

## Anhang A: Quantenausbeute

Die Quantenausbeute  $QE$  (Quantum Efficiency) ist definiert als das Verhältnis zwischen der Anzahl der pro Fläche eingestrahnten Photonen mit der Wellenlänge  $\lambda$  und der Anzahl der durch die Einstrahlung erzeugten Elektronen-Loch-Paare, die zur Photostromdichte  $J$  beitragen:

$$QE(I) = \frac{J(I, U)}{q} \frac{h\nu}{E_I(I)} \quad (\text{A.1})$$

Dabei steht  $J(I, U)$  für die Stromdichte unter monochromatischer Beleuchtung der Bestrahlungsstärke  $E_I(I)$ . Man unterscheidet zwischen externer oder interner Quantenausbeute je nachdem ob alle eingestrahnten Photonen oder nur die in den Absorber eindringenden Photonen berücksichtigt werden. Bei der internen Quantenausbeute  $QE_{in}$  werden Reflexions- und Transmissionsverluste der Schichten und Grenzflächen oberhalb der Absorberschicht in dem Faktor  $R(I)$  berücksichtigt:

$$QE_{in}(I) = \frac{QE_{ex}(I)}{(1 - R(I))} \quad (\text{A.2})$$

Die Wellenlängen-Abhängigkeit der Quantenausbeute und deren Veränderung unter angelegter Spannung für eine CuInS<sub>2</sub>-basierte Solarzelle wird in Abschnitt 5.5 diskutiert. Eine Beschreibung des Ablaufes und des Aufbaus der Quantenausbeute-Messungen findet sich in [Dylla00].

Ein analytisches Modell zur Beschreibung der Photostrom-Sammlung wurde von Gärtner [Gärtner59] aufgestellt. Dieses Modell berücksichtigt Parameter zur Beschreibung der Heteroübergänge wie Absorptions-Koeffizienten, Lebensdauer der Minoritäts-Ladungsträger und Rekombinations-Geschwindigkeiten. Nach diesem Modell kann die Quantenausbeute mit

$$QE(I) = 1 - \frac{\exp(-\mathbf{a}(I)w_p)}{1 + \mathbf{a}(I)L} \quad (\text{A.3})$$

angegeben werden, wobei  $\mathbf{a}(I)$  den Absorptions-Koeffizienten des Absorbers und  $L$  die Diffusionslänge der Minoritäts-Ladungsträger im Absorber bezeichnen. Für Wellenlängen knapp über der Absorptionskante ist die Absorption schwach und es gilt  $1/\mathbf{a} \gg w_p$  und  $1/\mathbf{a} \gg L$ . Somit kann der Nenner in Gleichung (A.3) vernachlässigt und der Exponentialterm in eine Taylorreihe entwickelt werden. Berücksichtigt man nur die 1. Ordnung dieser Entwicklung ergibt sich die Quantenausbeute zu  $QE \approx \mathbf{a}w_p$ . Für Wellenlängen nahe der Absorptionskante des Absorbers ist folglich die Quantenausbeute proportional zu  $\mathbf{a}$ . Mit einer Anpassung des Anstiegs der Quantenausbeute nahe der Absorptionskante des Absorbers kann so die Bandlücke  $E_g$  bestimmt werden. Für direkte Halbleiter, wie es die hier untersuchten Absorbermaterialien darstellen, ist die Wellenlängen-Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten mit  $\mathbf{n} = c/I$  gegeben durch:

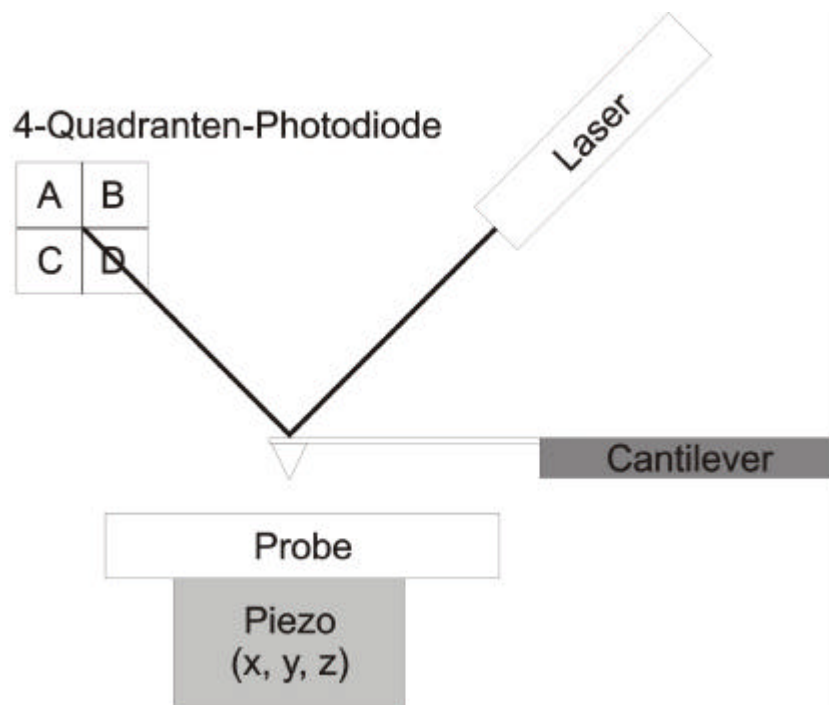
$$\mathbf{a}(h\nu) = \frac{A_{\mathbf{a}}}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g}, \quad h\nu > E_g, \quad (\text{A.4})$$

mit  $E_g$  der ersten direkten Bandlücke des Absorbers und einer Konstanten  $A_{\mathbf{a}}$ , die für  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{S}_2$  von der Größenordnung  $1 \cdot 10^5 \text{ eV}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$  ist [Neumann81]. Aufgrund des starken Anstiegs des Absorptions-Koeffizienten mit abnehmender Wellenlänge ist die Näherung  $1/\mathbf{a} \gg w_p$  nur in einem sehr engen Bereich oberhalb der Bandlücke erfüllt. Eine Anpassung der experimentellen Daten nach Gleichung (A.3) und (A.4) ist daher oftmals nicht möglich. Im Rahmen dieser Arbeit sind für die  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{S}_2$ -Absorber mit variierenden Ga-Gehalten insbesondere die relativen Änderungen der Bandlücke  $E_g$  von Interesse. Deswegen soll der steile Anstieg der Quantenausbeute an der Absorptionskante direkt als Maß für die Bandlücke  $E_g$  des Absorbers herangezogen werden. Dazu wird der Abfall der Quantenausbeute zu langen Wellenlängen hin betrachtet und die Bandlücke mit der Wellenlänge abgeschätzt, bei welcher die Quantenausbeute auf 50 % ihres Maximums abgefallen ist. Diese so abgeschätzte Bandlücke wird in der vorliegenden Arbeit als effektive Bandlücke  $E_g^*$  bezeichnet.

