

Kapitel 6

Rekombination in $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Dünnschichtsolarzellen

In Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von CuInS_2 wurden in dieser Arbeit Wirkungsgrade $> 11\%$ erzielt (Kapitel 5), was mit besten Ergebnissen aus anderen Gruppen vergleichbar ist [9,10,43,75,114,133]. Der theoretische Wirkungsgrad einer idealen Solarzelle mit $E_g = 1.5$ eV im photovoltaisch aktiven Bereich ist 30.5% [8]. Das größte Potential zur weiteren Optimierung der realen Solarzellen liegt in der Erhöhung der Leerlaufspannung, für die bisher 70% des idealen Wertes von 1.2 V erreicht wurden. Nach empirischen Ergebnissen von Schock erreicht man in polykristallinen Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen lediglich Werte von $E_g - 500$ meV [107]. Die Verluste in der Leerlaufspannung sind im CuInSe_2 ($E_g = 1$ eV) kleiner, als in Chalkopyriten mit großem Bandabstand. Daß allerdings eine Erhöhung von E_g im Sulfidsystem nicht unbedingt mit stärkeren Verlusten in U_{oc} einhergeht, wurde bereits in Kapitel 5 am Beispiel von Ga-haltigen Zellen gezeigt. Trotz großer technologischer Fortschritte bezüglich der Effizienz von CuInS_2 -Dünnschichtsolarzellen ist bis dato wenig über die limitierenden Rekombinationsmechanismen bekannt. Im folgenden werden die U_{oc} -begrenzenden Verlustmechanismen über das temperaturabhängige Verhalten der Kennlinie identifiziert. Während in Kapitel 6.1 der grundsätzliche Mechanismus an Standardzellen untersucht wird, wird im zweiten Teil der Einfluß der Absorbermodifikationen (Kapitel 5) auf den dominierenden Rekombinationsmechanismus beschrieben.

6.1 Rekombination in CuInS_2 -Solarzellen mit Standardabsorbern

Mit Modellrechnungen wurde in Kapitel 4 gezeigt, daß der Bandverlauf in Heterostrukturen durch den Einfluß von Grenzflächenzuständen beleuchtungsabhängig sein kann. Der Bandverlauf hat einen großen Einfluß auf den Transport der Ladungsträger. Daher werden die Rekombinationsmechanismen ohne und mit Beleuchtung getrennt behandelt. Die Diskussion eines Modells, mit dem die daraus resultierende Beleuchtungsabhängigkeit der Kennlinie erklärt wird, schließt sich an.

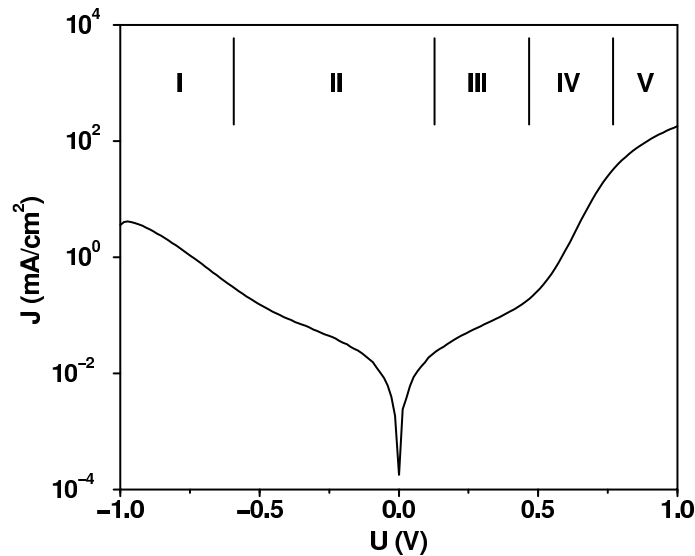


Abbildung 6.1: Logarithmische Darstellung einer Kennlinie mit Einteilung der Bereiche. Unterschiedliche Zellparameter wirken sich in verschiedenen Bereichen aus I: Durchbruch, II: R_{sh} und J_0 , III: $R_{sh}(U)$, IV: Hauptdiode V: Serienwiderstand

6.1.1 Rekombination in der unbeleuchteten Solarzelle

Zur Bestimmung der Rekombination in der Zelle wurden in einem standardisierten Meßverfahren Dunkelkennlinien im Bereich von -1 V bis $+1$ V bei Temperaturen von $60 - 320$ K aufgenommen, wobei von tiefen zu hohen Temperaturen gemessen wurde, um den Einsatzpunkt thermischer Aktivierung genauer bestimmen zu können. In der logarithmischen Darstellung der Dunkelkennlinie (Abb. 6.1) kann der Einfluß verschiedener Zellparameter in unterschiedlichen Spannungsbereichen abgelesen werden (Kapitel 3). Hierzu wird die gemessene Kennlinie in Bereich I-V eingeteilt, die getrennt beschrieben werden.

- Bereich I+ II: Der negative Spannungsbereich wird in einer idealen Diode durch die konstante Sperrsättigungsstromdichte bestimmt. Im vorliegenden Fall ist der Bereich II durch eine Superposition der Sperrsättigungsstromdichte und des Parallelwiderstands gegeben. CuInS_2 -Solarzellen weisen unter höherer negativer Vorspannung (Bereich I) ein sogenanntes Durchbruchverhalten auf. In diesem Bereich fließen Ströme, die in derselben Größenordnung wie der Strom in Vorwärtsrichtung der Solarzelle liegen. Die Beleuchtungsabhängigkeit desselben wurde bereits in Kapitel 5 diskutiert.
- Bereich V: Das Abknicken der Kennlinie unter höherer Vorspannung ist im Zweidiodenmodell (Kapitel 3) auf einen effektiven Serienwiderstand zurückzuführen, der von dem Schichtwiderstand der einzelnen Schichten und dem effektiven Kontaktwiderstand herrührt. In Abb. 6.2 ist der temperaturabhängige Verlauf des Serienwiderstandes dargestellt. Dieser nimmt mit sinkender Temperatur zu, was für ein Schichtsystem aus Halbleitern zu erwarten ist. Aufgrund der Komplexität der Zu-

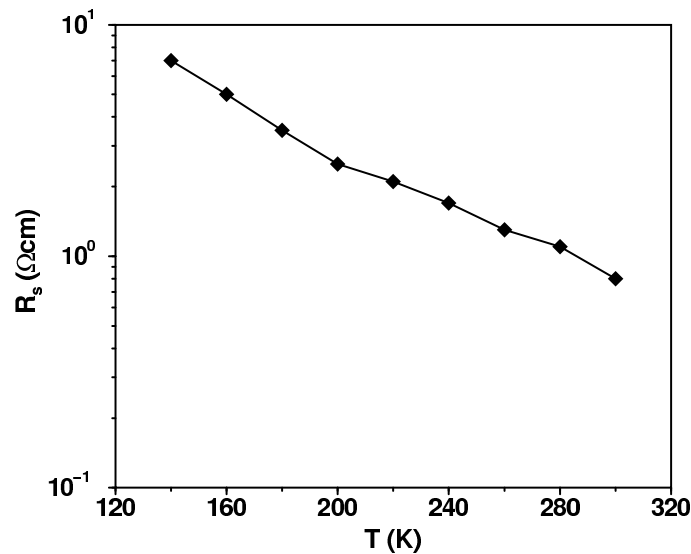


Abbildung 6.2: Der temperaturabhängige Verlauf des Serienwiderstands R_s

sammensetzung von R_s muß auf eine modellhafte Beschreibung des Temperaturverlaufs verzichtet werden.

- Bereich III+IV: Zusätzlich zum Einfluß der ohmschen Widerstände läßt sich die Kennlinie in zwei weitere Bereiche gliedern. Nach Walter wird dieses Verhalten mit dem Zweidiodenmodell beschrieben, in dem die zwei unterschiedlichen Äste der Kennlinie ihre Ursache in verschiedenen Transportmechanismen haben [131]. Dies konnte hier nicht bestätigt werden: In Abb. 6.3 ist für 320 K die Spiegelung des negativen Astes an der Stromachse dargestellt, wobei ein symmetrisches Verhalten um den Ursprung, einschließlich des Bereichs III der Kennlinie festgestellt wird. Das Verhalten im Teilbereich III der Kennlinie kennt keine Vorzugsrichtung, womit ein diodenartiges Verhalten auszuschließen ist. Die Korrektur mit einem konstanten R_{sh} (hier: 850 Ωcm) führt trotzdem nicht zu einem reinen 1-Dioden-Verhalten: R_{sh} ist spannungsabhängig (Abb. 6.3).

6.1.1.1 Dominierender Rekombinationsmechanismus einer unbeleuchteten CuInS_2 -Zelle mit Standardabsorber

In dieser Arbeit werden grundlegende Untersuchungen zum U_{oc} limitierenden Rekombinationsmechanismus durchgeführt, da in der Leerlaufspannungserhöhung das größte Potential zur Steigerung des Wirkungsgrades liegt. U_{oc} wird über den Rekombinationsmechanismus bestimmt, der durch Bereich IV in der Kennlinie beschrieben wird. Dieser wird im folgenden als dominierender Rekombinationsmechanismus bezeichnet. Zur Auswertung desselben wird nach einer Serienwiderstandskorrektur die Steigung und der Achsenabschnitt des logarithmischen Bereichs bestimmt, und daraus die Diodenparameter nach Kapitel 3 extrahiert. Die Temperaturabhängigkeit der Diodenparameter wird genutzt, um den Rekombinationsmechanismus in unbeleuchteten CuInS_2 -Solarzellen zu bestimmen. Der temperaturabhängige Diodenfaktor der unbeleuchteten Zelle $A(T)$ (Abb. 6.4a)

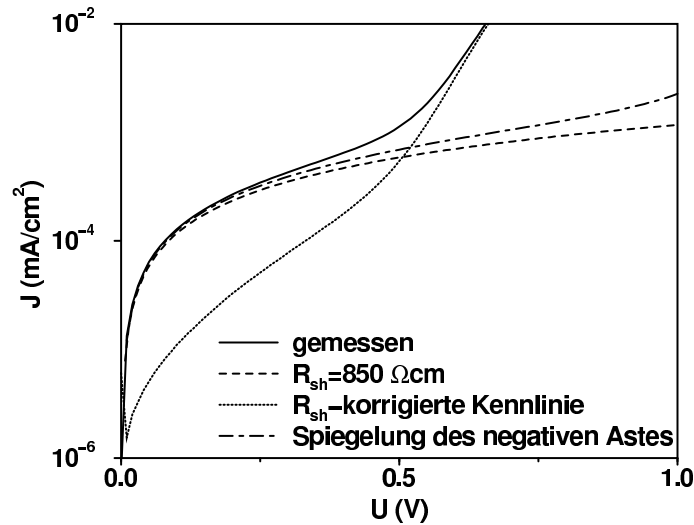


Abbildung 6.3: Gemessene CuInS_2 -Zelle mit Korrigiertem konstanten R_{sh} und gespiegeltem unteren Ast (Bereich III).

