

Teil II

Herstellung und Charakterisierung von Chalkopyrit–Dünnschichtsolarzellen mit ZnSe–Puffern

Kapitel 6

Methoden der elektrischen Charakterisierung von Solarzellen

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die Anwendung CVD-gewachsener ZnSe-Puffer in Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von Chalkopyriten der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$. Hierfür werden die ZnSe-Puffer auf CIGSS/Mo/Glassubstrate abgeschieden und anschließend eine hochdotierte (n^+) ZnO-Fensterschicht aufgebracht. Die elektrische Charakterisierung der entstehenden Solarzellen erfolgt anhand von Strom-Spannungs-Charakteristika, Admittanzspektroskopie und den erreichbaren Quantenausbeuten.

Am Anfang des Kapitels wird der Bandverlauf eines n^+p -Übergangs vorgestellt und die Bezeichnungen charakteristischer Größen definiert. Die physikalischen Messgrößen der verwendeten Methoden werden im Anschluss detailliert erklärt. Für eine ausführliche Beschreibung zur experimentellen Durchführung von Strom-Spannungs- und Admittanz-Messungen wird auf die Literatur verwiesen, z.B. [Her97, Ger00, Gre82]. Die experimentelle Vorgehensweise zur Messung der Quantenausbeute wird am Ende des Kapitels dargestellt.

6.1 Bandverlauf eines n^+p -Übergangs

Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen sind Heterodioden, bestehend aus einem p -leitenden $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorber und einer n^+ -leitenden ZnO-Fensterschicht. Zwischen p - und n^+ -Heteropartner wird ein Puffer von wenigen Nanometern Dicke aufgebracht, der im allgemeinen eine geringe n -Leitung aufweist. Exemplarisch ist der Bandverlauf der bislang am besten verstandenen ZnO/CdS/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Zelle in Abbildung 6.1 wiedergegeben. Zur numerischen Simulation wurde das Programm SCAPS [Nie96, Bur00] verwendet. Die in die Rechnung einflussenden Materialparameter sind in Tabelle 9.4 zusammengestellt.

Als Folge des Konzentrationsgefälles der Ladungsträger zwischen n^+ - und p -Gebiet entsteht ein Diffusionsstrom, der die Dichte der freien Ladungsträger herabsetzt [Mül71]. Die Ladung der Donatoren bzw. Akzeptoren ist dann nicht mehr vollständig

kompensiert und es entsteht eine Ladungsverteilung, die ein elektrisches Feld hervorruft. Das Feld verursacht einen Driftstrom, der dem Diffusionsstrom entgegenwirkt. Ein Gleichgewicht stellt sich ein, wenn der Driftstrom gerade den Diffusionsstrom kompensiert. Das entstehende Gebiet der Ladungsträger-Verarmung wird als Raumladungszone w bezeichnet. Deren Weite im n- bzw. p-leitenden Gebiet ist antiproportional zur Dichte der ionisierten Donatoren N_D bzw. Akzeptoren N_A [Sze81]:

$$w_p \cdot N_A = w_n \cdot N_D \quad (6.1)$$

wobei w_n und w_p die Raumladungszoneweiten im n- bzw. p-leitenden Gebiet bedeuten. In einer n^+p -Diode bildet sich daher der überwiegende Teil der Raumladungszone im p-Halbleiter aus. Die Raumladungszoneweite w_p im p-leitenden Absorber wird im folgenden mit w_a bezeichnet. In Abbildung 6.1 ist zu erkennen, dass ein Teil der Raumladungszone zwischen n^+ -ZnO und p-CIGSS innerhalb des Puffers der Dicke d_b abfällt.

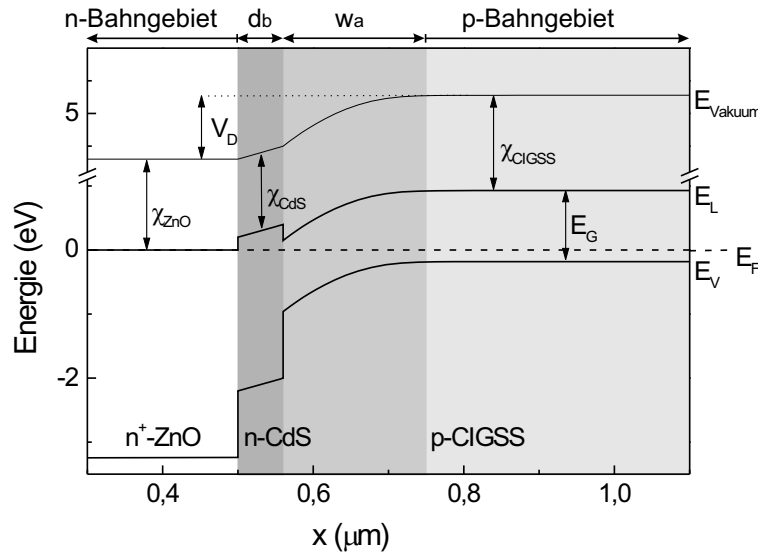


Abbildung 6.1: Numerisch berechneter Bandverlauf einer ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Solarzelle. Verwendet wurde das Programm SCAPS [Nie96, Bur00] mit den in Tabelle 9.4 angegebenen Parametern

Der Zusammenhang zwischen der Ladungsverteilung und dem dadurch entstehenden elektrischen Feld wird von der Poisson-Gleichung beschrieben, die sich direkt aus den Maxwell'schen Gleichungen ableitet [Goe94] (siehe Anhang B). Danach steigt die x -Komponente E_x des in der Raumladungszone herrschenden elektrischen Feldes \vec{E} vom Rand der Raumladungszone im Absorber w_a zur Grenzfläche wie

$$\frac{dE_x}{dx} = -\frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} N_A \quad (6.2)$$

und fällt von der Grenzfläche zum Rand der Raumladungszone auf der n-leitenden Seite wie

$$\frac{dE_x}{dx} = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} N_D \quad (6.3)$$

ab. ϵ_0 gibt dabei die Dielektrizitätskonstante des Vakuums an und ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials. Außerhalb der Raumladungszone ist das elektrische Feld $\vec{E} = 0$. Dieser elektrisch neutrale Bereich wird als Bahngebiet bezeichnet.

Das elektrische Potential φ , welches die Bandverbiegung $E(x) = q\varphi(x)$ am n^+p -Übergang bestimmt, hängt mit dem \vec{E} -Feld über

$$\vec{E}(x) = -\nabla\varphi(x) \quad (6.4)$$

zusammen. Der Potentialunterschied $\Delta\varphi = \varphi(-\infty) - \varphi(+\infty)$ zwischen n^+ - und p -leitendem Gebiet wird als Diffusionsspannung V_D bezeichnet. Wie aus Abbildung 6.1 ersichtlich, ergibt sich V_D aus der Bandlücke abzüglich des Abstandes des Fermi-niveaus von den Bandkanten in den Bahngebieten und den Leitungsbanddiskontinuitäten am Heteroübergang.

Eine Diskontinuität zwischen CIGSS-Absorber und Puffer im Leitungsband wirkt als elektronische Barriere für die photogenerierten Elektronen. Vorzeichen und Größe der Stufen im Leitungs- und Valenzband hängen von der Bandlücke E_G und der Elektronenaffinität χ der beteiligten Materialien ab [Sze81]. Die Bandlücke E_G des Absorbers kann anhand der Ga-Konzentration $1 - x$ der $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ -Verbindung von 1 eV für $x = 0$ bis 1,67 eV für $x = 1$ eingestellt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Absorber besaßen eine Bandlücke von 1,03 – 1,11 eV, so dass der Leitungsbandversatz zum CdS-Puffer Literaturangaben entsprechend mit $\approx + 0,25$ eV angenommen wurde [Nie95, Kuh98] (siehe Tabelle 9.4).

6.2 Strom–Spannungs–Charakteristik

Zur Beschreibung des Stromtransports einer Solarzelle werden der ohne Beleuchtung fließende Diodenstrom und der unter Beleuchtung zusätzlich induzierte Photostrom getrennt voneinander behandelt.

6.2.1 Diodenstrom

Der Stromfluss ohne Beleuchtung in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gibt Aufschluss über den Stromtransportmechanismus einer Diode [Wal94].

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind Drift- und Diffusionsstrom zunächst entgegengesetzt gleich groß. Die Spannungsabhängigkeit des Gesamtstroms folgt aus der Verschiebung der Quasiferminiveaus und den damit korrelierten Ladungsträgerdichten in den Bändern. Nach Shockley [Sho49] kann die auf die Fläche bezogene Gesamtstromdichte J_D einer idealen Diode ohne Beleuchtung mit

$$J_D(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (6.5)$$

angegeben werden, wobei J_0 als Sperrsättigungsstromdichte und n als Diodenqualitätsfaktor bezeichnet wird. Die Größe J_0 hängt von der Dotierung der beteiligten Halbleiter,

sowie von den Diffusionslängen $L_{n,p}$ und den Lebensdauern $\tau_{n,p}$ der Minoritätsladungsträger ab [Mül71]:

$$J_0 = q \left(n_0 \frac{L_n}{\tau_n} + p_0 \frac{L_p}{\tau_p} \right) \quad (6.6)$$

n_0 bzw. p_0 sind die Ladungsträgerdichten, die sich im Gleichgewicht ohne eine von außen angelegte Spannung einstellen.

In Durchlassrichtung (positive Spannungen) steigt die Diodenstromdichte J_D exponentiell an, während sie für negative Spannungen (Sperrrichtung) auf die Sperrsättigungsstromdichte J_0 abfällt. Der Diodenqualitätsfaktor n fasst den Einfluss von Rekombinationsprozessen zusammen. Für diffusionskontrollierte np-Übergänge ist $n = 1$. Wird J_D durch Rekombination in der Raumladungszone bestimmt, gilt $1 \leq n \leq 2$, abhängig von der energetischen Verteilung der Störstellen [Wal96c]. Für tunnelunterstützte Rekombinationsprozesse kann n auch Werte > 2 annehmen [Rib66]. Finden verschiedene Rekombinationsprozesse nebeneinander statt, wird der Stromfluss im Ersatzschaltbild mit zwei parallel geschalteten Dioden beschrieben. Weiterhin muss für nichtideale Dioden ein Serienwiderstand $R_S > 0$ und ein Parallelwiderstand $R_P < \infty$ berücksichtigt werden. Basierend auf dem in Abbildung 6.2 skizzierten Ersatzschaltbild wird der Stromfluss im allgemeinen mit einem Zweidiodenmodell beschrieben:

$$J_D(V) = J_{01} \left(e^{\frac{q(V-R_S J)}{n_1 k T}} - 1 \right) + J_{02} \left(e^{\frac{q(V-R_S J)}{n_2 k T}} - 1 \right) + \frac{V - R_S J}{R_P} \quad (6.7)$$

Wird die Diodenstromdichte von nur einem Rekombinationsprozess dominiert, ist $J_{02} \approx 0$ und das Zweidiodenmodell geht in ein Eindiodenmodell über.

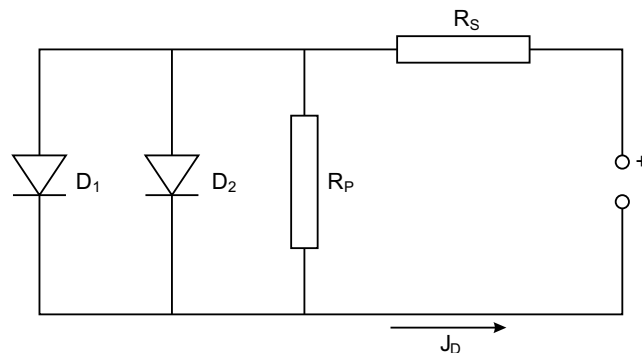


Abbildung 6.2: Ersatzschaltbild für den Dunkelstrom einer Solarzelle

Im Serienwiderstand R_S der Solarzellen werden sowohl Schichtwiderstände der Halbleitermaterialien als auch Kontaktwiderstände zusammengefasst, der Parallelwiderstand R_P wird von Kreisströmen über Störstellen oder Kurzschlüssen verursacht. Der Einfluss der Widerstände auf den Verlauf der Dunkelkennlinie wird in halblogarithmischer Darstellung verdeutlicht (Abbildung 6.3). Während der Parallelwiderstand die Kennlinie im Bereich kleiner Spannungen um 0 V prägt, steigt der Einfluss des Serienwiderstands R_S mit zunehmend positiven Spannungen.

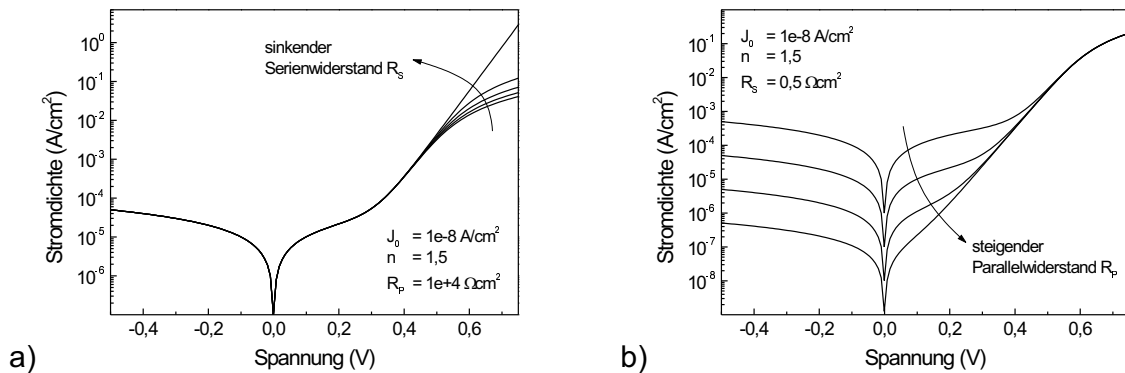


Abbildung 6.3: a) Simulierte Diodenkennlinien in Abhängigkeit des Serienwiderstands R_S (4, 3, ...0 Ωcm²) und b) des Parallelwiderstands R_P (10³, 10⁴, ...10⁶ Ωcm²)

6.2.2 Photostrom

Unter Beleuchtung werden in einer Solarzelle Ladungsträger generiert, welche im elektrischen Feld der Raumladungszone getrennt werden und einen Photostrom erzeugen. Der Photostrom ist dem Diodenstrom entgegengerichtet.

Konstanter Photostrom Die Gesamtstromdichte J_G ergibt sich im Idealfall aus einer Superposition von Diodenstromdichte J_D und Photostromdichte J_P :

$$J_G(V) = J_D(V) - J_P \quad (6.8)$$

Die daraus resultierende Hellkennlinie einer Solarzelle ist in Abbildung 6.4 wiedergegeben. Aus dem Verlauf der Hellkennlinie ergeben sich die den Wirkungsgrad η bestimmenden Größen Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstromdichte J_{SC} und Füllfaktor FF .

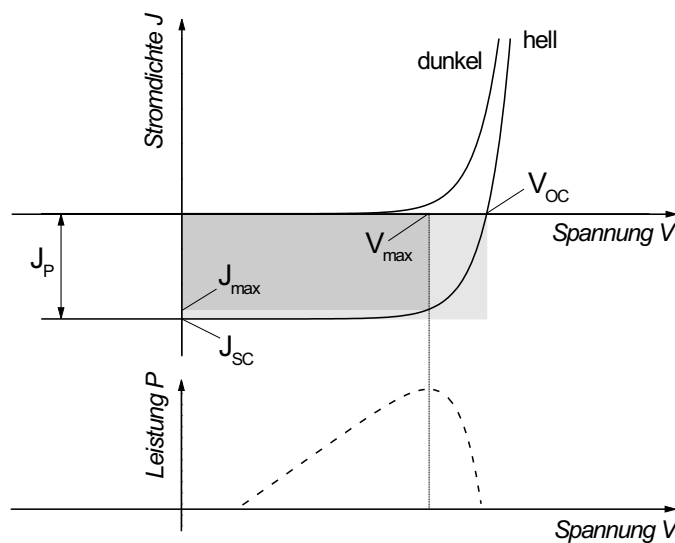


Abbildung 6.4: IU-Kennlinie einer Solarzelle mit und ohne Beleuchtung; $P(V) = J_G(V) \cdot V$ gibt die von der Solarzelle erbrachte Leistung als Funktion der Spannung an

Als Leerlaufspannung V_{OC} wird diejenige Spannung definiert, für die $J_G = 0$ gilt, das heißt Diodenstromdichte und Photostromdichte entgegengesetzt gleich groß sind. Ausgehend von dem Superpositionsprinzip berechnet sich V_{OC} unter Vernachlässigung der Widerstände mit den Gleichungen (6.5) und (6.8) aus

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_P}{J_0} + 1 \right), \quad (6.9)$$

Für große Leerlaufspannungen wird daher eine kleine Sperrsättigungsstromdichte angestrebt. Aus Gleichung (6.9) geht außerdem die logarithmische Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der eingestrahlten Lichtintensität I_{in} ($I_{in} \propto J_P$) hervor.

Der Punkt der Kennlinie, an dem die maximale Leistung $P = J_{max} V_{max}$ erbracht wird, ist als Arbeitspunkt der Solarzelle definiert. Das Verhältnis der Flächen $V_{OC} \cdot J_{SC}$ zu $J_{max} \cdot V_{max}$ definiert den Füllfaktor FF . Für ideale Dioden mit $R_S = 0$ und $R_P = \infty$ hängt der Füllfaktor nur von der Leerlaufspannung V_{OC} ab. Für Leerlaufspannungen > 260 mV wurde von Green [Gre82] der empirische Zusammenhang

$$FF(V_{OC}) = \frac{qV_{OC}/nkT - \ln(qV_{OC}/nkT + 0,72)}{qV_{OC}/nkT + 1} \quad (6.10)$$

gefunden. Tatsächlich wird der Füllfaktor durch nicht verschwindende Widerstände weiter begrenzt. Er liegt bei den zur Zeit besten Solarzellen bei 87,1 % (kristallines GaAs mit $V_{OC} = 1,022$ V, $\eta = 25,1 \pm 0,8$ % [Gre01]).

Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle ist der Quotient aus maximaler Leistung der Zelle und eingestrahlter Lichtleistung P_{in} :

$$\eta = \frac{J_{max} V_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_{in}} \quad (6.11)$$

In der Regel wird der Wirkungsgrad η auf das AM 1.5 Sonnenspektrum bezogen. Dieses ergibt sich aus dem Spektrum des einstrahlenden Sonnenlichtes nach einer Korrektur um Absorptions- und Streuverluste innerhalb der Erdatmosphäre. AM x (engl.: air mass) ist definiert durch

$$\text{AM x} = \frac{1}{\cos(\vartheta)}, \quad (6.12)$$

wobei ϑ den Einstrahlwinkel des Sonnenlichtes angibt [Fah83]. Für gemäßigte Breitengrade liegt der Einstrahlwinkel im Mittel bei 45° , was einem AM 1.5 Sonnenspektrum entspricht. Die globale Leistungsdichte, bei der sowohl die direkte als auch die diffuse Strahlung einbezogen wird, beträgt für das AM 1.5 Spektrum 100 mW/cm^2 .

Spannungsabhängiger Photostrom Das Superpositionsprinzip von Diodenstrom und konstantem Photostrom ist nicht mehr gegeben, wenn

- die Photostromdichte J_P eine Funktion der Spannung ist
- die Diodenstromdichte J_D unter Beleuchtung variiert

Die Diodenstromdichte ändert sich mit der Beleuchtung, wenn der dominierende Rekombinationsprozess, die Sperrsättigungsstromdichte oder die Widerstände von der Beleuchtung anhängig sind.

Nimmt man zunächst an, dass die Diodenstromdichte von der Beleuchtung im wesentlichen unbeeinflusst ist, kann die Photostromdichte als Funktion der Spannung aus zwei Strom-Spannung-Messungen bei unterschiedlicher Intensität des eingestrahnten Lichtes bestimmt werden [Phi97].

Gleichung (6.8) erweitert sich mit der Annahme einer spannungsabhängigen Photostromdichte zu

$$J_G(V) = J_D(V) - \Gamma(V)J_{SC} \quad (6.13)$$

Die Spannungsabhängigkeit des Photostroms ist in der Sammlungsfunktion $\Gamma(V)$ zusammengefasst. Sie kann aus dem Gesamtstrom bei zwei verschiedenen Lichtintensitäten I_1 und I_2 ermittelt werden:

$$\Gamma(V) = \frac{J_G^{I_1}(V) - J_G^{I_2}(V)}{J_{SC}^{I_2} - J_{SC}^{I_1}} \quad (6.14)$$

Voraussetzung für dieses Verfahren ist neben einem intensitätsunabhängigen Diodenstrom ebenso eine intensitätsunabhängige Sammlungsfunktion. Weichen die bei verschiedenen Intensitätsverhältnissen bestimmten Funktionen $\Gamma(V)$ voneinander ab, sind diese Voraussetzungen nicht gegeben.

6.3 Admittanzspektroskopie

Die Admittanz bezeichnet den frequenzabhängigen komplexen Leitwert oder auch die Wechselstromleitfähigkeit einer Diode. Der komplexe Leitwert setzt sich additiv aus dem der IU-Kennlinie zu entnehmenden ohmschen Leitwert und der Kapazität der Raumladungszone zusammen. Für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten ist der ohmsche Leitwert für 0 V dc-Vorspannung durch den Parallelwiderstand bestimmt [Mey99]. Die Admittanz Y der Solarzellen wird daher im Ersatzschaltbild als Parallelschaltung eines Leitwertes G und einer Kapazität C beschrieben:

$$Y(\omega) = G(\omega) + i\omega C(\omega) \quad (6.15)$$

Leitwert G und Admittanz C sind im allgemeinen Funktionen der anregenden Kreisfrequenz ω , sowie von der Temperatur T und der dc-Vorspannung V abhängig. Aus der Kapazität $C(V)$ als Funktion einer vorgeschalteten Gleichspannung V kann ein Tiefenprofil der Dotierkonzentration und die Größe der Raumladungszone innerhalb des CIGSS-Absorbers ermittelt werden. $C(\omega, T)$ liefert Informationen zur energetischen Lage und Zustandsdichte tiefer Störstellen im CIGSS-Absorber [Sch95, Rau97, Her97, Her98, Nie98].

6.3.1 Spannungsabhängige Kapazität

Die Raumladungszone einer pn-Diode kann als Plattenkondensator mit Dielektrikum aufgefasst werden, da sie praktisch keine freien Ladungsträger enthält. Für einen unsymmetrisch dotierten n⁺p-Übergang, wie er in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen vorliegt, wird die flächenbezogene Kapazität C_A der Raumladungszone durch

$$C_A = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{w_a} \quad (6.16)$$

ausgedrückt [Rho92]. ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums in [F/m], ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums. Für Cu(In,Ga)(Se,S)₂ wird ϵ_r mit ≈ 10 angegeben [Mar95]. w_a bezeichnet die absorberseitige Weite der Raumladungszone. Eine zwischen n⁺-ZnO und p-CIGSS aufgebrachte Pufferschicht führt zu der Raumladungszonenweite $w_a^* = w_a + d_b$. In diesem Fall muss die Größe w_a in Gleichung (6.16) mit w_a^* ersetzt werden.

Allgemein hängt die Weite der Raumladungszone w_a eines n⁺p-Übergangs über

$$w_a = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 \epsilon_r \cdot (V_D - V)}{q \cdot N_A}} \quad (6.17)$$

wurzelförmig von einer vorgeschalteten Gleichspannung V ab [Sze81]. V_D bezeichnet hier die Diffusionsspannung der Raumladungszone (vergleiche Abbildung 6.1) und N_A die Dichte der ionisierten Akzeptoren. Aus Gleichung (6.16) und (6.17) folgt die lineare Abhängigkeit der inversen quadratischen Kapazität C_A^{-2} von der angelegten Spannung V :

$$C_A^{-2} = \frac{2(V_D - V)}{q\epsilon_0 \epsilon_r N_A} \quad (6.18)$$

Die sogenannte Mott–Schottky–Auftragung $C^{-2}(V)$ liefert die Diffusionsspannung V_D als Schnittpunkt der Extrapolation mit der V -Achse. Die Steigung ist umgekehrt proportional zur Dichte der am Rand der Raumladungszone ionisierten Akzeptoren [Rho88]. $N_A(V)$ gibt entsprechend die Dotierkonzentration am Rand der von V aufgespannten Raumladungszone an.

$$N_A(V) = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{dC_A^{-2}}{dV} \right)^{-1} \quad (6.19)$$

Über den Zusammenhang von Kapazität und Raumladungszonenweite (Gleichung (6.16)) kann ein Tiefenprofil der Dotierkonzentration $N_A(x|_{x=w_a})$ erstellt werden.

6.3.2 Kapazität tiefer Störstellen

Tiefe Störstellen, die energetisch im mittleren Bereich der Bandlücke liegen, wirken als Rekombinationszentren für Elektronen und Löcher. Der Einfang und die Reemission von Ladungsträgern werden durch das Shockley–Read–Hall Modell beschrieben [Sho52, Hal52]. Berücksichtigt wird in dem Modell nur die Wechselwirkung der Störstellen mit den Bändern, nicht jedoch Übergänge von Ladungsträgern zwischen den Störstellen (Abbildung 6.5).

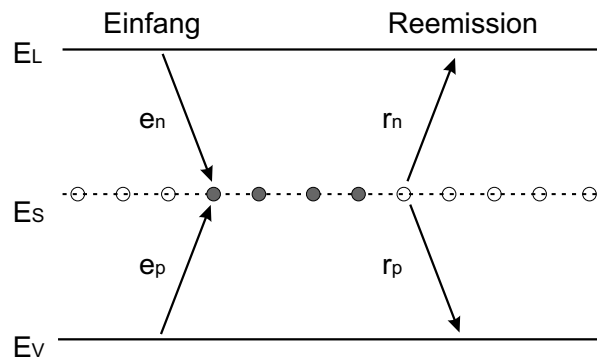


Abbildung 6.5: Einfang und Reemission von Elektronen und Löchern nach dem Shockley–Read–Hall Modell

Die Raten für den Einfang und die Reemission von Elektronen e_n , r_n und Löchern e_p , r_p lauten

$$e_n = n(N_S - n_S)\sigma_n v_{th} \quad (6.20)$$

$$r_n = n_S \sigma_n v_{th} N_L \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right) \quad (6.21)$$

$$e_p = p n_S \sigma_p v_{th} \quad (6.22)$$

$$r_p = (N_S - n_S) \sigma_p v_{th} N_V \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right) \quad (6.23)$$

n , p bezeichnen die Ladungsträgerdichten der Elektronen bzw. Löcher und v_{th} deren thermische Geschwindigkeit. N_S gibt die Gesamtdichte und n_S die Dichte der mit Elektronen besetzten Störstellen an. Der Einfangquerschnitt der Störstellen für Elektronen

bzw. Löcher ist σ_n bzw. σ_p , E_S ist die Aktivierungsenergie der Störstelle. Die Größen N_L und N_V sind die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- bzw. Valenzband:

$$N_{L,V} = 2 \left(\frac{m_{n,p}^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (6.24)$$

wobei $m_{n,p}^*$ die effektiven Massen der Elektronen bzw. Löcher in den Bändern bezeichnen.

Liegt die Störstelle in der Nähe des Ferminiveaus, kann eine periodische Verschiebung des Ferminiveaus durch das Anlegen einer Wechselfspannung dazu führen, dass die Störstelle periodisch ge- und entladen wird. Die daraus resultierende Kapazitätsänderung ist über die Zeitabhängigkeit von Einfang und Reemission der Ladungsträger frequenzabhängig. Bis zu einer Kreisfrequenz ω_0 folgt die Besetzung der Störstelle dem anregenden Wechselfsignal und trägt zur Gesamtkapazität bei. Für Modulationsfrequenzen $\omega > \omega_0$ kann die Störstelle nicht mehr umgeladen werden, so dass die Gesamtkapazität von der Störstelle unbeeinflusst bleibt. Ausgedrückt wird dieser Zusammenhang in der Abhängigkeit der Kapazität von der Kreisfrequenz der angelegten Wechselfspannung nach [Nic65]

$$C_S \sim \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 + \omega^2}, \quad (6.25)$$

Die Grenzfrequenz ω_0 wird nach Gleichung (6.25) aus dem Maximum der logarithmischen Ableitung der Kapazität nach der Frequenz bestimmt (Abbildung 6.6).

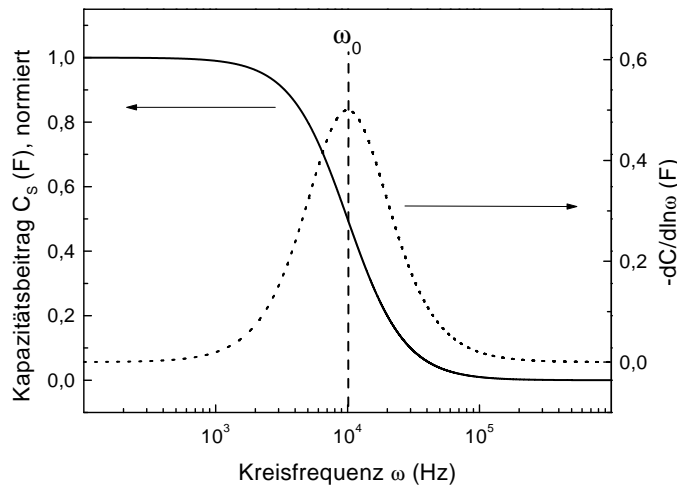


Abbildung 6.6: Kapazitätsbeitrag C_S einer Störstelle über der anregenden Kreisfrequenz ω . Für die charakteristische Frequenz ω_0 wurde hier beispielhaft ein Wert von 10^4 Hz gewählt, was eine typische Größenordnung für Defekte im CIGSS-Absorber ist. Eingefügt ist die logarithmische Ableitung nach der Frequenz, aus deren Maximum ω_0 abzulesen ist

Die charakteristische Frequenz ω_0 einer Störstelle hängt mit deren Einfang- und Reemissionsrate zusammen [Her97]:

$$\omega_0 = 2N_{L,V}v_{th}\sigma_{n,p}e^{-\frac{E_S}{kT}} = \xi_0 T^2 e^{\frac{E_S}{kT}} \quad (6.26)$$

Bei vergleichbaren Einfangquerschnitten $\sigma_{n,p}$ für Elektronen und Löcher erfolgt die Besetzung der Störstelle mit derjenigen Ladungsträgersorte, deren Quasiferminiveau näher an dem dazugehörigen Band liegt. Der Faktor 2 ergibt sich daraus, dass für Zustände im Bereich des Fermi-niveaus die Zeitkonstanten für Einfang und Emission identisch sind.

In der Darstellung auf der rechten Seite der Gleichung (6.26) wird der Beitrag von ν_{th} , $\sigma_{n,p}$ und $N_{L,V}$ in der Emissionsrate ξ_0 zusammengefasst, wobei die explizite Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichten $N_{L,V}$ (Gleichung (6.24)) und der thermischen Geschwindigkeit v_{th}

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{n,p}^*}} \quad (6.27)$$

herausgezogen wurde und als zusätzlicher Faktor T^2 auftaucht.

6.3.2.1 Kontinuierliche Störstellenverteilung

Sind die Störstellen in der Raumladungszone bezüglich ihrer energetischen und räumlichen Lage kontinuierlich verteilt, ergibt sich der Beitrag zur Kapazität durch Integration über die Energie. Die Abhängigkeit von der räumlichen Lage folgt aus der Bandverbiegung innerhalb der Raumladungszone und der damit einhergehenden ortsabhängigen Dichte der mit den Störstellen wechselwirkenden Ladungsträger.

Nur Defekte, die energetisch nicht weiter als E_{ω_0} von der Bandkante liegen, können noch mit der Frequenz $\omega = \omega_0$ angeregt werden. Der maximale Energieabstand E_{ω_0} berechnet sich aus Gleichung (6.26) zu

$$E_{\omega_0} = kT \ln \left(\frac{\xi_0 T^2}{\omega_0} \right) \quad (6.28)$$

Den Beitrag C_S aller Störstellen zur Kapazität erhält man nach [Wal96b] aus dem Integral über die Energie von der Fermienergie E_{FP} im Bahngebiet des Absorbers bis zur Grenzenergie E_{ω_0} :

$$C_S = \frac{q^2}{\tilde{V}_{extern}} \int_{E_{FP}}^{E_{\omega_0}} \tilde{V}_A(x(E)) N_S(E) \frac{\omega}{qV_D} dE \quad (6.29)$$

\tilde{V}_{extern} bezeichnet hier die Amplitude der von außen angelegten Wechselspannung, $\tilde{V}_A(x)$ ist die Amplitude der Wechselspannung, die zwischen dem Bahngebiet und dem Ort x in der Raumladungszone des Absorbers abfällt. N_S beschreibt die Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke und wird im folgenden als Störstellendichte bezeichnet. Zu bemerken ist hier, dass sowohl Zustände in der Mitte der Bandlücke als auch unter- bzw. oberhalb der Fermienergie im neutralen p- bzw. n-Gebiet der Solarzelle nicht detektiert werden [Wal96b].

Die Störstellendichte $N_S(E)$ als Funktion der Messgröße $C_S(\omega)$ kann mit

$$\frac{dC}{d\omega} = \frac{dC}{dE} \frac{dE}{d\omega} \quad (6.30)$$

separiert werden, wobei sich $\frac{dE}{d\omega}$ mit Gleichung (6.26) berechnen lässt:

$$\frac{dC}{dE} = \frac{-\omega}{kT} \frac{dC}{d\omega} = \frac{-dC}{d \ln \omega} \frac{1}{kT} \quad (6.31)$$

Die Störstellendichte N_S in $[\text{m}^{-3}(\text{eV})^{-1}]$ bei einer Energie E in $[\text{eV}]$ berechnet sich damit aus der logarithmischen Ableitung der gemessenen Kapazität C in $[\text{Fm}^{-2}]$ nach der anregenden Kreisfrequenz ω [Her97]:

$$N_S(E) = -c(E) \frac{dC}{d \ln \omega} \frac{1}{kT} \quad (6.32)$$

Die Gewichtungsfunktion $c(E)$ berücksichtigt den Beitrag der Störstellen bei der Energie E und hat die Einheit $[\text{F}^{-1}\text{m}^{-1}]$. Sie wird bestimmt, indem die Integration über die Energie in Gleichung (6.29) durch eine Integration über den Ort ersetzt wird. Dazu ist es notwendig, den Potentialverlauf in der Raumladungszone zu kennen. Für die hier betrachteten n^+p -Strukturen kann $c(E)$ mit

$$c(E) = \frac{2V_D^{\frac{3}{2}}}{w_a \sqrt{q(E - E_{Fp})}} \quad (6.33)$$

angegeben werden [Her97]. Die Größe E_{Fp} bezeichnet die Lage des Ferminiveaus im Bahngebiet des Absorbers. Für die Herleitung von $c(E)$ wurde eine parabolische Bandverbiegung in der p-dotierten Absorberschicht angenommen, wenn diese in Kontakt mit einer hochdotierten n^+ -Schicht gebracht wird.