## Anhang B: Kelvinsonden-Kraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop ermöglicht an leitenden und nicht leitenden Materialien die Abbildung von Oberflächenstrukturen, die im Weiteren als Topographie bezeichnet werden sollen. Der Abbildungsmechanismus beruht auf der Messung der Kraft, die zwischen einer Sonde und der Probe wirkt. Die Größe dieser Kraft kann auf verschiedene Weisen gemessen werden. Typischerweise wird mit Piezoelementen, die sich in Abhängigkeit von der angelegten Spannung im Sub-Nanometerbereich stauchen oder strecken lassen, die Sonde in einem Abstand von der Probenoberfläche gehalten, bei dem die Kraft konstant ist. Gleichzeitig wird computergesteuert die Oberfläche in zwei Raumrichtungen abgerastert, so dass ein dreidimensionales Abbild der Topographie entsteht.

Die Sonde, die als Cantilever bezeichnet wird, besteht aus einem elastischen parallel zur Probenoberfläche verlaufendem Biegebalken, an dessen vorderen Ende eine konisch zulaufende Spitze in Richtung der Probenoberfläche befestigt ist. Der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops mit Lichtzeigerdetektion ist in Abbildung B.1 dargestellt. Auf der Rückseite des Cantilevers wird ein Laserstrahl reflektiert, dessen Auslenkung ein Maß für die Verbiegung des Cantilevers ist. Diese Auslenkung wird mit einer Photodiode detektiert, welche in vier Quadranten unterteilt ist. Die Auslenkung des Cantilevers senkrecht zur Oberfläche lässt sich aus dem Differenzsignal  $(A+B)-(C+D)$  ermitteln.



**Abbildung B.1:** Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops mit der optischen Detektion der Auslenkung des Cantilevers (Lichtzeigerdetektion) [Glatzel00].

Bei der Annäherung des Cantilevers an die Probenoberfläche nehmen die Wechselwirkungen mit der Spitze zu, was eine Verbiegung des Cantilevers bewirkt. Für Abstände zwischen der Spitze und der Probenoberfläche von über einem Nanometer dominieren die langreichweitigen und attraktiven Wechselwirkungen. Zu diesen langreichweitigen Kräften zählen die van der Waals Kräfte, elektrostatische Kräfte und die magnetischen Kräfte, wobei man die letzteren bei der Untersuchung von unmagnetischen Proben mit unmagnetischen Cantilevern vernachlässigen kann.

Rasterkraftmikroskope können in verschiedenen Modi arbeiten, von denen hier der Noncontact-Modus betrachtet werden soll, in dem der Abstand zwischen der Spitze und der Probenoberfläche mindestens einige Nanometer beträgt. Der Noncontact-Modus bildet die Grundlage der Kelvinsonden-Kraftmikroskopie. In diesem Modus wird der Cantilever zu einer Schwingung auf seiner 1. Resonanzfrequenz  $f_1$  mit konstanter Amplitude angeregt, welche mit Hilfe der Photodiode detektiert wird. Die Kräfte, welche zwischen Spitze und Probenoberfläche wirken, verändern in Abhängigkeit von dem Abstand der Spitze zur Probe das Schwingungs-Verhalten des Cantilevers. Die Schwingungen des Cantilevers können näherungsweise mit der Bewegungsgleichung eines gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben werden. Somit ergibt sich die Resonanzfrequenz zu

$$f_1 = \frac{1}{2\mathbf{p}} \sqrt{\frac{k_C}{m_C}} \quad (\text{B.1})$$

mit der effektiven Federkonstanten  $k_C$  und der effektiven Masse  $m_C$ , welche die genaue Geometrie des Cantilevers berücksichtigt. In Abhängigkeit von dem Spitzen-Proben-Abstand verändert sich der Kraftgradient zwischen Spitze und Probe, was sich in einer Änderung der effektiven Federkonstanten auswirkt. In der Frequenz-Modulations-Methode detektiert man die Verschiebung der Resonanzfrequenz, welche proportional zu dem Spitzen-Proben-Abstand ist [Albrecht91].

Die Kelvinsonden-Kraftmikroskopie verbindet die hohe laterale Auflösung des Rasterkraftmikroskops mit der makroskopischen Kelvinmethode [Kelvin98]. Man bestimmt das Kontaktpotential  $U_{CP}$  zwischen Cantilever und Probe. Für die Austrittsarbeiten des Cantilevers  $F_C$  und der Probe  $F_S$  ist dieses definiert als

$$U_{CP} = \frac{1}{q} (\Phi_C - \Phi_S) = \frac{\Delta\Phi}{q}. \quad (\text{B.2})$$

Bei bekannter Austrittsarbeit des Cantilevers  $F_C$  kann somit auf die Austrittsarbeit der Probe  $F_S$  geschlossen werden. Werden die beiden leitenden Materialien in elektrischen Kontakt gebracht, fließen solange Elektronen von dem Material mit der kleineren Austrittsarbeit zum Material mit der größeren Austrittsarbeit, bis sich die Fermi-Niveaus angeglichen haben. Es bildet sich ein Ladungsunterschied und somit ein Feld zwischen Cantilever und Probe aus, was zu dem Kontaktpotential  $U_{CP}$  führt. Durch das Anlegen einer externen Gleichspannung  $U_{dc}$  kann diese Potentialdifferenz kompensiert und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe minimiert werden.