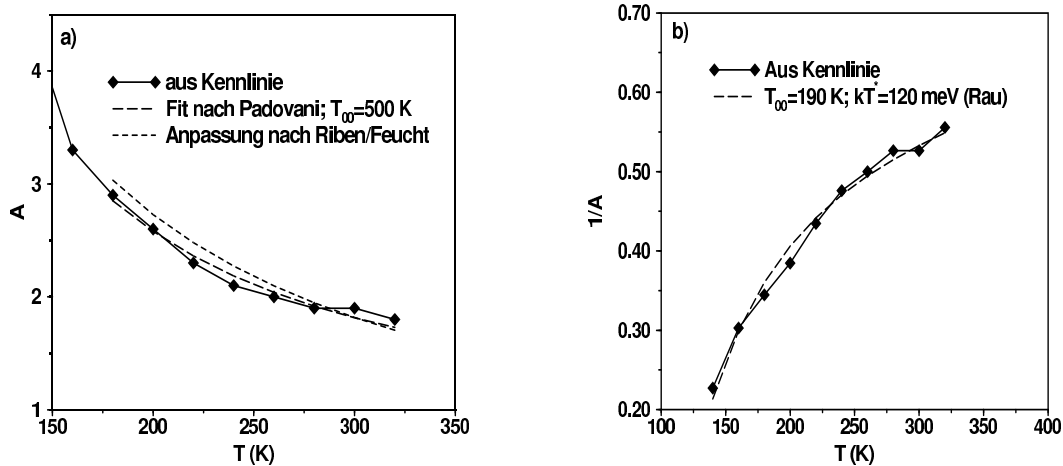


Abbildung 6.4: a) Temperaturabhängiger Verlauf des aus der Dunkelkennlinie einer Standardzelle extrahierten Diodenfaktors. Eine Anpassung der Parameter nach dem Rekombinationsmodell von Padovani und Stratton [79] und nach Riben und Feucht [93] ist dargestellt. b) Die Temperaturabhängigkeit des inversen Diodenfaktors mit Anpassung nach Rau [88].

steigt mit tiefen Temperaturen an, wobei Werte > 2 auftreten. Damit ist ein rein thermisch aktivierter Prozeß auszuschließen (Kapitel 3). Tunnelmechanismen, die in nicht-entarteten Heterostrukturen auftreten, sind in Kapitel 3 beschrieben. Hier wird eine Klassifikation vorgenommen, die für die Auswertung hilfreich ist:

1. Prozesse mit streng konstanter Steigung der logarithmischen Kennlinie

- Band zu Band Tunneln: Aufgrund der moderaten Dotierung in den einzelnen Schichten ist Band zu Band Tunneln hier nicht möglich, da dieses nur für

entartete Halbleiter auftritt.

- Tunneln über mehrere Zustände in die Raumladungszone nach Riben und Feucht [94]

2. Leichte Temperaturabhängigkeit der Steigung der Kennlinie

- Tunneln in Grenzflächenzustände nach Padovani und Stratton [79]. Durch die thermische Aktivierung der Löcherdichte im Valenzband ändert sich der Ort der Rekombination und damit die Barrierenweite. Die inverse Steigung E_0 der Kennlinie weist folgende Temperaturabhängigkeit auf

$$E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right). \quad (6.1)$$

- Tunnelunterstützte Rekombination in der Raumladungszone nach Rau [88,90]. Der Anteil der Barriere der thermisch überwunden wird, erhöht sich mit steigender Temperatur, und der Verlauf der Steigung s der logarithmischen Kennlinie ist

$$s = \frac{1}{2kT} \left(1 + \frac{T}{T_*} - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2}\right). \quad (6.2)$$

Die Steigung der Dunkelkennlinie der CuInS₂-Solarzelle ist leicht temperaturabhängig. Daher weist die Anpassung von $A(T)$ im Modell nach Padovani einen geringeren Fehler auf, als die für streng konstante Steigung (Abb. 6.4). Der Rekombinationsprozeß der unbeleuchteten Solarzelle ist also ein thermisch unterstützter Tunnelprozeß. Der Ort, an dem die Rekombination stattfindet, ist aus $A(T)$ nicht zu identifizieren (Kapitel 3). Erschwerend kommt hinzu, daß aufgrund der großen Rauigkeit der Schichten Oberfläche und oberflächennaher Bereich des Materials nicht exakt definiert sind. Die charakteristischen Parameter, die für die beiden thermisch aktivierten Tunnelprozesse extrahiert wurden, sind in Tab. 6.1 dargestellt und werden im folgenden diskutiert.

- Verlauf der Dunkelkennlinie im Modell der tunnelunterstützten Rekombination in der Raumladungszone: Wird der Verlauf der Dunkelkennlinie in dem Modell nach Rau angepaßt [88,90] (Abb. 6.4b), so ist $T_{00} = 190$ K. T_{00} ist eine charakteristische Temperatur bei der der Übergang des tunnelunterstützten Prozesses zur thermischen Aktivierung stattfindet. Wird eine thermische Aktivierung für $T > 190$ K angenommen, so ist in diesem Bereich der Diodenfaktor auf Grund der energetischen Verteilung der Störstellen temperaturabhängig und liegt im Bereich $1 < A < 2$ [130]. Gemessen wurden aber Diodenfaktoren bis zu $A = 2.5$, was die Gültigkeit des Modells nach Rau für dieses System in Frage stellt. Die aus der Übergangstemperatur berechnete Dotierung (Tab. 6.1) gibt nach Ergebnissen aus Kapitel 5 nicht die Dotierung des Absorbers an, sondern deutet auf einen veränderten Bandverlauf durch die Existenz von Grenzflächenzuständen hin. Als charakteristische Energie für die bandausläuferartigen Störstellenzustände ist $kT^* = 120$ meV sehr hoch. Nach Walter [130] ist für In-reich präpariertes CuInSe₂ $kT^* = 60$ meV. Das geordnetere Wachstum in Cu-reich präpariertem Material [3] sollte jedoch zu kleineren Energien führen. Der Verlauf der Sperrsättigungsstromdichte ist mit $\ln J_0 = E_g$ für $kT > E_{00}$ innerhalb dieses Modells konsistent.

Tabelle 6.1: Charakteristische Parameter aus der Dunkelkennlinie für thermisch unterstütztes Tunneln an unterschiedlichen Orten im Heteroübergang. Zur Berechnung der effektiven Dotierung wird aufgrund der schwankenden Werte in der Literatur ($0.1 < m^* < 1.4$ [1,55]) $m^* = m_0$ gesetzt.

Ort der Rekombination	Raumladungszone Auswertung nach Rau [88,90]	Grenzfläche Auswertung nach Pa- dovani [79]
T_{00} [K] Übergang von tunnelunterstützt zu thermisch aktiviert	190	500
$N_A(T_{00})$ [cm^{-3}] effektive Dotierung aus T_{00}	$8 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{19}$
α_U Anteil der Spannung die über Ab- sorber abfällt (Gl. 3.59)	-	1
kT^* [meV] charakteristische Energie für die Verteilung der Störstellen	120	-

- Verlauf der Dunkelkennlinie im Modell thermisch aktivierten Tunnelns in Grenzflächenzustände nach Padovani und Stratton [79]: Für die Diskussion kann mit $\alpha_U = 1$ das unkorrigierte Modell nach Padovani und Stratton angewandt werden. Mit $T_{00} = 500$ K findet der Übergang des tunnelunterstützten Prozesses zur thermischen Aktivierung erst bei sehr hohen Temperaturen statt. Die aus T_{00} berechnete Dotierung (Tab. 6.1), die ein Maß für den Bandverlauf darstellt kann nicht mit der Absorberdotierung erklärt werden und muß auf den Einfluß von Grenzflächenzuständen zurückzuführen sein. Die Temperaturabhängigkeit der Sperrsättigungsstromdichte (Gl. 3.51) kann durch die logarithmische Auftragung von $J_0 \cosh(E_{00}/kT)/T$ über $q/[E_{00} \coth(E_{00}/kT)]$ beschrieben werden, die bei der Gültigkeit des Modells in guter Näherung eine Gerade ergibt [11,83]. Die Temperaturabhängigkeit der Sperrsättigungsstromdichte der CuInS_2 -Dünnschichtszelle wird nach Abb. 6.9 durch das Modell von Padovani und Stratton in guter Näherung beschrieben.

Aus der obigen Diskussion kann nicht eindeutig auf den Ort der Rekombination geschlossen werden. Ein Hinweis, daß das Modell für die Rekombination in der Raumladungszone nicht gültig ist, ist durch den sehr hohen Wert von kT^* und Widersprüche innerhalb des Modells bezüglich des Übergangs des tunnelunterstützten Prozesses zur thermischen Aktivierung gegeben. Daher wird im folgenden von der Gültigkeit des Modells nach Padovani und Stratton ausgegangen, was im Zusammenhang mit der Rekombination unter Beleuchtung weiter diskutiert wird. Für beide Modelle kann der Verlauf des Diodenfaktors nur erklärt werden, wenn der Einfluß von Grenzflächenzuständen berücksichtigt wird. Die Dichte der Grenzflächenzustände hängt stark von den Präparationsbedingungen des Absorbers ab, die jedoch nicht immer exakt reproduzierbar sind. Die Absolutwerte von A und E_{00} unterliegen daher in unterschiedlichen Zellen mit Standardabsorbern gewis-

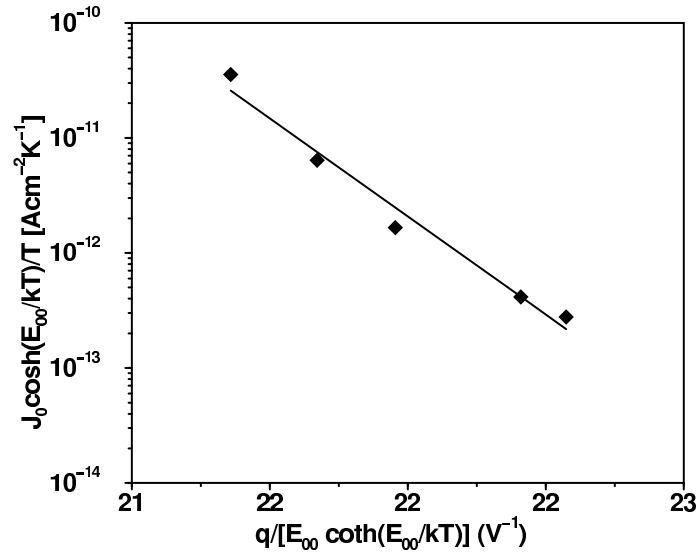


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit der Sperrsättigungsstromdichte für die Solarzelle ohne Beleuchtung. Anpassung im Modell nach Padovani und Stratton [79]

sen Schwankungen, wobei der qualitative Verlauf unverändert bleibt. Die Darstellung in diesem Kapitel ist als Beschreibung des grundlegenden Rekombinationsmechanismus in CuInS_2 -Solarzellen zu verstehen. Dieser ist für die unbeleuchtete Solarzelle durch ein thermisch unterstütztes Tunneln an die Grenzfläche gegeben.

