

## 5 Strom-Spannungs-Charakteristika unter negativen Spannungen

Im Folgenden Kapitel wird das Strom-Spannungs-Verhalten von ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen bei angelegten, negativen Spannungen untersucht. Folgend der Einteilung der Strom-Spannungs-Kennlinie nach Abbildung 2.6 werden hier die Bereiche I und II der Kennlinie diskutiert. Obgleich das Strom-Spannungs-Verhalten einer Solarzelle bei angelegten, negativen Spannungen nicht deren Wirkungsgrad (siehe Abbildung 2.3) bestimmt, soll in diesem Kapitel das Verständnis dieses Bereichs der Strom-Spannungs-Kennlinien verbessert werden. Das Ziel ist dabei, das Strom-Spannungs-Verhalten von ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen bei angelegten, negativen Spannungen mit einem hier neu zu entwickelnden Modell zu erklären, welches konsistent ist mit der Beschreibung der in Kapitel 4 diskutierten Rekombinations- und Transporteigenschaften. Zum anderen unterscheidet sich das Strom-Spannungs-Verhalten von ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen sowohl bei angelegten, negativen Spannungen als auch bei angelegten, positiven Spannungen (siehe Tabelle 4.1) qualitativ von dem der ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen und der ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen, weswegen hier geklärt werden soll, ob diese Unterschiede für positive und negative Spannungen auf die gleichen physikalischen Ursachen zurückgeführt werden können.

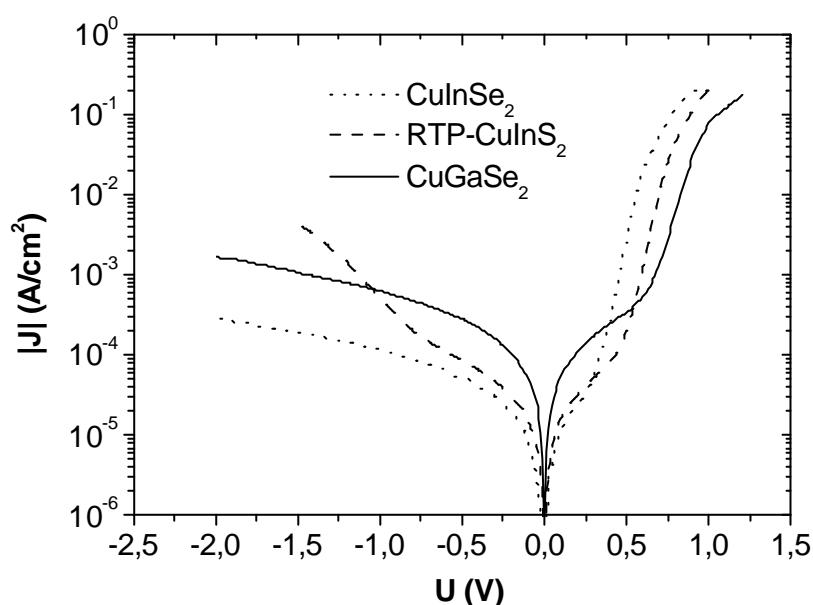
Unter Berücksichtigung von experimentellen Ergebnissen und numerischen Simulationsrechnungen wird das bisher in der Literatur diskutierte Modell für das Verhalten der CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen unter angelegten, negativen Spannungen überprüft. Es wird gezeigt, dass das Verhalten unter angelegten, negativen Spannungen nur unter der Annahme von Tunnel-Prozessen erklärt werden kann. Davon ausgehend wird ein Modell für den Transport von Elektronen und Löchern in Abhängigkeit des Bandschemas in der ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Heterostruktur zur Erklärung des Strom-Spannungs-Verhalten bei angelegten, negativen Spannungen formuliert. Schließlich wird der Einfluss dieses Strom-Spannungs-Verhaltens auf die Effizienz von Solarmodulen erläutert.

### 5.1 Beobachtung des Durchbruchverhaltens von Chalkopyrit-Solarzellen

Da reale Dioden typischerweise ab einer negativen Grenzspannung nicht mehr sperren und aufgrund eines oftmals irreversiblen Avalanche-Durchbruches hohe Stromdichten in Sperrrichtung fließen lassen, spricht man dabei von einem Durchbruchverhalten. Die Absolutbeträge der Stromdichten je einer ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzelle, einer ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub>-Solarzelle und einer ZnO/CdS/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzelle sind in Abbildung 5.1 in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. Die Hetero-Übergänge wurden mit jeweils äquivalenten ZnO- und CdS-Schichten hergestellt (siehe Abschnitt 2.1.3), wenn diese im

Weiteren in der Bezeichnung nicht gesondert aufgeführt werden. Für alle drei Solarzellen-Typen ist das Verhalten unter negativen Spannungen bis zu einer gewissen Spannung reversibel und weicht von dem einer idealen Shockley-Diode, wie es in Abschnitt 2.2.1 diskutiert wurde, ab. Für die  $\text{CuInSe}_2$ -basierte Solarzelle und die  $\text{CuGaSe}_2$ -basierte Solarzelle steigt die Stromdichte mindestens bis zu Spannungen von  $-2\text{ V}$  annähernd linear mit der Spannung an. Solches Verhalten lässt sich entweder unter Berücksichtigung der Generation in der Raumladungszone nach Gleichung (2.64) oder mit einem parallelen Widerstand mit Ohmschen Verhalten aufgrund von parasitären parallelen Strompfaden erklären.

Im Unterschied dazu beobachtet man für die  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen schon für negative Spannungen von einigen Zehntel Volt ein deutlich stärkeres Anwachsen der Stromdichte. Nur für einen sehr engen Bereich nahe  $0\text{ V}$  wächst die Stromdichte linear mit der Spannung an. Oberhalb von ca.  $0,5\text{ V}$  steigt die negative Stromdichte exponentiell mit der negativen Spannung an, bis die Steigung bei Spannungen von ca.  $-1,5\text{ V}$  wiederum abnimmt, was analog zur Durchlassrichtung mit dem Einfluss eines Serienwiderstandes beschrieben werden kann. Am Beispiel der  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen, deren Absorber in einem der sequentiellen Verfahren präpariert wurden (siehe Tabelle 2.1), soll im Folgenden der exponentielle Anstieg der negativen Stromdichte unter negativen Spannungen untersucht und erklärt werden.



**Abbildung 5.1:** Semi-logarithmische Auftragung der Absolutwerte der Stromdichten in Abhängigkeit von der angelegten, Spannung für eine unbeleuchtete  $\text{CuInS}_2$ -basierte Solarzelle, eine unbeleuchtete  $\text{CuInSe}_2$ - und eine unbeleuchtete  $\text{CuGaSe}_2$ -basierte Solarzelle. Nur die  $\text{CuInS}_2$ -basierte Solarzelle zeigt in dem untersuchten Bereich einen exponentiellen Anstieg auch für angelegte negative Spannungen.

In realen Dioden können die Strom-Spannungs-Abhängigkeiten unter negativen Spannung ab einer gewissen Grenzspannung oftmals entweder mit einem Avalanche-Durchbruch mit einem Zener-Durchbruch, wie sie in Abschnitt 2.2.5 eingeführt wurden, erklärt werden. Man beobachtet für die  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen eine Temperatur-Abhängigkeit des

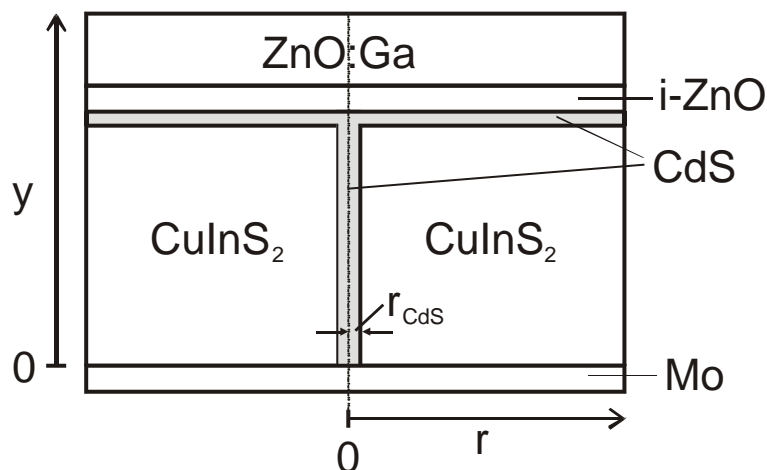
exponentiellen Anstiegs (siehe Abbildung 5.6) entgegengesetzt derjenigen, wie sie für einen Avalanche-Durchbruch zu erwarten ist (siehe Abschnitt 2.2.5). Andererseits kann der Zener-Durchbruch (siehe Abschnitt 2.2.5) erst einsetzen, wenn Elektronen innerhalb des n-leitenden Halbleiters des Heteroübergangs energetisch auf einem Niveau mit erlaubten Zuständen im Valenzband des p-leitenden Absorbers sind und der räumliche Abstand dieser Zustände weniger als ca. 10 nm beträgt (siehe Abbildung 2.13). Dieses wird für sogenannte Zener-Dioden, in denen der Zener-Durchbruch gezielt ausgenutzt wird, typischerweise erst unter negativen Spannungen von einigen Volt beobachtet. Da die Raumladungszonenweite der CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen aus admittanz-spektroskopischen Messungen auf 150 nm bis 300 nm bestimmt wurde [Siemer00], ist ein exponentieller Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen, welcher schon bei einigen Zehntel Volt auftritt, auch mit einem Zener-Durchbruch nicht erklärbar. Somit vermag keines der beiden Modelle, mit denen typischerweise das Durchbruch-Verhalten von realen Dioden beschrieben wird, das Verhalten von CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen zu erklären.

Ein Verhalten von CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen unter angelegten, negativen Spannungen ähnlich dem, wie es in Abbildung 5.1 dargestellt ist, haben Braunger et al. [Braunger96a] an CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen beobachtet, deren Absorber durch simultane Verdampfung der Elemente hergestellt wurden. Sie stellen ein einfaches Modell zur Erklärung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte vor, nach dem die Porosität der Absorberstruktur diesen ermöglicht. Nach ihrem Modell können CdS-Kanäle, die durch die CuInS<sub>2</sub>-Matrix bis auf den Rückkontakt hindurch oder bis auf nach dem KCN-Ätzen verbliebene CuS-Reste reichen, als parallele Strompfade dienen [Braunger96b]. Inwieweit die Morphologie der hier untersuchten Schichten mit einem solchen Modell übereinstimmt, wird in Abschnitt 5.3 überprüft. Die noch zu diskutierende Beleuchtungs-Abhängigkeit (siehe Abschnitt 5.5) des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte wird im Rahmen dieses Modells mit der Photoleitfähigkeit des CdS erklärt. Dieses Modell entspricht einem photomodulierten parallelen Widerstand, der die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie unter Beleuchtung zu ändern vermag. Man würde jedoch nach einem solchen Modell einen linearen Anstieg der Stromdichte mit der Spannung erwarten, und nicht wie beobachtet einen exponentiellen Anstieg. Eine Erweiterung dieses Modells kann eventuell das beobachtete nicht lineare Verhalten erklären. Wenn CdS-Kanäle durch die Absorberschicht bis zum Molybdän existieren, können diese zusammen mit dem umgebenden CuInS<sub>2</sub> eine einem Transistor ähnliche p-n-p-Struktur bilden, die für den exponentiellen Anstieg der Stromdichte verantwortlich sein könnte.

## 5.2 Numerisches Modell von CdS-Kanälen durch den CuInS<sub>2</sub>-Absorber

Das von Braunger et al. [Braunger96b] formulierte Modell zur Erklärung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen in CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen mit CdS-Kanälen, die durch die CuInS<sub>2</sub>-Matrix bis auf den Rückkontakt hindurch reichen, und die

hier formulierte Erweiterung des Modells, dass diese CdS-Kanäle mit dem umgebenden  $\text{CuInS}_2$  eine einem Transistor ähnliche p-n-p-Struktur bilden können, sollen im Folgenden anhand von numerischen Simulationen überprüft werden. Dazu wird untersucht, welche Auswirkungen ein anzunehmender CdS-Kanal auf das Transportverhalten in  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen hat. Für diesen CdS-Kanal wird angenommen, dass er einen so kleinen Querschnitt hat, dass man die Ausbildung einer Raumladungszone innerhalb dieses CdS-Kanals nicht vernachlässigen kann, da nur unter dieser Voraussetzung die Ausbildung einer pnp-Struktur möglich wäre. Es wurde das Halbleiter-Simulationsprogramm WIAS-TeSCA [Gajewski92] eingesetzt. Dieses Programm löst die Halbleitergleichungen im Drift-Diffusionsmodell. Die Gleichungen werden zweidimensional mit einer hybriden Methode der finiten Elemente und finiten Differenzen gelöst [Buturla81]. In Zylinderkoordinaten wurde ein kompletter Schichtaufbau einer Solarzelle mit der  $\text{CuInS}_2$ -, der CdS-, der i-ZnO- und der ZnO:Ga-Schicht simuliert. Ein CdS-Kanal mit variablem Durchmesser wurde eingebaut, der wie in Abbildung 5.2 skizziert, die obere CdS-Schicht direkt mit dem Rückkontakt verbindet. Der Radius des CdS-Kanals wird zwischen 5 nm und 50 nm variiert, da bei einer chemischen CdS-Abscheidung (siehe Abschnitt 2.1.3) von einer 50 nm dicken CdS maximal ein Kanal mit einem Durchmesser von 50 nm gefüllt werden kann.



**Abbildung 5.2:** Querschnittsskizze der mit WIAS-TeSCA [Gajewski92] simulierten ZnO:Ga/i-ZnO/CdS/ $\text{CuInS}_2$ -Heterostruktur als vertikaler Schnitt durch den Ursprung der Zylinderkoordinaten, deren Symmetrieachse bei  $r=0$  liegt; der Radius  $r$  der simulierten Heterostruktur beträgt 1  $\mu\text{m}$ ; der Radius des CdS-Kanals  $r_{\text{CdS}}$  wird zwischen 5 nm und 50 nm variiert.

Der Mo-Rückkontakt wird als Ohmscher Kontakt angenommen, an dem die Ladungsträgerkonzentration auf Gleichgewichtsniveau ist. Neben den Stromflüssen an Kontakten oder Grenzflächen mit Oberflächen-Rekombination verschwindet die Normalkomponente der Gesamtstromdichte an den Rändern des Simulationsgebietes. Die Eingangsparameter der Simulation sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Mit diesen Parametern soll der ZnO:Ga/i-ZnO/CdS/ $\text{CuInS}_2$ -Schichtaufbau angenähert werden. Soweit existent, wurden Referenzen für gemessene Werte der realen Schichten oder aus Simulationen anderer

Gruppen in [Hengel00b] zusammengetragen. Die Elektronenaffinitäten  $c$  der Schichten bestimmen jeweils die Bandversätze an den Grenzflächen. Für die Absorberschicht wird die Nettodotierung  $N_A^*$  angegeben, da von signifikanten Kompensationseffekten in der Dotierung ausgegangen [Klein99] wird, jedoch eine genaue quantitative Bestimmung der Kompensationsdotierung nicht bekannt ist. Bei den energetischen Lagen der Störstellen  $E_T$ , sowie deren Dichten  $N_T$  und deren Wirkungsquerschnitten  $s_n$  (bzw.  $s_p$ ) sind nur die Volumenstörstellen angegeben. Zusätzlich wurden Störstellen an den Grenzflächen angenommen, da die Grenzflächen, wie in Abschnitt 4.4 gezeigt, einen signifikanten Einfluss auf die Transportprozesse haben. Die angegebenen thermischen Geschwindigkeiten gelten jeweils sowohl für Elektronen als auch für Löcher.

