

2 Grundlagen

2.1 Sulfid-basierte Chalkopyrit-Solarzellen

Das in dieser Arbeit untersuchte Absorbermaterial für Dünnschicht-Solarzellen ist ein Verbindungshalbleiter, der durch die sogenannte Chalkopyritstruktur charakterisiert ist. Die Untersuchung solcher sulfid-basierter Chalkopyrite (CuInS_2) und deren veränderte Eigenschaften durch den Einbau von Ga und Ag sind Schwerpunkte dieser Arbeit. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die grundlegenden Material-Eigenschaften von Chalkopyrit-Verbindungshalbleitern vorgestellt sowie der Aufbau und die Wirkungsweise von Dünnschicht-Solarzellen auf deren Basis erläutert. Anschließend wird die Präparation der hier untersuchten Dünnschicht-Solarzellen dargestellt.

2.1.1 Materialeigenschaften der Chalkopyrit-Verbindungshalbleiter

CuInS_2 ist ein ternärer Verbindungshalbleiter, der in Chalkopyritstruktur vorliegt. Die Chalkopyritstruktur leitet sich nach der Grimm-Sommerfeld-Regel [Grimm26] aus der Diamantstruktur ab. Dieser Regel zufolge muss die mittlere Valenzelektronendichte pro Atom vier betragen, um die Bildung einer tetraedrischen Struktur zu ermöglichen. Die reinen Elementhalbleiter bilden beispielsweise eine solche Diamantstruktur, welche aus zwei gegeneinander verschobenen fcc-Untergittern entsteht. Werden diese Untergitter nun jeweils abwechselnd mit Atomen der II. und VI. Hauptgruppe besetzt, geht daraus die sogenannte Zinkblendestruktur hervor, wie sie in Abbildung 2.1 für ZnS dargestellt ist. Werden im nächsten Schritt nur die Untergitter, die mit Elementen aus der II. Hauptgruppe (in der Abbildung Zn) besetzt sind, abwechselnd mit Atomen der I. und III. Hauptgruppe besetzt, so entsteht die Chalkopyritstruktur. Die kubisch innenzentrierte Elementarzelle des Bravaisgitters der I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter setzt sich aus zwei übereinander liegenden kubisch flächenzentrierten Elementarzellen des Bravaisgitters der Zinkblendestruktur zusammen. Bei einer ungeordneten, statistischen Verteilung der Atomen aus der I. und der III. Hauptgruppe auf die Metall-Untergitter spricht man von der sogenannten Sphaleritstruktur.

Analog zu der Ersetzung der Metalle bei der Ableitung der Chalkopyrit- von der Zinkblendestruktur können Gitterplätze auch durch mehrere gleichwertige Atome ersetzt werden ohne die Grimm-Sommerfeld-Regel zu verletzen. Im Falle von CuInS_2 kann In teilweise isovalent durch Ga ersetzt werden, so dass ein quaternärer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Chalkopyrit entsteht. Analog kann Cu isovalent durch Ag oder S durch Se ersetzt werden. Ausgehend von den ternären Chalkopyrite CuInS_2 und CuGaS_2 können Mischkristalle mit beliebigem Ga/(In+Ga)-Verhältnis hergestellt werden. Dabei variieren sowohl die Gitterkonstante als auch die Bandlücke des quaternären $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Chalkopyriten annähernd linear mit der Zusammensetzung zwischen denen der ternären Chalkopyrite [Miyachi73].

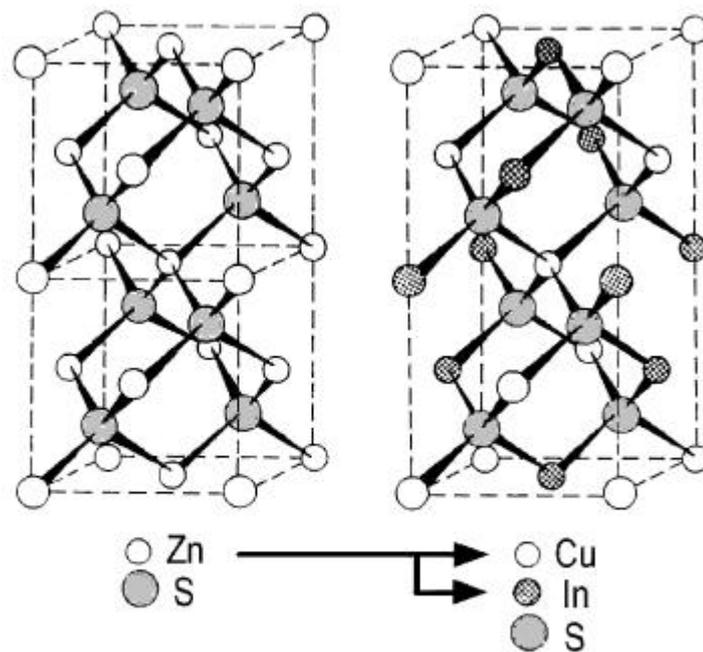


Abbildung 2.1: Kristallstrukturen von ZnS und CuInS₂ als Beispiel für den Übergang von der Zinkblende- zur Chalkopyritstruktur, indem das Zn Untergitter abwechselnd durch ein Cu und ein In Untergitter ersetzt wird [Shay75].

Chalkopyrite werden in ihren Eigenschaften durch intrinsische Defekte beeinflusst. In ternären Chalkopyriten sind 12 intrinsische einfache Punktdefekte möglich: Atome besetzen im Kristallgitter den Platz eines anderen (Cu_{In} , In_{Cu} , Cu_{S} , In_{S} , S_{Cu} , S_{In}), unbesetzte Fehlstellen (Vacancies) können entstehen (V_{Cu} , V_{In} , V_{S}) oder Atome sitzen auf Zwischengitterplätzen (Cu_i , In_i , S_i). Diese Defekte können donatorische oder akzeptorische Zustände bilden.

Besonders die elektrischen Eigenschaften von Dünnschichten aus Chalkopyrit-Verbindungshalbleitern sind durch intrinsische Defekte bestimmt. Die Bildungs-Enthalpie dieser Defekte ist sowohl vom chemischen Potential als auch von der energetischen Lage des Fermi-Niveaus abhängig. Aufgrund der teilweise geringen Bildungs-Enthalpien dieser Defekte kann es zu der spontanen Bildung von Defekten aufgrund von Variationen im Fermi-Niveau kommen [Klein99, Zhang98]. Somit kann sich die Art oder die Konzentration von Defekten an den Oberflächen von Chalkopyritschichten von denen im Volumen unterscheiden, wenn die Lage des Fermi-Niveaus relativ zur Valenzbandkante im Volumen und an der Oberfläche des Materials nicht gleich ist. Des Weiteren ermöglicht dieses die sogenannte Selbstkompensation, bei der die Zugabe von Dotieratomen eine Generation von intrinsischen Defekten mit entgegengesetzter Ladung bewirkt. Aufgrund dieser Selbstkompensation ist die Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften von Chalkopyritschichten durch extrinsische Dotierung nicht trivial [Scheer01]. Der Kompensationseffekt betrifft jedoch nicht nur das Verhalten unter extrinsischer Dotierung: Auch die Bildung zusätzlicher Defekte aufgrund von z.B. Stöchiometrie-Abweichungen kann

in ihrem Einfluss auf die Nettoladungsträger-Konzentration durch die Bildung zusätzlicher Defekte kompensiert werden. Dieses gleichzeitige Auftreten von geladenen donatorischen und akzeptorischen Zuständen wird als Kompensations-Dotierung bezeichnet, welche mit der sogenannten Nettodotierung beschrieben wird.

CuInS_2 und CuGaS_2 sind direkte Halbleiter. Die Bindungen basieren auf sp^3 -Hybridisierungen, wobei auch Cu^{3d} -Orbitale zur Oberkante des Valenzbandes beitragen. Es wird vermutet, dass dieser Beitrag für die deutlich kleineren Bandlücken der Cu-Chalkopyrite im Vergleich zu ihren II-VI-Analoga verantwortlich ist [Jaffe83]. Eine dreifache Entartung des Valenzbandes wie bei der Zinkblendestruktur tritt im CuGaS_2 nicht auf. Der erste direkte Übergang liegt hier bei 2,4 eV. Für CuInS_2 hingegen verschwindet die Kristallfeld-Aufspaltung und das Valenzband ist zweifach entartet. Die erste direkte Bandlücke wird mit Werten zwischen 1,50 eV und 1,54 eV angegeben [Shay72, Jaffe83, Klenk97, Landoldt-Börnst85].

2.1.2 Aufbau und Wirkungsweise der Dünnschicht-Solarzellen

Die photovoltaische Energieumwandlung beruht auf dem inneren Photoeffekt, demzufolge in einem Festkörper ein Photon seine Energie auf ein Elektron übertragen kann. In Solarzellen basierend auf Halbleitermaterialien generiert dieser Photoeffekt ein Elektron-Loch-Paar. Gelingt es nun, diese beiden Ladungsträger in dem elektrischen Feld eines pn-Übergangs zu trennen und zu den Kontakten zu transportieren, bevor sie miteinander rekombinieren, kann die Differenz der Quasi-Fermi-Niveaus [Bube92] beider Ladungsträgersorten ausgenutzt werden, um einen Strom durch eine elektrische Last fließen zu lassen. Eine typische halbleiter-basierte Solarzelle ist deswegen aus einem pn-Übergang und zwei Metallkontakten zur Ableitung der Ladungsträger aufgebaut.

In Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen wird der pn-Übergang durch zwei unterschiedliche Materialien ausgebildet. Ein pn-Hetero-Übergang unterscheidet sich von einem pn-Homo-Übergang dadurch, dass es sich bei p- und n-Halbleitern, die zur Ausbildung der Diode miteinander in Kontakt gebracht werden, um verschiedene Materialien handelt. Typischerweise werden dabei Materialien verwendet, die deutlich unterschiedliche Bandlücken aufweisen. Nur einer der beiden Halbleiter hat eine Bandlücke (optimal 1,4 eV bis 1,6 eV), die geeignet ist, große Anteile des Sonnenlichts zu absorbieren. Für diesen Halbleiter, den man Absorber nennt, wird typischerweise p-leitendes Material verwendet, da die Elektronen, die hier die Minoritäts-Ladungsträger darstellen, normalerweise größere Diffusionslängen aufweisen. Der andere Halbleiter sollte bei ausreichender Leitfähigkeit eine große Bandlücke aufweisen, um möglichst nur geringe Anteile des Sonnenspektrums zu absorbieren. Typischerweise wird ein solcher Hetero-Übergang von der Seite des zweiten Halbleiters beleuchtet, der auch als Fenster bezeichnet wird.

Der typische Aufbau einer solchen Solarzelle ist in Abbildung 2.2 skizziert und einer Rasterelektronen-Mikroskop (REM)-Aufnahme des Querschnitts einer polykristallinen Dünnschicht-Solarzelle gegenüber gestellt. Der p-leitende Chalkopyrit wird rückseitig mit Molybdän kontaktiert, das auf ein Glassubstrat aufgebracht ist. CdS und ZnO bilden zusammen die n-leitende Fensterschicht der Solarzelle, wobei das ZnO frontseitig mit Ni/Al

kontaktiert wird. Die Präparation der hier untersuchten Dünnschicht-Solarzellen wird in Abschnitt 2.1.3 vorgestellt.

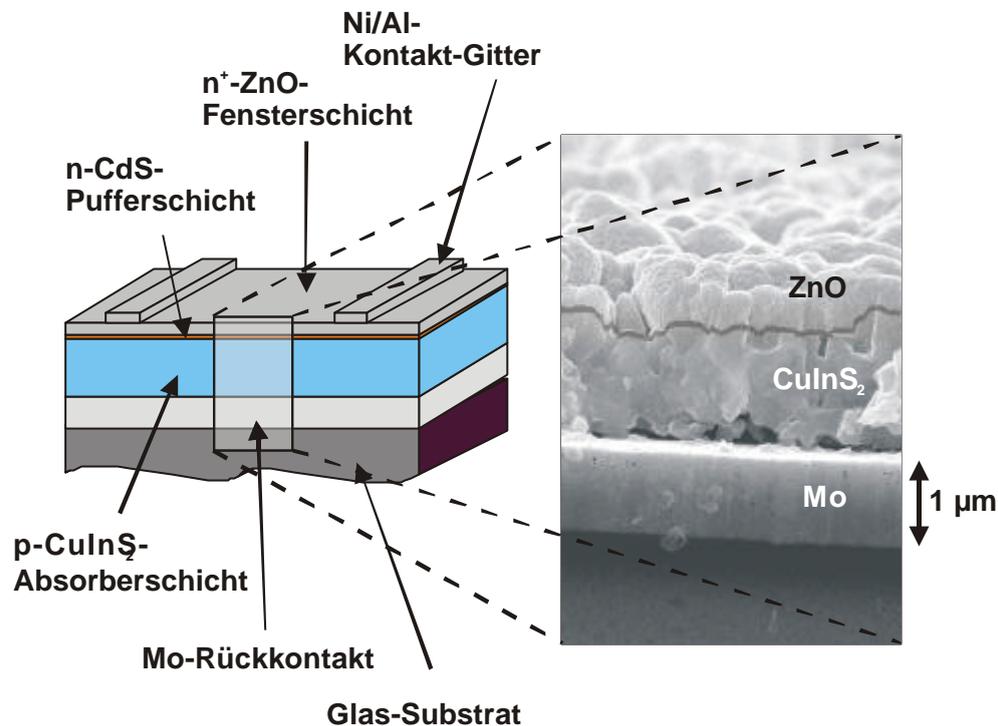


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer CuInS₂-basierten Dünnschicht-Solarzelle und Querschnittsaufnahme einer solchen Solarzelle mit Hilfe eines REM eines Querschnitts; die CdS-Schicht wurde in dieser Aufnahme künstlich und nicht maßstabgerecht hervorgehoben.

Die p-leitende Chalkopyritschicht hat in diesem Schichtaufbau die niedrigste Bandlücke E_g , deswegen werden in dieser unter Beleuchtung mit $h\nu > E_g$ die Elektron-Loch-Paare generiert. Da Chalkopyrite direkte Halbleiter sind, die hohe Absorptionskoeffizienten aufweisen, ist eine Schichtdicke von 1 µm bis 2 µm ausreichend um Licht mit Wellenlängen, die zur Ladungsträger-Generation geeignet sind, vollständig zu absorbieren. Dieser Teil der Solarzelle wird Absorber genannt.

Die sogenannte Pufferschicht besteht typischerweise aus CdS mit einer Schichtdicke von 20 nm bis 50 nm. Dieses Material hat eine Bandlücke von 2,4 eV [Ruckh94], womit es sich bezüglich der Transparenz nicht optimal als Fensterschicht eignet, da es nicht vernachlässigbare Anteile des Sonnenspektrums absorbiert. Trotz dieser unerwünschten Absorption (siehe Abschnitt 2.2.3) wurden die bisher höchsten Energie-Konversionseffizienzen mit Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen erreicht, die eine solche Schicht enthalten. Die genaue Funktion der Pufferschicht ist Gegenstand derzeitiger Forschung und wird in Abschnitt 2.2.3 diskutiert.

Den n-leitenden Heteropartner bildet das ZnO mit einer Bandlücke von 3,3 eV [Studenikin98, Ruckh94]. Die ZnO-Fensterschicht setzt sich aus zwei ZnO-Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften zusammen. Die n⁺-leitende, 500 nm dicke, obere Schicht wird mit Ga oder Al dotiert und soll bei guter optischer Transmission eine hohe Leitfähigkeit aufweisen, um die

Elektronen möglichst widerstandsfrei ableiten zu können. Für die geringer dotierte n-leitende, 100 nm dicke Schicht des ZnO, die den Übergang zur Pufferschicht darstellt, werden zwei Funktionen diskutiert. Sie dient entweder als Ga- oder Al-Diffusionsbarriere [Ruckh96], oder der lokale Serienwiderstand, den diese Schicht darstellt, gleicht Inhomogenitäten in der elektronischen Qualität der verschiedenen Körner der polykristallinen Schicht aus [Rau01b]. Obwohl es sich bei dieser n-leitenden ZnO-Schicht nicht um einen intrinsischen (eigenleitenden) Halbleiter handelt, hat sich in der Literatur die Bezeichnung intrinsische ZnO-Schicht durchgesetzt, da sie im Gegensatz zur n⁺-leitenden ZnO-Schicht nicht gezielt extrinsisch dotiert wird.

Für Solarzellen im Labormaßstab wird als Frontkontakt eine Ni/Al-Schichtfolge aufgebracht, die einen ohmschen Kontakt zum ZnO herstellen soll. Diese wird als Gitterstruktur aufgebracht und bewirkt eine Lichtabschattung zwischen 5 % und 10 % der Oberfläche. Das Ni hat dabei die Funktion einer Diffusionsbarriere für das Aluminium. In der Massenproduktion von Modulen aus Dünnschicht-Solarzellen wird ein solcher Frontkontakt nicht benötigt. Die Dünnschicht-Technologie erlaubt eine integrierte Serienschaltung vieler Solarzellen auf dem gleichen Substrat. In dieser Serienschaltung sind die unterschiedlichen Schichten der Solarzellen so strukturiert werden, dass die Frontelektrode (ZnO) der einen Solarzelle mit der Rückelektrode (Mo) der nächsten Solarzelle verbunden ist [Klaer01]. Dabei werden die Größen der einzelnen Solarzellen so gewählt, dass die Leitfähigkeit der ZnO-Schicht ausreichend ist, um den generierten Strom zu transportieren.