6.1.2 Rekombination in der beleuchteten Solarzelle

Das Superpositionsprinzip, nach dem sich die Hellkennlinie durch die Addition eines konstanten Photostroms aus der Dunkelkennlinie ableiten läßt, besitzt in CuInS_2 -Dünnschicht-solarzellen keine Gültigkeit. Eine getrennte Bestimmung des Rekombinationsmechanismus unter Beleuchtung ist daher notwendig. Die Verletzung des Superpositionsprinzips kann sowohl von einem spannungsabhängigen Photostrom, als auch von einem verändertem Rekombinationsmechanismus herrühren. Der einfache Verlauf der Hellkennlinie ist daher zur Bestimmung der Diodenparameter ungeeignet. Zur Auswertung des Bereichs IV der Hellkennlinie wird, ausgehend vom 1-Diodenmodell (Gl. 3.1), folgende Methode verwendet: Für $J = 0$ gilt:

$$J_{ph} = J_0 \exp\left(\frac{qU_{oc}}{AkT} - 1\right) + \frac{U_{oc}}{R_{sh}}, \quad (6.3)$$

so daß mit der Annahme $J_{ph} = const = J_{sc}$ der Zusammenhang zwischen U_{oc} und J_{sc} durch

$$J_{sc} = J_0 \exp\left(\frac{qU_{oc}}{AkT} - 1\right) + \frac{U_{oc}}{R_{sh}} \quad (6.4)$$

gegeben ist. Die $U_{oc} - J_{sc}$ -Auftragung bei einer bestimmten Temperatur und variierter Beleuchtungsintensität hat die Kurve einen diodenartigen Verlauf, der durch A und J_0 charakterisiert wird. Die Identifikation des Rekombinationsmechanismus erfolgt wie

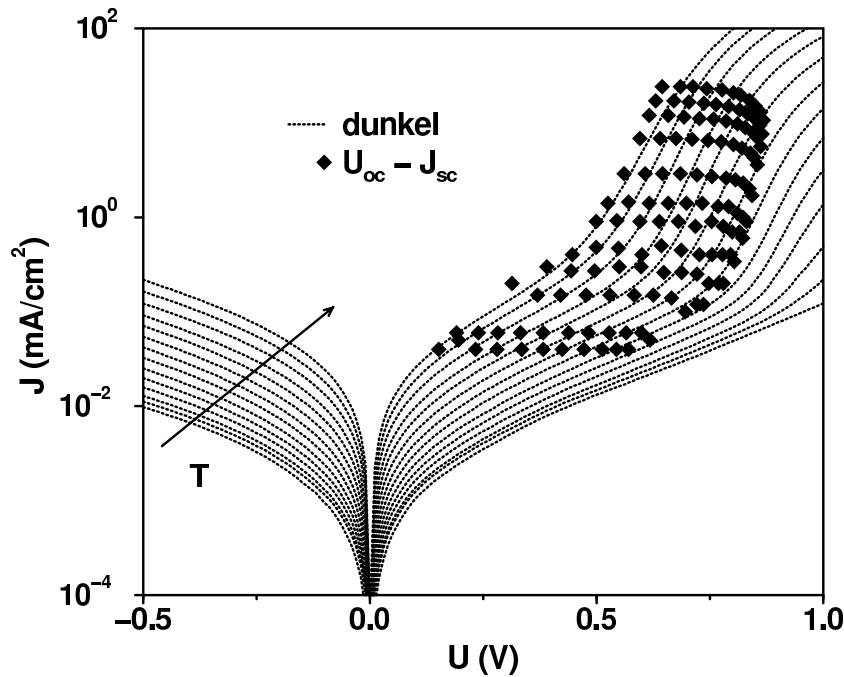


Abbildung 6.6: Vergleichende Auftragung der logarithmischen Dunkelkennlinien und der $U_{oc} - J_{sc}$ -Auftragung von $60 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ im Abstand von 20 K.

im vorhergehenden Abschnitt. Im Experiment werden die Hellkennlinien unter variierter Beleuchtungsintensität, ausgehend von hohen Einstrahldichten von +1 V bis -1 V gemessen. Die identische spektrale Zusammensetzung des eingestrahlt Lichts wird durch den Einsatz von Graufiltern realisiert. Die Temperaturabhängigkeit wird äquivalent zu den Dunkelkennlinien ausgehend von tiefen Temperaturen bestimmt.

Der Verlauf von $U_{oc} - J_{sc}$ und der Dunkelkennlinie ist im Bereich III, der durch geringe Einstrahldichten bestimmt wird, identisch (Abb. 6.6). Die Hauptdiode (Bereich IV) weist eine Beleuchtungsabhängigkeit der Steigung auf, die durch den U_{oc} -limitierenden Rekombinationsmechanismus bestimmt ist. Dieser wird im folgenden beschrieben, woran sich Betrachtungen zur spektralen Abhängigkeit der Kennlinie anschließen. Der Fehler in der $U_{oc} - J_{sc}$ -Auftragung wird für CuInS_2 -Solarzellen in Abschnitt 6.1.2.3 analysiert.

6.1.2.1 Dominierender Rekombinationsmechanismus einer beleuchteten CuInS_2 -Zelle mit Standardabsorber

Die Steigung der $U_{oc} - J_{sc}$ -Auftragung im Bereich IV der Kennlinie ist stärker temperaturabhängig als die der Dunkelkennlinie. Eine vergleichende Darstellung der extrahierten Diodenfaktoren ist in Abb. 6.7 gegeben. Im Gegensatz zum Dunkelmechanismus gilt $1 < A < 2$ über den gesamten Temperaturbereich, $A = 1.34 \pm 0.08$. Konstante Diodenfaktoren sind ein Indiz für thermisch aktivierte Prozesse. Allerdings kann aufgrund der Größe des Diodenfaktors nicht auf den Ort der Rekombination geschlossen werden. Im folgenden wird die Barrierenhöhe der thermischen Aktivierung zur Bestimmung des Ortes der Rekombination herangezogen. Die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung (Abb. 6.8) weist bei Temperaturen um RT eine konstante negative Steigung auf, die bei

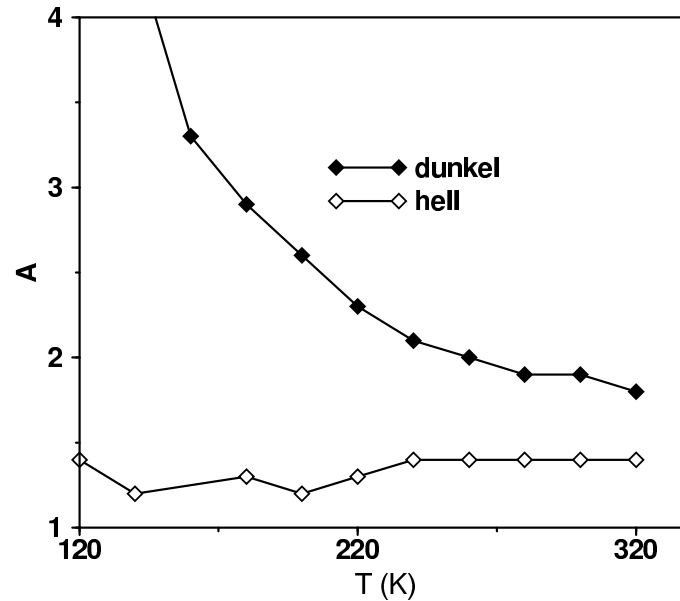


Abbildung 6.7: Vergleichende Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Diodenfaktoren einer unbeleuchteten und einer beleuchteten Solarzelle.

tiefen Temperaturen abknickt. Das Abknicken ist darauf zurückzuführen, daß der untere Ast der Kennlinie (Bereich III) bei tiefen Temperaturen einen größeren Spannungsbereich dominiert und damit U_{oc} nicht mehr über die Hauptdiode bestimmt ist. Dieses Verhalten wird durch einen abnehmenden Photostrom verstärkt. Die lineare Anpassung bei höheren Temperaturen extrapoliert für $T = 0$ K auf $eU_{oc} = 1.2$ eV, was die Barrierenhöhe E_b des thermisch aktivierten Prozesses darstellt, die bei Variation der eingestrahlten Intensität unverändert bleibt. $E_b \approx 1.2$ eV wird über die Aktivierungsenergie der Sperrsättigungsstromdichte verifiziert (Abb. 6.9).

Die Anpassung der Steigung der Geraden nach Gl. 3.44 und 3.37 resultiert in $E_A = 997$ meV, womit $E_b = A E_A = 1.3$ eV gilt. Eine Abweichung für leicht temperaturabhängige Diodenfaktoren von der tatsächlichen Aktivierungsenergie wurde von Rau beschrieben [90], eine Korrektur nach diesem Modell führt zu keiner Änderung des Wertes, da A nur leichten Schwankungen unterliegt. Mit beiden Methoden wird $E_b < E_g$ bestimmt. Die dominierende Rekombination kann nicht in der Raumladungszone stattfinden, da hierfür die Barrierenhöhe durch die Bandlücke in diesem Bereich ($E_g = 1.5$ eV) gegeben ist. Der Bandverlauf des Heteroübergangs übt einen entscheidenden Einfluß auf U_{oc} aus, wenn die Rekombination im Bereich der Grenzfläche stattfindet [49].

Banddiskontinuitäten im Leitungsband an der Grenzfläche $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ hängen stark von den Präparationsbedingungen ab [45]. Während für CuInS_2 -Einkristalle die Leitungsbandkante des CuInS_2 um 0.6 eV energetisch höher liegt, als die des CdS , weisen Dünnschichten eine Stufe von -0.6 eV oder -0.72 eV auf. Neuere Messungen deuten auf eine kleinere Stufe von 0.3 – 0.1 eV hin [134].

Findet die Rekombination zwischen Elektronen im CdS und Löchern im Valenzband des CuInS_2 statt (Abb. 6.10), ist die Barrierenhöhe des Prozesses durch die kleinste effektive

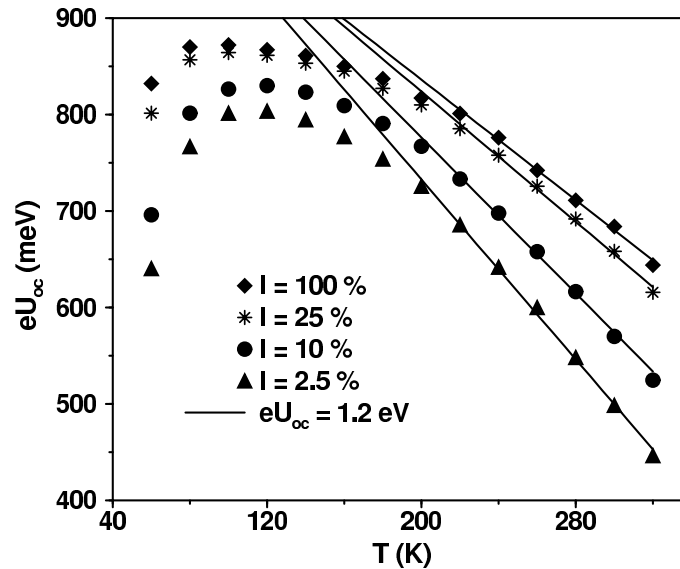


Abbildung 6.8: Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung einer CuInS_2 -Zelle mit Standardabsorber bei unterschiedlicher Intensität des eingestrahlten Lichts. Lineare Anpassung im Bereich höherer Temperaturen zur Bestimmung der Barrierenhöhe des thermisch aktivierten Prozesses.

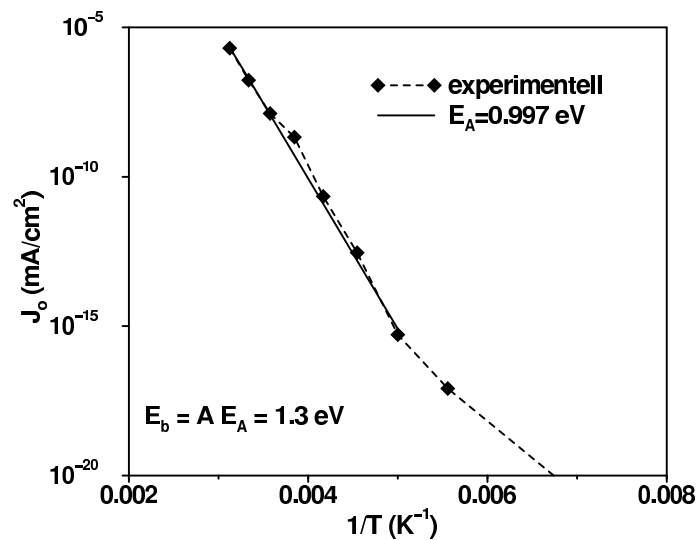


Abbildung 6.9: Bestimmung der Barrierenhöhe aus der Temperaturabhängigkeit der Sperrsättigungsstromdichte.