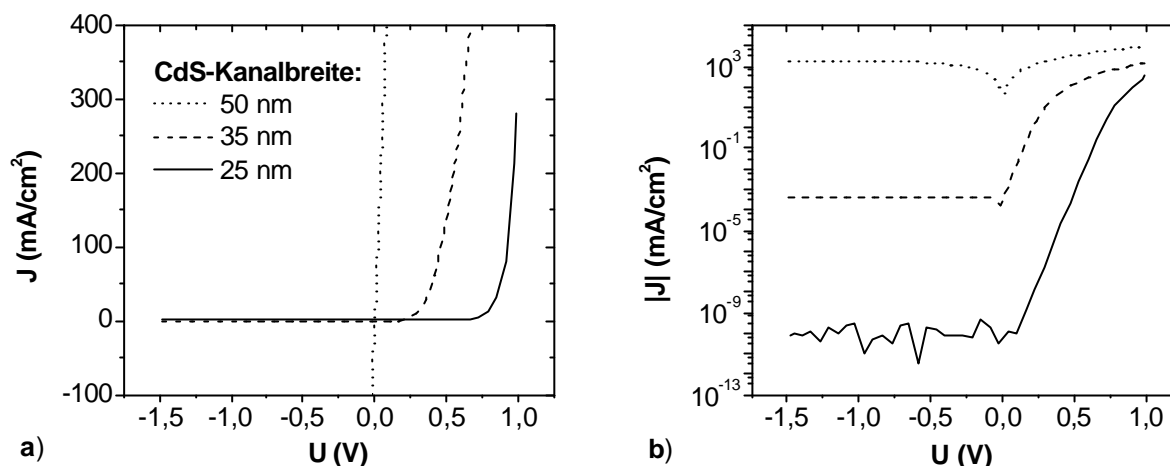
**Tabelle 5.1:** Parameter zur numerischen Simulation der ZnO:Ga/i-ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Heterostruktur mit einem CdS-Kanal durch die CuInS<sub>2</sub>-Schicht; für das CdS im Kanal gelten die gleichen Parameter.

	CuInS <sub>2</sub>	CdS	i-ZnO	ZnO:Ga
y- Ausdehnung (μm)	2	0,04	0,1	0,5
r- Ausdehnung (μm)	1- $r_{CdS}$	1	1	1
$r_{CdS}$ (nm)		5, ... 50		
Relative Dielektrizitätszahl $\epsilon_r$	10	10	10	10
Elektronenaffinität $c$ (eV)	3,9	4,1	4,3	4,3
Bandlücke $E_g$ (eV)	1,5	2,4	3,3	3,3
Effektive Zustandsdichte $N_C$ (cm <sup>-3</sup> )	3·10 <sup>18</sup>	3·10 <sup>18</sup>	1·10 <sup>19</sup>	1·10 <sup>19</sup>
Effektive Zustandsdichte $N_V$ (cm <sup>-3</sup> )	1·10 <sup>19</sup>	1·10 <sup>19</sup>	3·10 <sup>18</sup>	3·10 <sup>18</sup>
Beweglichkeit der Elektronen $\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	10	10	2	2
Beweglichkeit der Löcher $\mu_p$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	2	5	20	2
Dichte der Donatoren $N_D$ (cm <sup>-3</sup> )		5·10 <sup>14</sup> , ... 5·10 <sup>18</sup>	3·10 <sup>18</sup>	1·10 <sup>20</sup>
Nettoakzeptordotierung $N_A^*$ (cm <sup>-3</sup> )	1·10 <sup>17</sup>			
Energetische Lage der Störstellen $E_T$ (eV)	0,75	1,2	1,65	1,65
Dichte der Störstellen $N_T$ (cm <sup>-3</sup> )	1·10 <sup>16</sup>	1·10 <sup>17</sup>	1·10 <sup>17</sup>	1·10 <sup>17</sup>
Einfangquerschnitt für Elektronen $s_n$ (cm <sup>-2</sup> )	1·10 <sup>-16</sup>	1·10 <sup>-15</sup>	1·10 <sup>-15</sup>	1·10 <sup>-15</sup>
Einfangquerschnitt für Löcher $s_p$ (cm <sup>-2</sup> )	1·10 <sup>-16</sup>	1·10 <sup>-15</sup>	1·10 <sup>-15</sup>	1·10 <sup>-15</sup>
Thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger $v_{th}$ (cm/s)	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>7</sup>

Besonders umstritten sind die Werte für die Dotierung des CdS. Zum einen wird an bloßen CdS-Schichten eine sehr geringe spezifische Dunkelleitfähigkeit von  $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bis  $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  festgestellt [Nakanishi94]. Diesen Werten zufolge hätte eine CdS-Schicht mit einer Schichtdicke von 50 nm mindestens einen Serienwiderstand von  $500 \Omega\text{cm}^2$ , und müsste die Effizienz der Solarzellen deutlich beeinträchtigen. Zum anderen werden Werte bis zu  $N_D \approx 10^{17} \text{cm}^{-3}$  berichtet [Özsan94, Kronik95]. In den Simulationen wird deswegen die CdS-Dotierung in dem weiten Bereich zwischen  $5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$  und  $5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  variiert.

Eine wesentliche Beschränkung dieser Simulationsrechnungen könnte die Betrachtung des Kontaktes zwischen dem CdS-Kanal und dem Molybdän als Ohmscher Kontakt sein, falls sich hier eine Schottky-Barriere ausbildet. Im Vergleich zur Austrittsarbeit des Molybdän von 4,6 eV hat jedoch das CdS je nach Quelle eine gleich hohe oder eine um einige Zehntel niedrigere Austrittsarbeit. Somit erwartet man, falls sich dieser Übergang nicht Ohmsch verhalten sollte, einen gleichrichtenden Kontakt in der gleichen Richtung wie die ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Diode, was nicht geeignet ist, um den exponentiellen Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen zu erklären.

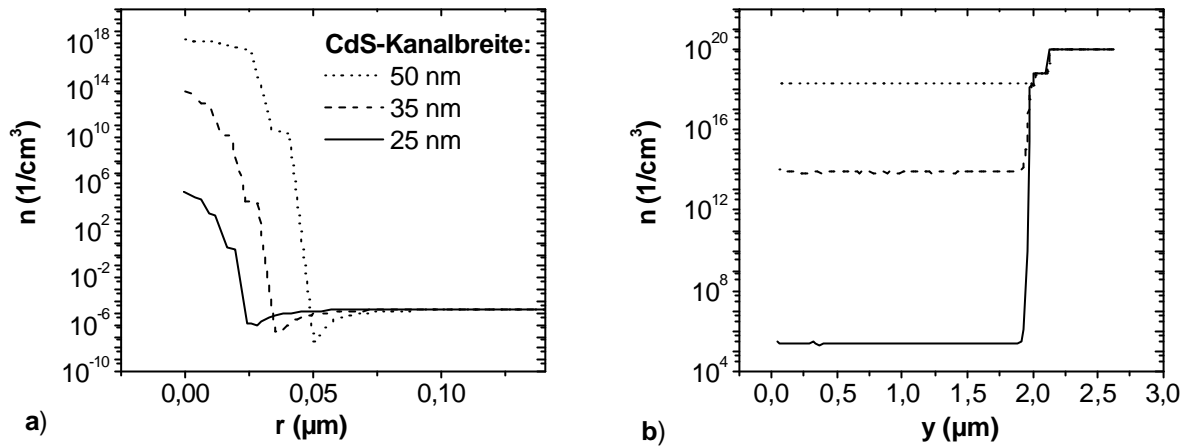
Die Simulationsrechnungen liefern die Größen Stromdichte und Potential, sowie Elektronendichte im Leitungsband  $n$  und Löcherdichte im Valenzband  $p$  an jedem Gitterpunkt. Bei Variation der CdS-Dotierung von  $5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$  bis  $5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  und des Durchmessers des CdS-Kanals von 5 nm bis 50 nm ist die erste wesentliche Beobachtung, dass für CdS-Dotierungen kleiner als  $1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  die Variation des Radius des CdS-Kanals in dem untersuchten Spannungs-Bereich die Strom-Spannungs-Kennlinien kaum beeinflusst. Für CdS-Dotierungen kleiner als  $1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  ist also der Stromfluss durch den CdS-Kanal vernachlässigbar gegenüber dem Gesamtstrom. Für eine CdS-Dotierung über  $2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  hingegen hängt das Verhalten sehr kritisch von dem Radius des Kanals ab. In Abbildung 5.3 werden berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien für eine konstante CdS-Dotierung von  $2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  für Radien des CdS-Kanals von 25 nm, 35 nm und 50 nm gezeigt. Die Kennlinie für einen Radius von 25 nm steht dabei stellvertretend für sämtliche Kennlinien für kleinere Radien bei gleicher Dotierung oder für alle simulierten Radien für CdS-Dotierungen kleiner als  $1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .



**Abbildung 5.3** : 2-dimensional, mit den Werten aus Tabelle 5.1 numerische berechnete Dunkelkennlinien der Heterostruktur, wie sie in Abbildung 5.2 dargestellt ist, mit CdS-Kanälen für Radien  $r_{CdS}$  von 25 nm, 35 nm und 50 nm bei einer Dotierung des CdS von  $2 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> in a) linearer und in b) semi-logarithmischer Darstellung der (Absolut-) Werte der Stromdichte; bei den Schwankungen in der Stromdichte im pA/cm<sup>2</sup>-Bereich für  $r_{CdS} = 25$  nm unterhalb von 0 V handelt es sich um das numerische Rauschen.

Ein CdS-Kanal einer CdS-Dotierung von  $2 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> beeinflusst bei Radien  $>25$  nm den Verlauf der Kennlinien deutlich. Die Kennlinien verändern sich in ihrem Verhalten für negative Spannungen, jedoch noch deutlicher in ihrem Verhalten für positive Spannungen, wie man in Abbildung 5.3 a) erkennen kann.

Verstehen kann man diese starke Abhängigkeit der Stromdichte von der CdS-Kanalbreite bei der Betrachtung der Ladungsträgerdichte zum einen entlang der  $r$ -Achse bei  $y = 1,64$   $\mu$ m, wie in Abbildung 5.4 a) dargestellt ist, und zum anderen entlang der  $y$ -Achse bei  $r = 0$   $\mu$ m und somit entlang des CdS-Kanals, wie in Abbildung 5.4 b) dargestellt ist. Wieder sind die Ergebnisse für eine konstante CdS-Dotierung von  $2 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> und für Radien des CdS-Kanals von 25 nm, 35 nm und 50 nm dargestellt. Solange bei einer ausreichenden CdS-Dotierung nicht ein kritischer Radius des CdS-Kanals erreicht wird, bildet sich in dem Volumen des CdS-Kanals eine Verarmungszone aus, die nur Stromflüsse durch den CdS-Kanal zulässt, die gegenüber dem Stromfluss durch das CuInS<sub>2</sub> vernachlässigbar sind. Sobald jedoch dieser kritische Radius überschritten wird, dominiert der CdS-Kanal nicht nur den Stromfluss unter negativen Spannungen, sondern noch stärker den Stromfluss unter positiven Vorspannungen. Es bildet sich aufgrund der hohen Elektronendichte ein gut leitender Kanal aus, durch den unter einer positiven Spannung von 0,7 V eine um 3 Größenordnungen größere Stromdichten fließt als durch das CuInS<sub>2</sub>. Unter negativen Spannungen saturiert der Stromfluss gegen einen vom Radius des CdS-Kanals abhängigen Wert, da sich die Raumladungszone mit steigender Spannung weiter in den CdS-Kanal ausdehnt und dort die Elektronendichte beschränkt.



**Abbildung 5.4:** Der Verlauf der freien Elektronendichte  $n$  bei einer CdS-Dotierung von  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und Radien des CdS-Kanals  $r_{\text{CdS}}$  von 25 nm, 35 nm und 50 nm a) über die CdS-Kanal/CuInS<sub>2</sub>-Grenzfläche entlang der  $r$ -Achse (vom Ursprung im Zentrum des CdS-Kanals ausgehend) bei  $y = 1,64 \text{ } \mu\text{m}$  und b) über die ZnO:Ga/i-ZnO- und die i-ZnO/CdS-Grenzflächen sowie entlang der  $y$ -Achse im Zentrum des CdS-Kanals bei  $r = 0$ .

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen weisen bezüglich des Einflusses eines bis zum Molybdän durchgehenden CdS-Kanals auf die Stromdichten unter negativen Spannungen drei Charakteristika auf:

- i. Sobald Dotierung und Radius eines solchen Kanals ausreichend sind, um den Stromfluss unter negativen Spannungen zu beeinflussen, dominiert der Stromfluss durch diesen Kanal auch das Strom-Spannungs-Verhalten unter positiven Spannungen.
- ii. Wenn Dotierung und Radius eines solchen Kanals ausreichend sind, um den Stromfluss unter negativen Spannungen zu beeinflussen, so nähert sich die Stromdichte für negative Spannungen  $> 0,5 \text{ V}$  einem konstanten Wert an, dessen Höhe von der Dotierung und dem Radius des Kanals abhängig ist.
- iii. Sobald die Dotierung des CdS ausreichend hoch ist, um den Stromfluss unter negativen Spannungen zu beeinflussen, variiert die Stromdichte unter positiven sowie unter negativen Spannungen für Änderungen im Radius des CdS-Kanals zwischen 25 nm und 50 nm um mehrere Größenordnungen.

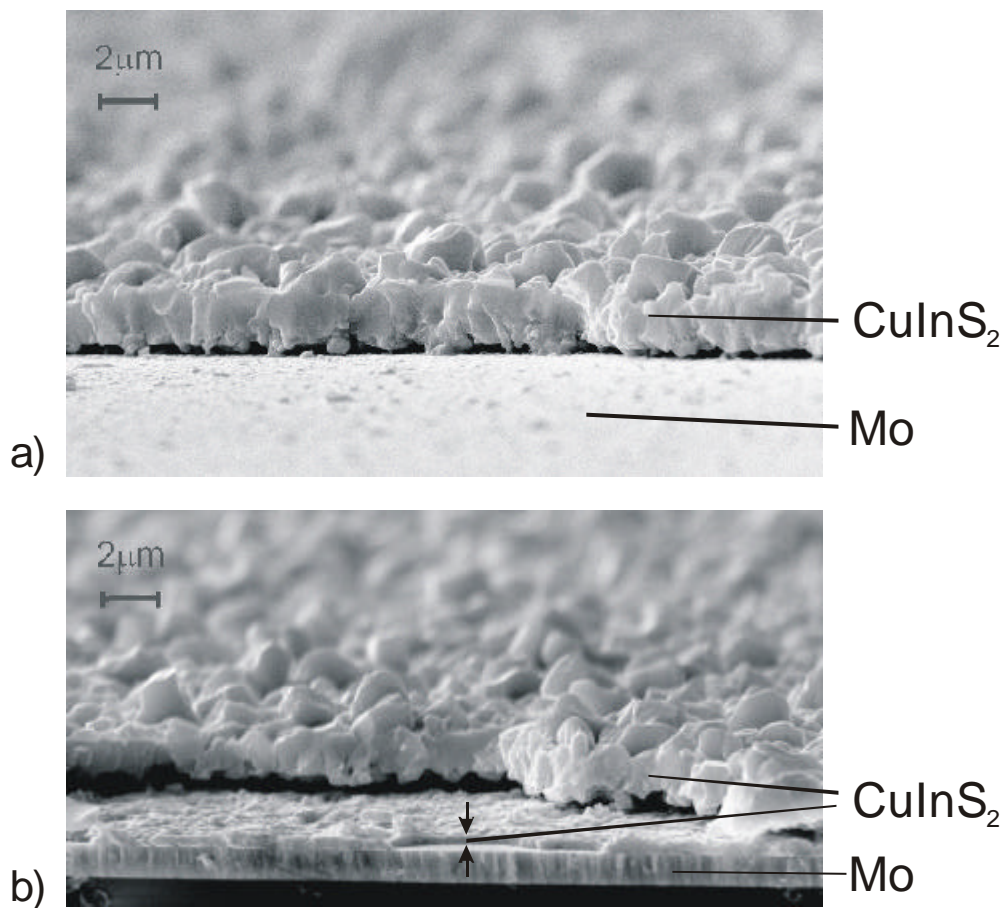
Die Beobachtungen i. und ii. widersprechen den experimentellen Beobachtungen an CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen (vergleiche mit Abbildung 5.1). Im folgenden Abschnitt 5.3 soll überprüft werden inwieweit sich die Beobachtung iii. mit den auftretenden Unterschieden in der Morphologie der Absorberschichten in Einklang bringen lässt.

