

6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der elektrischen Transport-Mechanismen in CuInS_2 -basierten Dünnschicht-Solarzellen. Mit der Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinien, die unter Variation der Temperatur und der Beleuchtungs-Intensität gemessen wurden, sollten die dominierenden Transport-Mechanismen in verschiedenen Spannungsbereichen identifiziert werden. Daraus ergaben sich zwei Schwerpunkte: Mit der Analyse der dominierenden Transport-Mechanismen unter positiven, angelegten Spannungen wurde untersucht, ob eine Verschiebung der dominierenden Rekombination in CuInS_2 -basierten Solarzellen von der Heterogrenzfläche in die Raumladungszone innerhalb des Absorbers möglich ist. Mit Hilfe der Untersuchung der Transport-Mechanismen unter negativen, angelegten Spannungen wurde erstmals ein Modell entwickelt, das die Strom-Spannungs-Kennlinien von CuInS_2 -basierten Solarzellen in diesem Spannungsbereich erklären kann und im Einklang mit den experimentellen Befunden sowie den Modellen zur Erklärung der Transport-Mechanismen in den anderen Spannungsbereichen steht.

Rekombination und Transport Im Gegensatz zum Verhalten von CuInSe_2 - und CuGaSe_2 -basierten Solarzellen ist bei CuInS_2 -basierten Solarzellen der dominierende Rekombinations-Mechanismus vom Beleuchtungszustand abhängig. Unter Beleuchtung dominiert die tunnelunterstützte Rekombination über Zustände an der Heterogrenzfläche, während im unbeleuchteten Zustand der Einfluss der Tunnelprozesse auf den dominierenden Rekombinations-Mechanismus deutlich stärker und die Aktivierungsenergie E_A der Sperrsättigungs-Stromdichten durchschnittlich um 180 meV höher ist.

Mit dem Einbau von geeigneten Anteilen an Silber oder Gallium in die Absorberschichten von sulfid-basierten Solarzellen gelingt es, den dominierenden Rekombinations-Mechanismus auch unter Beleuchtung von der Heterogrenzfläche in die Raumladungszone innerhalb des Absorbers zu verschieben. Der damit einhergehende Anstieg der Aktivierungsenergien E_A der Sperrsättigungs-Stromdichten kann nicht in einen entsprechenden Zuwachs der Leerlaufspannung bei Raumtemperatur umgesetzt werden. Es wurde gezeigt, dass sich dieses Verhalten auf einen gesteigerten Einfluss der Tunnelprozesse zurückführen lässt.

Die Messungen ergaben eine Korrelation zwischen der Abweichung der Aktivierungsenergie E_A von der Bandlücke E_g des jeweiligen Absorbers und der Größe der Dioden-Qualitäts-Faktoren bei einer Temperatur von 200 K als Maß für die Stärke des Tunneleinflusses. Diese Korrelation zeigt sich für die CuInS_2 -basierten Solarzellen aus den sequentiellen Präparations-Methoden, die Cu(In,Ga)S_2 -basierten Solarzellen und die CuInS_2 :Ag-basierten Solarzellen. Je näher die Aktivierungsenergien an die Bandlücke des jeweiligen Absorbers kommen, desto größer sind die Dioden-Qualitäts-Faktoren. Analog dazu sind in unbeleuchteten CuInS_2 -basierten Solarzellen sowohl die Aktivierungsenergien als auch die Dioden-Qualitäts-Faktoren bei 200 K gegenüber den beleuchteten Solarzellen erhöht. Mit der Verschiebung des

Ortes der dominierenden Rekombination von der Heterogrenzfläche in die Raumladungszone im Absorber erhöht sich der Einfluss der Tunnelprozesse.

Der Serienwiderstand, welcher die Stromdichten unter positiven Spannungen oberhalb von ca. 0,8 V begrenzt, ist thermisch aktiviert und steigt für abnehmende Temperaturen an. Die Höhe dieser Aktivierungsenergien konnte dem Einfluss der Potential-Barrieren an den Korngrenzen in den polykristallinen Absorbern zugeordnet werden. Deren Höhe wurde in Messungen mit einem Kelvinsonden-Kraftmikroskop festgestellt. Sowohl die Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der Serienwiderstände als auch die Potential-Barrieren an den Korngrenzen sinken unter Beleuchtung ab. Diese Potential-Barrieren an den Korngrenzen bestimmen den Serienwiderstand der Solarzellen, indem sie die Beweglichkeit der freien Ladungsträger innerhalb der Absorberschicht begrenzen.