In Abbildung 2.3 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle ohne und mit Beleuchtung eingezeichnet. Auftragungen des Stromes I oder der Stromdichte J einer unbeleuchteten Solarzelle über die anliegende Spannung U werden im Weiteren als Dunkelkennlinien und für beleuchtete Solarzellen als Hellkennlinien bezeichnet.

Die maximale Leistung P_m , die einer Solarzelle entnommen werden kann, ist mit $P = UI$ durch das größte Rechteck gegeben, welches unter die Strom-Spannungs-Kennlinie passt (siehe Abbildung 2.3). Die maximale Leistung wird somit bei der Spannung U_m und dem Strom I_m erreicht. Über diesen optimalen Arbeitspunkt der Solarzelle ist der sogenannte Füllfaktor FF durch

$$FF = \frac{I_m U_m}{I_{SC} U_{OC}} \quad (2.1)$$

definiert, wobei U_{OC} die Spannung ist, bei welcher der Gesamtstrom unter stationärer Beleuchtung $I = 0$ V ist (Leerlaufspannung, *open-circuit voltage*) und I_{SC} der Strom, der bei $U = 0$ V fließt (Kurzschluss-Strom, *short-circuit current*). Analog ist die Kurzschluss-Stromdichte J_{SC} definiert.

Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle ist gegeben durch das Verhältnis der maximalen Leistung P_m zur eingestrahlten Lichtleistung P_{in} :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_{SC} U_{OC} FF}{P_{in}} \quad (2.2)$$

Typischerweise wird dabei die Beleuchtungsstärke auf das sogenannte AM 1,5 Sonnenspektrum (*air mass 1,5*) normiert, welches das Sonnenspektrum um Absorptions- und

Streuverluste in der Erdatmosphäre bei einem mittleren Einstrahlwinkel von 45° bei klarem Himmel korrigiert [Green82].

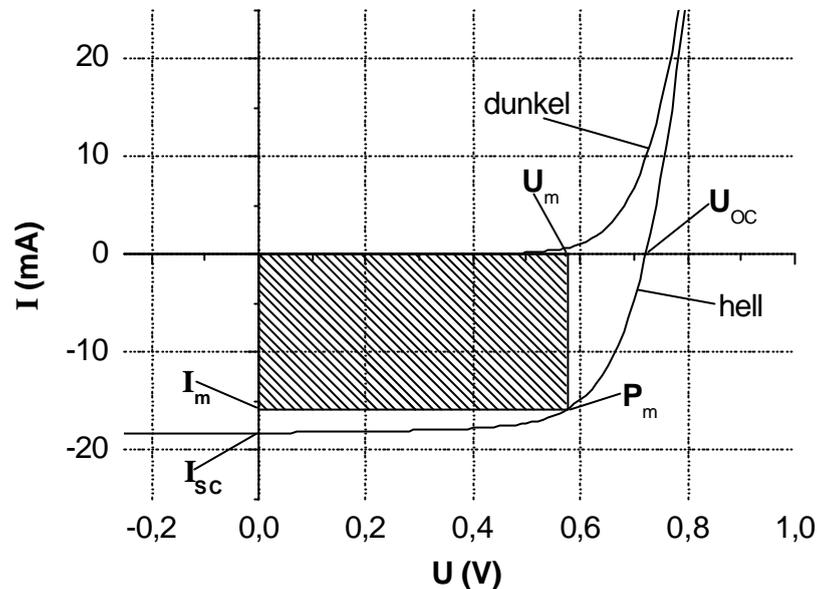


Abbildung 2.3: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle ohne und mit Beleuchtung mit den Größen zur Bestimmung der maximalen Leistung P_m : Bei der Spannung U_m und dem Strom I_m wird die maximale Leistung P_m erreicht; U_{OC} ist die Spannung, bei welcher der Gesamtstrom unter stationärer Beleuchtung $I = 0$ V ist und I_{SC} der Strom, der bei $U = 0$ V fließt.

Alle Solarzellen, die auf Basis eines einfachen pn-Übergangs konstruiert sind, weisen folgende Beschränkungen des Wirkungsgrades auf: Ladungsträgerpaare können typischerweise nur von Photonen mit einer Energie $h\nu$ größer der Bandlücke E_g des Absorbers generiert werden. Photonen mit einer größeren Wellenlänge gehen verloren. Diese Beschränkung kann eventuell mit Systemen überwunden werden, welche die Generation eines Elektron-Loch-Paares mit Hilfe von 2 Photonen erlauben, die dann auch Energien $h\nu$ kleiner der Bandlücke E_g des Absorbers haben können [Luque97]. Die Elektronen werden von den Photonen mit Energien $h\nu$ größer der Bandlücke E_g des Absorbers in Zustände angeregt, die energetisch über dem Minimum des Leitungsbandes liegen. Diese Energiedifferenz bis zum Minimum des Leitungsbandes geht bei der Thermalisierung der Ladungsträger verloren. Da beide Verluste stark von der Bandlücke des ausgewählten Halbleiters abhängen, wobei der eine mit der Bandlücke ansteigt, während der andere mit steigender Bandlücke abnimmt, gibt es einen Wert der Bandlücke, für den theoretisch ein Maximum der Energiekonversions-Effizienz einer Solarzelle mit Ein-Photon-Prozessen in einem einfachen pn-Übergang erreicht wird. Der theoretisch maximale Wirkungsgrad wird in Abhängigkeit von den genauen Annahmen bezüglich der Rekombinations-Mechanismen und des Sonnenspektrums zwischen 1,3 eV und 1,5 eV erreicht [Würfel95, Green82].

Weitere Verluste ergeben sich, wenn die generierte Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus der Elektronen und der Löcher nicht voll umgesetzt werden kann in eine Spannung, die sich unter

stationärer Beleuchtung ohne Stromfluss zwischen den beiden Kontakten ausbildet (U_{OC}). Die bisher mit CuInS_2 -basierten Solarzellen verwirklichten Leerlaufspannungen weichen wesentlich deutlicher von den theoretisch erreichbaren Werten ab, als die jeweiligen verwirklichten Werte für Kurzschluss-Strom und Füllfaktor [Blieske97]. Bei den hier untersuchten Solarzellen weicht also der Faktor U_{OC} im Zähler der Gleichung (2.2) am weitesten von den maximal erreichbaren Werten ab. Die bei konstanter Einstrahlung erreichbaren Leerlaufspannungen sind im Wesentlichen durch Rekombinations-Mechanismen bestimmt, deren Untersuchung einen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt.

2.1.3 Präparation der Chalkopyrit-Solarzellen

In diesem Abschnitt werden die Präparations-Methoden der hier untersuchten Chalkopyrit-Solarzellen vorgestellt. Ausgehend von den Untersuchungen an Solarzellen mit CuInS_2 -Absorberschichten, wurden Solarzellen untersucht in deren Absorberschichten die Elemente Gallium (Cu(In,Ga)S_2 -Absorber) oder in geringen Mengen ($\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu}+\text{In}) < 1 \text{ at\%}$) Silber ($\text{CuInS}_2\text{:Ag}$ -Absorber) eingebracht wurden. Die Präparation der polykristallinen Absorberschichten erfolgte in zwei prinzipiell unterschiedlichen Verfahren: Den sequentiellen Verfahren (Abschnitt 2.1.3.1) oder der simultanen Verdampfung der Elemente (Abschnitt 2.1.3.2).

Unabhängig von der Präparations-Methode werden die Chalkopyrit-Dünnschichten typischerweise unter einem Überangebot von Schwefel hergestellt, da die zum Schichtwachstum notwendigen Temperaturen die Adsorption des Schwefels aus der Gasphase kinetisch begrenzen. Cu-In-S-Phasen werden meist durch die pseudobinäre Auftragung im $\text{CuS}_2\text{-I}_2\text{S}_3$ -Schnitt beschrieben [Villars95]. Nur auf der In-reichen Seite tritt eine CuInS_2 -Chalkopyritphase mit einer Phasenbreite von $= 2 \text{ mol \% I}_2\text{S}_3$ auf [Fiechter00]. Hingegen auf der Cu-reichen Seite schließt sich an die Stöchiometrie direkt ein Gebiet der Koexistenz von CuS und der CuInS_2 -Chalkopyritphase an. Durch ein steigendes Überangebot von Cu entsteht ein zunehmend größerer Anteil CuS, der in den Dünnschichten zum größten Teil an der Oberfläche segregiert [Klenk97, Klenk93]. Die CuInS_2 -Absorberschichten für Solarzellen werden im allgemeinen Cu-reich gewachsen, da dabei sowohl Kornwachstum als auch die elektrischen Eigenschaften des resultierenden Bauelements besser sind als bei einem In-reichen oder stöchiometrischen Wachstum [Scheer93, Walter94a].

Mo-Rückkontakt Der Mo-Rückkontakt wird auf das 2 mm dicke Glassubstrat durch Kathoden-Zerstäubung (DC Sputtering) aufgebracht.

Pufferschicht Standardmäßig wird CdS als Pufferschicht bei einer Substrat-Temperatur von 60°C in einem chemischen Bad auf den Absorber abgeschieden. Zuvor wird jedoch die CuS-Sekundärphase durch Ätzen in einer 10 %igen KCN-Lösung entfernt. Für vergleichende Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit Solarzellen mit alternativen Pufferschichten untersucht. Die ZnSe-Schichten werden ebenfalls in chemischen Bad abgeschieden. (Cd,Zn)S-Pufferschichten werden in einem zyklischen Depositionsverfahren (Ion Layer Gas Reaction, ILGAR) abgeschieden, bei dem wiederholt mit Hilfe einer Lösung

eine Metallschicht auf das Substrat aufgebracht wird, welche nach der Trocknung dieser Vorläuferschicht in einer Gasatmosphäre zu dem oxidischen oder sulfidischen Halbleiter umgesetzt wird [Muffler00, Muffler01].

ZnO-Fensterschicht Auf die Pufferschicht werden standardmäßig die beiden unterschiedlich stark dotierten ZnO-Schichten durch Kathoden-Zerstäubung (RF Magnetron Sputtering) aufgebracht (siehe Abschnitt 2.1.2). Alternativ wird auf die Pufferschicht verzichtet und zunächst eine ZnO-Schicht mit dem ILGAR-Verfahren aufgebracht, auf die dann die zweite höher dotierte ZnO-Schicht durch Kathoden-Zerstäubung aufgebracht wird [Bär02, Bär01].

2.1.3.1 Sequentieller Präparations-Prozess von CuInS_2 -Absorberschichten

Bei den sequentiellen Verfahren zur Herstellung der CuInS_2 -Absorberschichten werden zunächst die Metalle Cu und In auf ein Substrat aufgebracht. Dieses kann entweder durch Kathoden-Zerstäubung oder thermische Abscheidung geschehen. Anschließend werden diese Vorläuferschichten (Precursor) in schwefel-haltigen Atmosphären bei Substrat-Temperaturen von typischerweise 500°C bis 600°C zu CuInS_2 umgesetzt.

CTP-Sulfurisierung In diesem konventionellen thermischen Prozess (Conventional Thermal Process, CTP) wird die reaktive Atmosphäre durch ein Schwefelbad einer Temperatur von 200°C erzeugt. Die Substrate werden mit einem konventionellen Widerstands-Heizer auf Temperaturen von ca. 500°C erhitzt und 15 bis 30 Minuten sulfurisiert [Klaer98a, Klaer98b, Klenk97].

RTP-Sulfurisierung In diesem schnellen thermischen Prozess (Rapid Thermal Process, RTP) werden die Substrate mit schnellen Aufheizraten mit Hilfe von optischen Heizungen erwärmt. Die reaktive Atmosphäre wird durch ein Schwefelpulver erzeugt, welches in die Reaktionskammer eingebracht wird und unter der Einwirkung der optischen Heizer verdampft. Die Sulfurierungs-Zeiten betragen ca. 5 Minuten [Siemer01, Siemer00].

Die Vorläuferschichten aus denen die CuInS_2 :Ag-Absorberschichten hergestellt werden, bestehen aus einer Ag-Schicht aus der thermischen Verdampfung sowie einer Cu- und einer In-Schicht, welche durch Kathoden-Zerstäubung aufgebracht wurden. Diese Vorläuferschicht wird in der RTP-Sulfurisierung zu CuInS_2 :Ag umgesetzt.

Eine Variation des sequentiellen Präparations-Prozess von CuInS_2 -Absorberschichten stellt die zweifache Sulfurisierung dar, bei der die Vorläuferschicht in zwei Schritten sulfurisiert wird. Hierbei werden zunächst 20 % des Indiums aufgebracht und in der RTP-Sulfurisierung umgesetzt. Im zweiten Schritt werden das restliche Indium und das Kupfer durch Kathoden-Zerstäubung aufgebracht und anschließend in der RTP-Sulfurisierung umgesetzt. Die entstehende CuInS_2 -Absorberschicht weist eine Zwei-Schicht-Struktur auf (siehe Abbildung 5.5), welche die Haftung der Absorberschicht verbessert.

2.1.3.2 PVD-Präparation von Cu(In,Ga)S₂-Absorberschichten

Die Absorberschichten der hier untersuchten Cu(In,Ga)S₂-basierten Solarzellen sind durch simultane Verdampfung der Elemente im Hochvakuum hergestellt. Die simultane Verdampfung der Elemente ist der Gruppe der PVD-Verfahren (Physical vapor deposition) zuzuordnen. Aus separaten Quellen werden die Elemente Cu, In, Ga und S auf das heizbare Substrat gebracht. Aufgrund der großen Abstände der Quellen und deren Ausrichtung können vernachlässigbare Variationen in der Komposition der abgeschiedenen Schichten über ein 5×5cm² großes Substrat erreicht werden [Kaigawa02]. Bei jeweils unverändertem signifikantem Überangebot an Schwefel wurden die Absorber in 3 verschiedenen Prozessen abgeschieden:

S1: Zunächst werden die Elemente In, Ga und S bei niedrigeren Substrat-Temperaturen (typischerweise 250°C) aufgebracht. Im nächsten Schritt werden bei höheren Substrat-Temperaturen (typischerweise 500°C) die Elemente Cu und S aufgedampft.

S2: Dieser Prozess verläuft wie S1, nur wird auch schon im ersten Schritt Cu angeboten. Die im ersten Schritt eingebrachte Cu-Menge ist liegt knapp unterhalb der Stöchiometrie.

S3: Dieser Prozess unterscheidet sich von Prozess S2 nur dadurch, dass das Substrat von Beginn des ersten Abscheidungs-Schrittes an gleichmäßig auf der hohen Substrat-Temperatur gehalten wird.

Die Cu(In,Ga)S₂-Absorberschichten aus diesen Prozessen weisen unterschiedliche In/(In+Ga)-Gradienten senkrecht zur Substrat-Oberfläche auf [Kaigawa02]. Die Cu(In,Ga)S₂-Schichten aus dem Prozess S1 zeigen zwei ausgeprägte quaternäre Phasen mit unterschiedlichen In/(In+Ga)-Verhältnissen. Eine Ga-reiche Phase findet sich auf dem Mo-Rückkontakt und eine In-reiche Schicht an der Oberfläche der Cu(In,Ga)S₂-Schicht. Für die Cu(In,Ga)S₂-Schichten aus den Prozessen S2 und S3 treten keine zwei ausgeprägten Phasen auf. Trotzdem weisen auch die Cu(In,Ga)S₂-Schichten aus dem Prozess S2 einen leichten Ga-Gradienten auf, was für die Cu(In,Ga)S₂-Schichten aus dem Prozess S3 nicht nachgewiesen werden kann. Bezüglich der Morphologie zeigen nur die Cu(In,Ga)S₂-Schichten aus dem Prozess S3 einen signifikanten Unterschied zu den Schichten aus den anderen Prozessen: Die einzelnen Kristallite der polykristallinen Schicht wachsen säulenartig bei leicht verminderten mittleren Durchmesser der Körner (siehe Abbildung 4.12).

Tabelle 2.1: Übersicht über die Präparations-Verfahren der Absorberschichten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Solarzellen.

Absorber	Sequentielle Präparation Sulfurisierung:		PVD-Präparation Prozess:		
	CTP	RTP	S1	S2	S3
CuInS₂	-	-		-	
CuInS₂:Ag		-			
Cu(In,Ga)S₂			-	-	-

2.2 Elektrischer Transport in Chalkopyrit-Solarzellen

Zunächst wird der Fall eines pn-Übergangs nach Shockley [Shockley49] betrachtet, welcher für die Kennlinie auf die Strom-Spannungs-Abhängigkeit einer sogenannten Shockley-Diode führt. Davon ausgehend werden die Abweichungen diskutiert, wie sie sich für Hetero-Übergänge ergeben (siehe Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3), um schließlich die Theorie zur Beschreibung der Strom-Spannungs-Kennlinien und der zugrunde liegenden Rekombinations-Mechanismen, wie sie speziell für Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen entwickelt wurde, vorzustellen.