Um das Kontaktpotential  $U_{CP}$  zwischen dem Cantilever und der Probenoberfläche zu bestimmen, müssen die Einflüsse der elektrostatischen Kräfte und der van der Waals Kräfte

getrennt werden. Die elektrostatische Kraft  $F_{es}$  kann durch folgenden mathematischen Zusammenhang beschrieben werden:

$$F_{es} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2, \quad (\text{B.3})$$

wobei  $U$  allgemein für die Potentialdifferenz zwischen Probe und Cantilever angibt.  $\partial C/\partial z$  bezeichnet die Ableitung der Kapazität nach Abstand des von der Spitze und der Probe gebildeten Kondensators und beinhaltet somit die Abstandsabhängigkeit der elektrostatischen Kraft. Wird eine Wechselspannung  $U_{ac}$  mit der Frequenz  $\omega$  angelegt, so hat die Potentialdifferenz  $U$  die Form

$$U(t) = \left( U_{dc} - \frac{\Delta\Phi}{q} \right) + U_{ac} \sin(\omega t). \quad (\text{B.4})$$

Dies führt zu einer elektrostatischen Kraft zwischen Spitze und Probe, die sich durch Einsetzen von Gleichung (B.4) in Gleichung (B.3) bestimmen lässt. Die Wechselwirkung setzt sich aus drei spektralen Komponenten zusammen:

$$F_{es} = F_{dc} + F_{\omega} + F_{2\omega} \quad (\text{B.5})$$

mit

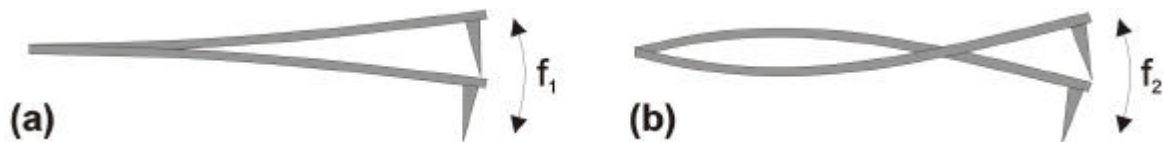
$$F_{dc} = -\frac{\partial C}{\partial z} \left[ \frac{1}{2} \left( U_{dc} - \frac{\Delta\Phi}{q} \right)^2 + \frac{U_{ac}^2}{4} \right] \quad (\text{B.6})$$

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C}{\partial z} \left( U_{dc} - \frac{\Delta\Phi}{q} \right) U_{ac} \sin(\omega t) \quad (\text{B.7})$$

$$F_{2\omega} = +\frac{\partial C}{\partial z} \frac{U_{ac}^2}{4} \cos(2\omega t). \quad (\text{B.8})$$

Durch die Kompensation des Kontaktpotentials  $U_{CP}$  zwischen Spitze und Probenoberfläche mit einer externen Spannung  $U_{dc} = \Delta\Phi/q$  verschwindet die erste Harmonische der elektrostatischen Kraft  $F_{\omega}$  (siehe Gleichung (B.7)). Die verbleibenden Anteile der elektrostatischen Kraft  $F_{es}$  sind proportional zu  $U_{ac}^2$ . Die zweite harmonische der elektrostatischen Kraft  $F_{2\omega}$  (siehe Gleichung (B.8)) kann aufgrund des enthaltenen Kapazitätsgradienten zur Kapazitätsspektroskopie verwendet werden.

Zur Verbesserung der Messempfindlichkeit wird die Frequenz  $\omega$  der angelegten Wechselspannung genau auf die zugehörige zweite Resonanzfrequenz  $f_2$  des Cantilevers eingestellt (siehe Abbildung B.2) [Kikukawa95a, Kikukawa95b, Sommerhalter99b, Sommerhalter99a]. Mit einem LockIn-Verstärker wird die Amplitude dieses Signals gemessen.



**Abbildung B.2:** Schematische Darstellung eines typischen Cantilevers mit a) seiner Grundschwingung bei der Frequenz  $f_1$  und b) der ersten 1. Oberschwingung bei der Frequenz  $f_2$ .

Durch einen elektronischen Regler wird die Spannung  $U_{dc}$  so eingestellt, dass die Amplitude der Schwingung mit der Frequenz  $f_2$  bzw. die Kraft  $F_w$  (siehe Gleichung (B.7)) verschwindet; damit ist dann:

$$U_{dc} = U_{CP} = \frac{\Delta\Phi}{q} \quad (\text{B.9})$$

Mit dieser Technik können mit hoher lateraler Auflösung gleichzeitig die Topographie und simultan die Austrittsarbeit gemessen werden. Ausführliche Erläuterungen der Kelvinsonden-Kraftmikroskopie und eine Beschreibung des Aufbaus des Kelvinsonden-Kraftmikroskops finden sich in [Sommerhalter99a, Glatzel00].

## **Anhang C: Fallbetrachtungen zu den dominierenden Rekombinations-Mechanismen**

Im Folgenden sollen, nach Fällen getrennt, die möglichen Ursachen für die Veränderungen im Verlauf des Potentials und der Ladungsträgerdichten in den Heterostrukturen diskutiert werden, welche die in Abschnitt 4.2.4 ausgeführten Unterschiede in den Transporteigenschaften zwischen den verschiedenen sulfid-basierten Chalkopyrit-Solarzellen und zwischen den verschiedenen Beleuchtungs-Zuständen einzelner Solarzellen erklären können. Es soll ein Wechsel des dominierenden Transportmechanismus von tunnelunterstützter Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone zu Rekombination über Störstellen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche, die deutlich weniger stark tunnelunterstützt ist, erklärt werden.