### 5.3 Morphologie-Unabhängigkeit des Strom-Spannungs-Verhaltens

In Abbildung 5.5 ist die Morphologie eines CuInS<sub>2</sub>-Absorbers aus der RTP-Sulfurisierung in einer Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme neben der deutlich veränderten Morphologie



eines  $\text{CuInS}_2$ -Absorbers dargestellt, dessen RTP-Sulfurisierung in zwei Schritten stattgefunden hat (siehe Abschnitt 2.1.3). Dargestellt ist jeweils ein Querschnitt des Absorbers an einer Bruchkante. Für den einfach sulfurisierten Absorber in Abbildung 5.5 a) ist nur die Bruchkante im Absorber und für die zweifach sulfurisierte Absorberschicht in Abbildung 5.5 b) die Bruchkante sowohl durch den Absorber als auch durch die Molybdänschicht gezeigt. Bei beiden Absorberschichten erkennt man Hohlräume unterhalb der oberflächlichen polykristallinen  $\text{CuInS}_2$ -Schichten, deren Kristallite Korndurchmesser bis zu  $1\ \mu\text{m}$  aufweisen können. Man beachte, dass diese Hohlräume möglicherweise beim Brechen der Proben zur Erzeugung der Bruchkanten vergrößert wurden. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Absorberschichten besteht darin, dass diese Hohlräume bei dem einfach sulfurisierten Absorber direkt zwischen der  $\text{CuInS}_2$ -Schicht und dem Mo-Rückkontakt liegen, wohingegen diese Hohlräume bei dem zweifach sulfurisierten Absorber durch eine weitestgehend geschlossene zweite  $\text{CuInS}_2$ -Schicht von dem Mo-Rückkontakt getrennt sind.



**Abbildung 5.5:** Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen der Bruchkanten zweier  $\text{CuInS}_2$ -Absorber auf Molybdän; a) ein Absorber mit einfach sulfurisiertem Absorber; b) ein Absorber mit einer zweifach sulfurisierten Absorberschicht.

Nimmt man nun an, dass in beiden Absorbern jeweils die oberflächlichen  $\text{CuInS}_2$ -Schichten Löcher aufweisen, welche bei der chemischen Badabscheidung des CdS (siehe Abschnitt 2.1.3) mit CdS gefüllt werden könnten, so stellt jedoch in dem zweifach sulfurisierten

Absorber die zweite  $\text{CuInS}_2$ -Schicht direkt auf dem Mo-Rückkontakt eine Behinderung für einen potentiellen direkten Kontakt des CdS mit der Molybdänschicht dar. Diese zweite  $\text{CuInS}_2$ -Schicht ist weitestgehend geschlossen und verhindert einen potentiellen direkten Kontakt des CdS mit dem Mo-Rückkontakt, oder vermindert diesen zumindest drastisch.

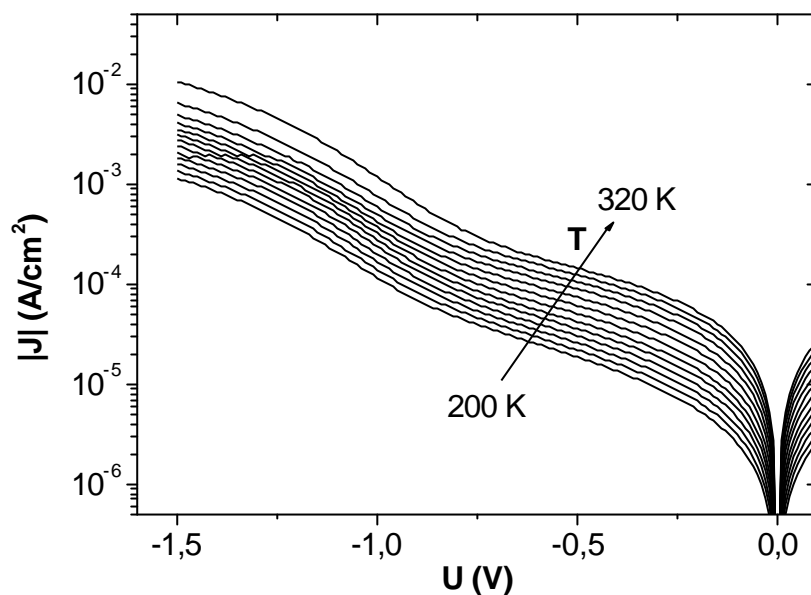
Der Beobachtung iii. aus dem vorherigen Abschnitt 5.2 folgend erwartet man somit in dem Fall, dass CdS-Kanäle bis zum Molybdän in der oben beschriebenen Form für den exponentiellen Anstieg der Stromdichte bei  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen verantwortlich sind, für die Solarzellen mit zweifach sulfurisierten Absorberschichten eine deutlich veränderte Spannungs-Abhängigkeit der Stromdichte. Dieses entspricht nicht den experimentellen Beobachtungen: Auch für die  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen, deren Absorber zweifach sulfurisiert wurden, wird ein exponentieller Anstieg der Stromdichte, wie bei den  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen, deren Absorber in einem Schritt sulfurisiert wurde, beobachtet.

Darüber hinaus wurden bisher keine  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen untersucht, welche nicht auch einen exponentiellen Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen aufweisen. Dieses gilt für alle  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen, deren unterschiedliche Absorber-Präparations-Methoden in Abschnitt 2.1.3 beschrieben wurden. Des Weiteren gilt dieses auch für  $\text{Cu(In,Ga)S}_2$ -basierte Solarzellen aus simultaner Verdampfung der Elemente, deren Absorber verschiedene Anteile Gallium enthalten. Da man bei  $\text{CuInSe}_2$ - oder  $\text{CuGaSe}_2$ -basierten Solarzellen hingegen einen exponentiellen Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen unabhängig von dem Herstellungsprozess nicht oder nur bei sehr viel größeren Spannungen beobachtet, wird gefolgert, dass der exponentielle Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen bei den Chalkopyrit-Solarzellen auf Sulfid-Basis tatsächlich seinen Ursprung in den vom Selenid-System zum Sulfid-System veränderten elektrischen Materialeigenschaften hat, und nicht aufgrund von morphologischen Besonderheiten der Absorberschichten auftritt.

In den letzten beiden Abschnitten wurde anhand von numerischen Simulationen und experimentellen Ergebnissen gezeigt, dass weder das Braungersche Modell noch dessen hier eingeführte Erweiterung geeignet sind, den exponentiellen Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen, wie er an den hier untersuchten Proben auftritt, zu erklären. Somit werden mehr-dimensionale Modelle der Solarzellenstruktur, mit Kanälen die bis zum Rückkontakt hindurch reichen, als Erklärung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte, wie er an den hier untersuchten  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen auftritt, ausgeschlossen.

## 5.4 Separation der Variablen Temperatur und Spannung

Eine wesentliche Eigenschaft der Strom-Spannungs-Kennlinien der  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen ist die sehr geringe Temperatur-Abhängigkeit der Steigung des exponentiellen Anstiegs der negativen Stromdichte unter negativen Spannungen. In Abbildung 5.6 wird der negative Ast der Kennlinien einer  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle mit variierten Temperaturen gezeigt. Die verschiedenen Abschnitte der Kennlinie wurden anhand von Abbildung 5.1 erläutert.



**Abbildung 5.6:** Spannungs-Abhängigkeit der Stromdichte einer unbelichteten RTP-CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzelle unter negativen Spannungen bei jeweils konstanten Temperaturen in einem Bereich von  $200 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ ,  $\Delta T = 10 \text{ K}$ .

Für eine solch geringe Temperatur-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen in Halbleiter-Bauelementen gibt es typischerweise nur Erklärungen in Zusammenhang mit Tunnel-Prozessen [Padovani66, Riben66a]. Ganz allgemein gilt, dass sich die Tunnelstromdichte durch eine Potentialbarriere ergibt aus dem Produkt der Tunnelwahrscheinlichkeit und dem einfallenden Elektronenfluss. Für eine exakte analytische Beschreibung der Transport-Prozesse über die CdS-CuInS<sub>2</sub>-Grenzfläche müsste die genaue Form der Potentialbarriere sowie der einfallende Elektronenfluss bekannt sein. Speziell aufgrund der unklaren Beteiligung der Störstellen und des begrenzten Wissens um die beteiligte Potentialbarriere, werden die experimentellen Ergebnisse zunächst qualitativ betrachtet bevor in Abschnitt 5.7 ein Modell formuliert wird.

Ein genereller Ausdruck für die Beschreibung der Stromdichte  $J_R$  kann mit

$$J_R(U) = J_S(T) \exp\left(\frac{U}{U_0}\right) \quad (5.1)$$

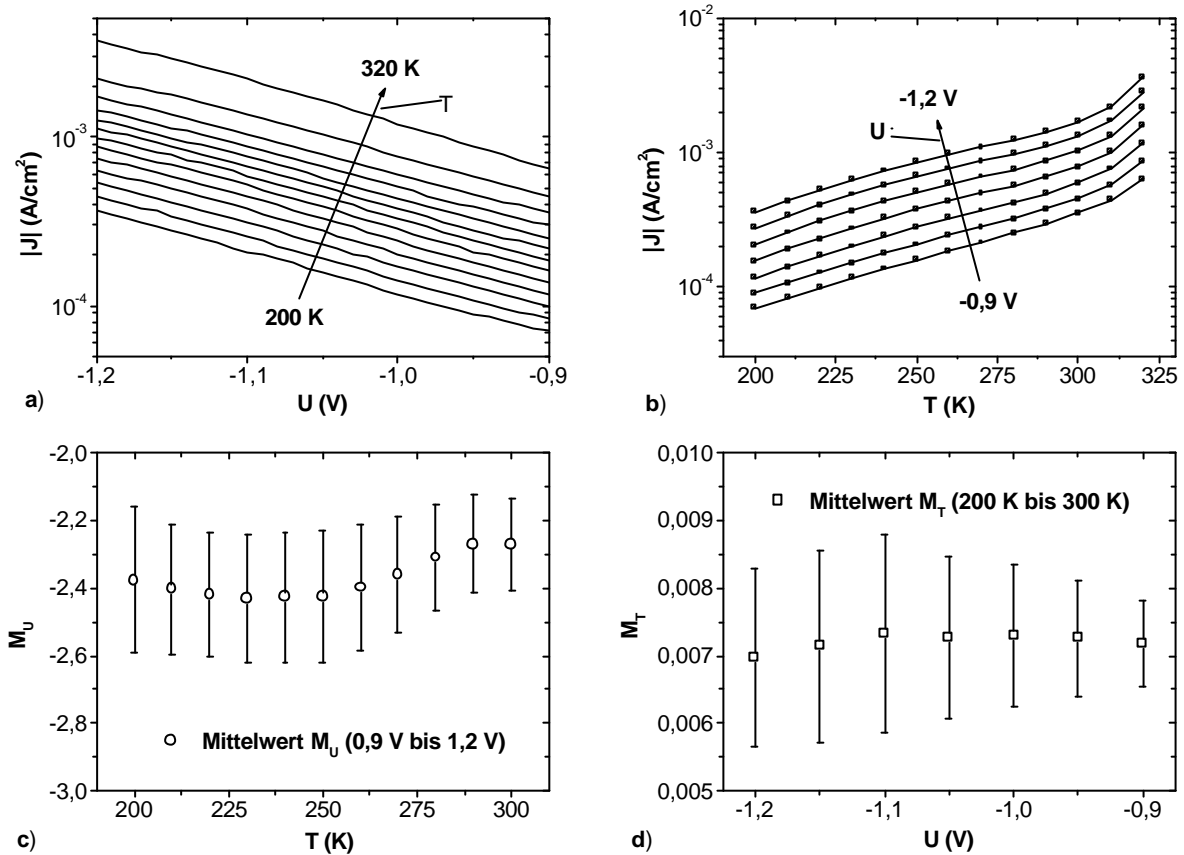
angegeben werden, wobei  $J_S(T)$  eine temperaturabhängige Funktion und  $U_0$  eine Konstante sind. In Abbildung 5.7 sind die Stromdichten in Abhängigkeit a) von der Spannung und b) von der Temperatur in Kurvenscharen dargestellt, bei denen jeweils der andere Parameter konstant gehalten wurde. Zum einen kann man daran erkennen, dass nicht nur die Abhängigkeit von der Spannung, sondern auch diejenige von der Temperatur exponentiell ist. Zum anderen erkennt man, dass die Steigungen  $M_U$  bzw.  $M_T$  des Logarithmus der Stromdichte in Abhängigkeit von der Spannung

$$M_U = \left. \frac{d \ln J_R}{dU} \right|_{T=\text{konst}}$$

bzw. in Abhängigkeit von der Temperatur

$$M_T = \left. \frac{d \ln J_R}{dT} \right|_{U=\text{konst}}$$

unabhängig von dem jeweils anderen Parameter sind (siehe Abbildung 5.7 c) und d)). Folglich können die Variablen Spannung und Temperatur als separabel behandelt werden.



