornvolumen erstrecken. Bei einem von den Korngrenzen dominierten Transport ist nur im Fall von $n_T < N_A^* l$ die Mobilität mit einer Energie entsprechend der Potential-Barriere an den Korngrenzen thermisch aktiviert ist.

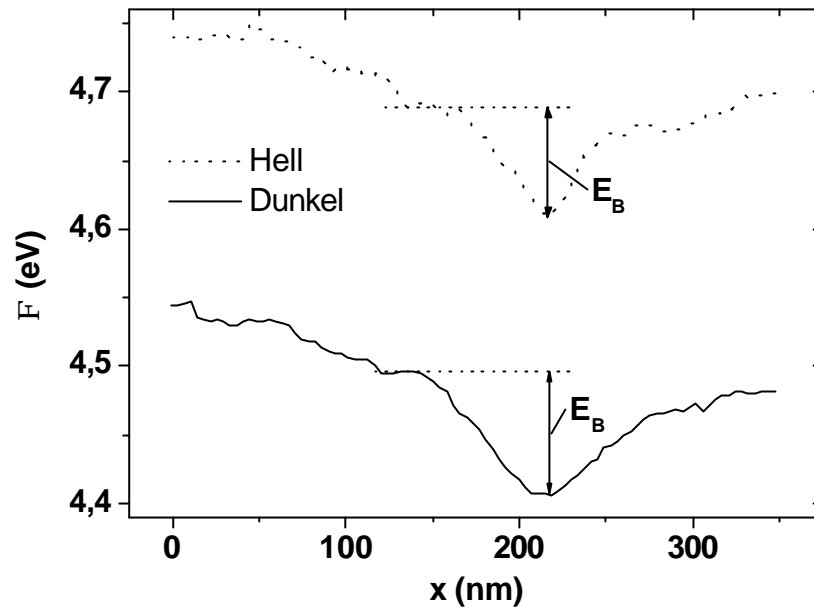


Abbildung 4.15: Auftragung der Austrittsarbeit F aus der KPFM-Messung über der Position x entlang des in Abbildung 4.13 a) eingezeichneten Schnittes über eine Korngrenze einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Schicht, die mittels des Prozesses S1 (siehe Abschnitt 2.1.3.2) abgeschieden wurde, mit Durchmessern der Körner zwischen ca. $l = 500 \text{ nm}$ und $l = 1500 \text{ nm}$; zusätzlich ist der Verlauf der Austrittsarbeit entlang des gleichen Schnittes unter Beleuchtung dargestellt (20 mW , $\lambda = 685 \text{ nm}$) [Sadewasser02b].

Im Folgenden sollen die Argumente dargelegt werden, die auf einen kausalen Zusammenhang zwischen der Höhe der Potential-Barrieren an den Korngrenzen und der Höhe der Aktivierungsenergien $E_{A,RS}$ der Serienwiderstände schließen lassen:

- i. In Abschnitt 4.3.1 wurde unter Punkt iii. eine Beobachtung an $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -basierten Solarzellen beschrieben, deren Absorberschichten eine säulenartige Körnerstruktur aufweisen. Im Unterschied zu allen anderen untersuchten Heteroübergängen müssen bei diesen Solarzellen die Ladungsträger innerhalb des Absorbers in großen Bereichen in Transportrichtung keine Korngrenzen überwinden und nur bei diesen Solarzellen tritt keinerlei thermische Aktivierung des Serienwiderstandes auf.
- ii. Sämtliche, an verschiedenen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Schichten aus den Prozessen S1 und S2 (siehe Abschnitt 2.1.3.2) gemessenen, Bandverbiegungen an den Korngrenzen liegen in dem Schwankungsbereich der Aktivierungsenergien $E_{A,RS}$ der Serienwiderstände für die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -basierten Solarzellen von 25 meV bis 180 meV .
- iii. An den untersuchten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Proben wurde eine erniedrigte Bandverbiegung zu den Korngrenzen unter Beleuchtung der Proben beobachtet, wie es in Abbildung 4.15 eingezeichnet ist. Damit einher geht ein Anstieg der absoluten Werte der Austrittsarbeit um ca. 200 meV , welche mit einer reduzierten Bandverbiegung zur Oberfläche erklärt werden kann. Die Höhe der Potential-Barriere an der Korngrenze in Abbildung 4.15 verringert sich von ca. 90 meV (Mittelwert aus Messungen über 7 verschiedene Korngrenzen an dieser Probe: $(117 \pm 26) \text{ meV}$) im Dunkeln auf ca. 80 meV (Mittelwert aus Messungen über 8 verschiedene Korngrenzen an dieser Probe: $(79 \pm 23) \text{ meV}$) unter

Beleuchtung. In Übereinstimmung damit sind auch die Aktivierungsenergien $E_{A,RS}$ der Serienwiderstände der Solarzellen unter Beleuchtung erniedrigt, wie es in Abbildung 4.16 für eine typische CuInS_2 -basierte Solarzelle dargestellt ist. Die Aktivierungsenergien $E_{A,RS}$ der Serienwiderstände verringern sich an den untersuchten sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen unter Beleuchtung um durchschnittlich 10 % bis 16 %, was qualitativ mit der gemessenen Verringerung der Potential-Barriere an den Korngrenzen an den Cu(In,Ga)S_2 -Schichten übereinstimmt. Hierbei ist zu beachten, dass in der Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinien eine durchschnittliche Aktivierungsenergie über den Perkolationspfad bestimmt wird und die KPFM die Höhe der Potential-Barriere der individuellen Korngrenzen misst.