Ein solcher Wechsel in der Dominanz des Rekombinations-Verhaltens ist nur möglich, wenn sich die Rekombinations-Stromdichten aufgrund von Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone und aufgrund von Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche relativ zueinander ändern. Die Höhe der Rekombinations-Stromdichten wird im Wesentlichen durch die Potential-Barrieren und den Feldverlauf in der Absorberschicht und zur Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche bestimmt. Um die möglichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Solarzellen oder zwischen den Beleuchtungs-Zuständen der Solarzelle zu beschreiben, werden deswegen die Nettodotierung und die Dichte der Grenzflächen-Ladungen als freie Parameter betrachtet. Anhand der Gleichungen für die Rekombinations-Stromdichten aus Abschnitt 2.2.4.2 werden die Einflüsse von Änderungen in der Nettodotierung oder der Dichte der Grenzflächen-Ladungen getrennt diskutiert. Unterschieden werden dabei zum einen der Fall eines an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche festgehaltenen Fermi-Niveaus (Fermi-Level-Pinning, siehe Abschnitt 2.2.3) und der Fall eines beweglichen Fermi-Niveaus.

Um die Einflüsse der Änderungen in der Nettodotierung oder der Dichte der Grenzflächen-Ladungen auf die Rekombinations-Stromdichten in den verschiedenen Fällen vergleichen zu können, werden zunächst die wesentlichen Abhängigkeiten der Rekombinations-Stromdichten diskutiert. In Betracht kommen nur die tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone und die tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche. In beiden zugehörigen Gleichungen (2.55) und (2.58) tritt der Faktor  $(1 + \Gamma)$  auf. In beiden Fällen können die zugehörigen Rekombinations-Stromdichten folglich in eine Summe zerlegt werden, wobei der eine Summand die rein thermisch aktivierte SRH-Rekombination über die entsprechenden Störstellen und der andere Summand  $(\Gamma)$  die Verstärkung aufgrund der Tunnelprozesse widerspiegelt. Sowohl in Das Anwachsen des Tunnelbeitrages bewirkt folglich bei beiden Rekombinations-Stromdichten einen Anstieg um den gleichen Faktor  $(1 + \Gamma)$ .

In den Anteilen der Rekombinations-Stromdichten, die den jeweiligen rein thermisch aktivierten Anteil der Rekombination widerspiegeln, unterscheiden sich die Einflüsse

hingegen deutlich. Wie man in Gleichung (2.58) erkennt, wird die Größe der Rekombinations-Stromdichte  $J_{GF}$  für Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche im wesentlichen durch die Größe  $F_b^p$  beeinflusst, die den Abstand des Fermi-Niveaus im Absorber von dem Maximum des Valenzbandes an der Grenzfläche angibt. Ein Absinken des  $F_b^p$  bewirkt einen exponentiellen Anstieg der Rekombinations-Stromdichte. Der Ausdruck zur Beschreibung der Rekombinations-Stromdichte  $J_{RLZ}$  für Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone in Gleichung (2.55) bzw. in Gleichung (2.56) lässt die wesentlichen Abhängigkeiten schwerer erkennen. Deswegen soll auf die Abschätzung von Rhoderick [Rhoderick93] aus Abschnitt 2.2.4.1 für die Rekombination über eine einfache Störstelle in der Raumladungszone zurückgegriffen werden, die qualitativ auch für die Rekombination über eine Verteilung von Störstellen gültig bleibt. Sie beruht darauf, dass die Rekombinationsrate mit wachsendem Abstand von dem Ort maximaler Rekombination exponentiell abfällt. Effektiv findet die Rekombination über einen Bereich der Breite  $\Delta x$  statt. Für den thermisch aktivierten Anteil der Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone ist demnach die Rekombinations-Stromdichte proportional zur Weite  $\Delta x$  des Bereichs, in dem die Rekombination effektiv stattfindet. Dieses  $\Delta x$  verringert sich für steigende Feldstärke  $F_{max}$  am Orte maximaler Rekombination (Gleichung (2.29)).

Der thermisch aktivierte Anteil der Rekombinations-Stromdichte  $J_{RLZ}$  aufgrund der Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone wird also durch die Größe  $\Delta x$  beeinflusst, wohingegen der thermisch aktivierte Anteil der Rekombinations-Stromdichte  $J_{GF}$  aufgrund der Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche durch die Größe  $F_b^p$  beeinflusst wird. Um die folgenden Falldiskussionen möglichst übersichtlich gestalten zu können, werden für sich oft wiederholende Ausdrücke Abkürzungen eingeführt und verwendet.

**Fermi-Level-Pinning** In diesem Fall wirken, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, Umladungen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche, einer Änderung des Abstandes des Fermi-Niveaus zum Maximum der Valenzbandkante entgegen, so dass dieser Abstand praktisch konstant bleibt. Die Potential-Barriere bis zur Heterogrenzfläche für die Löcher  $F_b^p$  bleibt somit konstant. Folglich verbleibt nur die Nettodotierung  $N_A^*$  als freier Parameter. Für den Fall einer höheren Nettodotierung nahe der Heterogrenzfläche aufgrund einer Kompensations-Dotierung (siehe Abbildung 4.10), wird die Nettodotierung  $N_A^*$  nahe der Heterogrenzfläche betrachtet, da diese ausschlaggebend für den Potential-Verlauf nahe der Heterogrenzfläche und somit für die Größe des Tunnelleinflusses und die Höhe der Rekombinations-Stromdichten ist.

$N_A^*$  - : Der Anstieg der Nettodotierung ( $N_A^* \uparrow$ ) bewirkt in diesem Fall eine Vergrößerung des Tunnelbeitrags ( $\Gamma \uparrow$ ) zur Rekombinations-Stromdichte und eine Verkleinerung der Weite  $\Delta x$  des Bereichs, in dem die Rekombination effektiv stattfindet ( $\Delta x \downarrow$ ), wohingegen  $F_b^p$  gleich bleibt. Für einen relativen Vergleich der Änderungen von  $J_{RLZ}$  und  $J_{GF}$  mit den Anstieg der Nettodotierung müssen nur deren rein thermisch aktivierten Anteile verglichen werden. Aufgrund der Verkleinerung der Weite  $\Delta x$  des Bereichs, in dem die Rekombination effektiv stattfindet ( $\Delta x \downarrow$ ), sinkt der rein thermisch aktivierte Anteil von  $J_{RLZ}$ , wohingegen bei



gleichbleibenden  $F^p_b$  sich der rein thermisch aktivierte Anteil von  $J_{GF}$  nicht ändert. Somit kann ( $N_A^* \uparrow$ ) einen Wechsel des dominierenden Rekombinations-Mechanismus von Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone zu Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche erklären. Dabei würde jedoch mit der Vergrößerung des Tunnelbeitrags ( $\Gamma \uparrow$ ) auch eine stärkere Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren und höhere Dioden-Qualitäts-Faktoren bei niedrigen Temperaturen einhergehen, was den Beobachtungen widerspricht (Abbildung 4.9).

