Kapitel 9

Lichtinduzierte Effekte

Effekte, die durch Beleuchtung oder Anlegen einer Vorspannung induziert werden, sind ein oft beobachtetes Phänomen in Chalkopyritdünenschichtsolarzellen [Sas93, Rau99c, Rau01b]. Dabei ändern sich die Eigenschaften der Solarzelle. Es gibt verschiedene Ausprägungen dieser lichtinduzierten, metastabilen Effekte, die zum einen von der Eigenschaft des Absorbermaterials und zum anderen von den Eigenschaften der Pufferschicht und der Beschaffenheit der Grenzflächen abhängen können.


Solarzellen mit CdS-Pufferschicht zeigen bei Messung der I-U-Kennlinien unter AM1.5-Beleuchtung (weißes Licht) das in Kapitel 8.3.6 (Abbildung 8.20) beschriebene, sog. cross-over (Überkreuzen von Hell- und Dunkelkennlinie), bei Messung der I-U-Kennlinien mit rotem Licht das sog. roll-over ('Knick' in der Hellkennlinie). Beides kann auf akzeptorartige Zustände in der Pufferschicht zurückgeführt werden, die bei Messung mit weißem Licht durch im CdS photogenerierte Ladungsträger aufgefüllt werden. Eine Messung mit rotem Licht, dessen Energie unterhalb der Bandlücke des CdS liegt, generiert dort keine Ladungsträger, so daß die akzeptorischen Zustände nicht besetzt werden [Hou96, Top97, Eis98].

9. Kapitel: Lichtinduzierte Effekte

In CIGSS-Solarzellen, die sog. 'alternative' Puffermaterialien wie ZnS, ZnSe oder In(OH,S) enthalten, wird häufig ein Phänomen beobachtet, das in Literatur unter dem Begriff des 'Lightsoaking' zusammengefaßt ist [Wal95, Nak99, Kus00, Cha00a, Kau02]. Damit ist gemeint, daß es nach längerer Beleuchtung zu einer Verbesserung aller Solarzellenparameter kommt, wobei der Füllfaktor am deutlichsten erhöht wird. Die Dauer der Beleuchtung kann in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Pufferschicht zwischen einigen Minuten und Stunden variieren.


Bezüglich Chalkopyritdünnschichtsolarzellen mit alternativen Pufferschichten auf der Basis von ZnSe existieren nur wenige Untersuchungen zu lichtinduzierten, metastabilen Effekten. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluß der Beleuchtung auf die Solarzellenparameter von ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen untersucht und anhand der Messungen ein Modell für das beobachtete Verhalten aufgestellt. Dieses Modell wurde mittels numerischer Simulationen verifiziert.

Um den Einfluß der Beleuchtung auf ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen zu untersuchen, wurden Strom-Spannungskenmlinien bei Raumtemperatur, temperaturabhängige Strom-Spannungskennlinien, Quantenausbeute- und Kapazitätsmessungen vor und nach einer 20-minütigen Beleuchtung vorgenommen. Diese Messungen werden im folgenden Kapitel zunächst vorgestellt. Daran schließen sich die numerischen Simulationen an. Abschließend wird das Modell für das Auftreten lichtinduzierter Effekte in ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen erläutert und diskutiert.

9.1 Veränderung der Strom-Spannungscharakteristik durch Beleuchtung

9.1.1 I-U-Kennlinien

Die Untersuchungen der lichtinduzierten, metastabilen Effekte konzentrieren sich auf Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschichten. Zur Untersuchung der Veränderung nach längerer Beleuchtung

117

Im folgenden ist mit der Bezeichnung 'vor Beleuchtung' der Zustand der Solarzelle gemeint, wie er nach Lagerung von mehreren Tagen im Dunkeln vorzufinden ist. 'Nach Beleuchtung' bzw. 'nach längerer Beleuchtung' bezeichnet den Zustand der Solarzelle nach einer Beleuchtung von 20 Minuten unter dem AM1.5-Spektrum (weißes Licht). Andere Beleuchtungsarten (z.B. mit rotem Licht) sind explizit erwähnt.

Abbildung 9.1 zeigt die Hell- und Dunkelkennlinien einer ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzelle vor Beleuchtung, nach 20 Minuten Beleuchtung mit rotem Licht (λ > 630 nm (≈ 2 eV), Einsatz eines Kantenfilters) und nach 20 Minuten Beleuchtung mit weißem Licht. Deutlich ist der

**Abbildung 9.1:** Hell- und Dunkelkennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung, nach 20-minütiger Beleuchtung mit rotem Licht (λ > 630 nm (≈ 2 eV)) und nach 20-minütiger Beleuchtung mit weißem Licht (AM1.5-Spektrum). Die Dunkelkennlinien sind jeweils gestrichelt, die Hellkennlinie nach Beleuchtung mit rotem Licht ist gepunktet.


<table>
<thead>
<tr>
<th>Beleuchtung</th>
<th>$V_{oc}$ [$\text{mV}$]</th>
<th>$J_{sc}$ [$\text{mA/cm}^2$]</th>
<th>FF [%]</th>
<th>$\eta$ [%]</th>
<th>$J_0$ [mA/cm$^2$]</th>
<th>$A$</th>
<th>$R_S$ [$\Omega\text{cm}^2$]</th>
<th>$R_P$ [$\Omega\text{cm}^2$]</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Vor</td>
<td>568</td>
<td>33.4</td>
<td>0.34</td>
<td>6.4</td>
<td>1.6e-4</td>
<td>2.44</td>
<td>1.62</td>
<td>1001</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>± 2e-5</td>
<td>± 3e-2</td>
<td>± 1e-2</td>
<td>± 34</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>20 Min. rot</td>
<td>578</td>
<td>33.6</td>
<td>0.44</td>
<td>8.5</td>
<td>1.9e-4</td>
<td>2.29</td>
<td>0.83</td>
<td>946</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>± 3e-5</td>
<td>± 3e-2</td>
<td>± 1e-2</td>
<td>± 50</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>20 Min. weiß</td>
<td>586</td>
<td>33.7</td>
<td>0.69</td>
<td>13.6</td>
<td>2.3e-5</td>
<td>1.66</td>
<td>0.61</td>
<td>992</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>± 1e-6</td>
<td>± 1e-2</td>
<td>± 1e-2</td>
<td>± 12</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>


Schlußfolgerung Die Messungen der I-U-Kennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht unter verschiedener Beleuchtung zeigen also, daß die Beleuchtungsveränderung durch Licht einer Wellenlänge $< 630$ nm ($\sim 2$ eV) hervorgerufen wird. Schichten in der Solarzelle, die unterhalb jedoch nicht überhalb dieser Wellenlänge absorbieren, sind die Zn(Se,OH)-Pufferschicht und die gesamte ZnO-Schicht. Da Solarzellen mit CdS-Pufferschicht nur eine sehr geringe Veränderung der Solarzellenparameter unter 20-minütiger Beleuchtung zeigen, die ZnO-Schicht jedoch dort auch enthalten ist, ist zu vermuten, daß die Veränderung durch Lichtabsorption in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht stattfindet.

9.1.2 Temperaturabhängige I-U-Messungen
Zur Untersuchung des dominanten Rekombinationsmechanismus und dessen möglicher Veränderung durch Beleuchtung wurden temperaturabhängige I-U-Kennlinien aufgenommen. Dabei
kann aus dem Temperaturverhalten des Diodenidealitätsfaktors und der Höhe der Aktivierungsenergie auf Art und Ort des dominanten Rekombinationsmechanismus geschlossen werden (Kapitel 8.1.2). Die 20-minütige Beleuchtung wird im folgenden nur unter dem AM 1.5-Spektrum, d.h. mit weißem Licht vorgenommen. Abbildung 9.2 zeigt die temperaturabhängigen I-U-Kennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung. Für tiefe Temperaturen ist zu sehen, daß die Anpassung nach dem Eindiodenmodell (Gleichung 8.28) im Bereich \( \leq 0.5 \text{ V} \) von der Kennlinie abweicht. Hier kann zum einen ein weiterer Rekombinationsmechanismus die Strom-Spannungscharakteristik beeinflussen und zu Abweichungen in der Anpassung führen. Eine Beschreibung mit einem Zweitodendmodell verbessert die Anpassung nicht. Dieser Teil der Kennlinie zeigt kein diodenartiges Verhalten. Am ehesten ist von einem spannungsabhängigen Widerstand bei tiefen Temperaturen auszugehen [Hen00] (s. Kapitel 8.1.3). Die Anpassung an die Hauptdiode im Bereich \( \geq 0.5 \text{ V} \) ist jedoch nach wie vor gut.

In Abbildung 9.3 ist der aus den Kennlinien nach Gleichung (8.28) bestimmte Diodenidealitätsfaktor und \( A \ln j_0 \) in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der inversen Temperatur vor und nach Beleuchtung dargestellt. Die Werte nach Beleuchtung entstammen Abbildung 8.11. Wie in Graph a) zu erkennen, ist der Diodenidealitätsfaktor kaum temperaturabhängig und nimmt vor Beleuchtung Werte zwischen 2.1 und 2.2 an. Ein temperaturunabhängiger Diodenidealitätsfaktor deu	et darauf hin, daß bei der Rekombination Tunnelprozesse nur eine untergeordnete Rolle spielen. Es wird geschlossen, daß die dominante Rekombination einer

Die Auswertung der temperaturabhängigen I-U-Kennlinien führt so zu dem Schluß, daß die dominante Rekombination einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung thermisch aktiviert ist und an der Grenzfläche stattfindet. Eine Beleuchtung von 20 Minuten

Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung thermisch aktiviert ist. Die ermittelte Aktivierungsenergie beträgt vor Beleuchtung $E_a = 1.18 \pm 0.04$ eV (Graph b)) und liegt damit über der Bandlücke des Absorbervolumens, die bei 1.08 eV liegt. Das legt den Schluß nahe, daß die dominante Rekombination vor Beleuchtung an der Grenzfläche stattfindet (Kapitel 8.1.2).


$Zn(Se,OH)$ vor/nach Bel.
bewirkt eine Veränderung des Ortes des dominanten Rekombinationsmechanismus. Er findet dann in der Raumladungszone statt und ist nach wie vor thermisch aktiviert.

9.2 Kapazitive Messungen vor und nach Beleuchtung

Um mögliche Veränderungen der Diffusionsspannung und der Raumladungszone durch Beleuchtung zu untersuchen, wurden kapazitive Messungen vor und nach Beleuchtung vorgenommen. Abbildung 9.4 zeigt die Mott-Schottky-Auftragung (Graph a)) und das Tiefenprofil der Dotierung vor und nach Beleuchtung (Graph b)). In Graph a) ist zu sehen, daß die Mott-Schottky-Auftragung zu gekrümmten Kurven führt. Die Mott-Schottky-Kurve vor Beleuchtung zeichnet sich durch ein Abknicken bei positiven Spannungen aus. Das deutet auf ein inhomogenes Dotierungsprofil hin (Kapitel 8.2). Aufgrund der gekrümmten Kurven wird die Diffusionsspannung wie in Kapitel 8.2 durch eine Anpassung um U = 0 V und eine Extrapolation zur Abszisse mit einer mittleren Dotierung abgeschätzt. Wie in Tabelle 9.2 zu sehen, steigt die Diffusionsspannung um ca. 300 mV durch die Beleuchtung. Mit Gleichung (8.30) läßt sich die Raumladungszone ermitteln. Sie beträgt hier vor der Beleuchtung \( w_o(U = 0V) = 310 \text{ nm} \) und vergrößert sich nach Beleuchtung auf \( w_o(U = 0V) = 330 \text{ nm} \).

Nach Gleichung (8.51) kann mit den Werten von Raumladungszone und einer mittleren Dotierung der Abstand des Ferminiveaus von der Leitungsbandkante an der Absorberoberfläche abgeschätzt werden. Damit liegt ein Maß für die Inversion der Absorberoberfläche vor (Kapitel 8.3.2). Vor Beleuchtung beträgt \( \Delta E_F = 0.4 \text{ eV} \).

Mit Hilfe der Aktivierungsenergie \( E_a \) aus temperaturabhängigen Messungen der I-U-Kennlinien (Kapitel 9.1.2) kann bei dominanter Rekombination an der Grenzfläche ebenfalls die Stärke der Grenzflächeninversion abgeschätzt werden. Unter der Annahme einer Oberflächenbandlücke von 1.4 eV und einer Aktivierungsenergie von \( E_a = 1.18 \text{ eV} \) beträgt der Abstand des Fermi-
**Tabelle 9.2:** Aus der Kapazität nach Gleichung (8.30) berechnete Raumladungszenenweite \( w_a (U = 0 \text{V}) \), aus Abbildung 8.13 ermittelte Diffusionsspannung \( U_D \) und mittlere Dotierung \( N_A \) für eine Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung.

<table>
<thead>
<tr>
<th>( w_a \text{ [nm]} )</th>
<th>Vor Beleuchtung</th>
<th>Nach Beleuchtung</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>310</td>
<td>330</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>( U_D \text{ [mV]} )</td>
<td>500</td>
<td>800</td>
</tr>
<tr>
<td>mittl. ( N_A \text{ [cm}^{-3} )</td>
<td>6x10^{15}</td>
<td>8x10^{15}</td>
</tr>
<tr>
<td>( \Delta E_F \text{ [eV]} )</td>
<td>0.4</td>
<td>0.1</td>
</tr>
</tbody>
</table>

niveaus von der Leitungsbandkante an der Absorberoberfläche \( \Delta E_F \approx 0.2 \text{eV} \). Er liegt damit um ca. 0.2 eV unter dem Wert, der mit Gleichung (8.51) ermittelt wurde (Kapitel 9.1.2). Wie in Kapitel 8.3.5 erläutert, stellt der Wert aus den temperaturabhängigen I-U-Kennlinien eine untere Grenze dar.

Nach Beleuchtung verkleinert sich \( \Delta E_F \) auf ca. 0.1 eV (vgl. Kapitel 8.3.5). Die Inversion der Grenzfläche nimmt also durch eine 20-minütige Beleuchtung zu.

In Graph b) ist zu sehen, daß das Dotierungsprofil vor und nach Beleuchtung weitgehend identisch ist. Nur die Höhe der Dotierung unterscheidet sich etwas und der Anstieg der Dotierung zur Grenzfläche Pufferschicht/Absorber ist nach Beleuchtung bei der hier verwendeten angelegten Spannung von bis +0.5 V nicht zu beobachten. Das Dotierungsprofil der unbeleuchteten Solarzelle ähnelt sehr dem der Solarzelle mit CdS-Pufferschicht, wo ebenfalls ein Anstieg der Dotierung zur Grenzfläche zu beobachten war (Abbildung 8.14). Der Anstieg des Dotierungsprofils in Abbildung 9.4 kann ebenfalls auf den Einfluß freier Elektronen an der Grenzfläche zurückgeführt werden [Her97].

### 9.3 Spannungsabhängige Quantenausbeute vor und nach Beleuchtung

Die Messung der spannungsabhängigen Quantenausbeute vor und nach Beleuchtung einer Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzelle gibt Aufschluß über die Änderung der Photostromsammlung. Abbildung 9.5 zeigt die spannungsabhängige Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und einer Standard-ZnO:Ga-Schicht von ca. 400 nm vor und nach Beleuchtung (vgl. Abbildung 8.23 mit einer ca. 100 nm dicken ZnO:Ga-Schicht). Die Quantenausbeute wurde jeweils um den Einfluß des Serienwiderstandes korrigiert (Tabelle 9.1). Abbildung 9.6 zeigt die Werte für \( L_{eff}^* \) und \( K \) aus der Anpassung nach Gleichung (8.45). Vor Beleuchtung nimmt die Photostromsammlung in allen Wellenlängenbereichen deutlich mit zunehmender positiver Vorspannung ab, was sich in einer Reduktion des Vorfaktor \( K \) mit der Spannung niederschlägt. Dies spiegelt den ‘Knick’ in der I-U-Kennlinie bzw. den niedrigen Füllfaktor wieder (Abbildung
9.3. Spannungsabhängige Quantenausbeute vor und nach Beleuchtung

Abbildung 9.5: Spannungsabhängige, interne Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung.

Abbildung 9.6: Nach Gleichung (8.45) für $I_{eff}$ und K ermittelte Werte der internen Quantenausbeute einer Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzelle vor und nach Beleuchtung.

Da die Quantenausbeute die Differenz zwischen Hell- und Dunkelstromlinie wiedergibt. Die Abnahme der Photostromsammmlung ist durch zunehmende Rekombinationsverluste bedingt. Dies wird zum einen durch das abnehmende elektrische Feld verursacht (Gleichung 8.47), zum anderen kann die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit unter Vorspannung zunehmen und Rekombinationsverluste erhöhen [Rum01].

Da die Solarzelle vor Beleuchtung durch Grenzflächenrekombination dominiert ist, kann hier die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit $S$ aus der Quantenausbeute nach Gleichung (8.46) abgeschätzt werden. Mit den Werten aus Tabelle 9.2 und $K = 0.98$ ergibt sich $S = 3 \times 10^4$ cm/s. Damit liegt die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit um etwa eine Größenordnung unter der von Solarzellen ohne Pufferschicht bzw. mit Zink-Vorbehandlung (Kapitel 8.3.5).

Daneben ist eine Abnahme der effektiven Sammlungslänge mit zunehmender positiver Spannung zu beobachten. $L_{eff}$ nimmt von 0.71 μm (U = - 1.0 V) auf 0.57 μm (U = 0.5 V) ab. Die Gesamtvariation beträgt demnach 140 nm.
Nach Beleuchtung ist die Abnahme der Quantenausbeute insgesamt mit zunehmender positiver Spannung kleiner, so daß auch der Vorfaktor $K$ weniger reduziert wird. Die effektive Sammelungslänge wird wenig von einer angelegten Vorspannung variiert und nimmt Werte zwischen $0.69 \mu m (U = -1.0 \, V)$ und $0.64 \mu m (U = 0.5 \, V)$ an. Die Variation von $L_{eff}$ mit der Spannung ist somit nach Beleuchtung geringer und beträgt nur 50 nm.