- iv. Die Aktivierungsenergien $E_{A,RS}$ der Serienwiderstände bei CuInS_2 :Ag-basierten Solarzellen mit einem Silberanteil von 0,4 at% sind deutlich erhöht gegenüber denen der CuInS_2 -basierten Solarzellen. Sie liegen zwischen 200 meV und 300 meV und lassen sich mit der Begrenzung der Leitfähigkeit durch Potential-Barrieren an den Korngrenzen erklären. Die Leitfähigkeit ergibt sich aus dem Produkt von Ladungsträgerdichte und Mobilität, wobei mit einer Änderung der Höhe der Potential-Barriere E_B an den Korngrenzen für den vorliegenden Fall $n_T < N_A^* l$ (siehe Abschnitt 2.2.6) die Mobilität μ nach

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 \exp\left(\frac{-E_B}{kT}\right) \quad (4.3)$$

beeinflusst wird [Seto75]. Werner [Werner01] folgert aus spannungsabhängigen Quantenausbeute-Messungen, dass die Verringerung der Leitfähigkeit der CuInS_2 :Ag-Schichten mit ansteigendem Silberanteil, wie sie in Abbildung 4.4 dargestellt ist, im Wesentlichen auf die verringerte Beweglichkeit der Ladungsträger zurückzuführen ist, wohingegen sich die effektive Ladungsträger-Konzentration kaum ändert. Mit dem hier formulierten Zusammenhang, dass die erhöhten Aktivierungsenergien $E_{A,RS}$ der Serienwiderstände bei den CuInS_2 :Ag-basierten Solarzellen eine Folge von höheren Potential-Barrieren an den Korngrenzen sind, können wir diese Beobachtungen erstmals auf eine physikalische Ursache zurückführen.

Die hier beschriebenen Beobachtungen lassen sich gemeinsam im Rahmen der bekannten Modelle nur damit erklären, dass die thermische Aktivierung der Serienwiderstände durch den Transport der Ladungsträger über die Potential-Barrieren an den Korngrenzen der Absorberschicht bestimmt ist. Dabei wird angenommen, dass sich die Korngrenzen parallel zu den Grenzflächen (parallel zur x-Achse in Abbildung 4.17 a)) nicht von denen senkrecht zu den Grenzflächen (parallel zur y-Achse in Abbildung 4.17 a)) unterscheiden. Die Höhe der Potential-Barrieren an den Korngrenzen ist zum einen vom Beleuchtungszustand abhängig, zum anderen weisen CuInS_2 :Ag-basierte Solarzellen und einige Cu(In,Ga)S_2 -basierte Solarzellen deutlich höhere Potential-Barrieren an den Korngrenzen auf als typische CuInS_2 -basierte Solarzellen. Die möglichen Ursachen für die Änderungen in den Höhen der Potential-Barrieren an den Korngrenzen werden im folgenden Abschnitt 4.4 diskutiert.

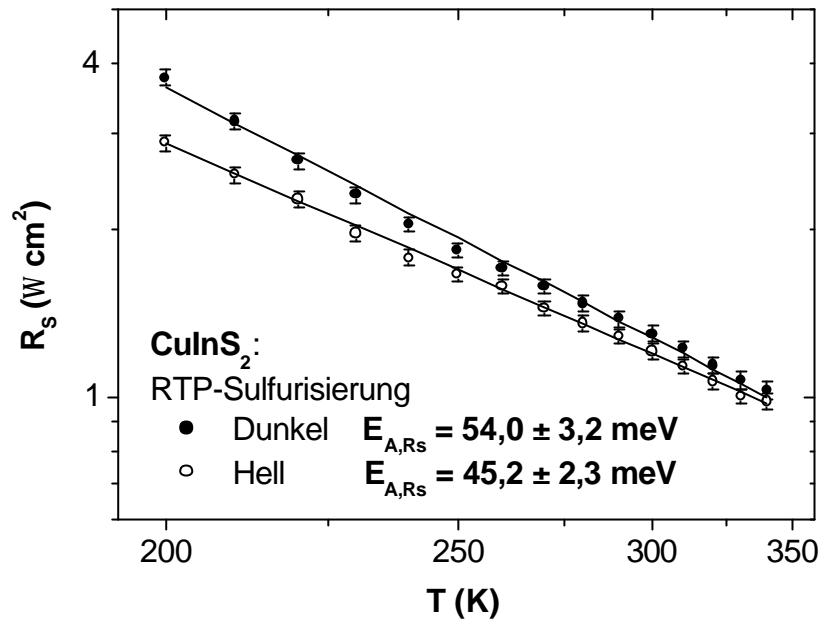


Abbildung 4.16: Temperatur-Abhängigkeit des Serienwiderstandes, wie sie aus der Analyse der Dunkelkennlinien und aus der Analyse der Hellkennlinien bestimmt wurden, in einer Arrhenius-Darstellung mit den entsprechenden Aktivierungsenergien $E_{A,Rs}$.