2.2.1 Transport in einem pn-Übergang

Für die Ableitung der Strom-Spannungs-Abhängigkeit eines pn-Übergangs nach Shockley [Shockley49] wird der elektrische Kontakt zwischen zwei unterschiedlich dotierten Bereichen des gleichen Materials (Homo-Übergang) betrachtet. Bringt man einen n-Halbleiter und einen p-Halbleiter in elektrischen Kontakt, fließen aufgrund des Gradienten im elektrochemischen Potential zwischen diesen beiden Bereichen solange Ladungsträger, bis die ionisierten Donatoren und Akzeptoren ein entsprechend großes entgegenwirkendes elektrisches Feld erzeugt haben, welches des Gradienten im elektrochemischen Potential verschwinden lässt. Nimmt man nun an, dass in dem Raumladungszonen genannten Bereich keine freien Ladungsträger vorhanden sind und die verbleibenden Bereiche von n-Halbleiter und p-Halbleiter quasi-neutrale Gebiete sind, lässt sich ausgehend von der Poisson-Gleichung der Feldverlauf über dem pn-Übergang berechnen. Die Elektrostatik eines pn-Übergangs ist in Abbildung 2.4 dargestellt, wobei hier eine unterschiedlich starke Dotierung in p- und n-leitendem Bereich betrachtet wird. n und p bezeichnen die freien Ladungsträger-Konzentrationen, ρ die Raumladungsdichte, F die elektrische Feldstärke, U das elektrische Potential, E_F das Fermi-Niveau, E_L und E_V die Energieniveaus des Leitungsband-Minimums und des Valenzband-Maximums, kT die thermische Energie, N_L und N_V die effektiven Zustandsdichten in den Bändern, U_d die Diffusions-Spannung, q die Elementarladung, N_A die Dichte der Akzeptoren, N_D die Dichte der Donatoren, ϵ die Dielektrizitäts-Konstante des Halbleitermaterials, W die Weite der Raumladungszone, w_n die Weite der Raumladungszone innerhalb des n-Halbleiters und w_p die Weite der Raumladungszone innerhalb des p-Halbleiters.

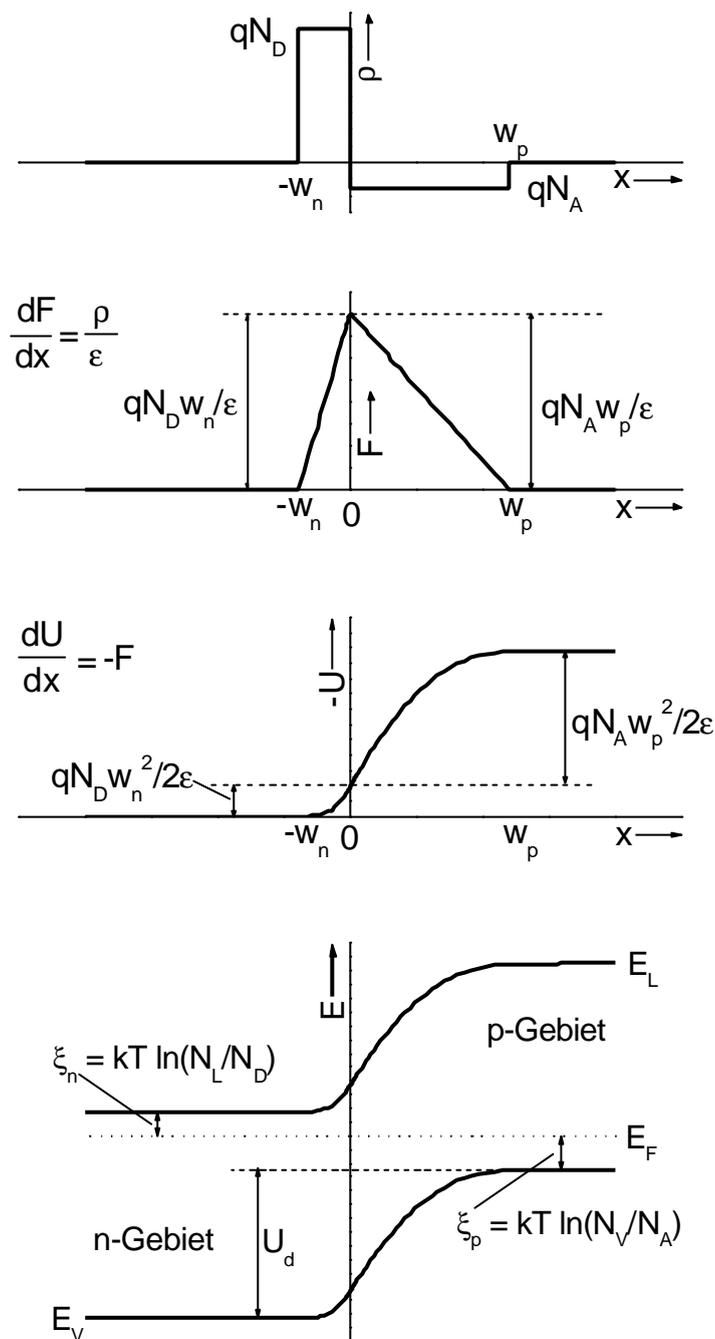


Abbildung 2.4: Elektrostatische Verhältnisse an einem pn-Übergang mit der Raumladungsdichte ρ , der elektrischen Feldstärke F , dem Potential U und dem resultierenden Verlauf des Leitungs- E_L und des Valenzbandes E_V folgend der Annahme einer an freien Ladungsträgern völlig verarmten Raumladungszone.

Ausgehend von der Beschreibung der Ladungsträgerdichten in einem dotierten Halbleiter [Fahrenbruch83] mit

$$n = N_L \exp\left(\frac{E_F - E_L}{kT}\right), \quad p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (2.3)$$

und dem Quadrat der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i^2

$$n_i^2 = np = N_L N_V \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right) \quad (2.4)$$

ergeben sich folgende Zusammenhänge für die Diffusions-Spannung U_d

$$U_d = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) = \frac{q}{2e} (w_n^2 N_D + w_p^2 N_A), \quad (2.5)$$

die maximale elektrische Feldstärke F_m

$$F_m = \sqrt{\frac{\frac{2e}{q} U_d}{\left(\frac{1}{N_D} + \frac{1}{N_A}\right)}}, \quad (2.6)$$

die Raumladungszonenweite W

$$W = w_n + w_p = \sqrt{\frac{2e}{q} U_d \left(\frac{1}{N_D} + \frac{1}{N_A}\right)}, \quad (2.7)$$

mit

$$w_n = W \frac{N_D}{N_A + N_D}, \quad w_p = W \frac{N_A}{N_D + N_A}, \quad (2.8)$$

und speziell die Diffusions-Spannung $U_{d,p}$, die über dem p-leitenden Gebiet abfällt

$$U_{d,p} = \frac{N_D}{N_A + N_D} \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right). \quad (2.9)$$

Für die Ableitung der Strom-Spannungs-Abhängigkeit werden die Kräfte betrachtet, welche aufgrund des Feldes und der Dichtegradienten jeweils auf die Elektronen und Löcher wirken. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind diese Kräfte entgegengesetzt gleich groß. Für moderate angelegte Spannungen wird jede dieser Kräfte zunächst nur geringfügig verändert. Deswegen werde angenommen, dass diese nur eine geringe Abweichung vom Gleichgewichtsfall darstellen und auch unter angelegten Spannungen gilt:

$$q\mathbf{m}_n n(x)F \approx D_n \frac{dn(x)}{dx} \quad \text{und} \quad q\mathbf{m}_p p(x)F \approx D_p \frac{dp(x)}{dx}. \quad (2.10)$$

Dabei sind μ_n und μ_p die Beweglichkeiten der Elektronen und der Löcher, D_n und D_p die jeweiligen Diffusionskonstanten. Hierbei handelt es sich um eine kritische Annahme, die letzten Endes durch die Übereinstimmung mit dem Experiment gerechtfertigt wird [Shockley49, Müller95] Nimmt man weiter an, dass an den Grenzen der Raumladungszone die Majoritäts-Ladungsträgerdichten viel größer als die Minoritäts-Ladungsträgerdichten sind und dass der Minoritäts-Ladungsträgerstrom in dem jeweiligen quasi-neutralen Bereich signifikant nur durch den Dichtegradienten angetrieben wird, so ergeben sich aus der Kontinuitäts-Gleichung im feldfreien Raum jeweils für Elektronen und Löcher folgende Differentialgleichungen:

$$D_n \frac{d^2 n_p}{dx^2} - \frac{n_p - n_{p0}}{\mathbf{t}_n} = 0 \quad \text{und} \quad D_p \frac{d^2 p_n}{dx^2} - \frac{p_n - p_{n0}}{\mathbf{t}_p} = 0. \quad (2.11)$$

n_p und p_n geben jeweils die Minoritäts-Ladungsträgerdichten in den quasi-neutralen Bereichen an, n_{p0} und p_{n0} die entsprechenden Werte für den Gleichgewichtsfall und t_n und t_p die jeweilige Ladungsträger-Lebensdauer. Dabei wird für angenommen, dass die effektive Rekombinationsrate der Überschuss-Ladungsträger für die verschiedenen auftretenden Rekombinations-Mechanismen jeweils zusammen mit einer Ladungsträger-Lebensdauer t beschrieben werden können. Zur Berechnung der resultierenden Stromdichte wird hier angenommen, dass die Rekombination in der Raumladungszone vernachlässigt werden kann und die Lebensdauer der Ladungsträger durch Rekombination in den quasi-neutralen Bereichen limitiert ist. Diese Näherung ist für Dünnschicht-Solarzellen nicht zulässig und wird im folgenden Abschnitt 2.2.2 diskutiert. Mit entsprechenden Randbedingungen [Green82] können die Differentialgleichungen getrennt gelöst und die resultierenden Elektronen- und Löcherstromdichten zur Gesamtstromdichte addiert werden:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (2.12)$$

J_0 wird Sperrsättigungs-Stromdichte genannt und ist durch

$$J_0 = qn_i^2 \left(\frac{D_n}{N_A L_n} + \frac{D_p}{N_D L_p} \right) \quad (2.13)$$

gegeben. Die Diffusionslänge der Elektronen L_n bzw. der Löcher L_p bestimmen sich aus

$$L_n = \sqrt{D_n t_n} \quad \text{und} \quad L_p = \sqrt{D_p t_p}. \quad (2.14)$$

Diese Ergebnisse spiegeln das sogenannte ideale Diodengesetz wieder.

Da die betrachteten pn-Übergänge in Solarzellen zur Anwendung kommen, muss im nächsten Schritt die durch Beleuchtung verursachte Generation von freien Ladungsträger berücksichtigt werden. In der einfachsten Näherung erzeugen alle generierten Ladungsträgerpaare, die durch die Kraft, die proportional zum Gradienten der Quasi-Fermi-Niveaus ist, getrennt werden können, eine konstante Stromdichte J_{ph} , die sich der Diodenstromdichte additiv überlagert. Für eine ideale Diode ergibt sich genau dann eine solche Überlagerung, wenn man annimmt, dass die Generationsrate über die gesamte Diode konstant ist [Green82]. Das sogenannte Superpositionsprinzip ist damit erfüllt und es gilt:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] - J_{ph}. \quad (2.15)$$

Wird durch eine von außen angelegte Spannung das Fermi-Niveau im n-leitenden Teil des Überganges gegenüber demjenigen im p-leitenden Teil des Überganges erhöht, so spricht man von positiven, angelegten Spannungen. Unter einer solchen positiven, angelegten Spannungen erhöhen sich im Dunkeln die Dichten der freien Ladungsträger gegenüber dem thermischen Gleichgewicht. Die Rekombination von Elektronen und Löchern überwiegt die thermische Generation, so dass ein Strom zwischen den äußeren Kontakten fließen kann. Elektronen fließen vom n-leitenden Teil zum p-leitenden Teil entgegengesetzt den photo-generierten Elektronen unter Beleuchtung. Für $J = 0$ (Leerlaufspannung) sind Diodenstromdichte und Photostromdichte betragsmäßig gleich groß. Aus Gleichung (2.15) folgt:

$$U_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{Ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.16)$$

Bei welcher Spannung dieses eintritt ist folglich stark von der Spannungs-Abhängigkeit der Dioden- bzw. Rekombinations-Stromdichte abhängig, wobei eine niedrige Sperrsättigungs-Stromdichte J_0 zu höheren Leerlaufspannungen U_{OC} . Prinzipiell lassen sich auch Dünnschicht-Solarzellen analog beschreiben, wobei jedoch die Rekombination innerhalb der Raumladungszone nicht vernachlässigt werden kann, sondern sogar den Diodenstrom dominiert. Daraus ergeben sich eine veränderte exponentielle Abhängigkeit und eine höhere Sperrsättigungs-Stromdichte für die Strom-Spannungs-Abhängigkeit. Deswegen ist die Kenntnis der Rekombinations-Mechanismen eine Voraussetzung für das verbesserte Verständnis der relativ niedrigen Leerlaufspannungen der hier untersuchten Hetero-Übergänge.

2.2.2 Transport in Hetero-Übergängen

Die Annahme, dass die Rekombination in der Raumladungszone vernachlässigt werden kann, ist für die hier untersuchten Hetero-Übergänge nicht zulässig. Jedoch können die Rekombinations-Stromdichten berechnet und in einer ähnlichen Form wie Gleichung (2.12) dargestellt werden. Für positive angelegte Spannungen, die größer als einige kT/q sind, wird deshalb eine verallgemeinerte Schreibweise für Dioden-Stromdichten eingeführt [Rau99c]:

$$J = J_0 \exp \left(\frac{qU}{AkT} \right) = J_{00} \exp \left(\frac{-E_A}{AkT} \right) \exp \left(\frac{qU}{AkT} \right), \quad (2.17)$$

mit dem Dioden-Qualitäts-Faktor A und der Aktivierungsenergie der Sperrsättigungs-Stromdichte E_A . Dieser verallgemeinerten Schreibweise folgend weist eine ideale Diode also einen Dioden-Qualitäts-Faktor von eins (siehe Gleichung (2.12)), und unter Benutzung von Gleichung (2.4) mit

$$J_0 = J_{00} \exp \left(\frac{-E_g}{kT} \right), \text{ für eine ideale Diode,} \quad (2.18)$$

eine Aktivierungsenergie der Sperrsättigungs-Stromdichte E_A in Höhe der Bandlücke E_g des Halbleiters auf. Es wird sich zeigen, dass J_{00} in einer solchen Darstellung der Rekombinations-Stromdichten schwach temperaturabhängig ist. Der Dioden-Qualitäts-Faktor A und die Aktivierungsenergie E_A der Sperrsättigungs-Stromdichte werden sich im Weiteren als sinnvolle Parameter zur Unterscheidung verschiedener Dioden-Charakteristika erweisen. Einsetzen des Ausdrucks (2.17) für J_0 in Gleichung (2.16) führt unter Vernachlässigung der 1 im Argument des natürlichen Logarithmus zu:

$$U_{OC} = \frac{E_A}{q} - \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_{Ph}} \right). \quad (2.19)$$

Demnach kann die Aktivierungsenergie E_A für temperatur-unabhängige A , J_{Ph} und J_{00} mit einer Auftragung der Leerlaufspannung gegen die Temperatur aus der Extrapolation zu $T=0$ K ermittelt werden. Für dominierende Rekombinations-Mechanismen, bei denen Tunnel-Prozesse eine wesentliche Rolle spielen, ergeben sich jedoch temperaturabhängige

Dioden-Qualitäts-Faktoren A (siehe Abschnitt 2.2.4.2). Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A kann dann nach Nadenau [Nadenau00] Gleichung (2.17) umgestellt werden zu:

$$A \ln(J_0) = -\frac{E_A}{kT} + A \ln(J_{00}). \quad (2.20)$$

Trägt man nun $A \ln J_0$ gegen $1/T$ auf wird der Sperrsättigungs-Stromdichte um die Dioden-Qualitäts-Faktoren A korrigiert. Entsteht bei dieser Auftragung eine Gerade, so kann die Aktivierungsenergie E_A aus deren Steigung ermittelt werden.

Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit von realen Dioden lässt sich normalerweise nur in einem begrenzten Spannungsbereich nach Gleichung (2.15) oder (2.17) beschreiben. Abweichungen davon, wie sie sich unter angelegten, negativen Spannungen zeigen, werden in Abschnitt 2.2.5 diskutiert. Die erste, oftmals für kristalline Solarzellen ausreichende, Annäherung an reale Solarzellen bildet das sogenannte Ein-Dioden-Modell. Dabei werden die Beiträge von Kontakt- oder Schichtwiderständen, welche den Stromfluss durch die Diode begrenzen in einem nicht verschwindenden effektiven Serienwiderstand R_S , und Leckströme über Defekte oder Kurzschlüsse in einem nicht unendlichen effektiven Parallelwiderstand R_P zusammengefasst. Somit kann zur Beschreibung der Strom-Spannungs-Abhängigkeit von realen Dioden ein Ersatzschaltbild herangezogen werden, wie es in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Darin stellt J_{ph} die unter Beleuchtung generierte Photostromdichte dar, die der Diodenstromdichte J_D entgegengesetzt ist. Für dieses Ein-Dioden-Modell ergibt sich dann die Strom-Spannungs-Abhängigkeit zu

$$J(U) = J_0 \left(\exp\left(\frac{q(U - JR_S)}{AkT}\right) - 1 \right) + \frac{U - JR_S}{R_P} - J_{ph}. \quad (2.21)$$

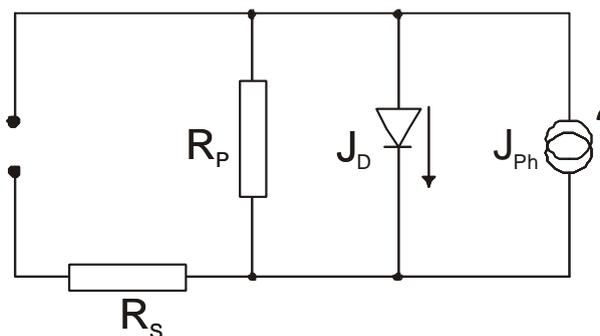


Abbildung 2.5: Ersatzschaltbild des Ein-Dioden-Modells zur Beschreibung der Strom-Spannungs-Abhängigkeit von nicht-idealen Dioden unter Berücksichtigung von parasitären Parallel- und Serienwiderständen.

