

3 Kennlinien-Analyse

Ein wesentliches Ziel der Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien bei variierten Temperaturen und Beleuchtungs-Intensitäten ist die Identifikation der dominierenden Rekombinations-Mechanismen in den untersuchten Solarzellen (siehe Abschnitt 2.2.4). Zu diesem Zweck müssen die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren und die Aktivierungsenergien der Sperrsättigungs-Stromdichten aus den Strom-Spannungs-Kennlinien extrahiert werden.

Die Konzeption und die Komponenten des elektrischen Messplatzes sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Proben werden in einen evakuierbaren Kryostaten mit einem Quarzfenster eingebaut. Der Probenhalter wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die jeweilige Temperatur (typischerweise von $200 \text{ K} \leq T \leq 330 \text{ K}$ mit $\Delta T = 10 \text{ K}$) wird durch elektrisches Gegenheizen geregelt, wobei von hohen zu tiefen Temperaturen gemessen wird. Strom-Spannungs-Kennlinien von beleuchteten Solarzellen (Hellkennlinien) bei variiert relativer Beleuchtungs-Intensität I_B ($I_B = 0,0005$ bis $I_B = 1$) werden mittels der Beleuchtung durch ein Filterrad realisiert, welches mit Graufiltern verschiedener optischer Dichten versehen ist. Die Beleuchtungs-Intensität $I_B = 1$ entspricht ungefähr AM 1,5 (ca. 100 mW/cm^2 , siehe Abschnitt 2.1.2). Strom-Spannungs-Kennlinien die an unbeleuchteten Solarzellen gemessen werden, sollen als Dunkelkennlinien bezeichnet werden. Die Kontaktierung des Mo-Rückkontaktes und des Ni/Al-Frontkontaktes erfolgt durch jeweils ein Paar gefederter Mess-Spitzen. Mit einem Messgerät (Keithley SMU 238), werden die Spannungen generiert und die Strom-Spannungs-Kennlinien in einer Vierspitzen-Konfiguration gemessen, um Übergangswiderstände an Front- und Rückkontakt zu vermeiden. Ein Messrechner steuert den kompletten Ablauf der Messungen.

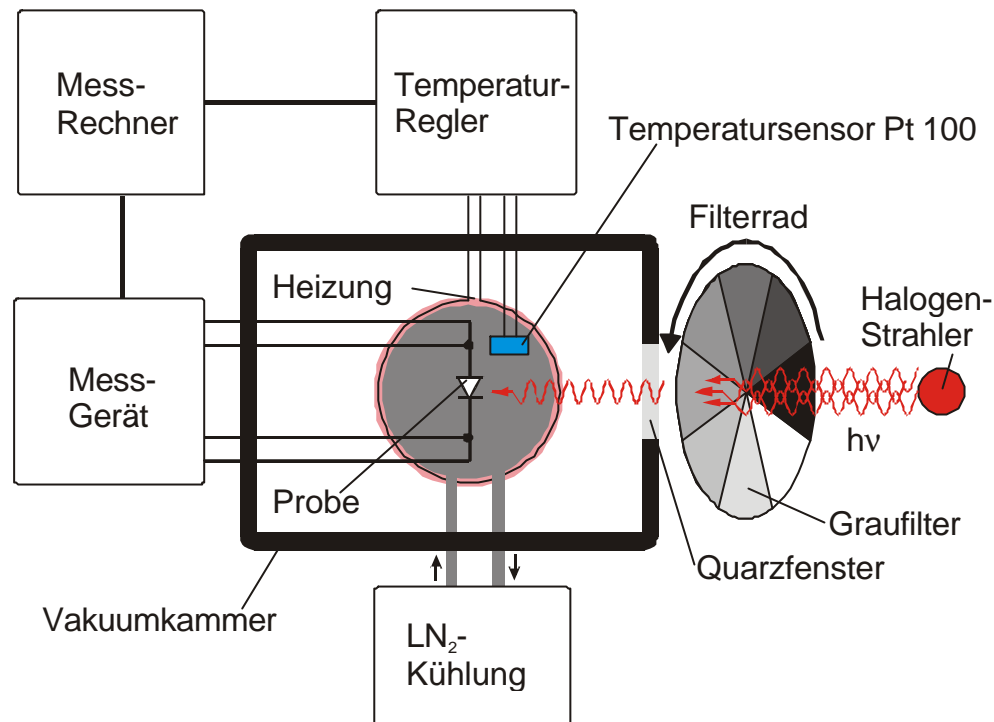


Abbildung 3.1: Konzeption des Messplatzes zur Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien bei variierten Temperaturen und Beleuchtungs-Intensitäten.