Es tritt eine Korrelation zwischen den Aktivierungsenergien $E_{A,Rs}$ der Serienwiderstände und der Parallel-Widerstände auf. Die Aktivierungsenergien $E_{A,Rp}$ der Parallel-Widerstände liegen typischerweise 10 meV bis 100 meV höher, als die jeweiligen Aktivierungsenergien $E_{A,Rs}$ der Serienwiderstände. Für die CuInS₂:Ag-basierten Solarzellen mit einem Silberanteil von 0,4 at% liegen dementsprechend die Aktivierungsenergien $E_{A,Rp}$ der Parallel-Widerstände deutlich höher als für alle anderen untersuchten Solarzellen. Diese Korrelation weist auf einen möglichen Einfluss der Potential-Barrieren an den Korngrenzen auch auf die Parallel-Widerstände hin. Eventuell handelt es sich um eine Störstellenleitung der Ladungsträger aufgrund der erhöhten Störstellendichte entlang der Korngrenzen, was jedoch hier nicht überprüft wurde.

Wie gezeigt, handelt es sich bei dem Einfluss der Zustandsdichte an den Korngrenzen auf die Höhe der Potential-Barrieren um den Fall $n_T < N_A^* l$. Somit kann eine Erhöhung der Potential-Barriere an den Korngrenzen nach Gleichung (2.68) entweder durch eine höhere Ladungsdichte an den Korngrenzen, oder durch eine verringerte Nettodotierung N_A^* innerhalb der Körner bewirkt werden. Welche dieser beiden möglichen Ursachen in den sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen für die Veränderungen der Potential-Barrieren an den Korngrenzen verantwortlich ist, soll in der folgenden Diskussion im Zusammenhang mit den Dioden-Charakteristika aus Abschnitt 4.2 bestimmt werden.

Die in den Absorberschichten auftretenden Potential-Barrieren zu den Korngrenzen und zur Heterogrenzfläche unter deren Erniedrigung unter Beleuchtung sind in Abbildung 4.17 schematisch dargestellt. In Abbildung 4.17 a) ist eine polykristalline Absorberschicht mit den angrenzenden Schichten dargestellt. Die Absorberschicht besteht aus Kristalliten, die hier zur Vereinfachung rechteckig dargestellt sind. In Abbildung 4.17 a) ist ein Schnitt in Transportrichtung durch den Absorber dargestellt, für den in Abbildung 4.17 b) der Verlauf

von Valenz- und Leitungsband über zwei Korngrenzen bis an die Heterogrenzfläche dargestellt ist. Nur für die Cu(In,Ga)S_2 -Absorber, die mittels des Prozesses S3 abgeschieden wurden und eine säulenartigen Körnerstruktur aufweisen (siehe Abbildung 4.12), gibt es große Bereiche innerhalb der Absorber in denen entlang eines solchen Schnittes keine Korngrenzen liegen. Die Höhe der Potential-Barrieren und der Einfluss der Beleuchtung entsprechen nicht den realen Größenverhältnissen, sondern sind schematisch dargestellt. In dem Verlauf des Valenzbandes sind die Höhe der Potential-Barriere E_B zu den Korngrenzen und die Höhe der Bandverbiegung $U_{d,p}$ bis zur Heterogrenzfläche und deren Verminderungen unter Beleuchtung eingezeichnet.