**Abbildung 5.7:** Semi-logarithmische Darstellung der Stromdichten einer unbeleuchteten RTP-CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzelle in Abhängigkeit von a) der Spannung bei jeweils konstanten Temperaturen in dem Bereich von  $200 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$  mit  $DT = 10 \text{ K}$ , und b) von der Temperatur bei Spannungen von  $-1,20 \text{ V} \leq U \leq -0,90 \text{ V}$  mit  $DU = 0,05 \text{ V}$ ; für die entsprechenden Bereiche geben c) die Steigung  $M_U$  des Logarithmus der Stromdichte in Abhängigkeit von der Spannung und d) die Steigung  $M_T$  des Logarithmus der Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

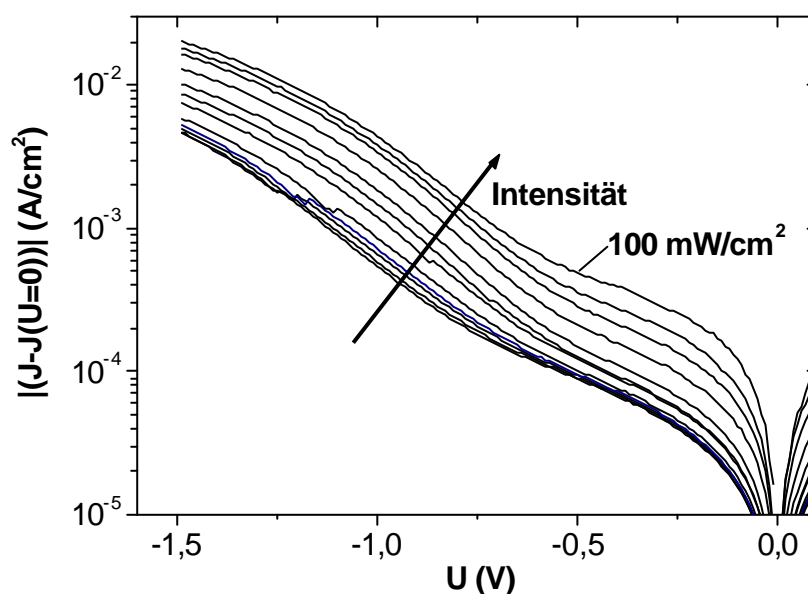
Folgend der empirische gefundenen Darstellung von Sharma [Sharma74] können wir nun die Gleichung (5.1) neu formulieren:

$$J_R = J_{S0} \exp\left(\frac{T}{T_0}\right) \exp\left(\frac{U}{U_0}\right) \quad (5.2)$$

Im Folgenden werden zunächst weitere Ergebnisse im Zusammenhang mit dem exponentiellen Anstieg der Stromdichte diskutiert, bevor im Abschnitt 5.7 die verschiedenen Ergebnisse aufgenommen werden, um ein Modell für den zugrunde liegenden Transport-Prozess zu formulieren.

## 5.5 Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte

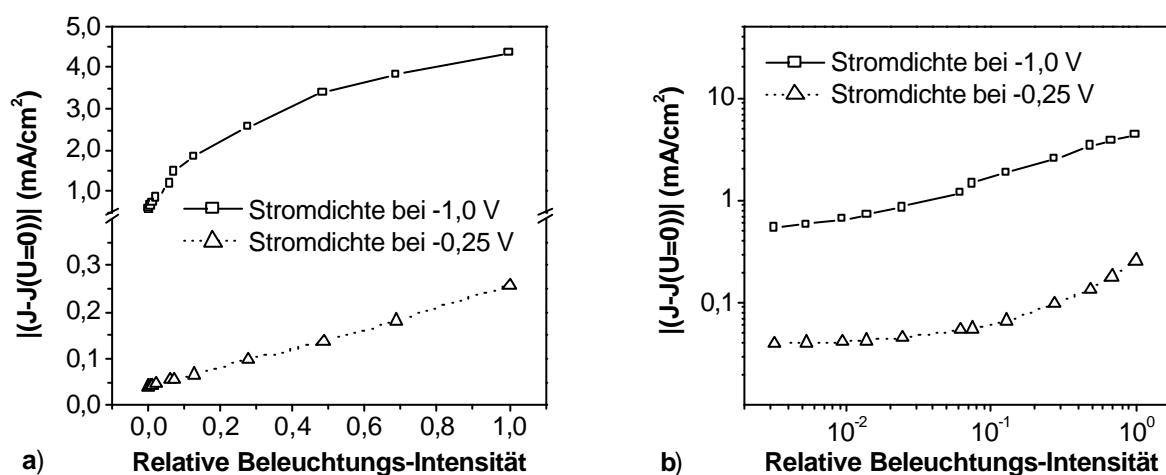
Die Abhängigkeit der Stromdichte von der Intensität und dem Spektrum der Beleuchtung unter negativen Spannungen größer als  $-0,5$  V ist ein wesentlicher Schlüssel zum Verständnis des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte in  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen. Der exponentielle Anstieg der Stromdichte, wie er in Abbildung 5.6 für Dunkelkennlinien gezeigt ist, steigt unter Beleuchtung deutlich an. Dieses bedeutet insbesondere gegenüber den anderen Chalkopyrit-Solarzellen eine starke Abweichung vom Superpositionsprinzip (siehe Abschnitt 2.2.2), nach dem sich die Hellkennlinie durch die Addition einer konstanten Photostromdichte aus der Dunkelkennlinie ableiten lässt. Zum Zwecke der besseren Vergleichbarkeit sind die Strom-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Beleuchtungs-Intensitäten in Abbildung 5.8 um jeweils deren Kurzschluss-Stromdichten verschoben worden, so dass die verschobenen Strom-Spannungs-Kennlinien alle durch den Ursprung verlaufen. In Abbildung 5.8 sind dann die Absolutbeträge der verschobenen Kennlinien semi-logarithmisch aufgetragen. Somit sollten die dargestellten Kennlinien bei Erfüllung des Superpositionsprinzips direkt übereinanderliegen. Hierbei wurden die verschiedenen Beleuchtungs-Intensitäten durch das Einbringen von Graufiltern mit verschiedenen optischen Dichten in den Strahlengang realisiert (siehe Kapitel 3).



**Abbildung 5.8:** Semi-logarithmische Darstellung der Stromdichten einer beleuchteten RTP- $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle in Abhängigkeit von der Spannung, wobei die relative Beleuchtungs-Intensität mit Hilfe von Graufiltern zwischen  $I_B = 0,0005$  und  $I_B = 1$  ( $I_B = 1$  entspricht ungefähr AM 1,5) variiert wurde; die Strom-Spannungs-Kennlinien für die verschiedenen Beleuchtungs-Intensitäten wurden jeweils um deren Kurzschluss-Stromdichten verschoben worden, so dass die verschobenen Strom-Spannungs-Kennlinien alle durch den Ursprung verlaufen.

In dem Spannungs-Bereich zwischen 0 V und  $-0,5$  V wächst die Stromdichte für die niedrigeren Beleuchtungs-Intensitäten deutlich langsamer mit der Intensität an, als in dem Bereich des exponentiellen Anstiegs. In dem Bereich des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte ändert sich die Steigung, also der Exponentialfaktor, mit der Intensität kaum.

In Abbildung 5.9 ist der Einfluss der Beleuchtungs-Intensität auf die Stromdichten exemplarisch für die Stromdichten bei  $-1,0$  V und  $-0,25$  V dargestellt. Man erkennt die unterschiedlichen Einflüsse der Beleuchtungs-Intensität auf den unteren Ast der Kennlinien bis ca.  $-0,5$  V und auf den Bereich des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte. Nur die Stromdichten bei einer Spannung von  $-1,0$  V, welche dem exponentiellen Anstieg der Stromdichte zugeordnet werden können, steigen in der logarithmischen Darstellung in Abbildung 5.9 b) nahezu linear an. Der Parameter  $J_{S0}$  in Gleichung (5.2) scheint exponentiell mit dem Logarithmus der Beleuchtungs-Intensität anzusteigen, was sich mit der Verschiebung eines Quasi-Fermi-Niveaus in Abhängigkeit von der Dichte an photo-generierten Ladungsträgern erklären ließe. Die Stromdichte bei einer Spannung von  $-0,25$  V hingegen steigt direkt proportional mit der Beleuchtungs-Intensität an, wie man in Abbildung 5.9 a) erkennen kann. Dieses entspricht einem effektiven Parallelwiderstand, der sich umgekehrt proportional zur Beleuchtungs-Intensität verhält. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die photo-generierten Ladungsträger mit ihrer Dichte direkt die Leitfähigkeit der parallelen Strompfade durch die Solarzelle beeinflussen. Unabhängig von den Erklärungen sind diese beiden Beobachtungen ein Hinweis darauf, dass diesen beiden Teilen der Strom-Spannungs-Kennlinien unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen.



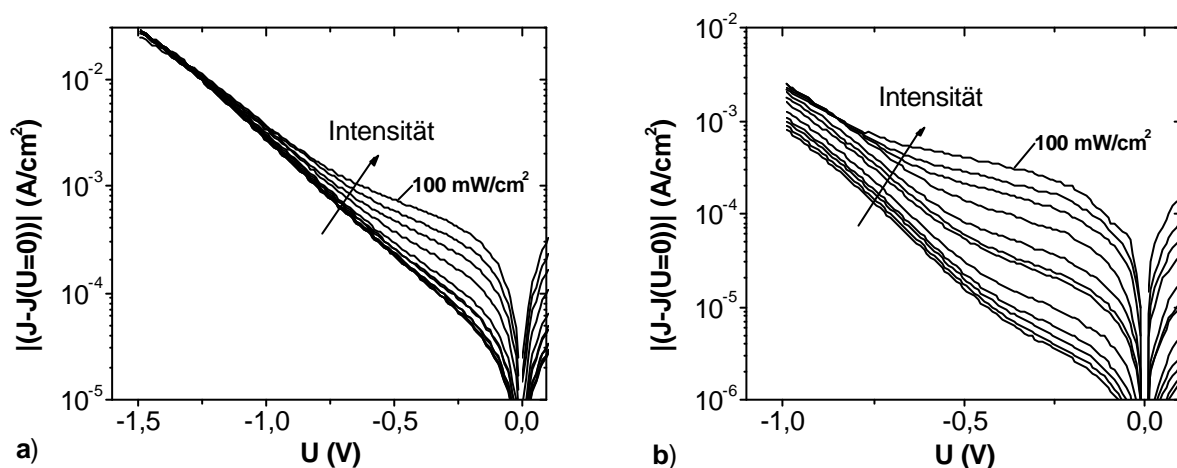
**Abbildung 5.9:** Abhängigkeit der in Abbildung 5.8 dargestellten Stromdichten von der relativen Beleuchtungs-Intensität bei jeweils konstanten negativen Spannungen von  $-1,0$  V und  $-0,25$  V in a) linearer Auftragung und b) logarithmischer Auftragung; wobei die relative Beleuchtungs-Intensität mit Hilfe von Graufiltern zwischen  $I_B = 0,0005$  und  $I_B = 1$  ( $I_B = 1$  entspricht ungefähr AM 1,5) variiert wurde.

#### Einfluss der Bestandteile der Solarzelle auf die Beleuchtungs-Abhängigkeit

In Abbildung 5.10 ist die Beleuchtungs-Abhängigkeit der, um die jeweiligen Kurzschluss-Stromdichten verschobenen, Hellkennlinien für zwei  $\text{CuInS}_2$ -basierte Solarzellen gezeigt, bei

denen zum einen nur a) die Pufferschicht und zum anderen nur b) die Absorberschicht von dem Aufbau einer typischen  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle abweicht (siehe Abschnitt 2.1.2).

a) Bei Solarzellen, deren Pufferschicht aus  $(\text{Cd,Zn})\text{S}$  besteht, welche mit dem ILGAR-Verfahren abgeschieden wurden [Muffler01, Muffler00], ist das Verhalten im unteren Ast bis ca.  $-0,5$  V unverändert gegenüber dem Verhalten der  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle, wie es in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Das Verhalten im Bereich des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte hingegen unterscheidet sich deutlich. Eine Abhängigkeit von der Beleuchtungs-Intensität ist hier nicht zu erkennen und das Superpositionsprinzip ist erfüllt. Da sich diese Solarzelle im Aufbau nur in der Pufferschicht unterscheidet, muss die Ursache für die Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte in der Pufferschicht oder an der Puffer/Absorber-Grenzfläche zu finden sein. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit der Beobachtung an  $\text{ZnO/CdS/CuInS}_2$ -Solarzellen, dass sich der exponentielle Anstieg der Stromdichte verringert, sobald das Spektrum so geändert wird, dass ein geringerer Teil des einfallenden Lichtes in der  $\text{CdS}$ -Pufferschicht absorbiert wird, wie es auch von Braunger et al. [Braunger96b] beobachtet wurde.



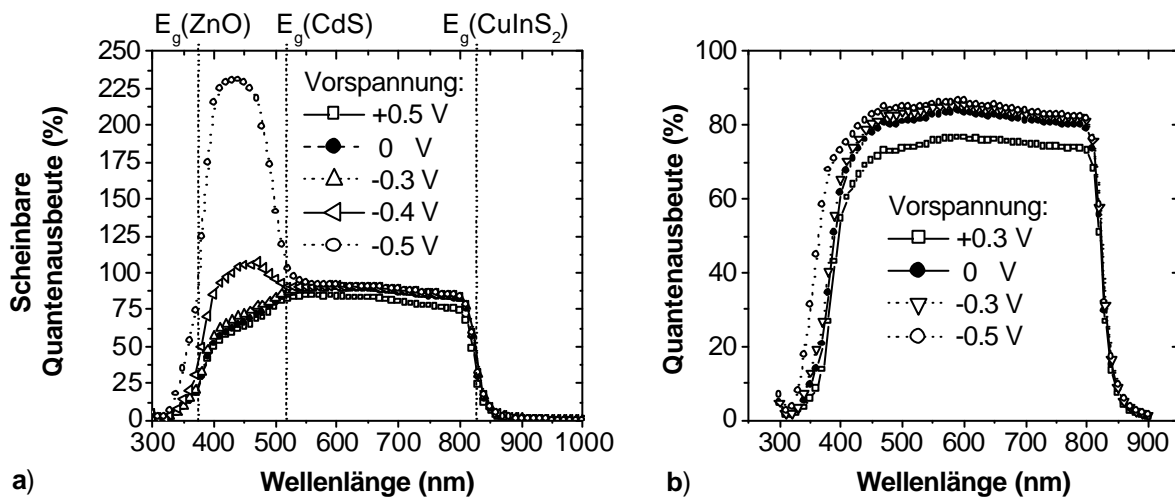
**Abbildung 5.10:** Einfluss der Variation der relativen Beleuchtungs-Intensität auf die, um die Kurzschluss-Stromdichte verschobenen, Hellkennlinien a) einer  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle mit einem ILGAR- $(\text{Cd,Zn})\text{S}$ -Puffer und b) einer  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle, deren Absorber mit Ag dotiert wurde, mit Variation der relativen Beleuchtungs-Intensität zwischen  $I_B = 0,0005$  und  $I_B = 1$  (entspricht ungefähr AM 1,5) bei einer Temperatur von 300 K.

b) In Abbildung 5.10 b) ist die Beleuchtungs-Abhängigkeit einer Solarzelle, deren  $\text{CuInS}_2$ -Absorber mit einem  $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu}+\text{In})$ -Anteil von 0,2 % dotiert wurde, dargestellt. Die Solarzelle wurde mit einer typischen  $\text{CdS}$ -Pufferschicht hergestellt (siehe Abschnitt 2.1.3). Man erkennt, dass bei dieser  $\text{CuInS}_2:\text{Ag}$ -basierten Solarzelle umgekehrt die Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte qualitativ unverändert gegenüber dem der  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle ist, wohingegen hier die Beleuchtungs-Abhängigkeit der Stromdichte in dem Spannungs-Bereich zwischen 0 V und  $-0,5$  V deutlich stärker ist als bei der typischen  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle (siehe Abbildung 5.8). Die Stromdichte unter voller Beleuchtung ist in diesem Spannungsbereich vergleichbar mit denen der typischen  $\text{CuInS}_2$ -

basierten Solarzellen, während die Werte für schwache Beleuchtungs-Intensitäten sehr viel niedriger als bei der typischen  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle liegen. Dieses ist eine Folge der bei den  $\text{CuInS}_2:\text{Ag}$ -basierten Solarzellen deutlich erhöhten effektiven Parallel-Widerstände, wie sie aus der Steigung im Nulldurchgang der Dunkelkennlinien bestimmt werden. Die erhöhten effektiven Parallel-Widerstände der  $\text{CuInS}_2:\text{Ag}$ -basierten Solarzellen wiederum korrelieren mit der verminderten lateralen Leitfähigkeit der silber-dotierten Absorberschichten [Werner01]. Somit kann man die verstärkte Beleuchtungs-Abhängigkeit des unteren Astes der Kennlinien von  $\text{CuInS}_2:\text{Ag}$ -basierten Solarzellen auf Eigenschaften der Absorberschicht zurückführen.