Analyse der Dunkelkennlinien In Abbildung 3.2 sind die an einer unbeleuchteten typischen CuInS_2 -basierten Solarzelle bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien $J(U)$ in einer semi-logarithmischen Skala aufgetragen. Den diodentypischen exponentiellen Anstieg zeigen die Dunkelkennlinien in einem Spannungsbereich zwischen 0,5 V und 0,75 V (Bereich IV in Abbildung 2.6). In dem Spannungsbereich zwischen Nulldurchgang bis zu einigen Zehntel Volt bestimmt der effektive Parallelwiderstand (Bereich III in Abbildung 2.6) und oberhalb von ca. 0,75 V bestimmt der Serienwiderstand (Bereich V Abbildung 2.6) den Verlauf der Dunkelkennlinien. Die lineare Spannungs-Abhängigkeit in dem Spannungsbereich zwischen Nulldurchgang bis zu einigen Zehntel Volt kann entweder mit einem Modell das Generation und Rekombination in der Raumladungszone berücksichtigt (siehe Abschnitt 2.2.5) oder mit einem zu der Diode parallelen Strompfad erklärt werden. Deswegen soll im Weiteren vom effektiven Parallelwiderstand gesprochen werden.

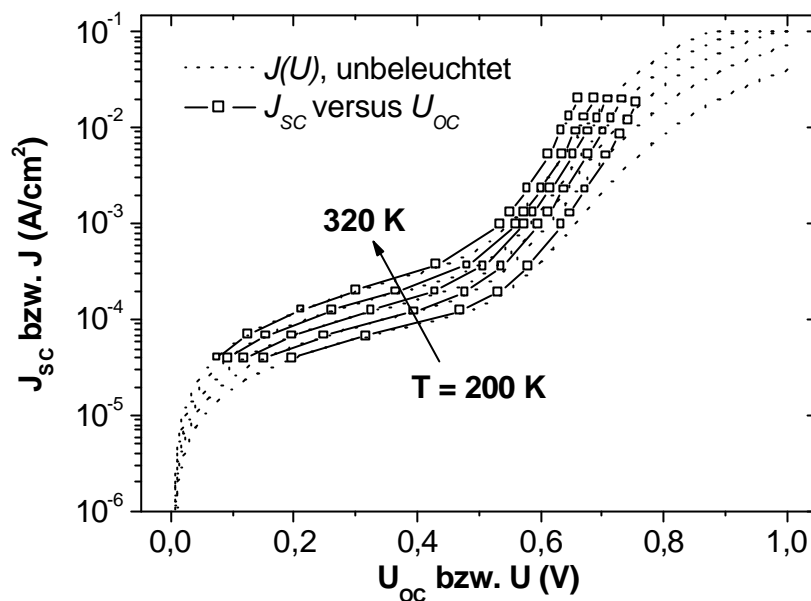


Abbildung 3.2: Dunkelkennlinien und die, aus den Hellkennlinien unter verschiedenen Beleuchtungs-Intensitäten ermittelten, J_{SC} versus U_{OC} Kennlinien einer CuInS_2 -basierten Solarzelle in semi-logarithmischer Darstellung bei jeweils konstanten Temperaturen im Bereich von $200 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ mit $DT = 30 \text{ K}$.

Bei der Analyse der Dunkelkennlinien werden diese direkt ausgewertet. Die Dunkelkennlinien werden in dem Spannungsbereich zwischen 0 V und 1 V mit dem 1-Dioden-Modell unter Berücksichtigung von Parallel- und Serienwiderstand nach Gleichung (2.21) mit $J_{ph} = 0$ angepasst. Die nichtlineare Approximation erfolgt nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate X^2 , bei der die Parameter J_0 , A , R_S und R_P iterativ variiert werden, bis die Summe der gewichteten Abweichungsquadrate der theoretischen Kurven $J(U)$ von den experimentellen Punkten $J_i(U_i)$ für einen ausgewählten Bereich der Variablen ein Minimum erreicht:

$$X^2(J_0, A, R_S, R_P) = \frac{1}{n^{eff} - 4} \sum_i \frac{1}{J_i} [J_i - J(U_i; J_0, A, R_S, R_P)]^2. \quad (3.1)$$

n^{eff} steht dabei für die Gesamtzahl der in der Approximation eingesetzten experimentellen Punkte. Die verwendete nichtlineare Regressionsmethode basiert auf dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus [Press92]. Die kleinsten Abweichungsquadrate werden bei der Approximation mit dem Faktor $1/J_i$ statistisch gewichtet. Burgers [Burgers96] diskutiert verschiedene Anpassungsmethoden für Dioden-Kennlinien und findet die kleinsten Residuen für die Anpassung von Hellkennlinien für die Methode der orthogonalen Abstands-Regression (Orthogonal Distance Regression, ODR). Für die Anpassung der Dunkelkennlinien führt diese Methode aufgrund der geringen Stromdichten für Spannungen $< 0,5 \text{ V}$ zu großen relativen Abweichungen in diesem Spannungsbereich. Die kleinsten relativen Abweichungen über den gesamten angepassten Spannungsbereich ergeben sich mit der statistisch gewichteten Approximation nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate. Aus den Kurvenanpassungen werden für jede Temperatur die Parameter J_0 , A , R_S und R_P ermittelt.

Analyse der Hellkennlinien Im Idealfall könnten die Strom-Spannungs-Kennlinien der beleuchteten Solarzellen wie die Dunkelkennlinien direkt nach Gleichung (2.21) jedoch mit $J_{Ph} \neq 0$ angepasst werden. Ein solches Verfahren setzt jedoch voraus, dass das Superpositionsprinzip (siehe Abschnitt 2.2.2) exakt erfüllt ist und die Photostrom-Sammlung völlig unabhängig von der Spannung am Heteroübergang ist. Ansonsten wird fälschlicherweise die Spannungs-Abhängigkeit der Photostromdichte als Eigenschaft der Diodenstromdichte interpretiert. Um diese Problematik zu umgehen wurden Strom-Spannungs-Kennlinien der beleuchteten Solarzellen bei jeder Temperatur unter verschiedenen Beleuchtungs-Intensitäten gemessen [Fahrenbruch83]. Ausgehend von Gleichung (2.21) gilt für $J = 0$:

$$J_{Ph} = J_0 \left(\exp \left(\frac{qU_{OC}}{AkT} \right) - 1 \right) + \frac{U_{OC}}{R_p} \quad (3.2)$$

Nimmt man nun weiter an, dass $J_{Ph} = \text{konst.} = J_{SC}$ (Diskussion in Abschnitt 3.1), so ergibt sich zwischen U_{OC} und J_{SC} für die Hellkennlinien bei verschiedenen Beleuchtungs-Intensitäten der Zusammenhang

$$J_{SC} = J_0 \left(\exp \left(\frac{qU_{OC}}{AkT} \right) - 1 \right) + \frac{U_{OC}}{R_p} \quad (3.3)$$

Trägt man die Kurzschluss-Stromdichten J_{SC} der Hellkennlinien bei den verschiedenen Intensitäten gegen die Leerlaufspannungen U_{OC} auf, so ergibt sich eine Kurve mit einem dioden-charakteristischen Verlauf, der durch A und J_0 charakterisiert wird. Es ergibt sich bei jeder Temperatur eine korrespondierende J_{SC} versus U_{OC} Kennlinie (siehe Abbildung 3.2), aus der Dioden-Qualitäts-Faktoren und Sperrsättigungs-Stromdichten für die Solarzellen unter Beleuchtung ermittelt werden können. Da eine Korrektur für den Serienwiderstand bei den J_{SC} versus U_{OC} Kennlinien entfällt, wird bei diesen nur der obere, dioden-dominierte Ast mit einem Exponentialterm nach der statistisch gewichteten Approximation nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate angepasst. Der Verlauf der J_{SC} versus U_{OC} Kennlinien unterscheidet sich in dem Einflussbereich des effektiven Parallelwiderstandes nicht von dem der Dunkelkennlinien (siehe Abbildung 3.2). In dem Spannungsbereich des dioden-typischen exponentiellen Anstiegs der Stromdichte zeigen sich hingegen unterschiedliche Steigungen. Diese Beleuchtungs-Abhängigkeit des dominierenden Rekombinations-Mechanismus wird in Abschnitt 4.2 untersucht.