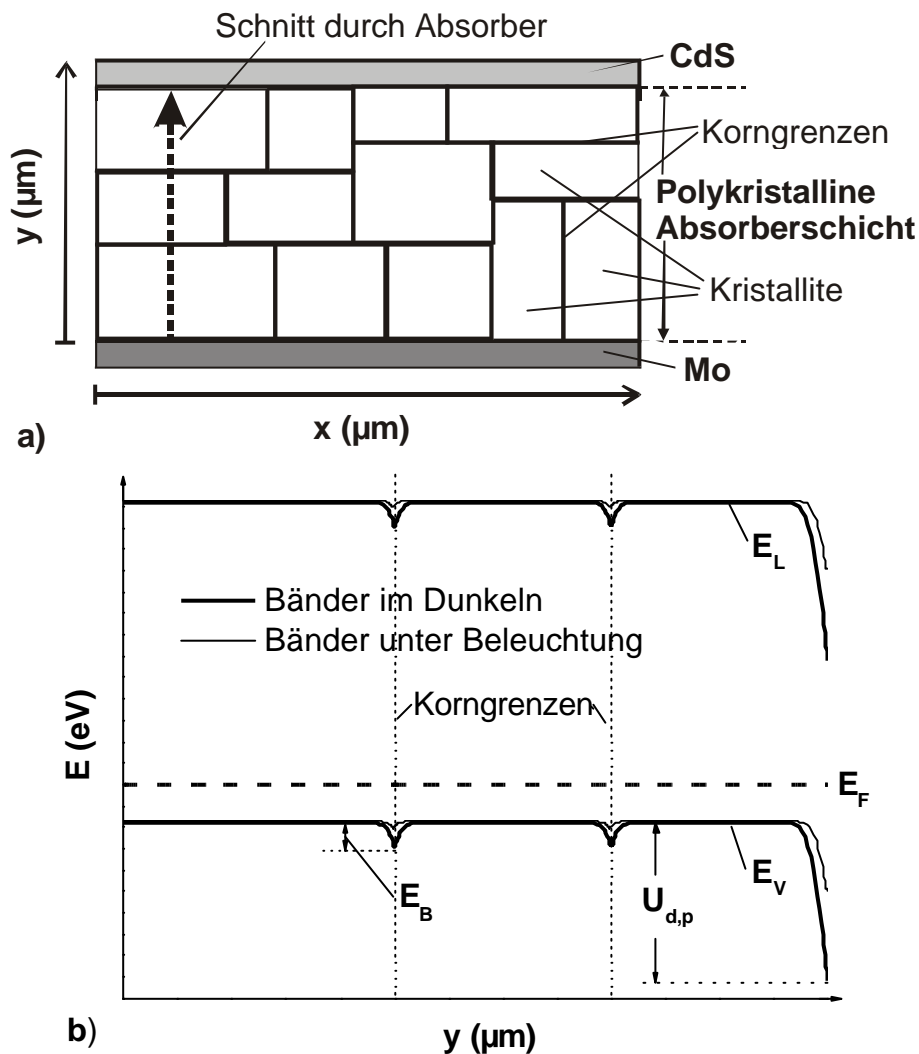


Abbildung 4.17: a) Schematische Darstellung der polykristallinen Absorberstruktur in einer $\text{Mo/CuInS}_2/\text{CdS}$ -Schichtstruktur als Ausschnitt einer CuInS_2 -basierten Solarzelle; in b) ist der Verlauf von Valenz- und Leitungsband über zwei Korngrenzen und bis zur Heterogrenzfläche entlang des in a) eingezeichneten Schnittes parallel zur y -Achse durch den Absorber eingezeichnet; die Höhe der Potential-Barriere E_B zu den Korngrenzen und die Höhe der Bandverbiegung $U_{d,p}$ bis zur Heterogrenzfläche und deren Verminderungen unter Beleuchtung sind in dem Verlauf des Valenzbandes (nicht maßstabsgetreu) eingezeichnet.

4.4 Diskussion der Transporteigenschaften

Die zentrale Beobachtung des Abschnittes 4.2 über die Dioden-Charakteristika der sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen beruht darauf, dass mit einem Anstieg der Aktivierungsenergie des Transportprozesses ein Anwachsen des Tunnel-Beitrags dieses Transportprozesses einhergeht. Dieses gilt für die Unterschiede zwischen typischen CuInS_2 -basierten Solarzellen, deren Transport durch Rekombination über Störstellen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche dominiert ist, und $\text{CuInS}_2\text{:Ag}$ - sowie Cu(In,Ga)S_2 -basierten Solarzellen, deren Transport durch Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone innerhalb des Absorbers dominiert ist (siehe Abbildung 4.9). Des Weiteren trifft diese Korrelation von Aktivierungsenergie und Größe des Tunnel-Beitrags für alle untersuchten sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen, die eine qualitative Änderung in den Transporteigenschaften in Abhängigkeit von der Beleuchtung aufweisen, auch auf diese Änderungen der Transporteigenschaften mit dem Beleuchtungszustand zu.

Es gilt nun zu erklären, wie man diese Beobachtung zusammen mit den Erkenntnissen über die Einflüsse der Potential-Barrieren an den Korngrenzen aus dem Abschnitt 4.3 im Rahmen eines einheitlichen Modells auf Veränderungen im Verlauf des Potentials und der Ladungsträgerdichten in den Heterostrukturen zurückführen kann. Ausgangspunkt ist hierbei, dass es eine Korrelation zwischen der Höhe der Aktivierungsenergie E_A des Diodenstromes und der Aktivierungsenergie E_{A,R_s} des Serienwiderstandes gibt. Diese Korrelation ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Eine Aktivierungsenergie E_A in Höhe der Bandlücke des jeweiligen Absorbers, die eine Dominanz der Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone anzeigt, weisen nur Solarzellen auf, deren Aktivierungsenergie E_{A,R_s} des Serienwiderstandes über einem Grenzwert von ca. 75 meV liegen. Dieses erreichen nur Cu(In,Ga)S_2 -basierte Solarzellen mit effektiven Bandlücken $E_g^* = 1,6 \text{ eV}$ und überproportionalem Anstieg in der Leerlaufspannung sowie $\text{CuInS}_2\text{:Ag}$ -basierte Solarzellen. Den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3.2 zufolge stellt die Aktivierungsenergie E_{A,R_s} des Serienwiderstandes der Solarzellen ein Maß für die Höhe der Potential-Barrieren an den Korngrenzen in den Absorberschichten dar. Es scheinen also nur solche Solarzellen durch Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone dominiert zu sein, welche besonders hohe Potential-Barrieren an den Korngrenzen aufweisen.