Zusammen mit der Beleuchtungs-Unabhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte der  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen mit ILGAR-Pufferschicht, legt dieses Verhalten den Schluss nahe, dass der Bereich des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte und das Verhalten in dem Spannungs-Bereich zwischen 0 V und  $-0,5$  V von unterschiedlichen Transport-Prozessen dominiert werden.

Die Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte geht einher mit einer scheinbaren Quantenausbeute-Überhöhung bei angelegten, negativen Spannungen im Absorptionsbereich des CdS. Diese wird untersucht um weiteren Aufschluss über den Einfluss der Pufferschicht auf den exponentiellen Anstieg der Stromdichte zu bekommen. Abbildung 5.11 a) und b) zeigen die Quantenausbeuten für a) eine typische  $\text{CuInS}_2$ -basierte Solarzelle und b) eine  $\text{CuInS}_2$ -basierte Solarzelle mit einer sehr dünnen CdS-Pufferschicht aus einer 1-minütigen Abscheidung (Standard: 7 Minuten) unter verschiedenen Vorspannungen. Die Quantenausbeute-Messungen sind in Anhang A beschrieben.



**Abbildung 5.11:** Quantenausbeuten unter variierter Vorspannungen a) einer typischen  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle und b) einer  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle mit einer CdS-Pufferschicht aus einer 1-minütigen Abscheidung (Standard: 7 Minuten).

Bei den Messungen ohne Vorspannung erkennt man das Anwachsen der Quantenausbeute für kleine Wellenlängen bei Photonen-Energien kleiner der Bandlücke der ZnO-Fensterschicht



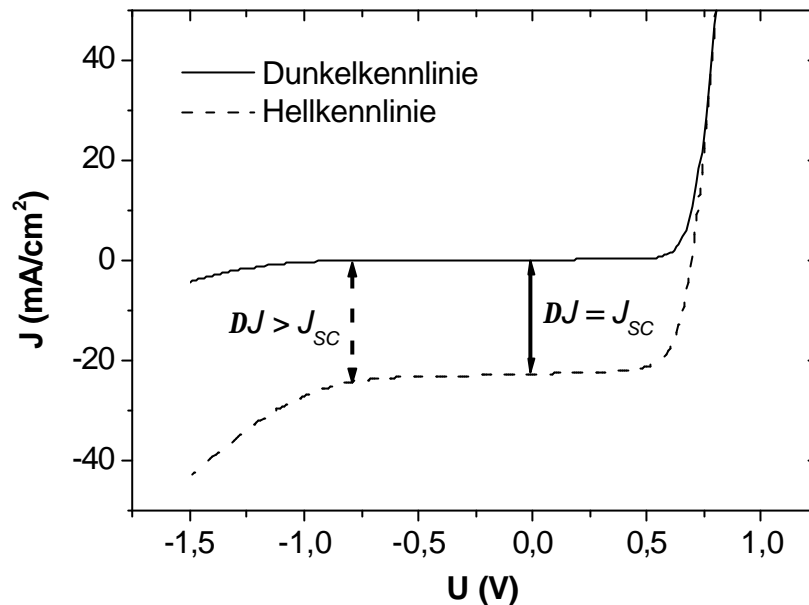
( $I_g^{ZnO} \cong 375$  nm). Photonen mit kleineren Wellenlängen werden in der ZnO-Fensterschicht absorbiert und tragen nicht zum Photostrom bei. Auf der anderen Seite werden für große Wellenlängen oberhalb der Bandlücke des Absorbers ( $I_g^{CdS} \cong 825$  nm) keine photoinduzierten Ladungsträgerpaare mehr generiert. Bei der CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzelle sieht man zusätzlich eine verminderte Sammlung im Absorptionsbereich des CdS ( $I_g^{ZnO} < I < I_g^{CdS} \cong 515$  nm). Photonen, die im CdS absorbiert werden, tragen praktisch nicht zur Sammlung von photoinduzierten Ladungsträgern bei [Hengel00b]. Folglich ist die Sammlung im CdS für den Photostrom vernachlässigbar.

Die Quantenausbeute der CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzelle ist im Absorptionsbereich des CdS bei einer angelegten Spannung von -0,5 V mit Werten von über 100 % deutlich überhöht. Bei der Quantenausbeute-Messung handelt es sich um eine Kleinsignalmessung, bei der das Referenzsignal durch eine Schlitzscheibe (Chopper) auf die Probe fällt. Der zunächst in einem Strom-Spannungs-Wandler gewandelte Photostrom kann somit in einem LockIn-Verstärker frequenzselektiv verstärkt werden. Bei Kontrolle sowohl des Mess- als auch des Referenzsignal über einen Oszilloskopen stellt man fest, dass das Mess-Signal in dem Wellenlängen-Bereich der scheinbaren Quantenausbeute-Überhöhung gegenüber dem anregenden Signal zeitlich verzögert ist. Somit handelt es sich in diesem Wellenlängenbereich unter negativen Spannungen größer als -0,3 V nur um eine scheinbare Quantenausbeute, da nicht die Differenz zwischen zwei stationären Zuständen gemessen wird. Als Größenordnung für die charakteristische Zeitkonstante wurde aus der Signalform  $10^{-2}$  s bestimmt. Dieses ist nur für die Emission oder den Einfang von Ladungsträgern für Störstellen mit geringer Emissionswahrscheinlichkeit zu erwarten, wie es in Abschnitt 5.7 diskutiert wird.

Bei den untersuchten Solarzellen wurde die Dauer der CdS-Abscheidung in sechs Schritten zwischen 7 Minuten und 1 Minute variiert, wovon in Abbildung 5.11 a) und b) nur die Extremfälle dargestellt sind. Im Absorptionsbereich des CdS nehmen mit abnehmender Schichtdicke der CdS-Puffer-Schicht sowohl die Verminderung der Quantenausbeute ohne Vorspannung, als auch die scheinbare Quantenausbeute-Überhöhung bei angelegten, negativen Spannungen ab.

Den Zusammenhang mit der Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte kann man verstehen, wenn man die Differenz zwischen Dunkel- und Hellkennlinie einer CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzelle wie in Abbildung 5.12 betrachtet. Bei der Messung der Quantenausbeute wird bei der jeweiligen Wellenlänge der, durch die Beleuchtung induzierte, Strom gemessen. Ohne angelegte Spannung ergibt deswegen die Integration über alle Wellenlängen die Kurzschluss-Stromdichte  $J_{SC}$ . Unter negativen Spannungen kann sich die Raumladungszone gegenüber dem spannungsfreien Fall aufweiten und dadurch die Quantenausbeute noch verbessert werden. Solange sich jedoch Dunkel- und Hellkennlinie qualitativ nur um die photoinduzierte Stromdichte unterscheiden, können keine Quantenausbeuten von über 100 % zustande kommen. Wie man in Abbildung 5.12 jedoch erkennt, ist für eine CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzelle aufgrund der Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte das Superpositionsprinzip in diesem Spannungsbereich ganz deutlich verletzt. Deswegen ist die in der Quantenausbeute gemessene Differenz zwischen Dunkel- und Hellkennlinie unter negativen Spannungen und Beleuchtung des CdS deutlich größer als die photoinduzierte Stromdichte, womit Werte der

scheinbaren Quantenausbeute von über 100 % Prozent möglich werden. Die Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte ist somit für die an  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen beobachtete scheinbare Quantenausbeute-Überhöhung verantwortlich.



**Abbildung 5.12:** Dunkel- und Hellkennlinie einer  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle zur Verdeutlichung des Einflusses der Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte auf die Quantenausbeute-Messungen unter negativen, angelegten Spannungen.

In Übereinstimmung mit dem aufgezeigten Zusammenhang verringern sich mit der Schichtdicke des CdS sowohl die scheinbare Quantenausbeute-Überhöhung als auch die Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte. Entsprechend verhält es sich auch bei den  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen mit ILGAR-(Cd,Zn)S-Pufferschichten. Bei ihnen tritt weder ein beleuchtungs-abhängiger exponentieller Anstieg der Stromdichte, noch eine scheinbare Quantenausbeute-Überhöhung auf.

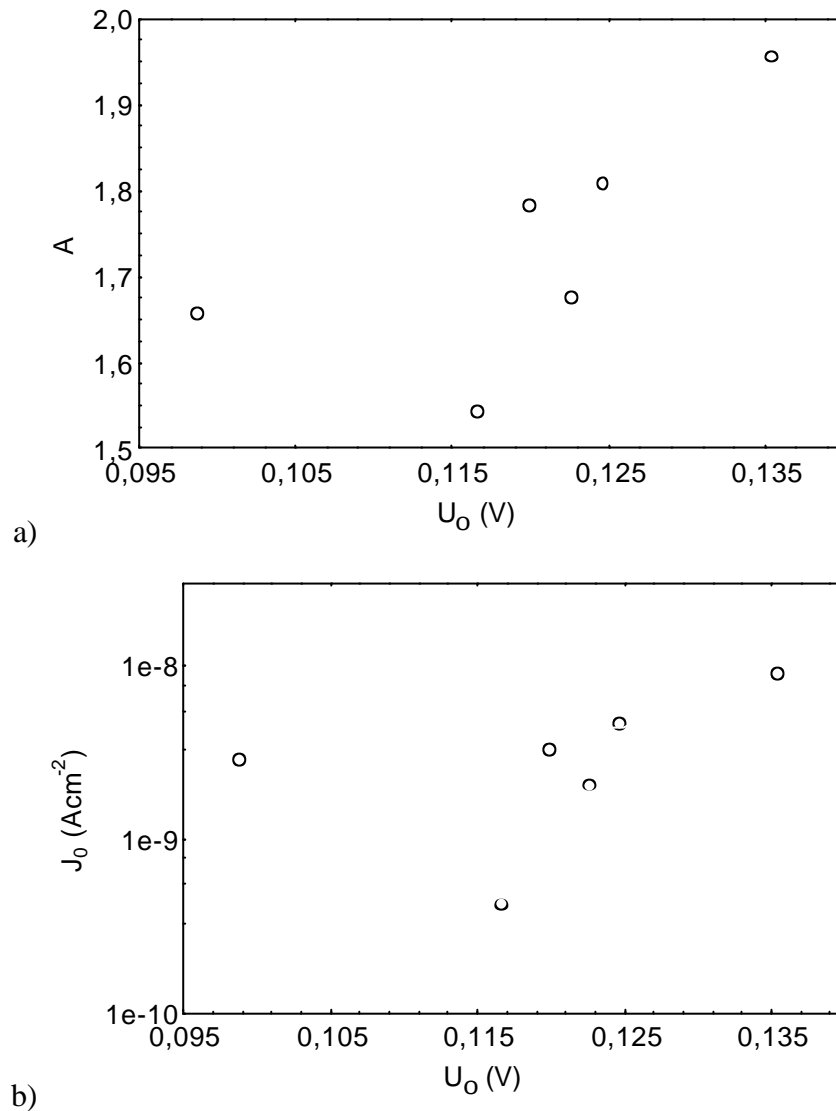
## 5.6 Relation der Transport-Eigenschaften unter positiven und negativen Spannungen

Nachdem im Abschnitt 5.4 gezeigt wurde, dass der exponentielle Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen in Zusammenhang mit Tunnel-Prozessen erklärt werden kann, soll hier überprüft werden, ob es eine Abhängigkeit zwischen den Stärken der Tunnel-Einflüsse auf die Transport-Prozesse unter positiven und negativen Spannungen gibt. Die Signifikanz und die Variation der Tunnel-Einflüsse bei den Transport-Prozessen unter positiven Spannungen wurde in Abschnitt 4.2.4 gezeigt. Dabei wurde die Stärke des elektrischen Feldes im Absorber und an der Heterogrenzfläche als wesentlicher Einflussfaktor auf die Stärke des Tunnelbeitrags diskutiert. Vor diesem Hintergrund findet man bereits einen

Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen den Transport-Prozessen unter positiven Spannungen und dem exponentiellen Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen bei [Braunger96a], nach dem eine Zn-Dotierung der Absorberschicht einer CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzelle einen schwächeren Einfluss von Tunnel-Prozessen unter positiven Spannungen und eine Verminderung des exponentiellen Anstiegs unter negativen Spannungen bewirkt.

Folgend der Gleichung (5.1) werden aus Kurvenanpassungen jeweils des exponentiellen Astes der Kennlinien oberhalb von ca. -0,75 V (siehe z.B. Abbildung 5.8) die Parameter  $J_S$  und  $U_0$  zur Beschreibung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte gewonnen, um diese mit den aus Abschnitt 4.2 bekannten Parametern  $A$  und  $J_0$  zur Beschreibung der Transport-Prozesse unter positiven Spannungen zu vergleichen. Besonderes Augenmerk muss dabei auf die Vergleichbarkeit der Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien zur Bestimmung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte gelegt werden, da dieser nicht nur wie oben gezeigt vom Beleuchtungszustand, sondern zusätzlich auch noch von der direkten Vorgeschichte beeinflusst sein kann (Metastabilität). Die hier ausgewerteten Strom-Spannungs-Kennlinien wurden alle bei 300 K ohne Beleuchtung gemessen und stammen aus vollständigen  $J(U,T)$ -Messprogrammen, bei denen alle Solarzellen vor der Messung gleiche Temperatur- und Beleuchtungsschritte gesehen haben und die Messungen somit vergleichbar sind.

In Abbildung 5.13 werden a) die Dioden-Qualitäts-Faktoren  $A$  und b) die Sperrsättigungs-Stromdichten  $J_0$  verschiedener CuInS<sub>2</sub>-basierter Solarzellen über dem jeweiligen Parameter  $U_0$  zur Beschreibung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen aufgetragen. Man erkennt in beiden Graphen jeweils einen leichten Anstieg der Dioden-Qualitäts-Faktoren  $A$  und der Sperrsättigungs-Stromdichte  $J_0$  mit dem Parameter  $U_0$  zur Beschreibung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen. Die möglichen Ursachen einer solchen Relation werden im Abschnitt 5.7 diskutiert.