Eine häufig verwendete Erweiterung des Ein-Dioden-Modells (z.B. für Silizium-Solarzellen) ist das Zwei-Dioden-Modell. Dabei wird in dem Ersatzschaltbild (siehe Abbildung 2.5) eine zweite Diode parallel zu der ersten hinzugefügt, was auf eine Strom-Spannungs-Abhängigkeit

$$J(U) = J_{0,1} \left(\exp \left(\frac{q(U - JR_S)}{A_1 kT} \right) - 1 \right) + J_{0,2} \left(\exp \left(\frac{q(U - JR_S)}{A_2 kT} \right) - 1 \right) + \frac{U - JR_S}{R_p} - J_{ph} \quad (2.22)$$

führt. Dabei können die Eigenschaften der einen Diode mit der Rekombination von Ladungsträgern im Bahngebiet und die der Anderen mit der Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone identifiziert werden. Für die hier untersuchten Dünnschicht-Solarzellen zeigt sich jedoch, dass die Rekombination von Ladungsträgern im Bahngebiet gegenüber der Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone vernachlässigbar ist. Deswegen ist eine Beschreibung mit dem Ein-Dioden-Modell möglich.

Die elektrischen Transport-Phänomene, welche die verschiedenen Bereichen der Strom-Spannungs-Kennlinien der hier untersuchten Hetero-Übergänge dominieren, sollen anhand einer typischen Dunkelkennlinie eingeteilt und diskutiert werden. In Abbildung 2.6 ist eine semi-logarithmische Auftragung einer typischen Dunkelkennlinie mit der Einteilung in die Bereiche I-V dargestellt.

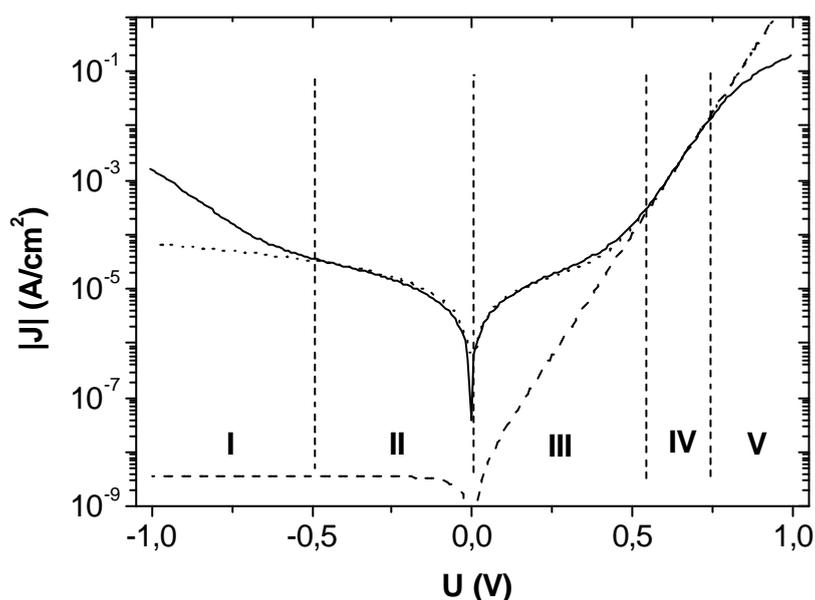


Abbildung 2.6: Semi-logarithmische Auftragung der Absolutbeträge der Stromdichten J in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U einer typischen unbeleuchteten CuInS_2 -basierten Solarzelle; gestrichelt ist die Strom-Spannungs-Kennlinie eingezeichnet, wie man sie für eine entsprechende Diode mit der gleichen Sperrsättigungs-Stromdichte J_0 und dem gleichem Dioden-Qualitäts-Faktor A für $R_S = 0$ und $R_P \rightarrow \infty$ erwartet und gepunktet, wie man sie bei gleichem R_P und $R_S = 0$ erwartet; die Strom-Spannungs-Kennlinie ist eingeteilt in Bereiche I-V, die verschiedenen Phänomenen zugeordnet werden: die I: Generation oder Durchbruch, II: Generation oder Parallelwiderstand, III: Rekombination oder Parallelwiderstand, IV: Hauptdiode, V: Serienwiderstand.

Bei den hier untersuchten Hetero-Übergängen beobachtet man in dem Bereich IV eine exponentielle Spannungs-Abhängigkeit der Stromdichte. In diesem Spannungsbereich von ca. 0,5 V bis 0,7 V liegt bei diesen Solarzellen der Wert der Leerlaufspannung U_{OC} , wie er sich

aus den Hellkennlinien ergibt (siehe Abschnitt 2.1.2). Somit bestimmt der Transport-Mechanismus, der die Kennlinie in diesem Bereich dominiert, die Höhe der Leerlaufspannung der Solarzelle. Der für Dioden typische exponentielle Anstieg in diesem Bereich lässt sich jedoch nicht befriedigend mit den Rekombinations-Modellen erklären, wie sie für kristalline Halbleiter benutzt werden. Für die hier verwendeten Verbindungshalbleiter mit ihrer polykristallinen Morphologie und ihrer hohen Dichte an Defekten wurden verschiedene Erweiterungen dieser Rekombinations-Modelle entwickelt. In Abschnitt 2.2.4 werden die entsprechenden analytischen Beschreibungen für die Strom-Spannungs-Kennlinien von realen Dünnschicht-Solarzellen abgeleitet. Zu diesem Zweck werden zunächst in 2.2.3 die Besonderheiten der Potentialverläufe in Hetero-Übergängen erläutert, welche die Strom-Spannungs-Abhängigkeiten beeinflussen. Die Bereiche I, II, III und V der Strom-Spannungs-Kennlinien stellen Abweichungen von dem dioden-typischen Verhalten da, deren zugrunde liegende elektrische Transport-Phänomene im Verlauf dieses Kapitels diskutiert werden. Dabei wird speziell in Abschnitt 2.2.5 auf die Bereiche I (Generation oder Durchbruch) sowie II und III (Generation oder Parallelwiderstand) und in Abschnitt 2.2.6 auf den Bereich V (Serienwiderstand) eingegangen. Die in diesem Kapitel dargelegten Betrachtungen der elektrischen Transport-Phänomene dienen als Grundlage für die Interpretationen der untersuchten Chalkopyrit-Solarzellen in den folgenden Kapiteln.

Eine Abweichung von der Strom-Spannungs-Abhängigkeit einer idealen Diode mit einem Dioden-Qualitäts-Faktor von eins ergibt sich bei pn-Übergängen, bei denen die Rekombination in der Raumladungszone nicht mehr vernachlässigt werden kann. Ladungsträgerpaare können in Dioden allgemein strahlend (unter Emission eines Photons) oder nicht-strahlend (unter Phononen- oder Ladungsträger-Anregung) rekombinieren. Die Rekombination kann dabei in einem direkten (von Band zu Band) oder einem indirekten (über Störstellen in der Bandlücke) Übergang stattfinden (siehe Abbildung 2.7). In den polykristallinen Materialien, aus denen die hier untersuchten Hetero-Übergänge bestehen, sind Kristalldefekte und Fremdatome, die Störstellen in der Bandlücke darstellen können, in so hoher Dichte vorhanden, dass typischerweise die Rekombination über solche Störstellen dominiert. Die Lebensdauern von Überschuss-Ladungsträgern sind aufgrund der hohen Rekombinationsraten sehr gering, und die Rekombination in der Raumladungszone kann nicht mehr vernachlässigt werden (siehe Abbildung 2.7). In kristallinen Solarzellen dominiert die direkte Rekombination oder die indirekte Rekombination über Störstellen in dem quasi-neutralen Gebiet der Diode. Der Transport ist dann dominiert durch die Diffusion bzw. Injektion ins Bahngebiet. Bei polykristallinen Hetero-Übergängen hingegen dominiert die Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone.

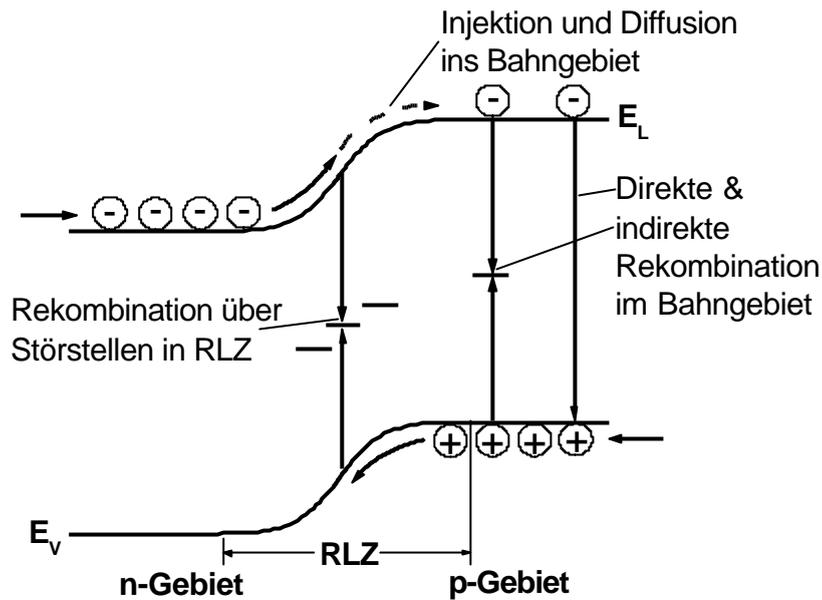


Abbildung 2.7: Rekombinationspfade in pn-Übergängen.

Eine Vorstellung davon, wie es aufgrund der verschiedenen Rekombinations-Mechanismen zu unterschiedlichen Dioden-Qualitäts-Faktoren kommen kann, bekommt man mit folgendem stark vereinfachten Gedankenmodell: Im Falle der dominierenden Rekombination über Störstellen im quasi-neutralen p-Gebiet verschiebt sich mit der angelegten Spannung nur das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen relativ zur energetischen Lage der relevanten Störstellen. Ist hingegen die Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone dominierend, so verschieben sich mit der angelegten Spannung sowohl das Quasi-Fermi-Niveaus der Elektronen als auch das Quasi-Fermi-Niveaus der Löcher relativ zur energetischen Lage der relevanten Störstellen und die Änderung der angelegten Spannung verteilt sich auf zwei Terme (sowohl Elektronendichte als auch Löcherdichte am Ort der Störstellen variieren mit der angelegten Spannung), so dass es zu einem Dioden-Qualitäts-Faktor von 2 kommen kann (siehe Ableitung von Gleichung (2.30)). Der Dioden-Qualitäts-Faktor gibt sozusagen an, welcher Bruchteil der angelegten Spannung die Barriere moduliert.

Bevor in Abschnitt 2.2.4 analytische Beschreibungen für die verschiedenen Rekombinations-Mechanismen in Dünnschicht-Solarzellen abgeleitet werden, müssen zunächst die Besonderheiten der Potentialverläufe in solchen Strukturen betrachtet werden, da diese die Barrieren beschreiben, welche von den Ladungsträgern überwunden werden müssen.

2.2.3 Bandverlauf des Hetero-Übergangs

Der intrinsische Vorteil eines Hetero-Übergangs gegenüber einem Homo-Übergang besteht in der Verschiebung des Maximums des Generationsprofils unter Beleuchtung in den Absorber und an den Ort des pn-Übergangs, an dem auch das elektrische Feld, welches für die Trennung der generierten Ladungsträgerpaare verantwortlich ist, sein Maximum aufweist [Klenk01]. Vorkehrungen zur Vermeidung von hohen Rekombinations-Strömen über Zustände an den Oberflächen sind somit nicht so bedeutend wie in Homo-Übergängen, in

denen das Maximum des Generationsprofils direkt an der beleuchteten Oberfläche liegt. Im Gegensatz zu Homo-Übergängen kann jedoch die hier auftretende Heterogrenzfläche zwischen p- und n-Halbleitern eine hohe Dichte an Störstellen aufweisen, so dass die Rekombination über diese Grenzflächenzustände dominierend werden kann.

Ausgehend von den Materialparametern der an einem Hetero-Übergang beteiligten Halbleiter gibt es verschiedene Modelle zur Erklärung der Bandverläufe, die resultieren, wenn diese Halbleiter einen Hetero-Übergang bilden. Das einfachste jedoch typischerweise unzureichende Modell beruht auf der Annahme, dass sich das Vakuum-Niveau an der Grenzfläche stetig und stetig differenzierbar anschließt, woraus die Bandversätze in Valenz- und Leitungsband folgen. Bei diesem Modell wird jedoch vernachlässigt, dass schon die Oberflächen aufgrund der hohen Dichte an der Oberflächenzuständen oftmals andere energetische Lagen des Fermi-Niveaus relativ zur Valenzbandkante aufweisen, als das entsprechende Volumenmaterial. Freie Ladungsträger können in diesen Zuständen eingefangen werden und den Bandverlauf der freien Oberflächen verändern. Entsprechendes ist auch für die Heterogrenzfläche gültig.

Bei sehr hohen Zustandsdichten an der Grenzfläche können diese ein sogenanntes Fermi-Level-Pinning bewirken, bei dem die energetische Lage der Grenzflächenzustände die Lage des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche bestimmt. Die zugehörige Modellvorstellung ist in Abbildung 2.8 für eine freie Oberfläche eines p-Halbleiters skizziert. Ohne Einflüsse von Grenzflächenzuständen erwartet man einen konstanten Abstand zwischen Valenzband und Fermi-Niveau bis hin zur Oberfläche. Treten jedoch z.B. donatorische Zustände in einer hohen Dichte in einem engen energetischen Bereich an der Grenzfläche auf, so bewirkt schon eine sehr kleine Annäherung des Fermi-Niveaus an das Valenzband, dass eine große Anzahl der Grenzflächenzustände ihren Ladungszustand ändert. Es bildet sich eine positive Oberflächenladung aus, die dem weiteren Absinken des Fermi-Niveaus entgegenwirkt. Dies kann so weit gehen, dass das Fermi-Niveau z.B. an der Oberfläche eines p-Halbleiters näher an dem Leitungsband als an dem Valenzband liegt. Dann spricht man von einer Grenzflächen-Inversion. Analoges können natürlich auch akzeptorische Grenzflächenzustände oder ein Zusammenspiel unterschiedlicher Grenzflächenzustände in verschiedenen energetischen Lagen bewirken. Bei dem Auftreten solcher Grenzflächen-Ladungen ist der Anschluss des Vakuum-Niveaus an der Grenzfläche zwar noch stetig, jedoch nicht mehr zwingend stetig differenzierbar.

In Metall-Halbleiter-Kontakten, sogenannten Schottky-Dioden, zeigen die meisten kovalenten Halbleiter eine sich ausbildende Barriere zum Metall, die aufgrund des Fermi-Level-Pinnings so gut wie unabhängig von der Austrittsarbeit des kontaktierten Metalls ist (Bardeen Limit, [Fahrenbruch83]). Die Cu-Chalkopyrite liegen im Übergangsbereich zu den Halbleitern, bei denen sich die ausbildende Barriere direkt proportional zur Austrittsarbeit des kontaktierten Metalls verhält (Schottky Limit, [Scheer97]).

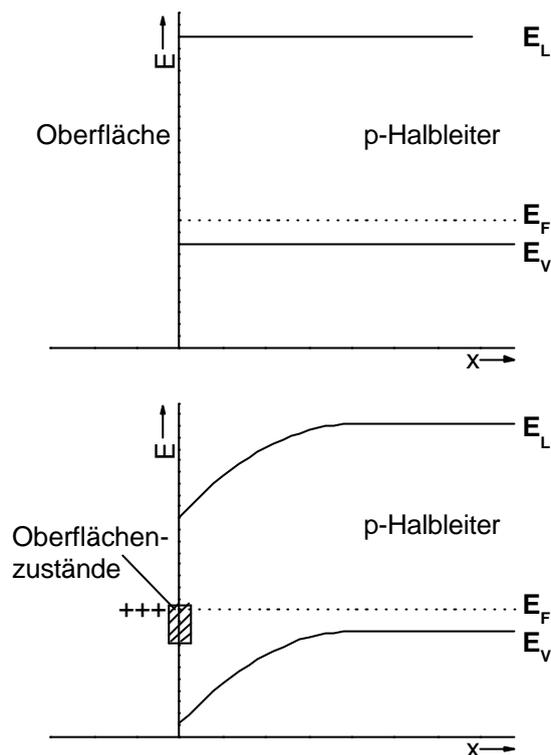


Abbildung 2.8: Skizze zur Erklärung des Fermi-Level-Pinnings an einer Oberfläche eines p-Halbleiters; donatorische Oberflächen-Zustände wirken einem absinkenden Fermi-Niveau an der Oberfläche durch die Änderung ihres Ladungszustandes entgegen.