Da die Rekombinations-Prozesse, welche die Dioden-Charakteristika bestimmen, an oder in der unmittelbaren Nähe der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche stattfinden, jedoch die Korngrenzen, welche den Serienwiderstand begrenzen im Volumen des Absorbers liegen, wird der physikalische Zusammenhang, der sich in dieser Korrelation (Abbildung 4.18) zeigt, vermutlich durch eine Korrelation der Höhe der Potential-Barriere zur Grenzfläche und der Höhe der Potential-Barriere zu den Korngrenzen gegeben sein. Ein solcher Zusammenhang wird in einem Modell zur Erklärung des Einflusses einer Temperatur-Behandlung unter Sauerstoff-Einwirkung auf Cu(In,Ga)Se_2 -basierte Solarzellen formuliert [Rau99a].

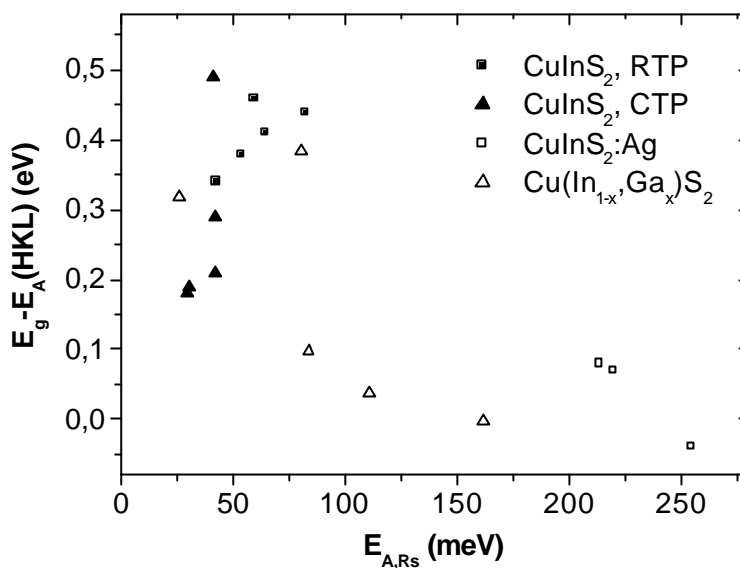


Abbildung 4.18: Korrelation der Abweichung der Aktivierungsenergie E_A der Sperrsättigungs-Stromdichte von der Bandlücke E_g des jeweiligen Absorbers mit der Aktivierungsenergie $E_{A,Rs}$ des Serienwiderstandes; dargestellt sind die Werte für CuInS₂-basierte Solarzellen aus der RTP- und der CTP-Sulfurisierung, für Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzellen mit variierenden Ga-Gehalten und für CuInS₂:Ag-basierte Solarzellen.

Bei der Potential-Barriere zur Grenzfläche handelt es sich im weiteren Sinne auch um eine Korngrenze, und zum anderen wurde bei den beleuchtungs-abhängigen KPFM-Messungen festgestellt, dass mit einer Verringerung der Potential-Barrieren an den Korngrenzen auch eine Verringerung der Potential-Barriere zur Absorber-Oberfläche einhergeht (Abbildung 4.14). Letzteres wird für komplette Heterostrukturen durch eine Erniedrigung der Aktivierungsenergien E_A des Transportprozesses, der den exponentiellen Anstieg der Strom-Spannungs-Kennlinien dominiert, unter Beleuchtung bestätigt. Für die sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen, deren Transport sowohl unter Beleuchtung, als auch im Dunkeln durch Rekombination über Störstellen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche dominiert ist, liegen die Aktivierungsenergien E_A aus der Analyse der Hellkennlinien durchschnittlich 180 meV tiefer unter der Bandlücke, als die Aktivierungsenergien E_A aus der Analyse der Dunkelkennlinien. Dieses entspricht einer unter Beleuchtung durchschnittlich um 180 meV erniedrigte Barriere zur Grenzfläche. Wir können also die Korrelation zwischen der Höhe der Aktivierungsenergie E_A des Diodenstromes und der Aktivierungsenergie $E_{A,Rs}$ des Serienwiderstandes mit einer Korrelation der Höhe der Potential-Barriere zur Grenzfläche und der Höhe der Potential-Barriere zu den Korngrenzen erklären, wobei wiederum beide Potential-Barrieren unter Beleuchtung abnehmen.

Im Weiteren soll untersucht werden, welche Ursachen die Veränderungen im Verlauf des Potentials und der Ladungsträgerdichten in den Heterostrukturen haben, welche die beobachteten Unterschiede in den Transporteigenschaften zwischen den verschiedenen sulfid-

basierten Chalkopyrit-Solarzellen und zwischen den verschiedenen Beleuchtungs-Zuständen einzelner Solarzellen erklären können. Prinzipiell geht es darum einen Wechsel des dominierenden Transportmechanismus von tunnelunterstützter Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone zu Rekombination über Störstellen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche, die deutlich weniger stark tunnelunterstützt ist, zu erklären. Dies entspricht z.B. dem Übergang von $\text{CuInS}_2\text{:Ag}$ -basierten Solarzellen zu CuInS_2 -basierten Solarzellen oder dem Übergang vom unbeleuchteten zum beleuchteten Zustand einer CuInS_2 -basierten Solarzelle, die eine qualitative Änderung in den Transporteigenschaften in Abhängigkeit von der Beleuchtung aufweist.