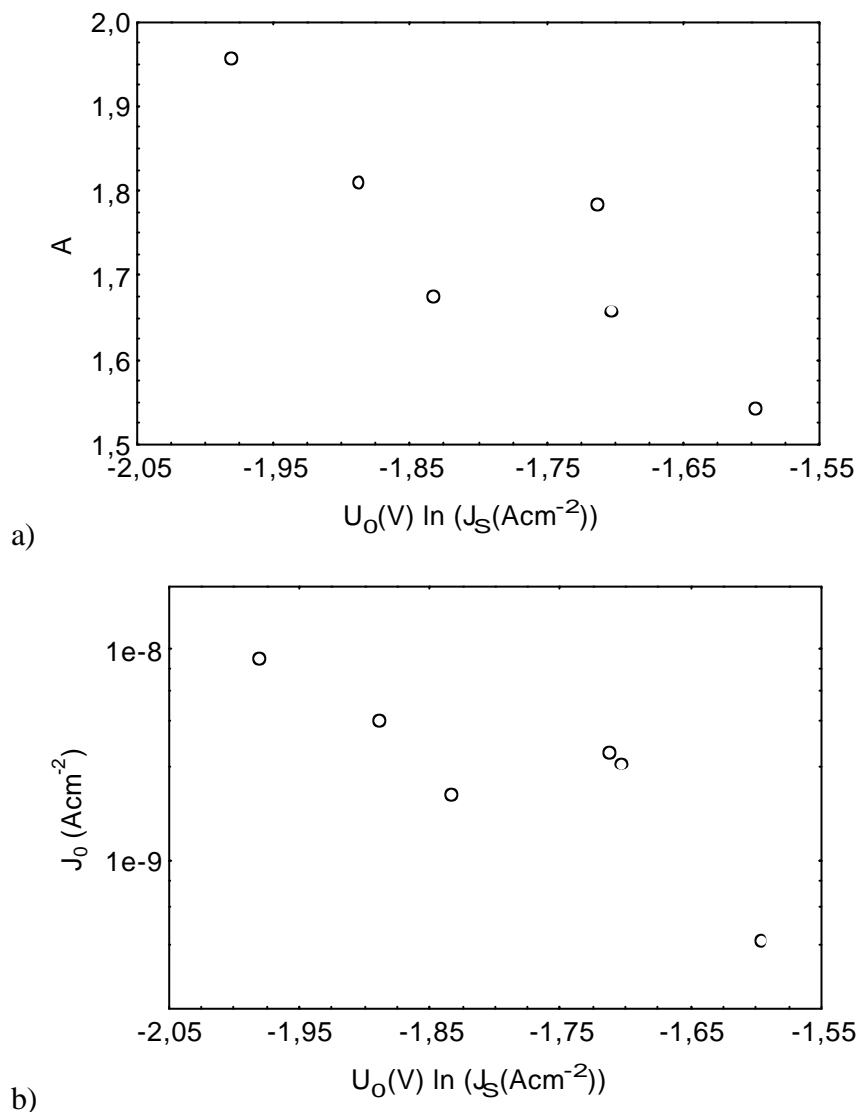
**Abbildung 5.13:** Relation des Parameters  $U_0$  (Gleichung (5.1)) zur Beschreibung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen mit denen zur Beschreibung des Transportverhaltens unter positiven Spannungen durch die Parameter  $A$  und  $J_0$  (Gleichung (2.21)) von verschiedenen CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen bei jeweils 300 K.

Deutlicher wird die Abhängigkeit, wenn man die Gleichung zur Beschreibung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte so umstellt, dass man die beiden eingehenden Parameter zu einer Konstante zusammenfasst. Dazu betrachte man Gleichung (5.1) bei konstanter Temperatur und forme diese mit dem Ziel um, einen reinen Exponential-Term zu erhalten:

$$J_R = \exp\left(\frac{1}{U_0}(U_0 \ln J_S + U)\right) \quad (5.3)$$

Als eine geeignete Konstante zur Beschreibung der Größe der Tunnelstromdichte  $J_S$  unter negativen Spannungen erkennt man nun den Ausdruck  $U_0 \ln J_S$ . Über diesem sind in Abbildung 5.14 wieder die beiden Parameter (a) Dioden-Qualitäts-Faktor  $A$  und (b) Sperrsättigungs-Stromdichte  $J_0$  aufgetragen. Es zeigt sich: Mit dem betragsmäßigen

Anwachsen der Größe  $U_0 \ln J_S$  steigen sowohl der Dioden-Qualitäts-Faktor als auch die Sperrsättigungs-Stromdichte an. Mit einem Anwachsen der Tunnelstromdichte unter negativen Spannungen steigt also der Tunnel-Einfluss auf den Transport-Prozess unter positiven Vorspannungen.



**Abbildung 5.14:** Relation von  $U_0 \ln J_S$  zur Beschreibung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen mit den Parametern  $A$  und  $J_0$  zur Beschreibung des Transportverhaltens unter positiven Spannungen; von  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen bei jeweils 300 K.

## 5.7 Generations-Tunnel-Modell

In diesem Abschnitt sollen nun die verschiedenen experimentellen Ergebnisse bezüglich des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen in  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen mit einem Modell für den Ladungsträger-Transport erklärt werden. In den Abschnitten 5.2 und 5.3 wurde gezeigt, dass Modelle die von einem signifikanten

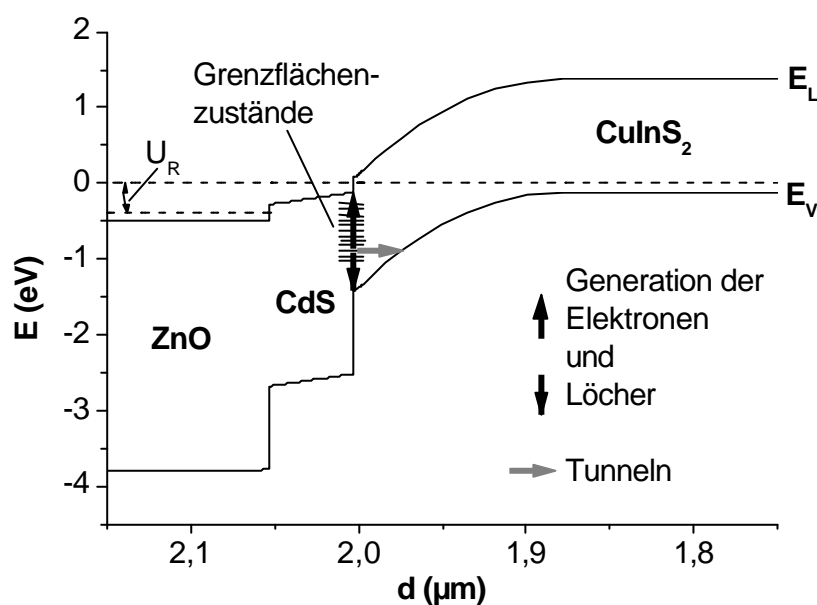
Einfluss von CdS-Kanälen durch den  $\text{CuInS}_2$ -Absorber auf die Transporteigenschaften ausgehen den exponentiellen Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen der  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen nicht erklären können. Effekte, die durch die Polykristallinität des Materials verursacht werden, sollen im Weiteren mit eindimensionalen Modellen zur Erklärung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen beschrieben werden, in denen Einflüsse von nicht planaren Grenzflächen speziell an der Puffer/Absorber-Grenzfläche mit effektiven eindimensionalen Größen beschrieben werden.

Folgend den Ergebnissen des Abschnittes 5.4 wird angenommen, dass dem exponentiellen Anstieg der Stromdichte ein Tunnel-Prozess zugrunde liegt (siehe Abbildung 5.6). Wie in Abschnitt 5.1 diskutiert wurde, kommt jedoch ein Zener-Tunnel-Effekt, ohne jegliche Beteiligung von Störstellen aufgrund des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte schon bei sehr geringen negativen, angelegten Spannungen als Erklärung nicht in Frage. Von Kochan [Kochan80] und Sharma [Sharma74] werden Tunnel-Prozesse in Abhängigkeit unterschiedlicher Bänderdiagramme in p-n-Heterostrukturen diskutiert. Zusammen mit der Betrachtung der in Abschnitt 2.2.3 diskutierten Bänderdiagramme ist erkennbar, dass für  $\text{CuInS}_2$ -basierte Solarzellen nur Tunnel-Prozesse über Störstellen an der Puffer/Absorber-Grenzfläche oder in dem Absorber-Volumen in Frage kommen, da ein ausgeprägter „Spike“ (lokales Maximum bzw. Minimum im Bandverlauf des Leitungsbandes bzw. des Valenzbandes) an der CdS- $\text{CuInS}_2$ -Grenzfläche weder im Leitungsband noch im Valenzband auftritt. Des weiteren muss ein Modell folgende Eigenschaften des CdS/ $\text{CuInS}_2$ -Heteroübergangs erklären können:

- i. Die Interpretation von defektspektroskopischen Messungen an  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen ergab für alle untersuchten Solarzellen eine Inversion der  $\text{CuInS}_2$ -Oberfläche, wie sie durch eine hohe Grenzflächen-Zustandsdichte hervorgerufen werden kann [Siemer00]. Neben verschiedenen in der Literatur diskutierten Hinweisen auf eine Inversion der Grenzfläche bei Chalkopyrit-Solarzellen zeigen numerische Simulationen, dass die wesentlichen Eigenschaften der  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen nur unter Annahme einer Grenzflächen-Inversion erklärt werden können [Klenk01] (siehe Abschnitt 2.2.3).
- ii. Wie in Abschnitt 4.2.4 gezeigt wurde, findet die dominierende Rekombination bei  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen unter positiven Spannungen an der Grenzfläche oder tunnelunterstützt in der Raumladungszone nahe der Grenzfläche statt. Unter negativen Spannungen werden die Feldstärken weiter erhöht. Zusammen mit der in Abschnitt 5.6 beschriebenen Relation von Transport-Eigenschaften unter positiven und negativen Spannungen, legen diese Ergebnisse nahe, dass in beiden Fällen Tunnel-Prozesse zwischen Grenzflächenzuständen und dem Valenzband des Absorbers stattfinden, und der Generationsstrom, welcher zum exponentiellen Anstieg der Stromdichte führt, von diesen Tunnel-Prozessen dominiert wird.
- iii. Der exponentielle Anstieg der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen und speziell dessen in Abschnitt 5.5 diskutierte Beleuchtungs-Abhängigkeit weisen eine starke Abhängigkeit von dem Zustand der Grenzfläche zwischen Pufferschicht und Absorber auf. Inwieweit das im Folgenden aufzustellende Modell die Beleuchtungs-Abhängigkeit erklären kann, soll im letzten Teil dieses Abschnittes diskutiert werden.

- iv. Die Strom-Spannungs-Charakteristika müssen der Form nach mit der Gleichung (5.2) beschrieben werden können.

Das Modell, welches die geforderten Bedingungen erfüllt, wird in Abbildung 5.15 schematisch dargestellt. Als Umkehrprozess zur Rekombination über Grenzflächenzustände werden die Elektronen-Loch-Paare über eine Verteilung von Störstellen an der Grenzfläche generiert und von dem Feld der Raumladungszone getrennt. Dabei müssen jedoch nur die generierten Elektronen mit ausreichender Energie bis in das Leitungsband des CdS angeregt werden. Die Löcher können neben der Anregung bis ins Valenzband des Absorbers an der Grenzfläche aufgrund der großen Feldstärke im Absorber nahe der Grenzfläche von den Grenzflächenzuständen direkt in Zustände des Valenzbandes tunneln, welche örtlich tiefer in dem Absorber liegen und gleichzeitig ein niedrigeres Potential für die Löcher haben. Da die Generation dabei über eine effektiv verminderte Bandlücke stattfindet, ist die Generationsrate sehr viel höher als ohne Beteiligung von Tunnel-Prozessen (siehe Abschnitt 2.2.5). Dieser Tunnel-Prozess dominiert den Ladungsträger-Transport in dem Spannungsbereich des exponentieller Anstiegs der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen (Bereich I in Abbildung 2.6).



**Abbildung 5.15:** Ausschnitt aus dem mit SCAPS [Burgelman99, Niemegeers96] berechneten Bänderdiagramm des ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Übergangs unter negativer, angelegter Spannung  $-U_R = U = -0,4 \text{ V}$  zur Verdeutlichung der Generation von Ladungsträger über Grenzflächenzustände, bei der die Löcher auch in das Valenzband des Absorbers tunneln können.

Die Ableitung der Strom-Spannungs-Charakteristik dieses Transport-Prozesses folgt der Vorgehensweise von Chynoweth [Chynoweth61] bei der Beschreibung von Tunnel-Prozessen über Zustände in der Bandlücke von Esaki-Tunnel-Dioden. Dazu ist anzumerken, dass für einen Tunnel-Prozess nur die Form der zu durch-tunnelnden Barriere und nicht die Richtung

des elektrischen Feldes ausschlaggebend ist. Somit gibt es keinen prinzipiellen Unterschied in der Beschreibung von Tunnel-Prozessen von dem Valenzband der Absorberschicht in Grenzflächenzustände, wie sie bei der Rekombination über Grenzflächenzustände auftreten, und Tunnel-Prozessen in umgekehrter Richtung, wie sie bei der Generation über Grenzflächenzustände auftreten. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch die unter negativen Spannungen deutlich erhöhte Feldstärke nahe der Grenzfläche.

Sei  $D_G$  die Besetzungs-Dichte der Zustände an der Grenzfläche, von denen die Löcher in das Valenzband tunneln, und  $E$  die energetische Lage dieser Zustände über der Valenzbandkante des Absorbers. Der Tunnelcharakter, wie er in Abschnitt 5.4 gezeigt wurde, impliziert, dass der Tunnelübergang und nicht die Generation sowie die Besetzung der Grenzflächenzustände in und aus dem Leitungsband raten-limitierend für den exponentiellen Anstieg der Stromdichte ist. Somit ist die Generationsstromdichte gegeben durch [Chynoweth61]:

$$J_R = C_1 D_G P_T \quad (5.4)$$

wobei  $P_T$  die Tunnelwahrscheinlichkeit aus den Grenzflächenzuständen in das Valenzband, und  $C_1$  eine Konstante ist.

Zunächst soll nun die Tunnelwahrscheinlichkeit  $P_T$  betrachtet werden. Unter Verwendung der Wentzel-Kramers-Brillouin-Methode zur Bestimmung einer Tunnelrate durch eine zeitunabhängige eindimensionale Potential-Barriere der Breite  $a$  (siehe Abschnitt 2.2.4.2), kann nach [Griffiths95] die Tunnelwahrscheinlichkeit mit

$$P_T \cong e^{-2g}, \quad \text{mit} \quad g \equiv \frac{1}{\hbar} \int_0^a |p_T(x)| dx \quad (5.5)$$

berechnet werden, wobei

$$p_T(x) \equiv \sqrt{2m^* [U_b(x) - E]}.$$

Dabei ist  $m^*$  die effektive Masse der Löcher und  $U_b(x)$  beschreibt den Verlauf der Potential-Barriere. Diese Näherung setzt voraus, dass die charakteristische Distanz, über die sich das Potential merklich ändert, klein gegenüber der Wellenlänge der Wellenfunktion zur Beschreibung des tunnelnden Partikels ist. In unserem Fall ist die Energie  $E$  durch die energetische Lage der Störstellen an der Grenzfläche gegeben. Nehmen wir im einfachsten Fall eine konstante Ladungsdichte  $N_A^*$  in der Raumladungszone mit der Weite  $w_p$  an, so ergibt sich ein parabolischer Verlauf für das Potential [Würfel95]:

$$U_b(x) = \frac{eN_A^*}{2e} (-x + w_p)^2 + C_2 \quad (5.6)$$

wobei  $C_2$  eine Konstante ist (siehe Abschnitt 2.2.1).

Unter der Annahme, dass der Potentialabfall über dem Absorber  $U_b(x=0)$  proportional zur angelegten Spannung  $U$  ist, soll nur die qualitative Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $U$  ermittelt werden, weswegen in der Auswertung der Integrals in (5.5) nur die stärkste Abhängigkeit von  $x$  betrachtet wird. In erster Ordnung ist  $p_T(x)$  proportional zu  $x$ . Die Integration und das Einsetzen der Integrationsgrenzen in Gleichung (5.5) führt somit zu einer quadratischen Abhängigkeit von  $a$ . Für eine feste Nettodotierung  $N_A^*$  variiert die Breite  $a$  der Potential-Barriere in einem festen energetischen Abstand des betrachteten



Grenzflächenzustandes von der Valenzbandkante an der Heterogrenzfläche ( $x=0$ ) nach Gleichung (5.6) mit

$$a \propto \sqrt{U}.$$

Setzt man dieses wiederum ein, ergibt sich letztendlich

$$g \propto \int_0^{\sqrt{U}} |x| dx \propto U,$$

und in erster Ordnung für die Tunnelwahrscheinlichkeit

$$P_T \cong \exp\left(\frac{U}{U_0}\right),$$

mit einer negativen Konstanten  $U_0$ .