Des Weiteren können die beiden Halbleiter an der gemeinsamen Grenzfläche jeweils unabhängig voneinander ein Fermi-Level-Pinning ausbilden, was zu der Entstehung eines Oberflächen-Dipols führt. In diesem Fall ist der Anschluss des Vakuumniveaus an der Grenzfläche nicht einmal mehr stetig [Kochan80]. Eine solche Grenzfläche kann man sich als zwei entgegengesetzte Schottky-Kontakte hintereinander vorstellen. Ein Modell zur Beschreibung der Bandanpassungen liefert die Tight-Binding-Theorie von Harrison und Tersoff [Harrison86], demzufolge an der Heterogrenzfläche die sogenannten sp^3 -Hybrid-Energien der beiden beteiligten Materialien ineinander übergehen, woraus dann die Bandversätze in Valenz- und Leitungsband folgen.

Für den Bandverlauf der ZnO/CdS/CuInS₂-Hetero-Übergänge, wie er in Abbildung 2.9 im Vergleich zu einem ZnO/CdS/CuInSe₂-Hetero-Übergang [Kronik95] schematisch dargestellt ist, wird davon ausgegangen, dass die Heterogrenzfläche invertiert ist. Das ist der Fall, wenn der elektrische pn-Übergang nicht an der Grenzfläche sondern im Absorber liegt. Eine solche Inversion der Grenzfläche verschiebt den Ort der höchsten Rekombination (siehe Abschnitt 2.2.4) weg von dem Ort der höchsten Störstellendichte, welcher an der Heterogrenzfläche lokalisiert ist. Nur mit einer solchen invertierten Grenzfläche kann man sich erklären, warum diese Solarzellen trotz der hohen Störstellendichte an der Heterogrenzfläche hohe Wirkungsgrade aufweisen können, und warum die Sammlungseffizienz der photogenerierten Ladungsträger im Absorptions-Bereich des Absorbers so hoch ist [Hengel00b, Klenk01]. Eine

Grenzflächen-Inversion in einem ZnO/CdS/CuInS₂-Hetero-Übergang kann durch Fermi-Level-Pinning, eine n-Dotierung der Absorberschicht im oberflächennahen Bereich oder eine hohe Dotierung des CdS verursacht sein. Die numerische Berechnung des Bandverlaufes folgt dem Vorgehen von Rockett [Rockett02] zur Berücksichtigung der Grenzflächen-Inversion.

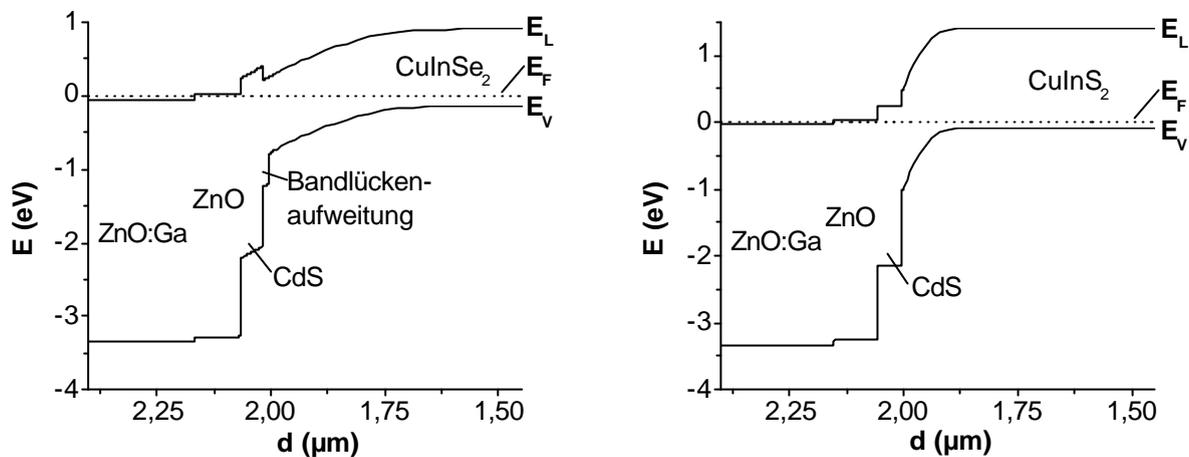


Abbildung 2.9: Mit SCAPS [Burgelman99] numerisch berechneter Verlauf von Valenz- und Leitungsbandern eines ZnO:Ga/ZnO/CdS/CuInSe₂-Hetero-Übergangs und eines ZnO:Ga/ZnO/CdS/CuInS₂-Hetero-Übergangs, wobei die x-Achse jeweils den Abstand zum Rückkontakt darstellt.

Die elektrostatischen Verhältnisse an einem Hetero-Übergang mit einer Dichte an Grenzflächenzuständen, welche nicht vernachlässigbar ist, jedoch auch nicht ausreichend ist, um ein Fermi-Level-Pinning zu bewirken, können mit Hilfe des sogenannten Ladungs-Neutralitäts-Niveaus beschrieben werden [Rhoderick88]. Dieses bezeichnet den energetischen Abstand zwischen dem Valenzband-Maximum und dem Fermi-Niveau, welcher zu einem neutralen Oberfläche oder Grenzfläche führen würde. Eine Grenzflächen-Inversion in einem ZnO/CdS/CuInS₂-Hetero-Übergang kann dabei mit einem Ladungs-Neutralitäts-Niveau nahe des Leitungsband-Minimums des CdS an der Heterogrenzfläche erklärt werden. Das Fermi-Niveau liegt dann unterhalb des Ladungs-Neutralitäts-Niveaus, so dass die zugehörigen Grenzflächenzustände positiv geladen sind. Für den Fall einer sehr hohen Dichte an Grenzflächenzuständen weicht das Fermi-Niveau an der Heterogrenzfläche nur minimal von dem Ladungs-Neutralitäts-Niveaus ab und dieser Fall kommt dem Fermi-Level-Pinning gleich. Für niedrigere Dichten der Grenzflächenzustände variiert die Lage des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Dichte der Grenzflächenzustände zwischen dem Ladungs-Neutralitäts-Niveau und der Lage, die sich ohne jeglichen Beitrag der Grenzflächenzustände ergeben würde [Rau99a].

Der Bandverlauf mit den Banddiskontinuitäten, wie er in Abbildung 2.9 eingezeichnet ist, folgt den Werten, wie sie für ZnO/CdS/CuInS₂-Hetero-Übergänge in Abschnitt 5.2 zusammengestellt sind. Der Aufbau der Chalkopyrit-Solarzellen wurde in Abschnitt 2.1.2 erläutert. Bis auf die sogenannte Pufferschicht wurden dort auch die physikalischen

Funktionen der einzelnen Schichten diskutiert. Für die CdS-Pufferschicht werden verschiedene Funktionen diskutiert:

- Schutz vor Sputterschäden: Die ZnO-Schicht wird mit dem Verfahren der Kathodenzerstäubung (Sputtern) aufgebracht, wobei auftreffende Teilchen mit ihrer kinetischen Energie Defekte an der jeweiligen Oberfläche verursachen können. Die im chemischen Bad abgeschiedene CdS-Schicht kann die Chalkopyritschicht davor schützen.
- Gitteranpassung: CdS weist zum Chalkopyriten eine bessere Gitteranpassung auf als ZnO, was gegebenenfalls sogar epitaktisches Wachstum von CdS auf CuInSe₂ ermöglicht [Furlong98]. Die Konzentration an Grenzflächenzuständen sollte bei einer kleineren Dichte an Gitterfehlpassungen erniedrigt sein.
- Bandanpassung: Für den Fall eines CuInS₂-Absorbers tritt an einer Grenzfläche zwischen ZnO und CuInS₂ ein negativer Bandversatz auf, der die Rekombinations-Stromdichte über Zustände an der Heterogrenzfläche erhöht (siehe Abschnitt 2.2.4.1). Dieser Bandversatz an der Heterogrenzfläche wird durch den Einbau einer CdS-Pufferschicht verringert, wie es in Abbildung 2.9 dargestellt ist.
- Inversion der Grenzfläche: In eine Tiefe von nur einigen Nanometern wird nahe der Oberfläche Cd in den Absorber eingebaut [Rockett02]. Damit können positive Ladungen in diese oberflächennahe Schicht eingebracht werden, die in einem Hetero-Übergang die Inversion der Grenzfläche bewirken können.

Zumindest für die Cu(In,Ga)Se₂-basierten Solarzellen gibt es mittlerweile fast gleichwertige Alternativen zum CdS [Muffler00, Bär02, Eisele02]. Bei diesem Absorbermaterial scheint die verbesserte Bandanpassung nicht der wesentliche Grund für die Notwendigkeit der CdS-Pufferschicht zu sein, da der Bandversatz zum ZnO gegenüber dem einer ZnO/CuInS₂-Grenzfläche verringert ist und zusätzlich die an Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen auftretende Bandlückenaufweitung [Schmid93] die Löcherdichte und damit auf die Rekombinations-Stromdichte an der Heterogrenzfläche verringert (siehe Abschnitt 2.2.4.1). Diese Bandlückenaufweitung wird einer Kupferarmut in der Nähe der Grenzfläche zugeschrieben, wobei es jedoch nicht eindeutig geklärt ist, ob es sich dabei um eine CuIn₃Se₅ Phase oder eine besonders defektreiche Schicht handelt [Rau99c]. Neuere Ergebnisse weisen darauf hin, dass das Leitungsband des CuInSe₂ und das Leitungsband des CdS vielleicht sogar stetig aneinander anschließen [Morkel01].

Experimentell findet man, dass die höchsten Wirkungsgrade von Chalkopyrit-Solarzellen basierend auf Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Absorberschichten mit solchen Absorbern erreicht werden, die kleine Ga/(Ga+In)- und S/(S+Se)-Verhältnisse und somit kleinere Bandlücke aufweisen. Dieses liegt im Wesentlichen an den Leerlaufspannungen, die mit dem Anwachsen der Bandlücke nicht proportional zur Bandlücke steigen [Schock00]. Für Cu(In,Ga)(S,Se)₂-basierte Solarzellen mit Bandlücke zwischen 1,0 eV und 1,2 eV werden Leerlaufspannungen erreicht, die mit der empirischen Abhängigkeit $U_{OC} = E_g/q - 500 \text{ mV}$ beschrieben werden können [Schock00, Malmström01]. Für darüber hinaus ansteigende Bandlücken bleibt der Anstieg der Leerlaufspannungen immer weiter hinter dem Anstieg in der Bandlücke zurück. Die zugrunde liegenden Änderungen in den Rekombinations-Mechanismen mit der Bandlücke werden in dieser Arbeit speziell für Cu(In,Ga)S₂-basierte Solarzellen untersucht.

2.2.4 Rekombinations-Mechanismen in Dünnschicht-Solarzellen

Solange die Diffusionslängen der Ladungsträger nicht vergleichbar mit der Ausdehnung des Bauelements sind, bestimmt an einem Hetero-Übergang unter positiven Vorspannungen die Rekombination die Gesamtstromdichte der Diode. Um die Rekombinations-Stromdichte zu bestimmen, wird die Rekombinationsrate R über den Bereich integriert, in dem die dominierende Rekombination stattfindet. Im Gegensatz zur dominierenden Rekombination der Ladungsträger im Bahngebiet bei idealen Dioden (siehe Abbildung 2.7) dominiert in den betrachteten Hetero-Solarzellen die Rekombination der Ladungsträger entweder über Störstellen innerhalb der Raumladungszone oder über Störstellen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche. Diese Rekombinationspfade sind in Abbildung 2.10 in einem ZnO/CdS/CuInS₂-Übergang dargestellt, wie er unter Berücksichtigung der Argumente aus Abschnitt 2.2.3 mit dem numerischen ein-dimensionalen Simulationsprogramm SCAPS [Burgelman99] berechnet wurde.

Unter Vernachlässigung der Rekombination im Bahngebiet erhält man die Rekombinations-Stromdichte aus [Rhoderick93]

$$J = q \int_{-w_n}^{w_p} R dx. \quad (2.23)$$

Grundlage für die Berechnung von Rekombinationsraten über Störstellen ist die von Shockley, Read und Hall (SRH) aufgestellte Gleichung für die Rekombination über eine diskrete Störstelle [Shockley52]:

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n^*) + \tau_n(p + p^*)}, \quad (2.24)$$

mit τ_n und τ_p den jeweiligen Ladungsträger-Lebensdauern und den Größen n^* , p^* , die definiert sind als

$$n^* = N_L \exp\left(\frac{E_T - E_L}{kT}\right), \quad p^* = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_T}{kT}\right). \quad (2.25)$$

Diese geben die freien Ladungsträger-Konzentrationen an, die eintreten würden, wenn das Fermi-Niveau auf der Höhe der energetischen Lage der Störstelle liegen würde. E_T bezeichnet hierbei die energetische Lage der Störstelle (Trap).

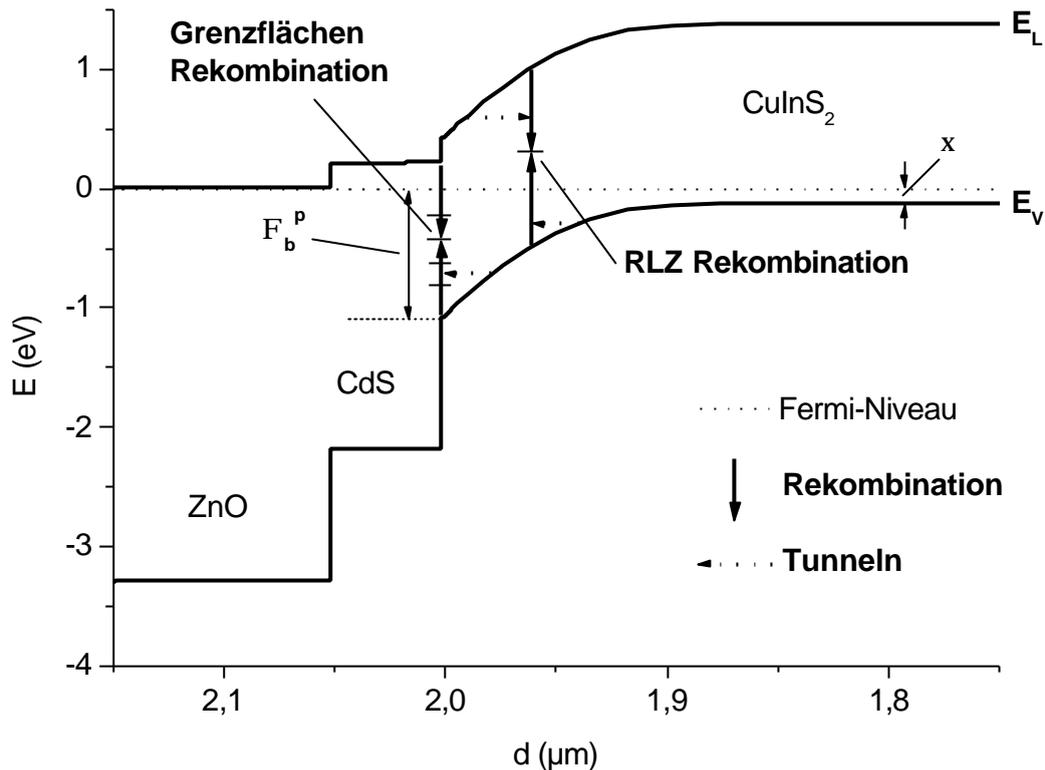


Abbildung 2.10: Ausschnitt aus dem berechneten Bänderdiagramm eines ZnO/CdS/CuInS₂-Hetero-Übergangs mit invertierter Grenzfläche, wobei die d den Abstand zum Rückkontakt angibt; mit Pfeilen sind die für Hetero-Übergänge diskutierten Rekombinationspfade für Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone und an der Heterogrenzfläche eingezeichnet.

Die Rekombination über Störstellen in der Fensterschicht oder der Pufferschicht kann in Hetero-Übergängen gegenüber der Rekombination in der Absorberschicht aufgrund der höheren Bandlücken von Fenster- und Puffermaterial und damit deutlich verringerten, intrinsischen Ladungsträgerdichten n_i vernachlässigt werden.

In Abschnitt 2.2.4.1 werden getrennt nach Rekombination über Zustände in der Raumladungszone des Absorbers und über Zustände an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche analytische Ausdrücke für die Strom-Spannungs-Kennlinien abgeleitet, bevor in Abschnitt 2.2.4.2 die nötigen Korrekturen berücksichtigt werden, um die Rekombinationsraten bei signifikanten Einflüssen von Tunnel-Prozessen berechnen zu können.