Bandlücke im grenzflächennahen Bereich gegeben. Weist das Leitungsband eine Stufe auf, ist die Barrierenhöhe durch $E_g - E_{\text{offset}}$ gegeben (Kapitel 3). Im Modell der Grenzflächenrekombination kann sowohl der Verlauf des Diodenfaktors als auch die Barrierenhöhe erklärt werden. Innerhalb des Modells ist die $U_{oc}(T)$ -Auftragung eine weitere Möglichkeit, eine Stufe im Leitungsband von der Größenordnung $0.2 - 0.3$ eV zu bestätigen. Die Werte der $U_{oc}(T)$ -Auftragung müssen nicht exakt mit denen aus XPS-Messungen übereinstimmen,

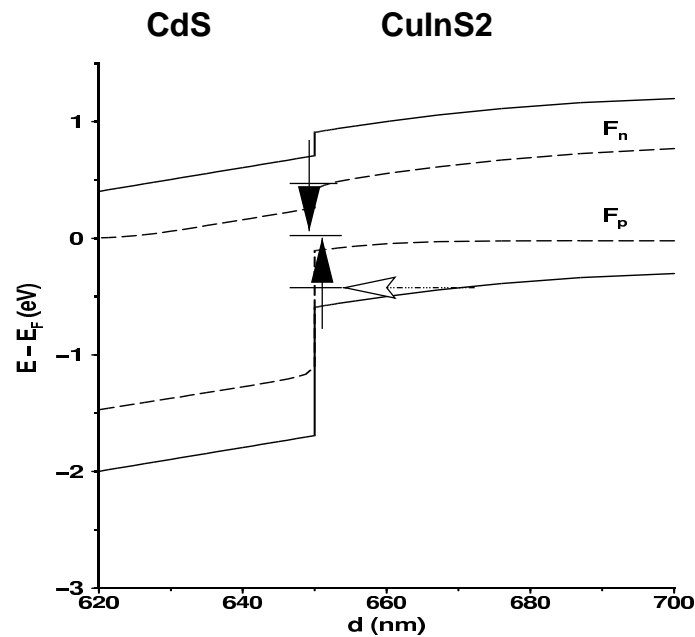


Abbildung 6.10: Dominierende Rekombinationsmechanismen in CuInS_2 -Dünnschichtszellen. Gefüllte Pfeile: beleuchtete Solarzelle; leere Pfeile: Rekombination im Dunkeln.

da für den Rekombinationsmechanismus die kleinste effektive Bandlücke, also die größte Stufe verantwortlich ist, während mit XPS das Maximum einer Verteilung bestimmt wird. Die Größe des Diodenfaktors ist im einfachen Modell der Grenzflächenrekombination nach Gl. 3.37 ein Maß für das Verhältnis der Dotierung der beiden angrenzenden Schichten. Mit $N_A/N_D = 0.3$ kann durch den Einfluß der Grenzflächenzustände nicht die Dotierung, sondern das Verhältnis der Feldstärke im Absorber zur Feldstärke im Puffer beschrieben werden (Kapitel 4).

Es konnte also gezeigt werden, daß U_{oc} in CuInS_2 -Zellen durch die Rekombination der Ladungsträger an der Grenzfläche limitiert ist. Der Einfluß der spektralen Zusammensetzung des eingestrahlt Lichts wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Eine Fehlerdiskussion der Ergebnisse schließt sich an.

6.1.2.2 Spektrale Abhängigkeit der Hellkennlinien

Der temperaturabhängige Verlauf der Hellkennlinien unter simulierten AM1.5 Bedingungen (Abb. 6.11) weist nicht-ideale Effekte, wie einen temperaturabhängigen Photostrom auf. $J_{ph}(T)$ wird im folgenden bezüglich seiner spektralen Abhängigkeit untersucht. Des weiteren wird der Einfluß unterschiedlicher spektraler Beleuchtung auf den Rekombinationsmechanismus dargestellt.

Temperaturabhängigkeit des Photostroms: Die spektrale Zusammensetzung von $J_{ph}(T)$ wird mit temperaturabhängigen Quantenausbeutemessungen bestimmt. Der Verlauf der Absorptionskante zeigt, daß sich E_g gegenüber dem Wert bei Raumtemperatur um circa 0.1 eV bei 40 K erhöht, was einen vernachlässigbaren Anteil an der Abnahme

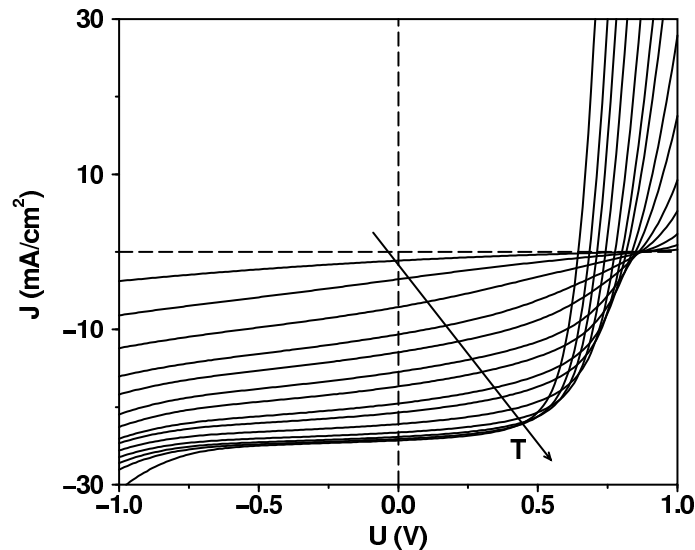


Abbildung 6.11: Hellkennlinien einer einer Standardzelle unter simulierten AM1.5-Bedingungen im Bereich $60 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ mit $\Delta T = 20 \text{ K}$.

des Photostroms bei tiefen Temperaturen ausmacht. Die Sammlung sinkt für kleine T nach Abb. 6.12a über den gesamten Absorptionsbereich und ist mit einer verminderten Blauempfindlichkeit bei tiefen Temperaturen überlagert (Abb. 6.12b). Transmissionsverluste des Fenstermaterials sind als mögliche Ursache auszuschließen, da CuInSe_2 -Dünnschichtsolarzellen mit identischem Fenster kaum Photostromverluste bei tiefen Temperaturen aufweisen [74]. Die Ursache der verminderten Sammlung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Photostromrekombination wird durch eine verminderten Lebensdauer im Volumenmaterial oder durch Grenzflächenrekombination verursacht (Kapitel 5). Die verminderte Blauempfindlichkeit, die nach Kapitel 4 von einer verstärkten

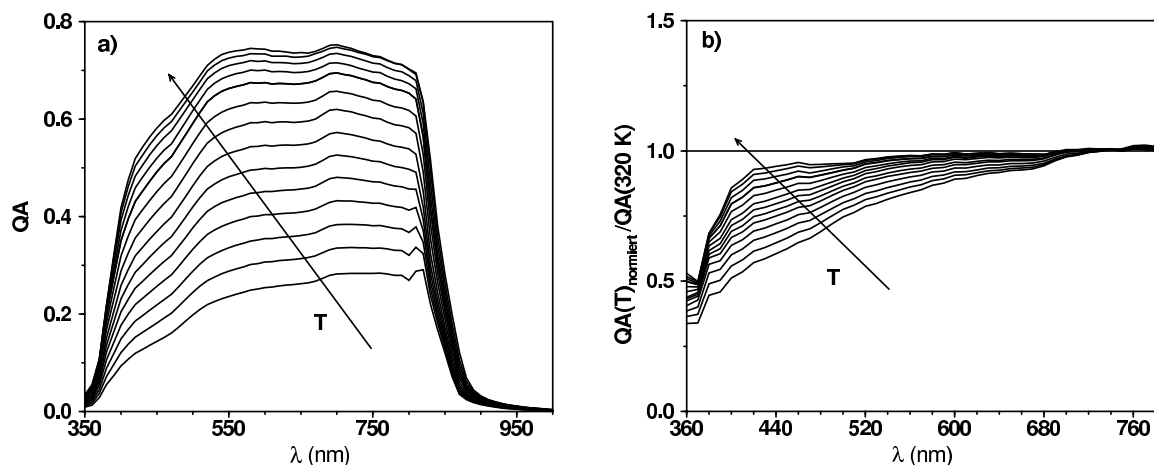


Abbildung 6.12: (a) Temperaturabhängiger Verlauf der Quantenausbeute für $60 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$. Schrittweite = 20 K . b) Verhältnis der normierten Quantenausbeute zum Verlauf für $T = 320 \text{ K}$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

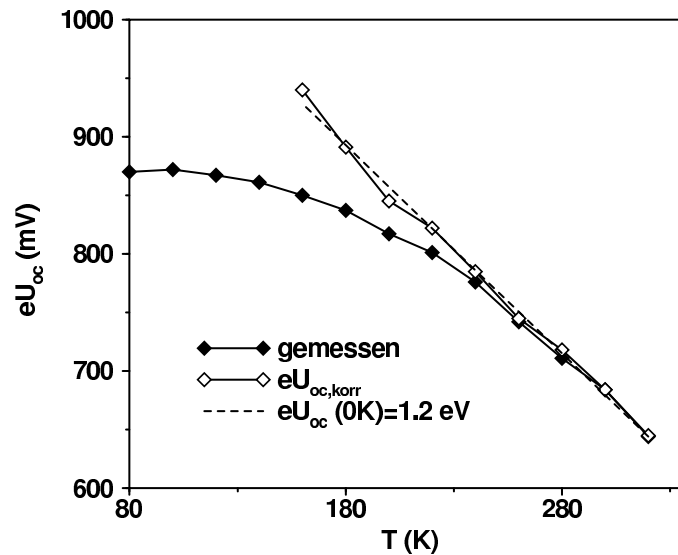


Abbildung 6.13: Vergleichende Darstellung der gemessenen Leerlaufspannung mit Werten, für die die Temperaturabhängigkeit von J_{ph} korrigiert wurde.

Inversion der Grenzfläche herrühren kann, ist als Abweichung der normierten Quantenausbeuten von der Kurve bei 320 °C dargestellt. Zur Klärung des tatsächlichen Mechanismus sind weitere Untersuchungen wie Leitfähigkeitsmessungen, Hall- und Kapazitätsuntersuchungen notwendig. Für diese Arbeit ist vor allem der Einfluß des Photostroms auf die Bestimmung des dominierenden Rekombinationsmechanismus von Bedeutung, daher wird im folgenden auf Fehler in der Auswertung eingegangen, die durch $J_{ph}(T)$ verursacht werden. Der Einfluß der Temperaturabhängigkeit des Photostroms auf die Bestimmung der Barrierenhöhe des thermisch aktivierten Prozesses wird durch die Korrektur der Stromdichten über $J_{korr}(T) = J(T) + J_{sc}(320\text{ K}) - J_{sc}(T)$ untersucht, womit ein konstanter Photostrom simuliert wird. Leerlaufspannungen die aus den korrigierten Kennlinien bestimmt wurden ($U_{oc,korr}$) sind zusammen mit gemessenen U_{oc} -Werten in Abb. 6.13 dargestellt. Das abknickende Verhalten der U_{oc} -Kurve tritt durch die Korrektur erst bei tieferen Temperaturen auf, wodurch in der linearen Anpassung mehr Werte berücksichtigt werden können. Die Extrapolation der Leerlaufspannung zum Wert bei 0 K führt aufgrund der geringeren $J_{ph}(T)$ -Abhängigkeit im angepaßten Bereich zum selben Wert für beide Auftragungen. Die im vorigen Kapitel angegebene Barrierenhöhe wird also durch den temperaturabhängigen Photostrom nicht verfälscht. Zur Bestimmung des Diodenfaktors ist bei einer Temperatur das intensitätsabhängige Verhalten des Photostroms ausschlaggebend. J_{ph} verhält sich linear zur eingestrahlten Intensität, womit keine weiteren Fehlerquellen auftreten. Der Absolutwert von $J_{ph}(T)$ beeinflusst den Diodenfaktor nicht, da A aus der Steigung der Kennlinie und nicht aus ihrer absoluten Lage bestimmt wird. Der in Abschnitt 6.1.2.1 dargelegte Rekombinationsmechanismus besitzt also unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Photostroms weiterhin seine Gültigkeit.

Rekombination bei variiertem spektraler Beleuchtung: Die Beleuchtung mit unterschiedlicher spektraler Zusammensetzung des einfallenden Lichts bietet die Möglichkeit den Ort der Ladungsträgergeneration zu variieren und bei bekanntem Bandverlauf gezielt

Elektronen oder Löcher zu generieren. Im Experiment werden Kantenfilter zur modifizierten Beleuchtung eingesetzt. Unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Pufferschicht wird die Gültigkeit der oben bestimmten Rekombinationsmechanismen für den in CuInS₂-Zellen relevanten Spektralbereich überprüft.

Ausschließliche Beleuchtung des CdS: Wird Licht mit $E_{g,ZnO} < E < E_{g,CdS}$ eingestrahlt, so wird der Hauptteil des Lichtes im CdS und damit im n-Gebiet absorbiert. Die an die Grenzfläche transportierten Minoritäten sind also Löcher. Eine Beleuchtungsabhängigkeit des Rekombinationsmechanismus kann in diesem Fall nicht festgestellt werden. U_{oc} wird auch hier durch thermisch unterstütztes Tunneln limitiert. Eine Diskussion dieses Ergebnisses wird im Zusammenhang mit der Modellvorstellung zur Rekombination in CuInS₂-Solarzellen am Ende dieses Kapitels geführt.

Beleuchtung mit Langpaßfiltern: Bei der Beleuchtung mit Langpaßfiltern wird durch das Herausfiltern kurzer Wellenlängen die Tiefe der Absorption moduliert. Unter Beleuchtung mit rotem Licht werden stets Elektronen generiert, diese führen zu einer Beleuchtungsabhängigkeit der Rekombination. Die dominierende Rekombination ist unter Beleuchtung mit Langpaßfiltern durch thermisch aktivierte Grenzflächenrekombination gegeben. Die Barrierenhöhe E_b wird durch den variierten spektralen Verlauf dann nicht beeinflusst, was mit dem gleichbleibenden Wert für $U_{oc}(T \rightarrow 0 \text{ K})$ belegt werden kann. Die genaue Untersuchung des Rekombinationsprozesses wird im folgenden für einen Spezialfall vorgestellt.

Unbeleuchtetes CdS: Aus Leitfähigkeitsmessungen ist bekannt, daß sich $\sigma(\text{CdS})$ unter Beleuchtung bei AM1.5-Bedingungen um circa 4 Größenordnungen erhöht [68]. Die Auswirkungen auf den dominierenden Rekombinationsmechanismus werden im folgenden diskutiert. Für die $J(U,T)$ -Messung wird eine dicke CdS-Schicht auf Glas als Kantenfilter benutzt, die das Licht mit $\lambda < \lambda_g^{CdS}$ vollständig absorbiert. Die Absorption in der Solarzelle wird in diesem Wellenlängenbereich damit verhindert. Die Ergebnisse werden mit Zellergebnissen unter voller Beleuchtung verglichen. $U_{oc}(T)$ entspricht in beiden Fällen dem Verlauf nach Abschnitt 6.1.2.1. Die aus den $U_{oc} - J_{sc}$ -Kurven extrapolierten Diodenfaktoren einer Zelle mit Standardabsorber (Abb. 6.14) weisen auch unter Beleuchtung mit eingeschränktem Spektralbereich einen Übergang von tunneldominiertem Prozeß (dunkel) zur thermischen Aktivierung unter Beleuchtung auf. Die Abweichung der Absolutwerte des Diodenfaktors zu denen unter voller Beleuchtung liegen im Bereich des durch die Extraktion gegebenen Fehlers. Die Änderung des dominierenden Rekombinationsmechanismus unter Beleuchtung kann also nicht auf Beleuchtungseffekte im CdS zurückgeführt werden. Vielmehr wird die Änderung der Rekombination durch die Generation von Elektronen verursacht, was im letzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert wird.

6.1.2.3 Spannungsabhängigkeit des Photostroms

Rekombinationsmechanismen unter Beleuchtung werden über die Auswertung der $U_{oc} - J_{sc}$ -Auftragung bestimmt. Das Modell besitzt nur für $J_{ph}(0) = J_{ph}(U_{oc})$ seine volle Gültigkeit. Diese Voraussetzung basiert auf der Annahme, daß keine Photostromrekombination stattfindet. Die Sammlung kann aber durch nicht ideale Effekte wie Rekombi-

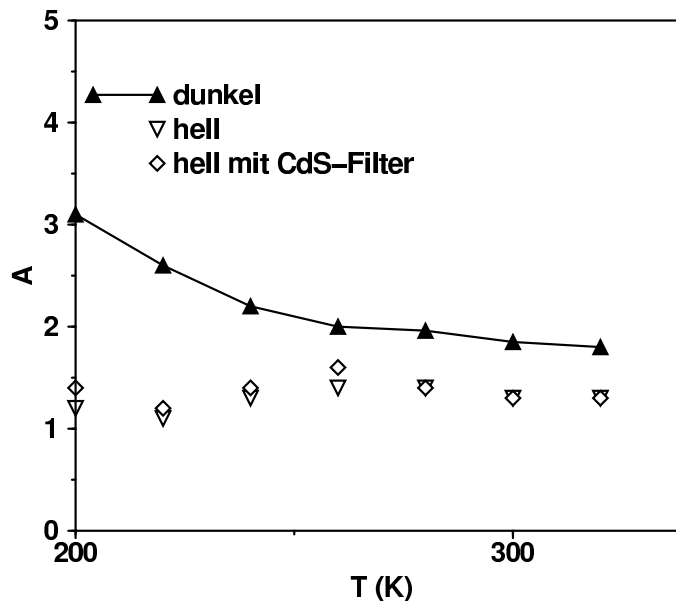


Abbildung 6.14: Diodenfaktoren aus Dunkel- und Hellkennlinie und der Verlauf der Hellparameter ohne Beleuchtung im Absorptionsbereich des CdS.

nation im Diffusionsbereich oder Rekombination an der Grenzfläche spannungsabhängig sein (Kapitel 5). Tritt Photostromrekombination auf, so ist für die Auswertung nicht der Verlauf von $J_{ph}(U)$, sondern nur das Verhältnis $J_{ph}(0)/J_{ph}(U_{oc})$ von Bedeutung. Ist $J_{ph}(U_{oc}) = \Gamma(U_{oc})J_{ph}(0)$, so gilt

$$U_{oc} = \frac{AkT}{q} (\ln \frac{J_{sc}}{J_0} - \ln \Gamma(U_{oc})). \quad (6.5)$$

Unter der Annahme, daß der Photostrom an der Stelle U_{oc} um die Hälfte seines ursprünglichen Wertes reduziert ist (maximaler Wert nach Abb. 6.17), liegt die Unsicherheit in der Bestimmung von U_{oc} bei 10 %, wenn $J_0 = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mA/cm}^2$ ist. Die gemessene Dunkelkennlinie sowie die $U_{oc} - J_{sc}$ -Auftragung ohne Fehlerkorrektur und deren Abweichung für $\Gamma(U_{oc}) = 0.5$ ist in Abb. 6.15 dargestellt. Die gemessene Dunkelkennlinie liegt im Bereich des Fehlers für die Bestimmung der $U_{oc} - J_{sc}$ -Geraden. Eine nähere Untersuchung der Spannungsabhängigkeit des Photostroms ist daher unausweichlich. Im folgenden werden zwei Methoden zur vorgestellt, mit denen der Photostrom und der Diodenstrom getrennt behandelt werden können. Dabei wird der Photostrom in einen spannungsunabhängigen Teil J_{ph} und eine spannungsabhängige Sammlung $\Gamma(U)$ gemäß $J_{ph}(U) = \hat{J}_{ph}\Gamma(U)$ unterteilt. Die Anwendung der Modelle auf CuInS_2 -Zellen ist jeweils angegeben.

Spannungsabhängigkeit des Photostroms aus der Beleuchtungsabhängigkeit der Kennlinien: Setzt sich die Kennlinie aus einem beleuchtungsunabhängigen Diodenstrom J_D und einem spannungsabhängigen Photostrom zusammen, so gilt

$$J_1(U) = J_D(U) + \Gamma(U)\hat{J}_{ph,1}. \quad (6.6)$$

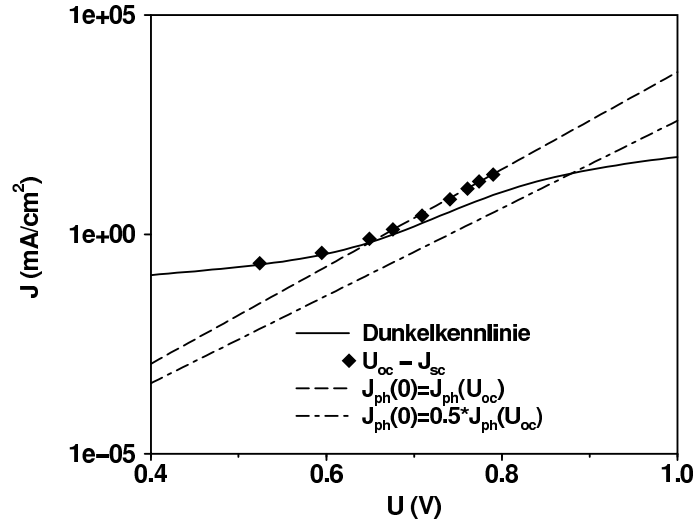


Abbildung 6.15: Fehler in der $U_{oc} - J_{sc}$ -Auftragung für spannungsabhängigen Photostrom mit $\Gamma = 0.5$ bei $T = 290$ K.

Werden zwei Kennlinien $J_1(U)$ und $J_2(U)$ bei unterschiedlicher Beleuchtungsintensität gemessen, so kann nach Phillips [85]

$$\Gamma(U) = \frac{J_2 - J_1}{\hat{J}_{ph,2} - \hat{J}_{ph,1}} \quad (6.7)$$

bestimmt werden, wenn der Diodenstrom J_D für beide Beleuchtungsintensitäten identisch ist. Der Vorteil dieser Methode ist, daß die Richtigkeit des Ergebnisses durch die Messung mehrerer Kennlinien überprüft werden kann.

Anwendung des Modells auf CuInS₂-Zellen: Die Auswertung nach Philips ist in Abb. 6.16 dargestellt, wobei die Kurvenbeschriftung die verwendeten Intensitäten beschreibt. Bei höheren Intensitäten stimmen die gefundenen $\Gamma(U)$ -Werte aus verschiedenen Messungen gut überein, wohingegen bei $I = 0.05$ % starke Abweichungen auftreten. Dieses Verhalten wird bei genauerer Betrachtung der Eigenschaften der CuInS₂-Zellen erwartet: nach Abschnitt 6.1.2.1 ist der Rekombinationsmechanismus beleuchtungsabhängig, womit $J_{D1} = J_{D2}$ nicht gültig ist. Für sehr kleine Beleuchtungsintensitäten ist also die Näherung nach Philipps nicht gültig und $\Gamma(U)$ beschreibt nicht die spannungsabhängige Sammlung. Bei $I > 1$ % tritt keine Änderung im Mechanismus auf und $\Gamma(U)$ kann bestimmt werden.

Spannungsabhängigkeit des Photostroms aus der Quantenausbeute: Aus der Quantenausbeute läßt sich prinzipiell der Photostrom bestimmen, wobei jedoch der Serienwiderstand der Zelle berücksichtigt werden muß. Dieser wirkt sich nach Kapitel 3 vor allem für positive Vorspannungen aus und die Stromdichte der Zelle kann in guter Näherung durch

$$J = J_0 \exp\left(\frac{q(U - R_s J)}{AkT}\right) - J_{ph} \quad (6.8)$$

beschrieben werden. Unter Beleuchtung mit gepulstem Licht gilt [84]:

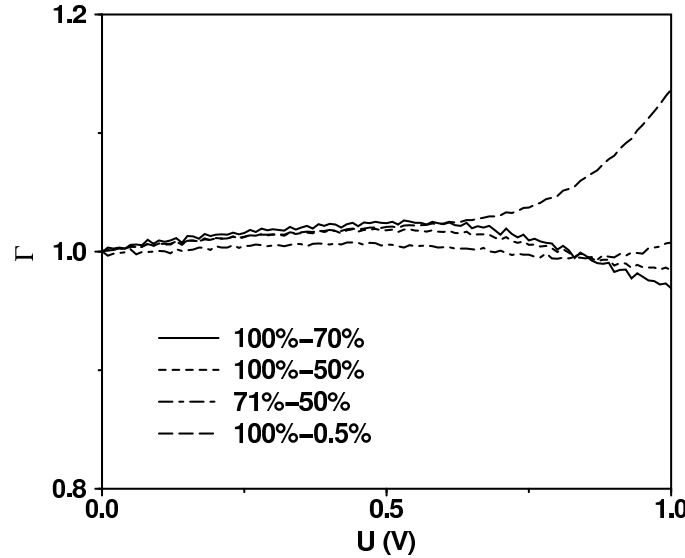


Abbildung 6.16: Bestimmung von $J_{ph}(U)$ aus intensitätsabhängigen Kennlinien. Die Kennlinien wurden vor der Auswertung um den Einfluß der Serienwiderstandes und des Parallelwiderstandes korrigiert.

$$J + \delta J = J_0 \exp\left(\frac{q(U - R_s J)}{AkT}\right) \exp\left(\frac{q(\delta U - R_s \delta J)}{AkT}\right) J - (J_{ph} + \delta J_{ph}). \quad (6.9)$$

Gl. 6.9 gilt nur, wenn die Diodenparameter unter Beleuchtung unverändert bleiben. Wird weiterhin angenommen, daß der Spannungsabfall über der Diode vernachlässigbar klein ist, so gilt mit der Subtraktion von Gl. 6.8 und 6.9

$$\delta J = J_0 \exp\left(\frac{q(U - R_s J)}{AkT}\right) \exp\left(-\frac{qR_s \delta J}{AkT} - 1\right) - \delta J_{ph}. \quad (6.10)$$

Die gemessene Quantenausbeute sinkt also für reale Heteroübergänge mit zunehmendem Photostrom. Für kleine Signale, d. h. $qR_s \delta J \ll AkT$ ist

$$\delta J_{ph} = \Gamma(U) \delta \hat{J}_{ph} = -(1 + J_D \frac{qR_s}{AkT}) \delta J, \quad (6.11)$$

[121], wenn J_D den Dunkelstrom der Diode beschreibt. Das Meßsignal der Quantenausbeute ist δJ , damit kann der spannungsabhängige Photostrom nach Gl. 6.11 bestimmt werden.

Anwendung des Modells auf CuInS_2 -Dünnschichtsolarzellen: Aus dem Verlauf der spannungsabhängigen Quantenausbeute wird nach einer Fehlerkorrektur die Sammlung $\Gamma(U) = 1 + J_D(qR_s/AkT)$ bestimmt. Der Verlauf für CuInS_2 -Zellen ist Abb. 6.17 zu entnehmen. Für die Auswertung wird vorausgesetzt, daß kein Spannungsabfall über der Zelle auftritt, wobei im Experiment das Auftreten eines kleinen δU nicht ausgeschlossen werden kann. Des weiteren wird zur Bestimmung von $J_{ph}(U)$ die Beleuchtungsabhängigkeit von A nicht berücksichtigt. Der nach Vögt bestimmte Verlauf von $J_{ph}(U)$ ist nur gültig, wenn

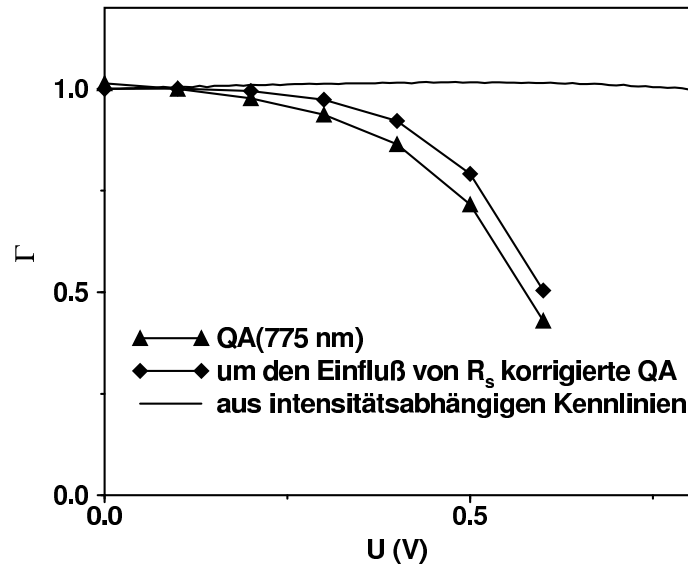


Abbildung 6.17: Bestimmung der Spannungsabhängigkeit des Photostroms einer Standard CuInS₂-Zelle aus der Quantenausbeute [121]. Vergleichend dazu die Sammlung im CuInS₂ aus der intensitätsabhängigen Kennlinie nach Phillips [85].

angenommen wird, daß die Beleuchtungsintensität so gering ist, daß der Rekombinationsmechanismus dem Prozeß in der unbeleuchteten Solarzelle entspricht. Eine vergleichende Darstellung der beiden Methoden ist in Abb. 6.17 gegeben. Die Bestimmung von $\Gamma(U)$ aus der Quantenausbeuten führt zu einer größeren Spannungsabhängigkeit als im Modell nach Phillips. Die Trennung des Photostroms vom Diodenstrom ist nicht eindeutig zu führen. Die spannungsabhängige Sammlung wird an dieser Stelle benötigt, um einen maximalen Fehler bei der Bestimmung der Rekombinationsmechanismen abzuschätzen. Dafür wird im folgenden der Verlauf von $\Gamma(U)$ aus der Quantenausbeute herangezogen.

Rekombinationsmechanismus der beleuchteten Solarzelle mit spannungsabhängiger Sammlung $\Gamma(U)$: Tritt in der Solarzelle ein spannungsabhängiger Photostrom auf, so ist U_{oc} durch Gl. 6.5 gegeben. Der temperaturabhängige Verlauf der Leerlaufspannung wird dann durch [20]:

$$\frac{dU_{oc}}{dT} = \frac{\frac{dU_{oc}^0}{dT} + \frac{Ak}{q} \ln \Gamma(U)}{1 - \left(\frac{AkT}{q\Gamma(U)}\right) \frac{d\Gamma(U_{oc})}{dU_{oc}}} \quad (6.12)$$

beschrieben. Wenn A den Diodenfaktor nach herkömmlicher Auswertung darstellt, so wird dieser durch $\Gamma(U)$ verfälscht. Die Berechnung des realen Diodenfaktor A' des Systems ist dann durch

$$A' = \frac{A}{\left(1 + \frac{AkT}{q\Gamma(U_{oc})} \frac{d\Gamma(U_{oc})}{dU_{oc}}\right)} \quad (6.13)$$

gegeben. Wird für die CuInS₂-Zelle nach Abb. 6.17 $\Gamma(U_{oc})=0.5$ in Gl. 6.13 eingesetzt, so ist der Fehler in der A -Bestimmung 0.1, bei tieferen Temperaturen wird dieser durch den

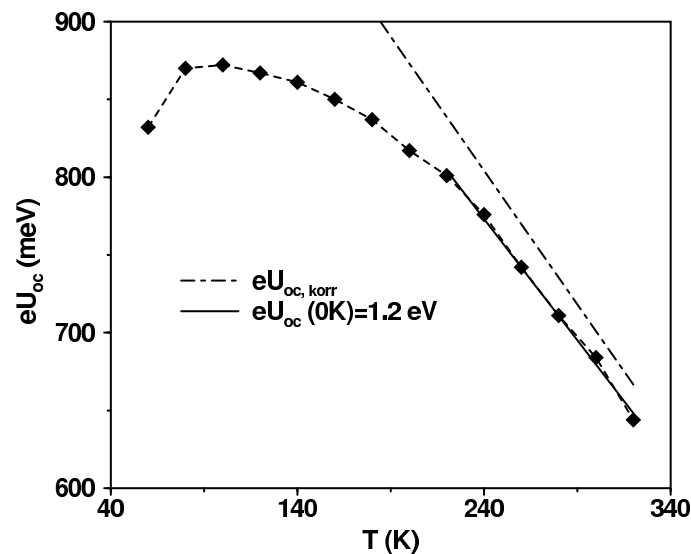


Abbildung 6.18: Fehlerabschätzung der $U_{oc}(T)$ -Auftragung bei spannungsabhängigem Photostrom.

kleiner werdenden Nenner weiter verringert. Die Änderung des Verlaufs des Diodenfaktors unter Beleuchtung kann also nicht auf Fehler in der Auswertung zurückgeführt werden. Der Absolutwert der Leerlaufspannung erhöht sich um 23 meV, wobei $U_{oc}(T \rightarrow 0 \text{ K})$ um 0.1 eV steigt und damit weiterhin kleiner als die Bandlücke des Absorbers ist (Abb. 6.18). Die in Abschnitt 6.1.2.1 gefundene Barrierenhöhe ist um maximal 0.1 eV größer, der angegebene Rekombinationsmechanismus besitzt aber weiterhin seine Gültigkeit. Im beschriebenen Verfahren wird ein maximaler Fehler angenommen. Nach Betrachtung der möglichen Fehlerquellen in der Auswertung ist damit gezeigt, daß die dominierende Rekombination in CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen beleuchtungsabhängig ist. Der Einfluß der Absorbermodifikationen nach Kapitel 5 auf dieses Verhalten wird im folgenden diskutiert. Im letzten Abschnitt des Kapitels wird ein Modell vorgestellt, mit dem die beleuchtungsabhängige Rekombination erklärt wird.

6.2 Einfluß der Absorbermodifikation auf den Rekombinationsmechanismus

In Kapitel 5 wurden Absorbermodifikationen vorgestellt, die zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung führten. Die in diesem Abschnitt zu klärende Frage ist, ob durch die Modifikation eine prinzipielle Änderung des dominierenden Rekombinationsmechanismus erreicht wurde. Eine Erhöhung der Leerlaufspannung kann auch bei weiterer Gültigkeit der thermisch aktivierten Grenzflächenrekombination durch einen veränderten Bandverlauf oder eine Verringerung der Störstellendichte an der Grenzfläche erreicht werden (Kapitel 4). Im folgenden werden die Rekombinationsmechanismen in Cu(In,Ga)S₂-Dünnschichtsolarzellen und in Solarzellen mit chemisch modifizierter Oberfläche des Absorbers behandelt.

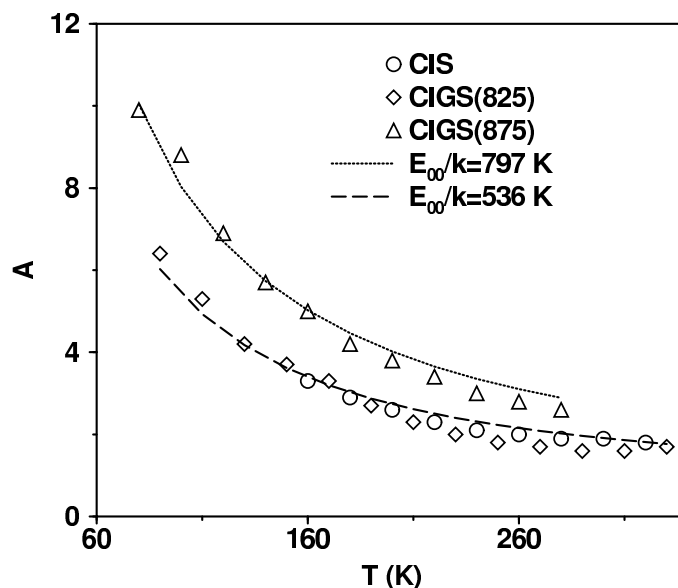


Abbildung 6.19: Der Diodenfaktor von unbeleuchteten Solarzellen mit variiertem Ga-Gehalt. Anpassung des Verlaufs nach dem Modell von Padovani und Stratton.

6.2.1 Rekombination in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Dünnschicht solarzellen

Nach Kapitel 5 führt die Zugabe einer optimierten Ga-Konzentration zur Erhöhung von U_{oc} . Der Einfluß des Ga auf den Rekombinationsmechanismus wird im folgenden untersucht. Dafür werden Zellen mit $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.3$ mit variiertem Ga-Gehalt an der Oberfläche ausgewählt. Dieser ist auf unterschiedliche Sulfurisierungstemperaturen zurückzuführen. Die Wirkungsgrade der untersuchten Zellen in Tab. 5.5 sind unter einem kalibrierten Sonnensimulator mit sehr gut angepaßtem Sonnenspektrum gemessen. Durch die Beleuchtung mit einer Halogenlampe und damit einem geänderten spektralen Verlauf, treten bei der temperaturabhängigen Messungen leichte Abweichungen der Zellparameter auf. In Anlehnung an die Vorgehensweise in Abschnitt 6.1 wird das Verhalten der unbeleuchteten Solarzelle getrennt vom Rekombinationsmechanismus unter Beleuchtung behandelt. Eine abschließende Diskussion ist in Abschnitt 6.2.3.1 gegeben.

6.2.1.1 Rekombination in der unbeleuchteten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Zelle

Wie in reinen CuInS_2 -Zellen treten in der Kennlinie von Ga-haltigen Zellen unter positiver Vorspannung zwei Äste auf. Der niedere Spannungsbereich (Bereich III) ist spiegelsymmetrisch um die Stromachse. Der dominierende Rekombinationsmechanismus in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Solarzellen wird durch Bereich IV der Kennlinie beschrieben. Diodenfaktoren werden also aus Bereich IV der Kennlinien extrahiert. Der qualitative $A(T)$ -Verlauf mit starker Temperaturabhängigkeit und $A > 2$ bei tiefen Temperaturen wird durch den Einfluß von Ga nicht verändert (Abb. 6.19). Heteroübergänge mit geringem Ga-Gehalt im photovoltaisch aktiven Bereich weisen im temperaturabhängigen Verlauf keine signifikanten Änderungen zum reinen CuInS_2 auf, das heißt, der Feldverlauf wird durch den Einfluß des Ga nicht wesentlich beeinflusst. Der Verlauf des Diodenfaktors kann im Modell

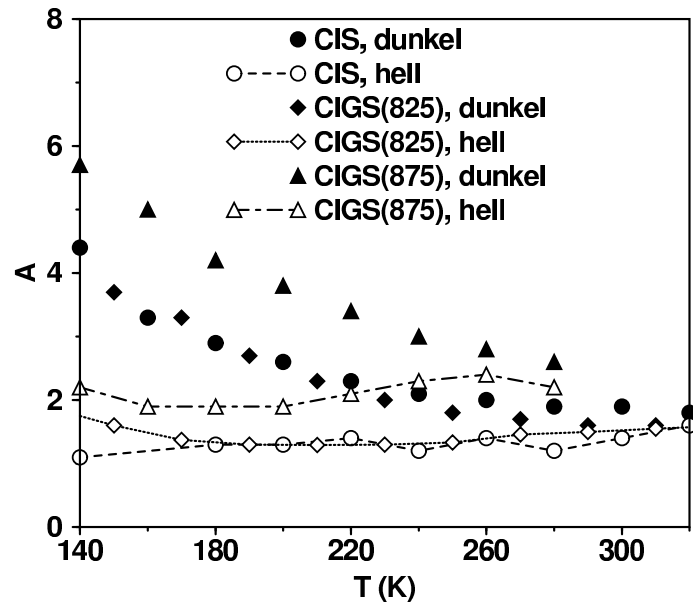


Abbildung 6.20: Beleuchtungsabhängigkeit von $A(T)$ für Zellen mit unterschiedlichem Ga-Gehalt.

des thermisch unterstützten Tunnelns nach Padovani angepaßt werden. Für die Korrektur nach Gl. 3.59 ist auch für Ga-haltige Zellen $\alpha_U = 1$. Höhere Diodenfaktoren treten mit größeren Ga-Gehalten nahe der Grenzfläche auf. Aus dem Verlauf des Diodenfaktors der Probe CIGS(875) kann auf eine höhere Feldstärke im oberflächennahen Bereich des Absorbers geschlossen werden. Die aus E_{00} berechnete effektive Absorberdotierung ist hier $N_A = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Diese ist jedoch dem Einfluß der Grenzflächenzustände unterworfen.

Der Einbau von Ga in den CuInS_2 -Absorber führt also zu keiner qualitativen Veränderung des Rekombinationsmechanismus in den unbeleuchteten Zellen. Geringe Ga-Konzentrationen an der Grenzfläche ändern den Wert des Diodenfaktors und damit den Bandverlauf im grenzflächennahen Bereich nicht. Dahingegen wurde für Material mit größerer effektiver Bandlücke ein höheres Feld im Absorber bestimmt.

6.2.1.2 Rekombination in der beleuchteten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Zelle

Die Bestimmung der Diodenparameter aus der Hellkennlinie Ga-haltiger Zellen erfolgte nach dem in Abschnitt 6.1.2 beschriebenen Prinzip. Der Rekombinationsmechanismus unterscheidet sich unter Beleuchtung auch bei $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Zellen von dem des Unbeleuchteten Heteroübergangs. Die aus der $U_{oc} - J_{sc}$ -Auftragung extrahierten Diodenfaktoren sind in Abb. 6.20 dargestellt. Für die beiden Proben CIS(825) und CIGS(825) ist $A = 1.3 \pm 0.2$ über den gesamten Temperaturbereich. Der konstante Diodenfaktor ist ein Indiz für einen thermisch aktivierten Prozeß (Kapitel 3), bei dem durch den Einfluß des Ga kein veränderter Bandverlauf auftritt. Für höheren Ga-Gehalt nahe der Grenzfläche (CIGS(875)) erhöht das elektrische Feld \mathcal{E} und damit der Diodenfaktor. Zur Identifikation des Ortes der Rekombination wird nach der Argumentation in Abschnitt 6.1.2 die

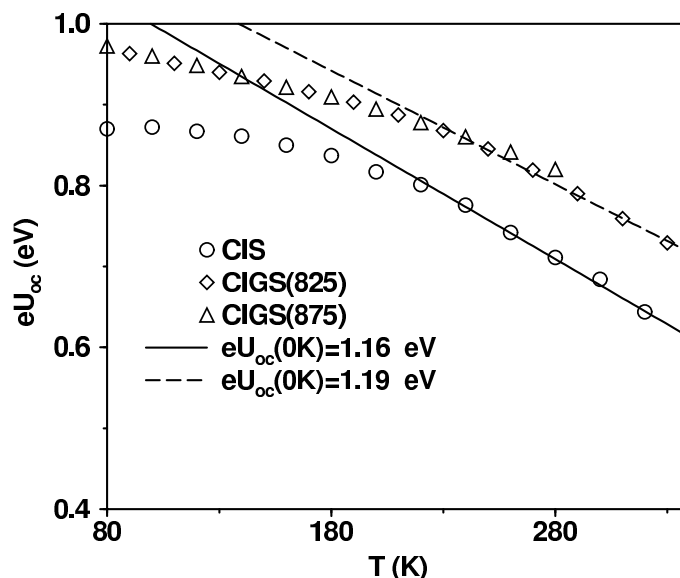


Abbildung 6.21: Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung bei variiertem Ga-Gehalt. Die lineare Extrapolation gegen 0 K erfolgt im Bereich hoher Temperaturen.

Extrapolation der Leerlaufspannung herangezogen (Abb. 6.21). $eU_{oc}(T \rightarrow 0 \text{ K}) < E_{g,CIS}$ gilt für alle gemessenen Proben. Der U_{oc} -bestimmende Rekombinationsmechanismus ist also durch thermisch aktivierte Grenzflächenrekombination gegeben.

Der Einfluß des Ga auf den Bandverlauf ist umstritten. Zunger zeigte, daß für Chalkopyrite die „equal anion-rule“ gut erfüllt ist [142]. Diese besagt, daß bei gleichen Anionen (hier:S) das energetische Niveau des Valenzbandes unbeeinflusst bleibt. Der Versatz im Leitungsband würde also durch den Ga-Einbau vergrößert. Dagegen wird nach Berechnungen von Scheer durch den Ga-Einbau im Sulfidsystem der Versatz im Valenzband vergrößert, was zu einer Aufweitung der Barriere an der Grenzfläche führt [102]. Der Nachweis für die hier verwendeten Proben mit XPS-Messungen gelingt nicht, da die Bandlückenvergrößerung an der Oberfläche $\leq 70 \text{ meV}$ beträgt, und der Fehlerbalken für die Bestimmung des Bandversatzes in derselben Größenordnung liegt.

6.2.1.3 Einfluß des Ga auf die Rekombination

Die in Abschnitt 6.2.1.1 und 6.2.1.2 dargestellten Ergebnisse machen deutlich, daß durch den Einbau von Ga in die Absorberschichten keine Änderung des dominierenden Rekombinationsmechanismus erzielt wird. Auch in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Zellen ist die Rekombination beleuchtungsabhängig. Von einem tunneldominierten Prozeß der unbeleuchteten Zelle geht der dominierende Rekombinationsmechanismus bei Lichteinstrahlung in thermisch aktivierte Grenzflächenrekombination über. Der Zugewinn an U_{oc} durch die Optimierung des Ga-Gehalts ist nicht auf einen veränderten Bandverlauf zurückzuführen: Der $A(T)$ -Verlauf der Proben CIS(825) und CIGS(825) ist nahezu identisch, was auf eine ähnliche Feldverteilung hinweist. Auch eine signifikante Verringerung des Versatzes im Leitungsband kann aufgrund der extrapolierten U_{oc} -Werte als alleinige Ursache für die Leerlaufspannungserhöhung ausgeschlossen werden. Bei thermisch aktivierter Grenzflächenrekombination ist

Tabelle 6.2: Berechnete Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten bei thermisch aktivierter Rekombination an der Grenzfläche als dominierenden Rekombinationsmechanismus. Berechnungen für verschiedene Ga-Gehalte und unter Berücksichtigung des veränderten Diodenfaktors.

Probe	U_{oc} [mV]	S [cm/s] $E_b = 1.3$ eV	S [cm/s] $E_b = (1.3 + \Delta E_g)$ eV
CIS(825)	685	$1.1 \cdot 10^6$	
CIGS(825)	776	$6.5 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$
CIGS(875)	811	$1.6 \cdot 10^2$	$6.2 \cdot 10^2$

U_{oc} durch Gl. 3.46 gegeben. Bei gleicher Barrierenhöhe und identischem A , das ein Maß für die Bandverbiegung ist, ist also die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche von ausschlaggebender Bedeutung. Unter Berücksichtigung der geordneteren Kristallstruktur der Ga-haltigen Zellen (Kapitel 5) ist eine verringerte Rekombinationsgeschwindigkeit in Cu(In,Ga)S₂-Zellen plausibel: Treten an der Grenzfläche weniger Störstellen (Rekombinationszentren) auf, so wirkt sich dies auf die Rekombinationsgeschwindigkeit S aus. Für die untersuchten Zellen ist für eine Barriere von 1.3 eV in Tab. 6.2 die berechnete Rekombinationsgeschwindigkeit angegeben. Zusätzlich wurde S unter der Annahme berechnet, daß die Erhöhung der Bandlücke direkt in eine größere Barriere umgesetzt wird. Die Bandlückenerhöhung wurde dabei aus der Quantenausbeute bestimmt, was einen maximalen Wert für die Grenzfläche darstellt, da die Ga-Konzentration zur Grenzfläche hin abnimmt. $N_V = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ wurde für die Zustandsdichte im Valenzband angenommen. Die thermische Geschwindigkeit im CuInS₂, die eine obere Grenze für die Rekombinationsgeschwindigkeit darstellt, ist durch $v_{th} \approx 10^7 \text{ cm/s}$ gegeben. Die Rekombinationsgeschwindigkeit variiert um 3 Größenordnungen, was den hohen Zugewinn an U_{oc} durch das veränderte Wachstum unter Ga-Zugabe erklärt. Die Berechnungen der in Tab. 6.2 dargestellten Werte geben jedoch die Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit nicht exakt wieder, da Gl. 3.46 in Strenge nur für den invertierten Übergang gilt. Dies ist für Probe CIGS(825) mit $A \approx 2$ nicht erfüllt. Werden die Berechnungen für alle Proben mit $A = 1$ durchgeführt, so erhält man die minimale Variation der Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Diese verringert sich durch die Ga-Zugabe demnach mindestens um 2 Größenordnungen. In diesem Modell ist auch verständlich, daß bei höheren Ga-Gehalten die U_{oc} -Erhöhung nicht mehr überproportional zur Bandlückenvergrößerung ist, da ein verbessertes Wachstum nur bis zu einem optimalen Ga-Gehalt erreicht wird (Kapitel 5). Bei höheren Ga-Gehalten nimmt die Unordnung im Kristall wieder zu. Spiegelt sich das geordnete Wachstum an der Oberfläche wieder, so sind bei höheren Ga-Gehalten mehr Rekombinationszentren vorhanden, S steigt und U_{oc} sinkt. Höhere Diodenfaktoren der Probe CIGS(875) weisen auf eine veränderten Bandverlauf durch gesteigerten Ga-Einbau an der Oberfläche des Absorbers hin. Nach Gl. 3.46 kann dieses Verhalten wiederum zu einer Verringerung der Leerlaufspannung beitragen. In der Probe CIGS(875) überwiegen jedoch die verbesserten Oberflächeneigenschaften diesen Effekt. Zusammenfassend konnte also gezeigt werden, daß sich der prinzipielle Rekombinationsmechanismus durch den Einbau geringer Ga-Konzentrationen nicht verändert und die Erhöhung der Leerlaufspannung bei optimalem Ga-Gehalt durch eine Verringerung der Rekombinationsgeschwindigkeit an

Tabelle 6.3: Charakteristische Daten zur Beschreibung des Transportmechanismus in CuInS_2 -Dünnschichtszellen, deren Absorberoberfläche chemisch nachbehandelt wurde.

Behandlung des Absorbers	U_{oc} [mV]	T_{00} [K] (unbeleuchtete Zelle)	N_A aus T_{00} [cm^{-3}] (unbeleuchtete Zelle)	A (beleuchtete Zelle)
standard	701	750	$2 \cdot 10^{18}$	2
DMSO	713	660	$1 \cdot 10^{18}$	2.1
DMSO + S	734	500	$7 \cdot 10^{17}$	1.6

der Grenzfläche verursacht wird.

6.2.2 Rekombination in CuInS_2 -Heterostrukturen mit modifizierten Grenzflächenzuständen

Der Einfluß der Oberflächenzustände auf die Rekombination in CuInS_2 -Dünnschichtszellen wurde bereits in Abschnitt 6.1.1 deutlich. Die veränderte Position des Fermi-niveaus durch chemische Behandlung der Absorber und die damit verbundene Variation der donatorischen Oberflächenzustände wurde in Kapitel 5 diskutiert. Der prinzipielle Rekombinationsmechanismus bleibt durch die Behandlung unverändert. Der dominierende Prozeß unter Beleuchtung ist also durch die thermisch aktivierte Rekombination am Heterokontakt gegeben, während die unbeleuchtete Zelle durch thermisch unterstütztes Tunneln in Grenzflächenzustände bestimmt ist. Ein veränderter Feldverlauf kann im Modell nach Padovani und Stratton aus der Temperaturabhängigkeit des Diodenfaktors abgelesen werden. T_{00} als Maß für die Dotierung ist exemplarisch für die, auf der Basis von DMSO behandelten Proben in Tab. 6.3 dargestellt. Die daraus berechnete effektive Dotierung N_A (Tab. 6.3) gibt nicht die tatsächliche Dotierung der Absorberschichten an, sondern ist durch den Feldverlauf in der Nähe der Grenzfläche (Kapitel 4) bedingt. Deren Wert für die Zelle mit Standardabsorber aus dieser Präparationseinheit ist außergewöhnlich hoch, das heißt, daß schon vor der Behandlung eine hohe Dichte an donatorischen Grenzflächenzuständen vorhanden war, die durch die reine DMSO-Behandlung nicht mehr erhöht wurde. Eine verringerte effektive Dotierung durch die DMSO + S -Behandlung ist in Einklang mit Ergebnissen aus Kapitel 5, mit denen gezeigt wurde, daß die Position des Fermi-niveaus an der Grenzfläche in Richtung des Valenzbandes verschoben wird, was auf die Sättigung von donatorischen Grenzflächenzuständen mit Schwefel zurückgeführt wurde. Der veränderte Feldverlauf zeigt sich auch in unterschiedlichen Absolutwerten des Diodenfaktors der beleuchteten Solarzelle.

Die chemische Nachbehandlung des Absorbers führt zu einer signifikanten Erhöhung von U_{oc} . Die Leerlaufspannung der behandelten Zellen liegt höher als die größten U_{oc} -Werte, die für Zellen mit Standardabsorbern erreicht wurden. Daß jedoch die Leerlaufspannungserhöhung nicht ausschließlich auf den veränderten Feldverlauf zurückzuführen ist, wird aus dem Vergleich der Zelle mit Standardabsorber und der mit DMSO-behandeltem Absorber deutlich (Tab. 6.3). Der Feldverlauf an der Grenzfläche ist für beide Proben vergleichbar, während sich die Leerlaufspannung für die behandelte Probe signifikant unterscheidet.

Das heißt, daß durch die Oberflächenzustände nicht nur der Feldverlauf, sondern auch die Zustandsdichte an der Grenzfläche und somit S variiert wird.

Es konnte also durch die Modifikation des Absorbers und der Grenzfläche mit keiner der hier vorgestellten Vorgehensweisen eine Änderung des dominierenden Rekombinationsmechanismus erreicht werden. Die Erhöhung der Leerlaufspannung ist auf eine verringerte Grenzflächenrekombination zurückzuführen, die bei hohen Ga-Gehalten und chemisch modifizierter Oberfläche des Absorbers mit einer Änderung des Bandverlaufs überlagert ist. Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von CuInS₂ weisen also stets einen beleuchtungsabhängigen Rekombinationsmechanismus auf. Ein Modell zur Beleuchtungsabhängigkeit wird im folgenden vorgestellt.

6.3 Modell zur Beleuchtungsabhängigkeit der Rekombination in CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen

Nach den Ergebnissen in dieser Arbeit sind CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen über die Rekombination an der Grenzfläche limitiert. Der Mechanismus ändert sich jedoch abhängig von der Beleuchtung der Solarzelle. Die gefundenen Mechanismen sind in Abb. 6.10 dargestellt, wobei gefüllte Pfeile den Mechanismus im Hellen darstellen und unausgefüllte Pfeile die Rekombination in der unbeleuchteten Solarzelle skizzieren. Während unter Beleuchtung der Rekombinationsmechanismus thermisch aktiviert ist, dominiert in der unbeleuchteten Solarzelle ein thermisch unterstützter Tunnelprozeß. Die Wahrscheinlichkeit eines tunneldominierten Prozesses ist stark von der Besetzung der beteiligten Zustände, der Feldstärke und der Barriere im zu durchtunnelnden Bereich abhängig. Die hohen Feldstärken sind auf die Existenz von Grenzflächenzuständen zurückzuführen, da die aus $A(T)$ berechnete effektive Dotierung nicht alleine durch die Volumeneigenschaften der angrenzenden Schichten bestimmt sein kann.

Eine Änderung der Feldstärke unter Beleuchtung kann nur durch die Umladung von Grenzflächenzuständen verursacht werden. Für einen beleuchtungsabhängigen Feldverlauf existieren in der Literatur unterschiedliche Modelle:

- Niemegeers berechnet ein Modell, in dem im oberflächennahen Bereich des Absorbers eine hohe Konzentration von akzeptorischen Störstellen auftritt [71]. Diese führen zusammen mit donatorischen Zuständen an der Grenzfläche zu einem verstärkten Spannungsabfall über dem grenzflächennahen Bereich des Absorbers. Unter Beleuchtung werden die Akzeptoren durch den Einfang von Löchern entladen und das Feld wird abgeschwächt.
- Igalson stellte zeitgleich zu den hier vorgestellten Ergebnissen eine starke Beleuchtungsabhängigkeit der Kapazität in CuInSe₂-Zellen fest [36]. Das Erklärungsmodell, in dem akzeptorische Zustände an der Grenzfläche zusammen mit donatorischen Zuständen im Absorber die Beleuchtungsabhängigkeit des Feldes ausmachen, wurde bereits in Kapitel 4 diskutiert.

Beide Modelle können dadurch unterschieden werden, daß die verringerte Feldstärke nach dem Modell von Niemegeers von injizierten Löchern verursacht wird, während im Modell nach Igalson eine erhöhte Elektronenkonzentration an der Grenzfläche zu niedrigeren Feldern führt.

Der Einfluß generierter Elektronen (Löcher) auf den Rekombinationsmechanismus wurde mit variiertes spektraler Beleuchtung der Zellen untersucht (Abschnitt 6.1.2.2). Eine Änderung des Rekombinationsmechanismus durch den Transport von Löchern aus dem CdS an die Grenzfläche, trat dabei nicht auf. Erst unter Beleuchtung mit Licht größerer Wellenlängen, das im Absorber absorbiert wird, wurde eine Beleuchtungsabhängigkeit des Rekombinationsmechanismus festgestellt. Dabei ist die Injektion von Elektronen an die Grenzfläche von Bedeutung. Eine weitere Abhängigkeit des Rekombinationsmechanismus von der Tiefe der Absorption konnte nicht festgestellt werden. Die spektrale Abhängigkeit des Rekombinationsmechanismus weist auf eine Gültigkeit des Modells nach Igalson in CuInS_2 -Dünnschichtsolarzellen hin.

Wird unter Beleuchtung das Feld im Absorber verringert, so wird der Ort $n = p$ weiter in das CuInS_2 hineinverschoben. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit an der Grenzfläche ist also ohne Beleuchtung höher als unter Beleuchtung.