$N_A^* \downarrow$ : Die Verminderung der Nettodotierung ( $N_A^* \downarrow$ ) bewirkt in diesem Fall eine Verminderung des Tunnelbeitrags ( $\Gamma \downarrow$ ) zur Rekombinations-Stromdichte und einen Anstieg der Weite  $\Delta x$  des Bereichs, in dem die Rekombination effektiv stattfindet ( $\Delta x \uparrow$ ).  $F^p_b$  bleibt wieder konstant. Der relative Vergleich der Änderungen von  $J_{RLZ}$  und  $J_{GF}$  mit der Verminderung der Nettodotierung anhand der rein thermisch aktivierten Anteile zeigt, dass dieser Anteil von  $J_{RLZ}$  mit ( $\Delta x \uparrow$ ) steigt, wohingegen bei gleichbleibenden  $F^p_b$  sich dieser Anteil von  $J_{GF}$  nicht ändert. Somit kann ( $N_A^* \downarrow$ ) einen Wechsel des dominierenden Rekombinations-Mechanismus von Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone zu Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche nicht erklären.

**Bewegliches Fermi-Niveau an der Grenzfläche** Wenn die Dichte der Grenzflächenzustände nicht so hoch ist, dass das Fermi-Niveau an der Grenzfläche durch Umladungen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche genau in einem Abstand zum Valenzband-Maximum festgehalten wird, können sich sowohl die Nettodotierung als auch die Potential-Barriere bis zur Heterogrenzfläche ändern. Zum einen können Umladungen von Grenzflächenzuständen das Fermi-Niveau an der Grenzfläche relativ zur Lage des Ladungs-Neutralitäts-Niveaus (siehe Abschnitt 2.2.3) verschieben und damit einen veränderten Potential-Abfall  $U_{d,p}$  (Diffusions-Spannung) über dem Absorber bewirken und somit die Größe  $F^p_b$  beeinflussen ohne die Nettodotierung  $N_A^*$  zu verändern. Zum anderen kann sich die Nettodotierung  $N_A^*$  im Absorber verändern, was in diesem Fall zusätzlich eine Veränderung des Potential-Abfalls  $U_{d,p}$  über dem Absorber bewirkt.

$N_A^* \uparrow$ : Der Anstieg der Nettodotierung ( $N_A^* \uparrow$ ) bewirkt im Falle eines frei beweglichen Fermi-Niveaus an der Grenzfläche nach Gleichung (2.9) einen Anstieg des Potential-Abfalls ( $U_{d,p} \uparrow$ ) über dem Absorber, eine Verkleinerung der Weite  $\Delta x$  des Bereichs, in dem die Rekombination effektiv stattfindet ( $\Delta x \downarrow$ ), und eine Vergrößerung des Tunnelbeitrags ( $\Gamma \uparrow$ ) zur Rekombinations-Stromdichte. Der Einfluss auf die Größe  $F^p_b$  ist nicht eindeutig bestimmt, da  $F^p_b$  gleich der Summe von  $U_{d,p}$  und  $\xi$  ist (siehe Abbildung 2.10). Zwar steigt ( $U_{d,p} \uparrow$ ), jedoch nimmt mit ( $N_A^* \uparrow$ ) gleichzeitig der Abstand  $\xi$  des Fermi-Niveaus von dem Maximum der Valenzbandes im Volumen des Absorbers ab. Mit ( $\Delta x \downarrow$ ) wird der thermisch aktivierte Anteil von  $J_{RLZ}$  verringert, was eine Verschiebung der Rekombination hin zur Grenzfläche bewirkt. Mit der Vergrößerung des Tunnelbeitrags ( $\Gamma \uparrow$ ) würden auch eine stärkere Temperatur-Abhängigkeit der Dioden-Qualitäts-Faktoren und höhere Dioden-Qualitäts-Faktoren bei niedrigen Temperaturen einhergehen, was den Beobachtungen widerspricht (Abbildung 4.9).

$N_A^*$  - : Die Verminderung der Nettodotierung ( $N_A^* \downarrow$ ) bewirkt eine Reduzierung des Potential-Abfalles ( $U_{d,p} \downarrow$ ) über dem Absorber, einen Anstieg der Weite  $\Delta x$  des Bereichs, in dem die Rekombination effektiv stattfindet ( $\Delta x \uparrow$ ), und eine Verminderung des Tunnelbeitrags ( $\Gamma \downarrow$ ) zur Rekombinations-Stromdichte. Wie im zuletzt betrachteten Fall ist der Einfluss auf die Größe  $F_b^p$  nicht eindeutig bestimmt. Deswegen lässt sich nicht ausschließen, dass ( $N_A^* \downarrow$ ) eine Verschiebung der Rekombination hin zur Grenzfläche bewirkt. Im Gegensatz zum zuletzt betrachteten Fall wird jedoch mit ( $N_A^* \downarrow$ ) der Tunnelbeitrag verringert, was übereinstimmt mit der Beobachtung von niedrigeren Dioden-Qualitäts-Faktoren bei dominierender Rekombination über Zustände an der Heterogrenzfläche.

$U_{d,p}$  - : Der Anstieg des Potential-Abfalles ( $U_{d,p} \uparrow$ ) über dem Absorber ohne eine Änderung der Nettodotierung  $N_A^*$  bewirkt einen Anstieg der Größe  $F_b^p$ , und somit eine Verminderung von  $J_{GF}$ . Bei unveränderter Nettodotierung bleibt  $\Delta x$  konstant, so dass  $J_{RLZ}$  im Wesentlichen gleich bleibt. Somit kann ( $U_{d,p} \uparrow$ ) einen Wechsel des dominierenden Rekombinations-Mechanismus von Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone zu Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche nicht erklären.