2.2.4.1 Thermisch aktivierte Rekombination

Rekombination über eine Störstelle in der Raumladungszone Es sei zunächst angenommen, dass die dominierende Rekombination über eine diskrete Störstelle in der Raumladungszone stattfindet. Der Ausdruck für die Rekombinationsrate R in Gleichung

(2.24) kann somit direkt verwendet werden, und es gilt in der Raumladungszone näherungsweise

$$np = n_i^2 \exp\left(\frac{qU}{kT}\right). \quad (2.26)$$

In Gleichung (2.24) verändert der Zähler folglich seinen Wert über die gesamte Raumladungszone nicht. Zur weiteren Vereinfachung wird angenommen, dass die effektiven Zustandsdichten in den Bändern N_L und N_V sowie die Ladungsträger-Lebensdauern von Elektronen und Löchern ($\tau_n = \tau_p = \tau$) gleich sind. Vor allem letztere Annahme weicht deutlich von den realen Bedingungen ab, jedoch wird dadurch die Spannungs-Abhängigkeit nicht wesentlich beeinflusst, welche hier abgeleitet werden soll [Rhoderick93]. Somit lässt sich Gleichung (2.24) umformen zu

$$R = \frac{\frac{n_i^2}{\tau} \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right]}{n + p + 2n_i \cosh\left(\frac{1}{kT} \left[E_T - \frac{E_g}{2} \right]\right)}. \quad (2.27)$$

Bei konstantem Zähler wird die Rekombinationsrate maximal, wenn der Nenner sein Minimum erreicht. Mit Gleichung (2.26) gilt dieses für $n = p$ am elektronischen pn-Übergang. Aufgrund des Hyperbelcosinus-Beitrags wird die Rekombination für Störstellen in der Mitte der Bandlücke am größten. Für solche Störstellen ergibt sich mit $\cosh(0) = 1$ die maximale Rekombinationsrate R_{max} zu

$$R_{max} = \frac{n_i}{2\tau} \left[\exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) - 1 \right]. \quad (2.28)$$

Für tiefe Störstellen fällt die Rekombinationsrate mit wachsendem Abstand von dem Ort maximaler Rekombination exponentiell ab. Diese Betrachtung gilt jedoch nicht für flache Störstellen, die außerhalb der sogenannten Demarkations-Niveaus liegen [Bube92, Walter94a]. Außerhalb der Demarkations-Niveaus liegt eine Störstelle dann, wenn keines der beiden Quasi-Fermi-Niveaus energetisch dichter an einem Band liegt, als die Störstelle. Flache Störstellen sollen hier jedoch nicht weiter diskutiert werden. Für tiefe Störstellen findet nach Rhoderick [Rhoderick93] die Rekombination effektiv über einen Bereich der Breite

$$\Delta x \approx \frac{2kT}{qF_{max}} \quad (2.29)$$

statt, wobei F_{max} die Feldstärke am Ort maximaler Rekombination ist. Dabei ist Δx nur eine sehr schwache Funktion der Spannung und kann näherungsweise als spannungs-unabhängig betrachtet werden. Somit ergibt sich die Rekombinations-Stromdichte zu

$$J = q\Delta x R_{max} = J_0 \left[\exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) - 1 \right], \quad (2.30)$$

wobei die zugehörige Sperrsättigungs-Stromdichte J_0 von der Form

$$J_0 = q\Delta x \frac{n_i}{2\tau} = J_{00} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (2.31)$$

ist und J_{00} nur schwach temperaturabhängig. Die Rekombinations-Stromdichte ist also proportional zur Weite Δx des Bereichs, in dem die Rekombination effektiv stattfindet. Δx verringert sich mit steigender Feldstärke F_{max} am Orte maximaler Rekombination, welche mit

$$F_{max} = \sqrt{\frac{2q}{e_s} N_A^* U_b(x)} \quad (2.32)$$

durch die Bandverbiegung $U_b(x)$ an dem Orte maximaler Rekombination und die Nettodotierung N_A^* bestimmt ist [Rau99c]. Es soll im Weiteren die Nettodotierung N_A^* betrachtet werden, da die hier untersuchten polykristallinen Chalkopyrite hochkompensiert sind (siehe Abschnitt 2.1.1). Folglich steigen Rekombinationsrate und Sperrsättigungs-Stromdichte mit abnehmender Dotierung an.

Der verallgemeinerten Schreibweise, wie in Gleichung (2.17) eingeführt, folgend ergibt sich für die dominierende Rekombination über eine diskrete Störstelle in der Raumladungszone ein Dioden-Qualitäts-Faktor von $A = 2$ und eine Aktivierungsenergie E_A der Sperrsättigungs-Stromdichte in Höhe der Bandlücke des Absorbers E_g . Im Vergleich dazu weisen die Ausdrücke für eine Shockley-Diode in Gleichung (2.12) und (2.13) einen Dioden-Qualitäts-Faktor von $A = 1$ auf. Die Leerlaufspannung ergibt dann sich nach Gleichung (2.19) zu:

$$U_{oc} = \frac{E_g}{q} - \frac{2kT}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_{ph}} \right). \quad (2.33)$$

Rekombination über eine Störstellen-Verteilung in der Raumladungszone Es soll nun die Rekombination über eine energetische Verteilung von Störstellen in der Bandlücke betrachtet werden. Da sich für eine konstante oder linear ansteigende Verteilung keine qualitativen Änderungen in den Dioden-Qualitäts-Faktoren ergeben [Bube92, Walter94a], wird eine von den Bandkanten exponentiell abklingende Störstellendichte betrachtet:

$$dN_T(\mathbf{h}_{L,V}) = \frac{1}{(kT^*)} \exp \left(\frac{-\mathbf{h}_{L,V}}{kT^*} \right) d\mathbf{h}_{L,V}, \quad (2.34)$$

wobei kT^* die charakteristische Energie der Verteilung und

$$\mathbf{h}_L = E_T - E_L, \quad \mathbf{h}_V = E_V - E_T \quad (2.35)$$

ist. Im Weiteren sei angenommen, dass $T^* > T$ ist. Unter dieser Voraussetzung dominiert die Rekombination über Störstellen, die energetisch zwischen den Demarkations-Niveaus und an dem Ort, an dem $n = p$ gilt, liegen [Walter94a]. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird der Fall einer Verteilung mit einem Maximum an der Valenzbandkante angenommen. Es wird eine angelegte Vorspannung betrachtet. Somit kann in Gleichung (2.24) n_i^2 gegen np und n^* gegen n vernachlässigt werden. Zur Berechnung der Rekombinationsrate muss über die Bandlücke integriert werden:

$$R_{T^*} \approx np \int_0^{E_g} \frac{1}{(kT^*)} \frac{\exp \left(\frac{-\mathbf{h}_V}{kT^*} \right)}{\mathbf{t}_p n + \mathbf{t}_n p + \mathbf{t}_n N_V \exp \left(\frac{-\mathbf{h}_V}{kT} \right)} d\mathbf{h}_V. \quad (2.36)$$

Für $E_g > kT^* > kT$ kann diese Integration ausgeführt werden [Walter96b]. Ähnlich wie bei der Ableitung der Rekombinations-Stromdichte über eine diskrete Störstelle, kann man die

Rekombinationsrate an dem Ort maximaler Rekombination und den Bereich, in dem die Rekombination effektiv stattfindet, berechnen [Rau00]. Dies führt auf eine Stromdichte der Form

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qU}{AkT}\right) = J_{00} \exp\left(\frac{-E_g}{AkT}\right) \exp\left(\frac{qU}{AkT}\right), \quad (2.37)$$

wobei J_{00} schwach temperaturabhängig ist und sich die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren ausdrückt durch

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{T^*}\right). \quad (2.38)$$

Der verallgemeinerten Schreibweise folgend ergibt sich für die dominierende Rekombination über eine exponentielle Verteilung der Störstellen eine Aktivierungsenergie E_A der Sperrsättigungs-Stromdichte in Höhe der Bandlücke des Absorbers E_g und ein Dioden-Qualitäts-Faktor nach Gleichung (2.38). Analog zu den Ergebnissen für eine diskrete Störstelle steigen Rekombinationsrate und Sperrsättigungs-Stromdichte mit abnehmender Dotierung an. Eingesetzt in Gleichung (2.19) Die Leerlaufspannung hat somit die Temperatur-Abhängigkeit

$$U_{oc} = \frac{E_g}{q} - \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{ph}}\right), \quad (2.39)$$

wobei A selbst nach Gleichung (2.38) leicht mit der Temperatur variiert.

Rekombination an der Heterogrenzfläche

Wenn die dominierende Rekombination an der Heterogrenzfläche stattfindet, so sind prinzipiell zwei Modelle denkbar. Es könnte sein, dass über die Störstellen an der Grenzfläche nur die Ladungsträger jeweils des Absorbers oder des Fensters miteinander rekombinieren können. Im Weiteren soll jedoch, wie in der veröffentlichten Literatur [Walter94a, Rau00] zur Beschreibung der Rekombinations-Mechanismen in Hetero-Übergängen, davon ausgegangen werden, dass auch Rekombination zwischen Löchern aus dem Absorber und Elektronen aus dem Fenster möglich ist. Banddiskontinuitäten, wie für die CdS/CuInS₂-Grenzfläche in Abbildung 2.10, gewinnen dadurch einen besonderen Einfluss. Zusätzlich treffen an der Grenzfläche zwei unterschiedliche Kristallgitter aufeinander, für die eine perfekte Gitteranpassung nicht zu erwarten ist. Somit können an der Grenzfläche Versetzungen und sonstige Gitterstörungen in einer sehr hohen Dichte auftreten. Diese können sowohl als Rekombinations-Zentren wirken als auch die Grenzflächen-Rekombination verstärken.

Für Rekombination an der Grenzfläche sind die freien Ladungsträgerdichten an der Grenzfläche entscheidend und Gleichung (2.24) muss abgeändert werden zu

$$R = \frac{np - n_i^2}{S_p^{-1}(n + n^*) + S_n^{-1}(p + p^*)}. \quad (2.40)$$

Hier hat die Rekombinationsrate R die Einheit $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und S_p und S_n stehen für die jeweiligen Oberflächen-Rekombinations-Geschwindigkeiten.

Für den Fall nicht zu stark asymmetrischer Dotierung mit $N_D > N_A^*$ lässt sich der Dioden-Qualitäts-Faktor unter der Annahme gleicher Dielektrizitäts-Konstanten auf beiden Seiten der Grenzfläche [Fahrenbruch83] mit

$$A = 1 + \frac{N_A^*}{N_D} \quad (2.41)$$

berechnen. Für eine symmetrische Dotierung der beiden Materialien ergibt sich dann ein Dioden-Qualitäts-Faktor von $A = 2$, wohingegen für stark unsymmetrische Dotierungen ($N_D \gg N_A^*$) Dioden-Qualitäts-Faktoren von $A \approx 1$ zu erwarten sind.

Aus den in Abschnitt 2.2.3 diskutierten Gründen soll hier im Weiteren von einer invertierten Grenzfläche ausgegangen werden, so dass an der Grenzfläche $n \gg p$ gilt. Dieser Effekt wird für einen negativen Bandversatz noch weiter verstärkt, da die Elektronendichte auf der Seite des Fensters deutlich höher sein kann, als diejenige auf der Seite des Absorbers (siehe Abbildung 2.10). Für tiefe Störstellen, flache Quasi-Fermi-Niveaus innerhalb der Raumladungszone und angelegte Spannungen größer als einige kT/q reduziert sich Gleichung (2.40) dann zu:

$$R = pS_p. \quad (2.42)$$

Die Aufgabe besteht nun darin die Löcherdichte an der Grenzfläche in Abhängigkeit Spannung und Temperatur zu formulieren. Die Potential-Barriere, welche die Löcher überwinden müssen, um an die Grenzfläche zu gelangen, ist durch die Größe F_b^p gegeben, welche den Abstand des Fermi-Niveaus im Absorber von dem Maximum des Valenzbandes an der Grenzfläche angibt (siehe Abbildung 2.10). Unter der Annahme, dass die Größe F_b^p spannungsunabhängig ist [Rau00, Nadenau00], ergibt sich die Rekombinations-Stromdichte zu

$$J = qS_p N_V \exp\left(\frac{-\Phi_b^p}{kT}\right) \exp\left(\frac{qU}{kT}\right) = J_{00} \exp\left(\frac{-\Phi_b^p}{kT}\right) \exp\left(\frac{qU}{kT}\right). \quad (2.43)$$

Für die maximale Oberflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit, in Höhe der thermischen Geschwindigkeit, entspricht dieser Ausdruck der Gleichung für thermionische Emission in Schottky-Kontakten [Rhoderick88]. Der verallgemeinerten Schreibweise folgend ergibt sich für die dominierende Rekombination über Störstellen an der Heterogrenzfläche eine Aktivierungsenergie E_A der Sperrsättigungs-Stromdichte in Höhe von F_b^p und ein temperatur-unabhängiger Dioden-Qualitäts-Faktor von $A = 1$. Somit folgt aus Gleichung (2.19) für die Leerlaufspannung:

$$U_{oc} = \frac{\Phi_b^p}{q} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{qS_p N_V}{J_{ph}}\right) \quad (2.44)$$

Der Fall, dass F_b^p spannungsabhängig ist, wird von Hengel [Hengel00b] diskutiert. Ein genauer Wert für die Höhe Aktivierungsenergie E_A der Sperrsättigungs-Stromdichte lässt sich in diesem Fall nicht mehr angeben, da dafür eine exakte Kenntnis der Nettodotierung der CdS-Schicht und des Einflusses der Grenzflächenzustände notwendig wäre. Es lässt sich jedoch eine obere Grenze für die Aktivierungsenergie E_A angeben: Im Falle einer negativen Stufe im Leitungsband vom Absorber zum Fenster kann die Aktivierungsenergie E_A nicht größer werden als der Wert der Bandlücke des Absorbers minus der Größe der Stufe.

2.2.4.2 Tunnelunterstützte Rekombination

Bei den im letzten Abschnitt berechneten Rekombinations-Stromdichten wurde vorausgesetzt, dass Ladungsträger beim Transport etwaige Potential-Barrieren immer mit ausreichender Energie, d.h. thermisch, überwinden müssen. Unter bestimmten Bedingungen kann es jedoch möglich sein, dass Elektronen aufgrund von quanten-mechanischen Tunnel-Effekten Potential-Barrieren auch unterhalb deren Potential-Maximum durchqueren können. Modelle zur Beschreibung solcher Effekte bei gleichrichtenden Bauelementen wurden ausführlicher zuerst für Metall-Halbleiter-Kontakte, sogenannte Schottky-Kontakte, formuliert [Stratton62, Padovani66]. Zwei Fälle können dabei unterschieden werden (siehe Abbildung 2.11):

- i. In degenerierten Halbleitern kann bei niedrigen Temperaturen der Elektronenstrom von Elektronen mit Energien nahe der Quasi-Fermi-Energie E_{Fn} dominiert werden. Hierbei handelt es sich dann um die sogenannte Feldemission [Stratton62]. In dem Temperatur-Bereich, in dem die Feldemission auftritt, beeinflusst die Temperatur die Stromdichte nicht über die energetische Verteilung der Elektronen, sondern nur indirekt z.B. über die Änderungen der Bandlücke des Halbleiters.
- ii. Bei höheren Temperaturen wird ein wesentlicher Anteil der Elektronen zu höheren Energien angeregt. Für diese Elektronen steigt die Tunnel-Wahrscheinlichkeit deutlich an, da sie eine schmalere und niedrigere Potential-Barriere zu durchtunneln haben. Auf der anderen Seite nimmt die Anzahl der Elektronen mit ansteigender Energie exponentiell ab, so dass es eine Energie E_{max} gibt, bei der das Produkt aus Elektronendichte und Tunnel-Wahrscheinlichkeit maximal wird. Diese Energie steigt mit zunehmender Temperatur an, bis ab einer gewissen Temperatur der überwiegende Teil der Elektronen genügend thermische Energie besitzt um die Potential-Barriere zu überwinden. In diesem Temperatur-Bereich zwischen der reinen Feldemission und der rein thermionischen Emission überwinden die Elektronen einen Teil der Barriere thermisch und durchtunneln den verbleibenden Teil. Dieser Prozess wird thermionische Feldemission genannt [Murphy56].

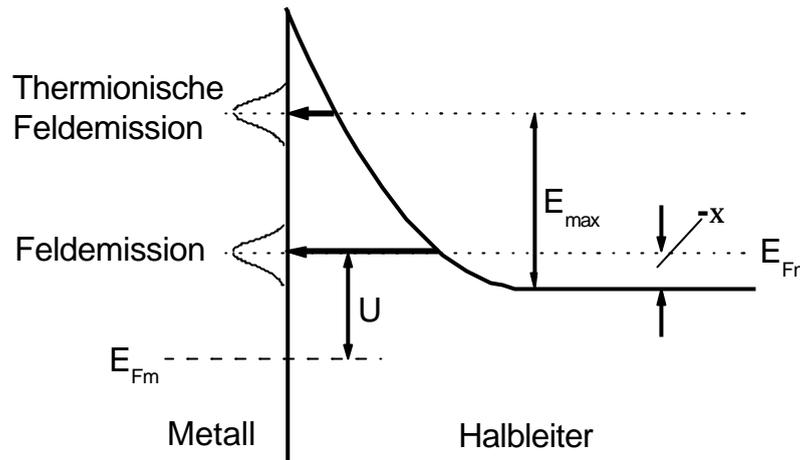


Abbildung 2.11: Feldemission und thermionische Feldemission durch eine Schottky-Barriere; die von einem Metall und einem degenerierten Halbleiter mit negativem ξ gebildet wird, wobei E_{Fm} das Fermi-Niveau im Metall bezeichnet [Padovani66].

Der Charakter der Tunnel-Einflüsse kann nachvollzogen werden, wenn man die Lösungen der Schrödinger-Gleichung für Teilchen, die auf eine Barriere treffen, aber eine zu niedrige Energie haben diese zu überwinden, betrachtet. Innerhalb der Barriere ergibt sich dann als Lösung eine exponentiell abklingende Wellenfunktion. Die kinetische Energie E eines Elektrons in einem Halbleiter bestimmt den Wellenvektor k der korrespondierenden Wellenfunktion in Abhängigkeit der effektiven Masse m^* :

$$q(E - E_L) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (2.45)$$

mit $\hbar = h/2\pi$ und der Planckkonstanten h . Falls die kinetische Energie E kleiner ist als E_L , so wird der Wellenvektor k imaginär und k' mit $k' = ik$ real. Aufgrund der exponentiell abklingenden Wellenfunktion nimmt die Wahrscheinlichkeit das Elektron an einem Ort x zu finden mit $\exp(-2k'x)$ ab.