Abbildung 9.7 zeigt die auf eine Wellenlänge von $\lambda = 700 \, nm$ normierte Quantenausbeute vor und nach Beleuchtung bei jeweils zwei Vorspannungen. Hier wird verdeutlicht, daß vor Beleuchtung die Sammlung im langwelligen Bereich ($900 \, nm - 1000 \, nm$) stärker mit positiver Vorspannung abnimmt als danach, d.h. daß nach Beleuchtung die Variation der Raumladungszone eingeschränkt ist.

Im kurzwelligen Bereich ist die Quantenausbeute vor Beleuchtung unter positiver Vorspannung im Vergleich relativ erhöht. Diese Erhöhung ist in einem Wellenlängenbereich zu beobachten, in dem die Zn(Se,OH)-Pufferschicht absorbiert. Nach der Beleuchtung ist diese Erhöhung kaum zu beobachten.

**Schlußfolgerung und Diskussion** Die Erhöhung der Quantenausbeute im kurzwelligen Bereich, wie sie auch bei Solarzellen mit CdS-Pufferschicht unter positiver Vorspannung zu beobachten war (Abbildung 8.19), deutet auf photoleitende Eigenschaften der Zn(Se,OH)-Pufferschicht hin. Dann ist der Serienwiderstand wellenlängenabhängig, wird photomoduliert und ändert sich durch die Beleuchtung unter positiver Vorspannung (Gleichung 8.43). Diese

Nach Beleuchtung hat die Zn(Se,OH)-Pufferschicht ihre photoleitenden Eigenschaften weitgehend verloren. Eine Überhöhung der Quantenausbeute kann kaum beobachtet werden. Das deutet darauf hin, daß durch eine 20-minütige Beleuchtung die Eigenschaften der Pufferschicht verändert werden.


9.4 Modell für lichtinduzierte Effekte in ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen

9.4.1 Numerische Simulationen

Wie in den vorangehenden Abschnitten gezeigt, verändert eine längere Beleuchtung die elektrischen Eigenschaften einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht. Auffälligstes Merkmal ist die deutliche Erhöhung des Füllfaktors und damit des Wirkungsgrades. Anhand der vorliegenden Daten wird im folgenden ein Modell zur Erklärung der Veränderung der Eigenschaften von ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen unter Beleuchtung entwickelt. Es baut auf Arbeiten von Eron, Topic, Hou und Walter an CdS-Pufferschichten auf [Ero85, Top97, Hou96, Wal95].


Die wesentlichen, zur Simulation verwendeten Parameter der einzelnen Schichten sind in Tabelle 9.3 dargestellt. Daraus ergibt sich das Banddiagramm aus Abbildung 9.8. Aufgrund der Ergebnisse der Kompositionsanalyse mittels ERDA (Kapitel 5.2) wurde der Absorber bei der Simulation in drei verschiedenen dicke Bereiche CISS_{O_f}, CISS und CIGSS mit unterschiedlicher
Tabelle 9.3: Parameter zur numerischen Simulation von Solarmatrizes auf der Basis von CIGSS mit einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht mit dem Programm SCAPS. Die Vorzeichen für die Leitungsbanddiskontinuitäten ergeben sich vom Mo-Rückkontakt ausgehend zum ZnO-Fenster (s. Abbildung 9.8).

<table>
<thead>
<tr>
<th></th>
<th>ZnO:Ga</th>
<th>i-ZnO</th>
<th>Zn(Se,OH)</th>
<th>CISS$_{Of}$</th>
<th>CISS</th>
<th>CIGSS</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Dicke [μm]</td>
<td>0.4</td>
<td>0.1</td>
<td>0.01</td>
<td>0.01</td>
<td>1.2</td>
<td>0.6</td>
</tr>
<tr>
<td>$E_g$ [eV]</td>
<td>3.3</td>
<td>3.3</td>
<td>2.9</td>
<td>1.4</td>
<td>1.08</td>
<td>1.4</td>
</tr>
<tr>
<td>$\Delta E_C$ [eV]</td>
<td>-</td>
<td>-0.3</td>
<td>0.2</td>
<td>-</td>
<td>-0.22</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>$N_{A,D}$ [cm$^{-3}$]</td>
<td>$10^{20}$</td>
<td>$10^{18}$</td>
<td>$10^{15}$</td>
<td>$10^{16}$</td>
<td>$10^{16}$</td>
<td>$10^{16}$</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Abbildung 9.8: Mit dem Programm SCAPS simuliertes Banddiagramm einer Solarzelle auf der Basis von CIGSS und Zn(Se,OH)-Pufferschicht nach Beleuchtung. Eine Ausschnittsvergrößerung der Grenzfläche zur Pufferschicht ist in Abbildung 9.13 zu sehen.

Bandlücke eingeteilt (Tabelle 9.3).

Die Banddiskontinuität zwischen den Absorberbereichen ergibt sich aus der unterschiedlichen Zusammensetzung. Ein erhöhter Ga-Gehalt bewirkt vor allem einen Leitungsbandversatz, ein erhöhter S-Gehalt macht sich im wesentlichen in einem Valenzbandversatz bemerkbar (Kapitel 5.2). Der hier angenommene Bandversatz ist eine Abschätzung.

Der Oberflächenbereich des Absorbers mit aufgeweiteter Bandlücke (CISS$_{Of}$) enthält einen höheren Schwefelanteil. Die Bandlücke wurde mit 1.4 eV [Mor01, Wei01] (Kapitel 8.1.4), die Dicke dieses Bereichs mit 10 nm angenommen. Im realen Bauteil kann dieser Bereich auch...

Die Dicke der Zn(Se,OH)-Pufferschicht und die Bandlücke geht mit 10 nm (Kapitel 6.2) und 2.9 eV in die Simulation ein. Dieser Wert für die Bandlücke wurde in naßchemisch abgeschiedenen Zn(Se,OH)-Pufferschichten gefunden [Lok98].

Für die Diskontinuität im Leitungsband von Zn(Se,OH) zum i-ZnO wurde aus den Messungen der Diskontinuität Cds/i-ZnO ein Wert von -0.3 eV abgeschätzt (Kapitel 2.1). Deutlich größere negative Werte wurden bei einer Diskontinuität von 0.2 eV zwischen Zn(Se,OH) und CISS$\text{OF}$ einen signifikanten Spannungsabfall über der Pufferschicht und einen reduzierten Spannungsabfall über dem Absorber bedeuten.

Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration von $N_A \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [JW99] ist das ZnO:Ga entartet und das Ferminiveau befindet sich im Leitungsband ca. 0.06 eV von der Leitungsbandkante entfernt. Für eine Ladungsträgerkonzentration von $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ des i-ZnO [Ruc96] befindet sich das Ferminiveau ca. 0.06 eV unterhalb des Leitungsbandes.

Die Dotierung der Zn(Se,OH)-Pufferschicht wird in Anlehnung an Simulationen mit Cds-Pufferschichten mit $N_D \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt [Nie98b]. Für die Dotierung des gesamten Absorberbereichs wird ein Wert von $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ eingesetzt (Kapitel 8.2). Inhomogenitäten des Dotierungsprofils können nicht berücksichtigt werden.


Aus Kapitel 6.2 ging hervor, daß die Ga-enthaltende Schicht (CIGSS) zum Rückkontakt kleinere Kristalle besitzt, so daß davon ausgegangen werden kann, daß sie eine etwas höhere Dichte an Defekten aufweist. Deshalb wurde eine Dichte von 'neutralen' Defekten in Höhe von $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ angenommen, die als Rekombinationszentren wirken. Arbeiten von Rau [Rau98b] zeigen, daß der hier verwendete Absorbertyp eine geringe Dichte tiefer Störstellen aufweist. In die Simulation gehen deshalb im Absorber nur flache Defekte in Valenzbandnähe ein. Der anschließende CISS-Absorberbereich weist größere Kristalle auf. Die angenommene Dichte 'neutraler' Defekte beträgt $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in Valenzbandnähe. Mit dieser Defektdichte ergibt sich eine Diffusionslänge der Elektronen im CISS-Absorberbereich von ca. 0.6 μm, wie sie aus Messungen der Kapazität und der Quantenausbeute ermittelt wurde (Kapitel 8.2 und 8.3).

Für den Bereich aufgeweiteter Bandlücke an der Absorberoberfläche geht in die Simulation eine etwas höhere Dichte neutraler Defekte in Höhe von $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ein. Diese Defektdichten im
9. Kapitel: Lichtinduzierte Effekte

Tabelle 9.4: Angenommene Defektdichten in den jeweiligen Schichten der Solarzelle und an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorberoberfläche (Zn(Se,OH) - CISS$_{Of}$) vor und nach Beleuchtung bzw. durch Beleuchtung unveränderte Defektdichten. Sind die Zustände energetisch vertieft, so ist die Dichte auf die Energie normiert und besitzt die Einheit 1/(cm$^3$eV). Zustände einer Energie besitzen die Einheit cm$^3$. CISS$_{Of}$ bezeichnet den Bereich aufgeweiteter Bandlücke an der Absorberoberfläche, CISS den Volumenbereich des Absorbers und CIGSS den Ga enthaltenden Bereich des Absorbers zum Rückkontakt. Ein 'neutraler' Zustand $N_n$ im Programm SCAPS trägt zur Rekombination, aber nicht zur Raumladungsdichte bei. $N_{Ak}$ bezeichnet die Dichte tiefer, akzeptorischer Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht, $N_{A,i}$ die Dichte akzeptorischer Grenzflächenzustände und $N_{D,i}$ die Dichte donatorischer Grenzflächenzustände.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Schicht, Grenzfl.</th>
<th>Unverändert</th>
<th>Vor Beleuchtung</th>
<th>Nach Beleuchtung</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>ZnO:Ga, i-ZnO</td>
<td>$N_n = 10^{17}$/cm$^3$</td>
<td>$N_{Ak} = 2 \times 10^{18}$/ (cm$^3$eV)</td>
<td>$N_{Ak} = 10^{12}$/ (cm$^3$eV)</td>
</tr>
<tr>
<td>Zn(Se,OH)</td>
<td></td>
<td>$N_{A,i} = 7 \times 10^{11}$/ (cm$^3$eV)</td>
<td>$N_{A,i} = 10^{10}$/ (cm$^3$eV)</td>
</tr>
<tr>
<td>Zn(Se,OH)-CISS$_{Of}$</td>
<td></td>
<td>$N_{D,i} = 10^{13}$/ (cm$^3$eV)</td>
<td>$N_{D,i} = 10^{12}$/ (cm$^3$eV)</td>
</tr>
<tr>
<td>CISS$_{Of}$</td>
<td>$N_n = 10^{16}$/cm$^3$</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>CISS</td>
<td>$N_n = 3 \times 10^{15}$/cm$^3$</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>CIGSS</td>
<td>$N_n = 10^{16}$/cm$^3$</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

Absorber werden ebenso für die Simulation der Solarzellen in Kapitel 10 verwendet und nicht verändert.

Zentral für die Simulation der Eigenschaften der Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung ist die Annahme, daß die Pufferschicht vor der Beleuchtung eine große Anzahl von akzeptorischen Zuständen enthält. Die Dichten der Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht und an der Grenzfläche Zn(Se,OH)-CISS$_{Of}$ sind Fitparameter der Simulation und ergeben sich aus der Anpassung an die gemessenen Eigenschaften der Solarzellen. Vor Beleuchtung beträgt die Höhe akzeptorischer Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht $2 \times 10^{18}$/ (cm$^3$eV). Diese Zustände sind energetisch um die Mitte der Bandlücke der Pufferschicht vertieft.

Darüberhinaus gehen in die Simulation akzeptorische Zustände an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber in Höhe von $7 \times 10^{11}$/ (cm$^3$eV) ein, die um die Mitte der Oberflächenbandlücke des Absorbers vertieft sind. Sie führen zu Oberflächenrekombination, die in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung als dominanter Rekombinationsprozeß gefunden wurde, und sind aufgrund der geringen Dicke der Zn(Se,OH)-Pufferschicht im realen Bauelement nur schwer von Zuständen in der Pufferschicht zu unterscheiden. Darüberhinaus wird die Dichte donatorischer Oberflächenzustände mit $10^{13}$/ (cm$^3$eV) in Leitungsbandhöhe abgeschätzt [Rau99b]. Es wird angenommen, daß sie durch die Zink-Vorbehandlung aufgebracht werden (Kapitel 7.2).
Nach Beleuchtung wird davon ausgegangen, daß die Dichte akzeptorischer Zustände reduziert ist. Dies simuliert den persistenten Einfang von photogenerierten Ladungsträgern in akzeptorische Zustände. Mit einer Akzeptordichte von $10^{12}/(cm^2 eV)$ in der Pufferschicht, $10^{10}/(cm^2 eV)$ an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber und einer Donatordichte von $10^{13}/(cm^2 eV)$ ebenfalls an der Grenzfläche lassen sich die experimentellen Charakteristiken von Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht nach Beleuchtung beschreiben.


Das deutliche Ansteigen des Füllfaktors wurde ebenfalls im realen Bauelement beobachtet (Tabelle 9.5). Auch die Kurzschlußstromdichte nimmt leicht zu. Die Leerlaufspannung dagegen nimmt in der Simulation im Unterschied zum realen Bauelement durch Beleuchtung etwas ab. Ein Vergleich mit den Messungen an den realen Bauelementen (Tabelle 9.5) zeigt außerdem, daß die Kurzschlußstromdichten, Füllfaktoren und Wirkungsgrade aus der Simulation deutlich

\[
\begin{align*}
\text{J (A/cm}^2\text{)} & \quad -0.05 \quad 0.00 \quad 0.05 \quad 0.10 \quad 0.15 \quad 0.20 \\
\text{U (V)} & \quad -0.8 \quad -0.4 \quad 0.0 \quad 0.4 \quad 0.8
\end{align*}
\]

\[
\begin{align*}
&\text{dunkel} \\
&\text{hell}
\end{align*}
\]

**Abbildung 9.9:** Mit dem Programm SCAPS simulierter Hell- und Dunkelkennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht im Zustand vor und nach Beleuchtung. Die sich ergebenden Solarzellenparameter sind in Tabelle 9.5 dargestellt und die zur Simulation verwendeten Parameter in Tabelle 9.3 bzw. 9.4.
Tabelle 9.5: Solarzellenparameter aus der Simulation und Messung (Tabelle 9.1) der I-U-Kennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung im Vergleich.

<table>
<thead>
<tr>
<th></th>
<th>$V_{oc}$</th>
<th>$J_{sc}$</th>
<th>FF</th>
<th>$\eta$</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Vor Beleuchtung, Sim.</td>
<td>601</td>
<td>40.0</td>
<td>0.5</td>
<td>12.1</td>
</tr>
<tr>
<td>Nach Beleuchtung, Sim.</td>
<td>599</td>
<td>40.5</td>
<td>0.81</td>
<td>19.5</td>
</tr>
<tr>
<td>Vor Beleuchtung, Mess.</td>
<td>568</td>
<td>33.4</td>
<td>0.34</td>
<td>6.4</td>
</tr>
<tr>
<td>Nach Beleuchtung, Mess.</td>
<td>586</td>
<td>33.7</td>
<td>0.69</td>
<td>13.6</td>
</tr>
</tbody>
</table>


Abbildung 9.10: Graph a) zeigt die Mott-Schottky-Auftragung aus der Simulation mit dem Programm SCAPS einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung. In Graph b) ist der dazugehörige Verlauf der Dotierung in Abhängigkeit der Tiefe zu sehen.
9.4. Modell für lichtinduzierte Effekte in ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen

Damit einher geht eine Erhöhung der Raumladungszonenweite, wie aus dem Verschieben der Gerade in der Mott-Schottky-Auftragung in Abbildung 9.10 zu größeren Werten von \(1/C^2\) zu erkennen ist. Die nach Gleichung (8.30) berechnete Raumladungszonenweite beträgt vor Beleuchtung 250 nm und vergrößert sich durch Beleuchtung auf 280 nm. Die relative Vergrößerung entspricht ungefähr der aus der Messung, die 20 nm betrug (Tabelle 9.2). Der Verlauf des simulierten Dotierungsprofils in Graph b) entspricht dem des gemessenen. Vor Beleuchtung kann die Raumladungszone bei positiven Spannungen von 0.5 V bis an die Grenzfläche Pufferschicht/Absorber verkleinert werden, so daß die durch die Konzentration freier Elektronen bedingte Anstieg der Dotierung zur Grenzfläche beobachtet werden kann (Kapitel 8.2). Nach Beleuchtung ist dies nicht möglich.


Das Anlegen einer Vorspannung führt für die Solarzelle nach einer Beleuchtung zu keiner wesentlichen Änderung der Quantenausbeute. Die Quantenausbeute der unbeleuchteten Solarzelle

Abbildung 9.11: Simulierte Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung bei einer Vorspannung von \(U = 0\) V bzw. 0.4 V.
nimmt unter Vorspannung jedoch ab und auch die Sammlung im langwelligen Bereich geht zurück.

9.4.2 Erläuterung der lichtinduzierten Effekte anhand des Banddiagramms

Anhand des simulierten Banddiagramms und aus dem Vergleich der Messungen zu den simulierten Größen soll nun das Modell für die Veränderung der Eigenschaften von Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschichten durch Beleuchtung erläutert und diskutiert werden. Der Grenzflächenbereich Absorber/Pufferschicht aus der Simulation des Banddiagramms einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung ist in Abbildung 9.12 dargestellt. Die

![Banddiagramm](image)


Annahme einer Dichte von $N_{Ak} = 2 \times 10^{18} / (cm^3 eV)$ akzeptorischer Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht sowie $N_{A,i} = 7 \times 10^{11} / (cm^2 eV)$ an der Grenzfläche zum Absorber für den Zustand vor Beleuchtung (Tabelle 9.4) führt zu einer Kompensation donatorischer Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht und an der Grenzfläche. Das Ferminiveau wird in der Pufferschicht in Richtung Bandmitte verschoben und die Inversion der Absorbergrenzfläche dadurch herabgesetzt. Der in der Simulation berechnete Abstand des Ferminiveaus vor Beleuchtung beträgt $\Delta E_F = 0.4 eV$. Das entspricht dem anhand von Gleichung (8.51) ermittelten Wert (Tabelle 9.2). Der Abstand $\Phi_0^p$ des Ferminiveaus von der Valenzbandkante beträgt demnach 1.0 eV, d.h. die Aktivierungsenergie $E_a$ nimmt diesen Wert an. Die Messung der temperaturabhängigen I-U-Kennlinien ergab einen etwas größeren Wert von 1.18 eV (Abbildung 9.3), der eine obere
Grenze darstellt. Der Zustandekommen der Unterschiede liegt an der in Kapitel 8.3.5 erläuterten Spannungsabhängigkeit von $\Phi_d$ bei der Messung der temperaturabhängigen I-U-Kennlinien. Bei einem Abstand des Fermineuval $\Delta E_F = 0.4$ eV von der Leitungsbandkante führen die akzeptorischen Zustände an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber dazu, daß die Rekombination an der Grenzfläche effektiv wird. Bei der hier angenommenen Akzeptorendichte von $N_{A,i} = 7 \times 10^{11}/(\text{cm}^2\text{eV})$ überwiegt die Rekombination an der Grenzfläche. Damit läßt sich der in der Messung gefundene Fall von thermisch aktiver Rekombination an der Grenzfläche (Kapitel 9.1.2) anhand der Simulation bestätigen. Da angenommen wird, daß die akzeptorischen Zustände in der Pufferschicht eine breite energetische Verteilung haben, kann es bei zunehmender positiver Vorspannung zu einer Umladung dieser Zustände kommen. Dadurch wird die Strom-Spannungscharakteristik verändert (Gleichung 8.28). Ein zusätzlicher Term im Exponenten der Diodengleichung, der die spannungsabhängige Umladung von Zuständen berücksichtigt, führt dazu, daß Diodenidealitätsfaktoren > 2 ermittelt werden, wie es in [Ero85, Rub87] gefunden wurde.

Aus Abbildung 9.12 geht hervor, daß ein Teil der Spannung über der Pufferschicht ($\approx 0.1$ eV) und der i-ZnO-Schicht ($\approx 0.2$ eV) abfällt. Durch diesen Spannungsabfall wird die Raumladungsschichtweite und die Diffusionsspannung reduziert, was ebenso anhand der Simulation der Kapazität sichtbar wird (Abbildung 9.4 bzw. 9.10). Das Anlegen von positiven Spannungen führt schnell zu einer Verkleinerung der Raumladungsschichtweite bis an die Grenzfläche, so daß beim Erstellen des Dotierungsprofils der Anstieg der Dotierung zur Grenzfläche bedingt durch die Konzentration freier Elektronen beobachtet werden kann.

Beträgt der energetische Abstand vom Fermineuval zur Leitungsbandkante mehr als ca. 0.4 eV, so stellt die Pufferschicht eine Barriere für die photogenerierten Elektronen dar, die vom Absorber in das ZnO-Fenster gelangen. Ladungsträger gehen dann an der Grenzfläche Absorber/Pufferschicht durch Rekombination verloren und die Photostromspannung sinkt. Mit zunehmender positiver Vorspannung nimmt diese Barriere zu und als Folge nimmt die Quantenausbeute insgesamt ab. Dies wird bei der Simulation und Messung der Quantenausbeute sichtbar (Abbildung 9.5, 9.6, 9.11). Da die Photostromspannung bei positiven Vorspannungen reduziert ist, entsteht in der I-U-Hellkennlinie der beobachtete 'Knick' und es ergibt sich ein niedriger Füllfaktor (Abbildungen 9.1 und 9.9, Tabellen 9.1 und 9.5).

Im folgenden werden die Eigenschaften der Solarzelle nach Beleuchtung vorgestellt und die Unterschiede zum Zustand vor Beleuchtung erläutert. In Abbildung 9.13 ist das Banddiagramm der Simulation einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht nach Beleuchtung zu sehen. Im realen Bauteil wird davon ausgegangen, daß photogenerierte Löcher in akzeptorischen Zuständen in der Pufferschicht eingefangen werden. Dies wird dadurch simuliert, daß die Dichte akzeptorischer Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht auf $N_{A,k} = 10^{12}/(\text{cm}^2\text{eV})$ und an der Grenzfläche zum Absorber auf $N_{A,i} = 10^{10}/(\text{cm}^2\text{eV})$ durch Beleuchtung zurückgeht (Tabelle 9.4). Da Fermineuval in der Pufferschicht und an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche wird in Richtung des Leitungsbandes verschoben, da die Kompensation der donatorischen

134

Oberflächenzustände reduziert wird ($N_{D,i} = 10^{13}/(cm^2eV)$). Existieren donatorische Oberflächenzustände in dieser Größenordnung, so ist die Lage des Ferminiveaus nach Gleichung (8.50) vom Neutralitätsniveau bestimmt. Hier liegt es ca. 1.3 eV von der Valenzbandkante entfernt, d.h. $\Delta E_F$ beträgt ca. 0.1 eV. Die Inversion der Grenzfläche Absorber/Pufferschicht wird also im Vergleich zum Zustand vor Beleuchtung verstärkt. Da dort im Zustand nach Beleuchtung darüberhinaus eine geringere Dichte akzeptorischer Zustände existiert, wird die Rekombination an der Absorberoberfläche weniger effektiv. Die dominante Rekombination wird dadurch in die Raumladungszone verschoben und die gemessene Aktivierungsenergie entspricht der Bandlücke im Absorberteilum von 1.08 eV.

Die Spannung fällt nach Beleuchtung nahezu vollständig über dem Absorber ab. Dadurch nehmen die Diffusionsspannung um ca. 0.3 V und die Raumladungszoneweite um ca. 30 nm zu (Abbildung 9.4 und 9.10). Die Raumladungszoneweite kann nur wenig mit einer angelegten Vorspannung variert werden, wie es anhand der spannungsabhängigen Quantenausbeute sichtbar wird (Abbildung 9.6 und 9.11), da die Raumladungszoneweite von der Größe des Ladungsneutralitätsniveaus bestimmt wird.

Durch die erhöhte Grenzflächeninversion ist der energetische Abstand vom Ferminiveau zur Leitungsbündelkante der Pufferschicht klein. Die Zn(Se,OH)-Pufferschicht stellt auch bei positiver Vorspannung keine effektive Barriere für den Transport photogenerierter Ladungsträger ins ZnO mehr dar. Die Quantenausbeute sinkt somit bei positiver Vorspannung kaum ab (Abbildung 135).