Analyse der Dioden-Qualitäts-Faktoren Für die Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren der CuInS₂-basierten Solarzellen wird in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, dass diese teilweise nach Gleichung (2.57) (dominierende tunnelunterstützte Rekombination über eine exponentielle Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone innerhalb des Absorbers) und teilweise nach Gleichung (2.60) (dominierende tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen an der Heterogrenzfläche) beschrieben werden können. Dabei ist eine Zuordnung der Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren zu einer der beiden Gleichungen (Rekombinations-Mechanismen) nur aufgrund dessen Verlaufes mit der Temperatur aufgrund zweier Umstände erschwert. Für die Ableitung der Gleichung (2.57) gilt

die Beschränkung auf den Temperaturbereich $kT^* > kT > E_{00}$. Diese Bedingung ist für jeweils unterschiedliche Temperaturbereiche erfüllt. Des Weiteren lassen sich die Temperatur-Verläufe der Dioden-Qualitäts-Faktoren teilweise im Rahmen der Mess- und Anpassungsfehler sinnvoll nach beiden aufgeführten Gleichungen anpassen. Die Zuordnung zu einem Rekombinations-Mechanismus nur aufgrund des Temperatur-Verlaufes der Dioden-Qualitäts-Faktoren ist somit nicht immer eindeutig. Deswegen soll als wesentliches Argument für Aussagen über den Ort der Rekombination die Höhe der Aktivierungsenergie herangezogen werden (siehe Abschnitt 2.2.4.2). Diese kann bei einem Bandverlauf mit einer Stufe im Leitungsband, wie er in Abbildung 2.10 für CuInS₂-basierte Solarzellen dargestellt ist, für dominierende Rekombination über Zustände an der Pufferschicht/Absorber-Grenzfläche keine Werte in Höhe der Bandlücke des Absorbers annehmen und erlaubt somit eine eindeutige Zuordnung des dominierenden Rekombinations-Mechanismus. Des Weiteren sollen aus den oben genannten Gründen für den Vergleich der Stärke von Tunnel-Einflüssen auf die Rekombinations-Mechanismen in verschiedenen Solarzellen anstelle der E_{00} -Werte aus den Kurven-Anpassungen der Temperatur-Verläufe der Dioden-Qualitäts-Faktoren direkt die Dioden-Qualitäts-Faktoren bei tiefen Temperaturen betrachtet werden. Die Dioden-Qualitäts-Faktoren für tiefe Temperaturen können auf Werte größer zwei sowohl in Gleichung (2.57) als auch in Gleichung (2.60) nur bei signifikanten Tunnel-Einflüssen ansteigen. Außerdem steigen die Dioden-Qualitäts-Faktoren für abnehmende Temperaturen um so schneller, je größer der Tunnel-Einfluss ist. Deswegen sollen als Maß für die Stärke der Tunnel-Einflüsse die Dioden-Qualitäts-Faktoren bei 200 K herangezogen werden.

3.1 Fehlerdiskussion

Systematische Fehler Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A der Sperrsättigungs-Stromdichte nach Gleichung (2.20) oder aus der Extrapolation der Leerlaufspannung U_{OC} zu $T = 0$ K nach Gleichung (2.19) wird für die Fälle, in denen $E_A = E_g$ ist, die Temperatur-Abhängigkeit der Bandlücke $E_g(T)$ der Absorberschicht vernachlässigt. Für die Absorbermaterialien aller hier untersuchten Solarzellen zeigen sich in dem Temperaturbereich der hier durchgeführten Messungen schwach linear ansteigende Bandlücken $E_g(T)$ mit abnehmender Temperatur. Mit einer solchen linearen Temperatur-Abhängigkeit der Bandlücke $E_g(T)$ führen die Auswertungen nach Gleichung (2.20) oder nach Gleichung (2.19) auf den Wert zu dem die Bandlücke $E_g(T)$ in dem untersuchten Temperaturbereich für $T = 0$ K extrapoliert. In dem gesamten Bereich von $x = 0$ bis $x = 1$ von Cu(Ga _{$x-1$} In _{x})S₂-Chalkopyriten liegt dE_g/dT bei ca. $-1,2 \cdot 10^{-4}$ eV/K [Miyachi73]. Für CuGaSe₂ liegt dE_g/dT bei ca. $-2,0 \cdot 10^{-4}$ eV/K [Bauknecht99] und für CuInSe₂ bei ca. $-1,2 \cdot 10^{-4}$ eV/K [Landoldt-Börnst85]. Somit extrapoliert die Bandlücke $E_g(T)$ für $T = 0$ K zu Werten die ca. 40 meV über dem Wert der Bandlücke bei Raumtemperatur liegen. Bei der Interpretation der Ergebnisse werden deswegen für CuGaSe₂ und CuInSe₂ die Werte der Bandlücken 1,68 eV und 1,04 eV für tiefe Temperaturen (77 K) herangezogen [Bauknecht99, Landoldt-Börnst85] und für das CuInS₂ die Variation der Werte zwischen 1,50 eV und 1,54 eV (siehe Abschnitt 2.1.1) berücksichtigt.

Ein weiterer systematischer Fehler ergibt sich aus der Annahme $J_{Ph} = \text{konst.} = J_{SC}$ für die Ableitung von Gleichung (3.3). Eine Auswertung der J_{SC} versus U_{OC} Kennlinien nach dieser Gleichung hat zwar den Vorteil, dass eine mögliche Spannungs-Abhängigkeit der Photostromdichte $J_{Ph}(U)$ nicht direkt in die Auswertung eingeht [Eron84], jedoch ist das Verhältnis von $J_{Ph}(0)/J_{Ph}(U_{OC})$ und dessen Abhängigkeit von der Beleuchtungs-Intensität von Bedeutung. Zur Abschätzung der Größe dieses Fehlers kann die Spannungs-Abhängigkeit der Photostromdichte $J_{Ph}(U)$ entweder aus der Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinien von der Beleuchtungs-Intensität nach Phillips [Phillips97] oder aus der Spannungs-Abhängigkeit der Quantenausbeute nach Vögt [Vögt92] bestimmt werden. Für CuInS₂-basierte Solarzellen wurde mit diesen Methoden die Spannungs-Abhängigkeit der Photostromdichte von Hengel [Hengel00b] und ein maximaler Fehler in der Bestimmung der Dioden-Qualitäts-Faktoren von $DA = 0,1$ bestimmt. Für Auswertungen der J_{SC} versus U_{OC} Kennlinien für Beleuchtungs-Intensitäten größer als $I_B = 0,05$ ergibt sich der maximale Fehler zu $DA = 0,01$. Dieser Fehler tritt nur bei der Analyse der Hellkennlinien auf.

Statistische Fehler Für die Berücksichtigung der Messfehler von Stromdichte und Spannung werden die Herstellerangaben des Messgerätes verwendet. Die Temperatur-Messung erfolgt mit einem Pt 100 Temperatursensor, der auf dem Prinzip der Widerstandsmessung beruht. Dieser Sensor ist auf einer Referenzprobe aufgebracht, damit dieser die gleiche thermische Ankopplung an den Probenhalter hat, wie die zu messende Probe. Bei den Messungen unter Beleuchtung wird auch der Sensor beleuchtet, und solange mit dem Beginn der Messung gewartet, bis sich eine konstante Temperatur eingestellt hat. Aufgrund der unterschiedlichen Abstrahlungs-Charakteristik des Temperatursensors und der Solarzelle können die jeweiligen Temperaturen trotzdem voneinander abweichen. Um den maximalen Messfehler zu bestimmen wurde an einer Probe ein Temperatursensor in dem Glassubstrat direkt unterhalb der aktiven Schichten eingebracht. Im direkten Vergleich mit einem Temperatursensor direkt auf der Solarzelle konnte der maximale Fehler $DT = 2$ K bestimmt werden, da im stationären Gleichgewicht die Temperatur der Solarzelle zwischen diesen beiden Temperaturen liegen muss.

Die mittleren quadratischen Fehler der abgeleiteten Größen J_0 , A , R_S , R_P , E_A , E_{00} und T^* wurden folgend dem Gaußschem Fehlerfortpflanzungsgesetzes aus den Fehlern der direkt gemessenen Teilgrößen J , U und T ermittelt und zu den jeweiligen Anpassungsfehlern addiert. Für die Ergebnisse aus der Analyse der Hellkennlinien kommt noch der oben beschriebene systematische Fehler hinzu.