Ist $E > E_L$, wie es für eine Potential-Barriere an einem Schottky-Kontakt zu erwarten ist, nicht konstant, so kann die Tunnel-Wahrscheinlichkeit nach der Wentzel-Kramers-Brillouin-Methode mit $P_T = \exp(-2\int k'dx)$ berechnet werden. Diese Näherung zur Bestimmung einer Tunnelrate durch eine zeitunabhängige eindimensionale Potential-Barriere setzt voraus, dass die charakteristische Distanz, über die sich das Potential merklich ändert, klein ist gegenüber der Wellenlänge der Wellenfunktion zur Beschreibung des tunnelnden Partikels.

Somit kann man die Tunnel-Wahrscheinlichkeit P_T für das Durchqueren einer dreieckigen Potential-Barriere für eine Energie E unterhalb des Maximums der Barriere berechnen und mit Gleichung (2.32) für einen Schottky-Kontakt bei einer Diffusions-Spannung U_d angeben:

$$P_T = \exp\left[-\frac{4}{3}\sqrt{2qm^*}\frac{E^{3/2}}{\hbar F}\right] = \exp\left[-\frac{2}{3}\frac{E^{3/2}}{E_{00}\sqrt{qU_d}}\right], \quad (2.46)$$

wobei F für das elektrische Feld in der Barriere steht. Schenk et al. [Schenk95] diskutieren die Grenzwerte für die auftretenden Feldstärken, oberhalb derer Tunnel-Effekte signifikant werden. Die charakteristische Tunnelenergie E_{00} entstammt dabei der Nomenklatur von Padovani und Stratton [Padovani66] und ist definiert durch:

$$E_{00} = \left(\frac{q\hbar}{2} \right) \sqrt{\frac{N_D}{m^* \epsilon}} \quad \text{oder} \quad E_{00} = \left(\frac{q\hbar}{2} \right) \sqrt{\frac{N_A^*}{m^* \epsilon}} \quad (2.47)$$

je nach Leitungstyp des Halbleiters, wobei N_D die Konzentration der Donatoren, N_A^* die Nettodotierung mit Akzeptoren und ϵ die Dielektrizitäts-Konstante des Halbleitermaterials bezeichnet.

Ausgehend von diesen Grundlagen kann die Spannungs-Abhängigkeit der Stromdichten für unterschiedliche energetische Verteilungen der Elektronen (Feldemission und thermionische Feldemission) und verschiedene Spannungs-Abhängigkeiten der Potential-Barrieren berechnet werden [Murphy56, Stratton62, Padovani66, Padovani71]. Analog können jedoch auch Tunnel-Wahrscheinlichkeiten von Elektronen in oder aus Störstellen berechnet werden [Sah61, Haines80].

Für die Ableitungen der Rekombinations-Stromdichten von tunnelunterstützten Prozessen wird auf eine Formulierung der lokalen Rekombinationsrate von Hurkx [Hurkx92] zurückgegriffen, welche die SRH-Rekombinationsrate aus Gleichung (2.24) für die Tunnel-Effekte korrigiert:

$$R = \frac{np - n_i^2}{\mathbf{g}_p(n + n^*) + \mathbf{g}_n(p + p^*)} \quad (2.48)$$

Diese Gleichung kann benutzt werden, um entweder mit

$$\mathbf{g}_{n,p} = \mathbf{t}_{n,p} (1 + \Gamma)^{-1} \quad (2.49)$$

die Rekombinationsrate in Einheiten von $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ über tiefe Störstellen zu beschreiben, oder mit

$$\mathbf{g}_{n,p} = [\mathcal{S}_{n,p} (1 + \Gamma)]^{-1} \quad (2.50)$$

die Rekombinationsrate in Einheiten von $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ über Grenzflächenzustände zu beschreiben. Der Faktor Γ beschreibt dabei die Erhöhung der Rekombination aufgrund der thermisch unterstützten Tunnel-Prozesse und ist gegeben durch:

$$\Gamma = 2\sqrt{3\mathbf{p}} \frac{|F|}{F_\Gamma} \exp\left(\frac{|F|^2}{F_\Gamma^2}\right). \quad (2.51)$$

$|F|$ entspricht dabei dem an den Störstellen lokalisierten elektrischen Feld und F_Γ ist definiert durch:

$$F_\Gamma = \frac{\sqrt{24m^*(kT)^3}}{q\hbar} \quad (2.52)$$

Geht der Korrekturfaktor für den Tunnelanteil der Rekombination Γ gegen Null, so entspricht Gleichung (2.48) der klassischen SRH-Rekombinationsrate aus Gleichung (2.24) bzw. Gleichung (2.40).

Für eine parabolische Bandverbiegung nach

$$U_b(x) = \frac{qN_A^*}{2e} (w_p - x)^2 = \frac{e}{2qN_A^*} |F(x)|^2 \quad (2.53)$$

kann man den Ausdruck für Γ umformen zu

$$\Gamma = 2\sqrt{3p} \sqrt{\frac{qU_b(x)}{3kT} \frac{E_{00}^2}{(kT)^2}} \exp\left(\frac{qU_b(x)}{3kT} \frac{E_{00}^2}{(kT)^2}\right). \quad (2.54)$$

Hier werden die Abhängigkeiten von der charakteristischen Tunnelenergie und der Bandverbiegung bis zu dem jeweiligen Ort der Rekombination deutlich. Ausgehend von diesen Grundlagen lassen sich nun die Rekombinations-Stromdichten für tunnelunterstützte Rekombination über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone oder an der Grenzfläche formulieren.

Tunnelunterstützte Rekombination über eine Störstellen-Verteilung in der Raumladungszone

Die Rekombinations-Stromdichte für tunnelunterstützte Rekombination über eine exponentielle Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone innerhalb des Absorbers wurde von Rau et al. [Rau99b, Rau00] abgeleitet. Ausgehend von einer Störstellen-Verteilung nach Gleichung (2.34) wird die Rekombinationsrate analog zu Gleichung (2.36) über die Bandlücke integriert. Die gesamte Rekombinationsrate wird wiederum mit der Rekombinationsrate um den Ort maximaler Rekombination abgeschätzt, wobei n_{max} , p_{max} und F_{max} die freien Ladungsträgerdichten und das elektrische Feld am Ort maximaler Rekombination angeben:

$$R_{T^*}(\mathbf{dx}) = np \left[t_p n_{max} \exp\left(\frac{-qF_{max} \mathbf{dx}}{kT}\right) + t_n p_{max} \exp\left(\frac{-qF_{max} \mathbf{dx}}{kT}\right) \right]^{T^*-1} \cdot \frac{1 + \Gamma}{(t_n N_V)^{T^*}} \cdot \frac{p \frac{T}{T^*}}{\sin\left(p \frac{T}{T^*}\right)}. \quad (2.55)$$

Hierbei ist der Faktor $(1 + \Gamma)$ hervorzuheben. Führt man die Multiplikation mit diesem Faktor aus, so lässt sich die Rekombinationsrate in eine Summe zerlegen, deren einer Summand die klassische SRH-Rekombination und deren anderer Summand die tunnelunterstützte Rekombination widerspiegelt. Für die Stromdichte ergibt sich schließlich in der verallgemeinerten Schreibweise,

$$J_{RLZ} = J_{00} \exp\left(\frac{-E_g}{AkT}\right) \exp\left(\frac{qU}{AkT}\right), \quad (2.56)$$

mit einem schwach temperaturabhängigem J_{00} , der Aktivierungsenergie E_A der Sperrsättigungs-Stromdichte in Höhe der Bandlücke des Absorbers E_g und einem temperaturabhängigen Dioden-Qualitäts-Faktor nach:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} + \frac{T}{T^*} \right). \quad (2.57)$$

Für den Übergang $E_{00} \rightarrow 0$ geht Gleichung (2.57) in Gleichung (2.38) über, so dass mit diesem Ausdruck der kontinuierliche Übergang von rein thermisch aktivierter zu

tunnelunterstützter Rekombination beschrieben wird. Die Temperatur-Abhängigkeit der Leerlaufspannung ist der Form nach mit Gleichung (2.39) beschrieben, wobei in dem hier betrachteten Fall der Dioden-Qualitäts-Faktor nach Gleichung (2.57) eine deutlich stärkere Temperatur-Abhängigkeit aufweist.

Tunnelunterstützte Rekombination an der Heterogrenzfläche Für die tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen an der Heterogrenzfläche wird wieder der Fall einer invertierten Grenzfläche betrachtet (siehe Abbildung 2.10). In diesem Fall gilt an der Grenzfläche $n \gg p$, wobei für tiefe Störstellen und angelegte Spannungen größer als einige kT/q aus Gleichung (2.48) folgt:

$$J_{GF} = qS_p(1+\Gamma)p = qS_p(1+\Gamma)N_V \exp\left(\frac{-\Phi_b^p}{kT}\right) \exp\left(\frac{qU}{kT}\right). \quad (2.58)$$

Dabei wurden die Betrachtungen aus Abschnitt 2.2.4.1 zur Löcherdichte an der Grenzfläche verwendet. Wie in Gleichung (2.55) tritt auch in Gleichung (2.58) der Faktor $(1 + ?)$ auf. Führt man die Multiplikation mit diesem Faktor aus, so kann man die auch Rekombinationsrate in eine Summe zerlegen, deren einer Summand die klassische SRH-Rekombination und deren anderer Summand die tunnelunterstützte Rekombination widerspiegelt. Die Rekombinations-Stromdichte für tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen an der Heterogrenzfläche ergibt sich daraus dann nach Nadenau [Nadenau00] in der verallgemeinerten Schreibweise zu

$$J_{GF} = J_{00} \exp\left(\frac{-\Phi_b^p}{AkT}\right) \exp\left(\frac{qU}{AkT}\right). \quad (2.59)$$

Die Aktivierungsenergie E_A der Sperrsättigungs-Stromdichte liegt in Höhe von F_b^p und der Dioden-Qualitäts-Faktor weist eine Temperatur-Abhängigkeit nach

$$A = \frac{E_{00}}{kT} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \quad (2.60)$$

auf. Der Ausdruck für die Stromdichte (2.59) unterscheidet sich von dem entsprechenden Ausdruck ohne Berücksichtigung von Tunneleinflüssen (2.43) in der Höhe von J_{00} und qualitativ durch das Auftreten des temperaturabhängigen Dioden-Qualitäts-Faktors A . Die Leerlaufspannung ergibt sich damit aus Gleichung (2.19) zu:

$$U_{oc} = \frac{\Phi_b^p}{q} - \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{ph}}\right). \quad (2.61)$$

Tabelle 2.2: Übersicht der Diodenparameter der betrachteten Rekombinations-Mechanismen.

Rekombinations-Prozess	E_A	Dioden-Qualitäts-Faktor A
Injektion ins Bahngebiet des Absorbers	E_g	1
Rekombination über eine tiefe Störstelle in der Raumladungszone	E_g	2
Rekombination über exponentielle Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone	E_g	$\frac{2T^*}{T + T^*}; 1 \leq A \leq 2$
Tunnelunterstützte Rekombination über exp. Störstellen-Verteilung in der Raumladungszone	E_g	$2 \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} + \frac{T}{T^*} \right)^{-1}$
Rekombination über Störstellen an der Heterogrenzfläche	F_b^p	$1 + \frac{N_A^*}{N_D}; 1 \leq A \leq 2$
Tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen an der Heterogrenzfläche	F_b^p	$\frac{E_{00}}{kT} \coth \left(\frac{E_{00}}{kT} \right)$

In den angestellten Betrachtungen zu den Rekombinations-Mechanismen wurde herausgearbeitet, zu welchen Dioden-Charakteristika die verschiedenen Rekombinations-Mechanismen führen. Anhand der unterschiedlichen Diodenparameter (siehe Tabelle 2.2) können nun die verschiedenen Rekombinations-Mechanismen unterschieden werden. Dioden-Qualitäts-Faktoren größer als zwei und ansteigenden Werten bei abnehmender Temperatur können unabhängig vom Ort der dominierenden Rekombination im Rahmen der betrachteten Modelle nur mit tunnelunterstützten Rekombinations-Prozessen erklärt werden. Aktivierungsenergien der Diodenstromdichte, die niedriger liegen als die Bandlücke des Absorbermaterials, können unabhängig von der Stärke des Tunnel-Einflusses nur mit Rekombination über Störstellen an der Heterogrenzfläche erklärt werden.

2.2.5 Generation in Dünnschicht-Solarzellen

In einer idealen Shockley-Diode, welche nach Gleichung (2.12) beschrieben werden kann, werden Rekombination und Generation von Ladungsträgern in der Raumladungszone vernachlässigt. Der negative Spannungsbereich wird durch die konstante Sperrsättigungsstromdichte bestimmt, der sich die Stromdichte für steigende negative Spannungen asymptotisch annähert. Unter negativer Spannung erhöht sich die Potentialbarriere und die Raumladungszone verbreitert sich. Im Gegensatz zum Vorwärtsstrom diffundieren die Minoritätsladungsträger nun aus Bereichen, in denen die

Generation die Rekombination übertrifft, in Richtung der Raumladungszone, wo die Ladungsträgerpaare getrennt werden. Bei einer idealen Diode ohne Rekombination und Generation in der Raumladungszone nähert sich deswegen der Rückwärtsstrom asymptotisch dem Sperrsättigungsstrom an. Für reale p-n-Übergänge werden in der Literatur verschiedene Abweichungen von diesem Verhalten diskutiert. Im Folgenden sollen für reale p-n-Übergänge zunächst für moderate negative Spannungen bis zu einigen Volt und dann für höhere negative Spannungen die Strom-Spannungs-Abhängigkeiten für die verschiedenen auftretenden Prozesse diskutiert werden.

Unter moderaten negativen, angelegten Spannungen werden die jeweiligen Majoritäts-Ladungsträger nicht wie im Falle der Rekombination unter positiven Vorspannungen von den Kontakten an p- und n-Gebiet der Diode eingespeist, sondern fließen über die Front- und Rückkontakt ab. Dieses ist in Abbildung 2.12 für die Fälle von a) dominierender Rekombination und b) Generation über Störstellen in der Raumladungszone dargestellt.

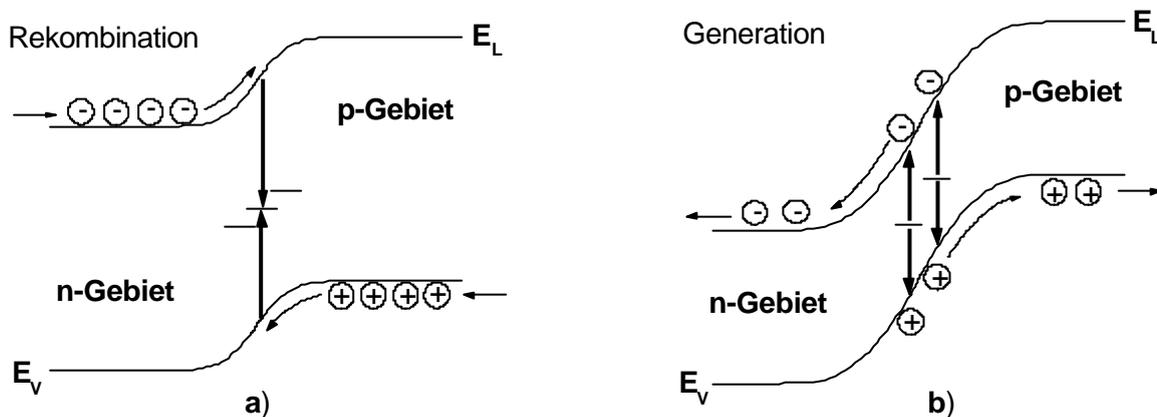


Abbildung 2.12: a) Rekombination und b) Generation über Störstellen in der Raumladungszone in einem pn-Übergang.

Zur Beschreibung der Prozesse über Störstellen behält die Shockley-Read-Hall-Formel (SRH) nach Gleichung (2.24) auch unter negativen, angelegten Spannungen ihre Gültigkeit [Sah57]. In der Raumladungszone sind unter negativen, angelegten Spannungen die freien Ladungsträger-Konzentrationen niedriger als ihre Gleichgewichtswerte ($pn < n_i^2$). Der Zähler in Gleichung (2.24) ändert so sein Vorzeichen und (2.24) gibt nun die Generationsrate an. Die Generations-Stromdichte ergibt sich aus der Integration der Generationsrate G über die Raumladungszone analog zu Gleichung (2.23). Dem Vorgehen von Rhoderick [Rhoderick93] folgend soll die zu erwartende Strom-Spannungs-Abhängigkeit abgeleitet werden. Für Spannungen größer als $3kT/q$ kann pn gegenüber n_i^2 vernachlässigt werden, und man kann (2.24) analog zur Ableitung von (2.27) für Störstellen nahe der Bandlücke umformen zu:

$$G = \frac{-n_i^2}{t(n + p + 2n_i)}. \quad (2.62)$$

Die Generationsrate ist also maximal in dem Bereich, in dem p und n im Nenner gegenüber n_i vernachlässigbar sind. Das ist erfüllt, wenn das Niveau der Störstelle zwischen den beiden Quasi-Fermi-Niveaus liegt. Der Bereich, in dem dieses gilt, hat eine Breite von

$$\Delta x' \approx U \sqrt{\frac{e}{qN_A^* U_d}}. \quad (2.63)$$

Die Generations-Stromdichte ergibt somit sich zu

$$J \approx -q\Delta x' G_{\max} = -\frac{qn_i}{2t} \Delta x', \quad (2.64)$$

mit G_{\max} der maximalen Generationsrate. Sie besitzt die gleiche Spannungs-Abhängigkeit wie $\Delta x'$. Folglich tritt im Falle von signifikanter Generation in der Raumladungszone keine Sättigung der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen auf. Für kleine Spannungen steigt die Generation zunächst linear mit der angelegten Spannung U an. Für größere Spannungen wächst jedoch die Diffusions-Spannung U_d linear mit der angelegten Spannung U an, weswegen $\Delta x'$ bzw. die Generations-Stromdichte dann proportional zu $U^{1/2}$ ansteigen.