$U_{d,p}$  - : Die Verminderung des Potential-Abfalles ( $U_{d,p} \downarrow$ ) über dem Absorber ohne eine Änderung der Nettodotierung  $N_A^*$  bewirkt eine Verminderung der Barriere  $F_b^p$ , was einen exponentiellen Anstieg von  $J_{GF}$  bedeutet. Bei wiederum gleichbleibendem  $\Delta x$  und somit  $J_{RLZ}$ , kann also durch eine Verminderung des Potential-Abfalles ( $U_{d,p} \downarrow$ ) über dem Absorber ein Wechsel des dominierenden Rekombinations-Mechanismus von Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone zu Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche erklärt werden. Bei unveränderter Nettodotierung wird außerdem für  $J_{GF}$  mit ( $U_{d,p} \downarrow$ ) in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Tunnelbeitrag verringert ( $\Gamma \downarrow$ ), da die Bandverbiegung am Ort der Rekombination  $U_b(x)$  abnimmt (siehe Gleichung (2.54)).

**Tabelle C.6.1:** Übersicht der diskutierten Fälle zur Erklärung eines Wechsel des dominierenden Transportmechanismus von tunnelunterstützter Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone zu Rekombination über Störstellen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche, die deutlich weniger stark tunnelunterstützt ist. In der Spalte Beob. wird die Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen bewertet (**v**: Übereinstimmung; **?**: Widerspruch). Die anderen Abkürzungen wurden im Text eingeführt, wobei “ $\approx$ “ bedeutet, dass die zugehörige Größe im Wesentlichen konstant bleibt.

Fall	Fermi-Level-Pinning	Beob.	Freies Fermi-Niveau	Beob.
$N_A^* -$	$\Delta x \downarrow; F_b^p \approx$		$\Delta x \downarrow; U_{d,p} \uparrow; F_b^p ?$	
	$J_{RLZ} \downarrow; J_{GF} \approx$ $\Gamma \uparrow$	<b>v</b> ?	$J_{RLZ} \downarrow; J_{GF} ?$ $\Gamma \uparrow$	? ?
$N_A^* -$	$\Delta x \uparrow; F_b^p \approx$		$\Delta x \uparrow; U_{d,p} \downarrow; F_b^p ?$	
	$J_{RLZ} \uparrow; J_{GF} \approx$ $\Gamma \downarrow$	? <b>v</b>	$J_{RLZ} \uparrow; J_{GF} ?$ $\Gamma \downarrow$	? <b>v</b>
$U_{d,p} -$	-		$\Delta x \approx; F_b^p \uparrow$	
			$J_{RLZ} \approx; J_{GF} \downarrow$ $\Gamma_{GF} \uparrow$	? ?
$U_{d,p} -$	-		$\Delta x \approx; F_b^p \downarrow$	
			$J_{RLZ} \approx; J_{GF} \uparrow$ $\Gamma_{GF} \downarrow$	<b>v</b> <b>v</b>

Einen Wechsel des dominierenden Transportmechanismus von tunnelunterstützter Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone zu Rekombination über Störstellen an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche, der mit einer Verminderung des Tunnel-Beitrags einhergeht, können nur zwei der betrachteten Fälle erklären. Unter der Annahme einer festgehaltenen energetischen Lage des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche (Fermi-Level-Pinning) kann man ein solches Verhalten nicht erklären. Für den Fall eines beweglichen Fermi-Niveaus an der Grenzfläche kommen entweder eine Verminderung des Potential-Abfalls ( $U_{d,p} \downarrow$ ) über dem Absorber oder eine Verminderung der Nettodotierung ( $N_A^* \downarrow$ ) als Erklärung in Frage.



## Anhang D: Symbole und Abkürzungen

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$A$		Dioden-Qualitäts-Faktor
$A_{DKL}$		Dioden-Qualitäts-Faktor aus der Analyse der Dunkelkennlinien
$A_{HKL}$		Dioden-Qualitäts-Faktor aus der Analyse der Hellkennlinien
$A_a$	$[\text{eV}^{1/2}\text{cm}^{-1}]$	Material-Konstante zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten
$\alpha$	$[\text{m}^{-1}]$	Absorptionskoeffizient
$C$	[F]	Effektive Kapazität von Cantilever-Spitze und Probe
$G$		Faktor, welcher die Erhöhung der Rekombination aufgrund der thermisch unterstützten Tunnel-Prozesse beschreibt
$?$		Exponentieller Faktor der Tunnelwahrscheinlichkeit
$?_n$	[s]	$t_n(1+G)^{-1}$ oder $(S_n(1+G))^{-1}$
$?_p$	[s]	$t_p(1+G)^{-1}$ oder $(S_p(1+G))^{-1}$
$D_G$	$[1/\text{m}^2]$	Besetzungs-Dichte der Zustände an der Grenzfläche
$D_n$	$[\text{m}^2/\text{s}]$	Diffusionskonstante der Elektronen
$D_p$	$[\text{m}^2/\text{s}]$	Diffusionskonstante der Löcher
$d$	[m]	Abstand vom Mo-Rückkontakt
$E$	[eV]	Energie
$E_A$	[eV]	Aktivierungsenergie der Sperrsättigungs-Stromdichte
$E_{A,DKL}$	[eV]	Aktivierungsenergie der Sperrsättigungs-Stromdichte aus der Analyse der Dunkelkennlinien
$E_{A,HKL}$	[eV]	Aktivierungsenergie der Sperrsättigungs-Stromdichte aus der Analyse der Hellkennlinien
$E_{A,Rp}$	[eV]	Aktivierungsenergie des effektiven Parallelwiderstandes
$E_{A,Rs}$	[eV]	Aktivierungsenergie des Serienwiderstandes
$E_B$	[eV]	Energiedifferenz zwischen der energetischen Lage von $E_V$ in der Mitte eines Kristallits und an der Korngrenze
$E_{B,max}$	[eV]	Maximal erreichbare Potential-Barrierenhöhe zur Korngrenze
$E_D$	[eV]	Energetische Position einer donatorischen Störstelle
$E_F$	[eV]	Energetische Position des Fermi-Niveaus
$E_{Fn}$	[eV]	Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen
$E_{Fm}$	[eV]	Energetische Position des Fermi-Niveau im Metall
$E_g$	[eV]	Bandlücke
$E_g^*$	[eV]	Effektive Bandlücke, aus der Quantenausbeute bestimmt
$E_L$	[eV]	Energetische Position des Leitungsbandes
$E_{max}$	[eV]	Energie, bei der das Produkt aus Elektronendichte und Tunnel-Wahrscheinlichkeit maximal wird