Einen Hinweis für die Entstehung von akzeptorischen Zuständen in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht liefern die Arbeiten von Akimoto und Chen [Aki92, Che95a]. Dort konnte nachgewiesen werden, daß durch Sauerstoffdotierung Akzeptorzustände in ZnSe, CdS und ZnS entstehen. Im Falle des ZnSe führt eine Dotierung mit ZnO jedoch im Gegensatz zu den in der Simulation angenommenen Zuständen auf einen flachen Akceptor, der energetisch in Valenzbandnähe liegt. Wie in Kapitel 4 und 5.2 gezeigt wurde, beträgt das Verhältnis Se/Zn ≤ 1. Die Zn(Se,OH)-Pufferschicht enthält einen hohen Anteil an Hydroxiden bzw. Oxiden, die an überschüssiges Zink gebunden sind. Der hohe Sauerstoffgehalt bzw. die Oxid- und Hydroxidverbindungen könnten so ein Hinweis für die hohe Anzahl von akzeptorischen Zuständen sein.

In der Literatur wird für lichtinduzierte Effekte in Solarzellen mit alternativen Pufferschichten eine Reaktion von Zn(OH)$_2$ → ZnO + H$_2$O in der Pufferschicht unter Beleuchtung diskutiert [Kus00]. Wie es dadurch zu einer Verbesserung des Füllfaktors kommen kann, wird jedoch nicht erläutert. Wenn diese Reaktion vom Hydroxid zum Oxid durch Beleuchtung

136
induziert wird und die Erhöhung des Füllfaktors darauf zurückgeführt werden kann, müßte eine moderate Erwärmung der Solarzelle ebenso zu einer Verbesserung des Füllfaktors führen, da obige Reaktion schon bei Raumtemperatur ablaufen kann [Fei50]. Tatsächlich verbessert sich der Füllfaktor nach Erwärmung der Solarzelle bei 200 °C etwas, die I-U-Kennlinie ist jedoch der vor Beleuchtung sehr ähnlich (hier nicht gezeigt). Sie knickt bei hohen positiven Vorspannungen stark ab, was auf einen deutlich erhöhten Serienwiderstand schließen läßt. Anschließende Beleuchtung für 20 Minuten führt dann wieder auf einen Verlauf wie er nach Beleuchtung erwartet wird und in Abbildung 8.10 b) zu sehen ist. Damit ist die Reaktion von Hydroxid zum Oxid als alleinige Ursache der lichtinduzierten Effekte unwahrscheinlich.

Wie in dieser Arbeit gezeigt und diskutiert, lassen sich die lichtinduzierten, metastabilen Effekte in Solarzellen mit CdS-Pufferschicht (Kapitel 8.3.5, Abbildung 8.20) und Zn(Se,OH)-Pufferschicht somit auf eine ähnliche Ursache zurückführen. In beiden Fällen werden diese Effekte auf akzeptorische Zustände in der Pufferschicht zurückgeführt, in denen unter Beleuchtung Ladungsträger eingefangen werden. In der Solarzelle mit CdS-Pufferschicht kommt es zu einem Überkreuzen der Hell- und Dunkelkennlinie, in der Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht zu einem 'Knick' in der Hellkennlinie und somit einem reduzierten Füllfaktor vor Beleuchtung, der nach Beleuchtung erhöht wird. Die Dunkelkennlinie vor Beleuchtung und die Hellkennlinie nach Beleuchtung von Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht überkreuzen sich ebenfalls (Abbildung 9.1). Die Emission der eingefangenen Ladungsträger muß jedoch verschiedene Zeitkonstanten aufweisen, da die Solarzelle mit CdS-Pufferschicht schneller in den 'Dunkelzustand' vor Beleuchtung übergeht als die Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht, wo dieser Prozeß einige Stunden dauern kann.

9.5 Zusammenfassung

- Eine mit zunehmenden positiven Spannungen reduzierte Photoströmsammlung führt in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung zu einem 'Knick' in der Hellkennlinie und zu einem reduzierten Füllfaktor.

- Die Annahme einer hohe Dichte akzeptorischer Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht ($N_{Ak} \approx 10^{18}/cm^3$) und an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber ($N_{A,i} \approx 10^{12}/(cm^2eV)$) kann das Verhalten vor Beleuchtung erklären. Sie kompensieren donatorische Zustände in der Pufferschicht und an der Grenzfläche zum Absorber ($N_{D,i} \approx 10^{13}/(cm^2eV)$).

- Das Fermineiveau in der Pufferschicht wird in Richtung Valenzband verschoben und die Inversion der Grenzfläche herabgesetzt, so daß $\Delta E_F$ bei 0.4 eV liegt. Die dominante Rekombination ist mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 1.18 eV$ thermisch aktiviert und findet an der Grenzfläche statt.

- Es kommt vor Beleuchtung zu einem Spannungsabfall über der Pufferschicht und dem ZnO ($\approx 0.3 V$). Raumladungszenonenweite und Diffusionsspannung sind reduziert. Sie liegen bei
ca. 300 nm bzw. 500 mV. Eine Variation der Raumladungszonenweite unter Vorspannung um $\Delta w_n = 140$ nm ist möglich.

- Durch längere Beleuchtung werden photogenerierte Ladungsträger persistent in akzeptorischen Zuständen eingefangen und die Kompensation wird reduziert.

- Das Fermineuveau wird in der Pufferschicht und an der Absorbergrenzfläche in Richtung des Leitungsbandes verschoben. Die Inversion der Grenzfläche wird verstärkt ($\Delta E_F \approx 0.1$ eV). Dadurch wird die dominante Rekombination in die Raumladungszone verlegt. Sie ist weitherhin thermisch aktiviert.

- Die Spannung fällt nun fast vollständig über dem Absorber ab. Raumladungszonenweite und Diffusionsspannung werden um ca. 30 nm bzw. 300 mV vergrößert. Die Raumladungszonenweite bleibt unter Vorspannung weitgehend unverändert ($\Delta w_n = 50$ nm). Die Position des Fermineuveau und die Raumladungszonenweite wird durch das Ladungsneutralitätsniveau bestimmt, dessen Position bei $\Phi_n \approx 1.3$ eV liegt.

- Die Photostromsammlung unter positiver Vorspannung wird verbessert und der Füllfaktor steigt.