Damit solch ein Wechsel in der Dominanz des Rekombinations-Verhaltens überhaupt möglich ist, müssen sich die Rekombinations-Stromdichten aufgrund von Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone und aufgrund von Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche relativ zueinander ändern. Die Höhe der Rekombinations-Stromdichten wird im Wesentlichen durch die Potential-Barrieren und den Feldverlauf in der Absorberschicht und zur Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche bestimmt. Um die möglichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Solarzellen oder zwischen den Beleuchtungs-Zuständen der Solarzelle zu beschreiben, werden deswegen die Nettodotierung und die Dichte der Grenzflächen-Ladungen als freie Parameter betrachtet. Unterschieden werden dabei zum einen der Fall eines an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche festgehaltenen Fermi-Niveaus (Fermi-Level-Pinning, siehe Abschnitt 2.2.3) und der Fall eines beweglichen Fermi-Niveaus. Die verschiedenen Fälle werden ausführlich in Anhang A diskutiert.

Einen Wechsel des dominierenden Transportmechanismus von tunnelunterstützter Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone zu Rekombination über Störstellen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche, der mit einer Verminderung des Tunnel-Beitrags einhergeht, können nur zwei der betrachteten Fälle erklären. Unter der Annahme einer festgehaltenen energetischen Lage des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche (Fermi-Level-Pinning) kann man ein solches Verhalten nicht erklären. Für den Fall eines beweglichen Fermi-Niveaus an der Grenzfläche kommen entweder eine Verminderung des Potential-Abfalls über dem Absorber oder eine Verminderung der Nettodotierung der Absorberschicht als Erklärung in Frage.

Es soll im Weiteren diskutiert werden, welche dieser beiden möglichen Erklärungen gleichzeitig die Beobachtungen zu den Einflüssen der Potential-Barrieren an den Korngrenzen aus dem Abschnitt 4.3 erklären kann. Ein Wechsel des dominierenden Transportmechanismus von Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone zu Rekombination über Störstellen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche ist den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3 und Abbildung 4.18 zufolge sowohl für den Übergang von $\text{CuInS}_2\text{:Ag}$ -basierten Solarzellen zu CuInS_2 -basierten Solarzellen als auch für den Übergang vom unbeleuchteten zum beleuchteten Zustand einer CuInS_2 -basierten Solarzelle mit einer Verminderung der Aktivierungsenergie $E_{A,RS}$ des Serienwiderstandes und somit mit einer Verminderung der Potential-Barrieren an den Korngrenzen verbunden. Eine Erniedrigung der Potential-Barriere an den Korngrenzen kann für den beobachteten Fall $n_T < N_A^* l$ nach Gleichung (2.68) entweder

durch eine verminderte Ladungsdichte an den Korngrenzen oder durch eine erhöhte Nettodotierung N_A^* innerhalb der Körner bewirkt werden.

In Bezug auf die Nettodotierung N_A^* haben somit die Änderungen in N_A^* zur Erklärung des Wechsels in den Dioden-Charakteristika und zur Erklärung der Änderungen an den Potential-Barrieren der Korngrenzen genau die entgegengesetzten Vorzeichen. Die einzige konsistente Erklärung aller beschriebenen Beobachtungen ist daher eine Verminderung des Potential-Abfalls über dem Absorber und eine Verminderung der Potential-Barrieren an den Korngrenzen ohne eine Änderung der Nettodotierung. Eine solche Verminderung des Potential-Abfalls über dem Absorber wird durch eine verminderte Dichte positiver Ladungen an den Korngrenzen und an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche hervorgerufen.

Berücksichtigt man zusätzlich den Effekt der reduzierten Kompensationsdotierung in der Nähe der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche (Abschnitt 4.2.4), so bewirkt eine Verminderung des Potential-Abfalls über dem Absorber eine Reduzierung der Nettodotierung nur in der direkten Nähe der Grenzfläche, ohne jedoch die Nettodotierung im Volumen der Absorberschicht zu verändern. Dieser Effekt vermindert mit Abnahme des Potential-Abfalls über dem Absorber zusätzlich den Tunnelbeitrag.

Die Ursache für eine Verminderung des Potential-Abfalls über dem Absorber unter Beleuchtung muss mit den photogenerierten Überschuss-Ladungsträgern innerhalb der Absorberschicht zusammenhängen, da die Beleuchtungs-Abhängigkeit der Dioden-Charakteristika auch auftritt, wenn spektral nur der Absorber beleuchtet wird [Hengel00b]. Das einzige in der Literatur diskutierte Modell, welches eine entsprechende Erklärung für die Verminderung des Potential-Abfalls unter Beleuchtung darstellt, wurde von Igalson et al. [Igalson01, Igalson00a, Igalson00b, Igalson96] eingeführt: Zustände an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche werden unter Beleuchtung verstärkt von photogenerierten Elektronen aus dem Absorber besetzt und verringern somit die Grenzflächen-Inversion (siehe Abschnitt 2.2.3). Für eine den CuInS_2 -basierten Solarzellen angenäherte Struktur konnte die Beleuchtungs-Abhängigkeit unter Berücksichtigung von Grenzflächenzuständen von Hengel [Hengel00b] mit Hilfe von numerischen Rechnungen simuliert werden. Für CuInS_2 -basierte Solarzellen wurde mit der vorliegenden Arbeit dieses Modell zur Erklärung der Beleuchtungs-Abhängigkeit der Dioden-Charakteristika zum ersten Mal experimentell bestätigt.