6.4 Spektrale Quantenausbeute

Die spektrale Quantenausbeute $QA(\lambda)$ einer Solarzelle beschreibt das Verhältnis zwischen den zum Photostrom beitragenden Ladungsträgern und der Anzahl der eingestrahnten Photonen in Abhängigkeit von deren Wellenlänge. In Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten werden fast ausschließlich Ladungsträger im hochabsorbierenden CIGSS-Absorber generiert. Es wird daher zunächst nur auf die Quantenausbeute innerhalb des Absorbers eingegangen. Die dabei nicht berücksichtigten optischen Verluste innerhalb der Fenster/Puffer-Schicht werden im Anschluss diskutiert.

Die spektrale Quantenausbeute des CIGSS-Absorbers setzt sich aus dem Produkt einer Generations- $G(\lambda)$ und einer Sammlungsfunktion $H(\lambda)$ zusammen:

$$QA(\lambda) = \frac{\text{Photostrom}}{q \cdot \text{Photonenfluss}} = G(\lambda)H(\lambda) \quad (6.34)$$

Die Generationsfunktion gibt dabei die Gesamtzahl der vom Licht erzeugten Ladungsträger an, die Sammlungsfunktion berücksichtigt Verluste durch Rekombination. Die Sammlung wird im wesentlichen von zwei Prozessen beeinflusst. Einerseits ergibt sich aus Diffusionslänge und Raumladungszonenweite die Anzahl der die Raumladungszone erreichenden Ladungsträger. Von diesen geht wiederum ein Teil durch Rekombination am Heteroübergang verloren [Mit76].

Eine schematische Darstellung der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im CIGSS-Absorber ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

Generation Die Generationsfunktion der Ladungsträger ist abhängig von der Eindringtiefe des eingestrahnten Lichtes. Der Photonenfluss $\Phi(x, \lambda)$ pro Fläche als Funktion

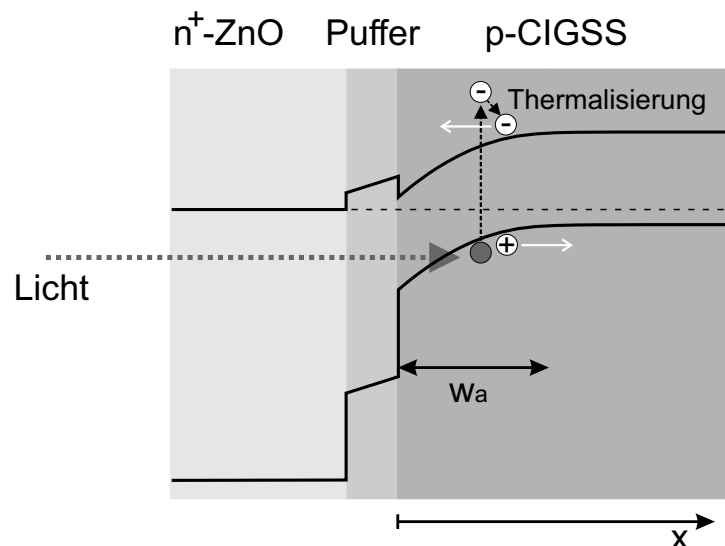


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren, Thermalisierung und Trennung der Ladungsträger im elektrischen Feld der Raumladungszone

der Tiefe x wird beschrieben durch

$$\Phi(x, \lambda) = \Phi_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (6.35)$$

wobei $\alpha(\lambda)$ den Absorptionskoeffizienten des Absorbermaterials bezeichnet. Für die Generation von Elektron–Loch–Paaren muss die Energie der Photonen mindestens der Bandlücke E_G des Absorbermaterials entsprechen. Mit der Annahme, dass jedes absorbierte Photon mit $h\nu \geq E_G$ ein Elektron–Loch–Paar erzeugt, ergibt sich die Generationsfunktion $G(x, \lambda)$ für $\lambda \leq hc/E_G$ mit Gleichung (6.35) zu

$$G(x, \lambda) = 1 - e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (6.36)$$

Die Energiedifferenz zur Bandlücke geht durch Thermalisierung verloren (Abbildung 6.7).

Sammlung Für die analytische Beschreibung der Photostromsammlung werden zunächst folgende Annahmen gemacht [Gär59]:

- Es findet keine Rekombination innerhalb der Raumladungszone statt
- Die Rekombination im Bahngebiet limitiert die Diffusionslänge L_{diff} der Elektronen (Minoritätsladungsträger) im Bahngebiet

Die Sammlung der in der Raumladungszone generierten Ladungsträger ist dann vollständig. Der Photostrom $I_P^{w_a}(\lambda)$ aus der Raumladungszone zur np–Heterogrenzfläche ist in diesem Fall

$$I_P^{w_a}(\lambda) = qG^{w_a}(\lambda) = q\Phi_0(\lambda) \left(1 - e^{-\alpha(\lambda)w_a}\right), \quad (6.37)$$

wobei w_a die Größe der Raumladungszone innerhalb des p–dotierten CIGSS–Absorbers angibt.

Die Sammlung der Ladungsträger aus dem Bahngebiet des Absorbers erfolgt über Diffusion zum Rand der Raumladungszone w_a (vergleiche Abbildung 6.7). Der Photostrom aus dem Bahngebiet zum Rand der Raumladungszone ist nach dem Gärtner–Modell [Gär59] durch

$$I_P^B(\lambda) = q\Phi_0(\lambda) \frac{e^{-\alpha(\lambda)w_a}}{1 + \frac{1}{\alpha(\lambda)L_{diff}}}, \quad (6.38)$$

gegeben, wobei L_{diff} die Diffusionslänge der Elektronen (Minoritätsladungsträger) im Bahngebiet des Absorbers bezeichnet.

Die spektrale Quantenausbeute ergibt sich mit Gleichung (6.34) aus dem gesamten Photostrom $I_{P0} = I_P^B + I_P^{w_a}$ unter Benutzung von (6.37) und (6.38) zu

$$QA(\lambda) = \frac{I_{P0}}{q\Phi_0} = 1 - \frac{e^{-\alpha(\lambda)w_a}}{1 + \alpha(\lambda)L_{diff}} \quad (6.39)$$

Rekombinationsverluste an der Grenzfläche Ein Teil des Photostroms geht durch Rekombination an der pn-Heterogrenzfläche verloren.

Der Rekombinationsstrom I_R über Grenzflächendefekte ergibt sich nach [Mit77, Rot78] aus der Gegenüberstellung von Rekombinationsgeschwindigkeit S_n der Elektronen und deren Driftgeschwindigkeit v_{dr} an der Heterogrenzfläche zu

$$I_R = I_{P0} \left(\frac{S_n}{S_n + v_{dr}} \right) \quad (6.40)$$

Die Driftgeschwindigkeit v_{dr} der Elektronen ist proportional zur Stärke des elektrischen Feldes E_w an der Grenzfläche

$$v_{dr} = \mu_n E_w, \quad (6.41)$$

wobei μ_n die Beweglichkeit der Elektronen bezeichnet. Über die Spannungsabhängigkeit des elektrischen Feldes E_w

$$E_w = \sqrt{\frac{2qN_A}{\epsilon_0 \epsilon_r} (V_D - V)} \quad (6.42)$$

ist v_{dr} eine Funktion der anliegenden Spannung V . Die Größe N_A bezeichnet hier die Dotierung des CIGSS-Absorbers, V_D die Diffusionsspannung und ϵ_0 , ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bzw. die relative Dielektrizitätskonstante des CIGSS-Absorbers.

Der Photostrom unter Einbeziehung der Rekombinationsverluste berechnet sich mit Gleichung (6.40) und (6.41) unter Benutzung von Gleichung (6.39) zu

$$I_P = I_{P0} - I_R = q\Phi_0 \left(1 - \frac{e^{-\alpha w_a}}{1 + \alpha L_{diff}} \right) \left(1 + \frac{S_n}{\mu_n E_w} \right)^{-1} \quad (6.43)$$

und die spektrale Quantenausbeute entsprechend zu

$$QA(\lambda) = \left(1 - \frac{e^{-\alpha w_a}}{1 + \alpha L_{diff}} \right) \left(1 + \frac{S_n}{\mu_n E_w} \right)^{-1} \quad (6.44)$$

Optische Verluste Die Quantenausbeute QA wird in der Regel auf die Anzahl der Photonen bezogen, die auf die Oberfläche der Solarzelle einstrahlen. Optische Verluste durch Reflexion R und Transmission T in der Fenster/Puffer-Schicht führen dann zu einer reduzierten Quantenausbeute, die im allgemeinen als externe Quantenausbeute QA_{extern} bezeichnet wird:

$$QA_{extern}(\lambda) = T(\lambda) (1 - R(\lambda)) QA(\lambda) \quad (6.45)$$

Die um die Reflexionsverluste R korrigierte Quantenausbeute wird dagegen allgemein mit interner Quantenausbeute bezeichnet.

In besonderen Fällen findet auch eine Sammlung derjenigen Ladungsträger statt, die innerhalb der Fenster/Puffer-Schicht generiert werden. In der Regel kann dieser Anteil des Photostroms im Vergleich zur Photostromsammlung aus dem CIGSS-Absorber jedoch vernachlässigt werden.

6.4.1 Spannungsabhängige Quantenausbeute

Die spektrale Quantenausbeute ändert sich, wenn der Solarzelle eine Vorspannung aufgeprägt wird. Theoretisch ist die Spannungsabhängigkeit der Quantenausbeute einer Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzelle auf die

- Variation der Raumladungszonenweite w_a innerhalb des CIGSS-Absorbers
- Rekombination über Störstellen an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche
- Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone

zurückzuführen. Die Ursache liegt einerseits in der Spannungsabhängigkeit des elektrischen Feldes am pn-Übergang. Der Einfluss der Spannung auf Rekombinationsprozesse wird außerdem auf die Besetzung tiefer Störstellen zurückgeführt, die mit einer anliegenden Spannung variieren kann. Der jeweilige Zusammenhang zwischen den oben aufgeführten Punkten und der Spannung wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Im Experiment kann der Serienwiderstand einer Solarzelle den Messwert unter Vorspannung verfälschen. Die Interpretation der spannungsabhängigen Quantenausbeute ist daher erst nach einer Widerstandskorrektur sinnvoll.

Serienwiderstand

Für große Vorspannungen muss der Spannungsabfall über einem nicht verschwindend kleinen Serienwiderstand berücksichtigt werden. Über der Raumladungszone liegt dann eine geringere Spannung an als über der gesamten Zelle, was zu einer scheinbaren Spannungsabhängigkeit des Photostromes führt.

Ist der Serienwiderstand von der Beleuchtung unabhängig, wird die Quantenausbeute um einen konstanten Faktor reduziert. Sind in der Zellstruktur photoleitende Schichten vorhanden, kann dies im Absorptionsbereich der photoleitenden Schicht auch zu einer vergrößerten Quantenausbeute führen [Phi88].