Inwieweit sich signifikante Einflüsse dieser Tunnel-Prozesse mit den gemessenen Raumladungszonen-Weiten von 150 nm bis 300 nm [Siemer00] in Einklang bringen lassen, wurde bereits in Abschnitt 4.2.4 diskutiert. Mögliche Erklärungen sind entweder eine zur Grenzfläche hin deutlich ansteigende Nettodotierung, oder Störstellen in der Raumladungszone, über die Tunnel-Prozesse in mehreren Schritten möglich werden. In jedem Fall ist jedoch für negative Spannungen eine schmalere Potential-Barriere und damit auch höhere Tunnel-Wahrscheinlichkeiten als unter positiven Spannungen zu erwarten.

Zur Klärung der Besetzungs-Dichte der Grenzflächen-Störstellen  $D_G$  und deren Einflussgrößen soll diskutiert werden, ob sich deren Besetzung mit einer Quasi-Fermi-Verteilung beschreiben lässt. Unabhängig von der Lage und der Verteilung von Störstellen in der Bandlücke oder an der Grenzfläche ist die Wahrscheinlichkeit der Besetzung einer Störstelle im Falle des thermischen Gleichgewichtes durch den Fermi-Dirac-Faktor gegeben [Blakemore62]. Unter Nicht-Gleichgewichts-Bedingungen wird zur Beschreibung der energetischen Ladungsträger-Verteilungen davon ausgegangen, dass die Streuprozesse jeweils innerhalb der Leitungsband-Elektronen, sowie der Löcher im Valenzband untereinander, schneller ablaufen als der Einfang und die Emission in und aus den Störstellen. Somit können die Ladungsträger-Verteilungen im Leitungsband und im Valenzband jeweils mit einem Quasi-Fermi-Niveau beschrieben werden. Nach Landsberg [Landsberg57] kann die Verteilung der Elektronen auf die Störstellen innerhalb der Bandlücke unter bestimmten Bedingungen auch in einem stationären Nicht-Gleichgewichts-Fall mit einem Quasi-Fermi-Niveau für die Störstellen-Besetzung beschrieben werden. Dieses gilt nur im Falle einer geringen Abweichung vom Gleichgewichts-Fall für monovalente Störstellen. Für multivalente Störstellen zeigt Sah zwar, dass deren Besetzung nicht mehr mit einem effektiven Fermi-Niveau für Störstellen beschrieben werden kann [Sah58], trotzdem folgt die Störstellen-Besetzung der Form nach einer Boltzmann-Verteilung.

Wir nehmen im Weiteren eine Verteilung von monovalenten Störstellen an der Grenzfläche an. Aufgrund der starken Inversion der Grenzfläche fällt der größte Teil der angelegten Spannung über dem Absorber ab. Deswegen sollten weder das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen, noch das Quasi-Fermi-Niveau für die Besetzung der Störstellen eine sehr starke Spannungsabhängigkeit aufweisen. Somit lässt sich die beobachtete Temperatur-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte näherungsweise mit einer Besetzungs-Wahrscheinlichkeit der Grenzflächenzustände nach Fermi-Dirac erklären. Nähert

man die Fermi-Verteilung für hohe Temperaturen mit einem Boltzmann-Term an, so ergibt sich durch das Einsetzen der Tunnel-Wahrscheinlichkeit und der Besetzungs-Dichte in die Gleichung (5.4):

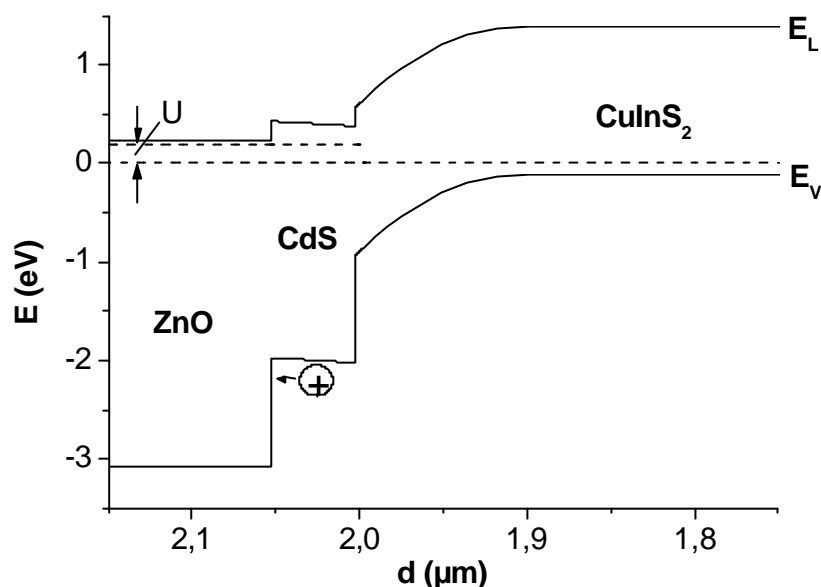
$$J_R = C_1 D_G P_T \cong C_1 \exp\left(\frac{T}{T_0}\right) \exp\left(\frac{U}{U_0}\right) \quad (5.7)$$

Dieses einfache Transportmodell ist somit geeignet, qualitativ sowohl die Spannungs- als auch die Temperatur-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen, wie sie in 5.4 beschrieben wurden, zu erklären. Des weiteren erklärt dieses Modell die Relation der Stromdichten unter angelegten, positiven und negativen Spannungen (siehe Abschnitt 5.6), da es sich in beide Richtungen um die Potential-Barriere zwischen Zuständen an der Heterogrenzfläche und dem Valenzband im Volumen des Absorbers handelt, die jeweils bei unterschiedlichen anliegenden Spannungen in umgekehrter Richtung durchtunnelt wird (vergleiche Abbildung 2.10 und Abbildung 5.15). Die in Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 dargestellten Abhängigkeiten können im Rahmen dieses Modells mit Änderungen in der Breite der Potential-Barriere vom Absorber zur Heterogrenzfläche erklärt werden. Für schmaler werdende Potential-Barrieren unter Gleichgewichtsbedingungen (0 V) steigt nach diesem Modell der Einfluss der Tunnelprozesse sowohl unter positiven als auch unter negativen Spannungen an.

Es soll nun geklärt werden, wie ein solches Model die Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen erklären kann. Die wichtigste Beobachtung bezüglich der Beleuchtungs-Abhängigkeit ist, dass der exponentielle Anstieg der Stromdichte nur bei solchen Solarzellen beleuchtungs-abhängig ist, in deren Pufferschicht in signifikantem Umfang Licht absorbiert wird und in freie Ladungsträgerpaare umgewandelt werden kann. Weder bei den Solarzellen mit sehr dünnen CdS-Schichten, wie sie in Abschnitt 5.5 diskutiert wurden, noch bei den Solarzellen mit ILGAR-Pufferschichten oder mit ILGAR-ZnO-Schichten tritt eine Beleuchtungs-Abhängigkeit auf. In der Literatur werden verschiedene Modelle diskutiert, nach denen die unter Beleuchtung im CdS photogenerateden Löcher einen wesentlichen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinien von Chalkopyrit-Solarzellen haben können [Rau01a, Zabierowski00, Topic97, Igalson00a, Igalson01, Hengel00b, Burgelman97]. Betrachtet werden dabei zumeist metastabile Effekte, bei denen die infolge der Beleuchtung mit blauem Licht drastisch gestiegene Löcher-Konzentration im Valenzband der CdS-Pufferschicht die Besetzung und damit den Ladungszustand von tiefen Störstellen in der CdS-Pufferschicht ändert. Der veränderte Potentialverlauf beeinflusst als Folge dessen die Transport-Prozesse in dem Heteroübergang [Eisgruber97].

Ein solcher Einfang von photogenerateden Löchern in tiefe Störstellen in der CdS-Pufferschicht nahe der Absorber/Puffer-Grenzfläche kann auch die Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte erklären. Bei angelegter, negativer Spannung kehrt sich ab einer gewissen Grenzspannung gegenüber angelegter, positiver Spannung (vergleiche Abbildung 5.15 Abbildung 5.16) die Feldrichtung in der CdS-Schicht um. Somit werden unter ausreichender negativer, angelegter Spannung Löcher, die in der

CdS-Schicht unter Beleuchtung generiert werden, effektiv zur Grenzfläche zwischen CdS-Schicht und  $\text{CuInS}_2$ -Absorber transportiert. Dort können die Überschuss-Ladungsträger von tiefen Störstellen in der Grenzflächenregion der CdS-Schicht eingefangen werden und metastabile positive Ladungen erzeugen. Positive Ladungen in der Nähe der Grenzfläche bewirken eine stärkere Inversion der Grenzfläche, ohne jedoch die Nettodotierung des Absorbers zu verändern. Somit wird die gleiche Potential-Barrieren-Form im Vergleich zum unbeleuchteten Fall schon bei betragsmäßig kleineren angelegten, negativen Spannungen erreicht, was den exponentiellen Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen mit steigender Beleuchtungs-Intensität zu betragsmäßig kleineren Spannungen hin verschiebt, wie es in Abbildung 5.8 zu beobachten ist.



**Abbildung 5.16:** Numerisch berechnetes Bänderdiagramm für die angenäherte  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ -Heterostruktur unter einer Spannung  $U = +0,2 \text{ V}$ .

Die zeitliche Verzögerung des Mess-Signals der scheinbaren Quantenausbeute-Überhöhung in dem Wellenlängen-Bereich des CdS kann unter Annahme des Einfangs von photogenerierten Löchern in tiefe Störstellen in der CdS-Pufferschicht nahe der Absorber/Puffer-Grenzfläche ebenfalls mit dem Modell für den exponentiellen Anstieg der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen erklärt werden. Wie in Abschnitt 5.5 gezeigt wurde, hängt die scheinbare Quantenausbeute-Überhöhung direkt mit der Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte zusammen. Bei der Quantenausbeute-Messung wird durch die Verwendung einer Schlitzscheibe (Chopper) ständig zwischen Dunkelheit und Beleuchtung hin- und hergewechselt (Frequenz 40 Hz bis 90 Hz), wodurch auch die Besetzung von tiefen Störstellen zwischen zwei Zuständen wechseln kann. Stationäre Dunkel- und Hell-Zustände können nur erreicht werden, wenn jeweils in einem Beleuchtungszustand ausreichend Zeit ist, so dass alle umgeladenen Störstellen ins stationäre Gleichgewicht kommen können. Dieses ist unter Beleuchtung für negative anliegende Spannungen, die größer als ca.  $-0,5 \text{ V}$  sind, nicht der Fall (siehe

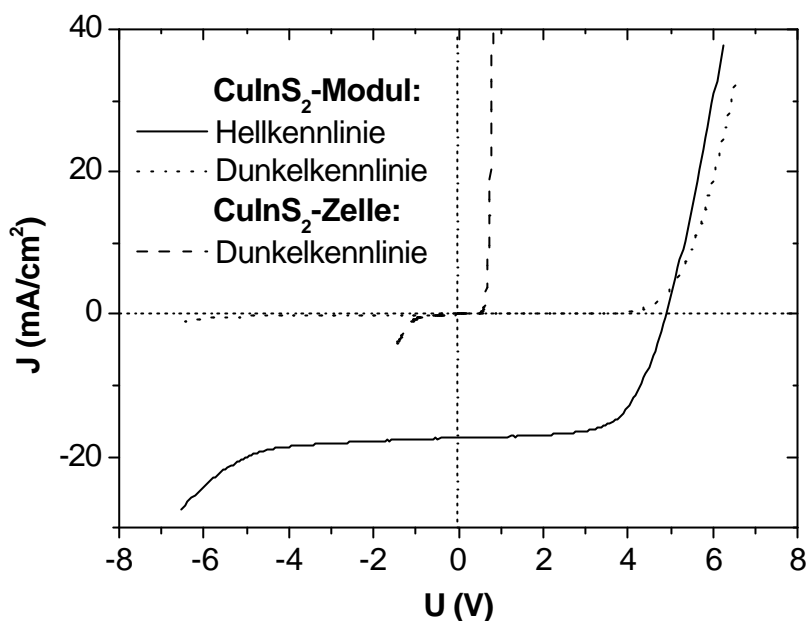
Abschnitt 5.5). Nur in diesem Spannungsbereich und unter Photo-Generation von Ladungsträgern im CdS tritt eine zeitliche Verzögerung des Mess-Signals gegenüber dem anregenden Signal in der Größenordnung von  $10^{-2}$  s auf. Tiefe Störstellen in der Grenzflächenregion der CdS-Schicht können dieses Verhalten erklären. Ihre Besetzung verändert sich nur unter Beleuchtung für negative anliegende Spannungen, die eine Feldumkehr in der CdS -Schicht bewirkt. Somit können im Rahmen des hier formulierten Modells zur Erklärung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter der Annahme von tiefen Störstellen in der CdS-Pufferschicht nahe der Absorber/Puffer-Grenzfläche alle experimentellen Beobachtungen bezüglich der Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte erklärt werden.

## 5.8 Verbessertes Abschattungs-Verhalten von Solarmodulen

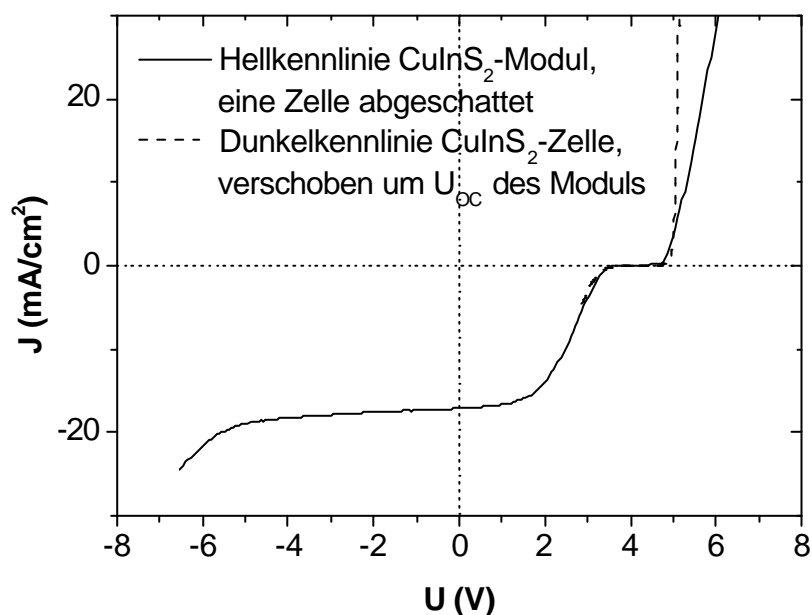
Unabhängig von den physikalischen Ursachen beeinflusst der exponentielle Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen in CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen das Verhalten der Module aus solchen Solarzellen. Die Anwendungs-Relevanz dieses Einflusses auf das Verhalten der Module soll im Weiteren gezeigt und physikalisch erklärt werden.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie eines beleuchteten Moduls, bestehend aus sieben in Serie verschalteten CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen [Klaer02], zeigt in Abbildung 5.17 bei negativen Spannungen größer als  $-4$  V deutlich einen Anstieg der Stromdichte, der aus der Überlagerung der Kennlinien der einzelnen Solarzellen entsteht. Die Hellkennlinien wurden unter einem Sonnensimulator gemessen, dessen Beleuchtungs-Intensität und -Spektrum AM 1,5 angenähert ist. Zum Vergleich ist die Dunkelkennlinie einer CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzelle dargestellt.

Für anwendungsspezifische Fragen ist der Einfluss des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte auf das Verhalten unter partieller Abschattung des Moduls besonders interessant. Die Kennlinie des Moduls aus Abbildung 5.17 ist in Abbildung 5.18 dargestellt, wobei hier eine der sieben in Serie geschalteten Solarzellen abgedeckt wurde.

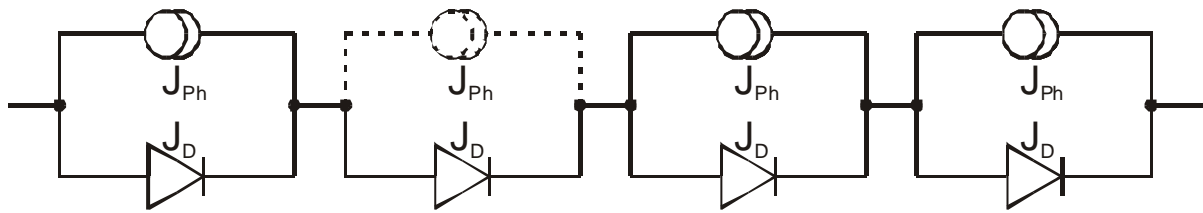


**Abbildung 5.17:** Exponentieller Anstieg der Stromdichte für negative, angelegte Spannungen größer ca. 4 V in der Strom-Spannungs-Kennlinie eines beleuchteten (Beleuchtungs-Intensität und –Spektrum  $\approx$  AM 1,5) Moduls aus sieben in Serie verschalteten  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen im Vergleich zu den Dunkelkennlinien des gleichen  $\text{CuInS}_2$ -Moduls und einer typischen  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle.



**Abbildung 5.18:** Hellkennlinie eines  $\text{CuInS}_2$ -basierten Moduls, bei dem eine der in Serie verschalteten Solarzellen des Moduls abgeschattet wurde, im Vergleich zu einer Dunkelkennlinie einer typischen  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle, die um die Leerlaufspannung des Moduls verschoben wurde.

Wie man für ein Modul bestehend aus idealen Dioden erwarten würde, geht die Leerlaufspannung gegenüber der normalen Hellmessung um ca. ein Siebtel zurück (siehe Tabelle 5.2). In einem solchen gedachten idealen Modul wären jedoch unter Abschattung einer Solarzelle niemals so große Kurzschluss-Stromdichten möglich, wie für das  $\text{CuInS}_2$ -basierte Modul. Dies kann man verstehen, wenn man das Ersatzschaltbild für vier in Serie verschaltete Solarzellen betrachtet, wie es in Abbildung 5.19 dargestellt ist. In einer der vier Solarzellen wird dabei kein Photostrom generiert. Der Photostrom, der in den beleuchteten Solarzellen generiert wird, muss die abgeschattete Solarzelle in Sperr-Richtung der Diode durchfließen, da eine Stromdichte in dieser Richtung durch eine Solarzelle ohne Beleuchtung nur bei negativen, angelegten Spannungen fließt.



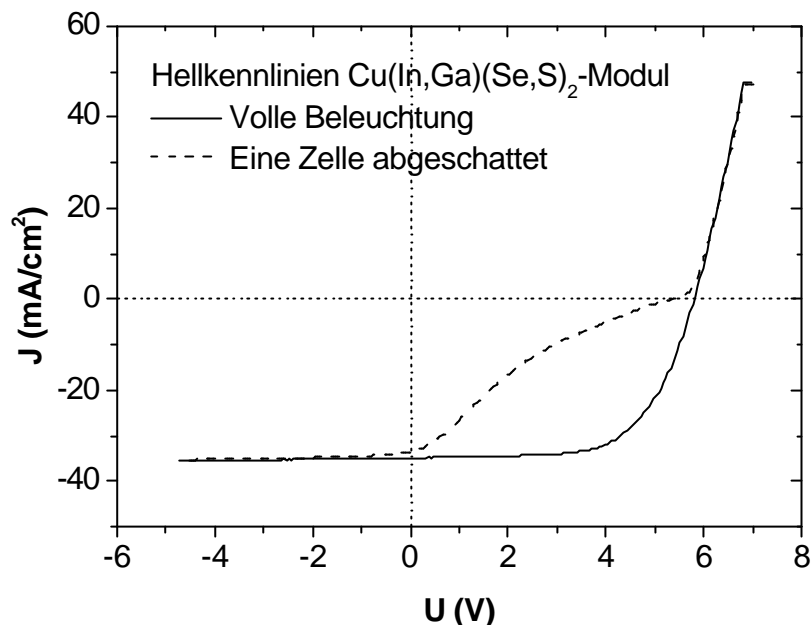
**Abbildung 5.19:** Ersatzschaltbild für ein Modul bestehend aus vier in Serie verschalteten Solarzellen von denen jedoch nur 3 beleuchtet sind, mit der jeweiligen Superposition von Photostromdichte  $J_{Ph}$  und Diodenstromdichte  $J_D$ .

Die abgeschattete Solarzelle würde in Sperr-Richtung betrieben höchstens einen Stromfluss in Höhe des Stromes fließen lassen, der bei einer angelegten, negativen Spannung in Höhe der Summe der Leerlaufspannungen der beleuchteten Solarzellen des Moduls fließen würde. Bei dem  $\text{CuInS}_2$ -basierten Modul fließt hingegen auch unter Abschattung einer der sieben Solarzellen eine Kurzschluss-Stromdichte, die nur geringfügig kleiner ist, als die unter ganzflächiger Beleuchtung.

Zum besseren Verständnis dieses Verhaltens ist in Abbildung 5.18 eine Dunkelkennlinie einer  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle eingezeichnet, die um die Leerlaufspannung des  $\text{CuInS}_2$ -basierten Moduls verschoben wurde. Der Punkt, in dem die Leerlaufspannung (hier 4,34 V) gemessen wird, ist gerade dadurch ausgezeichnet, dass kein Strom fließt. Deswegen fällt über der abgeschatteten Solarzelle keine Spannung und über den einzelnen beleuchteten Solarzellen jeweils deren Leerlaufspannung ab. Wird nun von diesem Punkt aus die am Modul anliegende Spannung erniedrigt, so ändert sich solange der Spannungsabfall über der abgeschatteten Solarzelle bis eine signifikante Stromdichte in Sperr-Richtung durch die abgeschattete Solarzelle möglich wird. Wie man an der eingezeichneten Dunkelkennlinie der  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle erkennt, ist dieses aufgrund des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte bei einer  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzelle schon für negative Spannungen von einigen Zehntel Volt der Fall. Durch diesen Effekt wird die Verringerung der Kurzschluss-Stromdichte und vor allem des Füllfaktors bei einer partiellen Abschattung des Moduls deutlich erniedrigt.

Zum Vergleich sind in Abbildung 5.20 für ein  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -basiertes Modul eine normale Hellenlinie und eine Kennlinie, bei deren Messung eine der zwölf in Serie verschalteten Solarzellen des Moduls abgeschattet wurde, dargestellt. Obwohl die  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -

basierten Solarzellen ebenfalls bei weitem kein ideales Sperrverhalten haben, so ist doch mangels des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen der Unterschied im Verhalten unter partieller Abschattung gegenüber dem  $\text{CuInS}_2$ -basierten Modul offensichtlich.



**Abbildung 5.20:** Normale Hellkennlinie eines  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -basierten Moduls, im Vergleich zur Hellkennlinie des gleichen Moduls, bei dem eine der zwölf in Serie verschalteten Solarzellen abgeschattet wurde.

In Tabelle 5.2 sind die Solarzellen-Parameter des  $\text{CuInS}_2$ -basierten Moduls und des  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -basierten Moduls jeweils unter voller Beleuchtung und unter Beleuchtung bei Abschattung jeweils einer Solarzelle des Moduls aufgeführt. Dabei ist zu beachten, dass das  $\text{CuInS}_2$ -basierte Modul aus sieben und das  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -basierte Modul aus zwölf einzelnen Solarzellen besteht. Aufgrund der anteilig größeren abgeschatteten Fläche sollte eigentlich der Einfluss der Abschattung auf das  $\text{CuInS}_2$ -basierte Modul größer sein. Bei einer Abschattung von 14 % der Fläche verringert sich der Wirkungsgrad des  $\text{CuInS}_2$ -basierten Moduls um 48 %, wohingegen sich bei einer Abschattung von nur 8,3 % der Fläche des  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -basierten Moduls der Wirkungsgrad um 75 % verringert. Dieses ist vorwiegend auf die unterschiedlichen Änderungen im Füllfaktor zurückzuführen (Tabelle 5.2).

Aufgrund des besseren Sperrverhaltens von kristallinen Silizium-Solarzellen ist für Module, die aus solchen zusammengesetzt sind, eine noch viel stärkere Verminderung des Wirkungsgrades unter teilweiser Abschattung zu erwarten. Im Extremfall kann bei der Abschattung nur einer Solarzelle diese, durch die Leerlaufspannungen der beleuchteten Solarzellen desselben Moduls, einer so großen negativen Spannung ausgesetzt werden und von so großen Stromdichten in Sperr-Richtung durchflossen werden, dass sie irreversibel durchbricht. Für  $\text{CuInS}_2$ -basierte Module besteht diese Gefahr nicht.

**Tabelle 5.2 :** Vergleich des Einflusses der Abschattung jeweils einer Solarzelle auf die Solarzellen-Parameter eines  $\text{CuInS}_2$ -basierten Moduls, bestehend aus sieben einzelnen Solarzellen, und eines  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -basierten Moduls, bestehend aus zwölf einzelnen Solarzellen.

	$\text{CuInS}_2$ -Modul		$\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ -Modul	
	Hell	Abgeschattet	Hell	Abgeschattet
Beleuchtete Solarzellen	7 von 7	6 von 7	12 von 12	11 von 12
Beleuchtete Fläche ( $\text{cm}^2$ )	18,1	15,5	15,2	13,9
Wirkungsgrad (%)	7,9	4,1	10,9	2,7
$U_{OC}$ (V)	4,98	4,34	5,83	5,35
$J_{SC}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	17,5	17,2	35,2	33,4
Füllfaktor (%)	63,3	38,0	63,8	18,4

Unter optimalen Einsatzbedingungen von Solarmodulen wird eine teilweise Abschattung, bei der genau nur eine Solarzelle abgeschattet wird, vermutlich sehr selten auftreten. Zum einen wird jedoch auch bei anderen teilweisen Abdeckungen der exponentielle Anstieg der Stromdichte unter negativen Spannungen in Modulen aus  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen die Verminderung des Wirkungsgrades abschwächen, und zum anderen spielen beim Einsatz von Photovoltaik immer stärker Anwendungen, z.B. im Innenraum oder als gestalterisches Element in der Architektur, eine Rolle, bei denen eine optimale abschattungsfreie Positionierung der Solarmodule nicht gewährleistet werden kann. Aus diesen Gründen erscheint eine genauere Untersuchung des Einflusses des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen unter verschiedenen partiellen Beleuchtungen von  $\text{CuInS}_2$ -basierten Modulen für die technische Nutzung erstrebenswert.

## 5.9 Zusammenfassung und Folgerungen

Im Unterschied zu  $\text{CuInSe}_2$ - und  $\text{CuGaSe}_2$ -basierten Solarzellen weisen  $\text{CuInS}_2$ -basierte Solarzellen unter negativen Spannungen einen exponentiellen Anstieg der Stromdichte auf, welcher schon bei einigen Zehntel Volt einsetzt. Dieses Verhalten kann weder mit dem Auftreten eines Zener-Durchbruches noch mit dem Auftreten eines Avalanche-Durchbruches erklärt werden. Mit Hilfe von experimentellen Ergebnissen und numerischen Berechnungen konnte gezeigt werden, dass ebenfalls das einzige aus der Literatur bekannte Modell für das Verhalten der  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen unter angelegten, negativen Spannungen das Verhalten der hier untersuchten  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen nicht zufriedenstellend erklären kann.

Der exponentielle Anstieg der Stromdichte unter angelegten, negativen Spannungen in  $\text{ZnO/CdS/CuInS}_2$ -Solarzellen weist eine starke Beleuchtungs-Abhängigkeit auf. Mittels der Variation der in den einzelnen Schichten der  $\text{CuInS}_2$ -basierten Solarzellen verwendeten Materialien konnte aufgrund der veränderten Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen



Anstiegs der Stromdichte gezeigt werden, dass dieser ganz wesentlich durch die Eigenschaften der Pufferschicht und der Puffer/Absorber-Grenzfläche beeinflusst wird. Des Weiteren konnte die an ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen beobachtete scheinbare Quantenausbeute-Überhöhung auf die Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte zurückgeführt werden.

Ein neues Modell zur Erklärung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen in ZnO/CdS/CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen wurde formuliert, dem zufolge über Grenzflächenzustände generierte Ladungsträger aufgrund der starken Bandverbiegung direkt in das Valenzband tunneln können, so dass die Generation von Elektronen-Loch-Paaren an der Heterogrenzfläche über eine effektiv verminderte Bandlücke stattfindet (siehe Abbildung 5.15). Dieses Modell erklärt:

- die beobachteten Strom-Spannungs-Charakteristika und den signifikanten Einfluss von Tunnel-Prozessen unter negativen Spannungen,
- den Einfluss der hohen Dichte an Grenzflächenzuständen, über welche auch die Rekombinations-Mechanismen in CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen unter positiven Spannungen dominiert werden,
- die Relation der Tunnel-Einflüsse unter positiven und negativen Spannungen, da jeweils die gleiche Potential-Barriere bei unterschiedlichen Spannungen und in entgegengesetzte Richtung durchtunnelt wird,
- und unter der Annahme von tiefen Störstellen in der CdS-Pufferschicht die beobachtete Beleuchtungs-Abhängigkeit des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen

Schließlich wurde gezeigt und erklärt, dass Solarmodule aus CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen aufgrund des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen unter inhomogener Beleuchtung deutlich höhere Wirkungsgrade aufweisen als vergleichbare Solarmodule aus Solarzellen die keinen solchen Anstieg zeigen.

**Folgerungen** In Abschnitt 2.1.2 wurde diskutiert, dass das größte Steigerungs-Potential für die Wirkungsgrade der CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen in der Erhöhung der Leerlaufspannung liegt. Nach den Ergebnissen des Kapitels 4, kann eine signifikante Erhöhung der Leerlaufspannungen erreicht werden, wenn es gelingt, die Rekombination über Zustände an der Heterogrenzfläche zu reduzieren, ohne dabei die Tunnel-Prozesse zu verstärken. Im Ausblick (Kapitel 6) werden Ansätze diskutiert die geeignet erscheinen diese Prognose zu realisieren. Den Ergebnissen aus Kapitel 5 zufolge, ist damit zu rechnen, dass unter solchen Bedingungen gleichzeitig der exponentielle Anstieg der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen vermindert wird.

Der exponentielle Anstieg der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen hat jedoch für Solarmodule aus CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen unter inhomogener Beleuchtung durchaus vorteilhafte Auswirkungen (siehe Abschnitt 5.8). Somit wäre für den Einsatz von Solarmodulen aus CuInS<sub>2</sub>-basierten Solarzellen eine genaue Systembetrachtung notwendig, bei der in Abhängigkeit von den genauen Beleuchtungs-Bedingungen der Jahreswirkungsgrad ermittelt wird. Dabei könnte sich je nach Anwendung ein Modul mit einem stärkerem exponentiellen Anstieg der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen dafür jedoch

geringeren Spitzenwirkungsgrad als das im Jahreswirkungsgrad Effektivere erweisen. Dieses ist auch für den Vergleich mit Solarmodulen, deren Solarzellen aus anderen Materialien bestehen, gültig.