Die Verminderung des Potential-Abfalls über dem Absorber für den Übergang von $\text{CuInS}_2:\text{Ag}$ -basierten Solarzellen oder $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -basierten Solarzellen mit effektiven Bandlücken $E_g^* = 1,6 \text{ eV}$ und überproportionalem Anstieg in der Leerlaufspannung zu CuInS_2 -basierten Solarzellen kann demnach mit einer veränderten Zustandsdichte an der Grenzfläche erklärt werden. Eine höhere Dichte von Grenzflächenzustände unterhalb des Ladungs-Neutralitäts-Niveaus bewirkt eine stärkere Inversion der Grenzfläche. Die mikroskopische Ursache für die veränderte Zustandsdichte an den Grenzflächen können die eingebauten Silber- oder Galliumatome darstellen. Sowohl die Silber- [Werner01] als auch die Galliumatome [Neisser01a] reichern sich in den entsprechenden Absorberschichten an den Oberflächen und an den Korngrenzen an.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Transport-Mechanismen, die den Ladungsträger-Transport in Chalkopyrit-Solarzellen unter positiven Vorspannungen dominieren, identifiziert. Der dominierende Rekombinations-Mechanismus in CuInS_2 -basierten Solarzellen ist im Gegensatz zu dem Verhalten von CuInSe_2 -basierten und CuGaSe_2 -basierten Solarzellen vom Beleuchtungszustand der Solarzellen abhängig. In CuInSe_2 -basierten Solarzellen dominiert unabhängig vom Beleuchtungszustand die thermisch aktivierte Rekombination über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone innerhalb des Absorbers. In CuGaSe_2 -basierten Solarzellen dominiert unabhängig vom Beleuchtungszustand die tunnelunterstützte Rekombination über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone innerhalb des Absorbers. Unter Beleuchtung dominiert in CuInS_2 -basierten Solarzellen die Rekombination über Zustände an der Heterogrenzfläche, welche teilweise tunnelunterstützt ist. In den unbeleuchteten CuInS_2 -basierten Solarzellen ist der Einfluss der Tunnelprozesse auf den dominierenden Rekombinations-Mechanismus stärker und die Aktivierungsenergie E_A des Transportprozesses durchschnittlich um 180 meV höher als unter Beleuchtung.

Sowohl mit dem Einbau von Silber als auch mit dem Einbau von Gallium in die Absorberschichten von sulfid-basierten Solarzellen gelingt es den dominierenden Rekombinations-Mechanismus unter Beleuchtung von der Heterogrenzfläche in die Raumladungszone innerhalb des Absorbers zu verschieben. Für die Cu(In,Ga)S_2 -basierten Solarzellen wird dieses nur bei den Solarzellen erreicht, die eine effektive Bandlücke des Absorbers von weniger als 1,6 eV und einen überproportionalen Anstieg in der Leerlaufspannung gegenüber den CuInS_2 -basierten Solarzellen aufweisen. In diesen Cu(In,Ga)S_2 -basierten Solarzellen und den $\text{CuInS}_2\text{:Ag}$ -basierten Solarzellen dominiert unabhängig vom Beleuchtungszustand die tunnelunterstützte Rekombination über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone innerhalb des Absorbers. Aufgrund des Anstiegs der Aktivierungsenergien E_A der Sperrsättigungs-Stromdichten um mindestens 200 meV gegenüber den grenzflächen-dominierten CuInS_2 -basierten Solarzellen könnte man entsprechende Zugewinne in den Leerlaufspannungen erwarten. Die Zugewinne in den Leerlaufspannungen relativ zur jeweiligen Bandlücke des Absorbers bleiben jedoch gegenüber den CuInS_2 -basierten Solarzellen mit ca. 25 mV für die $\text{CuInS}_2\text{:Ag}$ -basierten Solarzellen und bis zu 40 mV für die Cu(In,Ga)S_2 -basierten Solarzellen deutlich kleiner. Dieses Verhalten lässt sich auf die größeren Tunnel-Beiträge gegenüber den CuInS_2 -basierten Solarzellen zurückführen. Der wachsende Einfluss der Tunnelprozesse verhindert dabei, dass der Zugewinn in der Aktivierungsenergie in einen entsprechenden Zuwachs der Leerlaufspannung umgesetzt werden kann.

Über die CuInS_2 -basierten Solarzellen aus unterschiedlichen Präparations-Methoden, die Cu(In,Ga)S_2 -basierten Solarzellen und die $\text{CuInS}_2\text{:Ag}$ -basierten Solarzellen hinweg wird eine Korrelation zwischen der Abweichung der Aktivierungsenergie E_A von der Bandlücke E_g des jeweiligen Absorbers und der Größe der Dioden-Qualitäts-Faktoren bei 200 K als Maß für die Stärke des Tunnelleinflusses festgestellt. Je näher die Aktivierungsenergien an die Bandlücke des jeweiligen Absorbers kommen, desto größer sind die Dioden-Qualitäts-Faktoren. Mit der

Verschiebung des Ortes der dominierenden Rekombination von der Grenzfläche in die Raumladungszone ($E_A \sim E_g$) im Absorber erhöht sich der Einfluss der Tunnelprozesse (Stärkerer Anstieg in A mit abnehmender Temperatur). Die Beleuchtungs-Abhängigkeit des dominierenden Rekombinations-Mechanismus in CuInS_2 -basierten Solarzellen weist die gleiche Charakteristik auf: Gegenüber den beleuchteten Solarzellen sind in unbeleuchteten CuInS_2 -basierten Solarzellen sowohl die Aktivierungsenergien als auch die Dioden-Qualitätsfaktoren bei 200 K erhöht.