Konstanter Serienwiderstand Der Strom $I_G(V)$ einer Solarzelle kann in Anlehnung an das Eindiodenmodell (Gleichung (6.5)) in guter Näherung mit

$$I_G(V) = I_0 \underbrace{\exp\left(\frac{q(V - R_S I_G)}{nkT}\right)}_{\text{Dunkelstrom } I_D} - I_P = I_D(V) - I_P, \quad (6.46)$$

beschrieben werden, wobei der Serienwiderstand R_S berücksichtigt wurde. I_0 bezeichnet den Sperrsättigungsstrom der Diode, n den Diodenfaktor und I_P den zunächst als spannungsunabhängig angenommenen Photostrom. Zur Messung der Quantenausbeute wird die Probe zusätzlich mit monochromatischem Licht ($P \approx 10^{-5}$ W) beleuchtet, was zu einer Änderung des Photostroms um δI_P führt, des Gesamtstroms um δI_G und entsprechend zu einer Änderung der Spannung um δV :

$$I_G - \delta I_G = I_0 \exp\left(\frac{q((V + \delta V) - R_S(I_G - \delta I_G))}{nkT}\right) - I_P - \delta I_P \quad (6.47)$$

Subtraktion der Gleichung (6.46) von Gleichung (6.47) und die Reihenentwicklung von $e^{\delta I_G}$ führt für kleine δI_G zu dem vereinfachten Ausdruck

$$\delta I_G = \delta I_P - I_D \left(\frac{q}{nkT} (R_L + R_S) \delta I_G \right) \quad (6.48)$$

δV wurde hier durch $R_L \delta I_G$ ausgedrückt, wobei R_L als Lastwiderstand aufgefasst werden kann. Der Lastwiderstand R_L wird experimentell auf Null geregelt, so dass er in der weiteren Rechnung vernachlässigt wird.

Der experimentell bestimmte Photostrom δI_G weicht vom tatsächlichen Photostrom δI_P ab:

$$\delta I_P = \left(1 + I_D \frac{q}{nkT} R_S \right) \delta I_G \quad (6.49)$$

Das Verhältnis der tatsächlichen zur gemessenen Quantenausbeute wird als Funktion von $I_D(V) = I_G(V) + I_P$ linear zunehmen, und zwar je stärker je größer der Serienwiderstand ist.

Unter Vorspannung vermessene Quantenausbeuten QA_{mess} lassen sich daher wie folgt um den Effekt des Serienwiderstands korrigieren:

$$QA_{korr} = QA_{mess} \left(1 + I_D \frac{q}{nkT} R_S \right) \quad (6.50)$$

Beleuchtungsabhängiger Serienwiderstand Besteht die Solarzellenstruktur zum Teil aus photoleitfähigen Schichten, ändert sich der Serienwiderstand in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke. Da die Photoleitfähigkeit von den Absorptionseigenschaften des entsprechenden Materials abhängt, ist die Änderung des Serienwiderstands wellenlängenabhängig [Phi88].

Der beleuchtungsabhängige Serienwiderstand wird durch $R_S - \delta R_S$ ausgedrückt, wobei δR_S die Änderung unter Beleuchtung beschreibt. Gleichung (6.47) erweitert sich dann zu

$$I_G - \delta I_G = I_0 \exp \left(\frac{q}{nkT} (V + \delta V) - (R_S - \delta R_S) (I_G - \delta I_G) \right) - I_P - \delta I_P \quad (6.51)$$

Reihenentwicklung für $e^{\delta I_G}$ für $\delta I_G \ll 1$ wie zuvor und weiterhin für $e^{\delta R_S}$ für $\delta R_S \ll 1$ ergibt unter Einbeziehung von Gleichung (6.46)

$$\delta I_G = \delta I_P - I_D \left(\frac{q}{nkT} R_S \delta I_G \right) - I_D \left(\frac{q}{nkT} \delta R_S I_G + 1 \right) \quad (6.52)$$

Daraus berechnet sich der Photostrom δI_P zu

$$\delta I_P = \left(1 + I_D \frac{q}{nkT} R_S \right) \delta I_G + I_D \left(1 + \frac{q}{nkT} \delta R_S I_G \right) \quad (6.53)$$

Die gemessene Quantenausbeute QA_{mess} ist bei Anwesenheit von photoleitfähigen Schichten also nicht allein um den zuvor errechneten Faktor erniedrigt, sondern wegen des reduzierten Serienwiderstands bei Beleuchtung um einen Betrag, der proportional zur Photoleitfähigkeit ist, zusätzlich erhöht.

$$QA_{korr} = QA_{mess} \left(1 + I_D \frac{q}{nkT} R_S \right) + \underbrace{I_D \left(1 + \frac{q}{nkT} \right) \delta R_S I_G}_{\propto \text{Photoleitung}} \quad (6.54)$$

6.4.1.1 Raumladungszonenweite

Die Raumladungszonenweite w_a im CIGSS–Absorber ist eine Funktion der von außen angelegten Spannung V . Die Größe der Raumladungszone w_a bestimmt in Verbindung mit der Diffusionslänge L_{diff} im Bahngebiet die maximale Tiefe, aus der Ladungsträger noch gesammelt werden können. Eine verminderte Raumladungszonenweite bei positiven Spannungen führt zum Beispiel dazu, dass Ladungsträger, die im Bahngebiet generiert werden, zum Teil nicht mehr in die Raumladungszone gelangen und daher nicht zum Photostrom beitragen. Je kleiner dabei die Diffusionslänge ist, desto größer ist entsprechend der Einfluss der Raumladungszonenweite und damit der Vorspannung auf die Sammlung.

Analytisch wird die Abhängigkeit der Quantenausbeute von Raumladungszonenweite w_a und Diffusionslänge L_{diff} durch

$$QA(\lambda) = 1 - \frac{e^{-\alpha(\lambda)w_a}}{1 + \alpha(\lambda)L_{diff}} \quad (6.55)$$

beschrieben. Um den Einfluss beider Größen bestimmen zu können, muss sowohl der Absorptionskoeffizient als auch die Quantenausbeute mit großer Genauigkeit bekannt sein. Die Absorption der polykristallinen Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Absorber kann jedoch wegen der rauen Oberfläche und damit einhergehenden Streuverlusten nur annähernd bestimmt werden. Erschwerend kommt hinzu, dass die Morphologie der CIGSS–Schichten substratabhängig ist. Absorptionsmessungen an Solarzellen–relevanten Schichten auf Mo/Glas sind aufgrund der auftretenden optischen Interferenzen schwierig auszuwerten. In dieser Arbeit wurde daher auf Messungen von CIGSS–Schichten auf unbeschichtetem Glas zurückgegriffen [Tob99]. Insbesondere im Bereich geringer Absorption ist daher ein großer relativer Fehler anzunehmen. Unterschiedliche Kombinationen von w_a und L_{diff} führen dann zu sehr ähnlichen Kurvenverläufen. Ursache ist die Proportionalität der Terme $e^{-\alpha(\lambda)w_a}$ und $1/(1 + \alpha(\lambda)L_{diff})$, die auf den formalen Zusammenhang

$$e^{-\alpha(\lambda)w_a} = \frac{const.}{1 + \alpha(\lambda)L_{diff}} \quad (6.56)$$

zurückzuführen ist (Taylorentwicklung). Zur besseren numerischen Auswertung wurde daher von Klenk [Kle94] die Einführung einer effektiven Sammlungslänge L_{eff} vorgeschlagen, mit der die Quantenausbeute nach

$$QA(\lambda) = K \left(1 - e^{-\alpha(\lambda)L_{eff}} \right) \quad (6.57)$$

angepasst werden kann, wobei K ein dimensionsloser Vorfaktor ist und L_{eff} die effektive Sammlungslänge in [m] angibt. Der dimensionslose Vorfaktor K fasst wellenlängenunabhängige Verluste aufgrund von Reflexion und Absorption in der Fensterschicht sowie durch Rekombination an der Heterogrenzfläche zusammen.

Die Photostromsammlung in dem Klenk–Modell gleicht der Sammlung einer Zelle, deren Raumladungszonenweite L_{eff} beträgt und deren Sammlung der im Bahngebiet generierten Ladungsträger Null ist. L_{eff} kann daher als Summe von Raumladungszonenweite w_a und Diffusionslänge L_{diff} interpretiert werden.

Die Aufteilung von L_{eff} in Raumladungszonenweite w_a und Diffusionslänge L_{diff} wird erreicht, indem w_a mit dem Anlegen einer Vorspannung variiert wird. Die Diffusionslänge $L_{diff} = L_{eff} - w_a$ lässt sich dann aus der linearen Abhängigkeit von w_a^2 über der Vorspannung V bestimmen.

Allgemein besteht zwischen der Weite der Raumladungszone w eines Schottky-Übergangs und der angelegten Spannung V der Zusammenhang [Sze81]

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r(V_D - V)}{qN_A}} \quad (6.58)$$

V_D bezeichnet die Diffusionsspannung des Übergangs, N_A die Dotierung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Halbleiters.

Im Gegensatz zu Schottky-Dioden ist die Bandverbiegung in n^+ -ZnO/Puffer/p-CIGSS-Heterostrukturen nicht auf den Absorber beschränkt. Daher wird im folgenden ein erweitertes Modell vorgestellt, welches Ausdehnung und Dotierung der Pufferschicht sowie Ladungsdichten aufgrund von Grenzflächendefekten einbezieht [Hen00, Mey00, Dyl00]. Das Modell basiert auf der Ladungsneutralität am Übergang [Rau99a]:

$$Q_n + qd_bN_b - Q_i - qw_aN_A = 0 \quad (6.59)$$

Die Bandverbiegung in der hochdotierten n^+ -ZnO-Fensterschicht wurde hier als Flächenladung Q_n ausgedrückt, die Dichte akzeptorischer Störstellen an der absorberseitigen Grenzfläche des Puffers ist mit Q_i bezeichnet. N_b und N_A geben die Ladungsträgerdichten in Puffer bzw. Raumladungszone des Absorbers an, d_b und w_a die Abmessungen des Puffers bzw. der Raumladungszone innerhalb des Absorbers. Angenommen wurde ein n -leitendes Puffermaterial, wie es üblicherweise in Solarzellen mit Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Absorber verwendet wird und zu den bislang höchsten Wirkungsgraden führt.

Die Ladungsverteilung eines realen Heteroübergang wird nicht nur von den Volumeneigenschaften der Halbleiter sondern auch von Banddiskontinuitäten und Grenzflächenladungen bestimmt. Ausgehend von einer Energiebetrachtung des in Abbildung 6.8 dargestellten Bandschemas gilt auf der Fensterseite der Pufferschicht

$$\Delta E_{C1} + \frac{Q_n d_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{q N_b d_b^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0} - \Delta E_F - \Delta E_{C2} = 0 \quad (6.60)$$

ΔE_{C1} bezeichnet den Leitungsbandversatz an der Puffer/ZnO-Grenzfläche, ΔE_{C2} denjenigen an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche, ΔE_F gibt den Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante des CIGSS-Absorbers an der CIGSS/Puffer-Grenzfläche an. Der Potentialabfall über der Pufferschicht ist $\varphi_{Puffer} = Q_n d_b / \epsilon_0 \epsilon_r + q N_b d_b^2 / 2 \epsilon_0 \epsilon_r$, wenn innerhalb der Pufferschicht völlige Ladungsträgerverarmung herrscht und das Fermi-niveau innerhalb des Puffers flach verläuft.

Die Ladung Q_n kann mit Gleichung 6.59 durch die übrigen Ladungen ausgedrückt werden und es ergibt sich

$$\Delta E_C + \frac{q N_A w_a d_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{Q_i d_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} - \frac{q N_b d_b^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} - \Delta E_F = 0 \quad (6.61)$$

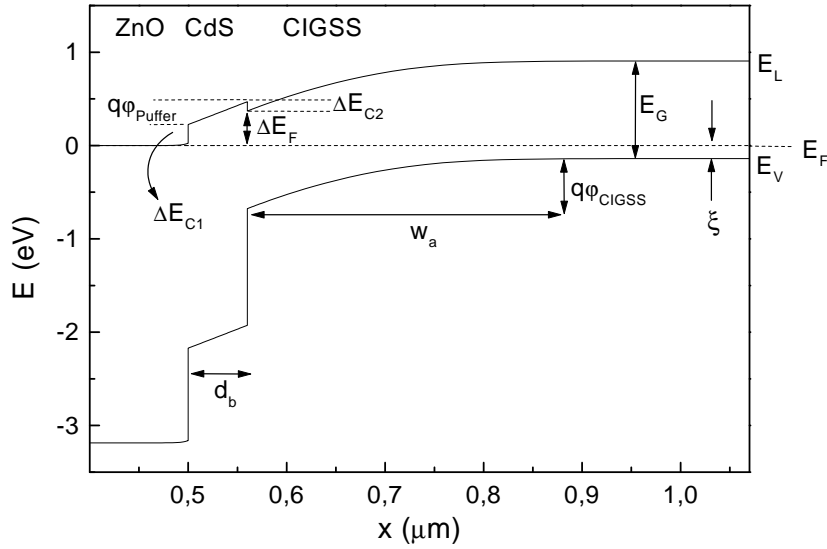


Abbildung 6.8: Mit dem Programm SCAPS [Nie96] [Bur00] berechnetes Bandschema eines CIGSS/CdS/ZnO-Heteroübergangs unter Verwendung der in Tabelle 9.4 aufgelisteten Parameter. Die in die Abbildung eingefügten Pfeile geben die absolute Abmessung der jeweiligen Größen an.

mit $\Delta E_C = \Delta E_{C1} - \Delta E_{C2}$.

Auf der Absorberseite der Pufferschicht gilt

$$\Delta E_F = E_G - \frac{qN_A w_a^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r} - \xi \quad (6.62)$$

Hier gibt E_G die Bandlücke des CIGSS-Absorbers an und $qN_A w_a^2 / 2\epsilon_0 \epsilon_r$ den Potentialabfall φ_{CIGSS} innerhalb der Raumladungszone des Absorbers. Die Größe ξ beschreibt den Abstand des Ferminiveaus von der Valenzbandkante im Bahngbiet des Absorbers. Die Dielektrizitätskonstante ϵ_r liegt sowohl für CIGSS als auch für Puffermaterialien wie ZnSe oder CdS in der Größenordnung von 10 [Mar95][Lin91][Tho67]. Es wurde daher keine Unterscheidung zwischen der fenster- und der absorberseitigen Konstanten vorgenommen.

Mit Gleichung (6.61) und (6.62) ergibt sich für die Raumladungszonenweite w_a im CIGSS-Absorber in Gegenwart einer Spannung V

$$w_a = -d_b + \sqrt{d_b^2 + \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r}{q^2 N_A} (V^* - qV)} \quad (6.63)$$

mit

$$V^* = E_G - \Delta E_C - \xi - \frac{qQ_i d_b}{\epsilon_0 \epsilon_r} + \frac{d_b^2 N_b q^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (6.64)$$

Die Raumladungszonenweite w_a innerhalb des Absorbers hängt auch in dem erweiterten Modell wurzelförmig von der angelegten Spannung ab. Berücksichtigt ist hier, dass sich die gesamte Raumladungszone auch über den Puffer erstreckt und dass Teile der Spannung über Grenzflächenladungen und Diskontinuitäten in den Bändern abfallen. V^* steht hier anstelle der Diffusionsspannung V_D , die den Potentialabfall $E_G - \xi$

eines idealen Schottky-Übergangs definiert. Bei einer Hetero-Diode wird der Spannungsabfall im Gegensatz zum Schottky-Modell nicht nur von der Bandlücke E_G und der Lage des Fermi-niveaus (ξ) bestimmt, sondern auch durch den Leitungsbandversatz (ΔE_C) und die Anwesenheit von Grenzflächenladungen Q_i . Die in d_b quadratischen Terme können für Pufferschichten weniger Nanometer Dicke vernachlässigt werden.

6.4.1.2 Rekombination über Störstellen

Photostromverluste aufgrund von Störstellenrekombination hängen über

- die Stärke des elektrischen Feldes
- die Besetzung der Störstellen

von einer äusseren Vorspannung V ab. Nachstehend wird die Rekombination über Grenzflächendefekte und über Defekte innerhalb der Raumladungszone einzeln behandelt.

Rekombination über Grenzflächendefekte An der Grenzfläche zwischen zwei Halbleitermaterialien ist oft eine hohe Defektdichte zu beobachten. Neben Gitterfehlanspassungen können Oberflächenphasen wie Gitterrekonstruktionen oder Oxide die Ursache dieser Defekte sein.

Im folgenden wird gezeigt, dass für invertierte Übergänge der Einfluss von Grenzflächendefekten auf die Photostromrekombination zu vernachlässigen ist. Invertierte Übergänge sind pn-Übergänge, bei denen das Fermi-niveau an der Grenzfläche infolge einer Bandverbiegung näher an das gegenüberliegende Band geschoben wird. Für den p-dotierten CIGSS-Absorber liegt ein invertierter Übergang vor, wenn das Fermi-niveau an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche nahe der Leitungsbandkante ist. Die photogenerierten Elektronen sind dann Majoritätsladungsträger und ihre Lebensdauer nimmt schlagartig zu.

Die Nettorekombinationsrate für den stationären Fall ergibt sich aus dem Shockley-Read-Hall Modell [Sho52, Hal52] zu

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad (6.65)$$

wobei τ_{n0} und τ_{p0} die minimalen Lebensdauern der Elektronen und Löcher angeben und n_i die intrinsische Ladungsträgerkonzentration bezeichnet. n_1 und p_1 drücken die Abhängigkeit der Rekombinationsrate von der energetischen Lage der Störstellen in der Bandlücke aus. Der Zusammenhang zwischen n_1, p_1 und der Störstellenenergie E_S gleicht der Abhängigkeit der Ladungsträgerdichten n, p von der Fermienergie E_F :

$$n_1 = N_L e^{\frac{E_S - E_L}{kT}} \quad (6.66)$$

bzw.

$$p_1 = N_V e^{\frac{E_V - E_S}{kT}} \quad (6.67)$$

wobei N_L , N_V die effektiven Zustandsdichten des Leitungs- bzw. Valenzbands darstellen (Gleichung (6.24)). Danach ist die Rekombination am effektivsten, wenn E_S in der Mitte der Bandlücke liegt und $n_1 = p_1$ gilt.

Nimmt man gleiche minimale Lebensdauern $\tau_{n0} = \tau_{p0} = \tau_0$ für Elektronen und Löcher an, sowie $n \gg p$ für den Fall einer invertierten CIGSS/Puffer-Grenzfläche, vereinfacht sich Gleichung (6.65) zu

$$R(p) \approx \frac{p}{\tau_0} \quad (6.68)$$

Da τ_0 konstant ist, hängt die Rekombinationsrate dann nur von der Ladungsträgerdichte p der Minoritätsladungsträger ab. In diesem Fall wird die Rekombination von den Minoritätsladungsträgern bestimmt und Rekombinationsverluste der Elektronen als Majoritätsladungsträger können entsprechend vernachlässigt werden. Die Folge ist eine erhöhte effektive Lebensdauer der Elektronen, die umgekehrt proportional zur Ladungsträgerdichte p der Löcher ist.

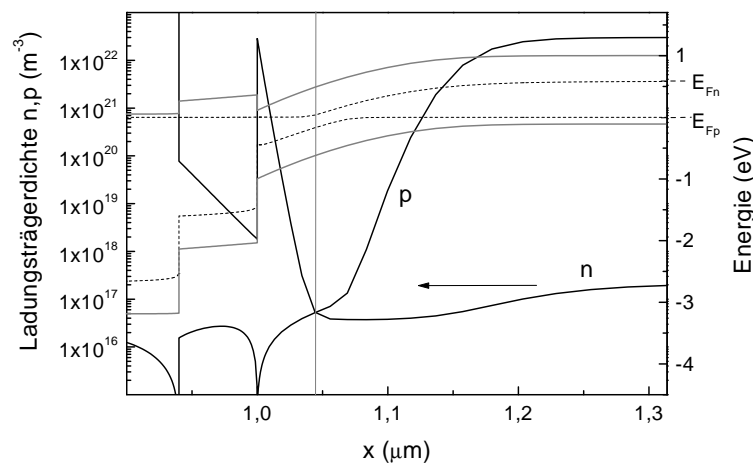


Abbildung 6.9: Numerisch berechnete Ladungsträgerdichten n und p der Elektronen und Löcher an einem invertierten ZnO/CdS/CIGSS-Übergang unter AM 1.5 Beleuchtung, E_{F_n} und E_{F_p} bezeichnen die Quasiferminiveaus der Elektronen und Löcher

In Abbildung 6.9 sind die berechneten Ladungsträgerdichten n und p für einen invertierten CIGSS/CdS-Übergang einer ZnO/CdS/CIGSS-Solarzelle dargestellt. Die der Rechnung zugrunde liegenden Parameter sind in Tabelle 9.4 zusammengestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass an der Grenzfläche $n \gg p$ gilt und infolgedessen die effektive Lebensdauer der Elektronen dort erheblich zunimmt. Die ansteigende effektive Lebensdauer photogenerierter Elektronen am invertierten np-Übergang hat zur Folge, dass Defekte an der Grenzfläche in diesem Fall keine effektiven Rekombinationszentren darstellen [Kle00].

Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone Aus Abbildung 6.9 geht hervor, dass unweit der Grenzfläche $n \gg p$ nicht mehr gegeben ist. Aus der Nettorekombinationsrate

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad (6.69)$$

folgt dann, dass die Rekombinationsrate einen maximalen Wert annimmt, wenn $n = p$ gilt. In diesem Bereich kann die Rekombination über Störstellen nicht mehr vernachlässigt werden.

In der am Anfang des Kapitels vorgestellten analytischen Herleitung der Photostromsammlung wurden Rekombinationsprozesse innerhalb der Raumladungszone ausgeschlossen. Die Einbeziehung dieser Rekombinationsprozesse erfordert das Lösen eines erweiterten Systems gekoppelter Differentialgleichungen, welches sich aus den Transportgleichungen für Elektronen und Löcher, der Poissongleichung und der Kontinuitätsgleichung mit geeigneten Randbedingungen ergibt [Gre82] (Anhang B). Im besonderen sind Rekombinationsverluste innerhalb der Raumladungszone jedoch nicht ohne weiteres analytisch zu behandeln.

Auf der Basis eines Modells von Rothwarf [Rot78] wird im folgenden gezeigt, dass die Photostromrekombination am Punkt $n = p$ in bestimmten Fällen als Grenzflächenrekombination behandelt werden kann. Die am Anfang des Kapitels hergeleiteten Gleichungen für die Photostromsammlung sind dann unter bestimmten Voraussetzungen weiterhin gültig. Anhand des Vergleiches mit numerischen Berechnungen auf der Grundlage des gesamten Gleichungssystems konnte die Anwendbarkeit des Modells auf Photostromverluste in Chalkopyrit–Dünnschichtsolarzellen geprüft werden.

Ausgegangen wird zunächst von dem Umstand, dass die Rekombination nur in einem Bereich $\Delta x \approx 2kT/q|\vec{E}|_{max}$ um den Punkt $n = p$ effektiv ist [Rho92]. Die Größenordnung der maximalen elektrischen Feldstärke, $|\vec{E}|_{max}$, liegt für Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)(Se,S)_2 in der Größenordnung 10^7 V/m, so dass die Ausdehnung des Bereiches Δx zu vernachlässigen ist. Für $\Delta x \rightarrow 0$ kann der Prozess als Grenzflächenrekombination mit geeigneten Randbedingungen auf beiden Seiten der Fläche behandelt werden.