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$E_V$	[eV]	Energetische Position des Valenzbandes
$E_I$	[W/m <sup>2</sup> ]	Bestrahlungsdichte
$\epsilon$	[F/m]	Dielektrizitäts-Konstante des Halbleiters
$\epsilon_r$		Relative Dielektrizitäts-Konstante
$\eta$	[%]	Wirkungsgrad
$\eta_L$	[eV]	$E_T - E_L$
$\eta_V$	[eV]	$E_V - E_T$
$F$	[V/m]	Elektrische Feldstärke
$FF$		Füllfaktor
$F_C$	[N]	Kraft, die auf den Cantilever wirkt
$F_{dc}$	[N]	Gleichspannungsanteil der elektrostatischen Kraft
$F_{es}$	[N]	Elektrostatische Kraft
$F_m$	[V/m]	Maximale elektrische Feldstärke eines pn-Überganges
$F_{max}$	[V/m]	Feldstärke am Ort maximaler Rekombination
$F_G$	[V/m]	$(24m \cdot (kT)^3)^{1/2} / q\hbar$
$F_1$	[N]	1. Harmonische der elektrostatischen Kraft
$F_2$	[N]	2. Harmonische der elektrostatischen Kraft
$f$	[Hz]	Frequenz
$f_1$	[Hz]	1. Resonanzfrequenz des Cantilevers
$f_2$	[Hz]	2. Resonanzfrequenz des Cantilevers
$G$	[m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Generationsrate
$G_{max}$	[m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Maximale Generationsrate
$h$	[Js]	Plancksche Konstante
$\hbar$	[Js]	$h/2\pi$
$I$	[A]	Strom
$I_B$		Relative Beleuchtungs-Intensität mit $I_B = 1$ entspricht ca. AM 1,5
$I_m$	[A]	Strom bei maximaler Leistung
$I_{SC}$	[A]	Kurzschluss-Strom
$J$	[A/m <sup>2</sup> ]	Stromdichte
$J_0$	[A/m <sup>2</sup> ]	Sperrsättigungs-Stromdichte
$J_{00}$	[A/m <sup>2</sup> ]	Referenz-Sperrsättigungs-Stromdichte
$J_D$	[A/m <sup>2</sup> ]	Dioden-Stromdichte
$J_{GF}$	[A/m <sup>2</sup> ]	Rekombinations-Stromdichte für tunnelunterstützte Rekombination über Störstellen an der Heterogrenzfläche
$J_{ph}$	[A/m <sup>2</sup> ]	Photo-Stromdichte
$J_R$	[A/m <sup>2</sup> ]	Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen
$J_{RLZ}$	[A/m <sup>2</sup> ]	Rekombinations-Stromdichte für tunnelunterstützte Rekombination über eine exponentielle Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone innerhalb des Absorbers

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$J_S$	[A/m <sup>2</sup> ]	Präexponentieller Vorfaktor der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen
$J_{S0}$	[A/m <sup>2</sup> ]	Präexponentieller Vorfaktor der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen
$J_{SC}$	[A/m <sup>2</sup> ]	Kurzschluss-Stromdichte
$J_{th}$	[A/m <sup>2</sup> ]	Thermionische Stromdichte über eine Korngrenze hinweg
$k$	[J/K]	Boltzmannkonstante
$k_C$	[m/s <sup>2</sup> ]	Federkonstante des Cantilevers
$L$	[m]	Diffusionslänge
$L_n$	[m]	Diffusionslänge der Elektronen
$L_p$	[m]	Diffusionslänge der Löcher
$l$	[m]	Weite der Kristallite im polykristallinen Halbleiter
$l$	[m]	Wellenlänge
$l_g^{CdS}$	[m]	Wellenlänge eines Photons mit einer Energie, die der Bandlücke des CdS entspricht
$l_g^{CuInS_2}$	[m]	Wellenlänge eines Photons mit einer Energie, die der Bandlücke des CuInS <sub>2</sub> entspricht
$l_g^{ZnO}$	[m]	Wellenlänge eines Photons mit einer Energie, die der Bandlücke des ZnO entspricht
$M_T$		Steigung des Logarithmus der Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur
$M_U$		Steigung des Logarithmus der Stromdichte in Abhängigkeit von der Spannung
$m^*$	[kg]	Effektive Masse
$m_n^*$	[kg]	Effektive Masse der Elektronen an der Leitungsbandkante
$m_p^*$	[kg]	Effektive Masse der Löcher an der Valenzbandkante
$m_0$	[kg]	Ruhemasse des Elektrons
$m_C$	[kg]	Effektive Masse des Cantilevers
$\mu$	[m <sup>2</sup> /Vs]	Beweglichkeit
$\mu_0$	[m <sup>2</sup> /Vs]	Präexponentieller Vorfaktor der Beweglichkeit bei Transport über Korngrenzen
$\mu_n$	[m <sup>2</sup> /Vs]	Beweglichkeit der Elektronen im Leitungsband
$\mu_p$	[m <sup>2</sup> /Vs]	Beweglichkeit der Löcher im Valenzband
$N_A$	[m <sup>-3</sup> ]	Dichte flacher Akzeptoren
$N_A^*$	[m <sup>-3</sup> ]	Nettodotierung
$N_D$	[m <sup>-3</sup> ]	Dichte flacher Donatoren
$N_L$	[m <sup>-3</sup> ]	Effektive Zustandsdichte im Leitungsband
$N_T$	[m <sup>-2</sup> ]	Flächendichte der Störstellen an Korngrenzen
$N_V$	[m <sup>-3</sup> ]	Effektive Zustandsdichte im Valenzband
$n$	[m <sup>-3</sup> ]	Dichte freier Elektronen
$n^*$	[m <sup>-3</sup> ]	Dichte freier Elektronen für $E_F = E_T$