Für die Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinien, die man im Rahmen des Ein-Dioden-Modells Parallel- und Serienwiderstand zuordnet, stellen wir thermische Aktivierungen fest. Sowohl der effektive Parallelwiderstand als auch der Serienwiderstand steigen für abnehmende Temperaturen an. Die Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der Serienwiderstände liegen für die CuInS_2 -basierten Solarzellen zwischen 25 meV und 100 meV. Das Auftreten und die Höhe dieser Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der Serienwiderstände kann den Einflüssen der Absorberschichten zugeordnet werden.

In Messungen mit einem Kelvinsonden-Kraftmikroskop an Cu(In,Ga)S_2 -Schichten werden Bandverbiegungen zu den Korngrenzen festgestellt. Die sich ausbildenden Raumladungszonen an den Korngrenzen haben kleine Ausdehnungen relativ zur Größe der Körner. Die thermische Aktivierung des Serienwiderstandes kann dem Einfluss dieser Potential-Barrieren an den Korngrenzen zugeordnet werden, wobei sowohl die Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der Serienwiderstände als auch Potential-Barrieren an den Korngrenzen unter Beleuchtung absinken. Die Potential-Barrieren an den Korngrenzen beeinflussen die Leitfähigkeit der Solarzellen, indem sie die Beweglichkeit der freien Ladungsträger innerhalb der Absorberschichten begrenzen. Dieser Zusammenhang erklärt die stark verminderten Mobilitäten in $\text{CuInS}_2\text{:Ag}$ -basierten Solarzellen. Sie weisen Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der Serienwiderstände zwischen 200 meV und 300 meV auf, was auf erhöhte Potential-Barrieren an den Korngrenzen gegenüber den CuInS_2 -basierten Solarzellen schließen lässt.

Bei der gemeinsamen Betrachtung der CuInS_2 -basierten Solarzellen, der Cu(In,Ga)S_2 -basierten Solarzellen und der $\text{CuInS}_2\text{:Ag}$ -basierten Solarzellen stellen wir eine Korrelation zwischen der Abweichung der Aktivierungsenergie E_A von der Bandlücke E_g des jeweiligen Absorbers und der Höhe der Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der Serienwiderstände fest. Nur diejenigen Solarzellen zeigen Aktivierungsenergie E_A aus der Analyse der Dunkelkennlinien in Höhe der Bandlücke E_g des jeweiligen Absorbers, die Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der Serienwiderstände von über ca. 75 meV erreichen. Es scheinen folglich nur solche Solarzellen durch Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone innerhalb des Absorbers dominiert zu sein, welche besonders hohe Potential-Barrieren an den Korngrenzen aufweisen. Wiederum weist die Beleuchtungs-Abhängigkeit der eingehenden Größen die gleiche Charakteristik auf: Gegenüber den beleuchteten Solarzellen sind im unbeleuchteten Fall sowohl die Aktivierungsenergien E_A der Sperrsättigungs-Stromdichten als auch die Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der Serienwiderstände erhöht. Erklären kann dieses Verhalten eine Korrelation der Höhe der Potential-Barrieren an den Korngrenzen mit der Höhe der Potential-Barriere zur Heterogrenzfläche.

Ausgehend von den Beobachtungen, dass in den hier untersuchten sulfid-basierten Solarzellen mit der Erhöhung der Aktivierungsenergien E_A der Sperrsättigungs-Stromdichten sowohl die Dioden-Qualitäts-Faktoren bei 200 K als Maß für die Stärke des Tunneleinflusses als auch die Erhöhung der Aktivierungsenergien E_{A,R_s} der Serienwiderstände als Maß für die Höhe der Potential-Barrieren an den Korngrenzen einhergehen, wurden Fallweise die möglichen Ursachen betrachtet. Für ein festgehaltenes Fermi-Niveau (Fermi-Level-Pinning) an der Heterogrenzfläche unabhängig von der Präparation und dem Beleuchtungszustand der Solarzellen kann ein solches Verhalten nicht erklärt werden. Konsistent lassen sich die Korrelationen bzgl. der Rekombinations-Mechanismen und bzgl. der Potential-Barrieren an den Korngrenzen erklären mit einer Änderung der Dichte der positiven Ladungen an der Heterogrenzfläche und den Korngrenzen. Dieses kann für Solarzellen mit verschiedenen Absorber-Materialien durch unterschiedliche Dichten an Grenzflächenzuständen und für die Einflüsse der Beleuchtung durch die veränderte Besetzungs-Wahrscheinlichkeit dieser Zustände hervorgerufen werden.