Nach dem Modell von Rothwarf [Rot78] ist der Anteil des Photostroms, der durch Rekombination an der Grenzfläche verloren geht, durch

$$I_R = I_{P0} \left(\frac{S_n}{S_n + \mu E_w} \right) \quad (6.70)$$

gegeben, wobei I_{P0} den gesamten Photostrom angibt und I_R den Rekombinationsstrom. Die Größe μ gibt die Beweglichkeit der Elektronen an, E_w die Stärke des elektrischen Feldes in der Raumladungszone und S_n die sogenannte Rekombinationsgeschwindigkeit der photogenerierten Elektronen. Das Produkt μE_w ist die Driftgeschwindigkeit v_{dr} der Elektronen im elektrischen Feld. Die Wahrscheinlichkeit, mit der Rekombination an der Grenzfläche stattfindet, ergibt sich aus dem Verhältnis von S_n zu v_{dr} . Der resultierende Photostrom I_P ist mit Gleichung (6.70) durch

$$I_P = I_{P0} - I_R = I_{P0} \left(1 + \frac{S_n}{\mu E_w} \right)^{-1} \quad (6.71)$$

gegeben. Die Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_n wurde in dem ursprünglichen Modell [Mit77, Rot78] als spannungsunabhängig angenommen. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass S_n für Solarzellen auf der Basis von Chalkopyriten der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ eine Funktion der Spannung ist. Der funktionale Zusammenhang wird mit einer exponentiellen Abhängigkeit der Form

$$S_n(V) = \gamma \cdot e^{\kappa \cdot V} \quad (6.72)$$

beschrieben, wobei γ und κ Konstanten darstellen. Die Spannungsabhängigkeit von S_n wird auf die Konzentration effektiver Störstellen zurückgeführt, die mit der Spannung variiert. Ursache kann einerseits eine Umladung tiefer Störstellen sein, wenn das Fermi-niveau als Funktion der angelegten Spannung verschoben wird. Aufgrund der formalen Ähnlichkeit zur Rekombinationsrate R_{max} der Majoritätsladungsträger am Punkt $n = p$ [Rho92]

$$R_{max} = \frac{n_i}{2\tau_0} \left(e^{\frac{qV}{2kT}} - 1 \right) \quad (6.73)$$

ist auch vorstellbar, dass die Rekombination der photogenerierten Ladungsträger (Photostrom) mit derjenigen der Majoritätsladungsträger (Diodenstrom) gekoppelt ist. Gleichung (6.73) ist so zu verstehen, dass die Rekombination über Störstellen, die energetisch zwischen den Quasiferminiveaus liegen, am effektivsten ist [Wal94]. Ursache dafür ist der gleichermaßen stattfindende Einfang von Elektronen und Löcher innerhalb dieses Bereiches. Mit zunehmend positiven Spannungen weitet sich das Gebiet effektiver Rekombination aus, und zwar proportional zu $e^{qV/2kT}$. Es wird angenommen, dass die Spannungsabhängigkeit der Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_n der photogenerierten Elektronen auf einem ähnlichen Prinzip beruht.

Eine spannungsabhängige Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit wird auch von Fahrenbruch und Bube [Fah83], sowie Eron und Rothwarf [Ero85] postuliert. Beide Modelle führen zu dem gleichen funktionalen Zusammenhang von S_n und V , wie er im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurde (Gleichung (6.72)). Eine hinreichende Erklärung der Ursache wird in diesen Modellen jedoch nicht gegeben.

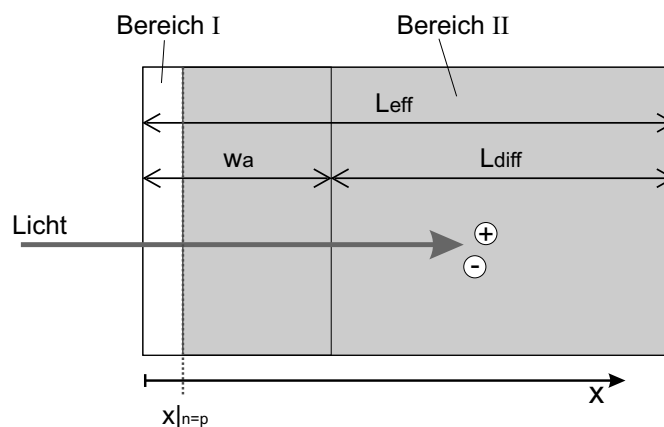


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der Photostromsammlung über dem Ort x : L_{eff} gibt die maximale Tiefe an, aus der Elektronen noch gesammelt werden können, w_a die Raumladungszonenweite im CIGSS-Absorber und $x|_{n=p}$ den Ort der maximalen Rekombinationswahrscheinlichkeit

Unter der Annahme, dass die Rekombination photogenerierter Ladungsträger überwiegend am Punkt $n = p$ in der Raumladungszone stattfindet, kann die Photostromsammlung in zwei Bereiche aufgeteilt werden (Abbildung 6.10):

- Bereich I: $x \leq x|_{n=p}$
- Bereich II: $x|_{n=p} < x \leq L_{eff}$

Die Sammlung der photogenerierten Löcher im Bereich I kann vernachlässigt werden, da ein Großteil durch Rekombination an der CIGSS/Puffer-Grenzfläche bzw. am Ort $n = p$ rekombinieren wird. Die gesamte Quantenausbeute ergibt sich damit zu

$$QA(V, \lambda) = K^* \left(e^{-\alpha x|_{n=p}} \left(1 - e^{-\alpha(L_{eff} - x|_{n=p})} \right) \right) \left(1 + \frac{S_n(V)}{\mu E_w(V)} \right)^{-1} \quad (6.74)$$

mit

$$S_n(V) = \gamma e^{\kappa \cdot V} \quad (6.75)$$

und

$$E_w(V) = \sqrt{\frac{2qN_A}{\epsilon_0 \epsilon_r} (V_D - V)} \quad (6.76)$$

Der dimensionslose Vorfaktor K^* fasst hier spannungsunabhängige Verluste durch Reflexions- oder Absorptionsprozesse zusammen.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 6.11 simulierte Quantenausbeuten über der anliegenden Vorspannung unter Verwendung von Gleichung (6.74) wiedergegeben. Dabei wurde angenommen, dass der Ort $n = p$ sehr nahe der Oberfläche ist und $x|_{n=p} \approx 0$ gilt.

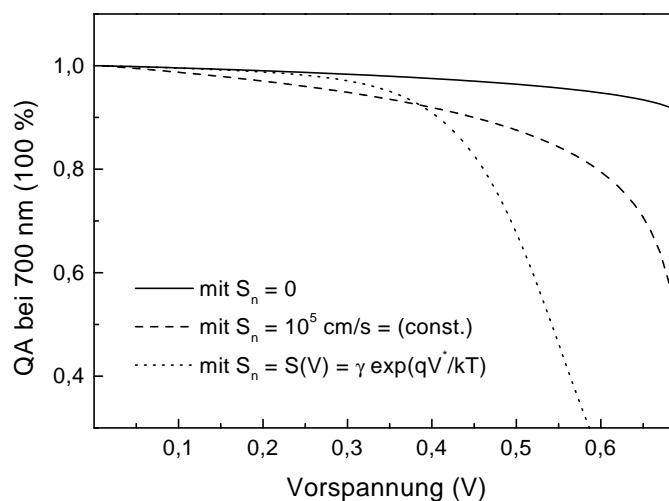


Abbildung 6.11: Berechnete Quantenausbeute als Funktion der angelegten Spannung V (normiert) – für $S_n = 0$ wird der Einfluss der Raumladungszonenweite $w_a(V)$ gezeigt, für S_n bzw. $S_n(V)$ der zusätzliche Effekt einer konstanten bzw. spannungsabhängigen Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit

Für $S_n = 0$ folgt die Spannungsabhängigkeit allein aus der Variation der Raumladungszonenweite $w_a(V) = L_{eff} - L_{diff}$. Im Fall einer konstanten Rekombinationsgeschwindigkeit S_n ergibt sich die Spannungsabhängigkeit darüber hinaus aus der Variation des elektrischen Feldes nach Gleichung (9.18). Deutlich ist jedoch zu erkennen, dass ein starker Abfall der Quantenausbeute mit positiven Vorspannungen nur mit einer spannungsabhängigen Rekombinationsgeschwindigkeit $S_n(V)$ erklärt werden kann.

6.4.2 Experiment

Zur Messung der externen Quantenausbeute wurde moduliertes monochromatisches Licht zwischen die metallischen Frontkontakte der Solarzellen fokussiert (Abbildung 6.12). Als Lichtquelle diente eine 100 W Niederdruck Xenon-Lampe für Wellenlängen < 650 nm und eine 120 W longlife Halogenlampe im langwelligen Bereich. Der in der Zelle generierte Photostrom wurde über einen I/U-Wandler verstärkt und mit Lock-In-Technik ausgewertet. Die spektrale Quantenausbeute der Zellen ergibt sich aus dem Verhältnis des Photostroms zum Strom einer Referenzdiode. Für die Solarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbern mit Bandlücken im Bereich von 1,03 – 1,11 eV ($\approx 1116 - 1203$ nm) wurde eine einkristalline Si-Diode für Wellenlängen bis 940 nm und eine InGaAs-Diode für $\lambda > 940$ nm verwendet. Die Kalibration der Si-Diode erfolgte am ISE Institut in Freiburg, die Quantenausbeute des InGaAs-Detektors wurde mit Hilfe eines pyroelektrischen Radiometers bestimmt. Die Referenzdioden wurden in dem verwendeten experimentellen Aufbau jeweils unmittelbar vor den Solarzellen vermessen. Die Schwankung der Lampenleistungen über den Messzeitraum lag unter 1 %.