Für die CuInS_2 -basierten Solarzellen, die Cu(In,Ga)S_2 -basierten Solarzellen und die CuInS_2 :Ag-basierten Solarzellen zeigte sich eine Korrelation zwischen der Abweichung der Aktivierungsenergie E_A von der Bandlücke E_g des jeweiligen Absorbers und der Höhe der Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der jeweiligen Serienwiderstände. Nur diejenigen Solarzellen mit hohen Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der Serienwiderstände weisen Aktivierungsenergien E_A aus der Analyse der Dunkelkennlinien in Höhe der Bandlücke E_g des jeweiligen Absorbers auf. Es scheinen folglich nur jene Solarzellen durch Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone innerhalb des Absorbers dominiert zu sein, welche besonders hohe Potential-Barrieren an den Korngrenzen aufweisen. Im Vergleich zu den Solarzellen im beleuchteten Zustand sind analogerweise im unbeleuchteten Zustand sowohl die Aktivierungsenergien E_A der Sperrsättigungs-Stromdichten als auch die Aktivierungsenergien E_{A,R_S} der Serienwiderstände erhöht. Dieses Verhalten konnte auf eine Korrelation der Höhe der Potential-Barrieren an den Korngrenzen mit der Höhe der Potential-Barriere zur Heterogrenzfläche zurückgeführt werden. Im Rahmen der betrachteten Modelle lassen sich die Korrelationen zwischen den Rekombinations-Mechanismen und den Potential-Barrieren an den Korngrenzen nur mit einer Änderung der Dichte der positiven Ladungen an der Heterogrenzfläche und an den Korngrenzen konsistent erklären. Hiermit können im Rahmen eines einheitlichen Modells für alle untersuchten Solarzellen-Typen und Beleuchtungs-Zustände die beobachteten Rekombinations-Mechanismen und Serienwiderstände konsistent erklärt werden.

Strom-Spannungs-Charakteristika unter negativen Spannungen Die CuInS_2 -basierten Solarzellen zeigen im Unterschied zu CuInSe_2 - und CuGaSe_2 -basierten Solarzellen unter negativen Spannungen einen exponentiellen Anstieg der Stromdichte. Es wurde gezeigt, dass dieses Verhalten weder mit dem Auftreten eines Zener-Durchbruches noch mit dem eines Avalanche-Durchbruches erklärt werden kann. Des Weiteren zeigten numerische Berechnungen zusammen mit experimentellen Ergebnissen, dass sich das Verhalten von CuInS_2 -basierten Solarzellen unter angelegten, negativen Spannungen mit den aus der Literatur bekannten Modellen nicht zufriedenstellend erklären lässt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Modell zur Erklärung des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen in ZnO/CdS/CuInS_2 -Solarzellen formuliert. Nach diesem Modell können Ladungsträger, die über Grenzflächenzustände generiert werden,

aufgrund der starken Bandverbiegung innerhalb des Absorbers nahe der Heterogrenzfläche direkt in das Valenzband tunneln, so dass Generation von Ladungsträgern über eine effektiv verminderte Bandlücke stattfindet.

Ausblick In dieser Arbeit wurde gezeigt, warum die Verschiebung der dominierenden Rekombination von der Heterogrenzfläche in die Raumladungszone innerhalb des Absorbers nicht zu einer Erhöhung der Leerlaufspannungen CuInS₂-basierter Solarzellen führt. Der wachsende Tunneleinfluss verhindert, dass der Zugewinn in der Aktivierungsenergie in einen entsprechenden Zuwachs der Leerlaufspannung umgesetzt werden kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen zwei Herangehensweisen nahe, um diese Limitierung der Leerlaufspannung zu überwinden.

Es wurde gezeigt, dass der Potentialverlauf im Absorber in der direkten Umgebung der Heterogrenzfläche entscheidend für die starken Tunnelbeiträge der Transport-Mechanismen ist. Die erhöhte Nettodotierung in diesem Bereich scheint weniger durch die Volumeneigenschaften des Absorbers als vielmehr durch die energetische Lage des Fermi-Niveaus an der Heterogrenzfläche bestimmt zu sein. Zukünftige Experimente sollten auf ein besseres Verständnis dieser erhöhten Nettodotierung nahe der Heterogrenzfläche abzielen, um beteiligte Defekte zu identifizieren. Es sollte festgestellt werden unter welchen Bedingungen diese Defekte in Abhängigkeit der energetischen Lage des Fermi-Niveaus umgeladen werden bzw. entstehen. Außerdem sollte studiert werden, ob es sich hier um intrinsische Defekte handelt. Das Ziel muss eine Verminderung der erhöhten Nettodotierung nahe der Heterogrenzfläche sein. Nur unter dieser Bedingung kann die Potential-Barriere zur Heterogrenzfläche erhöht und somit die Rekombination über Zustände an der Heterogrenzfläche erniedrigt werden, ohne gleichzeitig diese Potential-Barriere schmaler zu machen und damit den Tunnel-Prozessen Vorschub zu leisten.

Ausgehend von der Hypothese, dass es sich bei diesen Defekten um Intrinsische handelt, deren Bildung in der CuInS₂-basierten Heterostruktur nicht verhindert werden kann, verbleibt als zweiter Ansatz die Möglichkeit, durch den Einbau modifizierter Schichten gezielt den Bandverlauf nahe der Heterogrenzfläche so zu verändern, dass die erhöhte Nettodotierung nahe der Heterogrenzfläche keine Beeinträchtigung der Leerlaufspannung verursacht. Ein neues Werkzeug kann hierbei die Analyse des exponentiellen Anstiegs der Stromdichte unter negativen Spannungen sein, da für diesen gezeigt wurde, dass er kritisch vom Potentialverlauf im Absorber in der direkten Umgebung der Heterogrenzfläche abhängig ist.