Nach Gleichung (2.64) ist die Generations-Stromdichte proportional zu n_i und steigt daher exponentiell mit abnehmender Bandlücke an. Für einen pn-Hetero-Übergang bedeutet dies, dass die Generation in dem Bereich am größten ist, in dem die effektive Bandlücke am geringsten ist. In Abbildung 2.9 wird deutlich, dass dies für auftretende Grenzflächen der Fall sein kann.

Für das starke Anwachsen der Stroms oberhalb einer bestimmten negativen Grenzspannung – dem sogenannten Durchbruch – gibt es zwei Erklärungen, die den Durchbruch vieler realer Dioden beschreiben. Für ausreichend hohe angelegte, negative Spannungen kann in Dioden der sogenannte Avalanche-Durchbruch auftreten. Dabei können Elektronen, die in dem elektrischen Feld der Raumladungszone beschleunigt werden, ausreichend Energie aufnehmen, um bei einer Kollision ein weiteres Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen (siehe Abbildung 2.13). Nach Zener [Zener34] allerdings können in Dioden mit großen Feldstärken Elektronen quantenmechanisch direkt vom Leitungsband in das Valenzband tunneln (Zener-Durchbruch). Dieser Effekt tritt jedoch lediglich bei sehr starken elektrischen Feldern auf, da die Tunnelwahrscheinlichkeit nur für sehr dünne Potential-Barrieren signifikant ist.

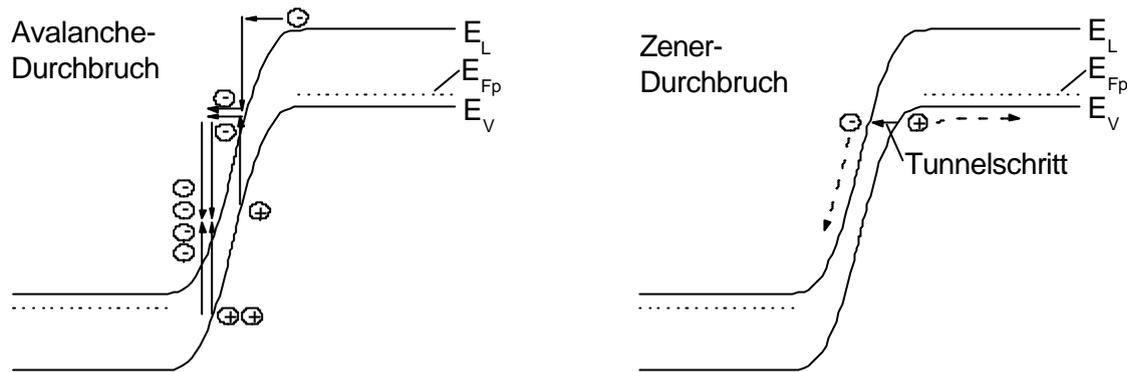


Abbildung 2.13: Durchbruch-Mechanismen realer Dioden unter hohen angelegten, negativen Spannungen: Avalanche-Durchbruch und Zener-Durchbruch.

Experimentell kann man diese beiden Durchbruch-Mechanismen anhand der Temperatur-Abhängigkeit der jeweiligen Grenzspannung unterscheiden. Aufgrund der mit steigender Temperatur kleiner werdenden Bandlücke, sinkt die Grenzspannung mit steigender Temperatur beim Zener-Durchbruch. Beim Avalanche-Durchbruch hingegen steigt die Grenzspannung mit der Temperatur, da die inelastische Phononen-Streuung als Konkurrenzprozess zum Avalanche-Effekt mit der Temperatur zunimmt.

2.2.6 Ladungsträger-Transport über Korngrenzen

In diesem Abschnitt soll eine mögliche Erklärung für die Strom-Spannungs-Abhängigkeit der untersuchten Hetero-Übergänge in Bereich V (siehe Abbildung 2.6) diskutiert werden. In diesem Bereich geht die exponentielle Abhängigkeit der Stromdichte in eine lineare Abhängigkeit von der Spannung über, was als effektiver Serienwiderstand bezeichnet wird. Ein solches Verhalten kann prinzipiell durch Phänomenen erklärt werden, die in einer beliebigen Schicht des Hetero-Übergangs auftreten können. Jede dieser Schichten kann die Stromdichte begrenzen. In Abschnitt 4.3.2 wird gezeigt, dass nur der Transport von Ladungsträgern über die Korngrenzen der polykristallinen Absorberschichten die experimentellen Beobachtungen erklären kann. Deswegen soll hier der Einfluss von Korngrenzen auf den Transport von Ladungsträgern in polykristallinen Halbleitern diskutiert werden.

Polykristallines Material besteht aus kleinen kristallinen Körnern, deren Kristall-Orientierungen an den Korngrenzen nicht stetig ineinander übergehen. Korngrenzen können die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern stark beeinflussen. Diese defektreiche Übergangsschicht zwischen zwei Kristalliten kann sehr unterschiedliche Ausdehnungen aufweisen. Die Defekte aufgrund von Gitterfehlanspassungen an den Korngrenzen können direkt als Streuzentren auf die Ladungsträger wirken. Fremdatome können an den Korngrenzen segregieren und Defekte bilden. Schließlich können lokalisierte Zustände an den Korngrenzen Ladungsträger einfangen und somit entweder die Kinetik des Ladungsträger-

Transports verändern oder die Raumladungsdichte und folglich den Bandverlauf in der Nähe der Grenzflächen verändern.

Durch die Akkumulation von Ladungsträgern in Grenzflächenzuständen können sich Verarmungszonen an den Korngrenzen ausbilden, die Potentialbarrieren für die Majoritäts-Ladungsträger darstellen. Von Petritz [Petritz56] und Seto [Seto75] wurden Modelle für den Ladungsträger-Transport, der durch Korngrenzen limitiert ist, entwickelt. Die thermische Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der Ladungsträger entspricht nach diesen Modellen direkt der Bandverbiegung an den Korngrenzen.

In dem ein-dimensionalen Modell, wie es von Seto entwickelt wurde, werden identische Kristallite angenommen, die jeweils eine Weite l aufweisen. Die Ausdehnung der Korngrenzen sei vernachlässigbar gegen die Ausdehnung der Kristallite. Es wird ein p-Halbleiter mit der Nettodotierung N_A^* betrachtet. Die Störstellen an der Grenzfläche der Flächendichte N_T und deren geladener Anteil n_T seien ursprünglich neutral. Sie werden beim Einfang von Ladungsträgern besetzt und positiv geladen. Die sich ausbildende Raumladungszone an den Korngrenzen sei ladungsträger-verarmt (siehe Abbildung 2.4). Darüber hinaus sei die Weite der Kristallite l deutlich größer als die Debye-Länge, welche die Abschirmungslänge eines Potentials widerspiegelt.

In Abhängigkeit von der Größe der flächenbezogenen Dotierungsdichte N_A^*l in den Kristalliten in Relation zu der Flächendichte der geladenen Störstellen n_T können prinzipiell zwei Fälle unterschieden werden: Für den Fall $n_T < N_A^*l$ bildet sich an den Korngrenzen eine Raumladungszone aus, die sich weniger als $l/2$ in die Körner ausdehnt (siehe Abbildung 2.14). Für $n_T \sim N_A^*l$ hingegen breitet sich die Raumladungszone über das gesamte Korn aus.

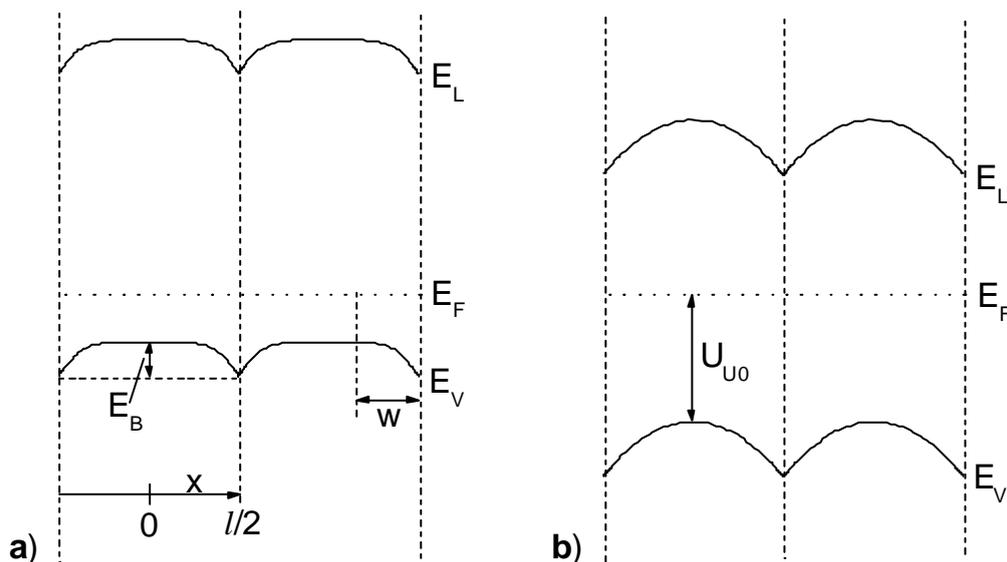


Abbildung 2.14: Modell für den Bandverlauf in einem polykristallinen p-Halbleiter nach [Orton80], a) für den Fall $n_T < N_A^*l$, b) für den Fall $n_T \sim N_A^*l$.

Zur Ableitung der Barrierenhöhe an den Korngrenzen wird von der Poisson-Gleichung ausgegangen:

$$\frac{d^2U}{dx^2} = -\frac{qN_A^*}{e}. \quad (2.65)$$

Mit den Randbedingungen eines stetigen Potentials und

$$\left. \frac{dU}{dx} \right|_{x=w} = 0, \quad w < |x| < \frac{l}{2}, \quad (2.66)$$

ergibt sich mit $x = 0$ in der Kornmitte und der Weite w der Raumladungszone für den Potentialverlauf innerhalb der Raumladungszone:

$$U(x) = \frac{qN_A^*}{2e}(x-w)^2 + U_{U0}, \quad (2.67)$$

wobei U_{U0} das Potential der Valenzbandkante in der Mitte eines Kornes bezeichnet.

Für den Fall $n_T < N_A^*l$ (Abbildung 2.14 a)) begrenzt die Oberflächenladung an den Korngrenzen die Ausbreitung der Raumladungszone und es gilt $N_A^*w = n_T/2$, womit die Barrierenhöhe E_B aus der Potentialdifferenz $U(l/2)-U(w)$ folgt:

$$E_B = \frac{q^2 n_T^2}{8eN_A^*}. \quad (2.68)$$

Für den Fall $N_A^*l < N_T$ bzw. $n_T \sim N_A^*l$ (Abbildung 2.14 b)) erstreckt sich die Raumladungszone über das ganze Korn und aus Symmetriegründen gilt $w = 0$. Somit ergibt sich die Barrierenhöhe E_B aus der Potentialdifferenz $U(l/2)-U(0)$ zu:

$$E_B = \frac{q^2 N_A^* l^2}{8e}. \quad (2.69)$$

Nach diesem Modell steigt die Barrierenhöhe E_B bei festen N_T linear mit der Dotierung bis zu einem Wert von $N_A^*l = N_T$ auf den maximalen Wert $E_{B,max}$ an, und fällt darüber für $n_T < N_A^*l$ mit $1/N_A^*$ ab (siehe Abbildung 2.15).

Für den Ladungsträger-Transport durch einen Halbleiter soll nun der Beitrag der Korngrenzen zur Leitfähigkeit betrachtet werden. Für die Ableitung der Stromdichte J_{th} des Ladungsträger-Transports der über die Korngrenzen wird von thermionischer Emission ausgegangen, weshalb die Betrachtungen nur für Potential-Barrieren $E_B = kT$ gelten. Nimmt man weiter an, dass die Spannung U_a , die über dem einzelnen Korn abfällt, klein ($U_a \ll kT/q$) und proportional zur äußeren angelegten Spannung ist, so kann man die Strom-Spannungs-Abhängigkeit entwickeln zu

$$J_{th} = q^2 p \sqrt{\frac{1}{2pm^*kT}} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) U_a, \quad (2.70)$$

mit einer linearen Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Damit und mit $s = qp$ ergibt sich eine thermisch aktivierte effektive Mobilität μ

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right), \quad (2.71)$$

mit

$$\mathbf{m}_0 = ql \sqrt{\frac{1}{2pm^*kT}} \quad (2.72)$$

proportional zur Weite l der Körner.

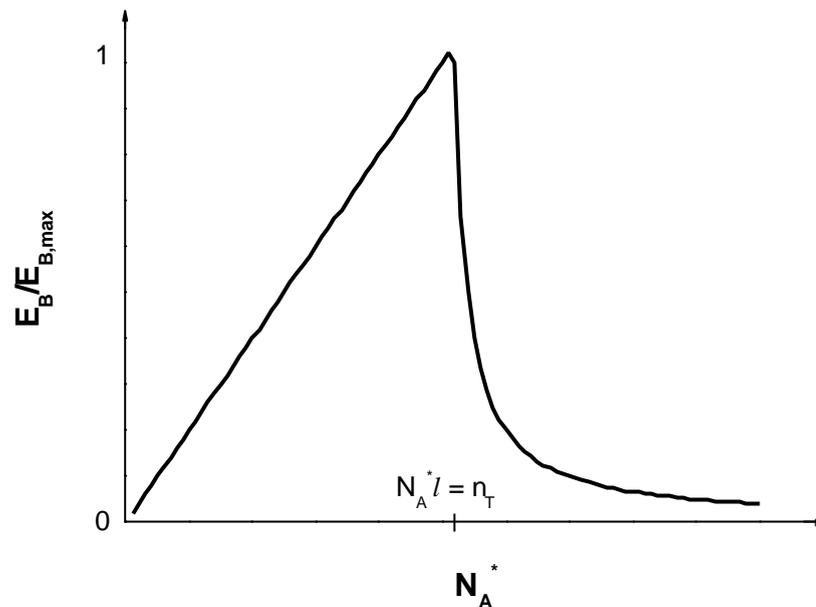


Abbildung 2.15: Höhe der Potential-Barriere E_B an den Korngrenzen in Abhängigkeit der Nettodotierung N_A^* nach [Seto75].

Baccarani [Baccarani78] hat dieses Modell um die Betrachtung einer kontinuierlichen energetischen Verteilung der Grenzflächenzustände erweitert. Orton und Powell [Orton80] betrachten ein analoges Modell in Zylinderkoordinaten mit dem zusätzlichen Fall einer Korngröße in Größenordnung der Debye-Länge. Von Weis et al. [Weis02] wurde ein Modell entwickelt, welches ballistische und diffusions-basierte Transport-Mechanismen über Potential-Barrieren an Korngrenzen in einem einheitlichen Modell beschreibt, nach welchem die effektive Potential-Barriere aufgrund von Tunneleffekten gegenüber der wahren Barrierenhöhe erniedrigt sein kann. Schließlich wurden von Kimura et al. [Kimura01] die resultierenden Ladungsträger-Konzentrationen und Potential-Barrieren für ein ein-dimensionales Korngrenzen-Modell numerisch berechnet, wobei einschränkende Annahmen wie z.B. die einer völlig ladungsträger-verarmten Raumladungszone nicht notwendig sind. Auch hier ergeben sich qualitativ die gleichen Abhängigkeiten der Ladungsträger-Konzentrationen und Potential-Barrieren von der Dotierung, wobei jedoch die maximal erreichbare Potential-Barrierenhöhe $E_{B,max}$ deutlich niedriger ist als nach dem analytischen Modell.

Unter Beleuchtung eines polykristallinen Halbleiters mit geeigneter Wellenlänge werden Elektron-Loch-Paare in den Kristalliten erzeugt, welche von der Raumladungszone an den Korngrenzen getrennt werden können. Dabei bleiben die erzeugten Löcher als freie Ladungsträger im Valenzband erhalten, wohingegen die Elektronen zu den Korngrenzen transportiert werden. Dort können die Elektronen von Grenzflächenzuständen eingefangen werden und die effektive Ladungsdichte an den Korngrenzen erniedrigen [Bube92]. Bei der Betrachtung des Beleuchtungs-Einflusses auf den Ladungsträger-Transport über die Korngrenzen müssen wiederum die beiden oben genannten Fälle unterschieden werden: Für den Fall $N_A^* l < n_T$ mit $n_T \sim N_A^* l$ ändert eine Erniedrigung von n_T aufgrund des Elektroneneinfangs in die Grenzflächenzustände die Barrierenhöhe nach Gleichung (2.69)

nicht. Eine erhöhte Leitfähigkeit tritt jedoch aufgrund der höheren Konzentration an freien Löchern auf. Für den Fall $n_T < N_A^* l$ verringert sich nach Gleichung (2.68) die Höhe der Potential-Barriere und die Dichte der freien Ladungsträger im Valenzband erhöht sich. Ein solches Verhalten wurde von Orton et al. [Orton81] analytisch beschrieben und experimentell an CdS-Schichten beobachtet.