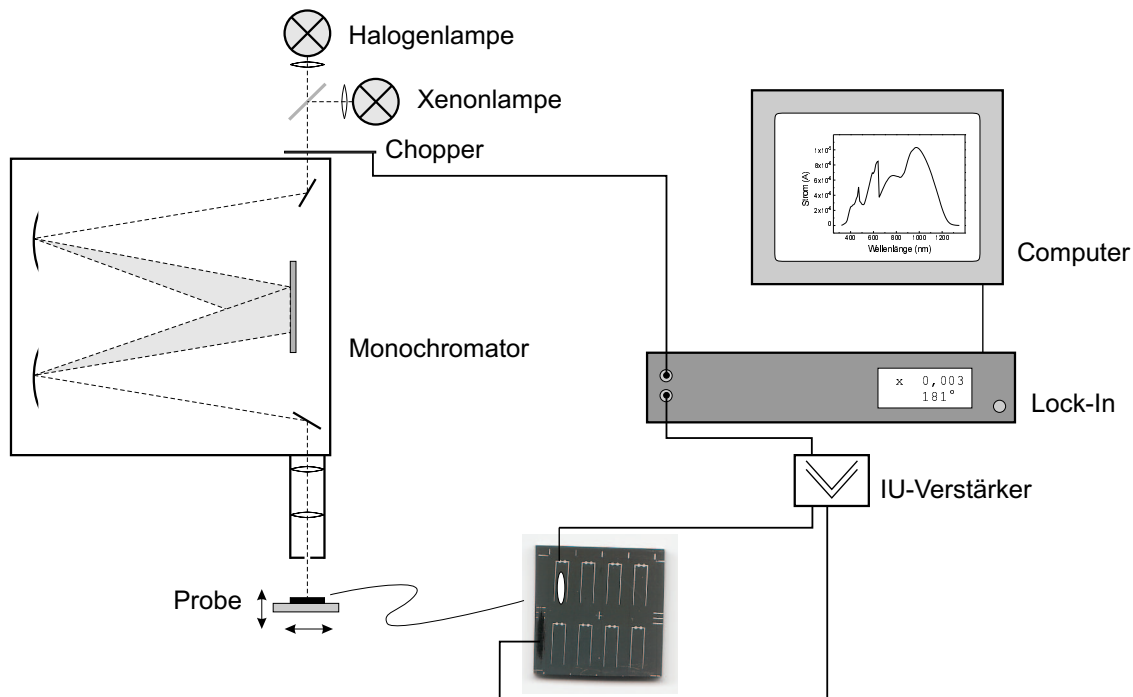


Abbildung 6.12: Schematischer Aufbau der Quantenausbeute-Messung

6.4.2.1 Optische Verluste

Reflexionsverluste Die Reflexion der Solarzellen wurde vor Aufbringen der Frontkontakte mit einem CARY Spektralphotometer bestimmt. Der Einsatz einer Ulbrichtkugel gewährleistete die Detektion sowohl des diffus als auch des spiegelnd reflektierten Lichtes. Die ausgeleuchtete Fläche betrug $5 \times 16 \text{ mm}^2$. Zur Abschätzung des Fehlers durch Streueffekte senkrecht zum Strahlengang wurde die winkelabhängige Reflexion für verschiedene Wellenlängen gemessen. Wegen der schwachen Reflexion für große Winkel kann der Fehler der Reflexionsmessung mit dem CARY-Spektralphotometer in Verbindung mit einer Ulbrichtkugel auf $< 1 \%$ abgeschätzt werden.

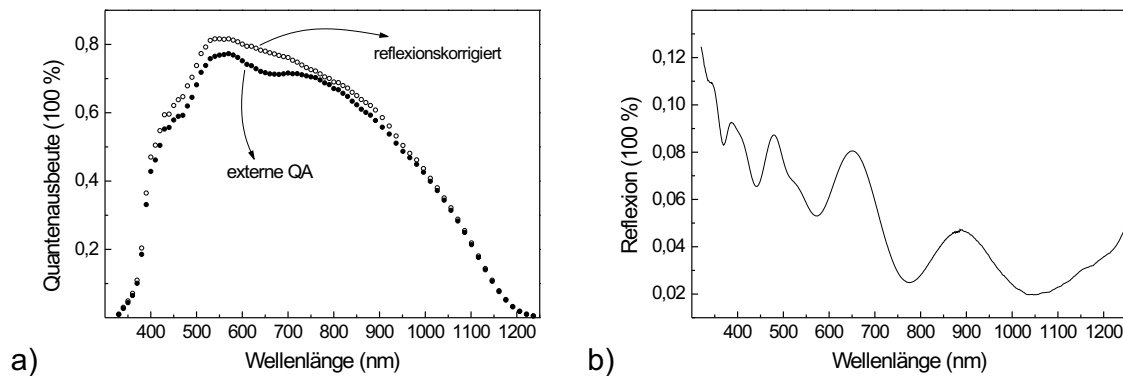


Abbildung 6.13: a) Externe Quantenausbeute einer ZnO/CdS/CIGSS-Zelle (●) sowie deren Korrektur um Reflexionsverluste (○), b) Reflexion R dieser Solarzelle

In Abbildung 6.13a ist exemplarisch die externe Quantenausbeute einer ZnO/CdS/CIGS-Zelle und deren Reflexionskorrektur nach Gleichung (6.44) gezeigt. Die durch Vielfachreflexion in der Fenster/Puffer-Schicht entstehenden Interferenzen sind nach der Korrektur nicht mehr zu erkennen, was auf eine homogene ZnO/CdS-Schichtdicke schließen lässt. Die Reflexion R der Zelle liegt im Bereich 3 – 11 % (Abbildung 6.13b). Der Stromverlust infolge der Reflexion beträgt hier bei AM 1.5 Beleuchtung ca. $1,5 \text{ mA/cm}^2$.

Transmissionsverluste im ZnO-Fenster Als Fensterschicht wurde eine ca 100 nm dicke intrinsische ZnO- in Kombination mit einer ca. 390 nm dicken Ga-dotierten ZnO-Sputterschicht eingesetzt [JW99].

Die Entartung der hochdotierten ZnO:Ga-Schicht führt dazu, dass die Bandlücke im Vergleich zur intrinsischen ZnO-Schicht (3,24 eV) zu höheren Energien (3,89 eV) schiebt (Burstein-Moss Versatz [Har95]). Die minimale Wellenlänge der den Absorber erreichenden Photonen ist daher durch die Absorption der intrinsischen Schicht begrenzt ($\lambda_{min} \approx 382 \text{ nm}$). Transmissionsverluste oberhalb von λ_{min} ergeben sich in erster Linie aus der abfallenden Transmission der Ga-dotierten ZnO-Fensterschicht für lange Wellenlängen. Abbildung 6.14 zeigt die Transmission einer i-ZnO- und einer ZnO:Ga-Schicht, die auf Glas aufgesputtert wurden. Ursache für die abfallende Transmission der ZnO:Ga-Schicht für große Wellenlängen ist die Absorption freier Ladungsträger. Nach dem Drude Modell ist diese für Halbleiter hoher Dotierungen proportional zu λ^2

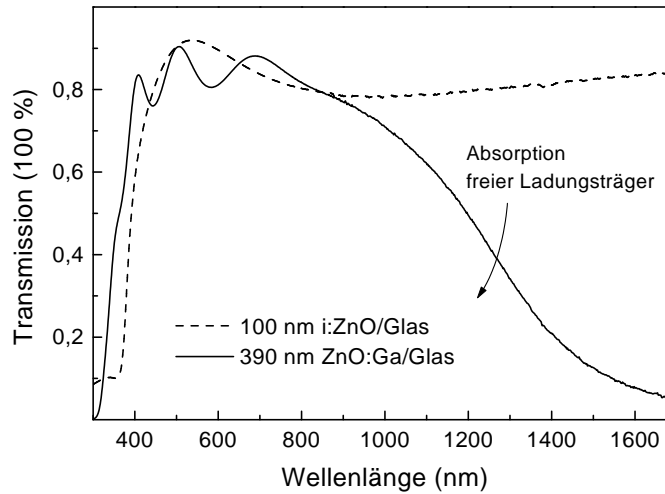


Abbildung 6.14: Gemessene Transmission einer 100 nm dicken i-ZnO und einer 390 nm dicken ZnO:Ga-Schicht auf Glas

[Har95, Cla73]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\epsilon_{opt}^{1/2} \omega_p^2 \lambda^2}{4\pi^2 c^3 \tau_{rel}} \quad (6.77)$$

wobei die materialspezifische Plasmafrequenz ω_p wurzelförmig von der Höhe der Dotierung abhängt. ϵ_{opt} bezeichnet die optische Dielektrizitätskonstante des Materials, c die Lichtgeschwindigkeit und τ_{rel} die Relaxationszeit, welche den Einfluss von Streueffekten berücksichtigt. Für die Ga-dotierten ZnO-Schichten mit Ladungsträgerkonzentrationen in der Größenordnung von 10^{20} cm^{-3} liegt die Plasmafrequenz bei $\approx 1,3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Die optische Dielektrizitätskonstante ϵ_{opt} kann nach einem von Clagnet [Cla73] beschriebenen Verfahren aus den optischen Messungen ermittelt werden. Für ZnO:Ga ergibt sich ein Wert von 3,6, der Literaturangaben von ZnO-Einkristallen entspricht ($\epsilon_{opt}^{Lit} = 3,7$ [Yos97]).

Innerhalb des Vielschichtensystems ZnO:Ga/i-ZnO/Puffer/CIGSS/Mo/Glas einer realen Solarzelle sind die Absorptionsverluste in der Ga:ZnO-Schicht nur über eine numerische Simulation zugänglich. Diese ist jedoch aufgrund der Rauigkeit des polykristallinen CIGSS-Substrats mit großen Fehlern behaftet. Darüber hinaus weicht die kristalline Struktur der ZnO-Schichten auf Glassubstraten von derjenigen der ZnO/CIGSS-Schichten ab. Der mittels Messungen von ZnO:Ga/Glas-Schichten ermittelte Absorptionskoeffizient kann daher nicht für die Simulation der Transmission innerhalb einer Solarzelle verwendet werden.

Die tatsächlichen Verluste zeigt ein Vergleich der Quantenausbeute von zwei Solarzellen mit unterschiedlicher ZnO:Ga-Dicke (Abbildung 6.15). Für eine doppelte ZnO:Ga-Schichtdicke ist die Quantenausbeute nur für Wellenlängen oberhalb von 700 nm herabgesetzt. Da die Zusammensetzung der ZnO-Fensterschicht während der Versuchsserien nicht variiert wurde, wurden die Transmissionsverluste in der ZnO:Ga-Schicht bei der Interpretation der Quantenausbeuten nicht berücksichtigt. Der sich dadurch ergebende größere Fehler bei der wellenlängenabhängigen Auswertung der Quan-

Abbildung 6.15: Reflexionskorrigierte Quantenausbeuten von ZnO/CdS/CIGSS-Zellen mit 390 nm (◦) und 780 nm ZnO:Ga (●)

tenausbeute wirkt sich vor allem auf die Bestimmung der effektiven Sammlungslänge L_{eff} aus. Der relative Vergleich unterschiedlich gepufferter Solarzellen wird dadurch jedoch nicht wesentlich beeinträchtigt.

6.4.2.2 Zusammenfassung

Die Bestimmung der spektralen Quantenausbeute von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen erfolgte in dem verwendeten experimentellen Aufbau über die Beleuchtung mit einem Lichtfleck, der zwischen die metallischen Frontkontakte fokussiert wird. Die externe Quantenausbeute wurde aus dem Verhältnis des dadurch erzeugten Photostroms zur eingestrahlteten Lichtleistung berechnet.

Über die separate Messung der Reflexion der Solarzellen konnten die gemessenen Quantenausbeuten um Reflexionsverluste korrigiert werden. Die Reflexionskorrigierten Quantenausbeuten werden im folgenden als interne Quantenausbeuten bezeichnet. Weitere optische Verluste folgen aus den Absorptionseigenschaften des ZnO-Fensters (vergleiche Abbildung 1), welches sich aus einer intrinsischen und einer hoch n-dotierten Schicht zusammensetzt. Für kleine Wellenlängen ist die Quantenausbeute der CIGSS-Solarzellen durch die Bandlücke der intrinsischen i-ZnO-Schicht bei 3,24 eV (382 nm) begrenzt. Im Bereich langer Wellenlängen führt die Absorption freier Ladungsträger in der hochdotierten ZnO:Ga-Schicht dazu, dass weniger Lichtquanten die photovoltaisch aktive CIGSS-Schicht erreichen. Die absoluten Transmissionsverluste in der ZnO-Fensterschicht sind wegen der Rauigkeit des CIGSS-Substrats schwierig zu bestimmen. Für die Auswertung der Quantenausbeute-Messungen in Bezug auf die Auswirkungen des Puffers zwischen CIGSS-Absorber und ZnO-Fenster wurden die Trans-

missionsverluste nicht berücksichtigt. Der relative Fehler bei der Bestimmung der effektiven Sammlungslänge wird dadurch erhöht. Der Vergleich verschieden gepufferter Solarzellen ist jedoch nicht wesentlich beeinträchtigt, da die Zusammensetzung der ZnO-Fensterschicht während der Versuchsserien nicht verändert wurde.