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$n^{eff}$		Gesamtzahl der in einer Approximation eingesetzten experimentellen Punkte
$n_i$	$[m^{-3}]$	Intrinsische Ladungsträgerdichte
$n_{max}$	$[m^{-3}]$	Dichte freier Elektronen am Orte maximaler Rekombination
$n_p$	$[m^{-3}]$	Minoritäts-Ladungsträgerdichte im quasi-neutralen Bereich
$n_{p0}$	$[m^{-3}]$	$n_p$ im Gleichgesichtsfall
$n_T$	$[m^{-2}]$	Geladener Anteil von $N_T$
$\nu$	[Hz]	Frequenz
?	[eV]	Energiedifferenz zwischen $E_F$ und $E_V$ im Bahngebiet
$P$	[W]	Leistung
$P_{in}$	[W]	Eingestrahltene Lichtleistung
$P_m$	[W]	Maximale Leistung
$P_T$		Tunnelwahrscheinlichkeit
$p$	$[m^{-3}]$	Dichte freier Löcher
$p^*$	$[m^{-3}]$	Dichte freier Löcher für $E_F = E_T$
$p_{max}$	$[m^{-3}]$	Dichte freier Löcher am Orte maximaler Rekombination
$p_n$	$[m^{-3}]$	Minoritäts-Ladungsträgerdichte im quasi-neutralen Bereich
$p_{n0}$	$[m^{-3}]$	$p_n$ im Gleichgesichtsfall
$QE$		Quantenausbeute
$QE_{ex}$		Externe Quantenausbeute
$QE_{in}$		Interne Quantenausbeute
$q$	[C]	Elementarladung
$R$	$[m^{-3}s^{-1}]$	Rekombinationsrate
$R(I)$		Faktor zur Berücksichtigung von Reflexions- und Transmissionsverluste in der Quantenausbeute
$R_{max}$	$[m^{-3}s^{-1}]$	Maximale Rekombinationsrate
$R_{T^*}$	$[m^{-3}s^{-1}]$	Rekombinationsrate über eine $T^*$ -Verteilung von Störstellen
$R_p$	$[Ohm^2]$	Parallelwiderstand
$R_s$	$[Ohm^2]$	Serienwiderstand
$r_{CdS}$	[m]	Radius des CdS-Kanals
?	$[C/m^3]$	Raumladungsdichte
$S_n$	[m/s]	Oberflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit der Elektronen
$S_p$	[m/s]	Oberflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit der Löcher
$s$	$[(Ohm m)^{-1}]$	Spezifische Leitfähigkeit
$\sigma_n$	$[m^2]$	Wirkungsquerschnitt einer Störstelle mit Elektronen
$\sigma_p$	$[m^2]$	Wirkungsquerschnitt einer Störstelle mit Löchern
$T$	[K]	Absolute Temperatur
$T^*$	[K]	Charakteristische Temperatur für die Störstellen-Verteilung
$T_0$	[K]	Exponentieller Faktor der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen



Symbol	Einheit	Bezeichnung
$t$	[s]	Lebensdauer der Ladungsträger
$t_n$	[s]	Lebensdauer der Elektronen
$t_p$	[s]	Lebensdauer der Löcher
$F$	[eV]	Austrittsarbeit
$F_C$	[eV]	Austrittsarbeit des Cantilevers
$F_S$	[eV]	Austrittsarbeit der untersuchten Probe
$F_b^p$	[eV]	Energiedifferenz zwischen $E_F$ und $E_V$ an der Heterogrenzfläche
$\chi$	[eV]	Elektronenaffinität
$X^2$		Abweichungsquadrat
$U$	[V]	Spannung
$U_0$	[V]	Exponentieller Faktor der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen
$U_a$	[V]	Spannung, die über einem einzelnen Korn in einer Reihe von Kristalliten abfällt
$U_{ac}$	[V]	Wechselspannung
$U_b$	[V]	Bandverbiegung
$U_{CP}$	[V]	Kontaktpotential
$U_d$	[V]	Diffusionsspannung
$U_{dc}$	[V]	Gleichspannung
$U_{d,p}$	[V]	Diffusionsspannung, die über dem p-leitenden Gebiet abfällt
$U_m$	[V]	Spannung bei maximaler Leistung
$U_{OC}$	[V]	Leerlaufspannung
$U_R$	[V]	Betrag der Spannung bei negativen, angelegten Spannungen
$U_{U0}$	[V]	Potential der Valenzbandkante in der Mitte eines Korns
$v_{th}$	[m/s]	Thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger
$W$	[m]	Weite der Raumladungszone
$w$	[m]	Weite der Raumladungszone an einer Korngrenze
$w_n$	[m]	Weite der Raumladungszone innerhalb des n-Halbleiters
$w_p$	[m]	Weite der Raumladungszone innerhalb des p-Halbleiters
$\Delta x$	[m]	Breite des Bereiches in dem die Rekombination effektiv ist
$\Delta x'$	[m]	Breite des Bereiches in dem die Generation effektiv ist
$?$	[Hz]	Kreisfrequenz

**Abkürzungen**

AM	Air Mass
CTP	Conventional Thermal Process
DC	Direct Current
DKL	Dunkelkennlinien
HKL	Hellkennlinien
ILGAR	Ion Layer Gas Reaction
KPFM	Kelvinsonden-Kraftmikroskopie
ODR	Orthogonal Distance Regression
PVD	Physical Vapor Deposition
REM	Rasterelektronen-Mikroskop
RF	Radio Frequency
RLZ	Raumladungszone
RTP	Rapid Thermal Process
SCAPS	Solar Cell Capacitance Simulator
SMU	Source Measure Unit
SRH	Shockley, Read und Hall
TeSCA	Two and Three Dimensional Semiconductor Analysis Program
WIAS	Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik