

Identifikation von Defekten und Metastabilitäten in Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von

Tobias Eisenbarth

eingereicht im Fachbereich Physik der

Freien Universität Berlin



angefertigt am

Helmholtz-Zentrum Berlin



März 2010

Eingereicht: 25.03.2010

Tag der Disputation: 10.05.2010

Gutachter:

- Frau Prof. Dr. M. Ch. Lux-Steiner
- Frau Prof. Dr. S. Siebentritt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Eigenschaften des Cu(In,Ga)Se₂-Chalkopyrits	9
2.1	Kristall- und Bandstruktur	9
2.2	Intrinsische Defekte in Cu(In,Ga)Se ₂	11
2.3	Phasendiagramm Cu(In,Ga)Se ₂	12
3	Die Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle	15
3.1	Halbleiterübergang	15
3.1.1	p/n-Homoübergang	15
3.1.2	ZnO/CdS/CIGS-Heteroübergang	18
3.2	Cu(In,Ga)Se ₂ -Dünnschichtsolarzelle	19
3.2.1	Aufbau der Dünnschichtsolarzelle	19
3.2.2	Cu(In,Ga)Se ₂ -Absorberherstellung	21
3.3	Elektrische Kenngrößen der Solarzelle	23
4	Grundlagen der Analysemethoden	25
4.1	Defektspektroskopie mittels Admittanz	25
4.1.1	Raumladungszonenkapazität	25
4.1.2	Defektbeiträge	26
4.1.3	Ersatzschaltbilder	29
4.1.4	Dielektrische Relaxation	31
4.1.5	Serienwiderstand	31
4.2	Defektprofilanalyse	32
4.2.1	Defektprofilanalyse mittels CV	32
4.2.2	Defektprofilanalyse mittels DLCP	34
4.2.3	Vergleich der Herleitung CV und DLCP	35
4.2.4	Einflüsse auf die Defektprofile	37
4.2.5	Anwendung der CV- und DLCP-Technik	39
4.3	Strom-Spannungs-Charakteristik	40
4.4	Messaufbau	44
4.5	Simulationen	45

5	Defektspektroskopie an CIGS-Solarzellen	47
5.1	Übersicht: Interpretation von Defekten in CIGS	48
5.2	Defektbeiträge in Admittanz	52
5.3	Charakterisierung von CIGS-Heterostrukturen	54
5.3.1	Defektspektroskopie (Admittanz)	56
5.3.2	Defektprofilanalyse (DLCP)	58
5.3.3	Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Analyse (IVT)	61
5.4	Evaluierung der existierenden Modelle	64
5.5	Neues Modell: Existenz einer Rückkontaktbarriere	66
5.6	Interpretation im Rahmen des Doppeldiodenmodells	69
5.7	Modellierung des Doppeldiodenmodells	71
5.8	Zusammenfassung Defektspektroskopie	76
6	Metastabilitätsuntersuchungen	79
6.1	Metastabilitäten in CIGS-Solarzellen	79
6.2	Charakterisierung metastabiler Zustände	88
6.2.1	Konditionierungen	88
6.2.2	Defektspektroskopie (Admittanz)	88
6.2.3	Defektprofilanalyse (DLCP)	96
6.2.4	Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Analyse (IVT)	98
6.3	Einfluss der Metastabilitäten auf den N1-Beitrag	103
6.4	Modellierung	107
6.4.1	Verluste durch die Rückkontaktbarriere	108
6.4.2	Einfluss der Photostrombarriere	111
6.5	Metastabilitätsmodelle	113
6.6	Zusammenfassung Metastabilitätsuntersuchung	115
7	Zusammenfassung und Ausblick	117

Kapitel 1

Einleitung

Die Einsicht über eine durch den Menschen verursachte Klimaerwärmung und der politische Wille zur autarken Energieversorgung wachsender Volkswirtschaften artikuliert sich in vielen nationalen Nachhaltigkeitsstrategien und impliziert konkret die Weiterentwicklung erneuerbarer Energieträger. An dieser Stelle kann man ausführlich über die Umsetzungsstrategien spekulieren, doch gewiss lässt sich dazu der Konsens formulieren, dass nur ein diversifizierter Energiemix einen grundlegenden Weg zur Energiebereitstellung darbietet und in Konsequenz sich die Photovoltaik als Bestandteil dessen etabliert.

Eine marktdominierende Stellung in Bezug auf die photovoltaische Stromerzeugung besitzt nach wie vor monokristallines Silizium. Diese Technologie erweist sich allerdings als material- und kostenintensiv und bietet Chancen für einen zunehmenden Marktanteil von Dünnschichtsolarzellen, welche ein enormes Kostenreduktionspotential besitzen. Das hohe Absorptionsvermögen dieser Dünnschichtsolarzellen erlaubt die Reduzierung ihrer Schichtdicken auf wenige Mikrometer und die Abscheidung der photoaktiven Schichten erfolgt sowohl in einem energiesparenden Prozess als auch auf kostengünstigen Substraten (z. B. Glas).

Auf dem Gebiet der Dünnschichttechnologie bieten die Kupfer basierenden Chalkopyritverbindungen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ höchste Wirkungsgrade¹ von bis zu 20% [1]. Des Weiteren erweist sich dieses Materialsystem als geeignet für die Abscheidung auf extrem dünnen und flexiblen Substratmaterialien wie Kunststoff- und Metallfolien. Daraus ergibt sich sowohl ein Kostensenkungspotential in der Umsetzung des Rolle-zu-Rolle-Verfahrens für die industrielle Anwendung als auch eine deutliche Gewichtsreduktion, sodass diese Technologie attraktiv für die Anwendung in der Luft- und Raumfahrttechnik ist.

Potential zur verbesserten und vielfältigen Nutzung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ basierten Dünnschichtsolarzellen ergibt sich durch die Möglichkeit, die Bandlücke durch eine Veränderung der Materialzusammensetzung, das heißt in Abhängigkeit der relativen Anteile der beteiligten Elemente, zu variieren. So kann zum Beispiel für die Selen basierte Verbindung in Abhängigkeit vom Galliumgehalt die Bandlücke von 1.05eV des einen ternären Endes CuInSe_2 bis 1,68eV des anderen ternären Endes CuGaSe_2 variiert werden [2]. Der theo-

¹Der Wirkungsgrad einer Solarzelle beziffert die prozentuale Umwandlung der eingestrahlten Lichtleistung in elektrische Leistung.

retische Wert der Bandlücke zur optimalen Nutzung des Sonnenspektrums von 1.4eV [3] kann somit mit dieser Materialverbindung abgedeckt werden, wobei bisher jedoch Rekordwirkungsgrade bei einer Bandlücke um 1.1-1.2eV erreicht wurden und eine weitere Vergrößerung der Bandlücke generell zu einer Reduzierung des Wirkungsgrades führte. In diesem Zusammenhang ist das Verständnis über den physikalischen Ursprung der dominierenden Rekombinationsprozesse bzw. der limitierenden Defekte in Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -Solarzellen bisher nicht befriedigend entwickelt.

Probate defektspektroskopische Methoden, um den eben genannten Fragen zu begegnen, sind die Admittanzspektroskopie und die Defektprofilanalyse mittels spannungshängiger Kapazitätsuntersuchungen. Aus ihnen ergeben sich essentielle Halbleiterparameter wie die Dotierkonzentration und Informationen über mögliche Defektniveaus in der Raumladungszone. In Kombination mit der Strom-Spannungsanalyse stellen diese Untersuchungsmethoden die fundamentalen Techniken zur Charakterisierung des beteiligten p/n-Übergangs dar und bieten die Möglichkeit, Aussagen über mögliche Rekombinationspfade zu treffen. Diese elektrischen Charakterisierungsmethoden zeichnen sich auch aufgrund der Tatsache aus, dass ihre Anwendung in Bezug auf die fertige Solarzelle unter Betriebskonfiguration stattfindet. Diese Form der Defektspektroskopie findet schon seit einigen Jahrzehnten für Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -Solarzellen Anwendung, allerdings ist der gleiche Zeitraum von einer kontroversen Debatte über die Interpretation charakteristischer Phänomene dieser elektrischen Analysemethoden begleitet.

Ein weiterer grundlegender zum Verständnis der Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschicht solarzellen beitragender Aspekt ist die Beschreibung der Metastabilitätsphänomene. Licht- oder spannungsinduzierte Störungen überführen bei ausreichend hoher thermischer Energie den physikalischen Zustand der Solarzelle in einen angeregten, metastabil existierenden Zustand. Je nach Art der Störung können verschiedene metastabile Zustände unterschieden werden, die sich in ihrer Wirkung auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen unterscheiden. Die Erforschung des physikalischen Ursprungs dieser Metastabilitätsphänomene ist von technologischer Relevanz, da sich die Metastabilitäten auf die Solarzellenperformance unter Betriebsbedingungen auswirken können. Es ist ungeklärt, ob die verschiedenen Metastabilitätsphänomene gleichen physikalischen Ursprungs sind oder auf jeweils unterschiedliche physikalische Ursachen zurückzuführen sind. Es kann nicht eindeutig davon ausgegangen werden, ob der Ursprung im Cu(In,Ga)Se_2 -Absorbermaterial selbst angesiedelt ist oder vielmehr eine Eigenart weiterer verwendeter Funktionsschichten ist, die zur Vollendung der Solarzelle notwendig sind.

Metastabilitätsphänomene in Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschicht solarzellen beeinflussen die Ergebnisse von Charakterisierungsmethoden abhängig von der Art der Durchführung, sodass beispielsweise eine spannungsabhängige Profilanalyse unter dem Einfluss von Metastabilitäten je nach Wahl der Messtemperatur einen unterschiedlichen Verlauf der Defektverteilung aufweist. Die elektrischen Charakterisierungsmethoden erweisen sich als essentiell für das Verständnis der Metastabilitätseffekte. Aus dieser Verflechtung heraus begründet sich die Motivation dieser Arbeit, sich beiden Themengebieten, der Defektspektroskopie und der Metastabilitätsuntersuchung an Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschicht solarzellen, zu widmen.

Die Vorgehensweise lässt sich anhand einer Kapitelübersicht skizzieren.

- Kapitel 2 führt das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Chalkopyritmaterial ein und beschreibt seine physikalischen Eigenschaften. Ausgehend vom Kristallsystem wird der Einfluss von intrinsischen Defekten diskutiert.
- In Kapitel 3 werden Grundlagen, die zum Verständnis und der Wirkungsweise der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzellen notwendig sind, eingeführt. Ausgehend von der Beschreibung des p/n-Homoübergangs wird der Heteroübergang thematisiert. Die Herstellung der Dünnschichtsolarzelle wird erläutert und die elektrischen Kenngrößen zur allgemeinen Charakterisierung von Solarzellen werden eingeführt.
- Kapitel 4 erläutert die verwendeten Analysemethoden und widmet sich im speziellen der kapazitiven Wirkung der Raumladungszone. Ausgehend von dem Verhalten des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Heteroübergangs im Wechselstrommodus wird die temperaturabhängige Strom-Spannungsanalyse im Gleichstrombetrieb erläutert. Abschließend wird der im Zuge dieser Arbeit aufgebaute Messplatz beschrieben.
- Kapitel 5 widmet sich der Defektspektroskopie. In diesem Kapitel wird eine Analyse der für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen typischerweise beobachteten Phänomene in den elektrischen Charakterisierungsmethoden angeführt. Ausgehend von einer Literaturübersicht werden die Ergebnisse in Bezug auf existierende Modelle evaluiert und ein neues Modell vorgestellt.
- In Kapitel 6 werden Ergebnisse aus Metastabilitätsuntersuchungen dargestellt. Die beobachteten Metastabilitätsphänomene werden in der Konsequenz der Ergebnisse und Interpretationen aus Kapitel 5 neu bewertet. Die Ergebnisse werden mit Ergebnissen und Modellen aus der Literatur in Bezug gesetzt und diskutiert.

Kapitel 2

Eigenschaften des Cu(In,Ga)Se₂-Chalkopyrits

Thema dieses Kapitels sind die physikalischen Eigenschaften des Cu(In,Ga)Se₂-Chalkopyrits und die sich daraus ergebenden Konsequenzen auf seine elektrische Charakteristik. Zunächst wird das Kristallsystem beschrieben und folgend der Einfluss von intrinsischen Defekten diskutiert. Für die spätere Betrachtung der elektrischen Eigenschaften und möglicher Defektzustände in der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle sind diese Betrachtungen von wichtiger Bedeutung. Die Frage nach dem Existenzbereich der Chalkopyritphase und möglicher konkurrierender Phasen führt zu der Betrachtung von Phasendiagrammen, die wichtig für das Verständnis von Dünnschichtwachstumsprozessen des Cu(In,Ga)Se₂-Chalkopyrits sind.

2.1 Kristall- und Bandstruktur

Der Halbleiter Cu(In,Ga)Se₂ gehört zu den ternären I-III-VI₂-Verbindungen und kristallisiert in der tetragonalen Chalkopyritstruktur. Die Cu(In,Ga)Se₂-Einheitszelle (Abb.2.1) kann aus der Zinkblendenstruktur abgeleitet werden. Diese lässt sich aus der Diamantstruktur gemäß der Grimm-Sommerfeld-Regel ableiten [4]. Danach muss die mittlere Zahl der Valenzelektronen pro Atom vier sein, damit sich eine tetraedische Bindung konstituiert. Die Basis für den kovalenten Anteil der chemischen Bindung sind die sp³-Hybridorbitale, mit Anteilen der Cu-3d-Zustände [5]. Zusätzlich zur kovalenten Bindung ergibt sich ein ionischer Anteil zwischen den Atomen unterschiedlicher Elektronegativität, was begründet, warum bei dieser nicht rein ionischen Halbleiterfamilie die Begriffe Kation und Anion verwendet werden. Die Bindungspartner mit der geringeren Elektronegativität, die so genannten Kationen, entsprechen hier den Cu-, In- und Ga-Atomen und das Se-Atom nimmt die Funktion des Anions ein. Jedes Kation ist von vier Anionen umgeben, wobei ein Anion von je zwei einwertigen (Cu) und zwei dreiwertigen (In, Ga) Kationen umgeben ist. Entlang der (011)-Ebene ergeben sich Flächen, die alternierend mit den Elementen der Gruppe I oder III besetzt sind.

Aufgrund der verschiedenen Bindungslängen der beiden Kationen zum Anion ist die

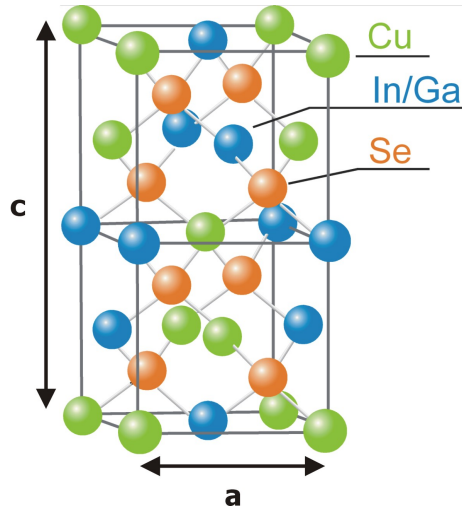


Abbildung 2.1: *Einheitszelle der $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Chalkopyritstruktur.*

Einheitszelle verzerrt. Im Fall von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Strukturen hängt diese Auslenkung maßgeblich vom Ga-Gehalt ab; so ergibt sich aufgrund der Größe von In für CuInSe_2 eine Auslenkung des Anions (Se) zum Cu, wohingegen sich für CuGaSe_2 der Abstand des Anions zum Ga verkürzt. Die tetragonale Verzerrung δ ist definiert durch $\delta = c/2a$ [6] (Abb. 2.1) und die Verschiebung u des Anions ergibt sich aus $u = 1/4 + (R_{I-VI}^2 - R_{III-VI}^2)/a^2$. Hier stehen a und c für die Gitterkonstanten der Einheitszelle und R_{I-VI} und R_{III-VI} für die jeweiligen Bindungslängen zwischen Anion ($VI = \text{Se}$) und Kation ($I = \text{Cu}$, $III = \text{In}, \text{Ga}$).

Im Gegensatz zu den III-V-Halbleitern (z. B. GaAs) sind die sich in Chalkopyritstrukturen ausbildenden stabilen Oberflächen die polaren (112)-Ebenen [7, 8, 9], ausgedrückt in der tetragonalen Nomenklatur. Perfekte polare Ebenen mit alternierenden rein Anionen- bzw. rein Kationenebenen entlang der [221]-Achse sollten unter Betrachtung der elektrostatischen Anordnung zu einer repulsiven Instabilität führen [10]. Man geht davon aus, dass dies vermutlich durch die Bildung von ladungsausgleichenden Leerstellenketten und Fehlbesetzungen verhindert wird, die in den $\text{CuB}^{III}\text{X}_2^{VI}$ -Chalkopyriten geringe Bildungsenergien aufweisen und hier eine ladungsneutralisierende Funktion einnehmen.

Die chemische Bindung durch die sp^3 -Hybridorbitale, welche die Grundlage für die Bindung der tetragonalen Chalkopyritstruktur darstellt, entspricht der Bindung im kubischen Zinkblendenkristallgitter. Die oben beschriebenen Effekte, also die tetragonale Verzerrung, die Anionenauslenkung und die Verdopplung der Elementarzelle, bewirken, dass die Chalkopyritstruktur nicht mehr durch ein kubisches System beschreibbar ist. Diese Einflüsse auf die Valenzbandstruktur des $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Kristalls lassen sich jedoch, ausgehend von der Zinkblendenstruktur, aus einem kubischen Modell ableiten, in dem zunächst in einer fiktiven Zinkblendenstruktur ohne Spin-Bahn-Kopplung ('kubisch') von einem s-artigen Leitungsband und einem dreifach entarteten p-artigen Valenzband [11] ausgegangen wird. Das tetragonale Kristallfeld führt zu einer zweifachen Aufspaltung des Valenzbandes, was durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung erneut aufgespalten wird und die Entartung letzt-

lich ganz aufhebt. In dem angesprochenen quasi-kubischen Modell kann die energetische Aufspaltung des Valenzbandes weitestgehend nach Hopfield [12] berechnet werden. Wendet man diese Rechnungen auf weitere I-III-VI₂ ternäre Systeme an und vergleicht diese mit binären II-VI-Verbindungen, so zeigt sich eine deutliche Diskrepanz zwischen der Bandlücke und den Spin-Bahn-Parametern, welche sich nicht mehr im Rahmen der quasi-kubischen Näherung erklären lassen, wie Untersuchungen in Ref. [6] und [13] zeigen. Begründet wird dies durch den Einfluss der 3d-Elektronen aus dem Valenzband der Elemente der Gruppe I (Cu).

Für die Lage des Leitungs- und Valenzbandes wird ein sensibler Zusammenhang mit dem Ga-Gehalt beobachtet [14], welcher durch theoretische Berechnungen [15] unterstützt wird. Optische Untersuchungen zeigen [16], dass die Kristallfeldaufspaltung mit zunehmender Ga-Konzentration nicht-linear ansteigt, was vermutlich auf die Anionenauslenkung u zurückgeführt werden kann. Folglich lässt sich durch die gezielte Eingabe von Ga die Bandlücke des Chalkopyrithalbleiters modifizieren. In Abbildung 2.2 sind die Übergangsenergien aus optischen Ellipsometriemessungen [16] für $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -Absorberschichten mit unterschiedlichem Ga-Gehalt dargestellt. Die indizierten Übergänge $E_0(A/B/C)$ ergeben sich aus den je nach Polarisation erlaubten Übergängen zwischen dem Leitungsband und den drei aufgrund der Kristallfeldaufspaltung und Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Valenzbandniveaus. Unabhängig von der Polarisation entspricht die niedrigste Bandlückenenergie $E_0(A)$ den beobachteten Absorptionsenergien.

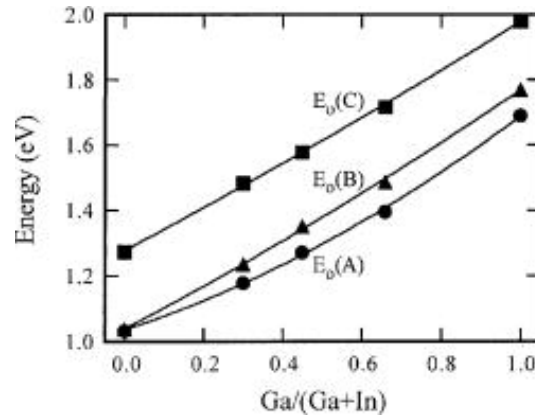


Abbildung 2.2: Variation der fundamentalen Übergänge $E_0(A)$, $E_0(B)$ und $E_0(C)$ von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -Strukturen in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt ($0 \leq x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In}) \leq 1$). Durch Variation des Ga-Gehaltes lässt sich die Bandlücke zwischen 1eV (CuInSe_2) und 1.68eV (CuGaSe_2) justieren [16].

2.2 Intrinsische Defekte in $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

Nach der Analyse des Chalkopyritkristalls widmet sich dieses Kapitel den Defekten, die sich einflussreich auf die elektrischen Eigenschaften des Chalkopyrits auswirken. Für die

Dotierbarkeit von I-III-VI₂-Halbleitern spielen die Eigendefekte eine wichtige Rolle, welche dann auch die elektrischen Eigenschaften der Verbindungen bestimmen. Die Herausforderung für die Defektphysik von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleitern besteht darin, die Dotierung, die strukturelle Toleranz bzw. Stöchiometrieabweichungen und die elektrischen Eigenschaften von Defekten in diesen Schichten zu erklären.

Unter der Annahme von 10^{22} Atomen pro cm^{-3} bewirken Abweichungen von der Stöchiometrie in der Größenordnung von weniger als 0.1% Defektdichten von etwa 10^{19}cm^{-3} , was die entscheidende Rolle der intrinsischen Defekte betont und die Notwendigkeit der Kompositionskontrolle beim Wachstum des Halbleiters begründet. Die Tatsache, dass trotz der zu erwartenden hohen Defektdichte bei Stöchiometrieabweichungen die guten Solerzeleigenschaften des Absorber erhalten bleiben, führt zu der Annahme, dass die meisten induzierten intrinsischen Defekte elektrisch neutral sind.

In der Chalkopyritstruktur können insgesamt 12 intrinsische Punktdefekte auftreten: 3 Atome auf Zwischengitterplätzen (interstitials), 3 Leerstellen (vacancies) und 6 Fehlbesetzungen (antisites), deren Bildungsenthalpien teilweise ungewöhnlich niedrig sind, wie Ergebnisse in der Literatur [17, 18] zeigen. Eine vergleichende Übersicht der Bildungsenthalpien legt die Vermutung nahe, dass die dominierende p-Dotierung in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiter auf Kupferleerstellen V_{Cu} zurückzuführen ist. Aufgrund ihres akzeptorartigen Verhaltens und ihrer geringen und teilweise negativen Bildungsenthalpie sollten diese den elektrischen Charakter des Halbleiters dominieren. In theoretischen Berechnungen im Cavity-Modell [19] sowie Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie [20, 15, 17] zeigen, dass sich für eine Reihe von Störstellen bei gewissen Kompositionen eine negative Bildungsenthalpie ergibt, was den stark selbstkompensierenden Charakter der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiter erklärt. Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich für einige Defektkomplexe, wie zum Beispiel für den $(2V_{\text{Cu}}, \text{In}_{\text{Cu}})$ -Defektkomplex, welcher vermutlich maßgebend für die Bildung des Cu-armen ODC-Defektschicht¹ ist.

2.3 Phasendiagramm $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Voraussetzung der im vorherigen Kapitel angestellten Betrachtungen ist die Entstehung der Chalkopyritkristallstruktur, über deren Existenzbereich in diesem Kapitel diskutiert wird. Für die Präparation des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Verbindungshalbleiters ist zunächst im Zuge der Prozessentwicklung eine Annäherung an die Stöchiometrie wichtig, wobei sich für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbern eine leicht kupferarme Komposition als vorteilhaft erweist. Derartige Abweichungen von der gewünschten Stöchiometrie unter Beibehaltung der Kristallstruktur lassen sich anhand der Existenzbereiche einzelner Phasen in Phasendiagrammen studieren. Die Aussagen der Phasendiagramme beziehen sich streng genommen nur auf Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, was bei entsprechender Absorberherstellung berücksichtigt werden muss.

¹ODC (ordered defect compound) steht für die Cu-arme $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ -Defektschicht, der man leicht n-types Verhalten zuweist.

Das in Abbildung 2.3 dargestellte Phasendiagramm spielt für die Absorberherstellung eine wichtige Rolle, denn das hier verwendete Preparationsverfahren durchläuft sowohl eine Cu-arme als auch eine Cu-reiche Zwischenphase, wie es im folgenden Kapitel 3 erläutert wird. Anhand des Phasendiagramms für CuInSe_2 für einen pseudobinären Schnitt zwischen Cu_2Se und In_2Se_3 in Abbildung 2.3 erkennt man die große Toleranz des Chalkopyrits gegenüber Stöchiometrieabweichungen in Bezug auf den Cu-Gehalt. Das System kristallisiert über einen weiten Cu-Bereich in der Chalkopyrit-Phase. Bei Cu-reicher $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) > 1$ Prozessierung beobachtet man parallel zur Chalkopyritphase eine Cu_{2-x}Se -Phase (Kupferselenid), die das überschüssige Kupfer konsumiert, während der Chalkopyrit stöchiometrisch bleibt. Für Cu-arme Präparation ($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) < 1$) dominiert weiterhin bis etwa 22% Cu-Anteil die Chalkopyritphase und erst unterhalb diese Cu-Gehaltes kommt es zur Bildung einer kupferarmen Defektphase $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$. Folglich ist es möglich, durch Veränderung der Komposition die intrinsischen Defekte und somit die Dotierung unter Beibehaltung der Chalkopyritstruktur zu verändern. Neben dem Existenzbereich der Chalkopyritstruktur (α) sind die Cu-arme (β) und Cu-reiche Phase (Cu_2Se) gekennzeichnet.

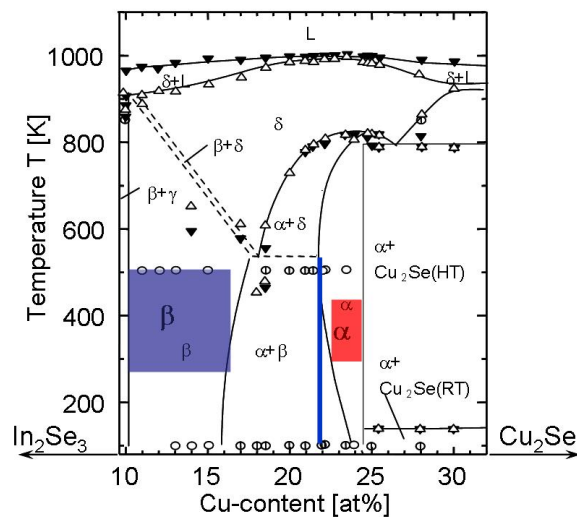


Abbildung 2.3: CuInSe_2 -Phasendiagramm: Pseudobinärer Schnitt zwischen Cu_2Se und In_2Se_3 nach Ref. [21]. Die Chalkopyritphase ist mit α gekennzeichnet und für Cu-arme Komposition ergibt sich ein Defektchalkopyrit (β).

Kapitel 3

Die Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen zur Untersuchung von Solarzellen bzw. Dioden angeführt. Ein essentielles Element zur Beschreibung dieser Bauelementstrukturen ist das Banddiagramm, dessen physikalische Berechtigung zunächst begründet wird. Die Betrachtungen des p/n-Übergangs führen uns zu dem für Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen relevanten Heteroübergang. Davon ausgehend wird der Aufbau und die Herstellung der Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle beschrieben. Abschließend werden die elektrischen Kenngrößen der Solarzelle eingeführt.

3.1 Halbleiterübergang

3.1.1 p/n-Homoübergang

Ziel der Beschreibung [22] des p/n-Übergangs ist es, ein thermodynamisches Gleichgewicht für räumlich inhomogene Systeme, wie es beim Übergang von zwei unterschiedlich dotierten Halbleitern der Fall ist, zu beschreiben. Im Allgemeinen wird bei diesem Übergang ein durch ein elektrisches Feld E hervorgerufener Driftstrom und ein durch den Gradienten dn/dx (dp/dx) begründeter Diffusionsstrom der Elektronen (Löcher) für sich genommen nicht verschwinden. Das thermodynamische Gleichgewicht zeichnet sich dadurch aus, dass der Gesamtstrom null ist. Es ergibt sich für Elektronen (Beschreibung für Löcher ist äquivalent):

$$-\mu_n \frac{d\varphi(x)}{dx} + D_n \frac{d}{dx} [\ln n(x)] = 0. \quad (3.1)$$

Die verwendeten Konstanten μ_n und D_n stehen für die Mobilität und die Diffusionskonstante von Elektronen. Davon ausgehend lässt sich zeigen, dass im thermodynamischen Gleichgewicht das elektrochemische Potential bzw. das Fermi-niveau räumlich konstant ist. Diese Beziehung ist nun grundlegend für den p/n-Übergang, wo sich ein räumlich veränderliches elektrisches Potential ausbilden muss, um die Änderung des chemischen Potentials auszugleichen.

Die Zusammenfügung von zwei verschieden dotierten Halbleitern (p/n-Typ) mit unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen und Fermi-niveaus im jeweiligen p- und n-Gebiet

bewirken nun aufgrund des starken Gradienten von $n(x)$ und $p(x)$ ein Diffundieren der Löcher (Elektronen) ins $n(p)$ -Gebiet. Infolgedessen lädt sich die $n(p)$ -Seite positiv (negativ) auf und induziert einen gegensätzlichen Drift aufgrund eines eingebauten elektrischen Potentials. Es entsteht ein kompliziertes Wechselspiel verschiedener Nichtgleichgewichtsprozesse, das heißt Diffusion und Drift der Majoritätsladungsträger resultieren im Aufbau einer Raumladungszone bzw. der damit verbundenen Potentiale und Rekombination von Nichtgleichgewichtsladungsträgern [22]. Diese Prozesse überführen den p/n -Übergang in ein thermodynamisches Gleichgewicht, sodass das Ferminiveau (Abb. 3.1b) räumlich konstant ist. Zur Berechnung des elektrischen Potentials kann die Poissongleichung herangezogen werden, was im Folgenden in der Schottky-Näherung skizziert wird.

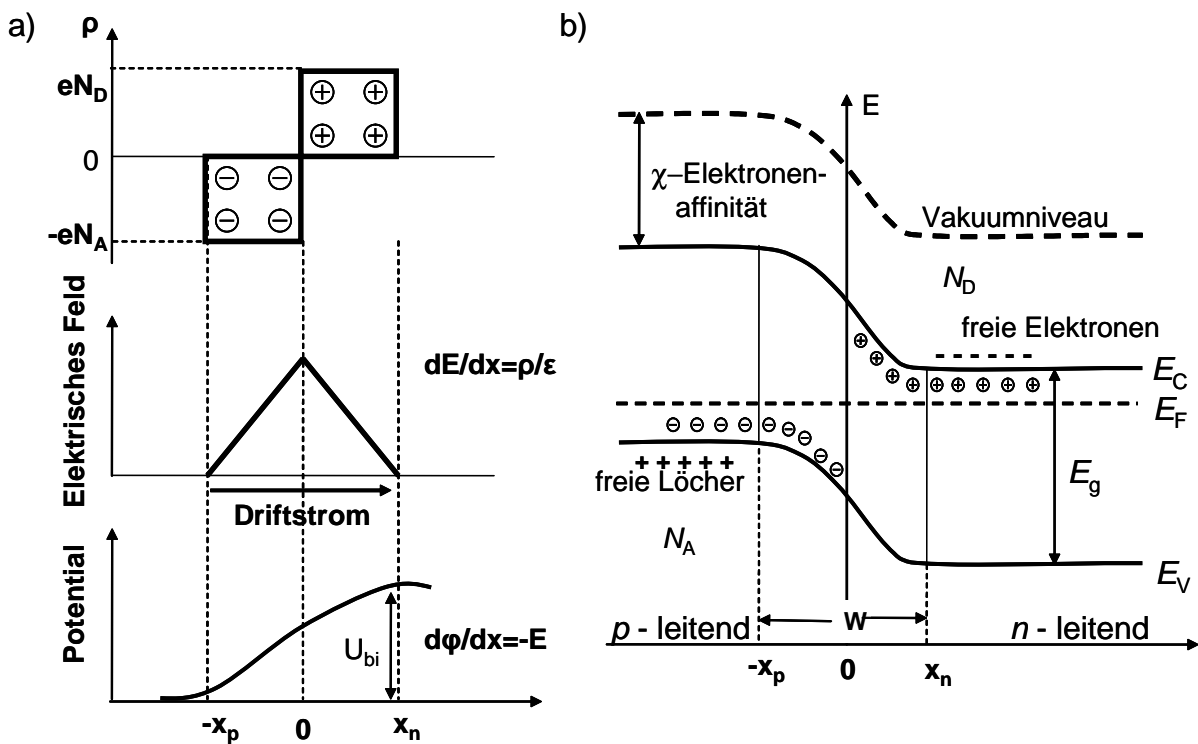


Abbildung 3.1: p/n -Übergang nach der Konstituierung. a) Die Aufladung der p - und n -Seite verursacht ein elektrisches Feld, das einen Driftstrom induziert. Diese Änderung des Potentials bewirkt den Einbau einer Diffusionsspannung U_{bi} . b) Im Banddiagramm bewirkt der Einbau der Diffusionsspannung eine Bandverbiegung in der Raumladungszone des p/n -Übergangs.

Die entscheidende Annahme der Schottky-Näherung sind sogenannte abrupte Übergänge. Hier wird davon ausgegangen, dass die Änderung des Potentials über die Raumladungszone im Allgemeinen wesentlich größer ist als kT und man kann somit die sogenannte 'Aufweichungszone' der Fermiverteilung vernachlässigen. Es lassen sich so vier Gebiete charakterisieren. Nach Abbildung 3.1 wird für $x < -x_p$ und $x > x_n$ die Ladungsdichte null, weil die ionisierten Akzeptoren/Donatoren durch die freien Ladungsträger abgeschirmt

werden. Diese Zone beschreibt den neutralen Bereich. Innerhalb der Raumladungszone $-x_p < x < x_n$ fehlen die freien Ladungsträger und die sich hier ausgebildete Ladungsdichte muss der Ladungsneutralität genügen:

$$N_A x_p = N_D x_n. \quad (3.2)$$

Die Dotierkonzentration des n- und p-Halbleiters finden in N_D und N_A Ausdruck. Durch zweifache Integration der Poisongleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (3.3)$$

für die verschiedenen Zonen erhält man das elektrostatische Potential im eindimensionalen Fall, mit den entsprechenden Dielektrizitätskonstanten ε der beteiligten Halbleiter. Aus der Forderung, dass die Diffusionsspannung U_{bi} der Gleichung

$$U_{bi} = \varphi(+\infty) - \varphi(-\infty) \quad (3.4)$$

genügt, erhält man die Weite w der Gesamtraumladungszone:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(N_A + N_D)}{eN_A N_D}} (U_{bi}). \quad (3.5)$$

Im Nachhinein ist man in der Lage den Gültigkeitsbereich der Schottky-Näherung zu evaluieren. Hier sollte die potentielle Energie des Ladungsträgers wesentlich größer als seine thermische Energie bzw. die Raumladungszone w deutlich größer als die Debye-Länge $L_d = \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 kT/e^2 N_{A/D}}$ sein, sodass gilt:

$$(U_{bi} - U) \gg kT/e. \quad (3.6)$$

Diese Näherung gilt also für typische Diffusionsspannungen größer 0.5 V und bei Temperaturen kleiner gleich der Raumtemperatur als erfüllt, wenn die von außen angelegte Spannung U nicht zu groß wird.

Für spätere Betrachtungen in Kapitel 6 ist die Beschreibung der Aufteilung der Diffusionspannung U_{bi} bzw. der Bandverbiegung auf der n- und p-Seite des p/n-Übergangs wichtig. Ausgehend von Abbildung 3.1 ergibt sich durch zweifache Integration der Poisongleichung (Gleichung 3.3) das Potential φ_p der p-Seite an der Grenzfläche bei $x = 0$ zu:

$$\varphi_p(x = 0) = \frac{e}{\varepsilon_p \varepsilon_0} N_A x_p^2. \quad (3.7)$$

Unter Berücksichtigung von $w = x_p + x_n$, der Neutralitätsbedingung (Gleichung 3.2) und Gleichung 3.5 ergibt sich die Weite x_p , die in Gleichung 3.7 eingesetzt

$$\varphi_p(x = 0) = U_{bi} \frac{\varepsilon_n N_D}{\varepsilon_p N_A + \varepsilon_n N_D} \quad (3.8)$$

ergibt. Aufgrund von Gleichung 3.8 ist ersichtlich, dass eine einseitige Dotierhöhung (N_A) eine Verminderung des Potentialabfalls bzw. der Bandverbiegung auf der p-Seite des Übergangs bewirkt.

Ausgehend von den Erkenntnissen aus der Betrachtung des p/n-Homoübergangs wird im folgenden Kapitel der für die CIGS-Solarzellen relevante Heteroübergang betrachtet.

3.1.2 ZnO/CdS/CIGS-Heteroübergang

Im vorherigen Kapitel beruhte der p/n-Übergang auf der Grundlage gleicher Materialien, die sich lediglich im chemischen Potential der Elektronen unterscheiden. Im Fall der CIGS-Dünnschichtszelle hat man die Verbindung verschiedener Materialien mit unterschiedlichen Bandlücken E_g , Elektronenaffinitäten χ und Lagen des Fermi-niveaus. Der sich daraus ergebende entscheidende Unterschied des Heteroübergangs im Vergleich zum Homoübergang artikuliert sich in den Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der angrenzenden Halbleiter, reagieren diese darauf mit einer Umverteilung der Ladung durch Verschiebung gebundener Elektronen des Valenzbandes. Als Folge bildet sich an der Grenzfläche eine Dipolschicht atomarer Ausdehnung aus, was einen endlichen Sprung des elektrostatischen Potentials φ an dieser Stelle bewirkt. In der Regel wird ein solches Dipolmoment vernachlässigt und so ergeben sich im Anderson-Modell [23] diese Diskontinuitäten lediglich aus den heterogenen Materialeigenschaften der angrenzenden Halbleiter. In der Realität werden diese Diskontinuitäten im Valenz- und Leitungsband aber entscheidend durch Defektzustände an der Grenzfläche beeinflusst, denn aufgrund der heterogenen Materialanpassung sind an diesen Grenzflächen hohe Defektdichten zu erwarten [24].

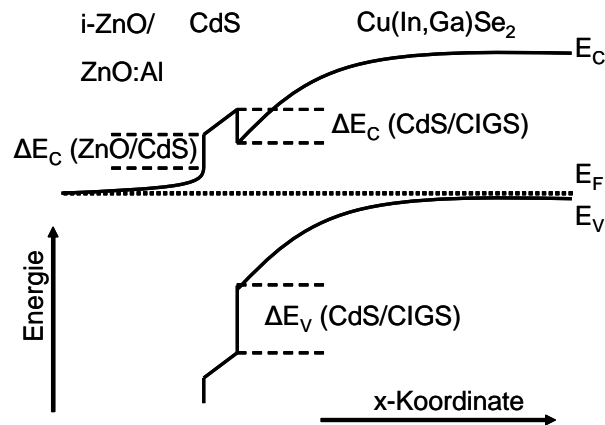


Abbildung 3.2: Banddiagramm des ZnO/CdS/CIGS-Heteroübergangs. Eine Bandanpassung aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten und Grenzflächenzuständen induziert einen Spike ($\Delta E_C(\text{CdS/CIGS})$) und einen Cliff ($\Delta E_V(\text{CdS/CIGS})$) am CdS/CIGS-Übergang, sowie einen Cliff ($\Delta E_V(\text{ZnO/CdS})$ und $\Delta E_C(\text{ZnO/CdS})$) am ZnO/CdS-Übergang.

Das Banddiagramm einer ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CIGS-Struktur¹ im thermodynamischen Gleichgewicht ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Zum einen ist das Banddiagramm durch die unterschiedlichen Bandlücken der verschiedenen Materialien geprägt und zum anderen aufgrund bestehender Banddiskontinuitäten zwischen dem CIGS-Absorber/CdS-Puffer und dem CdS-Puffer/ZnO-Fenster. Einen experimentellen Zugang zu den Diskontinuitäten erhält man durch Untersuchung der Valenzbandkanten mittels Photoelektronenspektroskopie. Durch verschiedene Arbeiten kam man zu der Erkenntnis, dass die Valenzbanddiskontinuität zwischen Puffer und Absorber $\Delta E_V^{CIS/CdS} = -0.8 \pm (0.2)eV$ [25] für CuInSe₂ (CIS) beträgt, woraus sich eine Leitungsbanddiskontinuität von etwa $\Delta E_C^{CIS/CdS} = E_g^{CdS} - E_g^{CIS} - \Delta E_V^{CIS/CdS} \approx 0.55eV$ ergibt, wenn man Bandlücken von $E_g^{CdS} = 2.4eV$ und $E_g^{CIS} = 1.05eV$ annimmt. Zu einem ähnlichen Ergebnis von $\Delta E_V^{CIS/CdS} = 1.03eV$ und $\Delta E_C^{CIS/CdS} = 0.3eV$ kommen theoretische Berechnungen für CIS [26]. Untersuchungen [27, 28] mit unterschiedlichem Ga-Gehalt und somit unterschiedlichen Bandlücken des CIGS-Absorber ergaben, dass die Valenzbanddiskontinuität vom Ga-Gehalt unabhängig ist. Folglich geht man davon aus, dass die Leitungsbanddiskontinuität $\Delta E_C^{CIGS/CdS} \leq 0.3eV$ ist und für CuGaSe₂ negativ wird. Der anfängliche Spike (CIS) wird also zum Cliff (CGS).

3.2 Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtszolarzelle

Ausgehend von den Grundlagen des Heteroübergangs werden in diesem Abschnitt die Grundlagen der Solarzellen mit Chalkopyritabsorber thematisiert. Es wird zunächst der prinzipielle Aufbau der Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtszolarzelle diskutiert, worauf folgend der Herstellungsprozess des Absorbers beschrieben wird.

3.2.1 Aufbau der Dünnschichtszolarzelle

Der Aufbau der Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtszolarzelle ist in Abbildung 3.3 sowohl als REM-Aufnahme (Raster-Elektronen-Mikroskopie) als auch schematisch dargestellt. Kalk-Natron-Glass wird mit einer etwa 1 μ m dicken Molybdänschicht besputtert und anschließend durch thermische Verdampfung mit einem Cu(In,Ga)Se₂-Film beschichtet mit einer Dicke von etwa 1.8 μ m. Anschließend wird die Oberfläche der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht im chemischen Bad mit etwa 50nm CdS bedeckt. Mittels RF-Sputtering wird eine transparente ZnO/ZnO:Al-Schicht² als Frontkontakt der Solarzelle aufgebracht. Abschließend werden elektrische Ni/Al-Kontakte aufgedampft.

Das Glassubstrat hat eine wichtige Bedeutung für die CIGS-Absorberqualität. Das aus dem Kalk-Natron-Glass ausdiffundierende Natrium nimmt Einfluss auf die Konstituierung und die Eigenschaften des Absorbers, wobei hier kontrovers diskutiert wird, ob dieser

¹ZnO:Al bezeichnet die Dotierung von ZnO mit Al, wohingegen i-ZnO nicht intentional fremd dotiert wird.

²Das Zinkoxid (ZnO) wird mit Aluminium (Al) dotiert, um die Leitfähigkeit zu erhöhen.

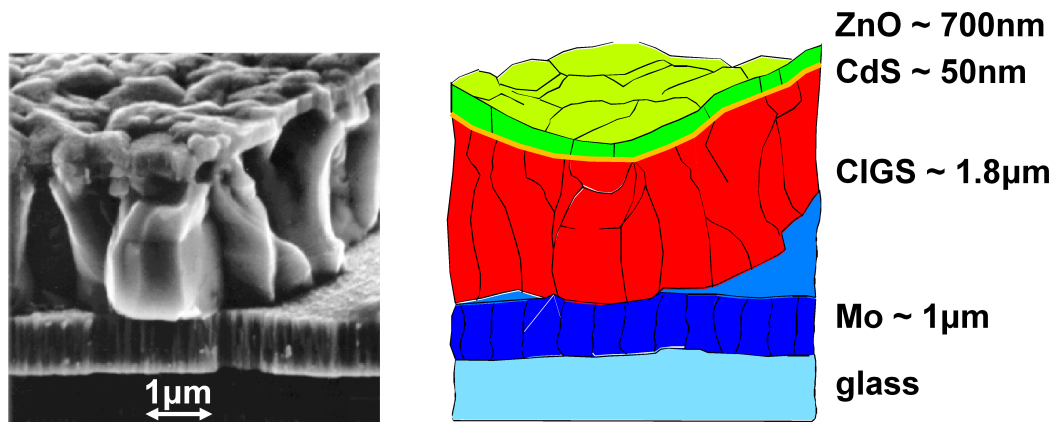


Abbildung 3.3: Aufbau der CIGS-Dünnschichtsolarzelle in Form einer REM-Aufnahme (links) und in einer äquivalenten schematischen Darstellung (rechts).

Einfluss unmittelbar durch den Einbau von Na in die Chalkopyritstruktur geschieht oder mittelbar durch eine positive Wirkung auf den Entstehungsprozess des Chalkopyrits während des PVD-Prozesses. Offensichtlich makroskopisch positive Eigenschaften von Na auf den CIGS-Absorber sind eine verbesserte Filmmorphologie und größere Körner [29, 30]. Es soll aber angemerkt werden, dass andere Arbeiten [31, 32] keine Notwendigkeit in großen Körnern für gute Solarzellen sehen. Des Weiteren beobachtet man mit mehr Na eine höhere Leitfähigkeit [29]. Ein indirekter Einfluss von Natrium ist über den Wachstumsprozess denkbar, denn Na könnte den Einbau von Se verbessern und auch die α -Phase (Abb. 2.3) erweitern [33]. Ein anderer Aspekt ist die durch Na unterstützte Passivierung von Defektzuständen an Oberflächen und in Korngrenzen durch Sauerstoff [34]. Eine direkte Wirkung von Natrium wäre durch den Einbau von Na in die Chalkopyritkristallstruktur vorstellbar, wodurch z. B. kompensierende In_{Cu} -Donatoren vermieden werden könnten und folglich die p-Dotierung steigt [35]. Untersuchungen [36] zeigen, dass Na sowohl eine Wirkung auf die Dotierungskonzentration als auch auf die kompensierenden Defektniveaus aufzeigt. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass typische in den Film eingebaute Konzentrationen von Na im Bereich von 0.1% liegen und dies somit bei komplettem Einbau in die Chalkopyritstruktur eine Konzentration von fast 10^{20}cm^{-3} ausmacht, wohingegen sich die Verbesserungen in der Dotierung in der Größenordnung von 10^{16}cm^{-3} bewegt.

In Abbildung 3.3 ist ersichtlich, dass das verwendete polykristalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Material diverse Korngrenzen aufweist, die an der Grenzfläche zweier verschiedener orientierter Körner auftreten und eine erhöhte Defektdichte zu erwarten lassen. Allerdings zeigte sich bisher, dass polykristalline Absorber nicht schlechter sind als ihre korrespondierenden einkristallinen Absorber, was vermutlich auf eine hohe Anzahl von elektrisch gutmütigen Korngrenzen zurückzuführen ist [37].

Eine Reihe von Autoren gehen davon aus, dass die Oberfläche des CIGS-Absorbers eine Cu-arme ODC-Defektschicht (ordered defect compound) aufweist [38, 39]. Untersuchungen

[38] an der freien $CuInSe_2$ -Oberfläche zeigen hier eine Bandlücke, die größer ist als die Bandlücke im Bulk³ des Absorbers, woraus für das ODC eine Bandlücke $E_g > 1.2eV$ gefolgert wird. Diese Defektschicht wird mit der Cu-armen β -Phase in Abbildung 2.3 identifiziert, die einen schwach n-leitenden Charakter aufweist [40]. Ein struktureller Nachweis dieser Phase an der CIGS-Oberfläche war bisher nicht möglich, weshalb die ODC-Ausdehnung auf wenige 10nm abschätzt wurde. Es ist auch möglich, dass die n-leitende ODC-Oberfläche weniger der Grund für die beobachtete Typinversion der CIGS-Oberfläche darstellt, sondern die ODC-Schicht vielmehr aus der Typinversion der Oberfläche resultiert [33]. Man vermutet, dass an der Oberfläche die metalldefinierte (112)-Oberfläche entsteht, die positive Ladung aufweist [41]. In Folge dessen bewirkt das dadurch entstandene elektrische Feld eine Migration der Cu-Ionen von der Oberfläche ins Bulk [42], wodurch eine Cu-arme Oberfläche resultiert. Unterstützt wird dieses Modell durch Untersuchungen [43], die aufgrund der Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche eine geringe Bildungsenthalpie der Kupfervakanzen an der Oberfläche nachwiesen. Diese Defektschicht wird noch für die Diskussion um die korrekte Interpretation von Defekt- und Metastabilitätsphänomenen (Kapitel 5 und 6) in $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschichtszellensolarzellen eine wichtige Rolle spielen.

Die Wirkung der CdS-Schicht wird ebenfalls kontrovers diskutiert. Zum einen glättet die Pufferschicht die raue Absorberoberfläche und schützt diese vor mechanischer Beschädigung oder etwaigen Reaktionen der freien Oberfläche. Entscheidender wird vermutlich die Wirkung des chemischen Bades auf die elektronischen Eigenschaften der CIGS-Oberfläche sein. Hier wird das neutralisierende Sauerstoff von der Oberfläche entfernt [44] und reetabliert die positive Ladung an der Oberfläche für die Typinversion durch V_{Se} [45].

Das ZnO ist ein geeignetes n-leitendes Material zur Vollendung des p/n-Übergangs, denn aufgrund seiner großen Bandlücke ($E_g = 3.3eV$) verhält es sich transparent für das sichtbare Lichtspektrum, sodass die Absorption fast ausschließlich im CIGS-Absorber und zu geringen Teilen im CdS-Puffer stattfinden kann. Es wird typischerweise eine ca. 100nm intrinsische gefolgt von einer etwa 300nm dicken Al-dotierten ZnO-Schicht verwendet. Die Dotierung der mit Al dotierten ZnO-Schicht ist größer als $10^{19}cm^{-3}$ und selbst für das undotierte ZnO (i-ZnO) kann die Dotierung mit $> 10^{17}cm^{-3}$ angenommen werden [46].

3.2.2 $Cu(In,Ga)Se_2$ -Absorberherstellung

Nachdem die Schichtzusammensetzung der Solarzelle diskutiert wurde, wird im Folgenden die Herstellung des Absorbers im Fokus stehen. Anhand des Phasendiagramms (Abb. 2.3) ist ersichtlich, dass zur Herstellung der gewünschten Stöchiometrie des Chalkopyrits eine sensitive Kontrolle der Komposition und Temperatur während der Präparation wichtig ist. Der gewünschte Einbau von Ga in die $CuInSe_2$ -Schicht führt zu einem weiteren zu kontrollierenden Parameter. Die Verwendung von polykristallinen $Cu(In,Ga)Se_2$ -Filmen erfordert ebenfalls eine Optimierung der Morphologie, die stark von den Wachstumsbedingungen der Schicht abhängt. Für die optimale Prozessierung des CIGS-Absorbermaterials ist folglich

³Der Begriff Bulk stammt aus dem Englischen und bezeichnet das Innere eines Materials, welcher nicht mehr unter dem Einfluss seiner Oberfläche steht.

eine gute Kontrolle der genannten Parameter nötig, die sich gegenwärtig am Besten in einem Mehrstufenprozess (multi-stage) der PVD-Abscheidung⁴ [47, 48, 49] verwirklichen lässt. In einer Vakuumkammer werden durch Heizen der Cu-, In-, Ga- und Se-Quellen die entsprechenden Elemente verdampft, während das geheizte mit Molybdän beschichtete Glassubstrat über den Quellen rotiert.

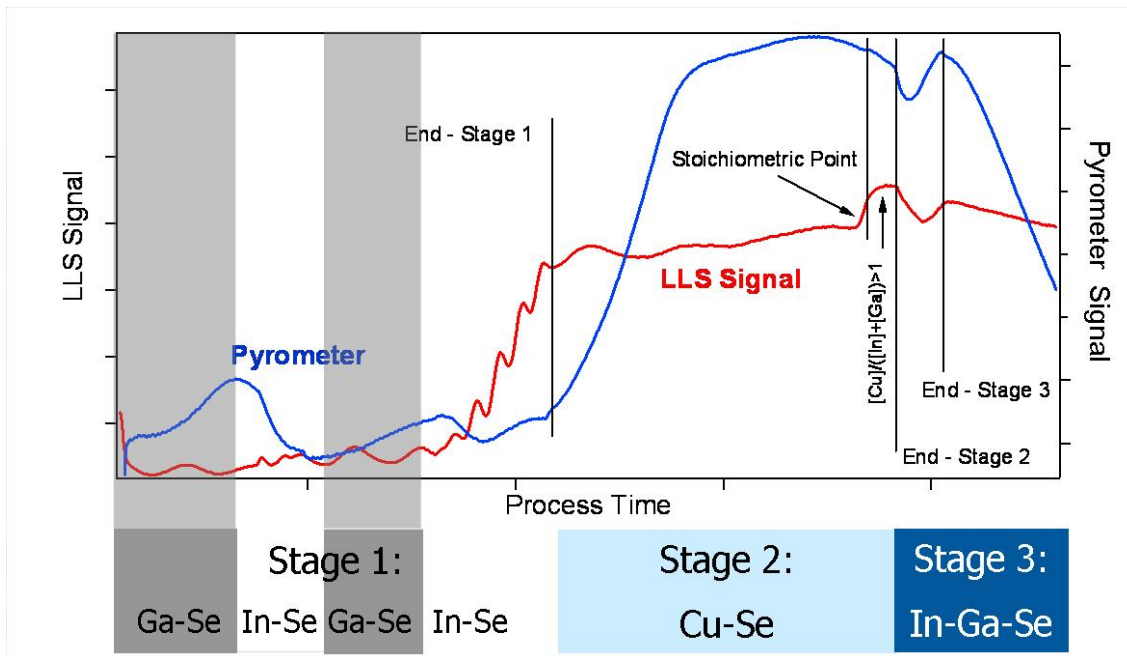


Abbildung 3.4: Darstellung des multi-stage Prozesses. In der 1. Phase werden nur Ga-Se und In-Se bei etwa 330°C Substrattemperatur eingebaut. In der 2. Phase wird bei etwa 525°C Cu-Se zugefügt und man erreicht den Stöchiometriepunkt. In der 3. Phase werden wieder nur In-Ga-Se zugeführt. Die verschiedenen Phasen werden durch Laser Light Scattering (LLS) und ein Pyrometer beobachtet.

In Abbildung 3.4 ist dargestellt, dass sich der Mehrstufenprozess durch eine sequentielle Abscheidung der Metalle In/Ga und Cu auszeichnet. Dieser alternierende Einbau findet unter einer permanenten Selenatmosphäre statt. In der 1. Phase (stage 1) werden die Metalle In und Ga ebenfalls sequentiell bei einer nominellen Substrattemperatur von 330°C abgeschieden [50] und es bildet sich in der 1. Phase ein Mehrschichtsystem aus Ga-Se und In-Se Zusammensetzungen mit spezifischen Brechungsindizes. In Abhängigkeit von der Filmdicke treten in der 1. Phase Oszillationen im detektierten Signal eines an der Oberfläche reflektierten Laserstrahls (LLS) auf (siehe Abb. 3.4), die aus der Interferenz des an den Grenzflächen (Vakuum/In-Se/Ga-Se/Mo) reflektierten Lichts resultieren. Die Streuung und Interferenz des LLS-Signals [51, 52] gibt Aufschluß über die jeweiligen Schichtdicken der Vorläuferschichten und liefert zusätzlich Informationen über die Mor-

⁴PVD steht für physical vapour deposition und beschreibt die Materialabscheidung in der Gasphase.

phologie. Durch die LLS-Kontrolle während der 1. Phase lassen sich somit das gewünschte Ga/(In+Ga)-Verhältnis sowie die Schichtdicke justieren.

In der 2. Phase (stage 2) wird bei einer Substrattemperatur von etwa 525°C Kupfer und Selen abgeschieden. Aufgrund der signifikant erhöhten Temperatur kommt es in der 2. Phase zur kompletten Durchmischung der in der 1. Phase entstandenen Vorläuferschichten und es entsteht durch den Einbau von Cu der Chalkopyrit-Halbleiter. Diffusionsprozesse [53] spielen in dieser Phase des Wachstumsprozesses eine wichtige Rolle für die Bildung des Halbleiters und für etwaige Materialgradienten. Der Stöchiometriepunkt, das heißt $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=1$, lässt sich am Anstieg des LLS-Signals aufgrund zunehmender Rauigkeit durch eine beginnende Ausscheidung von Kupferseleniden an der Oberfläche der wachsenden Schicht erkennen. Die damit einhergehende Änderung der Emissivität des Materials artikuliert sich in einem Abfall des Pyrometersignals. Der Prozess wird über den erreichten Stöchiometriepunkt hinweg bis zu einem leichten Cu-Überschuss fortgesetzt, um eine Rekristallisation zu begünstigen [54].

Die präferierte Endkomposition von $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})<1$ wird durch die 3. Phase (stage 3) gewährleistet, in der bei erhöhter Temperatur (525°C) nur In, Ga und Se verdampft werden. Die Dauer der 3. Phase wird so angepasst, dass in der Endzusammensetzung ein Verhältnis von $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.9$ entsteht.

In der bisherigen Beschreibung wurde erklärt, wie sich die In- und Ga-Raten bzw. Schichtdicken gut durch das LLS kontrollieren lassen. Da die Kupferverdampfung und somit die Dauer der 2. Phase, die ebenfalls einen wichtigen Einfluss auf die Absorbierbarkeit hat, nicht mit dem LLS kontrolliert werden konnte, wurde im Zuge dieser Doktorarbeit ein Atomabsorptionsspektrometer (AAS) installiert, der den Cu-Fluss aus der Kupferquelle quantifiziert. Eine Cu-Hohlkathodenlampe emittiert Licht eines spezifischen optischen Übergangs von Kupfer, sodass die Absorption des Cu-Hohlkathodenspektrums beim Durchgang durch den Cu-Strom in der PVD-Kammer ein Maß für den Cu-Fluss ist. Eine Xenon-Referenzlampe dient dabei zur Korrektur, die aufgrund konkurrierender Absorptionsverluste (z. B. Beschichtung der Fensterflansche) nötig ist.

3.3 Elektrische Kenngrößen der Solarzelle

Ausgehend von der Zusammensetzung der CIGS-Dünnschichtsolarzelle, widmet sich dieser Abschnitt der fundamentalen elektrischen Charakterisierung der Solarzelle. Das Grundprinzip einer Solarzelle ist die Umwandlung der Strahlungsenergie der Sonne in elektrische Energie auf der physikalischen Grundlage des photovoltaischen Effekts. Aufgrund der Absorption der einfallenden elektromagnetischen Strahlung werden Elektron/Loch-Paare generiert, die durch die Wirkung der Raumladungszone des p/n-Übergangs getrennt werden. Diese Ladungsträger können dann über einen äußeren Verbraucher abgeführt werden.

Eine der wichtigsten Analysemethoden für Solarzellen ist die Aufzeichnung der Strom-Spannung-Kennlinie (IV). In Abbildung 3.5 ist exemplarisch die IV-Kennlinie unter Beleuchtung dargestellt und die umgewandelte elektrische Leistung P , welche sich aus dem Produkt des abgebildeten Stroms I mit der Spannung U ergibt. Der Ort maximaler Leis-

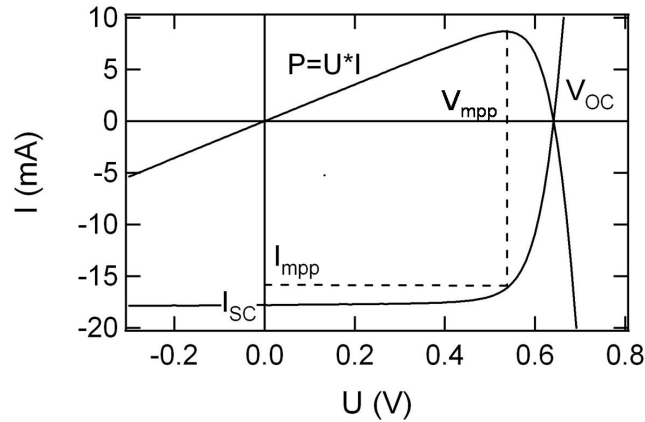


Abbildung 3.5: Exemplarische Darstellung einer beleuchteten IV -Kennlinie. Aus der Darstellung ergeben sich die Definitionen der charakteristischen Kenngrößen I_{SC} , U_{OC} , I_{mpp} , U_{mpp} , FF .

tung (mpp⁵) im vierten Quadrant führt zu den zugehörigen Kenngrößen I_{mpp} und U_{mpp} und ist ein Maß für die Effizienz der Solarzellen, die sich aus dem Verhältnis zur eingestrahlichten Lichtleistung P_{Licht} ergibt:

$$\eta = \frac{I_{mpp}U_{mpp}}{P_{Licht}} \quad (3.9)$$

Unter standardisierten Testbedingungen, die definiert ist bei einer Strahlungsleistung von $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (entspricht der Sonneneinstrahlung in unseren Breitengraden) und einer Zellentemperatur von 25°C , ist die Effizienz η das entscheidende Maß zur Quantifizierung der Solarzelle. Weitere wichtige Kenngrößen ergeben sich aus dem Kurzschlussstrom I_{SC} (short-circuit current) bei $U=0\text{V}$ und der Leerlaufspannung V_{OC} (open-circuit voltage) bei $I=0\text{A}$. Mit Hilfe dieser Parameter lässt sich der Füllfaktor definieren, der sich aus

$$FF = \frac{I_{mpp}U_{mpp}}{I_{SC}U_{OC}} \quad (3.10)$$

ergibt. Folglich definiert der FF den elektrisch nutzbaren Anteil, der sich aus $I_{SC}xU_{OC}$ ergibt. Die Maximierung des Wirkungsgrades ist nun ein wichtiges Ziel bei der Entwicklung und Forschung von Solarzellen, wobei hier natürlich physikalische Grenzen gesetzt sind. Im Falle einer Solarzelle mit einem Absorbermaterial mit einem festen Bandlückenabstand kann nur Licht der Energie $E_{Licht} > E_g$ absorbiert werden und zur Energieumwandlung beitragen. Des Weiteren werden für sehr kurzwellige bzw. hochenergetische Strahlung die überschüssige Energie in thermische Verluste überführt, sodass sich aufgrund der beiden genannten Prozessen ein theoretisch maximaler Wirkungsgrad von 31% (für $E_g=1.1\text{eV}$) ergibt [55].

⁵mpp steht für maximum power point

Kapitel 4

Grundlagen der Analysemethoden

Ausgehend von den im Kapitel 3 gemachten Ausführungen zum p/n-Übergang wird hier die kapazitive Wirkung der Raumladungszone beschrieben und Admittanzuntersuchung als grundlegende Methode zur Defektspektroskopie eingeführt. Es wird der Einfluss einer äußeren Spannung auf das Banddiagramm bzw. die Raumladungszone des p/n-Übergangs erläutert und im Zuge dessen spannungsabhängige Kapazitätsuntersuchungen (CV) zur Bestimmung von Defektverteilungen beschrieben. Erweitert wird dies durch die sogenannte Drive Level Capacitance Profiling Methode (DLCP). Komplementär zur Defektspektroskopie im ac-Modus des Bauelements wird die Wirkung des p/n-Übergangs auf den dc-Modus bzw. die Strom-Spannungsverlauf diskutiert. Durch Variation von Temperatur und Beleuchtungsintensität kann eine Analyse der dominierenden Rekombinationsmechanismen durchgeführt werden. Abschließend wird der im Zuge dieser Arbeit installierte Messaufbau zur Durchführung der genannten Analysemethoden vorgestellt.

4.1 Defektspektroskopie mittels Admittanz

4.1.1 Raumladungszonenkapazität

Im Zuge der Admittanzspektroskopie wird die Wechselstromleitfähigkeit eines Systems in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz ω der angelegten Wechselspannung untersucht. Für eine kleine angelegte Wechselspannung (20mV) wird die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung gemessen. Daraus ergibt sich z. B. im vereinfachten Parallelersatzschaltbild einer Kapazität C und eines Leitwerts G die komplexe Admittanz Y in Abhängigkeit von der Frequenz ω wie folgt:

$$Y(\omega) = G(\omega) + i\omega C(\omega). \quad (4.1)$$

Zunächst geht man davon aus, dass nur am Rand der Raumladungszone die ortsfesten Dotierniveaus durch die freien Ladungsträger be- und entladen werden. Analog zum Plattenkondensator ergibt sich:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{w}. \quad (4.2)$$

Hier entspricht der Abstand ω der Raumladungszonenweite, A der Fläche der Solarzelle und ε der Dielektrizitätskonstanten des Halbleiters.

4.1.2 Defektbeiträge

In diesem Abschnitt wird die Betrachtung der Raumladung durch die Berücksichtigung von Defekten in der Bandlücke erweitert. Tiefere Defekte im Halbleiter können die gemessene Kapazität zum einen durch ihren Besetzungszustand, also über die Ladungsdichte in der Raumladungszone, beeinflussen. Zum anderen können diese dynamisch mit der angelegten Wechselspannung wechselwirken und eine zusätzliche Ladungsänderung hervorrufen. Die grundsätzliche Wechselwirkung von tiefen Defekten wird durch die Shockley-Read-Hall (SRH)-Rekombination [56, 57] berücksichtigt. Es lassen sich hier vier grundlegende Prozesse gliedern: a) Einfangen eines Elektrons aus dem Leitungsband, b) Emission eines Elektrons in das Leitungsband, c) Einfangen eines Lochs aus dem Valenzband und d) Emission eines Lochs in das Valenzband. Durch die Ratengleichung [57] lässt sich die Besetzung n_t eines tiefen Defekts bestimmen.

$$\frac{dn_t}{dt} = c_n n (N_t - n_t) - e_n n_t - c_p p n_t + e_p (N_t - n_t) \quad (4.3)$$

Hier gehen die Störstellenkonzentration N_t , die freien Ladungsträgerkonzentrationen n , p der Elektronen und Löcher und die Einfangs- bzw. Emissionskoeffizienten c_n, c_p bzw. e_n, e_p für die Elektronen und Löcher ein. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Defektbesetzung durch die Fermiverteilung

$$f = \frac{n_t}{N_t} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right)} \quad (4.4)$$

gegeben. Unter Berücksichtigung des detaillierten Gleichgewichts folgt:

$$e_n = c_n N_C \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right), \quad (4.5)$$

$$e_p = c_p N_V \exp\left(\frac{E_V - E_t}{kT}\right). \quad (4.6)$$

$N_{C/V}$ beschreiben die effektiven Zustandsdichten von Leitungs- und Valenzband, sowie $E_{C/V/t}$ die energetische Lage des Leitungs-, Valenzbandes und des Defektniveaus. Durch Anlegen einer kleinen Wechselspannung können die Ladungsträgerkonzentrationen p und n und die Besetzung des Defektzustandes n_t ausgehend vom Gleichgewichtswert durch einen ac-Anteil moduliert werden. Nach einiger Rechnung resultiert, dass der Kapazitätswert des Defektbeitrags stark frequenzabhängig ist [58]:

$$C_t \propto \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + \omega_0^2}. \quad (4.7)$$

Die Grenzfrequenz ω_0 markiert die Frequenz, bis zu welcher die Umladung des Defektniveaus stattfindet. Betrachtet man die Wechselwirkung eines Defekts durch Löcheraustausch mit dem Valenzband (Analog für Elektronen mit dem Leitungsband), so ergibt sich die komplexe Admittanz $Y = I/U_{ac}$ durch

$$Y = i\omega \frac{e^2}{kT} \frac{c_p f N_t p}{i\omega + c_p p + e_p} = i\omega \frac{e^2}{kT} \frac{f(1-f)N_t}{1 + i\omega/\omega_0} \quad (4.8)$$

Für $\omega < \omega_0$, wenn also eine Umladung erfolgt, gilt:

$$C_t = \frac{e^2}{kT} N_t f(E_t)(1 - f(E_t)). \quad (4.9)$$

Unter Berücksichtigung des Verlaufs der Fermifunktion $f(E_t)$ ergibt sich der Ort maximaler Umladung dort, wo das Fermienergielevel von dem Defektniveau E_t geschnitten wird. Durch Integration von Gleichung 4.9 über die Energie erhält man einen Wert, der proportional zur Zustandsdichte $N_t(E_F)$ des Defektes am Schnittpunkt mit dem Fermienergielevel ist. Dies wurde für bestimmte Defektverteilungen berechnet [59]. Wird angenommen, dass die Wechselwirkung nur mit einem Band, z. B. dem Valenzband, stattfindet, so kann man ausgehend von Gleichung 4.6 für $p \gg n$ die Grenzfrequenz ω_0 bestimmen [60]:

$$\omega_0 = 2c_p N_V e^{-E_a/kT} = 2\xi_0 T^2 e^{-E_a/kT}. \quad (4.10)$$

Die Energie E_a ergibt sich aus dem energetischen Abstand zwischen Defektniveau E_t und wechselwirkendem Band (hier Valenzband E_V) und der Einfangkoeffizient c_p ergibt sich aus dem Einfangsquerschnitt σ_p für Löcher und der thermischen Geschwindigkeit v_{th} . Der thermische Emissionsvorfaktor ξ_0 umfasst die abseparierten temperaturunabhängigen Faktoren der genannten Vorfaktoren, sodass sich durch die Temperaturabhängigkeiten von $v_{th} \propto T^{0.5}$ und $N_V \propto T^{1.5}$ die Gesamttemperaturabhängigkeit T^2 in Gleichung 4.10 begründet. Anhand von Gleichung 4.10 ist ersichtlich, dass der dynamische Beitrag des Defekts von seiner energetischen Tiefe in Bezug zum wechselwirkenden Band und von der Temperatur abhängt.

In Abbildung 4.1 ist die p-Seite eines Übergangs dargestellt und zeigt einen tiefen Defekt oberhalb des Valenzbandes. Für den Bereich $x < x_t$ liegt das Fermienergielevel oberhalb des Defektniveaus und die daraus resultierende Besetzung führt zu einer Modifikation der Raumladungszonenweite bzw. Bandverbiegung und somit auch zu einer Änderung des gemessenen Kapazitätswertes C . Mit Hilfe von Gleichung 4.10 wurde beschrieben, dass dieser Defekt bei entsprechender Temperatur für $\omega < \omega_0$ auch dynamisch auf die angelegte Wechselspannung reagieren kann. Entsprechend Abbildung 4.1 betrachten wir im Folgenden die Wirkung des Defekts über die Änderung der Ladungsdichte $\Delta\rho$ auf die Kapazität für einen Schottky-Kontakt bzw. einen n^+p -Übergang mit zwei Halbleitern stark asymmetrischer Dotierkonzentration [58]. Ausgehend von der Poissongleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (4.11)$$

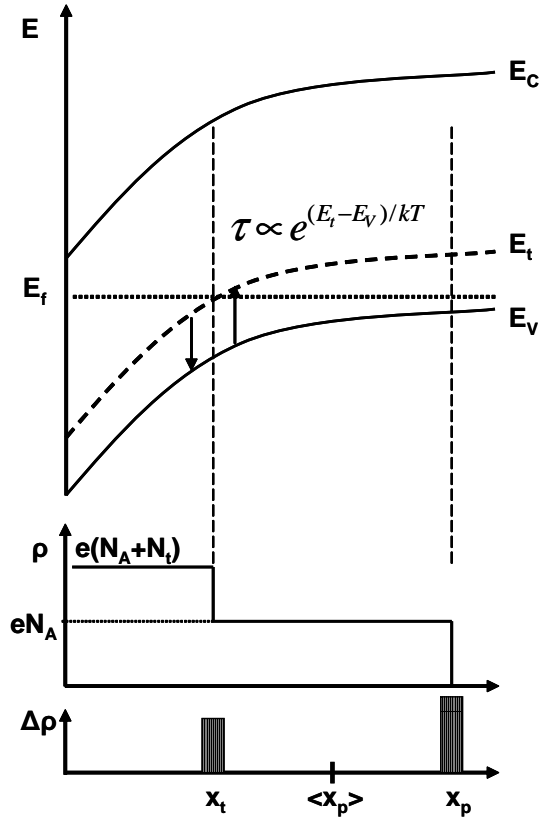


Abbildung 4.1: Wirkung eines tiefen Defektes auf die Raumladung und seine dynamische Antwort auf eine Wechselspannung. Ein tiefes Defektniveau E_t oberhalb des Valenzbandes modifiziert einerseits die Raumladung durch statische Ladungsakkumulation und andererseits kann er bei entsprechender Temperatur und Frequenz einen zusätzlichen dynamischen Beitrag bei x_t liefern.

lässt sich die folgende Identität zeigen:

$$\frac{d}{dx} \left(x \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{d\varphi}{dx} - x \frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (4.12)$$

Mit der Definition $\varphi = 0$ für $x > x_a$ und unter Verwendung der Ladungsneutralität außerhalb der Raumladungszone, also $d\varphi/dx = 0$, führt eine Integration vom Übergang $x = 0$ bis zu ausreichend hohen x , wo die genannten Bedingungen erfüllt sind, zu einem Verschwinden der linken Seite in Gleichung 4.12 und man erhält:

$$\varphi(x = 0) = \int_0^{x(\varphi=0)} x \frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0} dx. \quad (4.13)$$

Durch die Änderung des Potentials durch eine äußere Spannung ergibt sich

$$d\varphi = \int_0^{x(\varphi=0)} x \frac{\delta\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0} dx \quad (4.14)$$

und damit Verbunden eine Änderung der Ladung Q

$$dQ = A \int_0^{x(\varphi=0)} \delta\rho(x) dx. \quad (4.15)$$

In Analogie zum Plattenkondensator lässt sich daraus die Kapazität bestimmen

$$C = \frac{dQ}{d\varphi} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{\langle x \rangle} \quad (4.16)$$

mit dem gewichteten mittleren Ort $\langle x \rangle$ der Ladungsänderung

$$\langle x \rangle = \frac{\int_0^{x(\varphi=0)} x \delta\rho(x) dx}{\int_0^{x(\varphi=0)} \delta\rho(x) dx}. \quad (4.17)$$

Die zusätzliche Ladungsänderung durch den tiefen Defekt am Ort x_t zusätzlich zu der Änderung am Ort x_p führt zu einer Verschiebung des Ortes $\langle x \rangle$ mittlerer Ladungsantwort zu kleineren Werten und nach Gleichung 4.16 zu einer höheren Kapazität.

4.1.3 Ersatzschaltbilder

Der Frage, wie die im Vorherigen betrachteten Defektbeiträge in der gegebenen Messanordnung Berücksichtigung finden, widmet sich dieser Abschnitt.

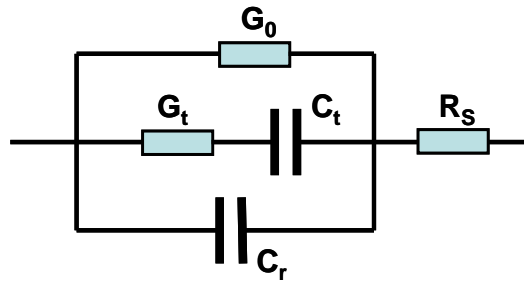


Abbildung 4.2: Ersatzschaltbild einer Dünnschichtsolarzelle mit tiefen Defektbeitrag. Der Defektbeitrag findet im Zweig G_t und C_t Ausdruck. Die Raumladungskapazität C_r ist parallel zum Parallelwiderstand $R_p = 1/G_0$ der Anordnung verschaltet und seriell zum Serienwiderstand R_s .

Die Bestimmung von Defektbeiträgen erfolgt über die Admittanz der Gesamtanordnung des Bauelements. Um nun das gemessene Kapazitätssignal sinnvoll zu interpretieren, müssen Ersatzschaltbilder den physikalischen Zustand beschreiben. Im einfachen Ersatzschaltbild einer Dünnschichtsolarzeller erweist sich die Parallelschaltung von der Kapazität des Übergangs und des Parallelwiderstand bzw. Leitwert der Anordnung als probate Verschaltung. Dies ist gerechtfertigt, wenn der Parallelwiderstand $R_p = \frac{1}{G_0} \gg R_s$ als der Serienwiderstand der Gesamtanordnung ist. Für einen Defektbeitrag entsprechend Abbildung

4.1 kann gezeigt werden [60], dass dieser Defektbeitrag durch einen zusätzlichen Zweig aus serieller Verschaltung eines charakteristischen Leitwerts G_t und Kapazität C_t repräsentiert werden kann (Abbildung 4.2). Für diesen zusätzlichen Zweig ergibt sich die Admittanz

$$Y_t = i\omega \frac{C_t}{1 + i\omega \frac{C_t}{G_t}}. \quad (4.18)$$

Die zusätzlichen Ersatzschaltbildelemente G_t , C_t sind frequenz- und temperaturabhängig (Gleichung 4.7) und die Admittanz kommt durch das Tiefpassverhalten der angenommenen Schaltung zustande. Ein Vergleich mit Gleichung 4.8 identifiziert G_t und C_t . Die Zeitkonstante des Tiefpasses entspricht dem Reziproken der Grenzfrequenz ω_0 , der sich hier durch $\omega_0 = G_t/C_t$ ergibt. Mit dieser Identität und mit der Darstellung 4.2 folgt die Gesamtadmittanz unter Vernachlässigung des Serienwiderstandes R_S :

$$Y = i\omega C_r + G_0 + i\omega \frac{C_t}{1 + i\omega/\omega_0}. \quad (4.19)$$

Für die Untersuchung der Admittanz der CIGS-Dünnschichtsolarzellen wird eine Messbrücke verwendet, die den Gesamtleitwert G und Kapazität C der Anordnung bestimmt unter Angabe eines Ersatzschaltbildes, welches unter obiger Begründung als Parallelschaltbild gewählt wurde. Folglich müssen G_t und C_t aus Gleichung 4.19 mit

$$Y = i\omega C + G \quad (4.20)$$

identifiziert werden, woraus sich

$$G = \text{Re}(Y) = G_0 + \frac{\omega^2 C_t^2 / G_t}{1 + \omega^2 / \omega_0^2}, \quad (4.21)$$

$$C = \frac{\text{Im}(Y)}{\omega} = C_r + \frac{C_t}{1 + \omega^2 / \omega_0^2} \quad (4.22)$$

ergeben. Daraus resultieren die temperatur- und frequenzabhängigen Verläufe des Leitwerts und der Kapazität.

Aus den Gleichungen 4.21 und 4.22 offenbart sich die Grenzfrequenz $\omega = \omega_0$ dadurch, dass der reduzierte Leitwert

$$\frac{G - G_0}{\omega} \Big|_{\omega=\omega_0} \text{ maximal} \quad (4.23)$$

und

$$\frac{dC}{d\omega} \omega \Big|_{\omega=\omega_0} \text{ minimal} \quad (4.24)$$

wird. Aufgrund dieses Verhaltens der Kapazität und des Leitwerts kann durch Variation der Temperatur T und Frequenz ω der angelegten Wechselspannung die Grenzfrequenz ω_0 nach Gleichung 4.10 in der Arrhenius-Darstellung extrahiert werden.

$$\ln \left(\frac{\omega_0}{T^2} \right) = \ln(2\xi_0) - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (4.25)$$

Zur Auswertung von Admittanzbeiträgen ist das oben dargestellte Ersatzschaltbild (Abb. 4.2) für Defektbeiträge im Volumen des Absorbers und an der Heterogrenzfläche gültig. Eine Überprüfung möglicher Admittanzbeiträge und die sich daraus ergebenden Konsequenzen auf das Ersatzschaltbild sollten verifiziert werden [61]. Weitere Ersatzschaltbilder verschieden gearteter bzw. kombinierter Defektbeiträge sind in der Literatur [62] diskutiert.

4.1.4 Dielektrische Relaxation

Um die bisher diskutierten Defektbeiträge umladen zu können, bedarf es der Versorgung der Defekte mit freien Ladungsträgern, deren Dynamik in der dielektrischen Relaxationszeit Ausdruck findet. Bisher ist davon ausgegangen worden, dass die freien Ladungsträger am Rand der Raumladungszone der angelegten Wechselspannung folgen können. Es zeigt sich bei tiefen Temperaturen und hohen Frequenzen, dass diese Dynamik der freien Ladungsträger nicht zwangsläufig gegeben ist. Ein charakteristisches Maß dafür ist die dielektrische Relaxationszeit [63] τ_D des Materials und diese wird maßgeblich bestimmt aus der Leitfähigkeit σ und der Dielektrizitätskonstanten ε des verwendeten Materials:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{ep\mu_p}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (4.26)$$

Die Leitfähigkeit resultiert aus der Dotierkonzentration p (Löcher) und der Mobilität μ_p der Ladungsträger. Für tiefe Temperaturen werden die freien Ladungsträger eingefroren, p sinkt und nach Gleichung 4.26 wird $f > f_D = 1/\tau_D$. Die freien Ladungsträger können nicht mehr auf die angelegte Wechselspannung reagieren. Der gesamte Absorber arbeitet dann als Dielektrikum und es ergibt sich die geometrische Kapazität

$$C_{geo} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d}, \quad (4.27)$$

wobei der Abstand d der Schichtdicke des betrachteten Halbleiters entspricht.

4.1.5 Serienwiderstand

Bisher keine Berücksichtigung fanden Störeinflüsse auf die gemessene Admittanz. Speziell der Einfluss des Serienwiderstandes erweist sich mitunter als signifikant. Es lassen sich im Folgenden noch viele verschiedene Einflüsse und Schaltbilder für die Admittanz berücksichtigen, die in der Literatur [62, 61] diskutiert sind. Der Einfluss des Serienwiderstandes sei hier allerdings noch dargestellt, spielt dieser doch eine permanente und nicht zu vernachlässigende Rolle für die Admittanzauswertung. Schlechte elektronische Rückkontakte in der Solarzelle und schlechte Kontaktierung der Solarzelle für die Admittanzmessungen zeigen mitunter einen erheblichen Beitrag des Serienwiderstandes. Betrachtet man Abbildung 4.2 ohne den Defektbeitrag (C_t, G_t), so ergibt sich die Wirkung des Serienwiderstandes R_s auf die gemessenen Kapazität C_m und Leitwert G_m wie folgt [64]:

$$G_m = G \frac{1 + R_s G + \omega^2 C^2 R_s / G}{(1 + R_s G)^2 + \omega^2 C^2 R_s^2}, \quad (4.28)$$

$$C_m = \frac{C}{(1 + R_s G)^2 + \omega^2 C^2 R_s^2}. \quad (4.29)$$

C und G entsprechen hier der realen Kapazität und Leitwert des Übergangs. In der Regel liegt der Serienwiderstand der Anordnung im Bereich einiger Ohm und der Parallelwiderstand weist meistens einen Widerstand von einigen tausend Ohm auf. Dadurch ist $R_s G \ll 1$ gerechtfertigt und aus Gleichung 4.28 und 4.29 ist ersichtlich, dass für nicht zu hohe Frequenzen ω in der Tat die reale Raumladungskapazität gemessen wird, das heißt $C_m \approx C$ und $G_m \approx G$. Für den Gültigkeitsbereich ist offensichtlich auch die Höhe des Kapazitätswertes entscheidend, welcher nach Gleichung 4.2 maßgebend durch die Zellengröße A beeinflusst wird. Für die hier untersuchten Zellen mit einer Fläche von $A = 0.5 \text{ cm}^2$ und einem Frequenzmessbereich von $\omega \leq 1 \text{ MHz}$ ist dieser Effekt des Serienwiderstandes für $R_s G \ll 1$ vernachlässigbar. Letztere Bedingung muss aber immer berücksichtigt werden.

4.2 Defektprofilanalyse

Die bisher thematisierte Defektspektroskopie beschränkte sich auf eine energetische Auflösung von Defektbeiträgen, wobei in diesem Kapitel die örtlichen Auflösungsmöglichkeiten diskutiert werden sollen. Hierzu werden die Capacitance Voltage (CV) und Drive Level Capacitance Profile Methoden vorgestellt. Die Interpretation von Defektprofilen aus spannungsabhängigen Kapazitätsmessungen angewandt auf Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen erweist sich aufgrund der Existenz von tiefen und inhomogen verteilten Defekten als schwierig. Deshalb werden in diesem Abschnitt mögliche Beiträge zum Defektsignal für CV und DLCP diskutiert. Eine vergleichende Herleitung der für CV und DLCP extrahierten Defektkonzentrationen $N_{CV}(x)$ und $N_{DLCP}(x)$ soll ihre eventuellen Unterschiede und Gemeinsamkeiten aufzeigen. Eine detailliertere Untersuchung beider Techniken ist auch deshalb von grundlegendem Interesse, da behauptet wird [65], DLCP sei nicht sensitiv auf Grenzflächenzustände und detektiere, im Gegensatz zu CV, ausschließlich Defektbeiträge im CIGS Absorber. Diese Behauptung hat weitreichende Konsequenzen in Bezug auf die lokale Zuordnung von Defekten, die in CIGS-Dünnschichtsolarzellen detektiert wurden und werden.

4.2.1 Defektprofilanalyse mittels CV

Die bisher thematisierte Defektspektroskopie beschränkte sich auf eine energetische Auflösung von Defektbeiträgen, wobei in diesem Kapitel die örtlichen Auflösungsmöglichkeiten diskutiert werden sollen. In der Halbleitertechnik ist die spannungsabhängige Kapazitätsuntersuchung eine wichtige Methode zur Bestimmung essentieller Parameter wie der Dotierung des Halbleiters und der Diffusionsspannung eines Halbleiterübergangs. Das Anlegen einer externen Spannung U überführt den p/n-Übergang in ein neues Gleichgewicht und nach Gleichung 3.5 wird dies durch die Überlagerung der Diffusionsspannung U_{bi} durch U berücksichtigt, sodass nach Gleichung 4.2 die Kapazität modifiziert wird. Für einen asymmetrischen n^+p -Übergang ($N_D \gg N_A$) fällt die Diffusionsspannung fast ausschließlich über

der p-Seite ab (Abbildung 4.1) und es ergibt sich:

$$C = \sqrt{\frac{A^2 e \varepsilon \varepsilon_0 N_A}{2(U_{bi} - U)}}. \quad (4.30)$$

Eine Auftragung der Kapazität in der Form

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 N_A e A^2} (U_{bi} - U) \quad (4.31)$$

in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung U heißt Mott-Schottky-Darstellung. Die Steigung beinhaltet in dieser Darstellung (Gleichung 4.31) die Dotierkonzentration und die Diffusionsspannung ergibt sich aus dem extrapolierten y-Achsenabschnitt. Eine derartige Auswertung der Mott-Schottky-Darstellung ist ausschließlich für Halbleiter mit homogener Dotierung und ohne tiefe Defekte gerechtfertigt. In Abbildung 4.1 wurde bereits der Einfluss von tiefen Defekten auf die Raumladungszonenweite und somit auf die Kapazität dargestellt, wo die zusätzliche Ladung im Defekt für $x < x_t$ zu einer modifizierten Raumladung führt. In diesem Bereich liegt das Fermi-niveau E_f oberhalb des Defektniveaus E_t und man kann hier eine sogenannte transition length

$$x_p - x_t = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{e^2 N_A} (E_f - E_t)} \quad (4.32)$$

definieren. Anhand dieser lässt sich folgendes analysieren:

- Für Spannungen U in Vorwärtsrichtung kann $x_t < 0$ werden, sodass die Raumladung nur noch durch die Dotierung bestimmt wird. In diesem Bereich beinhaltet die Steigung die reale Dotierung.
- In Sperrpolung $U < 0$ ist der tiefe Defekt in der Regel besetzt ($x_t \gg (x_p - x_t)$). Die Steigung wird nun aus der Dotierung und Defektkonzentration bestimmt.

Unter der Annahme, dass keine tiefen Defekte beitragen, aber sich die Dotierung räumlich ändert, ergibt sich aus Gleichung 4.14 für einen n^+p -Übergang [58]:

$$U = U_{bi} + e \int_0^{x_p} x \frac{N_A(x)}{\varepsilon \varepsilon_0} dx. \quad (4.33)$$

Die Differentiation der angelegten Gleichspannung U von Gleichung 4.33 ergibt:

$$dU = e x_p \frac{N_A(x)}{\varepsilon \varepsilon_0} dx_p. \quad (4.34)$$

Ist die Änderung ΔU der angelegten Gleichspannung hinreichend klein, sodass sich in erster Näherung eine lineare Änderung ΔC ergibt, folgt mit Gleichung 4.2:

$$\frac{\Delta C}{\Delta U} \approx \frac{dC}{dU} = -\frac{A \varepsilon \varepsilon_0}{x_p^2} \frac{dx_p}{dU}. \quad (4.35)$$

Das Einsetzen von dU ergibt damit

$$N_{CV}(x_p) = \frac{-C^3}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 \Delta C / \Delta U} \text{ mit } x_p = \frac{A\epsilon\epsilon_0}{C}. \quad (4.36)$$

ein ortsabhängiges Dotierprofil. An dieser Stelle ist erneut zu betonen, dass hier der Einfluss von tiefen Defektbeiträgen nach Abbildung 4.1 vernachlässigt wurden, welche aber gerade bei CIGS-Schichten beobachtet werden. Eine genauere Analyse dessen ist im Abschnitt 4.2.4 zu finden.

4.2.2 Defektprofilanalyse mittels DLCP

Eine modifizierte Form der CV-Analyse wird im Folgenden diskutiert. Die Idee der Drive Level Capacitance Profiling (DLCP) Technik besteht darin, sowohl eine örtliche als auch eine energetische Auflösung von Defektverteilungen zu erhalten [66, 65, 67]. Der Ausgangspunkt ist hier, dass zusätzlich zur Variation der dc-Gleichspannung U_{dc} auch die Wechselspannungsamplitude U_{ac} variiert wird. Für große Amplituden ist die Kapazität nicht unabhängig von der angelegten Wechselspannung und es gilt nicht mehr die Kleinsignalnäherung vorheriger Betrachtungen. Es werden nun auch nicht lineare Terme mitberücksichtigt:

$$dQ/dU_{ac} = C_0 + C_1 dU_{ac} + C_2 (dU_{ac})^2 + \dots \quad (4.37)$$

Rechnungen ergeben für die Betrachtung eines Schottky-Übergangs [65] die Entwicklungskoeffizienten zu:

$$C_0 = \frac{A\rho_e\epsilon\epsilon_0}{\epsilon\epsilon_0 F_e - \rho_e x_e}, \quad (4.38)$$

$$C_1 = \frac{A\rho_e^2\epsilon_0^2\epsilon^2}{2(\epsilon\epsilon_0 F_e - \rho_e x_e)^3}. \quad (4.39)$$

Der Wert x_e entspricht hier dem Ort, wo bei entsprechender Temperatur T und Frequenz ω nach Gleichung 4.10 mögliche Niveaus energetisch noch erreicht werden können (Abb. 4.3). Die Größen F_e und ρ_e stellen das elektrische Feld und die Ladungskonzentration am Ort x_e dar. Aus der Auftragung von $C(U_{ac})$ ergeben sich C_0 und C_1 , die unter Berücksichtigung von Gleichung 4.38 und 4.39 wie folgt die Defektkonzentration ergeben:

$$N_{DLCP} = \frac{|\rho_e|}{q} = -\frac{C_0^3}{2e\epsilon\epsilon_0 A^2 C_1}. \quad (4.40)$$

Dieser Wert (4.40) wird nun bei verschiedenen Gleichspannungen U_{dc} gemessen, sodass sich $N_{DLCP}(\langle x \rangle)$ über einen gemittelten Schwerpunkt der Ladungsänderung

$$\langle x \rangle = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{C_0} \quad (4.41)$$

ergibt, welcher dem Ort $\langle x \rangle$ aus CV entspricht (Gleichung 4.36).

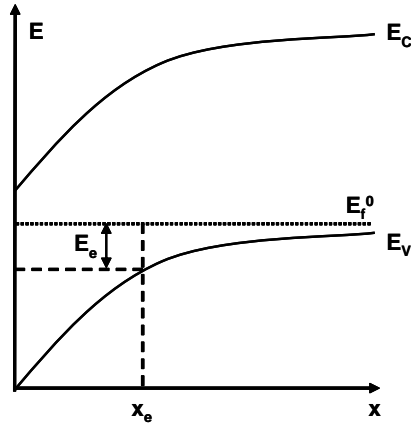


Abbildung 4.3: Darstellung des n^+p -Übergangs. Die Grenzenergie E_e bzw. Emissionstiefe bestimmt den Ort x_e , an dem mögliche Defektbeiträge umgeladen werden können.

Aus der für einen Schottky-Übergang durchgeführten Herleitung ergibt sich der Gesamtbeitrag der gemessenen Defektkonzentration nach Gleichung 4.40 für einen p-Halbleiter zu [65]:

$$N_{DLCP} = p + \int_{E_F^0}^{E_V + E_e} g(E, x_e) dE. \quad (4.42)$$

Das Integral erstreckt sich hier von der Energie des Fermi-niveaus E_F^0 im neutralen Bereich des Absorbers bis zur Emissionstiefe $E_e = -kT \ln\left(\frac{\omega}{2v_0T}\right)$ entsprechend Gleichung 4.10. Der Gesamtbeitrag ergibt sich also nur aus der Summe der Dotierkonzentration und einer möglichen Defektverteilung $g(E, x_e)$ oberhalb des Valenzbandes. Werden nun ω oder T variiert und jeweils das Defektprofil gemessen, kann die energetische Abhängigkeit des Profils ermittelt werden und so sollte sich auch ein Ausdruck für die Zustandsdichte g ableiten lassen.

Der Anspruch dieser Technik ist folglich zum einen ähnlich der Admittanz, eine energetische Auflösung von Defekten zu erhalten, und zum anderen, eine örtliche Defektverteilung darzustellen. In der Referenz [65] wird angenommen, dass aufgrund der dynamischen Eigenschaft der DLCP-Methode der Einfluß statischer Ladungen in tiefen Defekten keine Konsequenzen auf das N_{DLCP} -Signal hat und DLCP auch unsensibel für Grenzflächenzustände ist. Diese Annahme wird noch Gegenstand des folgenden Abschnitts 4.2.4 sein.

4.2.3 Vergleich der Herleitung CV und DLCP

Im Folgenden werden einige für dieses Kapitel grundlegende Gleichungen angebracht, die bereits in den Unterkapiteln 4.2.1 und 4.2.2 Erwähnung fanden. Eine zunächst erscheinende Redundanz ist zum besseren Verständnis erforderlich. Der prinzipielle Unterschied zwischen CV und DLCP besteht darin, dass die Kapazität in CV-Messungen nur für sehr kleine Wechsellspannungsamplituden U_{ac} gemessen wird und somit eine Kleinsignalnäherung an-

genommen werden kann, die eine Abhängigkeit der Kapazität von der Wechselspannung U_{ac} vernachlässigt. Folglich ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Ladungsänderung von der angelegten Wechselspannung $dQ = CdU_{ac}$. Im Ansatz der DLCP-Methode wird hingegen eine größere Störung durch U_{ac} angenommen und zusätzliche nicht lineare Terme mitberücksichtigt:

$$\frac{dQ}{dU_{ac}} = C_0 + C_1 dU_{ac} + C_2 (dU_{ac})^2 + \dots \quad (4.43)$$

Im Grundlagenkapitel 4 wurde gezeigt, dass sowohl die CV- und DLCP-Methode über den gleichen Ansatz, nämlich der Bestimmung der Abhängigkeit der Ladungsänderung von der Potentialdifferenz aus der Poissongleichung, zu dem folgenden Ergebnis kommen:

$$N_{CV} = \frac{-C_0^3}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 \Delta C / \Delta U_{dc}}, \quad (4.44)$$

$$N_{DLCP} = \frac{-C_0^3}{2e\epsilon\epsilon_0 A^2 C_1}. \quad (4.45)$$

Der Wert C_1 in Gleichung 4.45 ergibt sich aus dem linearen Term in 4.43 [66], wobei man diesen auch durch $C_1 = \Delta C / \Delta U_{ac}$ ausdrücken kann. Der Ansatz zur Herleitung der Ausdrücke 4.44 und 4.45 unterscheidet sich darin, dass man die Potentialänderung für CV nur am Rand der Raumladungzone x_p betrachtet [58], wohingegen für DLCP die Potentialänderung am Interface $x = 0$ berücksichtigt wird und einen Beitrag durch die Umladung von tiefen Defekten mit der Emissionstiefe E_e , die am Ort x_e das Fermi-niveau kreuzen (Abbildung 4.3), einschließt [66]. Hier ergeben sich folgende Gleichungen für die Potentialdifferenzen bzw. für die Änderung des Ortes ($\Delta x, \Delta x_p$) an dem die Umladung stattfindet:

$$CV : \Delta U = \frac{\rho(x_p)}{2\epsilon\epsilon_0} (2x_p \Delta x_p + \Delta x_p^2), \quad (4.46)$$

$$DLCP : \Delta U = \frac{\rho(x_e)}{2\epsilon\epsilon_0} (2x_e \Delta x + \Delta x^2) - \Delta x F_e. \quad (4.47)$$

In Gleichung 4.47 ergibt sich additiv ein zusätzlicher Term F_e , der für die Stärke des elektrischen Feldes am Ort x_e steht und sich hier aus der Änderung des Potentials φ ergibt: $F_e = \left| \frac{d\varphi}{dx} \right|$. Im Rahmen der CV-Technik wird nun angenommen, dass die durch ΔU hervorgerufene Änderung sehr klein ist, $\Delta x_p \ll x_p$ gilt und sich Gleichung 4.46 entsprechend vereinfacht. Mit der hervorgerufenen Ladungsänderung $\Delta Q(x_p) = A\rho(x_p)\Delta x_p$ lässt sich dies in $\Delta Q / \Delta U$ einsetzen. Für die DLCP-Methode wird die Gleichung 4.47 nach Δx aufgelöst und nach Taylor in Termen von ΔU entwickelt. Darauf folgend wird Δx in $\Delta Q = A\rho_e \Delta x$ eingesetzt und es ergibt sich für CV und DLCP:

$$CV : \frac{\Delta Q}{\Delta U} \approx \frac{A\epsilon\epsilon_0}{x_p}, \quad (4.48)$$

$$DLCP : \frac{\Delta Q}{\Delta U} \approx \frac{A\rho_e\epsilon\epsilon_0}{\epsilon\epsilon_0 F_e - \rho_e x_e} - \frac{A\rho_e^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2}{2(\epsilon\epsilon_0 F_e - \rho_e x_e)^3} \Delta U + \dots \quad (4.49)$$

Die beiden Koeffizienten in Gleichung 4.49 werden nun als C_0 und C_1 aus Gleichung 4.43 identifiziert. Bildet man $N_{DLCP} = \frac{|\rho_e|}{q}$ und setzt man diese Koeffizienten ein, so erhält man den Ausdruck für die Defektkonzentration (Gleichung 4.45). Hier fällt auf, dass der Term ΔF_e anscheinend keinen Einfluss hat, da dieser sich bei der Quotientenbildung aus C_0^3/C_1 wegekürzt. Es ist nun evident, dass sich die Defektkonzentrationen, die man aus CV und DLCP bestimmt lediglich um $2C_1 = 2\Delta C/\Delta U_{ac}$ statt $\Delta C/\Delta U_{dc}$ unterscheiden.

Entscheidend für den Anspruch der DLCP-Methode nach Referenz [65], nämlich dass diese nicht durch Grenzflächenzustände beeinflusst wird, ergibt aus der einseitigen Betrachtung des Heteroübergangs. Im Grunde wird hier nur ein Beitrag durch die Majoritätsladungsträger berücksichtigt, sodass man für eine p-Halbleiter folgerte [65]:

$$N_{DLCP} = \frac{|\rho_e|}{q} = p + \int_{E_F^0}^{E_V+E_e} g(E, x_e) dE. \quad (4.50)$$

Die Defektkonzentration ergibt sich dann aus der Summe der freien Ladungsträgerkonzentration und der Defekte, die zwischen der Emissionstiefe E_e und dem Fermienergielevel im Bulk E_F^0 der Raumladungszone liegen (siehe Abb. 4.1), die entsprechend der umgebenden Temperatur der angelegten Wechselfspannung umgeladen werden können.

4.2.4 Einflüsse auf die Defektprofile

Ausgehend von der Herleitung der essentiellen Gleichungen zur Bestimmung der Defektkonzentration, sollen nun mögliche Einflüsse auf die Defektkonzentration diskutiert werden. Nach dem vorherigen Kapitel wird deutlich, dass die Betrachtung der DLCP-Beiträge nur auf die p-Seite der Diode beschränkt ist, was für Schottky-Kontakte berechtigt ist, aber für p/n-Übergänge nicht exakt ist. Beiträge aufgrund von Grenzflächendefekten wurden ignoriert. Betrachtet man beispielsweise eine Defektverteilung an der Heterogrenzfläche (Abb. 5.5b), so ist bei entsprechender Bandverbiegung und energetischen Lage des Defektes eine Be- und Entladung dieses Defektes durch Elektronen aus dem Leitungsband möglich. Die Folge ist eine Änderung des Ortes der mittleren Ladungsantwort $\langle x \rangle$ auf der n-Seite des Übergangs. Dieser Fall findet in Gleichung 4.50 keine Berücksichtigung. Diese zusätzliche Betrachtung der Grenzfläche bzw. der n-Seite des Übergangs ist nun gleichermaßen für CV- und DLCP-Profilen notwendig und erschwert folglich sowohl die Interpretation der CV- als auch der DLCP-Kurven. Denn hier ist zu beachten, dass eine Kapazitätsänderung ihren Ursprung in der Änderung der effektiven RLZ-Weite $\langle x \rangle$ hat (Gleichung 4.17), man aber bei einem p/n-Heteroübergang zunächst nicht unterscheiden kann, ob diese Änderung für $\langle x \rangle$ nun auf Modifikationen in der n- oder p-Seite zurückzuführen ist.

Die bisher berücksichtigten Effekte sind nur dynamischer Natur, das heißt, sie ergeben sich lediglich aus dem Beitrag aktiver Umladung von Defekten durch die angelegte ac-Wechselfspannung bei einer festen dc-Gleichspannung. Berücksichtigt man zum Beispiel einen breit verteilten Defektzustand an der Grenzfläche, der teilweise besetzt ist, so ist hier evident, dass eine Veränderung der angelegten dc-Gleichspannung bzw. der Aufspaltung

der Quasiferminiveaus an der Grenzfläche die Besetzung der Grenzflächendefekte modifiziert. Dies hat eine veränderte Ladungsdichte in der Raumladungszone zur Folge, wodurch die Raumladungszonenweite geändert wird. Wird eine Tiefenprofilierung beispielsweise von 0V bis -1V vorgenommen, so ist gerade bei hohen negativen Spannungen eine starke Modifikation der Raumladung durch diese tiefen Defekte zu erwarten, da hier eine starke Umbesetzung an Grenzflächendefekten stattfindet. Dieser Einfluss wird gerade bei großen negativen Spannungen und somit größeren Abständen von der Grenzfläche erwartet, da der Ort $\langle x \rangle$ des Defektprofils mit größerer negativer Spannung erhöht wird. Durch die Veränderung der Besetzung des Grenzflächendefekts entsteht somit der Eindruck einer Defektkonzentrationsänderung im Absorber [68, 69]. Folglich wäre eine exakte Interpretation der $\langle x \rangle$ -abhängigen bzw. spannungsabhängigen Defektkonzentration nur dann möglich, wenn man den Beitrag durch die dc-Spannungsänderung berücksichtigt.

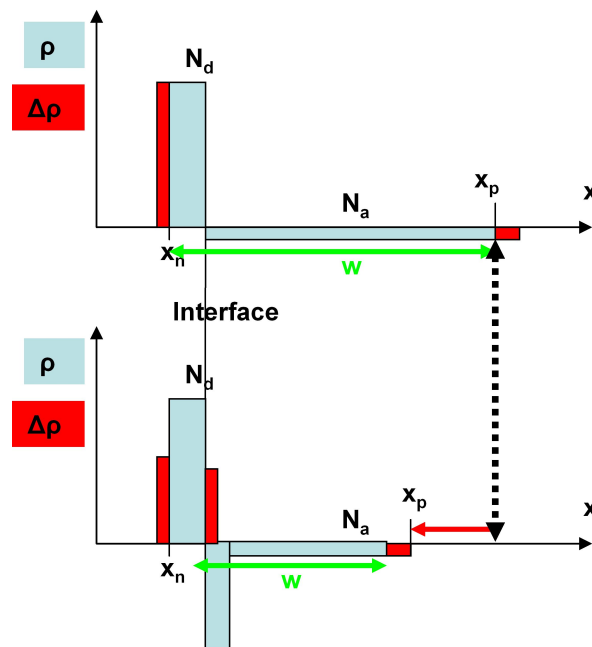


Abbildung 4.4: Darstellung von dynamischen und statischen Beiträgen zur Kapazität. In der oberen Darstellung ergibt sich die Kapazität standardgemäß aus dem Rand der RLZ. In der unteren Darstellung folgt durch eine energetische Defektverteilung an der Grenzfläche ein Beitrag sowohl statisch durch die dc-Spannungsänderung als auch dynamisch durch die ac-Wechselwirkung.

Dieser Fall ist anschaulich in der Darstellung 4.4 illustriert. Unter der Annahme, dass nur flache Dotierniveaus vorliegen, ergibt sich aus dem oberen Bild der Beitrag zur Kapazität nur durch Umladung am Rand x_n und x_p der Raumladungszonen auf der n- und p-Seite. Liegt nun an der Grenzfläche ein akzeptorartiger Defekt vor und liegt dieser bei einer Energie, die eine Wechselwirkung mit dem Leitungsband bei entsprechender Frequenz der Wechselspannung und Temperatur zulässt, so kommt es zu folgenden zwei zu unterscheidenden Beiträgen.

1. Die dc-Spannungsänderung führt zu einer statischen Be- bzw. Entladung der Defektniveaus an der Grenzfläche, die Ladungsdichte in der Raumladungszone wird in dem dargestellten Fall erhöht und x_p wird kleiner.
2. Da der Defekt andererseits nahe genug am Leitungsband liegt, ist bei entsprechenden Frequenzen und Temperaturen eine Wechselwirkung mit dem Leitungsband durch Elektronen aus der n-Seite möglich. Es kommt folglich zu einer dynamischen Verringerung von $\langle x \rangle$.

4.2.5 Anwendung der CV- und DLCP-Technik

Die Frage, wie die thematisierten Einflüsse auf CV und DLCP wirken, wird hier durch die Beschreibung des Messablaufes erläutert. Aus den Gleichungen 4.44 und 4.45 ist ersichtlich, dass der Unterschied der Defektkonzentrationen, die man aus CV und DLCP bestimmt, sich lediglich durch $2C_1 = 2\Delta C/\Delta U_{ac}$ statt $\Delta C/\Delta U_{dc}$ begründet ist. Folglich werden hier C_1 für DLCP und $\Delta C/\Delta U_{dc}$ für CV genauer analysiert. Dabei ist zu betonen, dass das für DLCP bestimmte C_1 sich aus einer asymmetrisch angelegten Wechselspannungen ΔU_{ac} in Bezug auf die U_{dc} -Gleichspannung ergibt. Bei Variation der Wechselspannungsamplitude U_{ac} muss die Gleichspannung U_{dc} simultan so eingestellt werden, dass die maximale Spannung $U = U_{ac} + U_{dc}$ konstant bleibt (Abb. 4.5). Damit wird gewahrt, dass der Ort x_e konstant bleibt und es gilt allgemein $C_1 = dC/(dU_{ac} + dU_{dc})$.

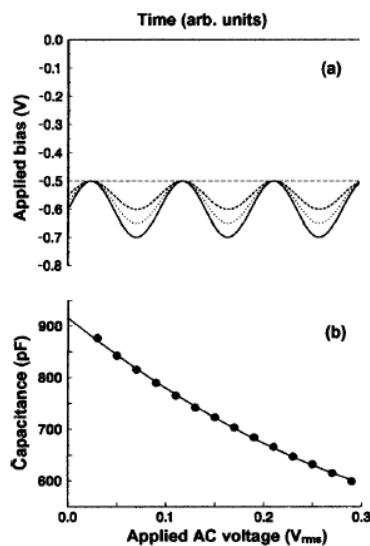


Abbildung 4.5: Nachregelung der dc-Spannung bei Variation der ac-Amplitude. Die maximale Auslenkung der ac-Spannung darf einen festgelegten oberen Bereich nicht überschreiten, so dass im Zuge der ac-Amplitudenmodulation der Schwerpunkt der Auslenkung durch die dc-Spannung simultan nachgeregelt werden muss. [65]

Tatsächlich handelt es sich also sowohl für $\Delta C/\Delta U_{dc}$ in CV und C_1 in DLCP um eine

Kapazitätsänderung nach einer dc-Spannungsänderung, die sich für DLCP im Zuge der Anpassung nach der U_{ac} -Änderung ergibt. Ein Vergleich von CV und DLCP in Abbildung 4.6 zeigt, dass sowohl der quantitative und qualitative Verlauf von N_{CV} und N_{DLCP} sehr ähnlich sind. Die Beschreibung und Interpretation des in Abbildung 4.6 dargestellten Defektprofils erfolgt in dem Kapitel 5.

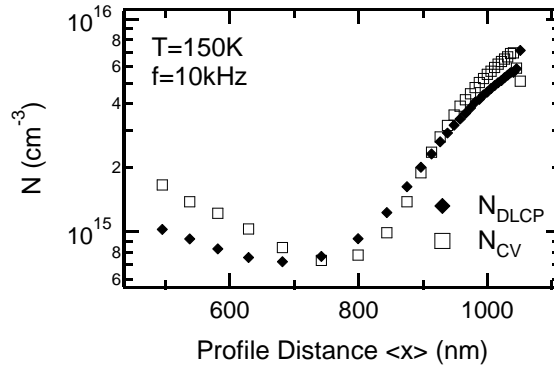


Abbildung 4.6: Vergleich von Defektprofilen aus CV und DLCP gemessen an einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle ($\eta \approx 16\%$). Unabhängig von der Methode zeigen sowohl CV und DLCP den gleichen qualitativen und quantitativen Verlauf.

4.3 Strom-Spannungs-Charakteristik

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf die Wirkung der Solarzellenanordnung auf einen Wechselstromkreis, wobei in diesem Abschnitt die Solarzelle im Gleichstromkreis diskutiert wird. Die Analyse von temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Messungen (IVT) erfolgt typischerweise durch die Wahl eines geeigneten Ersatzschaltbildes, welches durch maximale Vereinfachung noch die Komplexität der Anordnung widerspiegelt. Häufige Ersatzschaltbilder sind hier das 1- oder 2-Diodenmodell, wobei für Dünnschichtsolarzellen auf Chalkopyritbasis in der Regel das 1-Diodenmodell angenommen wird [70, 71]. Das zur Modellierung der Dünnschichtsolarzellen verwendete 1-Diodenmodell ist in Abbildung 4.7 im Ersatzschaltbild dargestellt und umfasst folgende Komponenten:

- Die Diode repräsentiert den p/n-Heteroübergang der ZnO/CdS/CIGS-Anordnung und wird durch den Diodenfaktor A^1 und seinen Sperrsättigungsstrom J_0 charakterisiert (Gleichung 4.51).
- Parallel dazu beschreibt eine Stromquelle J_{Ph} den durch Lichtabsorption generierten Photostrom, der häufig eine Spannungsabhängigkeit $J_{Ph} = J_{Ph}(U)$ aufweist.

¹Der Parameter A wird für die IV-Analyse als Diodenfaktor verwendet und ist von der bisherigen Betrachtung für Kapazitätsmessungen von der Fläche A zu unterscheiden.

- In Serie wird ein Serienwiderstand R_S berücksichtigt, der Widerstandseffekte im Elektronen- und Löchertransport umfasst, die zum Beispiel aus den Kontaktwiderständen des Front- und Rückkontaktes oder aus den intrinsischen Schichtwiderständen der Halbleiter resultieren.
- Der Parallelwiderstand R_P beschreibt parasitäre Strompfade in der Anordnung.

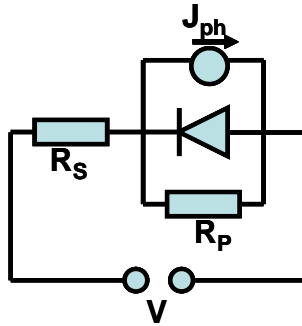


Abbildung 4.7: *Ersatzschaltbild des 1-Diodenmodells im dc-Modus.*

Die zur Abbildung 4.7 äquivalente Stromspannungsgleichung im dc-Modus kann wie folgt geschrieben werden:

$$J = J_0 \left(\exp \left(\frac{e(U - JR_S(U))}{AkT} \right) - 1 \right) + \frac{U - JR_S(U)}{R_P} - J_{Ph}. \quad (4.51)$$

Temperatur- und intensitätsabhängige Einflüsse erschweren die Auswertung der experimentellen Daten nach Gleichung 4.51, sodass eine Unterteilung des Stromtransports für verschiedene Spannungsbereiche sinnvoll ist, entsprechend der Dominanz der Bauelemente aus Abbildung 4.7. Es ergeben sich hier vier zu gliedernde Bereiche einer Dunkel-IV-Kurve (Abb. 4.8):

- Für eine ideale Diode ergibt sich im Abschnitt I der Strom aus dem Sperrsättigungsstrom J_0 , der aus der thermischen Generation der freien Ladungsträger resultiert. Überlagert wird dies durch parasitäre Ströme über R_P .
- Im schwach vorwärtsgerichteten Bereich II ($0 < U$) dominieren nach wie vor R_P und J_0 , die sich aus Rekombination und Leckströmen ergeben.
- In einem Bereich III ($U > 0.5V$) ergibt sich ein exponentieller Anstieg des Strom J , wenn die Hauptdiode den Stromtransport dominiert. In diesem Fall kann hier der Diodenfaktor A und der Sperrsättigungsstrom J_0 extrahiert werden.
- Für große Spannungen $U \gg 0$ (Bereich IV) werden Abweichungen von der idealen Diode erwartet aufgrund des ansteigenden Einfluss des Serienwiderstandes.

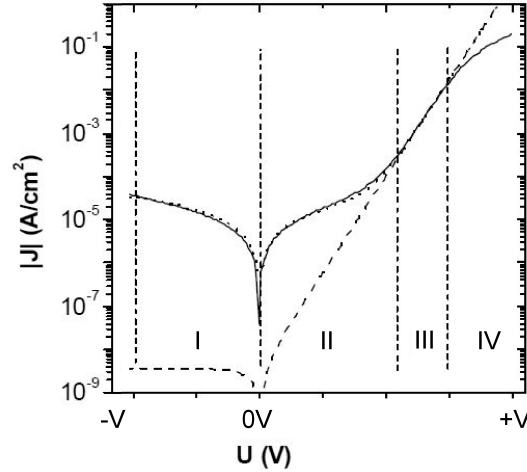


Abbildung 4.8: *Semilogarithmische Darstellung der absoluten Stromdichte J in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U im Dunkeln. Die gepunktete Linie entspricht einem experimentellen Ergebnis [71] einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle und die durchgezogene Linie ergibt sich aus der Gleichung 4.51.*

In Abbildung 4.8 sind die eben genannten Bereiche (I-IV) illustriert und durch die beschriebene Wirkung der Größen aus Gleichung 4.51 auf die entsprechenden Bereiche lassen sich die einzelnen Parameter extrahieren.

Die Analyse der beleuchteten IV-Kurven sollte sich nach dem gleichem Prinzip ergeben, vorausgesetzt der Photostrom ist spannungsunabhängig. Unter Berücksichtigung der Modulation der Raumladungszonenweite durch die angelegte Spannung ist das Superpositionsprinzip und somit die Annahme eines spannungsunabhängigen Photostroms nur dann gültig, wenn die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger größer ist als die Ausdehnung des Absorbers. Geht man davon aus, dass Elektron-Loch-Paare sowohl in der Raumladungszone als auch im neutralen Bereich generiert werden, so bewirkt eine positive Spannung eine reduzierte Weite der Raumladungszone und folglich eine schlechtere Sammlung der im neutralen Bereich generierten Ladungsträger, wenn die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger kleiner ist als die durch die Spannung bewirkte Veränderung der Raumladungszonenweite. Des Weiteren ist nicht zwangsläufig davon auszugehen, dass alle Ladungsträger, die in der Raumladungszone generiert wurden zum Strom beitragen. Eine detaillierte Analyse dessen findet sich in der Literatur [72, 73]. Diese spannungsabhängige Ladungsträgersammlung lässt sich in ein $\Gamma(U)$ zusammenfassen, sodass sich der Photostrom zu

$$J_{Ph} = \Gamma(U)J_{SC} \quad (4.52)$$

ergibt. Aus intensitätsabhängigen Messungen kann diese Spannungsabhängigkeit $\Gamma(U)$ bestimmt werden:

$$\Gamma(U) = \frac{J_2(U) - J_1(U)}{J_{SC2} - J_{SC1}}. \quad (4.53)$$

Die Indizes 1 und 2 stehen für die unterschiedlichen Intensitäten.

Im nächsten Schritt wird der Diodenfaktor A serienwiderstandsbereinigt aus der Darstellung des $J_{SC}(V_{OC})\Gamma(U)$ bestimmt. Mit Gleichung 4.51 lässt sich aus der Darstellung

$$\ln \left(J_{SC}\Gamma(V_{OC}) - \frac{V_{OC}}{R_P} \right) = \frac{eV_{OC}}{AKT} + \ln J_0 \quad (4.54)$$

für große Parallelwiderstände bzw. $J_{SC}(V_{OC}) \gg \frac{V_{OC}}{R_P}$ sowohl Diodenfaktor A als auch der Sperrsättigungsstrom J_0 gewinnen.

Wird diese Untersuchung temperaturabhängig durchgeführt, so ergeben sich aus dem Temperaturverhalten des Sperrsättigungsstroms J_0 und des Diodenfaktors A Aussagen über den spezifischen Rekombinationsmechanismus. Die verschiedenen Prozesse finden zunächst formal [74] in

$$J(U) = J_{00} \exp \left(\frac{E_a}{AkT} \right) \exp \left(\frac{eV}{AkT} \right) \quad (4.55)$$

Ausdruck für $U > 0$. Aus der Temperaturabhängigkeit des Sperrsättigungsstroms

$$J_0 = J_{00} \exp \left(\frac{E_a}{AkT} \right) \quad (4.56)$$

lässt sich die Aktivierungsenergie E_a aus der Steigung der logarithmischen Auftragung von Gleichung 4.56 extrahieren. Eine alternative Betrachtung ergibt sich aus dem temperaturabhängigen Verhalten der Leerlaufspannung V_{OC} nach Gleichung 4.55

$$V_{OC} = \frac{E_a}{e} - \frac{AkT}{e} \ln \frac{J_{00}}{J_{SC}}, \quad (4.57)$$

aus der ebenfalls die Aktivierungsenergie E_a extrahiert werden kann. Diese Auswertung setzt voraus, dass der Diodenfaktor A und J_{00} unabhängig von T sind.

Im Fall von vernachlässigbarer Rekombination in der Raumladungszone eines abrupten p/n-Übergangs (Shockley-Fall) wird der Strom von der Diffusion dominiert und die Rekombination findet vorwiegend im neutralen Bereich des Absorbers statt. In diesem Fall ist die Aktivierungsenergie $E_a = E_g$ und der Diodenfaktor $A = 1$ unabhängig von der Temperatur. Für die Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen geht man von dominierender Rekombination in der Raumladungszone aus [75], was zu einem Diodenfaktor $1 < A \leq 2$ führt, welcher aber in Abhängigkeit von Defektverteilungen eine charakteristische Temperaturabhängigkeit aufweist. Im Fall von Grenzflächenrekombination kann die Aktivierungsenergie $E_a < E_g$ werden, wenn entweder ein Cliff für die Minoritätsladungsträger am Puffer/Absorber-Übergang vorliegt oder Fermi-niveau-Pinning² vorherrscht. Es wurde gezeigt [76], dass $E_a = E_g$ nicht zwangsläufig eine dominierende Grenzflächenrekombination

²Der Begriff Pinning kommt aus dem Englischen und steht für die Fixierung des Fermi-niveaus aufgrund einer hohen Defektdichte. Eine Veränderung der energetischen Lage des Fermi-niveaus unter Variation der angelegten Spannung bleibt aus, da die hohe Defektdichte am Fermi-niveau Ladung aufnimmt.

ausschließt. Im Fall von dominierender Grenzflächenrekombination resultiert ein Diodenfaktor $A = 1$ und $E_a = E_g$, wenn eine hohe Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit mit einer hohen Lebensdauer der Minoritäten im Absorber kombiniert ist.

Ausführlichere Beschreibungen zu den verschiedenen möglichen Rekombinationsmechanismen und ihrer spezifischen Wirkung auf $A(T)$ und $J_0(T)$ findet man in diversen Publikationen [77, 74, 75].

4.4 Messaufbau

Der Messaufbau zur Umsetzung der thematisierten elektrischen Charakterisierungstechniken wird in diesem Kapitel dargestellt. Der Charme des im Zuge dieser Doktorarbeit entwickelten Messplatzes besteht darin, dass die aufgeführten Analysemethoden, also Admittanz, CV, DLCP und IVT, in einem Aufbau und somit auch unter gleicher Kontaktierung durchgeführt werden können. Für vertrauensvolle und aussagekräftige Resultate ist dies eine unbedingte Voraussetzung, um die verschiedenen Ergebnisse untereinander vergleichen zu können; denn gerade die Existenz von Metastabilitäten in CIGS-Schichten erfordert absolut gleiche Konditionierungen.

Die Probe wird in einen sogenannten He-close-cycle Kryostat³ eingebaut, der eine Temperaturvariation zwischen 40 K und 310 K zulässt. Vor- und Turbopumpen garantieren das nötige Isoliervakuum ($< 10^{-5} \text{ mbar}$). Ein Temperaturregler (Lake Shore 330) erlaubt das Variieren der Temperatur über einen Heizstrom. Zur elektrischen Charakterisierung wird die Probe über die Vier-Punkt-Methode kontaktiert, um eventuelle Kontaktwiderstände zu egalisieren.

Die kapazitiven Charakterisierungen (Admittanz, CV und DLCP) erfolgen über eine LCR-Messbrücke (HP 4284A), die in einem Frequenzbereich von 100 Hz bis 1 MHz arbeitet. Korrekturfunktionen korrigieren Störeinflüsse durch Induktivitäten, Streukapazitäten und Widerständen in der Anordnung des Messaufbaus. Lediglich durch das Umstecken der äußeren Koaxialkabel kann die gleiche Zelle unter der gleichen Kontaktierung mittels des Strom-Spannungs-Messgerätes (Keithley 238) IVT vermessen werden. Zehn verschiedene Graufilter varriieren den Intensitätsbereich von 9% bis 100% von AM1.5.

Für die beleuchtungsabhängigen Messungen wurde ein Sonnensimulator konzipiert, der sich über das Fensterflansch und somit über die zu untersuchende Probe fahren lässt. Um ein gutes Sonnenspektrum zu garantieren wurde eine sogenannte HMI-Lampe⁴ (HMI 575 W/SE) der Firma Osram verwendet. In der Regel werden IVT-Messungen unter Verwendung von Halogenlampen durchgeführt. Die Spektren dieser Lampen sind in Abbildung 4.10 im Vergleich zum Sonnenspektrum dargestellt. Es zeigt sich, dass die Halogenlampe eine erwartungsgemäß schlechte Übereinstimmung im kurzwelligen Bereich mit dem

³He-close-cycle-Cryostat bezeichnet einen geschlossenen He-Kreislauf, der He-Gas als Arbeitsmedium verwendet, dieses zyklisch entspannt und diesem somit Energie entzieht.

⁴HMI steht für Hydrargym Medium Arc Length Iodide und gehört zu der Gruppe der Halogen-Metallampfen. Die HMI-Lampen zeichnen sich durch ihre hohe Farbtemperatur (5600K) aus, was begründet, warum sie als Sonnensimulatoren Einsatz finden.

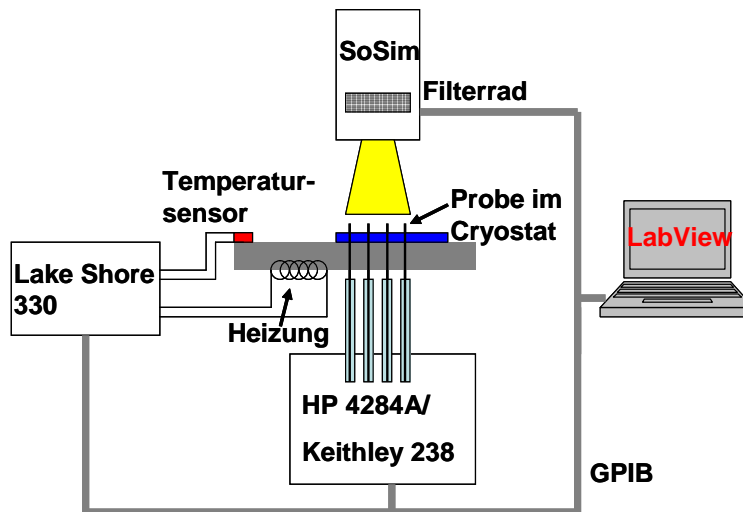


Abbildung 4.9: Experimenteller Aufbau für Admittanz-, CV-, DLCP- und IVT-Messungen. Probe und Temperatursensor befinden sich auf dem Kaltkopf 2. Stufe des He-close-cycle Kryostat, welcher von einem Vakuumsystem umgeben ist. Der Sonnensimulator (SoSim) bedient sich über dem Fensterflansch. Die einzelnen elektronischen Komponenten werden über den Rechner bedient und automatisiert betrieben.

Sonnenspektrum hat. Aufgrund des fehlenden Blauanteils im Spektrum der Halogenlampen werden diese im CdS-Puffer deutlich weniger freie Ladungsträger generieren⁵ als es unter realen Bedingungen der Fall wäre. Gerade für die CdS/CIGS-Übergänge ist die Absorption im Puffer von Bedeutung, wie es in den späteren Ausführungen noch deutlich wird. Die HMI-Lampe wird auch für Metastabilitätsuntersuchungen verwendet, wobei hierfür durch Kantenfilter entsprechende Spektralbereiche der Lichtquelle ausgewählt werden können.

Messbrücken, Temperaturkontroller und Filterräder sind über ein GPIB-Bus mit einem PC verbunden und somit ist eine automatische Steuerung der Messungen über LabView-Programme gewährleistet.

4.5 Simulationen

Zur Überprüfung der Interpretation von Messergebnissen wurden numerische Simulationsprogramme verwendet. Hierfür eignet sich das von der Universität in Gent entwickelte Programm SCAPS-1D [78]. Ergänzend wird das Programm Afors-Het [79] verwendet, welches am Helmholtz-Zentrum-Berlin erstellt wurde. Die Verwendung beider Programme dient der Überprüfung der Kongruenz der jeweils generierten Simulationsergebnisse unter Verwendung des gleichen Parametersatzes. Andererseits zeigte das Programm SCAPS-1D Konvergenzprobleme bei der Simulation von IV-Daten im Vorwärtsspannungsbereich, so-

⁵Bei einer angenommenen Bandlücke von $E_{CdS} = 2.4eV$ für CdS, erfolgt die Generation von freien Ladungsträgern für Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda < 520nm$.

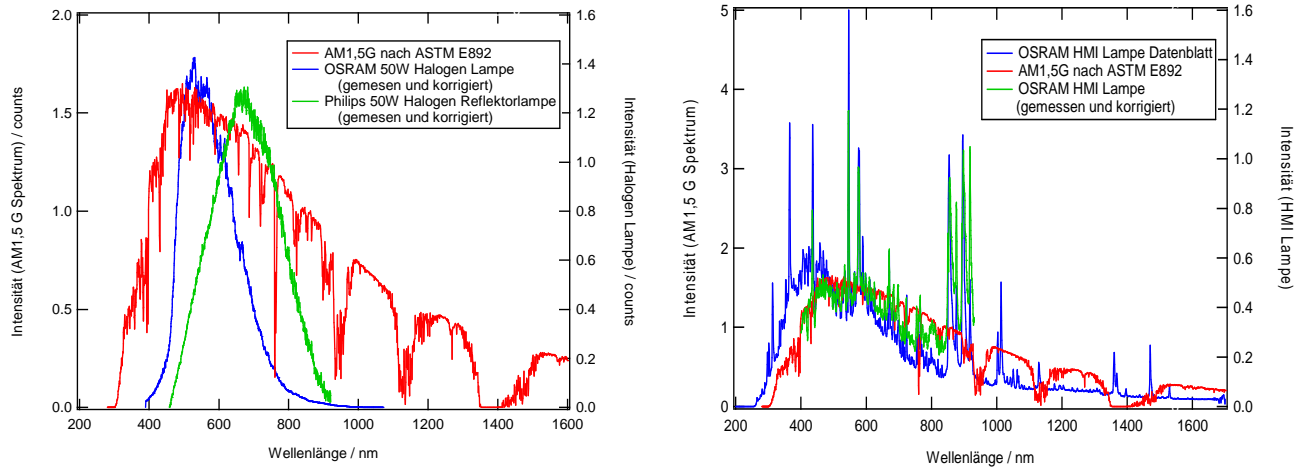


Abbildung 4.10: Vergleich der Halogen- und HMI-Lampe zum Sonnenspektrum. Das Spektrum einer für IVT standardgemäß verwendeten Halogenlampe (links) zeigt so gut wie keinen spektralen Anteil im Blaubereich ($\lambda \leq 400\text{nm}$), wohingegen die HMI-Lampe (rechts) im gesamten Spektrum eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem Sonnenlichtspektrum aufweist.

dass hier Afort-Het verwendet werden musste.

Kern der Simulationsprogramme ist die numerische Lösung der Poisson- und Kontinuitätsgleichungen

$$\text{Poissongleichung : } \nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\epsilon}, \quad (4.58)$$

$$\text{Kontinuitätsgleichung : } \frac{\partial n}{\partial t} = G_n - U_n + \frac{1}{e} \nabla J_n \text{ und } \frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p + \frac{1}{e} \nabla J_p \quad (4.59)$$

mit $J_n = \mu_n n \nabla E_{Fn}$ und $J_p = \mu_p p \nabla E_{Fp}$. Die Größen G und U bezeichnen die Generations- und Rekombinationsrate der jeweiligen Ladungsträger. Die numerische Lösung dieser Gleichungen erfolgt durch die Aufteilung der Solarzellenanordnung in kleine Abschnitte (Gitterpunkte), worin die Gleichungen iterativ gelöst werden. Neben stationären Lösungen sind auch zeitlich periodische Lösungen möglich, die die Grundlage für die Simulation der Admittanz darstellen.

Kapitel 5

Defektspektroskopie an CIGS-Solarzellen

Die Standardcharakterisierung von Solarzellen erfolgt über die Aufzeichnung der Strom-Spannungs-Kennlinie (IV-Kurve) unter Beleuchtung. Hieraus ergibt sich der Wirkungsgrad der Solarzelle, den es im Zuge der Variation der einzelnen Prozessschritte zu optimieren gilt. Einen Zugang darüber, welche limitierende Faktoren im Bauelement den Wirkungsgrad der Solarzelle unter den theoretischen Erwartungen hält, ergeben sich aus temperaturabhängigen IV-Messungen (IVT). Aus diesen IVT-Ergebnissen lassen sich dominierende Rekombinationspfade nur durch Annahmen konkretisieren. Nur durch die Information über essentielle Parameter wie Raumladungszonenweiten, Dotierkonzentrationen und Defektverteilungen der teilnehmenden Halbleiter ergeben sich deutliche Aussagen über den physikalische Ursprung bestimmter Mechanismen. Ein probates Mittel zur Defektspektroskopie ist die Untersuchung der Raumladungszone der Solarzelle durch Admittanzmessungen. Einführend wird eine Übersicht über die Admittanzuntersuchungen an Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschicht-Solarzellen und der daraus resultierten Schlussfolgerungen gegeben. Anhand einer chronologischen Skizzierung wird aufgezeigt, wie eine als Defektbeitrag identifizierte Admittanzstufe grundlegend für die Interpretation des Banddiagramms am CdS/CIGS-Heteroübergang wird. Untersuchungen zur Überprüfung dieser Identifikation des Admittanzbeitrages werden angeführt, die klare Argumente gegen die bisherige Interpretation des Admittanzbeitrages liefern. Es wird ein alternatives Modell eingeführt, welches diesen Admittanzbeitrag als Folge eines nicht-ohmschen Rückkontaktes des CIGS-Absorbers erklärt. Mit Hilfe dieser Neuinterpretation eröffnet sich die Möglichkeit Admittanz- und IVT-Ergebnisse in Einklang zu bringen, bisher unverständliche CV-Phänomene zu verstehen und bisherige stringente Bedingungen an den Bandverlauf zu revidieren. Simulationen bestätigen diese Neuinterpretation.

5.1 Übersicht: Interpretation von Defekten in CIGS

Dünnschichtsolarzellen auf der Basis der ternären Halbleiterverbindung $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ wurden in den vergangenen Jahren entscheidend verbessert und erreichen momentan Rekordwirkungsgrade von bis zu 20% [80]. Auf der anderen Seite ist die Kenntnis von Defekten in CIGS-Solarzellen und deren Einfluss auf die Zellperformance noch nicht befriedigend analysiert. Defektprofilanalysen mittels spannungsabhängiger Kapazitätsmessungen (CV), die zur Gewinnung von essentiellen Materialparametern wie Dotierkonzentration und Defektverteilungen des Absorbers fundamental sind, weisen schwer zu interpretierende Profilverläufe auf. Ebenso ergibt sich in der Strom-Spannungs-Analyse eine starke Abweichung von dem idealen Ein-Diodenmodell, die ein standardisiertes Auswerten der Daten verhindert. Dies hatte zur Folge, wie es im Folgenden skizziert wird, dass Beobachtungen in Admittanz, CV und IVT überwiegend separat interpretiert wurden, die nicht widerspruchsfrei nebeneinander bestehen konnten. Nur in wenigen Fällen konnten die Ergebnisse fragmentarisch in einem einheitlichen Bild dargestellt werden.

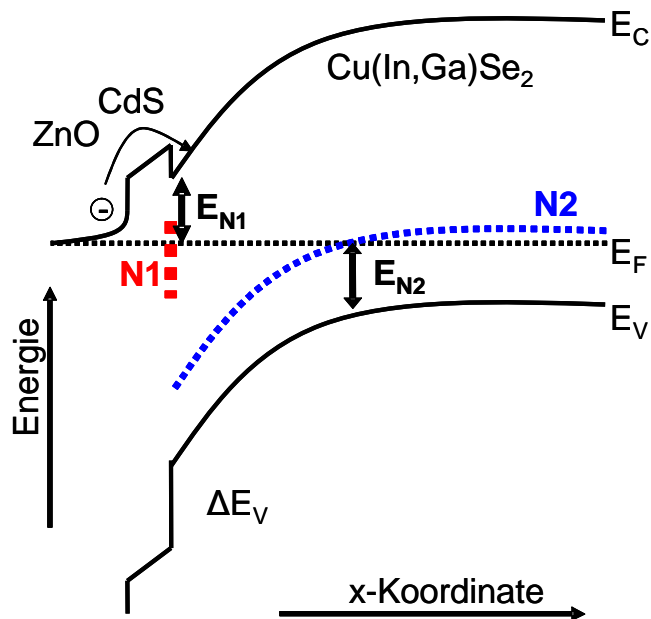


Abbildung 5.1: Zuordnung der N1- und N2-Admittanzbeiträge. Nach bisheriger Interpretation wird der N1 als Defektbeitrag am oder nahe des CdS/CIGS-Heteroübergangs verstanden, sodass seine Aktivierungsenergie die Lage des Fermi-niveaus an dieser Grenzfläche widerspiegelt. Der N2 wird als tiefer, homogen verteilter Defekt im CIGS-Absorber betrachtet.

Ein zentraler Ausgangspunkt für das Verständnis von CIGS-Dünnschichtsolarzellen ergibt sich aus der Defektspektroskopie mittels Admittanzmessungen. Studien [59] an $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen wiesen beständig einen flachen Defektbeitrag mit einer Aktivierungsenergie von $E_{N1} \approx 100\text{meV}$ auf. Zusätzlich zu diesem sogenannten N1-Defekt wurde ein tiefer Defektbeitrag bei $E_{N2} \approx 250\text{-}300\text{meV}$ beobachtet, der als N2 bezeichnet wurde

(Abb. 5.1). Die räumliche Zuordnung des N1-Defektbeitrages gab Anstoß zu einer langanhaltenden kontroversen Diskussion darüber, wie diese Interpretation mit anderen Beobachtungen vereinbar ist. So zeigten Ausheizexperimente an Luft [45] eine energetische Verschiebung der N1-Aktivierungsenergie zu tieferen Energien, wohingegen der N2 davon unberührt blieb. Dieses Verhalten führte zu der Annahme, dass der N1 von einem Defektbeitrag an der CdS/CIGS-Grenzfläche resultiert (Abb. 5.1). Hingegen wurde der N2 als akzeptorartiger Defektbeitrag im Absorber interpretiert. Eine für die N1-Interpretation notwendige Typinversion am CdS/CIGS-Übergang ergibt sich aus der Tatsache, dass die Wechselwirkung eines Defektes an der Grenzfläche mit dem Leitungsband einen Abstand des Fermi-niveaus zum Leitungsbandminimum von 100meV entsprechend seiner Aktivierungsenergie erfordert (Abbildung 5.1). Die zur Typinversion notwendige positive Ladung für die reine CIGS-Oberfläche wurde durch die Existenz von donatorartigen Selenvakanzen V_{Se} an Grenzfläche begründet [45]. Es wurde davon ausgegangen, dass durch Ausheizen unter Sauerstoffatmosphäre diese Selenvakanzen passiviert und die positive Ladung vermindert wird. Die Folge ist eine reduzierte Typinversion am Heteroübergang, der Abstand zwischen dem Fermi-niveau und dem Leitungsbandminimum vergrößert sich und dies wäre im Einklang mit der energetischen Verschiebung der N1-Aktivierungsenergie zu tieferen Energien. Die gefolgerte Typinversion unterstützte die Erkenntnis, dass Rekombination an der Grenzflächen nicht dominiert [76], denn eine invertierte Grenzfläche reduziert die Rekombination über mögliche Grenzflächendefekte aufgrund asymmetrischer Elektronen-/Löcherkonzentration, welche aus der Typinversion resultiert. Ein weiteres entscheidendes Argument dafür, dass der N1-Admittanzbeitrag ein mit dem Leitungsband wechselwirkender Donator ist, ergab sich aus der Identifikation der N1-Stufe als Minoritätendefekt in Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) Untersuchungen [81]. Widersprüchlich zu diesem bisher einheitlichen Bild erschien zunächst die unveränderte Aktivierungsenergie der N1-Admittanzstufe unter angelegter Gleichspannung in Sperrichtung [59]. Dieses Ergebnis ist zunächst ein Indiz für einen Defektbeitrag im Absorber; denn eine Aufspaltung der Quasiferminiveaus durch die angelegte Spannung sollte eine Änderung des Abstandes Fermi-niveau-Leitungsbandminimum an der CdS/CIGS-Grenzfläche bewirken, sodass unter Sperrspannung der Abstand des Fermi-niveaus zum Leitungsband größer wird. Ein Ausweg zu diesem Widerspruch ergab sich durch die Annahme, dass das Fermi-niveau an der Grenzfläche aufgrund einer hohen Grenzflächendefektdichte gepinnt ist.

Wie bereits erwähnt, impliziert die beschriebene N1-Zuordnung als Grenzflächendefekt eine Wechselwirkung des N1-Defektes durch Elektronen mit dem Leitungsband. Konsequenterweise bezieht sich die N1-Admittanzstufe auf Änderungen der Ladungsträgerdynamik der n-Seite des Heteroübergangs, also des CdS und des ZnO. Folglich erwartet man eine Abhängigkeit der Admittanzstufenhöhe von der Ausdehnung der Raumladungszone der n-Seite und somit auch von der Dicke der CdS-Pufferschicht. In der Tat wurde eine Reduzierung der Stufenhöhe mit dickerem CdS-Puffer beobachtet [82], eine gute Korrelation blieb aber aus. Weitere ähnliche Studien [59, 83, 65] offenbarten, dass eine quantitative Korrelation der N1-Admittanzstufe mit der Raumladungszone der n-Seite nicht gegeben ist. Um auch diesen Widerspruch aufzulösen, wurde vorgeschlagen, den N1-Defektbeitrag nicht an der Grenzfläche sondern in einem invertierten Bereich im CIGS-Absorber nahe

der Grenzfläche [84] zu lokalisieren.

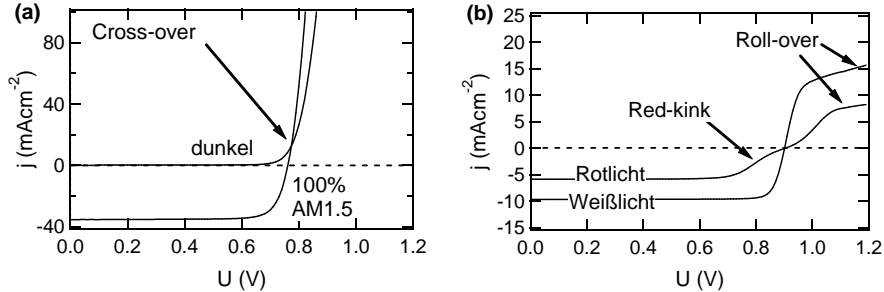


Abbildung 5.2: *Cross-over, Roll-over und Red-kink in CIGS-Dünnschichtsolarzellen. a) IV-Kurven im Dunkeln und unter Beleuchtung schneiden sich im I.-Quadranten. b) Rotlicht-Beleuchtung führt zum Red-kink im IV.-Quadranten und unabhängig von der Beleuchtung wird bei tiefen Temperaturen im I.-Quadranten ein Roll-over beobachtet.*

Der Übertrag der Erkenntnisse aus der Admittanzdefektspektroskopie auf die Solarzellenperformance wurde durch ungewöhnliche Charakteristika in Strom-Spannungs-Kennlinien erschwert. Zum einen wurde ein Schneiden der beleuchteten und dunklen IV-Kennlinie (Abb. 5.2a) im I. Quadranten (Cross-over) [85] beobachtet, was bedeutet, dass Dunkel- und Hellkennlinie nicht einfach durch Superposition ineinander überführbar sind. Zum anderen ergab sich eine starke Störung des Stromverlaufs im IV. Quadranten (Red-kink) [86] bzw. Verminderung des Füllfaktors für IV-Messungen unter roter Beleuchtung (Abb. 5.2b), das heißt unter ausschließlicher Generation tief im Absorber. Des Weiteren wurde in selteneren Fällen eine Sättigung des Diodenstroms in Durchlassrichtung (Abb. 5.2b) (Roll-over) [87] berichtet. Die Erklärung des Roll-over Verhaltens in IV-Messungen für CIGS-Solarzellen erfolgte anfänglich durch die Annahme einer Barriere am CIGS-Rückkontakt, die eine Diode mit gegensätzlicher Polarität zur Hauptdiode am CdS/CIGS-Übergang bewirkt. Nachfolgende Untersuchungen des Rückkontaktes indizierten jedoch einen ohmschen Rückkontakt [88] und gute Ladungsträgersammlung für Elektronen am Rückkontakt [89, 90], sodass man einen Einfluss des CIGS-Rückkontakts vernachlässigte.

Bezüglich der Cross-over Untersuchungen zeigte sich dieser Effekt zunächst nur für Beleuchtung mit Weißlicht (bzw. mit blauem Licht), aber nicht für rotes Licht, was implizierte, dass der Cross-over nur durch die Absorption bzw. Generation im CdS-Puffer beeinflusst wird [91]. Der signifikante Einfluss des CdS-Puffer auf die IV-Charakteristik führte zu der Einführung eines neuen Modells. Es wurde angenommen [92], dass tiefe kompensierende Akzeptoren mit stark asymmetrischen Einfangsquerschnitten für Elektronen und Löcher im CdS-Puffer eine Verringerung der Nettodotierung im Gleichgewicht bewirken. Unter dieser isolierenden Eigenschaft des Puffers fällt ein signifikanter Anteil der Diffusionsspannung über dem CdS ab und die Photostrombarriere am CdS/CIGS-Übergang (Spike) gewinnt an Wirksamkeit (Abb. 5.3a). Unter Beleuchtung mit Weißlicht (bzw. Beleuchtung mit blauem Anteil) werden durch den Einfang der generierten Löcher die tiefen Akzeptoren neutralisiert, die Nettodotierung des CdS-Puffers erhöht, der Spannungsabfall über den Puffer

vermindert und die Effektivität der Barriere (Spike) wird reduziert. Dieses Modell liefert somit auch eine Erklärung für den Red-kink durch den CdS-Puffer.

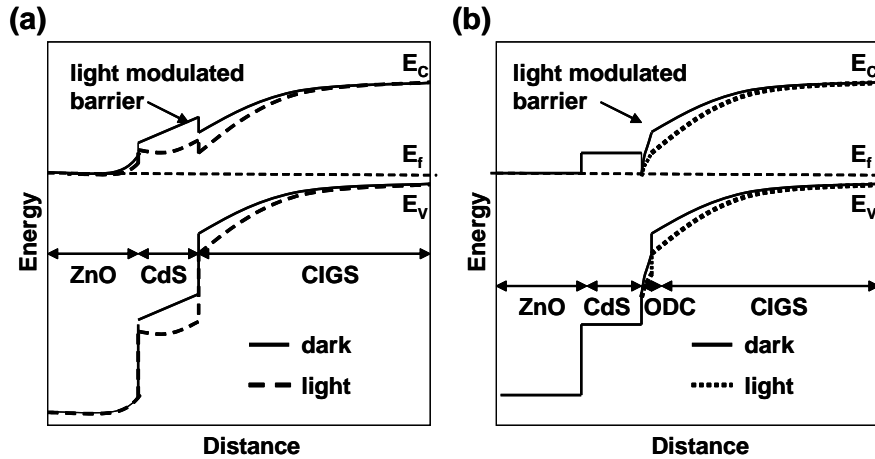


Abbildung 5.3: Photomodulierte Barrieren unter Kurzschlussstrombedingung. Der Gleichgewichtsbandverlauf (durchgezogene Linien) wird durch Beleuchtung moduliert (gestrichelte Linie). Die sich daraus verändernde Barriere des Photostroms sitzt a) an der CdS/CIGS-Grenzfläche (Spike) und in b) im ODC. Der Übersicht wegen wurde hier eine Aufspaltung der Quasifermiveaus nicht eingezeichnet. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

Die bis dahin erfolgreiche Erklärung der IV-Phänomene stand im Widerspruch zur Interpretation des N1-Admittanzbeitrages, denn das in Abbildung 5.3a gezeigte Modell erforderte die Variation der Lage des Fermiveaus am CdS/CIGS-Übergang, wohingegen das Fermiveau zur Erklärung des N1-Admittanzbeitrages an dieser Grenzfläche gepinnt sein muss. Um IVT-Messungen und Admittanzergebnisse in Kongruenz zu bringen, wurde eine mit tiefen Akzeptoren versehene p^+ -Schicht nahe des Heteroübergangs eingeführt [82], die mit der ODC (ordered defect compound)-Defektschicht identifiziert wurde, obwohl von einer n-Leitung des ODC ausgegangen wurde. Das nun entgegen der bisherigen Beobachtung [91] auftretende Cross-over Verhalten bei Rot- und Weißlicht (mit Blauanteil), wurde durch die p^+ -Schicht folgendermaßen beschrieben [82]: Eine hohe Konzentration ($\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$) von tiefen Akzeptoren im ODC bewirkt eine erhöhte Bandverbiegung in dieser Schicht, die als Barriere für Elektronen aus dem CdS-Puffer fungiert. Unter Beleuchtung mit weißem Licht mit Blauanteil werden die ionisierten tiefen Akzeptoren nun durch die im CdS und ODC generierten Löcher besetzt bzw. neutralisiert, der Spannungsabfall über das ODC wird reduziert und folglich wird die Barriere für den Elektronentransport über das ODC vermindert (Abb. 5.3b). Dies hat zur Folge, dass die absolute Rekombination unter Beleuchtung höher ist als im Dunkeln [82].

In Konsequenz aus der Widersprüchlichkeit, die sich aus der Identifikation der n-leitenden Cu-armen Defektschicht (ODC) entsprechend der β -Phase in Abbildung 2.3 mit der beschriebenen p^+ -Schicht ergibt, sowie der Tatsache, dass die Existenz einer definierten Phase an der CIGS-Oberfläche mit eindeutiger Kristallstruktur umstritten ist, wird

im Zuge dieser Arbeit entsprechend der Referenz [94] allgemein von einem Oberflächen-defektlayer (SDL=surface defect layer) gesprochen, der sich durch das Cu-Defizit an der Oberfläche begründet.

Ein weiterer Aspekt für die Beschreibung von CIGS-Solarzellen ist die Bewertung der Defektprofile mittels spannungsabhängiger Kapazitätsmessungen (CV). Eine Standardauswertung der CV-Daten in einer Mott-Schottky Darstellung zur Extraktion der Dotierkonzentration und Diffusionsspannung ist hier nicht anwendbar, denn die Existenz von tiefen Defekten im CIGS-Absorber beeinflusst den Bandverlauf und macht dieses Verfahren nicht praktikabel. Ein typischer Verlauf eines Defektprofils, wie er bereits in Kapitel 4 in der Abbildung 4.6 gezeigt wurde, suggeriert einen Anstieg der Defektkonzentration in Richtung CdS/CIGS-Übergang und in Richtung neutralen Bereich des Absorbers [65], wobei der Grund dieses Verlaufes nicht eindeutig geklärt ist. Neuere Studien [95] erklären den Anstieg in Richtung des Absorbers als eine durch die dc-Spannungsänderung hervorgerufene statische Besetzung von tiefen Defekten an der Grenzfläche [68]. Der Anstieg zur Grenzfläche wird als reale Erhöhung der Defektkonzentration in diesem Bereich [96] gewertet, wobei die hier angelegte Spannung sich schon im Bereich der Durchlassrichtung bewegt und somit eine vertrauenswürdige Auswertung einer Übergangskapazität zweifelhaft erscheinen lässt.

Die dargestellte Chronologie über die Interpretation der Admittanz-, CV- und IVT-Phänomene und ihre Widersprüche veranlasst die in dieser Arbeit vorgestellte neue systematische Untersuchung der Defekt- und Zellstruktur von CIGS-Dünnschichtsolarzellen.

5.2 Defektbeiträge in Admittanz

In diesem Abschnitt wird zwischen möglichen Defektbeiträgen in Admittanz unterschieden. Im Fall eines einfachen p/n-Übergangs mit ausschließlich flachen Akzeptoren und Donatoren im p- und n-Halbleiter des Übergangs, ergibt sich die Kapazität aus der Gesamtraumladungszonenweite $x = x_n + x_p$, die sich aus den Raumladungszonenweiten der n- und p-Seite konstituiert. Dies impliziert, dass die Majoritätsladungsträger bei der umgebenden Temperatur schnell genug auf die angelegte Frequenz $\omega = 2\pi f$ reagieren können. Die dazu charakteristische Frequenz ergibt sich aus der dielektrischen Relaxationszeit τ_D , welche sich nach Gleichung 4.26 aus der Leitfähigkeit σ und der Dielektrizitätskonstanten ε des entsprechenden Materials ergibt. Für tiefe Temperaturen sind die freien Ladungsträger eingefroren (freeze-out) und können nicht auf die Störung reagieren, sodass der gesamte Absorber als Dielektrikum fungiert (Abb. 5.4). Es resultiert die geometrische Kapazität $C_{geo} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d}$, wobei der Abstand d sich aus der Schichtdicke des betrachteten Halbleiters ergibt.

Bei höheren Temperaturen entsteht eine zweite Admittanzstufe (Abb. 5.4) zwischen den Plateaus C_{Hf} (hohe Frequenzen) und C_{Lf} (niedrige Frequenzen), die, wenn sie defektmotiviert ist, sich aus dem Be- und Entladen eines Defektniveaus bei einer Energie E_t mit Elektronen (Löchern) an einem Ort in der Raumladungszone ergibt, wo das Defektniveau das Quasiferminiveau $E_{Fn}(E_{Fp})$ schneidet. Entsprechend der Beschreibung in Kapitel 4

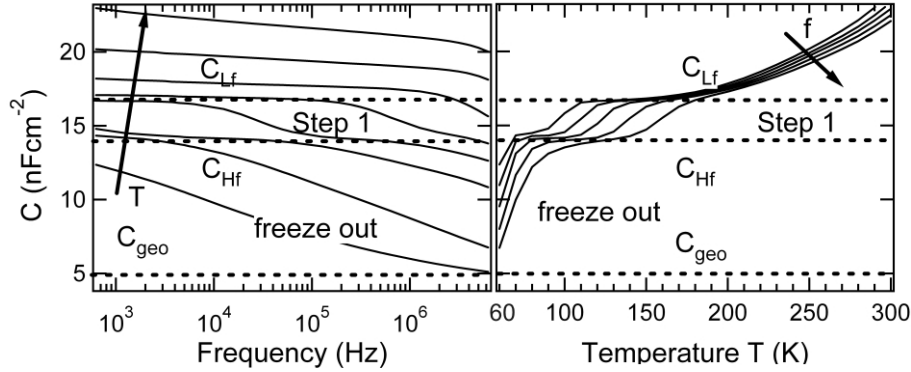


Abbildung 5.4: Admittanzspektrum einer ZnO/CdS/CIGS-Solarzelle in Abhängigkeit von der Frequenz und von der Temperatur. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

ergibt sich nun zusätzlich zur Umladung am Rand der Raumladungszone ein Defektbeitrag, der nach Gleichung 4.17 und 4.16 die Kapazität erhöht. Das Plateau C_{Hf} bei hohen Frequenzen ergibt sich unterhalb der ersten Admittanzstufe (Step 1) und oberhalb des Ausfrierens der freien Ladungsträger (Abb. 5.4) und ist deshalb für einen n^+p -Übergang, wie es für die CIGS Solarzelle angenommen werden kann, ein Maß für die Dotierung der Absorberschicht. Die charakteristische Frequenz für diesen Defektbeitrag ergibt sich aus der thermischen Emissionstiefe E_A des Defektes in Bezug zu dem wechselwirkenden Band (Gl. 4.10):

$$\omega_0 = 2\pi f = N_{C,V} \nu_{th} \sigma_{n,p} e^{-\frac{E_A}{kT}} = 2\xi_0 T^2 e^{-\frac{E_A}{kT}}. \quad (5.1)$$

Hier beschreibt $N_{C,V}$ die effektive Zustandsdichte des Leitungs- bzw. Valenzbandes, ν_{th} ist die thermische Geschwindigkeit und $\sigma_{n,p}$ entspricht dem Einfangsquerschnitt für Elektronen/Löcher. Der thermische Emissionsvorfaktor ξ_0 umfasst alle temperaturunabhängigen Terme von ν_{th} und $N_{C,V}$ des involvierten Bandes. Frühere Ergebnisse [97] zeigten einen Anstieg des Einfangsquerschnittes $\sigma_{n,p}$ mit größer werdender Aktivierungsenergie E_A , was dem allgemeinen Verhalten der Meyer-Neldel-Regel [98] entspricht.

Die Kapazität des p/n-Übergangs ergibt sich aus der Integration der Poissongleichung und kann allgemein wie folgt ausgedrückt werden $C = A\epsilon\epsilon_0/\langle x \rangle$, wobei sich der Ort mittlerer Ladungsantwort $\langle x \rangle$ aus Gleichung 4.17 ergibt. Der Wert x bezieht sich hier auf den Abstand zum Heterogrenzfläche und $\delta\rho$ ist die Variation der Ladung aufgrund der angelegten Wechselspannung.

In Abbildung 5.5 sind zwei mögliche Defektbeiträge illustriert.

- Im Fall eines Akzeptorniveaus E_{tA} mit einer Defektkonzentration N_{tA} , der das Fermi-niveau in der Raumladungszone am Ort x_{tA} der p-Seite schneidet, führt dieser Defektbeitrag bei ausreichend hohen Temperaturen bzw. niedrigen Frequenzen zu einer zusätzlichen Umladung bei x_{tA} . Daraus resultiert eine Verschiebung des Ortes mittlerer Ladungsantwort vom anfänglichen Wert x_p zu $\langle x_p \rangle = (N_{tA}x_{tA} + N_Ax_A) / (N_{tA} + N_A)$. Folglich ergeben sich die Kapazitätswerte C_{Hf} und C_{Lf} aus Abbildung 5.4 für einen

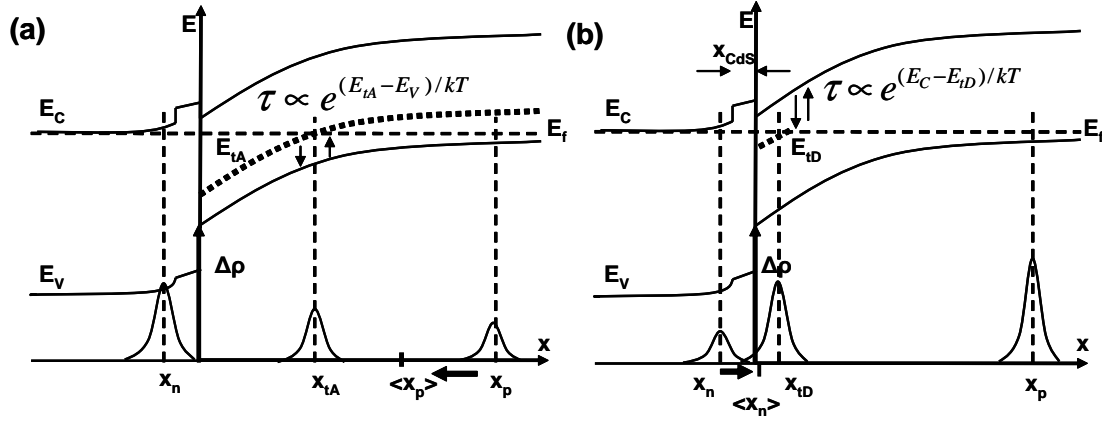


Abbildung 5.5: Mögliche Defektbeiträge in der dargestellten Heterostruktur. a) Ein Akzeptorniveau, das das Fermi-niveau in der Raumladungszone des Absorbers schneidet, verringert das $\langle x \rangle$ der p-Seite. In b) führt die Umladung eines Defektniveaus an oder nahe des Übergangs zur Modifikation des Ortes $\langle x \rangle$ der mittleren Ladungsantwort der n-Seite. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

Bulk-Defektbeitrag zu:

$$C_{Lf} = A\varepsilon_0\varepsilon \left(\frac{1}{\langle x_p \rangle + x_n} \right) > C_{Hf} = A\varepsilon_0\varepsilon \left(\frac{1}{x_p + x_n} \right). \quad (5.2)$$

- Für den Fall eines Defektniveaus E_{tD} , das das Fermi-niveau am oder nahe des Heteroüberganges schneidet, wird dieser durch Elektronen aus dem Leitungsband be- und entladen. Ist der Abstand des Fermi-niveaus an der Grenzfläche nah genug am Leitungsband, dass für niedrige Frequenzen $\omega < \omega_0$ eine Umladung stattfinden kann, so geht der Ort der mittleren Ladungsantwort nach der Anordnung in Abbildung 5.5b von x_n gegen $\langle x_n \rangle \approx 0$. Es ergeben sich C_{Hf} und C_{Lf} für ein Grenzflächendefektbeitrag:

$$C_{Lf} = A\varepsilon_0\varepsilon \left(\frac{1}{x_p} \right) > C_{Hf} = A\varepsilon_0\varepsilon \left(\frac{1}{x_p + x_n} \right). \quad (5.3)$$

Diese Be- und Entladung von Defekten an der Grenzfläche durch Elektronen aus dem Leitungsband bedarf der ausreichenden Elektronenversorgung von der n-Seite. Das hat zur Folge, dass der Elektronentransport von der n-Seite durch das CdS seriell mit der Umladung des Defektes durch Elektronen verschaltet ist. Eine Anforderung für einen Defektbeitrag an der Grenzfläche ist also, dass der Elektronentransport durch das CdS keinen limitierenden Faktor darstellt.

5.3 Charakterisierung von CIGS-Heterostrukturen

Zur experimentellen Überprüfung bisheriger Modelle zur Beschreibung der Admittanz-, CV- und DLCP-Phänomene für ZnO/CdS/CIGS-Dünnschichtsolarzelle wurde die Konfi-

guration der n-Seite bzw. der Grenzfläche des Heteroüberganges modifiziert. Hierzu wurde zum einen die CdS-Pufferdicke variiert und zum anderen das Puffermaterial mit $(\text{In}_2\text{S}_3)^1$ substituiert, welches mittels eines PVD-Prozesses [99] hergestellt wurde. Zusätzlich wurde eine Schottky-Struktur präpariert. Hierzu wurde Al, kurz nachdem die CIGS-Oberfläche für 60s in einer 1% Brommethanollösung geätzt wurde [100], aufgedampft.

Die CdS-Dickenvariation sollte sich durch Variation der Dipzeit im chemischen Bad bei 0, 25, 50 und 100nm bewegen. Die CdS-Dicken wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Querschnittsaufnahmen überprüft, die in Abbildung 5.6 für die verschiedenen CdS-Dicken gezeigt werden. Aufgrund dieses Ergebnisses wird im folgenden von 0, 25, 60

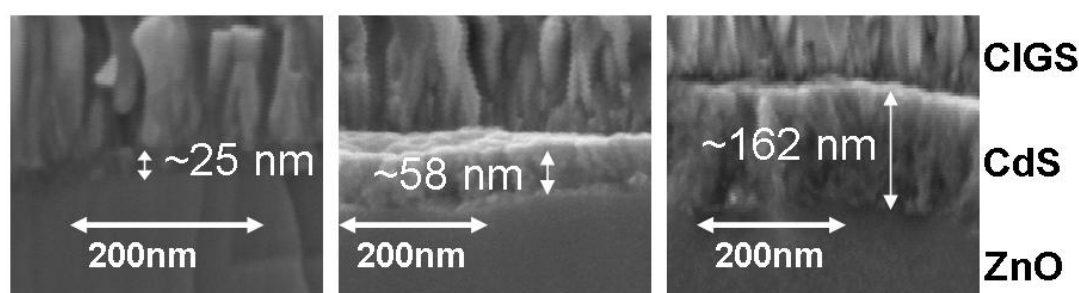


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen vom Querschnitt der CdS/CIGS-Strukturen für unterschiedliche CdS-Dicken.

und 160nm CdS gesprochen. Die Leistungsdaten der Solarzellen der CdS-Dickenserie sind

Tabelle 5.1: IV-Parameter für verschiedene CdS-Dicken.

CdS (nm)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mAcm^{-2})	FF (%)	η (%)
0	413	31.2	57	7.3
25	652	32.1	73	15.2
60	654	30.4	76	15.1
160	652	29.8	74	14.4

in Tabelle 5.1 dargestellt. Während das V_{OC} relativ unabhängig von der Pufferdicke ist, so zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Pufferdicke auf den Kurzschlussstrom J_{SC} , was aufgrund erhöhter Absorption im CdS zu erwarten war. Die Wirkung der verschiedenen Pufferdicken auf den Füllfaktor lässt sich vermutlich durch Modifikation des Serien- und Parallelwiderstands erklären. Der Wirkungsgrad der untersuchten Solarzelle mit In_2S_3 -Puffer zeigte einen Wirkungsgrad um 15%.

¹ In_2S_3 stellt ein vielversprechendes alternatives Puffermaterial zu CdS dar, welches unter anderem am Helmholtz-Zentrum entwickelt wird.

Wohlwissend um den Einfluss von Metastabilitäten in CIGS basierten Solarzellen wurden alle Messungen zur optimalen Vergleichbarkeit im gleichen relaxierten Zustand der Zelle durchgeführt. Das bedeutet, dass die entsprechende Probe vor der Admittanz-, DLCP- und IVT-Messung für eine Stunde bei 300K im Dunkeln gehalten und darauf folgend im Dunkeln auf die tiefste Temperatur der jeweiligen Messmethode gekühlt wurde. Diese Definition des relaxierten Zustandes ergab sich aus Transientenmessungen der Kapazität der Solarzelle bei 300K. Die Messungen erfolgten anschließend von tiefen zu hohen Temperaturen. Zunächst erfolgt eine Zusammenschau der temperatur- und frequenzabhängigen Admittanzanalyse.

5.3.1 Defektspektroskopie (Admittanz)

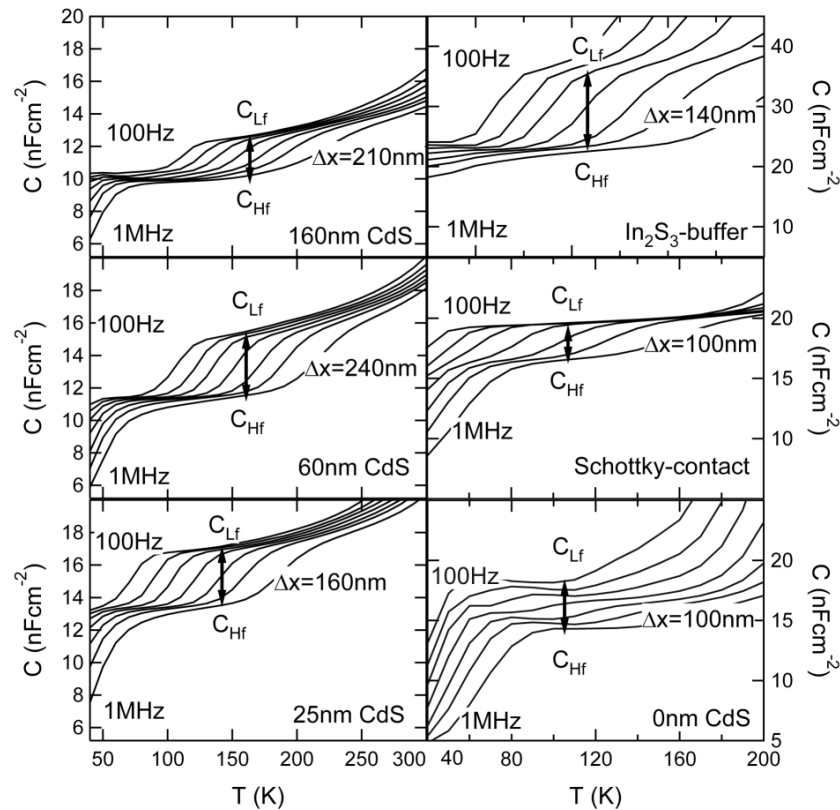


Abbildung 5.7: Admittanzspektren der Solarzellen mit 0, 25, 60 und 100nm CdS sowie mit In_2S_3 -Puffer und dem Schottky-Kontakt. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

Die Admittanzspektren bei 0V für die Heterostrukturen mit verschiedenen CdS-Dicken, alternativen In_2S_3 -Puffer und dem Schottky-Kontakt (Al/CIGS) sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Alle Spektren zeigen eine Defektstufe zwischen den Plateaus C_{Hf} und C_{Lf} . Für tiefe Temperaturen kann der Übergang zur geometrischen Kapazität C_{geo} beobachtet werden, der das Ausfrieren der freien Ladungsträger indiziert. Die üblicherweise beobachtete geometrische Kapazität entspricht relativ gut dem erwarteten Wert von $C_{geo} = 5.2nFcm^{-2}$, wenn

man eine Absorberdicke von $1.9\mu\text{m}$ und eine Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon_{\text{CIGS}} = 11.7\varepsilon_0$ [101] für CIGS annimmt.

Die Aktivierungsenergie für den Admittanzbeitrag zwischen C_{Hf} und C_{Lf} kann sowohl aus den Wendepunkten der C-f-Verläufe oder aus den Maxima des reduzierten Leitwertes extrahiert werden (siehe Gleichungen 4.24 und 4.23). Aus der Arrheniusdarstellung für die verschiedenen Heterostrukturen in Abbildung 5.8a lassen sich die Aktivierungsenergien der Admittanzstufe entnehmen. Die dazu korrespondierenden thermischen Emissionsvor-

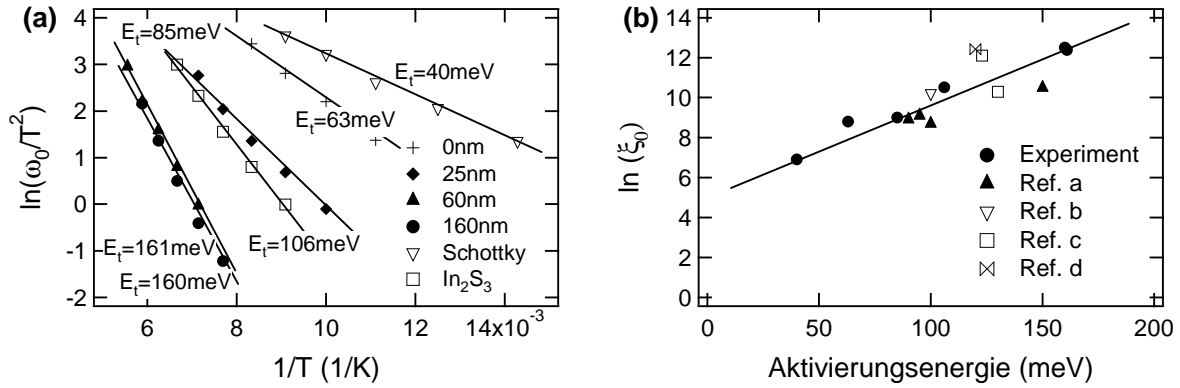


Abbildung 5.8: Arrheniusdiagramm und Meyer-Neldel-Darstellung für die verschiedenen Heterostrukturen. In a) sind die Aktivierungsenergien in der Arrheniusdarstellung für die jeweilige Admittanzstufe abgebildet. Die extrahierten Aktivierungsenergien und Vorfaktoren ξ_0 sind vergleichend mit Literaturdaten (Ref. a [102], b [65], c [81] und d [45]) zum N1-Admittanzbeitrag in ein Diagramm eingezeichnet. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

faktoren sind in Abbildung 5.8b illustriert, gemeinsam mit den N1-Admittanzdaten aus der Literatur [102, 65, 81, 45]. Hier lässt sich zeigen, dass die analysierten Admittanzstufen das typische Meyer-Neldel-Verhalten des N1-Admittanzbeitrages aufweisen, wie es in der Literatur diskutiert wird. Es kann somit angenommen werden, dass die detektierten Admittanzstufen der verschiedenen Heterostrukturen einen gemeinsamen physikalischen Ursprung besitzen und dem gewöhnlich beobachteten N1-Admittanzbeitrag entsprechen.

Wie bereits erwähnt, wurde diese N1-Admittanzstufe bisher als Defektbeitrag am oder nahe des CdS/CIGS-Übergangs interpretiert. In diesem Modell ergibt sich nach Gleichung (5.3) C_{Hf} aus dem Beitrag der Raumladungszonenweiten der n- und p-Seite, wohingegen C_{Lf} lediglich aus der Raumladungszonenweite der p-Seite resultiert. Im Rahmen dieses Modells sollte folglich die Stufenhöhe $\Delta x = \varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{1}{C_{Hf}} - \frac{1}{C_{Lf}} \right)$ einen direkten Zugang zu der Dicke des CdS-Puffers liefern, wenn dieser als komplett verarmt angenommen wird. Die Vernachlässigung der Raumladungszone in der i-ZnO-Schicht rechtfertigt sich aus der Erkenntnis, dass man für das i-ZnO von einer Dotierung von $\geq 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ausgeht [46]. Die quantitativen Werte für $\varepsilon\varepsilon_0/C_{Hf}$, $\varepsilon\varepsilon_0/C_{Lf}$ und Δx sind vergleichend für die verschiedenen Variationen in Tabelle (5.2) dargestellt. Es ist klar erkennbar, dass die absolute Raumladungszonenweite $x = \varepsilon\varepsilon_0/C_{Hf}$ erwartungsgemäß mit der CdS-Dicke ansteigt. Gleiches ist für die Aktivierungsenergie des N1-Beitrages zu verzeichnen. Es kann beobachtet

Tabelle 5.2: Vergleich der räumlichen Ausdehnung berechnet aus C_{Hf} und C_{Lf} für die verschiedenen CdS-Dicken, In_2S_3 -Puffer und dem Schottky-Kontakt (Al/CIGS). Die Dotierkonzentration N_A wurde sowohl für C_{Hf} und C_{Lf} bestimmt, die sich entsprechend der Interpretation des Admittanzbeitrages aus C_{Hf} oder C_{Lf} ergibt. Hierzu wurde eine Diffusionsspannung von 0.9V angenommen, die aus dem jeweiligen V_{OC} -Wert der IV-Messung bei 100K abgeschätzt wurde.

CdS-SEM (nm)	Δx (nm)	ε/C_{Lf} (nm)	ε/C_{Hf} (nm)	E_A (meV)	ξ_0 (s ⁻¹ K ⁻²)	$\frac{N_A}{C_{Hf}}$ (cm ⁻³)	$\frac{N_A}{C_{Lf}}$ (cm ⁻³)
0	99	592	691	63	6700	2.4×10^{15}	3.3×10^{15}
25	156	616	772	85	8200	2.1×10^{15}	3.1×10^{15}
60	235	681	916	160	270000	1.6×10^{15}	2.5×10^{15}
160	214	821	1035	161	240000	1.5×10^{15}	1.7×10^{15}
50 (In_2S_3)	144	288	432	106	37000	8.0×10^{15}	14×10^{15}
0 (Schottky)	98	531	629	40	1000	3.0×10^{15}	4.1×10^{15}

werden, dass Δx keine direkte Korrelation mit der Pufferdicke aufweist und in der Regel etwa 100nm größer ist als die korrespondierende Pufferdicke. Sogar die Heterostrukturen, die eine hochdotierte n-Seite (0nm CdS, Schottky-Kontakt) besitzen, zeigen ebenfalls eine signifikante Admittanzstufe zwischen C_{Hf} und C_{Lf} . Admittanzmessungen mit angelegtem Reverse-Bias von -1V zeigen im Einklang mit Literaturdaten [59] keine Verschiebung der N1-Aktivierungsenergie zu tieferen Energien.

5.3.2 Defektprofilanalyse (DLCP)

Die bisherigen Ergebnisse beschreiben die energetische Auflösung der detektierten Beiträge. Diese werden nun in diesem Kapitel in örtlicher Abhängigkeit analysiert werden.

Die Defektprofile wurden mittels der Drivel Level Capacitance Profiling (DLCP) und Capacitance Voltage (CV) Technik durchgeführt. Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 4.2.5 zeigen beide Methoden eine gute Übereinstimmung auf (Abb. 4.6), lediglich das verbesserte Signal/Rausch-Verhältnis in DLCP-Messungen begründet hier den Vorzug dieser Methode. Unter Berücksichtigung der Metastabilitäten wurden die Proben im relaxierten Zustand abgekühlt und erst bei Erreichen der Messtemperatur wurde eine Spannung angelegt. Die Messrichtung der dc-Spannung ergab sich von negativen (Sperrichtung) zu positiven (Durchlassrichtung) Spannungen.

Die Wahl der jeweiligen Temperatur ergab sich aus dem N1-Beitrag in vorherig gemessenen Admittanzspektren. Aus dem Admittanzspektrum in Abbildung 5.9 ist ersichtlich, dass der N1-Admittanzbeitrag bei 150K maximale Sensitivität bzgl. des gemessenen Frequenzbereichs aufweist. Folglich ist bei hohen Frequenzen (C_{Hf}) kein N1-Beitrag zu erwarten, wohingegen bei niedrigen Frequenzen (C_{Lf}) der Einfluss des N1-Beitrages wirksam werden

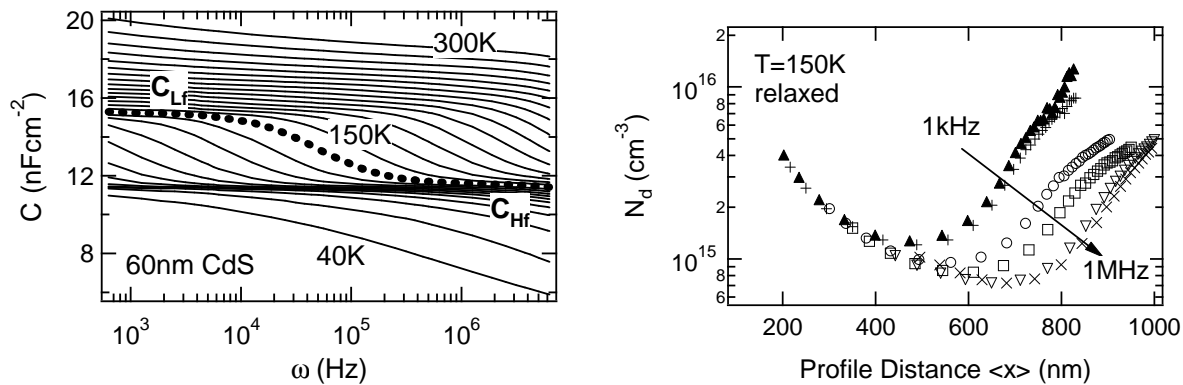


Abbildung 5.9: DLCP-Profil bei 150K für 60nm CdS im Vergleich zur C-f-Kurve bei 150K (gepunktet). Die Wirkung des N1-Admittanzbeitrages ist sowohl im Admittanzspektrum (links) als auch für DLCP-Messungen bei der gemessenen Temperatur im Frequenzbereich zwischen 1kHz und 1MHz deutlich zu erkennen.

sollte. In den DLCP-Spektren ist die Wirkung des N1-Beitrag durch die Verschiebung Δx_{CV} der Profile für hohe und niedrige Frequenzen klar erkennbar, aber eine qualitative Wirkung des N1-Beitrag auf den Profilverlauf ist nicht vorhanden. Unabhängig von der Frequenz ergibt sich ein Anstieg in die Richtung des neutralen Bereichs des Absorbers und der CdS/CIGS-Grenzfläche des CIGS-Absorbers mit einem sich dazwischen befindenen Minimum, was auch bisherigen Ergebnissen in der Literatur [65, 95] entspricht.

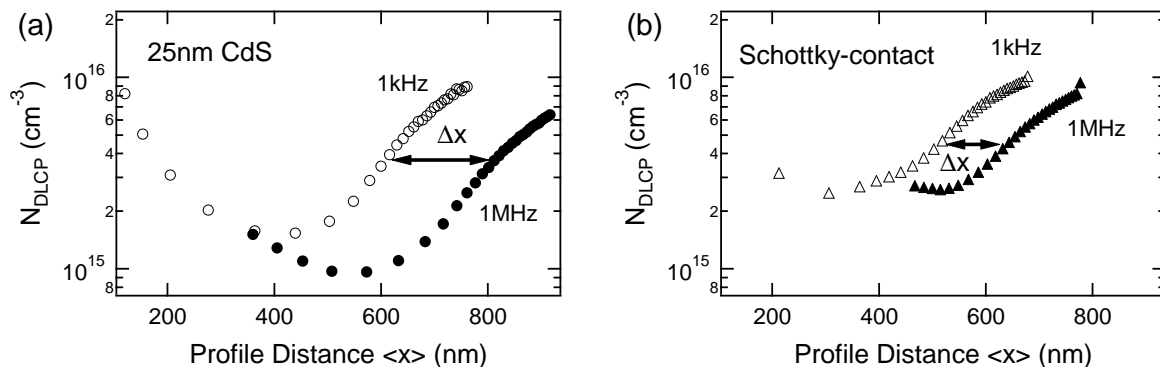


Abbildung 5.10: DLCP-Profile für die Solarzelle mit 25nm CdS (a) und dem Schottky-Kontakt für hohe (1MHz) und niedrige Frequenzen (1kHz). Die Profile wurden entsprechen bei einer Temperatur aufgenommen, wo der N1-Admittanzbeitrag in dem gemessenen Frequenzbereich höchste Sensitivität aufweist (Verschiebung Δx). (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

Der dargestellte Profilibereich von etwa 1000nm bis 200nm wurde durch eine Spannungsvariation von -1V bis +0.5V erreicht.

In Abbildung 5.10 sind exemplarisch die Defektprofile der Probe mit 25nm CdS sowie

des Schottky-Kontaktes für hohe und niedrige Frequenzen gezeigt. Die Wahl der jeweiligen Temperatur erfolgte nach dem schon erwähnten Prinzip maximaler Sensitivität des N1-Admittanzbeitrages im Frequenzbereich von 1kHz bis 1MHz. Es ergibt sich in beiden Fällen ein ähnlicher Profilverlauf und die Wirkung des N1-Beitrages reduziert sich erneut nur auf eine Verschiebung der Hf- und Lf-Profile um Δx_{CV} . Sowohl hier als auch für alle weiteren untersuchten Proben die hier nicht dargestellt sind, ergibt sich keine qualitative Wirkung des N1-Admittanzbeitrages auf das Defektprofil. Folglich beeinflusst der N1-Beitrag den Profilverlauf bzw. die Form des Profils nicht.

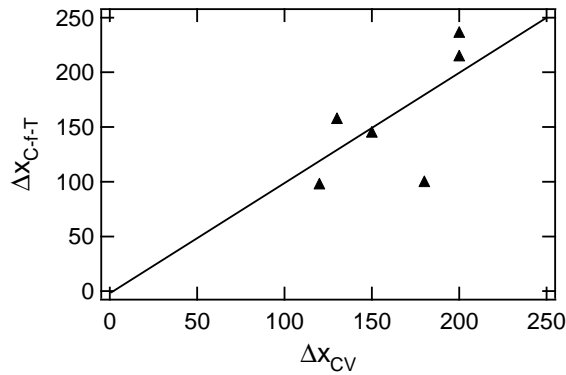


Abbildung 5.11: Admittanzstufe Δx_{C-f-T} gegenüber der DLCP-Verschiebung Δx_{CV} . Bis auf die Probe mit 0nm CdS (Punkt bei $\Delta x_{C-f-T} = 100\text{nm}$ und $\Delta x_{CV} = 180\text{nm}$) zeigen die Werte aus Admittanz und DLCP Kongruenz. Die eingezeichnete Gerade der Steigung 1 dient der Orientierung. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

Die für alle Proben auftretende Verschiebung Δx_{CV} der Hf- und Lf-Profile zeigt quantitativ den gleichen Wert wie die jeweilig bestimmte Stufe in den Admittanzmessungen Δx_{C-f-T} (Tab. 5.2). Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.11 illustriert. Auch hier lässt sich kein Zusammenhang zwischen Δx_{CV} und der CdS-Dicke erkennen. In der Literatur [103] wurde der Anstieg der Defektprofile in Richtung der Heterogrenzfläche als realer Anstieg der Defektkonzentration gewertet. Dieser Anstieg ist auch in den hier dargestellten Spektren in abgeschwächter Form zu verzeichnen. Der in der Literatur häufig beobachtete starke Anstieg in Richtung der Grenzfläche wird durch relativ hohe positive dc-Spannungen in Vorwärtsrichtung erreicht, welche sich in der Regel oberhalb der entsprechenden V_{OC} -Werte bewegen und folglich eine abgebaute Raumladungszone verursachen. In Abbildung 5.12 ist das Defektprofil der Probe mit 60nm CdS bei 10kHz gezeigt. Der sich hier erstreckende Messbereich von 1000nm bis 200nm wurde mit einem Spannungsbereich von -0.6V bis +1.2V erreicht. Das bekannte Minimum wird bei +0.3V (600nm) beobachtet und für $V > +0.3\text{V}$ ergibt sich ein leichter Anstieg zur Grenzfläche. Dieser Anstieg nimmt für höher werdende Spannungen drastisch zu, sodass ab +0.9V die Steigung der Kurve sogar negative Werte annimmt aufgrund des nun ansteigenden $\langle x \rangle$ -Wertes. In diesem Bereich bewegt man sich oberhalb der eingebauten Diffusionsspannung, sodass die Interpretation der gemessenen Kapazität fraglich ist. Im Zuge der späteren Diskussion der Messergebnisse

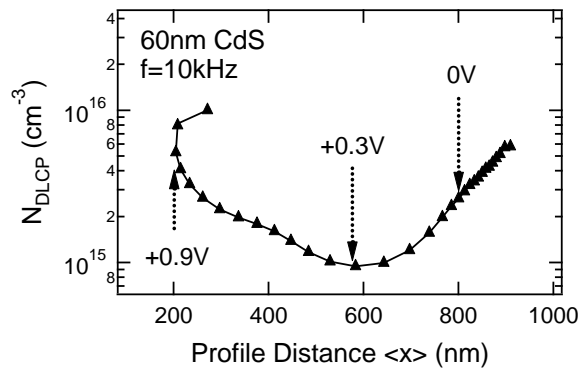


Abbildung 5.12: DLCP-Profil der Probe mit 60nm CdS gemessen mit $f = 10\text{kHz}$ und $T = 130\text{K}$ in einem Spannungsbereich von -0.6V bis $+1.2\text{V}$. Für $V < +0.3\text{V}$ ist ein Anstieg in Richtung Absorbermaterial zu erkennen. Bei $+0.3\text{V}$ ist ein Minimum angesiedelt und in Richtung $+0.9\text{V}$ erkennt man einen leichten Anstieg zur Grenzfläche, welcher für $>+0.9\text{V}$ drastisch zunimmt. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

wird darauf noch ausführlicher eingegangen.

5.3.3 Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Analyse (IVT)

Parallel zu den Kapazitätsuntersuchungen erfolgte die Strom-Spannungs-Analyse der verschiedenen Heteroübergänge. In diesem Kapitel werden die IVT-Daten nur phänomenologisch analysiert, da dieses der N1-Interpretation dienlich ist. Eine ausführlichere Auswertung der IVT-Daten erfolgt im folgenden Kapitel 6 bzgl. Metastabilitätsuntersuchungen, da das IV-Verhalten systematisch vom metastabilen Zustand der Probe abhängen. Temperaturabhängige Strom-Spannungsmessungen (IVT) sollen hier speziell in Bezug auf die CdS-Dickenvariationsserie diskutiert werden. Auch hier wurden die Proben im relaxierten Zustand im Dunkeln zur tiefsten Temperatur abgekühlt. Die Messung wurde bei der jeweiligen Temperatur von niedrigen Intensitäten (0%) zu hohen Intensitäten (100%) durchgeführt.

Unter relaxierten Bedingungen ergibt die Untersuchung des Serienwiderstandes bei tiefen Temperaturen anhand der Dunkelkennlinie erste wichtige Zusammenhänge. In Abbildung 5.13 sind die im Dunkeln aufgenommenen IV-Kurven im Bereich von 100K bis 200K exemplarisch für 60nm CdS dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass unterhalb von 160K der Diodenstrom in Vorwärtsrichtung stark gehemmt ist. Man beachte hierbei den großzügig gewählten Bereich des Stroms (10mAcm^{-2}).

Ein Vergleich der Dunkel-IV-Kurven für die verschiedenen CdS-Dicken (Abbildung 5.14a) zeigt, dass der Strom durch die Diode signifikant durch den Serienwiderstand begrenzt ist, welcher mit zunehmender Pufferdicke ansteigt. Eine Darstellung des bei 1.2V abgeschätzten Serienwiderstandes (U/I) gegenüber der CdS-Dicke (Abb. 5.14b) ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen beiden. Dieser Zusammenhang indiziert, dass der Serienwiderstand bei tiefen Temperaturen durch den Schichtwiderstand des CdS-Puffers ver-

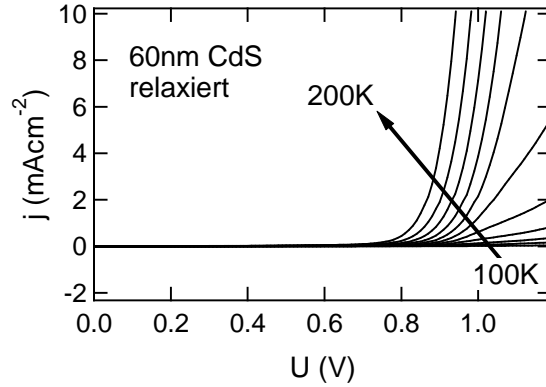


Abbildung 5.13: Dunkelkennlinie im Bereich von 100K bis 200K für 60nm CdS mit einer Schrittweite von $\Delta T = 10K$. Unterhalb von 160K ist der Diodenstrom stark blockiert.

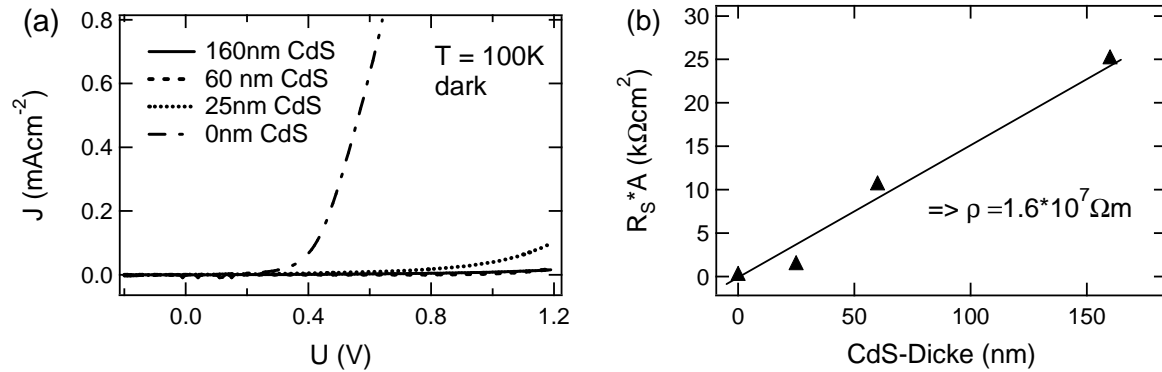


Abbildung 5.14: Dunkel IV-Kurven (a) bei 100K und die daraus extrahierten Serienwiderstände (b) bei 1.2V für die verschiedenen CdS-Dicken. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

ursacht wird. Dieser lässt sich bei 100K zu $\rho_{CdS} = 1.6 \cdot 10^7 \Omega m$ abschätzen.

Dieses Ergebnis spielt eine wichtige Rolle für die Interpretation des N1-Beitrages in Admittanzspektren. In der Literaturübersicht wurde beschrieben, dass die allgemein akzeptierte Beschreibung der N1-Admittanzstufe als Defektbeitrag am oder nahe der CdS/CIGS-Grenzfläche der Elektronenversorgung aus der n-Seite über den CdS-Puffer bedarf. Elektronenversorgung und Umladung des Grenzflächendefekts sind also in Serie verschaltet. Um abzuschätzen, ob der Elektronentransport über das CdS einen begrenzenden Faktor darstellt, wird die dielektrische Relaxationszeit τ_D der Pufferschicht analysiert. Die dielektrische Relaxationszeit bzw. Frequenz $f_D = \omega_D/2\pi = 1/\tau_D$ ergibt sich aus dem Schichtwiderstand ρ der Pufferschicht bei unterschiedlichen Temperaturen [63]:

$$\omega_D = \frac{2\pi}{\varepsilon_0 \varepsilon_{CdS} \rho}. \quad (5.4)$$

Die sogenannte Turn-on-Frequenz ω_D wurde aus den temperaturabhängigen Schichtwiderständen der CdS-Schicht berechnet, die sich aus den Dunkel-IV-Kurven ergaben. Ein

Vergleich zwischen der bestimmten dielektrischen Relaxationsfrequenz ω_D und der charakteristischen N1-Frequenz ω_0 aus Admittanz ist in Abbildung 5.15 visualisiert. Es zeigt sich,

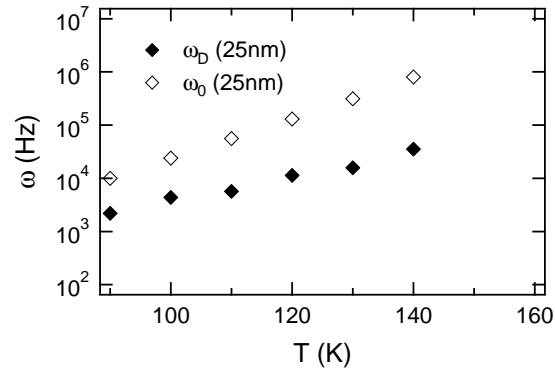


Abbildung 5.15: Dielektrische Relaxationsfrequenz und N1-Admittanzfrequenz in Abhängigkeit von der Temperatur für 25nm CdS. Im gesamten betrachteten Temperaturbereich ist $\omega_D < \omega_0$. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

dass im gesamten untersuchten Temperaturbereich die dielektrische Relaxationsfrequenz ω_D kleiner ist als ω_0 , was bedeutet, dass die N1-Umladung in Admittanz schneller abläuft als Elektronen durch das CdS transportiert werden können. Folglich kann ein Defektbeitrag an der Grenzfläche nicht mit ausreichender Geschwindigkeit mit Elektronen von der n-Seite versorgt werden. Diese Beobachtung trifft auch für die anderen CdS-Schichtdicken zu.

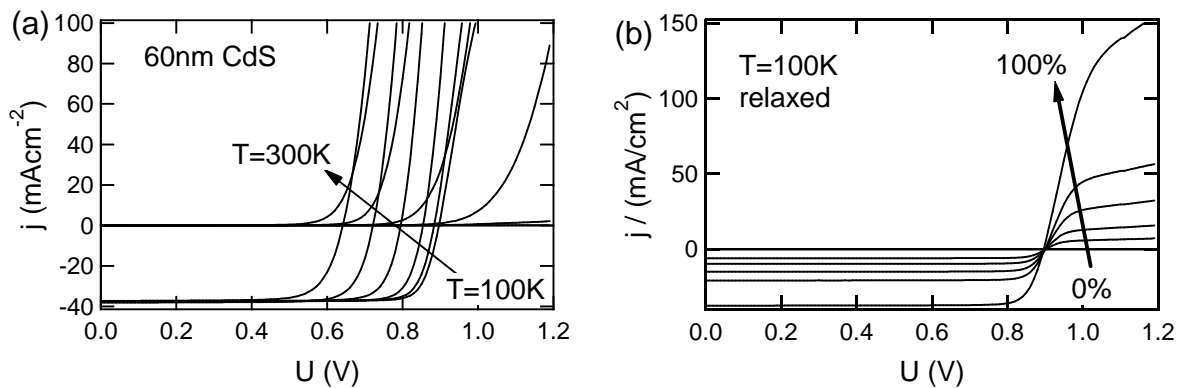


Abbildung 5.16: Cross-over (a) und Roll-over (b) Effekt für die Probe mit 60nm CdS. In (a) ist deutlich ein cross-over zwischen beleuchteter und dunkler IV-Kurve gleicher Temperatur zu erkennen. In (b) zeigen die IV-Kurven bei 100K zwischen 0% und 100% von AM1.5 die Sättigung des Vorwärtstroms (roll-over). (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

In Abbildung 5.16a sind die IV-Kurven im Dunkeln und unter Beleuchtung in einem Temperaturbereich von 100K bis 300K für 60nm CdS dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kurven nicht durch Superposition ineinander überführbar sind und sich der

Cross-over abzeichnet. Dieser Effekt nimmt mit sinkender Temperatur zu. Des Weiteren beobachtet man in Abbildung 5.16b bei tiefen Temperaturen eine Sättigung des Diodenstroms in Durchlassrichtung, was als Roll-over Verhalten bezeichnet wird. Deutlich ist hier die Intensitätsabhängigkeit dieses Effektes zu erkennen. Der Cross-over und Roll-over treten unabhängig von der CdS-Dicke auf und selbst für die Probe ohne CdS sind diese Phänomene deutlich zu erkennen. Beide Effekte spielen eine wichtige Rolle für die Zuordnung des N1-Beitrages und müssen in der folgenden Diskussion Berücksichtigung finden.

Die Ergebnisse aus Admittanz, DLCP und IVT werden nun im Lichte bereits existierender Modelle analysiert und folglich werden dadurch bestehende Modelle verifiziert.

5.4 Evaluierung der existierenden Modelle

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Daten des vorherigen Abschnitts in Bezug auf die verschiedenen Modelle zur Beschreibung des N1-Admittanzbeitrages diskutiert. Zunächst eine zusammenfassende Darstellung der experimentellen Ergebnisse:

1. Bei tiefen Temperaturen (100-150K) zeigen die Dunkel-IV-Kurven, dass der Schichtwiderstand des CdS-Puffers den Stromtransport durch die Diode begrenzt. Daraus ergibt sich für das CdS eine dielektrische Relaxationszeit, die kleiner bzw. langsamer als die Umladungsfrequenz des N1-Beitrages aus Admittanzmessungen ist.
2. Der N1-Admittanzbeitrag wurde für alle hier untersuchten Proben detektiert und entsprach den N1-Beiträgen, wie sie in der Literatur berichtet werden. Die Admittanzstufe $\Delta x = \varepsilon_0 \varepsilon / C_{Hf} - \varepsilon_0 \varepsilon / C_{Lf}$ entspricht allerdings nicht der CdS-Dicke noch korreliert diese mit der Pufferdicke. Die Probe ohne CdS und der Schottky-Kontakt (Al/CIGS) weisen ebenfalls eine deutliche Stufe von $\Delta x = 100nm$ auf, obgleich keine ausgedehnte Raumladungszone auf der n-Seite zu erwarten ist. Ebenso zeigt die Solarzelle mit alternativem Puffer (In_2S_3) einen relativ unveränderten N1-Beitrag, wobei das fehlende chemische Bad (CdS) eine stark modifizierte Grenzfläche verursachen sollte.
3. DLCP- bzw. CV-Profil bei Frequenzen ober- und unterhalb der N1-Resonanzfrequenz zeigen identische Profilverläufe, die lediglich um $\Delta x_{CV} = \Delta x_{C-f-T}$ gegeneinander verschoben sind.

Die ersten beiden Punkte stehen im deutlichen Widerspruch zu dem bisher anerkannten Modell, dass der N1-Beitrag aus der Umladung eines Grenzflächendefekts am CdS/CIGS-Übergang oder eines Defekts nahe der Grenzfläche resultiert. Hierfür ist die Elektronenversorgung über das CdS notwendig, die aber aufgrund der hohen dielektrischen Relaxationszeit der Pufferschicht nicht gewährleistet ist. Durch Punkt 1 wird die bisherige Interpretation der N1-Admittanzstufe bereits explizit ausgeschlossen.

Unabhängig von dem schwerwiegenden Argument von Punkt 1, können die Argumente von Punkt 2 analysiert werden. Die fehlende Korrelation der Admittanzstufe mit der Pufferdicke ist ein bekanntes Problem und wurde versucht damit zu erklären, dass ein substan-

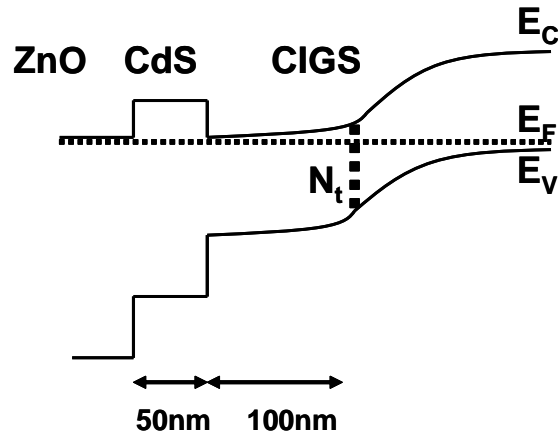


Abbildung 5.17: *Buried junction in einer CIGS-Struktur. Durch die räumlich langanhaltende Typinversion wird das Fermi-niveau über 100nm im CIGS nahe am Leitungsband gehalten.*

zieller Anteil der Raumladungszone im i-ZnO abfällt. Dies steht allerdings im Widerspruch zu der anerkannten Tatsache, dass die Dotierung im i-ZnO mindestens größer als 10^{17} cm^{-3} ist [46], wodurch ein Abfall der Diffusionsspannung über das i-ZnO vernachlässigbar klein ist bzw. die Ausdehnung der Raumladungszone im i-ZnO marginal ist. Entsprechend dazu findet man für den Schottky-Kontakt (Al/CIGS) eine Stufe von $\Delta x = 100 \text{ nm}$, der nun ohne jeglichen Zweifel als ein Übergang mit einer Raumladungszone ausschließlich im CIGS betrachtet werden kann. Die einzige Möglichkeit die bisher noch unerklärlichen 100nm zu begründen, wäre die Annahme einer sogenannten Buried junction². Abbildung 5.17 zeigt eine solche räumlich weitreichende Typinversion, die bewirkt, dass das Fermi-niveau über 100nm nahe am Leitungsband gehalten wird. In einem Abstand von etwa 100nm von der Heterogrenzfläche schneidet ein Defektzustand das Fermi-niveau, sodass dies die fehlenden 100nm in der Stufenhöhe erklären würde. Eine derartige Anordnung ist physikalisch nicht mit anderen Ergebnissen vereinbar, würde dies doch eine erhöhte Absorption bzw. Generation links vom eigentlichen p/n-Übergang bedeuten und damit eine erhöhte Grenzflächenrekombination bewirken. Das Ergebnis wäre eine schlechte Quanteneffizienz im kurzwelligen Bereich und würde experimentellen Beobachtungen widersprechen. Folglich ist Punkt 2 ein weiteres wichtiges Indiz gegen die bisherige N1-Interpretation.

Der dritte Punkt macht eine alternative Beschreibung der N1-Admittanzstufe als Defektbeitrag im Bulk schwerlich möglich, da hier eine deutliche Änderung des Profilverlaufes entstehen sollte, wenn der N1-Beitrag auf diese einen Einfluss (niedrige Frequenzen) oder keinen Einfluss (hohe Frequenzen) hat. Dieses Ausschlusskriterium gilt nun sowohl für Solarzellen mit und ohne CdS, sowie für den Schottky-Kontakt und der Zelle mit alternativen Puffer. Dieses Verhalten konnte bisher nur mit der Annahme [95] verstanden werden, dass

²Buried junction steht für einen sogenannten vergrabenen Übergang. Eine ausgedehnte invertierte Schicht bewirkt, dass der eigentliche p/n-Übergang sich weiter von der Heterogrenzfläche entfernt.

der N1-Beitrag ein reiner Grenzflächendefekt ist.

5.5 Neues Modell: Existenz einer Rückkontaktbarriere

Die aufgeführten Argumente, die sich aus den experimentellen Daten ergeben, schließen die bisherigen Erklärungsmodelle für die N1-Admittanzstufe aus. Die Frage ist nun, welche Defektanordnung bzw. Bandstruktur das N1-Admittanzphänomen erklärt und in Einklang mit den Punkten 1, 2 und 3 steht. Ein zu diesen Aspekten konsistentes Modell wird in diesem Abschnitt vorgestellt.

Die entscheidende Zutat für das neue Modell ist die Annahme, dass sich am CIGS-Rückkontakt eine Barriere Φ_B aufgrund eines nicht-ohmschen Übergangs ausbildet. Im folgenden wird die prinzipielle Wirkung einer Rückkontaktbarriere diskutiert. Abbildung 5.18 zeigt das Banddiagramm eines Heteroübergangs entsprechend einer CIGS-Solarzelle im Gleichgewicht und der Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum an der Rückkontaktoberfläche definiert die Barrierenhöhe Φ_B . Aufgrund dessen bewirkt die Bandverbiegung am Rückkontakt die Konstituierung einer Raumladungszone der Weite w_c , die sich in Reihe zur Raumladungszone w_j der Hauptdiode am CdS/CIGS-Übergang befindet.

Die Berechtigung für die Annahme einer solchen Barriere am Rückkontakt des CIGS-Absorbers ergibt sich aus strukturellen Betrachtungen. Zum einen ist bekannt, dass das Kristallwachstum zum Beginn der Absorberabscheidung auf die Mo-Oberfläche gestört ist. Fehlbesetzungen und Versetzungen lassen hier eine erhöhte Defektkonzentration erwarten, sodass eine defektreiche Grenzfläche oder eine Defektschicht die Bandverbiegung am Rückkontakt dominiert. Zum anderen ist man sich der Existenz einer MoSe₂-Schicht an der CIGS-Rückseite bewusst [104], die ihren Teil zur Bandverbiegung beitragen wird. Folglich sollte ein Flachbandübergang am CIGS-Rückkontakt nicht zwangsläufig erwartet werden und seine Eigenschaften sollten sich nicht aus der Betrachtung des reinen Metall/Halbleiter-Übergangs ergeben.

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass sich die Haupt- und Rückkontaktdiode als unabhängige Bauteile behandeln lassen, sodass sich beide Übergänge nicht beeinflussen. Diese Annahme rechtfertigt sich aus der Tatsache, dass sich für eine berechnete Dotierung von $N_A=10^{15}cm^{-3}$ und einer Absorberdicke von etwa $2\mu m$ eine Ausdehnung der Raumladungszonen von $w_j = 600nm$ und $w_c = 200nm$ ergeben, wenn man eine Barriere im Bereich von $\Phi_B \approx 0.2eV$ ansetzt.

Unter Berücksichtigung des Ersatzschaltbildes dieser Anordnung (Abbildung 5.19) betrachtet man zwei in Serie verschaltete Dioden gegensätzlicher Polarität. Die sich daraus ergebene komplexe Admittanz Y folgt aus der ac-Darstellung in Abbildung 5.19 unter Vernachlässigung von R_S zu:

$$\frac{1}{Y_{total}} = \frac{1}{G_j + i\omega C_j} + \frac{1}{G_c + i\omega C_c}. \quad (5.5)$$

Die Indizes j und c deklarieren den Leit- und Kapazitätswert G und C der Haupt (j)- und Rückkontaktdiode (c). Die Gesamtkapazität C_{total} der Solarzelle ergibt sich aus der

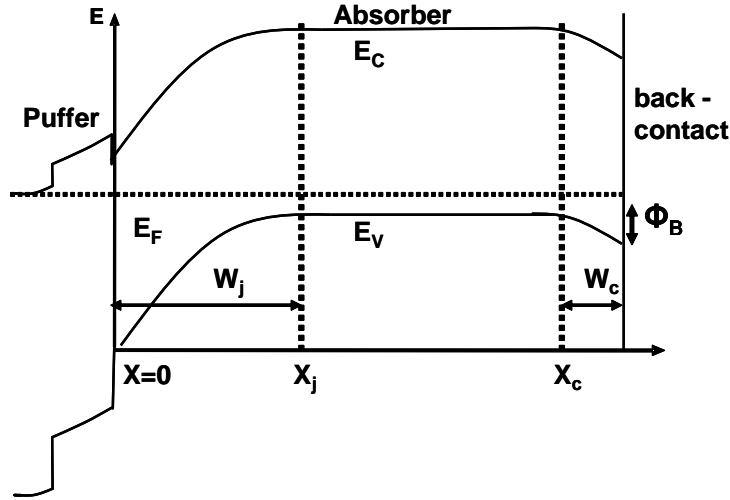


Abbildung 5.18: Banddiagramm einer Dünschichtsolarzelle mit Rückkontaktbarriere bei tiefen Temperaturen ($\sim 100K$). Aufgrund des nicht-ohmschen Übergangs wird am Rückkontakt eine Barriere induziert. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

gemessenen Admittanz im Parallelerschaltbild $Y_{total} = G_{total} + i\omega C_{total}$ und folglich resultiert C_{total} aus dem Imaginäranteil $\text{Im}(Y)$. Nach einigen Rechenschritten ergibt sich:

$$C_{total} = \frac{C_c G_j^2 + C_j G_c^2 + \omega^2 C_c C_j (C_c + C_j)}{(G_c + G_j)^2 + \omega^2 (C_c + C_j)^2}. \quad (5.6)$$

Aus Gleichung 5.6 lässt sich aufgrund der Barriere am Rückkontakt eine zusätzliche charakteristische Frequenz $\omega_c = 1/\tau_c$ [61] identifizieren:

$$\omega_c = \frac{1}{\tau_c} = \frac{(G_c + G_j)}{(C_c + C_j)}. \quad (5.7)$$

Daraus ergeben sich zwei zu unterscheidende Fälle:

1. Für hohe Frequenzen $\omega > \omega_c$ der angelegten Wechselspannung fällt ein Teil der Spannung am Rückkontakt ab und die Gesamtkapazität C_{Hf} ergibt sich aus der seriellen Anordnung von C_c und C_j :

$$C_{Hf} = \frac{C_c C_j}{C_c + C_j}. \quad (5.8)$$

2. Für niedrige Frequenzen $\omega < \omega_c$ und für $U = 0V$ wird der Strom nicht durch den Rückkontakt blockiert ($G_c \gg G_j$) und die angelegte Wechselspannung fällt nicht über den Rückkontakt ab. Die Gesamtkapazität C_{Lf} ergibt sich hier nur aus der Kapazität der Hauptdiode:

$$C_{Lf} = C_j. \quad (5.9)$$

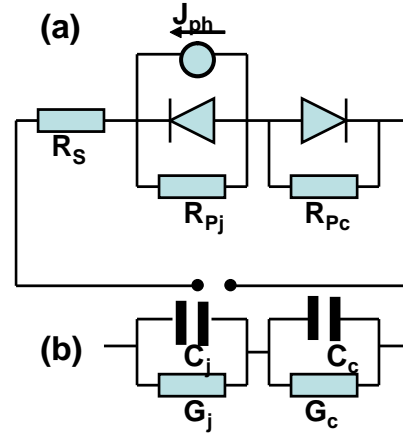


Abbildung 5.19: Ersatzschaltbild einer Doppeldiodenstruktur im dc- und ac-Modus. Aufgrund des nicht-ohmschen Rückkontakts muss eine zur Hauptdiode in Serie verschaltete Diode eingeführt werden. Diese arbeitet in gegensätzlicher Polarität. In der unteren ac-Darstellung bedeutet dies eine zusätzliche Kapazität in Reihe zur Kapazität der Hauptdiode. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

Die sich daraus ergebene charakteristische Frequenz ω_c hat die gleiche Aktivierungsenergie wie der Leitwert G_c des Rückkontaktes und diese Aktivierungsenergie entspricht der Barrierenhöhe Φ_B am Rückkontakt [105]. Für zu hohe Frequenzen ist der Elektronentransport über den Rückkontakt blockiert und die angelegte Wechselspannung fällt nun auch über den Rückkontakt ab. Im nächsten Abschnitt soll die Identifikation der aus Admittanz bestimmten Aktivierungsenergie des N1 als Barrierenhöhe des nicht-ohmschen Rückkontaktes modelliert werden.

Unter der Annahme der thermionischen Emissions-Diffusions-Theorie [106] für den Stromtransports über den Rückkontakt ergibt sich für einen p-Halbleiter zu:

$$J \approx J_0 \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] = qN_V\mu_h E e^{-\frac{q\Phi_B}{kT}} \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right]. \quad (5.10)$$

Der Sperrsättigungsstrom J_0 ergibt sich hier aus der effektiven Zustandsdichte N_V des Valenzbandes, der Mobilität μ_h für Löcher, der Elementarladung q , dem am Übergang vorliegenden elektrischen Feld E und der Barrierenhöhe Φ_B am Metall-Halbleiterübergang. Auf der Grundlage dieses Modells müssen die bestimmten Aktivierungsenergien des N1-Beitrages neu berechnet werden; denn bisher wurde eine Gesamtabhängigkeit des thermischen Vorfaktors von der Temperatur zu T^2 angenommen. Wird dieser N1-Beitrag nun durch einen Barriere am Rückkontakt verursacht, so ergibt sich nach Gleichung 5.10 der thermische Emissionsfaktor ξ_0 aus $qN_V\mu_h/\varepsilon_0\varepsilon$, wobei ε für die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters steht. Für ein temperaturunabhängiges Verhalten [107] der Mobilität μ_h im gemessenen Temperaturbereich (100-200K) und einer $T^{1.5}$ -Abhängigkeit der effektiven Zustandsdichte N_V , sollte die Arrheniusdarstellung für $\ln(\omega_0/T^{1.5})$ durchgeführt werden, was aber nur zu marginalen Veränderungen der bisher bestimmten Aktivierungsenergien führt.

Unter Berücksichtigung der Strom- und Spannungsaufteilung im dc-Modus der Abbildung 5.19 des Doppeldiodenmodells wurde bereits für Dünnschichtsolarzellen[108, 109] gezeigt, dass die Rückkontaktbarriere für den Cross-over und Roll-over in den IV-Messungen verantwortlich ist. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass gerade die Existenz eines Roll-overs (Abb. 5.16) ein Doppeldiodenmodell impliziert. Eine detailliertere Analyse der IV-Daten erfolgt im nächsten Kapitel 6 im Zusammenhang mit den Metastabilitätsuntersuchungen, denn der Fokus dieses Kapitels sollte sich zunächst auf den ac-Modus beschränken.

5.6 Interpretation im Rahmen des Doppeldiodenmodells

Die Konsequenzen des eingeführten Modells auf die Interpretation der experimentellen Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt analysiert. Wenn die N1-Admittanzstufe wie vorgeschlagen aus der Existenz der Rückkontaktbarriere resultiert, dann sollte die Aktivierungsenergie die Barrierenhöhe widerspiegeln. Die Admittanzstufe Δx zwischen C_{Hf} und C_{Lf} sollte dann die Verarmungszone am Rückkontakt reflektieren und nach den Gleichungen 4.2 und 4.30 wie folgt mit der Barrierenhöhe zusammenhängen :

$$w_c = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_s\Phi_B}{e^2N_A}}. \quad (5.11)$$

In diesem Ausdruck geht die Dotierung N_A der Absorberschicht am Rückkontakt ein. Folglich sollte bei Gültigkeit des Rückkontaktmodells die Dotierung aus der Darstellung Δx versus $\sqrt{E_A}$ resultieren. Aus der Abbildung 5.20 erhält man eine Dotierung von $N_A = 2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, welche sehr gut der üblicherweise angenommenen Dotierung von CIGS im relaxierten Zustand entspricht und den hier extrahierten Daten (Tabelle 5.2) korrespondiert.

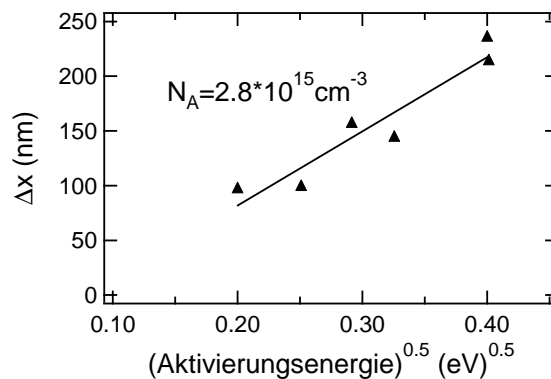


Abbildung 5.20: Darstellung der Defektstufe aus Admittanz in Abhängigkeit von der N1-Aktivierungsenergie. Aus der Steigung nach Gleichung 5.11 lässt sich die Dotierung abschätzen. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

Im nächsten Schritt soll das Doppeldiodenmodell dahingehend analysiert werden, ob dieses eine natürliche Erklärung für das Verhalten der Defektprofile aus spannungsab-

hängigen Kapazitätsmessungen sein kann. In Abbildung 5.21 sind die DLCP-Daten aus

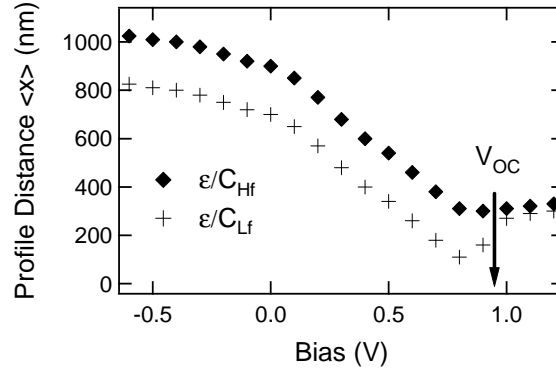


Abbildung 5.21: Ort $\langle x \rangle$ der mittleren Ladungsantwort in Abhängigkeit von der angelegten Spannung für hohe und niedrige Frequenzen in Bezug auf den N1-Beitrag. Über den gesamten Spannungsbereich wird eine konstante Verschiebung Δx_{CV} zwischen C_{Hf} und C_{Lf} gewahrt außer für $V > V_{OC}$. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

Abbildung 5.12 in einer anderen Darstellung illustriert. Der Ort $\langle x \rangle$ der mittleren Ladungsantwort wird mit $\langle x \rangle = \epsilon_0 \epsilon A / C_0$ aus der genäherten Kleinsignalkapazität C_0 bestimmt. Wie bereits beschrieben ergibt sich $\langle x \rangle_{Hf}$ (im Doppeldiodenmodell), für hohe Frequenzen in Bezug auf die N1-Grenzfrequenz ω_0 , aus der seriellen Verschaltung von Haupt- und Rückkontaktdiode, wohingegen für niedrige Frequenzen $\langle x \rangle_{Lf}$ lediglich aus der Raumladungszone der Hauptdiode resultiert. Darin begründet sich die gewöhnlich beobachtete Verschiebung Δx_{CV} . Bis 0.9V bleibt diese konstant bei 200nm, unabhängig von der angelegten Spannung. In diesem Spannungsbereich fällt die gesamte von außen angelegte Gleichspannung ausschließlichschließlich über die Hauptdiode ab, da hier $G_c \gg G_j$ ist und die Raumladungszone $w_c = \Delta x = \Delta x_{CV}$ bleibt unverändert. Für $V > 0.9V$, was dem V_{OC} der IV-Messung bei 130K entspricht, arbeitet die Hauptdiode in Durchlassrichtung und es gilt $G_c < G_j$, sodass die angelegte Spannung nun vorwiegend über den Rückkontakt abfällt. Da die Rückkontaktdiode aber gegensätzliche Polarität zur Hauptdiode hat, bewirkt der hier ansteigende Spannungsabfall eine zunehmende Sperrung der Rückkontaktdiode und Erweiterung der dortigen Verarmungszone w_c . Als Folge der zunehmenden Bandverbiegung blockiert der Rückkontakt auch für niedrige Frequenzen und die Stufe zwischen $\epsilon_0 \epsilon / C_{Hf}$ und $\epsilon_0 \epsilon / C_{Lf}$ in Abbildung 5.21 verschwindet. Mit weiter zunehmender Spannung sinkt $\langle x \rangle$ nicht weiter sondern wird für $V > V_{OC}$ größer, da auch die Verarmungszone sich am Rückkontakt ausdehnt.

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, berechnet sich die Defektkonzentration für CV und DLCP aus $N \sim C_0^3 / (dC/dV)$, sodass für hohe positive Spannungen (Sperrspannung für Rückkontakt) eine starke Änderung der Kapazität, aufgrund des plötzlich sensibel ansteigenden Beitrages durch den Rückkontakt, einen virtuellen Anstieg in der Defektkonzentration suggeriert. Dieser anscheinende Anstieg geschieht nun für kleine $\langle x \rangle$.

An dieser Stelle sei betont, dass Kapazitätsmessungen für $V > V_{OC}$ zu hohen dc-Strömen in der Solarzelle führen sollten, sodass eine sinnvolle Auswertung der Kapazität

nicht möglich sein sollte [73], wenn man *keine* Rückkontaktbarriere annimmt. Allerdings wird ein drastischer Anstieg des dc-Stroms nicht beobachtet. Dies ist, zusammen mit den vorherigen Ausführungen zur Defektprofilanalyse, ein weiteres wichtiges Argument für die Existenz eines nicht-ohmschen Rückkontaktes.

Obwohl die Mehrheit der experimentellen Daten sich gut im Doppeldiodenmodell erklären lassen, gibt es einige Ergebnisse, die als mögliche Widersprüche erscheinen könnten. Diese sind (1) der in der Literatur beschriebene Anstieg der N1-Aktivierungsenergie nach Ausheizexperimenten [45], (2) eine schwache Abhängigkeit der N1-Aktivierungsenergie von der CdS-Schichtdicke (Tabelle 5.2) und (3) das Minoritätensignal des N1-Beitrages in DLTS-Messungen [81]. Die Klärung der Punkte 1 und 2 ergibt sich möglicherweise aus deren gegenseitigen Berücksichtigung. Eine Veränderung der CdS/CIGS-Grenzfläche durch Erwärmung unter Sauerstoffatmosphäre ist durchaus äquivalent auf eine Grenzfläche am CIGS-Rückkontakt übertragbar. Berücksichtigt man die erhöhten Temperaturen von 60-80°C im chemischen CdS-Bad, so bedeutet eine unterschiedliche CdS-Dicke auch ein unterschiedlich langes Aussetzen der Probe unter diesen Bedingungen. Ein Argument für diese auf den CIGS-Rückkontakt angewandte Erklärung findet sich in der Literatur [110], wo beobachtet wurde, dass sich die N1-Aktivierungsenergie nach Ausheizexperimenten zu tieferen Energien verschob, unabhängig davon, ob ein Puffer verwendet wurde oder nicht. Dies impliziert, dass die N1-Verschiebung nicht auf die Änderung der CdS/CIGS-Grenzfläche zurückzuführen ist. In Bezug auf Punkt 3 erscheint die N1-Zuordnung als Rückkontaktbarriere widersprüchlich. Allerdings wurde in Veröffentlichungen [105] gezeigt, dass für einen Beitrag eines nicht-ohmschen Rückkontaktes zur Kapazität sowohl ein Minoritäten- als auch ein Majoritätensignal in DLTS resultieren kann, was im Wesentlichen von den Spezifikationen der involvierten zwei Dioden abhängt.

5.7 Modellierung des Doppeldiodenmodells

Die Deutung der experimentellen Daten im Rahmen des Doppeldiodenmodells werden in diesem Abschnitt durch Simulationen validiert. Die Simulation des ac- und dc-Verhaltens der CdS/CIGS-Heterostruktur erfolgt durch numerische Lösung der Poisson- und Kontinuitätsgleichungen im 1-dimensionalen Fall. Das dazu verwendete Programm SCAPS-1D [78] wurde von der Universität Gent entwickelt. Im Folgenden wird sich die Simulation auf die Admittanz- und CV-Messungen beschränken. Weitere Simulationen zu den IV-Charakteristiken erfolgt im nächsten Kapitel 6 in Bezug auf die Metastabilitätsuntersuchungen. Aufgrund der Tatsache, dass SCAPS für die Kapazitätsrechnungen nur in der Näherung sehr kleiner Störungen V_{ac} rechnet, ist nur die Simulation von CV-Profilen möglich, und DLCP-Kurven können hier nicht modelliert werden. Ein Vergleich zwischen den experimentellen DLCP- und simulierten CV-Kurven ist trotzdem gegeben aufgrund der oben beschriebenen Identitäten (Kapitel 4.2.3).

Das entscheidende Element für die Modellierung der experimentellen Daten ist eine Barriere von etwa $\Phi_B = 0,2eV$ am CIGS-Rückkontakt, wobei die Barrierenhöhe durch den Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Fermi-niveau an diesem Metall-Halbleiterübergang

Tabelle 5.3: *Simulationsparameter für die Solarzellenschichten. Der Buchstabe A/D steht für die Dotierungsart, das heißt also Akzeptor/Donator. In SCAPS werden diese Akzeptoren/Donatoren als ionisierte Dotierniveaus behandelt unabhängig von der Temperatur. Die thermische Geschwindigkeit der Löcher und Elektronen ist für alle Schichten identisch gleich 10^7 cm/s. Die Barriere am Rückkontakt wurde zu $\Phi_B = 230$ meV angenommen.*

Parameter	CIGS	CdS	i-ZnO	n-ZnO
d [μm]	1.8	0.06	0.12	0.2
χ [eV]	4.5	4.45	4.55	4.55
E_G [eV]	1.15	2.45	3.4	3.4
ε	11.7	10	10	10
N_C [cm^{-3}]	2×10^{18}	2×10^{18}	1×10^{19}	1×10^{19}
N_V [cm^{-3}]	2×10^{18}	1.5×10^{19}	1×10^{19}	1×10^{19}
μ_n [cm^2/Vs]	50	50	50	50
μ_p [cm^2/Vs]	20	20	20	20
$N_{A/D}$ [cm^{-3}]	2.3×10^{15} (A)	1.0×10^{15} (D)	5.0×10^{17} (D)	1.0×10^{18} (D)

definiert ist. Die verwendeten Parameter für den CdS-Puffer, CIGS-Absorber, i-ZnO- und n-ZnO-Fensterschicht sind in Tabelle 5.3 dargestellt und ergeben einen Bandverlauf wie in Abbildung 5.18. Die gewählten Parameter sind im Einklang mit häufig verwendeten Parametern in der Literatur. Die Größen d , χ , E_G und ε stehen für die Schichtdicke, die Elektronenaffinität, die Bandlücke und die Dielektrizitätskonstante. Für die effektiven Zustandsdichten $N_{V,C}$ für das Valenz- und Leitungsband wird von SCAPS eine Temperaturabhängigkeit von $T^{1.5}$ berücksichtigt, sowie für die thermische Geschwindigkeit ν_{th} eine $T^{0.5}$ -Abhängigkeit. Die Mobilität μ wird als temperaturunabhängig betrachtet. Die Definition der Dotierkonzentrationen der jeweiligen Schicht erfolgte über die Dotierniveaus. Hierzu muss man sich bewusst sein, dass SCAPS diese Dotierniveaus als permanent ionisierte Niveaus betrachtet, deren Besetzungszustand unabhängig von der Temperatur ist. Der physikalisch korrektere Weg wäre die Eingabe der Dotierung durch Defektniveaus. Allerdings verliert die Simulation ihre Stabilität, wenn die Dotierniveaus auf null gesetzt werden, sodass die Eingabe der Dotierung über Dotierniveaus beibehalten wurde. Für Simulationen oberhalb von 100K, auf die sich die Simulationen beschränken, macht man damit keinen Fehler, denn die experimentellen Dotierniveaus befinden sich energetisch weniger als 50 meV ober- bzw. unterhalb des entsprechenden Valenz- bzw. Leitungsbandes. In diesem Fall können diese oberhalb von 100K bereits als ionisiert betrachtet werden. Bestätigt wird dies durch Simulationen mit Dotierkonzentrationen über die Eingabe durch Defektkonzentrationen, wobei hier die Konzentration der Dotierniveaus nicht auf null sondern lediglich auf eine vernachlässigbare Konzentration reduziert wurden, die ein identisches Simulationsergebnis wie die hier dargestellten Simulationen zeigen.

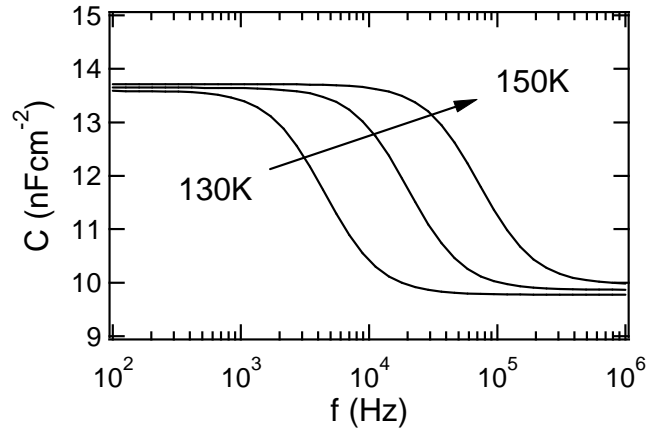


Abbildung 5.22: *Simulierte C-f-Kurven für verschiedene Temperaturen. Der eingeführte nicht-ohmsche Rückkontakt ist die Ursache für die Admittanzstufe. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])*

Im Doppeldiodenmodell ist sowohl die Raumladungszoneweite w_j der Hauptdiode als auch w_c der Rückkontaktdiode von den gewählten Eigenschaften bzw. der Dotierung der Absorberschicht abhängig und somit auch C_j und C_c . Zur perfekten kongruenten Simulation der experimentellen Admittanzstufen müßte die Absorberschicht folglich unterteilt werden, sodass eine unterschiedliche Wahl der Dotierungen des CIGS-Absorbers am Front- und Rückkontakt die Kapazitäten C_j und C_c entkoppelt und eine Justage der Admittanzstufe gewährleistet ist. Aufgrund der erwarteten inhomogenen Materialverteilung im Absorber wären geringfügige Modifikationen gerechtfertigt. Allerdings wurde um der Klarheit willen auf quantitative Exaktheit verzichtet, wohlwissend dass diese aber ohne größere Anstrengungen und widerspruchsfrei gegeben ist.

Unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 5.3 ergibt sich in Abbildung 5.22 ein Admittanzspektrum entsprechend der experimentellen N1-Admittanzstufen der untersuchten Proben. Nach dem oben beschriebenen Prinzip ist für hohe Frequenzen $\omega > \omega_c$ der angelegten Wechselspannung bei entsprechender Temperatur eine Aktivierung des Leitwerts G_c nicht möglich und die Wechselspannung fällt über den Rückkontakt ab. Folglich müssen C_c und C_j in Serie betrachtet werden (Gleichung 5.8). Ist hingegen $\omega < \omega_c$ so ergibt sich die Gesamtkapazität nach Gleichung 5.9 nur aus C_j .

Ein genauerer Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Admittanzkurven offenbart eine leichte Abweichung der Frequenzachsen in Bezug auf ihre Temperaturabhängigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der experimentell gefundene thermische Emissionsvorfaktor ξ_0 sich von dem Vorfaktor für die Simulation in Bezug auf ihre Temperaturabhängigkeit unterscheidet. Mögliche Ursachen wären zum Beispiel, dass die von SCAPS ausschließlich angenommene thermionische Emission für den Majoritätsladungsträgerstrom über den Rückkontakt eine unzureichende Beschreibung ist und nicht ganz die Realität widerspiegelt. Gemessene und simulierte Vorfaktoren und Aktivierungsenergien hängen maßgeblich vom spezifischen Stromtransport über den Rückkontakt ab,

sodass möglicherweise auch Tunnelprozesse und eine lateral inhomogen verteilte Barrierenhöhe berücksichtigt werden muss.

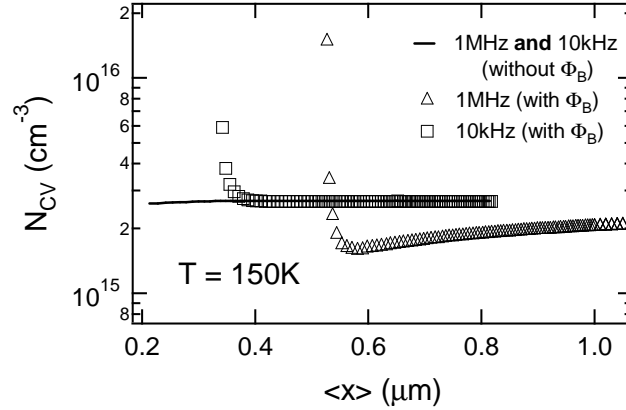


Abbildung 5.23: *Simulierte CV-Profile aus den Parametern von Tabelle 5.3. Die Kapazitätsprofile mit Barriere am Rückkontakt sind für hohe (Dreieck) und niedrige (Quadrat) Frequenzen in Bezug auf ω_c dargestellt. Entsprechend den experimentellen Beobachtungen ist nur eine Verschiebung zwischen Hf und Lf zu vermerken, wobei der Rückkontakt bzw. der N1-Beitrag keinen Einfluss auf den Profilverlauf nimmt. Ohne Rückkontaktbarriere ist keine Verschiebung zwischen Hf und Lf zu vermerken und der Anstieg zur Grenzfläche verschwindet. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])*

Mit den gleichen Parametern, die für die C-f-T-Simulationen verwendet wurden, ergeben sich die in Abbildung 5.23 dargestellten Defektprofile N_{CV} . Entsprechend des experimentellen Befundes ist zwischen den Defektprofilen bei hohen (Dreieck) und niedrigen (Quadrat) Frequenzen in Bezug auf die N1-Resonanzfrequenz ω_c keine qualitative Änderung des Profilverlauf zu erkennen. Die Simulation bestätigt ebenfalls, dass die Verschiebung zwischen diesen Defektprofilen der Raumladungszonenweite w_c an der Absorberrückseite entspricht, welche von der Höhe der Barriere und der Dotierung des Absorbers am Rückkontakt abhängt. Ebenfalls ist in Abbildung 5.23 ersichtlich, dass sich sowohl für Hf und Lf ein Anstieg der Defektkonzentration in Richtung der CdS/CIGS-Grenzfläche ergibt. Der Grund liegt in der Erweiterung der Verarmungszone am Rückkontakt für hohe Vorwärtsspannungen $V > V_{OC}$ entsprechend Abb. 5.21. Dieser Anstieg verschwindet, wenn die Barriere am Rückkontakt entfernt wird (Linie).

Bisher konnte allerdings nicht der Anstieg der Defektprofile in Richtung des neutralen Bereichs des Absorbers erklärt werden. Hierzu wird im nächsten Schritt ein tiefer Akzeptor, homogen verteilt, in den Absorber eingebaut mit einer energetischen Lage diskret bei 0.55eV oberhalb der Valenzbandes. Die angenommene Defektkonzentration liegt bei $N_t = 2.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ mit einem Einfangsquerschnitt von $\sigma_{e/h} = 1.0 \times 10^{-15} \text{cm}^{-2}$ gleich für Elektronen und Löcher.

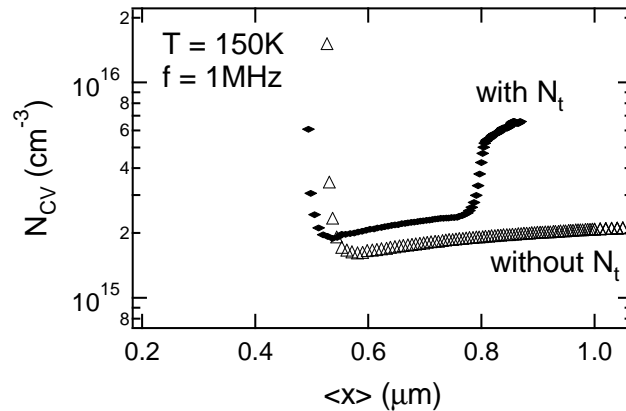


Abbildung 5.24: N_{CV} -Profile bei 1MHz für eine Barriere an der Rückseite des Absorbers. Vergleichend sind die Kurven mit (Raute) und ohne (Dreieck) tiefen Akzeptordefekt gezeigt. Es ist evident, dass der tiefe Defekt einen Anstieg ins Bulk Material verursacht. (Abb. aus Eisenbarth et al. [93])

Dieser tiefe Defekt ist zu tief, als dass er dynamisch durch die Wechselspannung U_{ac} im relevanten Temperaturbereich ($<300K$) umgeladen werden kann, aber die Besetzung dieses tiefen Defekts kann durchaus auf die wesentlich langsamere Spannungsänderung von U_{dc} reagieren. In Abbildung 5.24 ist nun deutlich ein Anstieg in Richtung des CIGS-Absorbers ($0.8\mu m$) zu erkennen. Dieser Anstieg resultiert aus der quasi-statischen Ladungsakkumulation in dem tiefen Defekt N_t nahe der CdS/CIGS-Heterogrenzfläche aufgrund der dc-Spannungsänderung.

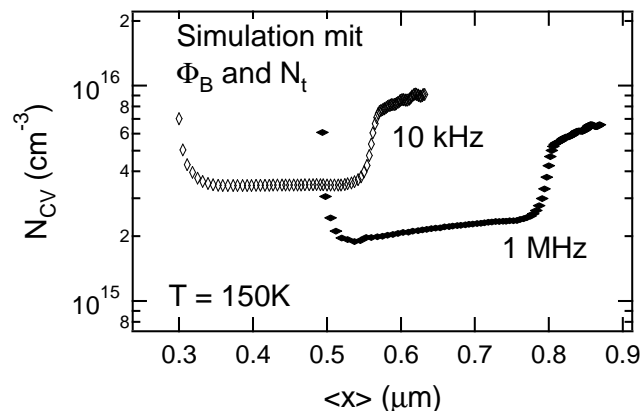


Abbildung 5.25: CV-Profil mit Barriere am Rückkontakt und tiefem Defekt simuliert für Hf und Lf. Entsprechend dem experimentellen Befund zeigt sich hier ein Anstieg der Defektprofile in Richtung Grenzfläche und Absorber. Die Profile für Hf und Lf in Bezug auf die N1-Resonanzfrequenz unterscheiden sich hier lediglich durch eine Verschiebung gegeneinander.

In Abbildung 5.25 sind die Defektprofile mit Barriere am Rückkontakt und tiefem De-

fekt dargestellt. Es ergibt sich ein Anstieg in Richtung CdS/CIGS-Grenzfläche und in Richtung neutralem Bereich des Absorbers mit einem sich dazwischen befindenden Minimum. Die Kurven für hohe und niedrige Frequenzen in Bezug auf die N1-Resonanzfrequenz sind lediglich um die Raumladungszonenweite w_c der Absorberrückseite verschoben, aber eine qualitative Profiländerung zwischen beiden (H_f und L_f) ist nicht zu erkennen. Diese Simulationen entsprechen nun in großer Übereinstimmung den experimentellen Ergebnissen und die dargestellten Phänomene lassen sich mit großer Robustheit in Bezug auf die Wahl der Simulationsparameter reproduzieren. In diesem Modell sind keinerlei sensible Justagen der Parameter notwendig, wie es bei Modellen früherer Publikationen [82] der N1-Interpretation erforderlich war. Das nicht mehr notwendige Fermi-niveau-Pinning an der CdS/CIGS-Grenzfläche eröffnet nun neue Möglichkeiten in Bezug auf die Interpretation von Metastabilitäten; schließt dies nun nicht mehr eine Beteiligung bzw. Verantwortlichkeit des Puffers aus.

5.8 Zusammenfassung Defektspektroskopie

Gegenstand dieses Kapitels war die Untersuchung von Admittanzbeiträgen und orts aufgelöster Defektspektroskopie. Für das Verständnis der Funktionsweise der CIGS-Solarzelle ist die Interpretation des von vielen Gruppen beobachteten N1-Admittanzbeitrages von entscheidener Bedeutung. Dieser wurde bisher fast ausschließlich als Defektbeitrag an oder nahe der CdS/CIGS-Heterogrenzfläche interpretiert. Der Einfluss der Heterogrenzfläche wurde durch systematische Untersuchung von modifizierten Heteroübergängen analysiert und führte zu der Schlussfolgerung, dass die N1-Admittanzstufe kein Defektbeitrag an oder nahe dem Heteroübergang sein kann. Die Gründe gegen die bisherige N1-Interpretation sind:

1. Temperaturabhängige Strom-Spannungsanalysen zeigen eine derart hohe dielektrische Relaxationszeit des CdS-Puffers bei tiefen Temperaturen, bei denen der N1-Beitrag in Admittanz detektiert wird, die keine ausreichend schnelle Elektronenversorgung für eine Defektumladung an der Heterogrenzfläche zulässt und somit einen Defektbeitrag an der Grenzfläche ausschließt.
2. Die im Falle eines Defektbeitrages an oder nahe der Heterogrenzfläche zu erwartende Korrelation der N1-Admittanzstufenhöhe mit der Pufferdicke kann nicht beobachtet werden. Darüber hinaus zeigen Heterogrenzflächen mit alternativen Puffern und Schottky-Übergänge (Al/CIGS) den typischen N1-Admittanzbeitrag trotz modifizierter Grenzfläche, sodass hier ein reiner Grenzflächendefektbeitrag sehr unwahrscheinlich wird.
3. Defektprofile aus spannungsabhängigen Kapazitätsmessungen der untersuchten Heteroübergänge zeigen für Frequenzen ober- und unterhalb der N1-Resonanzfrequenz identische Profilverläufe, welche lediglich um einen definierten Abstand x zueinander verschoben sind. In den bisherigen Modellen für die N1-Interpretation ist dieses

Verhalten nur für einen reinen Grenzflächendefektbeitrag zu erwarten, der allerdings nach 1. und 2. ausgeschlossen werden kann.

Im Gegensatz dazu erweist sich das im Rahmen dieser Arbeit eingeführte Modell eines nicht-ohmschen Rückkontaktes als probate Erklärung der N1-Admittanzstufe, so dass die aus Admittanzmessung extrahierte Aktivierungsenergie des N1-Beitrag der Barrierenhöhe am CIGS-Rückkontakt entspricht.

Die Gültigkeit dieses Modells wird durch das Auftreten des Roll-overs in Strom-Spannungskennlinien bei tiefen Temperaturen unterstützt, erfordert die Existenz des Roll-overs doch eine zweite Diode in der Solarzellenanordnung mit entgegengesetzter Polarität zur Hauptdiode.

Der typische Defektprofilverlauf von CIGS-Solarzellen wird im Rahmen des eingeführten Modells neu interpretiert und begründet den suggerierten und bisher unverstandenen Anstieg der Defektkonzentration in Richtung der Heterogrenzfläche durch die Wirkung der Barriere am Rückkontakt auf das Defektprofil. Der ebenfalls beobachtete Defektanstieg in Richtung des neutralen Bereichs des Absorbers lässt sich durch tiefe Defektniveaus an der Heterogrenzfläche erklären.

Der in der Vergangenheit viel diskutierte energetisch tiefere Defektbeitrag (N2) kann in den hier untersuchten Solarzellen nicht detektiert werden und dieser kann folglich nicht mehr zur Erklärung der Rekombinationsverluste in hocheffizienten CIGS-Solarzellen herangezogen werden.

Die bisher als gesichert angesehene Annahme von Fermi-niveau-Pinning an der CdS/CIGS-Heterogrenzfläche ergab sich aus der bisherigen Interpretation des N1-Admittanzbeitrages als Defektbeitrag an dieser Grenzfläche, sodass die Neuinterpretation des N1-Beitrages kein Fermi-niveau pinnig impliziert.

Kapitel 6

Metastabilitätsuntersuchungen

Physikalische Systeme, die durch die Einwirkung einer äußeren Störung in einen angeregten Zustand überführt werden, können in diesem angeregten Zustand für einen relativ langen Zeitraum verharren, wenn dieser ein lokales energetisches Minimum aufweist. In Festkörpern können Relaxationsprozesse mit Gitterrelaxationen und simultaner thermischer Aktivierung über eine Barriere gekoppelt sein. Die Folge sind metastabile Zustände. In Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen bewirken Störungen durch Licht und Spannung metastabile Änderungen der Solarzellenperformance. Der physikalische Ursprung dieser metastabilen Phänomene ist bisher noch nicht eindeutig geklärt und somit Gegenstand der in diesem Kapitel angeführten Untersuchungen. Einleitend wird eine Literaturübersicht gegeben, um den bisherigen Erkenntnisstand darzustellen, aber auch bisherige Widersprüche hervorzuheben. Es folgen die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, welche gerade in Bezug auf das im vorherigen Kapitel eingeführte Modell des nicht-ohmschen Rückkontaktes interpretiert werden.

6.1 Metastabilitäten in CIGS-Solarzellen

Licht und Spannung induzierte Metastabilitäten sind seit über 20 Jahren Gegenstand der Forschung von Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) basierten Dünnschichtsolarzellen. Erste Untersuchungen [111] an CdS/CuInSe₂-Solarzellen zeigten ein erhöhtes V_{OC} nach Light-Soaking (LS)¹ unter open-circuit Bedingungen bei Raumtemperatur. Erklärungsansatz war, dass durch Löchergeneration im CdS-Puffer positive Ladung an der CdS/CIS-Grenzfläche akkumuliert, wodurch diese Grenzfläche invertiert wird und folglich die dort stattfindende Grenzflächenrekombination reduziert wird. Dies impliziert, dass die dominierende Rekombination an der Grenzfläche stattfindet.

Parallel zur V_{OC} -Erhöhung wurde eine erhöhte Kapazität bzw. Raumladung [91] der Solarzelle beobachtet. Dieser Effekt wurde ebenfalls gemessen [42], wenn die gleiche Probe für eine bestimmte Zeit im Dunkeln unter Vorwärtsspannung (Forward) bei Raumtemperatur gehalten wurde, also Minoritätsladungsträger injiziert wurden. Im Gegensatz zu

¹Light Soaking steht für Bestrahlung der Solarzelle unter AM1.5 Bedingungen.

vorherigen Beobachtungen [111] wurde [112] diese V_{OC} -Erhöhung nicht nur nach LS unter open-circuit sondern auch unter short-circuit Bedingungen beobachtet. Ebenso wurde nach LS an den reinen CIGS-Absorberschichten [113, 114] (RTP-Proben²) eine erhöhte Leitfähigkeit detektiert, die durch eine persistente Photoleitfähigkeit (PPC³) beschrieben wurde. Diese Ergebnisse führten zu der Annahme, dass LS nur auf die Eigenschaft des Absorbers wirkt. Defektprofilanalysen mittels spannungsabhängiger Kapazitätsmessungen (CV) nach LS zeigten eine homogene Erhöhung der ortsabhängigen Defektkonzentration [115] und unterstützen die Annahme, dass die Metastabilitäten nach LS ihren Ursprung im CIGS-Absorber haben. Ein weiteres Indiz für die Zuordnung des LS-Effektes als Absorbereigenschaft ergab sich daraus, dass der simultane Anstieg der Dotierung in Kapazitätsmessungen und des V_{OC} in IV-Untersuchungen nach LS nur dann erklärbar ist, wenn die dominierende Rekombination nicht an der Grenzfläche angesiedelt ist. Folglich wurde davon ausgegangen, dass die Verbesserung der Zellperformance nach LS durch Änderung der Absorbereigenschaften verursacht wurde und nicht wie bisher durch Änderungen der Grenzfläche verursacht wurde.

Als Geburtsstunde der amphoteren Defektbeschreibung des metastabilen Verhaltens von ZnO/CdS/CuInSe₂-Solarzellen ist die im Folgenden beschriebene Interpretation [116] von Deep-Level-Transient-Spectroscopy (DLTS) Daten zu bewerten. An CuInSe₂-Solarzellen identifizierte man im relaxierten Zustand einen flachen (100meV) Donatorbeitrag und einen Bulk Akzeptorbeitrag (260meV). Durch Elektroneninjektion (Forward-Bias) beobachtete man eine Abnahme dieser Donatorkonzentration, die simultan mit der Erhöhung der Akzeptorkonzentration erfolgte. Es wurde gefolgert, dass die beiden Zustände zwei Ladungszustände ein und desselben Defekts beschreiben. Die Tatsache, dass die abgeschätzte Dotierung nach der Elektroneninjektion mit der Akzeptorkonzentration um den Faktor 2 stieg, führte zu der Schlussfolgerung, dass ein ursprünglich donatorartiger Defektkomplex zwei Elektronen konsumiert, um in eine Akzeptorkonfiguration überzugehen. Diese Konfigurationsänderung bestand zeitlich langanhaltend. Das beschriebene Verhalten wurde ähnlich dem Prinzip der Dangling-Bonds⁴ in Si-Halbleitern erklärt, wo die Änderung eines Ladungszustandes eines amphoteren Defektes mit einer Gitterrelaxation verbunden ist. Für die Interpretation der beobachteten DLTS-Ergebnisse wurde angenommen, dass der flache Donatorbeitrag in DLTS dem N1-Admittanzbeitrag entspricht, wobei diese Zuordnung nicht eindeutig ist [91].

²Die Untersuchungen erfolgten an Proben aus dem RTP-Prozess (rapid thermal process), das heißt ein sogenannter metallischer Precursor wurde in relativ kurzer Zeit unter Selenatmosphäre in einen Chalkopyritabsorber überführt. Es ist fraglich, ob die Absorbereigenschaften von RTP-Proben den üblicher Weise verwendeten Proben aus Koverdampfungsprozessen entsprechen.

³PPC: Persistent Photo Conductivity

⁴Dangling bonds sind offene kovalente Bindungen aufgrund fehlender Nachbaratome. Die offenen Bindungen bewirken Defektzustände im Festkörper.

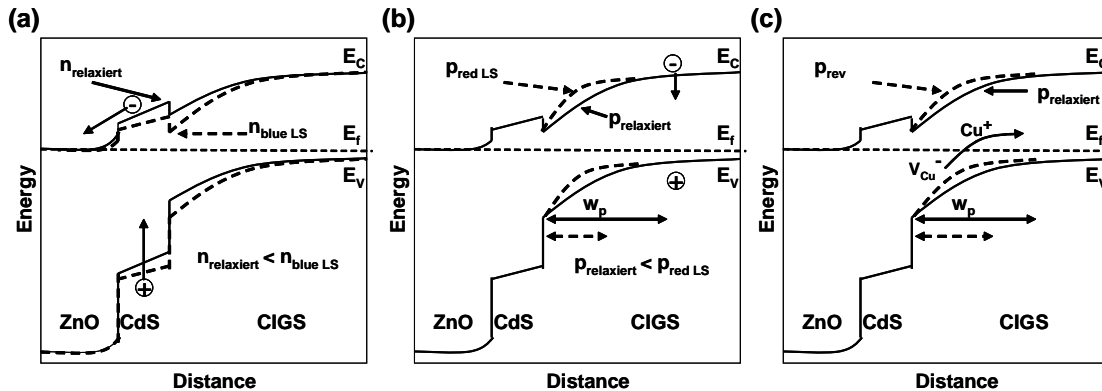


Abbildung 6.1: Banddiagramm für die verschiedenen Metastabilitätsmodelle. Der Blue-LS Fall in a) beschreibt den Anstieg der Nettodotierung n im CdS durch Löchereinfang nach Elektron/Loch-Generation im Puffer, was eine Absenkung des Leitungsbandminimums an der CdS/CIGS-Grenzfläche verursacht. b) zeigt die Verringerung der Raumladungszone w_p (gestrichelter Pfeil) durch die erhöhte Akzeptorkonzentration im CIGS-Absorber nach Red-LS. Der Reverse-Bias Effekt in c) bewirkt durch das erhöhte elektrische Feld eine Cu-Migration in den Absorber. Die zurückbleibende negative Ladung verringert die Raumladungszonenweite.

Folgende Arbeiten [117] differenzierten den Beleuchtungseffekt durch Weißlicht (LS) in einen Blue-LS- und Red-LS-Effekt⁵, also in einen Effekt nach Absorption im CdS-Puffer ($E_{hv} \geq E_{CdS} = 2.4eV$) bzw. nahe der Grenzfläche und einen Effekt nach Absorption ausschließlich im CIGS-Absorber ($E_{CdS} = 2.4eV > E_{hv} \geq E_{CIGS} \approx 1.1eV$). Als drittes metastabiles Phänomen wurde der Reverse-Bias-Effekt⁶ beschrieben, der nach Anlegen einer Sperrspannung an die CIGS-Solarzelle induziert wird.

- Reverse-Bias: Nach Reverse-Bias-Behandlung beobachtete man ein erhöhtes Kapazitätssignal bzw. eine Erhöhung der Raumladung und einen reduzierten FF, wobei Defektprofile (CV) auf eine räumlich inhomogene Ladungsakkumulation nahe des Heteroübergangs [118, 96, 119] hindeuteten. Aufgrund der lokalen Ladungserhöhung an der CdS/CIGS-Grenzfläche vermutete man migrierende (positiv geladene) Cu-Ionen als Ursache, die durch die Wirkung des erhöhten elektrischen Feldes während der Reverse-Bias-Behandlung von der Grenzfläche abgezogen werden (Abb. 6.1c). Zurück bleibt eine erhöhte negative Ladung im grenzflächennahen Bereich, die folglich die Raumladungszonenweite vermindert. Zur Erklärung des Reverse-Bias-Effekts wurde ein grundlegendes Modell zur Cu-Migration [120, 121] erstellt. Ein Ionenpotentialdiagramm, in dem das elektrochemische Potential des Cu-Ions maßgebend für die Mobilität ist, wird zur Erklärung des metastabilen Verhaltens von CIGS nach Reverse-Bias

⁵Die Begriffe Blue- und Red-LS werden in der Metastabilitätsdiskussion von CIGS-Dünnschichtsolarzellen verwendet, die für eine Behandlung der Probe mit kurzweiligem und langweiligem Licht bei Raumtemperatur stehen.

⁶Reverse-Bias wurde in der Regel nach einer Wirkung von -1V bei etwa 330K für 1h definiert.

Behandlung eingeführt. Es zeigt, dass jegliche Modifikation der Raumladungszone einen Einfluss auf die Verteilung der Cu-Ionen hat und eine reversible Veränderung der Ladungsakkumulation hervorruft. Folglich wird durch ein von außen angelegtes Reverse-Bias das elektrische Feld der Raumladungszone noch verstärkt und die Cu-Migration ins Bulk unterstützt. Zurück bleiben die negativen V_{Cu} -Vakanzen. Durch die Cu-Migration wird auch die Cu-arme Oberfläche (SDL) in CIGS erklärt. Die durch das elektrische Feld bewirkte Migration der Cu-Ionen wird als langreichweitiger Effekt definiert. Experimente zur Cu-Diffusion in CIGS ergaben Diffusionskonstanten im Bereich von $10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur, sodass es Cu-Ionen möglich sein sollte, in Minuten bis Stunden durch die Raumladungszone des CIGS zu diffundieren.

- Red-LS: Ähnlich des bereits beschriebenen LS-Effekts führt Red-LS zur Erhöhung der Raumladung aufgrund einer homogenen Erhöhung der Akzeptorkonzentration und folglich zur Verminderung der Raumladungszonenweite (Abb. 6.1b). Bei dominierender Rekombination in der Raumladungszone wird somit die Verbesserung des V_{OC} erklärt [122]. Begründet wird dies durch die Umwandlung eines Defektkomplexes von Donator- in Akzeptorkonfiguration. Es wurde erkannt, dass die lichtinduzierten Effekte aufgrund ihrer Übergangsdynamik und homogeneren Wirkung sich nur schwerlich in dem Model der Cu-Migration fassen lassen. Deshalb wurde zwischen den langreichweitigen Effekten durch Vorspannung und den kurzreichweitigen Metastabilitäten [120] aufgrund von Lichteinfluss oder Elektroneninjektion unter Vorwärtsspannung unterschieden. Unter Berücksichtigung der Relaxationsdynamik und den benötigten zwei Elektronen [116] zur Transformation von Donator- in Akzeptorkonfiguration wurde ein Defektkomplexmodell gefolgert, welches ähnliche Eigenschaften aufweist wie die Dangling-Bond in amorphen Silizium. In Abhängigkeit von seinem Ladungszustand kann ein solcher Defektkomplex akzeptorartigen (N^-), donatorartigen (N^+) oder amphoteren (N^0) Charakter besitzen. Diese metastabilen Defektkonversionen sind mit Gitterrelaxationen verbunden, welche die mikroskopische Potentialverteilung in der Nähe des Defektes ändern und folglich auch seine Eigenschaften. Die Gittermodifikation induziert ein lokales potentiell Minimum, sodass der Zustand zeitlich langanhaltend besteht.
- Blue-LS: Diese Behandlung führte zu einer Erhöhung des Füllfaktors (FF). Der im relaxierten bzw. nicht gestörten Zustand reduzierte FF wurde mit einer verminderten n-Dotierung [86] im CdS-Puffer erklärt. Als Ursache vermutete man tiefe kompensierende Akzeptorzustände im CdS-Puffers mit asymmetrischen Einfangsquerschnitten $\sigma_{e,h}$ für Elektronen und Löchern. Die schlechte Nettodotierung des CdS erhöht den Spannungsabfall über den CdS-Puffer und erhöht die Wirksamkeit des angenommenen Spikes [33] am CdS/CIGS-Heteroübergang als Barriere für den Photostrom (Abb. 6.1a). Die Folge ist ein so genannter Red-kink der IV-Kurve im IV.-Quadranten, wenn man mit langwelligem bzw. rotem Licht die IV-Kurve aufzeichnet. Durch Generation von Elektronen und Löchern im CdS-Puffer, das heißt also durch Bestrahlung mit blauem bzw. kurzwelligem Licht, werden diese tiefen Akzeptoren mit Löchern besetzt.

Die Besetzung erfolgt nun über längere Zeit und führt zu einer metastabilen Erhöhung der n-Leitfähigkeit, wodurch der Spannungsabfall bzw. die Bandverbiegung im CdS verringert wird. Es resultiert eine verminderte Barriere für den Photostrom am CdS/CIGS-Heteroübergang (Spike) und der FF wird verbessert.

Die Differenzierung in Red-LS, Blue-LS und Reverse-Bias bedeutete auch eine Zuordnung der Effekte, nämlich die Beschreibung von Red-LS und Reverse-Bias durch Änderungen im CIGS-Absorber, sowie Blue-LS durch Modifikation der CdS-Puffer Eigenschaft.

Eine wichtige Neubewertung bzw. Zäsur in der Interpretation der Metastabilitätsphänomene, nämlich die Beschreibung der Metastabilitätseffekte durch die Absorber- und Puffereigenschaften, erfolgte durch die folgenden zwei Schlussfolgerungen [82]:

1. Der sogenannte N1-Admittanzbeitrag wird als Defektbeitrag eines Donators an der CdS/CIGS-Heterogrenzfläche interpretiert.
2. Diese Annahme erforderte aber, dass das Fermienergielevel am Interface gepinnt ist. Diese Forderung resultierte aus dem Ergebnis, dass die Aktivierungsenergie des N1-Beitrages sich bei Admittanzmessungen mit angelegter Spannung nicht ändert.

Diese Interpretation der N1-Admittanzstufe hatte zur Folge, dass die bisherige Erklärung des Blue-LS-Effekts durch das CdS nicht mehr möglich war. Betrachtet man in Abbildung 6.1a den Blue-LS-Effekt, so würde das Pinning des Fermienergielevels am CdS/CIGS-Übergang keine Modifikation des Leitungsbandes relativ zum Fermienergielevel zulassen. Die Abkehr von der bisherigen Erklärung des Blue-LS-Effekts durch das CdS [86] führte dazu, diesen Effekt durch eine so genannten p^+ -Schicht [123] zu erklären, welche im Absorber nahe der CdS/CIGS-Grenzfläche lokalisiert wurde. Diese p^+ -Schicht beinhaltet eine erhöhte Akzeptorkonzentration im Vergleich zu der Bulk Absorberdotierung, wodurch sich in der p^+ -Schicht eine Barriere des Photostroms konstituiert. Mit der Einführung der p^+ -Schicht versuchte man zum einen den Blue-LS-Effekt und zum anderen den Reverse-Bias-Effekt zu erklären. Man beschrieb eine Ausdehnung von der p^+ -Schicht in Folge des angelegten Reverse-Bias, was sowohl die Verminderung der Raumladungszonenweite [124, 83] begründen würde als auch den verstärkten Red-kink erklären könnte [125]. Denn nach Blue-LS erreichen die im CdS generierten Löcher den p^+ Bereich mit der erhöhten negativen Ladung, besetzen die Akzeptoren bzw. neutralisieren die dort akkumulierte negative Ladung und reduzieren die p^+ -Ausdehnung. Die sich daraus ergebende reduzierte Barriere des Photostroms lässt den Füllfaktor wieder ansteigen. Simultan sollte in diesem Modell die Raumladung nach Blue-LS sinken [125]. Dieser Erklärungsansatz impliziert, dass nun die drei deklarierten Metastabilitätsphänomene gänzlich durch das Verhalten des CIGS-Absorber erklärt werden. Untersuchungen an CIGS-Dünnschichtsolarzellen mit alternativen Puffern [126, 122] wiesen ähnliche metastabile Phänomene unabhängig vom Puffermaterial auf, sodass eine Beschreibung der Metastabilitäten durch den CIGS-Absorber unterstützt wurden. Dies führte zu dem Ansatz von Lany und Zunger, die verschiedenen Metastabilitätsphänomene auch in einem Modell zu beschreiben:

Ausgehend von dem beschriebenen Defektkomplex-Modell [120] für den short-range Effekt wird das bereits qualitativ beschriebene Modell quantifiziert. Aufgrund der gleichen Zuordnung von Red-LS, Blue-LS und Reverse-Bias als Absorbereigenschaft wurde versucht, diese drei Effekte mit dem Verhalten eines einzigen Defektkomplexes zu beschreiben. Dazu wird die Betrachtung eines Selenvakanzendefektes [127] V_{Se} auf einen Defektkomplex [128] $(V_{Se}-V_{Cu})$ erweitert. Die Lage des Fermi-niveaus relativ zum Bandverlauf bestimmt die lokal stabile Konfiguration des Defektkomplexes (Abb. 6.2b). Im relaxierten Zustand liegt tief im Bulk des Absorbers das Fermi-niveau sehr nahe an der Valenzbandkante, weshalb hier der Defektkomplex in der stabilen Donatorkonfiguration dominiert. Durch eine angelegte Störung (Licht/Vorspannung) werden Löcher oder Elektronen vom Defektkomplex eingefangen oder emittiert und verschiedene Reaktionen des Defektkomplexes sind möglich. Auf der Basis von Dichtefunktionalrechnungen in der lokalen Dichtenäherung wird ein Configuration-Coordinate-Diagramm (CCD) erstellt, welches die möglichen metastabilen Zustände veranschaulicht. Anhand der Abbildung 6.2a soll der Prozess des Red-LS skizziert werden.

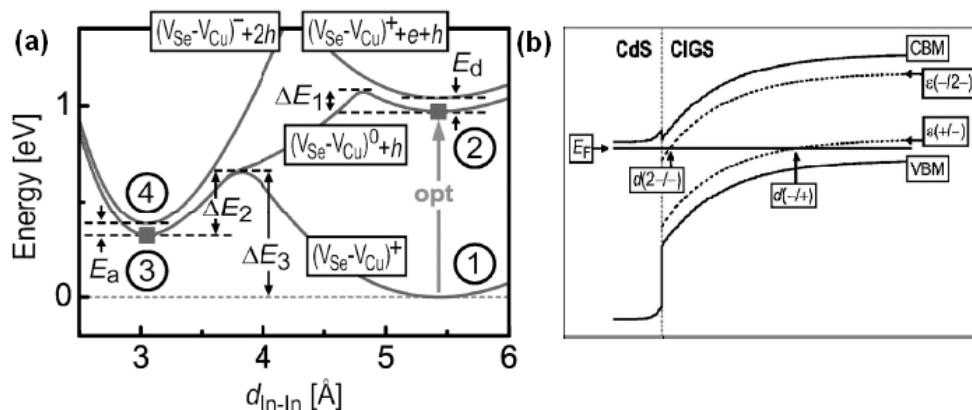
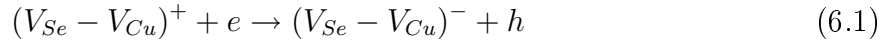


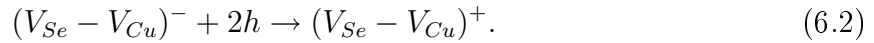
Abbildung 6.2: a) *Coordinate Configuration Diagram (CCD) für CIS. CCD-Darstellung illustriert die Energien in den verschiedenen Zuständen des Komplexes in Bezug auf den Donatorgrundzustand $(V_{Se}-V_{Cu})^+$ also für $d > d(+/-)$ (siehe b). Das rote und grüne Quadrat beschreiben den jeweiligen relaxierten In-In Abstand in der Akzeptor- und Donatorkonfiguration. b) Schematisches Banddiagramm des CdS/CIGS-Überganges in Abhängigkeit vom Abstand d zur Grenzfläche. Für $d > d(+/-)$ liegt der Defektkomplex in Donatorkonfiguration vor, während für $d < d(+/-)$ der Abstand zwischen dem Fermi-niveau und dem Valenzbandmaximum steigt und Akzeptorkonfiguration dominiert. Für sehr große Abstände bzw. nahe der Grenzfläche kann der Defektkomplex in der Akzeptorkonfiguration zweifach negativ geladen sein. [128]*

Zunächst befindet sich der Defektkomplex für einen Ort $d > d(+/-)$ im Bulk des Absorbers im stabilen Donatorzustand $(V_{Se}-V_{Cu})^+$. Werden nun Elektronen injiziert (z.B. photogenerierte e-h-Paare), so wird aufgrund des Einfangs eines Elektrons durch den Defektkomplex der energetische Zustand (1→2) angehoben. Durch thermische Aktivierung über

die Barriere ΔE_1 (0.1eV) kann mit simultaner Gitterrelaxation der Zustand in eine Akzeptorkonfiguration übergehen (**2**→**3**). Ein zweites Elektron wird aufgenommen bzw. ein Loch wird an das Valenzband abgegeben und der Zustand geht von $(V_{Se}-V_{Cu})^0$ in $(V_{Se}-V_{Cu})^-$ über (**3**→**4**). Es entsteht ein flacher Akzeptor über dem Valenzbandmaximum. Diese Konfigurationstransformation durch thermische Aktivierung über eine energetische Barriere verbunden mit Elektroneneinfang bzw. Löcheremission wird durch die Defektreaktion



beschrieben. Das Ergebnis dieser Reaktion ist eine erhöhte p-Dotierung und entspricht dem PPC-Effekt nach Red-LS. Der Weg in den Ausgangszustand, also **4**→**1**, bedarf der thermischen Aktivierung über eine höhere Barriere ΔE_2 (0.35eV) und erfordert simultan den Einfang von zwei Löchern



Die umgekehrte Reaktion von Gleichung 6.1 und 6.2 ist sehr unwahrscheinlich, da diese Richtung eine wesentlich höhere thermische Aktivierung erfordert. Eine dritte Reaktion $(V_{Se} - V_{Cu})^+ + 2e \rightarrow (V_{Se} - V_{Cu})^-$ wäre noch denkbar, allerdings ist diese Reaktion wesentlich langsamer als Reaktion 6.1, da zwei Elektronen eingefangen werden müssen. Somit lässt sich festhalten, dass jede Störung, die Elektronen injiziert (Licht/Bias), nach Gleichung 6.1 die Akzeptorkonfiguration forciert und dieser Zustand metastabil besteht. Werden hingegen Löcher angeboten, so ist die Reaktion 6.2 zu erwarten und die p-Dotierung wird vermindert. Wie in Abbildung 6.2b gezeigt, dominiert nahe der Heterogrenzfläche die Akzeptorkonfiguration $(V_{Se}-V_{Cu})^-$ als stabiler Zustand aufgrund der Lage des Ferminiveaus. Sehr nahe der Grenzfläche geht dieser Zustand sogar in einen doppelt negativ besetzten $(V_{Se}-V_{Cu})^{2-}$ -Zustand über (Abb. 6.2b) und induziert hier eine stark erhöhte negative Ladung. Dieses Verhalten entspricht der eingeführten p^+ -Schicht [95] und wird auch hier als die Ursache für die Barriere des Photostroms betrachtet. Mit Hilfe dieser Identifizierung lässt sich auf ähnliche Weise der Blue-LS-Effekt erklären. Elektron-Lochpaare werden im CdS generiert, die Löcher erreichen den Bereich $d < d(+/-)$ und werden dort nach Gleichung 6.2 vom $(V_{Se}-V_{Cu})^-$ -Zustand eingefangen. Der Defektkomplex geht in die kompensierende Donator-konfiguration über und die p-Dotierung wird reduziert. Dieser metastabile Zustand kann nur bei höheren Temperaturen erzeugt werden, da die Barriere ΔE_2 wesentlich höher ist. Beim Anlegen eines Reverse-Bias wird ähnlich dem Red-LS-Effekt die p-Dotierung lokal in einem bestimmten Bereich am Rand der Raumladungszone erhöht. In einem schmalen Bereich um $d(+/-)$ ($300\text{nm} < d < 800\text{nm}$) geht nach Reverse-Bias das Valenzbandmaximum weit unter das Fermi-niveau, sodass hier die Umwandlung von Donator- in Akzeptorkonfiguration stattfindet. Es wird betont, dass durch Reverse-Bias die Löcher- und Elektronenkonzentration in der Raumladungszone simultan reduziert werden. Allerdings existiert wohl ein bestimmter Bereich, der vor dem Bias außerhalb der Raumladungszone lag und während des Reverse-Bias innerhalb der Raumladungszone liegt, wo es zu einer erhöhten Konzentration von Elektronen während des Reverse-Bias kommen kann. Dies ist physikalisch schwer einzusehen, aber Simulationen von Igalson bei einem Abstand $d = 400\text{nm}$

von der Grenzfläche weisen angeblich auf einen Anstieg der Elektronenkonzentration von $n = 10^1 \text{cm}^{-3}$ auf $n = 10^7 \text{cm}^{-3}$ hin. Dies wird in Ref. [128] allerdings nur als private Mitteilung referenziert.

Thermisch stimulierte Kapazitätsmessungen [129, 130] (TSC) scheinen die theoretisch bestimmte Barriere von 0.3eV für den Donator/Akzeptor-Übergang zu bestätigen. Im Bezug auf die Solarzellenperformance könnte der $(V_{Se}-V_{Cu})$ -Defektkomplex eine Erklärung für V_{OC} -Verluste darstellen. Der doppelt negativ besetzte Zustand $(V_{Se}-V_{Cu})^{2-}$ in der Akzeptorkonfiguration wäre ein Zustand, der aufgrund seiner energetischen Lage als Rekombinationszentrum in der Raumladungszone nahe des Heteroüberganges fungieren könnte [128]. Gerade für höhere Ga-Gehalte verlagert sich dieser weiter in Richtung der Bandlückenmitte und der Effekt der Rekombination wird verstärkt. Durch das LS und dem damit verbundenen PPC-Effektes wird die p-Dotierung in der Raumladungszone des CIGS-Absorbers erhöht und die Raumladungszonenweite vermindert, was einen positiven Einfluss auf die Device-Performance hätte. Der negative Effekt des $(V_{Se}-V_{Cu})^{2-}$ -Rekombinationszentrums in der Nähe der Grenzfläche wird durch den Blue-LS-Effekt reduziert, da hier die im CdS generierten Löcher dafür sorgen, dass die Löcher vom Defektkomplex eingefangen und die Rekombinationszentren nahe der Grenzfläche vermindert werden. Somit sollte der Gesamteffekt des LS mit weißem Licht überwiegend positiv für die Zelleneigenschaften sein, was auch experimentellen Beobachtungen [122] entspricht.

Im Zusammenhang mit den vorgestellten Modellen werden im Rahmen dieser Arbeit folgende Aspekte kritisch untersucht:

1. Im Hinblick auf die Konditionierung der metastabilen Zustände ergibt sich in der Literatur ein sehr divergentes Bild. Frühere Arbeiten [131] betonten, dass der relaxierte Zustand nur dann erreicht werden kann, wenn die Probe im Dunkeln bei erhöhten Temperaturen von 80°C gehalten wurde. Hingegen weiß man, dass diese erhöhten Temperaturen irreversible Änderungen von Defektniveaus bewirken [81]. Andere Untersuchungen [117] zeigten, dass zur Induzierung des Reverse-Bias-Effektes eine Temperatur von 60-80°C nötig war. Es muss somit eine gültige Konditionierung zur Induzierung von reversiblen Zustandsänderungen definiert werden, die von irreversiblen Änderungen zu unterscheiden sind.
2. Die beobachteten Relaxationprozesse der generierten Metastabilitäten unterscheiden sich. So zeigten einige Untersuchungen [107, 130] eine Persistenz der erhöhten Raumladungsdichte nach LS im Bereich von mehreren Stunden bei Raumtemperatur, wohingegen andere [124] betonten, dass dieser Prozess bei gleicher Temperatur schon in wenigen Minuten relaxiert gewesen war. Die Widersprüche könnten sich daraus ergeben, dass, wie im Punkt 1 beschrieben, nicht zwischen Reversibilität und Irreversibilität unterschieden wurde.
3. Ein wichtiges Kriterium für die physikalische Erklärung der verschiedenen Metastabilitäten ist das Verhalten des N1-Admittanzbeitrages nach den verschiedenen Konditionierungen. Nur beiläufig wurde in der Literatur erwähnt, dass die N1-Aktivierungs-

energie nach LS zu niedrigeren Energien verschoben wurde [94], während Reverse-Bias bei Raumtemperatur den N1-Beitrag unverändert ließ [83]. Die Metastabilitätsphänomene bzw. deren Erklärungsmodelle müssen konsistent sein mit der Interpretation des N1-Beitrages. Neuere Veröffentlichungen [132] identifizierten den N1-Admittanzbeitrag als ein energetisch verteiltes Defektensemble im Bulk des CIGS-Absorbers, um die Änderungen seiner Aktivierungsenergie mit der modifizierten Raumladung nach metastabiler Konditionierung in Einklang mit seiner örtlichen Zuordnung zu bringen. Die in dieser Arbeit eingeführte Neuinterpretation der N1-Admittanzstufe als nicht-ohmschen Rückkontakt muss bzgl. der verschiedenen Metastabilitäten verifiziert werden.

4. Die Sättigung des Diodenstroms bei Spannungen in Durchlassrichtung (Roll-over) ist ein essentieller Bestandteil der CIGS-Solarzellen. Sein Verhalten bzgl. Metastabilitäten wurde bisher nicht untersucht.
5. Die Änderung der Barriere des Photostroms, die sich bei IV-Kurven im Red-kink artikuliert, wurde häufig im Zusammenhang mit Metastabilitäten beobachtet. Allerdings zeigten diese Beobachtungen kein kongruentes Bild und lassen die Frage aufkommen, ob die metastabile Lichtbehandlung, oder ob die Existenz des Blauanteils im Lichtspektrum [133] während der IV-Messung entscheidend für das Verschwinden des Red-kink-Effekts ist.

6.2 Charakterisierung metastabiler Zustände

Zur Untersuchung der Metastabilitäten wurden Defektspektren mittels Admittanzmessungen, temperaturabhängigen Strom-Spannungsmessungen (IVT) und Defektprofile mittels spannungsabhängigen Kapazitätsmessungen aufgezeichnet. Hierzu wurde eine Zelle aus der CdS-Dickenvariationsserie mit 60nm CdS verwendet, die einer Standardaufbau einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle entspricht.

6.2.1 Konditionierungen

Für die verschiedenen Messungen unter verschiedenen Konditionierungen wurde die gleiche Zelle verwendet und in der Regel auch die Kontaktierung unverändert gelassen. Zur Untersuchung der verschiedenen Metastabilitäten wurden folgende Vorbehandlungen definiert:

- relaxiert (rel): Die Probe wurde für eine Stunde bei 300K im Dunkeln gelagert.
- Reverse-Bias (RB): Bei -1V und 300K wurde die Probe im Dunkeln für eine Stunde gehalten.
- White-Light-Soaking (WLS): Bei einer Intensität von 130% (AM1.5) wurde die Probe bei 300K für eine Stunde bestrahlt.
- Red-Light-Soaking (RLS): Unter der gleichen Behandlung wie für LS wurde hier ein Kantenfilter (FEL550nm) verwendet, der nur Licht mit der Wellenlänge $\lambda > 550\text{nm}$ transmittiert.
- Blue-Light-Soaking (BLS): Bei 300K wurde für eine Stunde mit einer Diode der Wellenlänge $\lambda = 470\text{nm}$ mit ca. 8mWcm^{-2} beleuchtet.
- Forward-Bias (FB): Bei 300K wurde die Probe für eine Stunde im Dunkeln bei +0.7V in Durchlassrichtung gehalten.

Mit diesen Störungen bzw. Konditionierungen wurde jeweils bis zur niedrigsten Temperatur der jeweiligen Messung abgekühlt. Das Experiment begann bei dieser tiefsten Temperatur um den jeweiligen metastabilen Zustand zu konservieren. Die gewählten Zeiten und Temperaturen für die Konditionierungen ergaben sich aus Transientenmessungen der Kapazität nach den verschiedenen Störungen, unter Berücksichtigung von Reversibilität. Die eingestrahlte Leistung von 8mWcm^{-2} bei einer Wellenlänge $\lambda = 470\text{nm}$ ergab sich aus der Abschätzung des Blauanteils im Weißlichtspektrum von AM1.5.

6.2.2 Defektspektroskopie (Admittanz)

Nachdem die Konditionierungen definiert wurden, werden zunächst die Daten der Admittanzanalyse vorgestellt.

Relaxiert (rel)

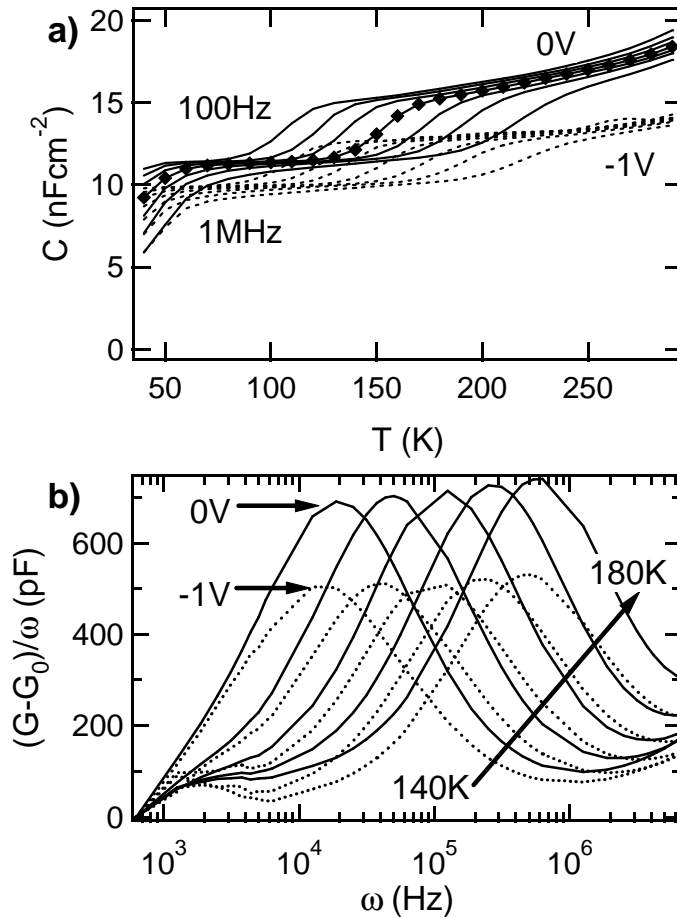


Abbildung 6.3: Admittanzspektrum an der relaxierten Probe bei 0V und mit -1V. a) Der Absolutwert der Kapazität ist für die Messung mit -1V (gestrichelte Linie) erwartungsgemäß niedriger als für 0V (durchgezogene Linie). b) Der reduzierte Leitwert zeigt nach Gleichung 4.23 bei ω_0 ein Maximum.

Die Messung an der relaxierten Probe ergab das bekannte Admittanzspektrum, wie es in Abbildung 6.3 dargestellt ist. Bei tiefen Temperaturen ist der Übergang zur geometrischen Kapazität zu erkennen. Die N1-Admittanzstufe ist bei einer unveränderten Aktivierungsenergie von 160meV angesiedelt. Eine Messung an der relaxierten Probe mit einer angelegten Spannung von -1V zeigt keine Veränderung in der Aktivierungsenergie des N1-Beitrages (Abb. 6.3). Hier ist es wichtig zu bemerken, dass die Spannung erst bei tiefen Temperaturen angelegt wurde und aufgrund der geringen Temperatur keine metastabile Veränderung bewirken konnte. Denn die Induzierung des RB-Effekts bedarf der thermischen Aktivierung.

Reverse-Bias (RB)

Im folgenden wurde die Spannung bei 300K angelegt und eine merkliche Änderung der Raumladungskapazität induziert. In Abbildung 6.4 ist das temperaturabhängige Admittanzspektrum für verschiedene Frequenzen dargestellt. Im Vergleich zum Admittanzspektrum im relaxierten Zustand (Abb. 6.3) ist die Kapazität nach Reverse-Bias erhöht und lässt auf eine erhöhte Raumladungsdichte schließen. Diese Erhöhung beginnt oberhalb von 200K wieder zu relaxieren. Um einen guten Vergleichspunkt in Bezug zur relaxierten Probe zu markieren, wurde die Kapazität bei 10kHz repräsentativ ausgewählt. Hier ist nun zu sehen, dass der Absolutwert der Kapazität bei 300K noch nicht auf den ursprünglich relaxierten Ausgangswert zurückgegangen ist (Abb. 6.4) und etwa 20% oberhalb des relaxierten Wertes (Abb. 6.3) angesiedelt ist. Transientenaufzeichnungen der Kapazität bei 300K nach RB ergaben, dass der Relaxationsprozess 20 Stunden andauert bis man den relaxierten Wert (+/-5%) erreicht hat. Die Wirkung des Reverse-Bias lässt die N1-Stufe relativ unverändert und weist eine Aktivierungsenergie von 172meV auf.

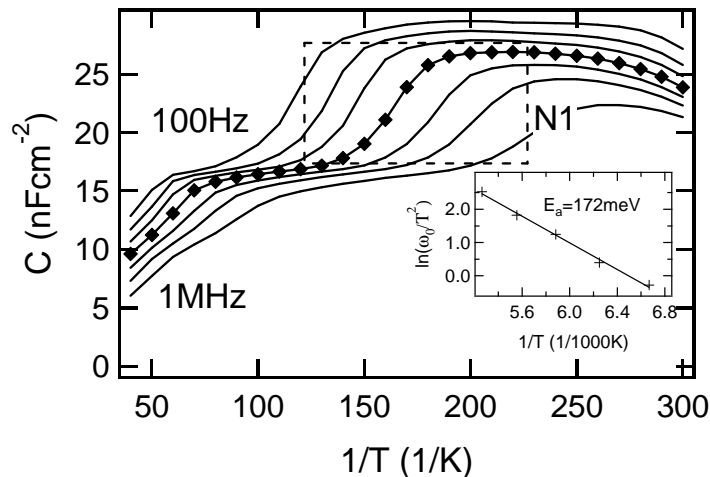


Abbildung 6.4: C - T -Spektrum nach Reverse-Bias. Die Kapazität ist bei tiefen Temperaturen erhöht und beginnt oberhalb von 200K zu relaxieren. Die Kurve mit den Quadraten markiert die Kapazität bei $f = 10\text{kHz}$. Das Arrheniusdiagramm ergibt die N1-Aktivierungsenergie.

Die Wirkung des RB-Effekts auf die Admittanzstufe und auf die abgeschätzte Raumladungszone wird am Ende dieses Abschnitts vergleichend für die verschiedenen metastabilen Zustände dargestellt.

White-Light-Soaking (WLS)

In Abbildung 6.5 zeigt sich nach WLS eine noch stärker erhöhte Raumladungskapazität, welche bei etwa 170K bereits wieder zu relaxieren beginnt. Bis zum Ende der Messung bei 300K ist bereits fast der ursprünglich relaxierte Wert (Abb. 6.3) erreicht. Eine anschließende Transientenaufzeichnung bei 300K zeigte, dass der Relaxationsprozess bereits bei

erreichen der 300K in Admittanzmessungen abgeschlossen ist bzw. die Kapazität bereits einen konstanten Wert erreicht hat.

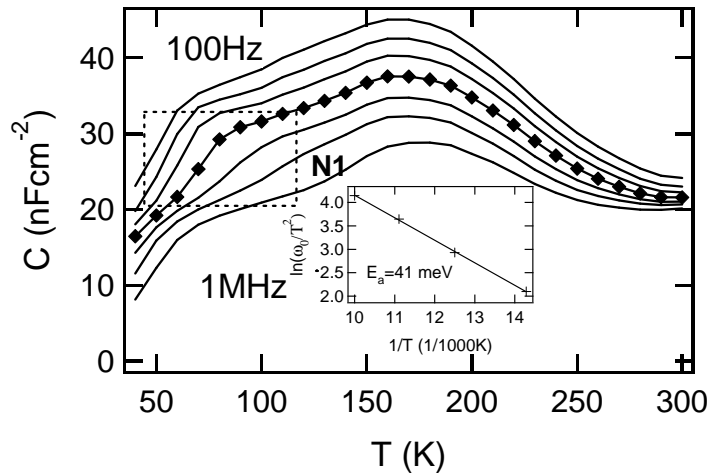


Abbildung 6.5: Admittanzspektrum nach WLS. Die Kapazität ist hier deutlich erhöht. Der N1-Beitrag (40K bis 120K) ist zu deutlich niedrigeren Energien verschoben.

Die Identifizierung der N1-Admittanzstufe zeigt sich in Abbildung 6.5 in einem Temperaturbereich zwischen 40K und 120K, wobei sich die Bestimmung der N1-Aktivierungsenergie im reduzierten Leitwert nach Gleichung 4.23 besser abbildete. Dem eingefügten Arrheniusdiagramm in Abbildung 6.5 ist ein signifikanter Einfluss des WLS auf den N1-Beitrag zu entnehmen und die berechnete N1-Aktivierungsenergie ist nach WLS auf 41meV reduziert. Die Zuordnung der in Abbildung 6.5 markierten Admittanzstufe als N1-Beitrag ergibt sich aus dem Meyer-Neldel-Verhalten bzw. der Änderung des Einfangquerschnitts mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie. Dieses Verhalten wird noch in den späteren Ausführungen genauer untersucht.

Red-Light-Soaking (RLS)

Das Ergebnis nach RLS (Abb. 6.6) entspricht dem Admittanzspektrum nach WLS, allerdings ist hier die Raumladungsdichte nicht ganz so stark erhöht, was sich wahrscheinlich auf die geringere Intensität des Lichtes zurückführen lässt. Einen qualitativen Unterschied zu WLS ist nicht zu erkennen. Die Relaxationsdynamik ist der nach WLS identisch und die N1-Stufe ist ebenfalls bzgl. seiner Aktivierungsenergie vermindert. Die Arrheniusdarstellung zeigt eine N1-Aktivierungsenergie von etwa 56meV .

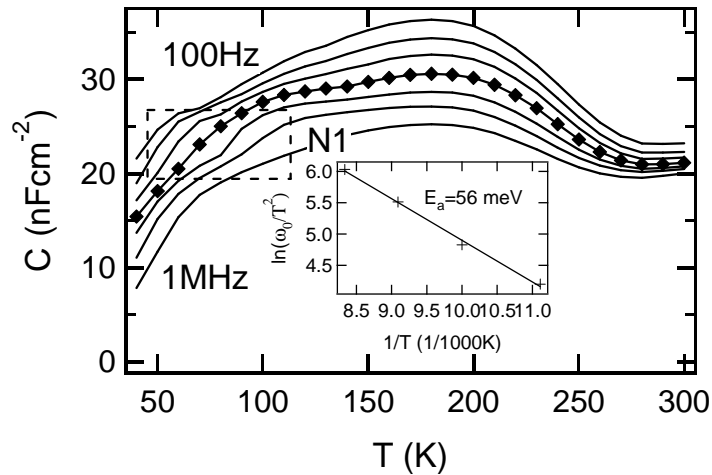


Abbildung 6.6: C - T -Verlauf nach RLS. Hier ist ebenfalls eine erhöhte Kapazität zu erkennen, die bei etwa 170K bis 180K wieder zu relaxieren beginnt. Die N1-Aktivierungsenergie ist deutlich vermindert.

Blue-Light-Soaking (BLS)

In Abbildung 6.7 ist das Admittanzspektrum nach BLS dargestellt. Die Wirkung des BLS auf die Raumladungskapazität erweist sich als relativ schwach. Eine leicht erhöhte Raumladung beginnt bei 200K zu relaxieren und ähnelt qualitativ dem Verhalten nach RLS und WLS. Bei 300K ist keine weitere Relaxation der Kapazität zu entnehmen. Die Aktivierungsenergie der N1-Stufe ist reduziert, aber diese Verminderung ist deutlich schwächer als nach WLS oder RLS. Qualitativ entspricht dieser Effekt der Wirkung nach RLS oder WLS.

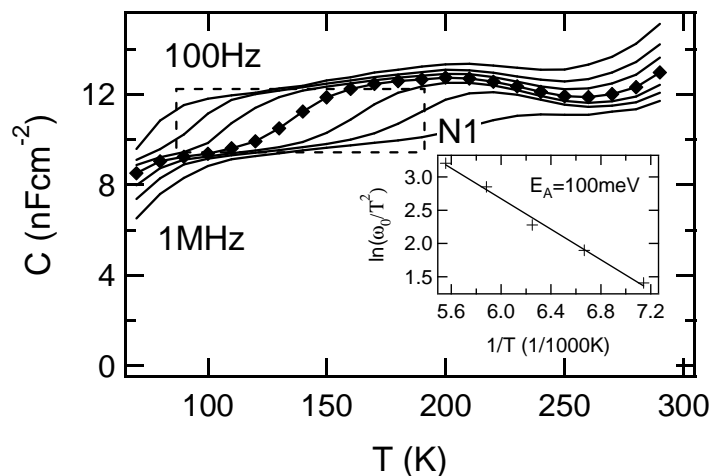


Abbildung 6.7: Admittanzergebnis nach BLS. Die Kapazität ist hier nur leicht erhöht und relaxiert bei etwa 200K. Der N1-Beitrag ist nur leicht zu niedrigeren Energien verschoben.

An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass die hier gezeigten Daten nach BLS nicht exakt in die Chronologie der gesamten experimentellen Daten der Metastabilitätsuntersuchungen passt. Die ursprüngliche BLS-Messung erfolgte nach Blaulichtbestrahlung mit einem Kantenfilter (FES500nm), der nur das Licht des Sonnensimulators passieren lassen sollte, welches eine Wellenlänge $\lambda < 500nm$ besitzt. Admittanzmessungen zeigten allerdings ein qualitativ deckungsgleiches Resultat wie nach RLS. Eine darauffolgende Überprüfung des Transmissionsverhaltens des Kantenfilters ergab, dass dieser auch für infrarotes Licht $\lambda > 1000nm$ fast 100% des einfallenden Lichts transmittiert und somit den induzierten Rotlichteffekt erklärt. Aufgrund dieser Tatsache wurde die Untersuchung nach BLS zu einem späteren Zeitpunkt unter Verwendung einer LED nachgeholt. Dazu musste allerdings aus messtechnischen Gründen eine andere Solarzelle verwendet werden, die allerdings dem gleichen Herstellungsprozess entstammte und ähnliche IV-Charakteristik aufzeigte. Für die Übersicht in Abbildung 6.9 ist deshalb ein direkter Vergleich mit dem relaxierten Zustand aus Abbildung 6.3 nicht möglich, sondern eine hierfür durchgeführte Messung der neu verwendeten Zelle im relaxierten Zustand wird vergleichend dargestellt.

Forward-Bias (FB)

Nach FB ergibt sich das Admittanzspektrum in Abbildung 6.8. Bis zu 200K ist eine leicht erhöhte Raumladungskapazität zu erkennen und dieses Verhalten entspricht qualitativ dem RLS-Effekt. Die N1-Aktivierungsenergie ist der Arrheniusdarstellung in Abbildung 6.8 zu entnehmen und ergibt eine deutlich verminderte Aktivierungsenergie von $41meV$. Sowohl die Änderung der Raumladungsdichte als auch die Verringerung der N1-Aktivierungsenergie sind dem WLS- und RLS-Effekt ähnlich. Allerdings zeigt sich quantitativ die Wirkung des FB-Effekts auf die Erhöhung der Raumladungsdichte deutlich weniger wirksam.

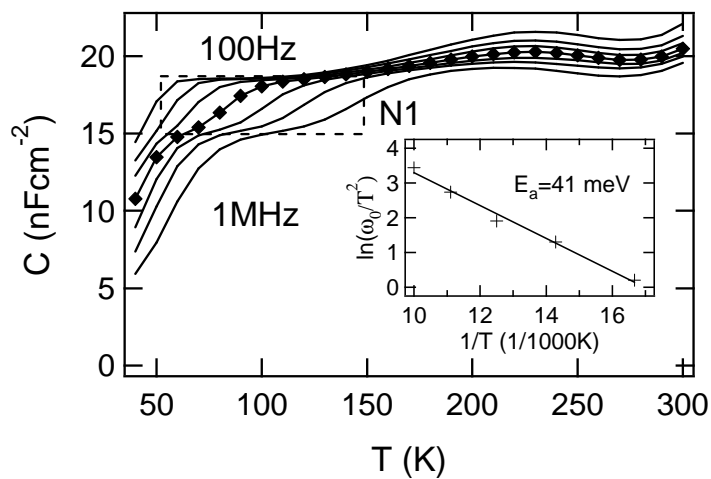


Abbildung 6.8: Admittanzspektrum nach FB. Ähnlich LS ist die Kapazität erhöht, welche bei 200K bereits zu relaxieren beginnt. Zwischen 40K und 150K zeichnet sich die N1-Admittanzstufe ab.

Die erhöhte Raumladungsdichte relaxiert bei etwa 200K und die Relaxationskinetik entspricht dem nach WLS oder RLS.

Übersicht Admittanzergebnisse

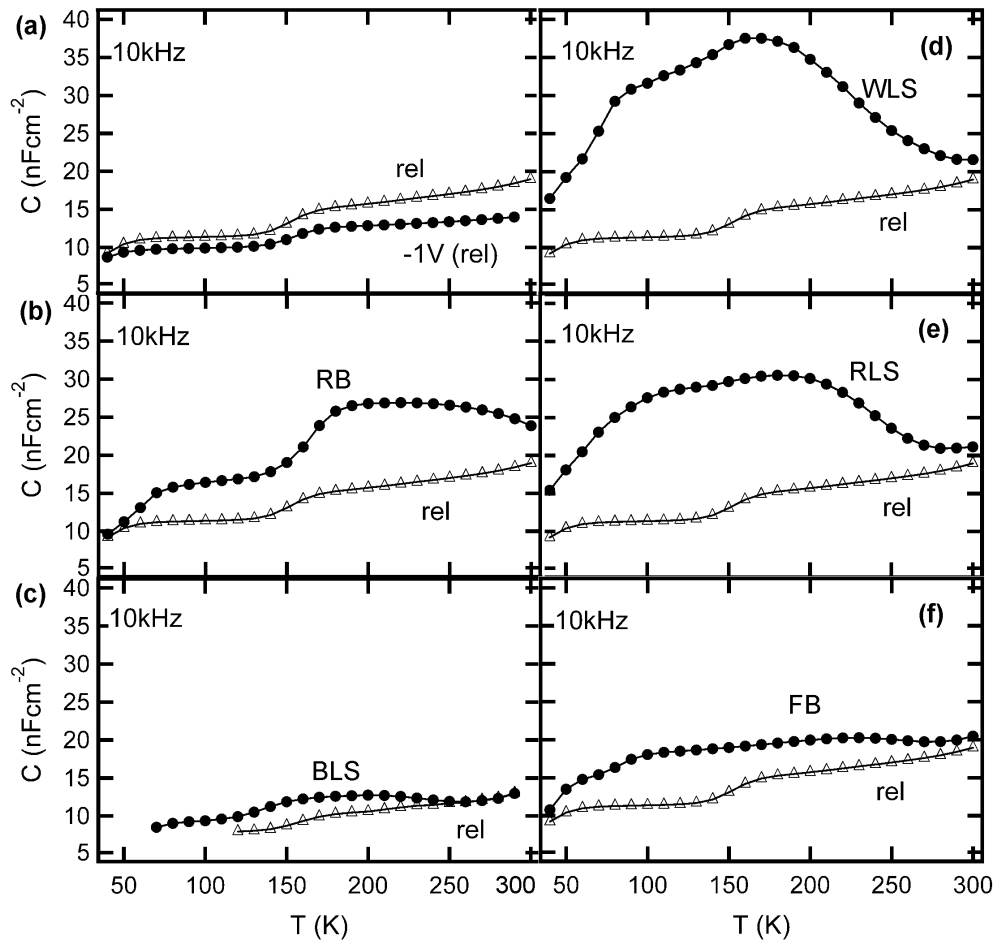


Abbildung 6.9: Admittanzspektren bei 10kHz im Vergleich zur Admittanzmessung an der relaxierten Probe. WLS (d), RLS (e) und FB (f) zeigen gleichsam eine erhöhte Kapazität, die bei 300K bereits wieder relaxiert ist. RB (b) erhöht ebenfalls die Kapazität, wobei die folgende Relaxationsdynamik sich von WLS, RLS und FB unterscheidet. Nach BLS (c) ist nur eine marginale und fast vernachlässigbare Erhöhung der Kapazität zu erkennen.

In Abbildung 6.9 sind die Admittanzkurven bei 10kHz für die Messungen an den metastabilen Zuständen der Probe aus den Abbildungen 6.4, 6.5, 6.6, 6.7 und 6.8 dargestellt und erlauben somit einen anschaulichen Vergleich der Raumladungskapazität im Vergleich zur Messung an der Probe im relaxierten Zustand. Diese gemeinsame Darstellung der Admittanzkurven bei 10kHz (Abb. 6.9) erlaubt eine qualitative Gruppierung. WLS, RLS und FB

bewirken gleichsam eine Erhöhung der Raumladungsdichte, was sich in den erhöhten Kapazitätswerten artikuliert. Diese Erhöhung relaxiert für diese drei Effekte qualitativ identisch und erreicht bei 300K innerhalb weniger Minuten den relaxierten Ausgangswert.

Tabelle 6.1: *Extrahierte Parameter aus Admittanz. Als charakteristische Größen für den N1-Beitrag sind die Aktivierungsenergie E_A und der thermische Emissionvorfaktor ξ_0 angeführt. Die mittleren Raumladungszonenweiten sind für C_{Hf} und C_{Lf} berechnet, woraus sich die Admittanzstufe Δx ergibt. Die Dotierung N_A wurde aus C_{Lf} abgeschätzt mit einer angenommenen Diffusionsspannung von 0.9V.*

Zustand	E_A (meV)	$\xi_0 \times 10^3$ ($s^{-1}K^{-2}$)	ε/C_{Hf} (nm)	ε/C_{Lf} (nm)	Δx (nm)	N_A (cm^{-3}) C_{Lf}
rel	160	270	920	684	236	2.5×10^{15}
rel (-1V)	162	240	1040	832	208	1.7×10^{15}
RB	172	220	611	385	226	7.9×10^{15}
WLS	41	4	416	260	156	1.7×10^{16}
RLS	56	4.5	495	347	148	9.7×10^{15}
FB	41	1.5	693	578	116	3.5×10^{15}
rel (3 Tage)	105	30	920	727	193	2.2×10^{15}
BLS (neue Zelle)	104	7	1090	852	238	1.6×10^{15}

Geht man davon aus, dass der N1-Beitrag durch die Barriere am Rückkontakt verursacht wird, so wird C_{Hf} aus der Summe der Raumladungszonenweiten vom CdS/CIGS-Heteroübergang und der Verarmungszone am Rückkontakt konstituiert. In diesem Fall ist das Plateau C_{Lf} oberhalb von der N1-Admittanzstufe zur Abschätzung der Dotierung der Raumladungszone des CdS/CIGS-Übergangs zu wählen (siehe Kapitel 5).

Die extrahierten N1-Aktivierungsenergien, die N1-Admittanzstufe Δx sowie die abgeschätzte Dotierung N_A aus den Admittanzmessungen für die verschiedenen metastabilen Zustände sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Hier wird deutlich, dass WLS, RLS und FB die Aktivierungsenergie des N1-Beitragtes und zugleich die daraus resultierende Admittanzstufe Δx vermindern. Für RLS und WLS ist die abgeschätzte Dotierung in der Raumladungszone um den Faktor fünf im Vergleich zum relaxierten Zustand erhöht, während diese für FB leicht erhöht wurde. RB erhöht ebenfalls die Raumladungsdichte aber lässt die N1-Aktivierungsenergie relativ unverändert. Der Einfluss von BLS auf die Raumladungsdichte ist vernachlässigbar. Der hier anscheinend leichte Abfall der Dotierung ergab sich aus der Vorgeschichte der Zelle. Für den Fall des BLS musste eine neue Zelle kontaktiert werden und die dazu relaxierte Probe wies hier eine noch geringere Dotierung, kleiner $1 \times 10^{15} cm^{-3}$, auf (Abb. 6.9). Die Wirkung des BLS auf den N1-Aktivierungsenergie ist gering. Die Veränderung des N1-Beitragtes nach Beleuchtung scheint eine relativ lang anhaltende Wirkung zu besitzen; so zeigte eine Messung an der gleichen Zelle nach drei Tagen Lagerung im Dun-

keln relaxierte Eigenschaften bzgl. der Raumladungsdichte, aber die Aktivierungsenergie (100meV) der N1-Stufe lag nach wie vor niedriger als die Aktivierungsenergie (160meV) der anfänglich relaxierten Probe. Eine weitere Messung nach mehreren Wochen Lagerung der Probe im Dunkeln ergab dann wieder den Ausgangswert der Aktivierungsenergie des N1-Beitrages von etwa 160meV.

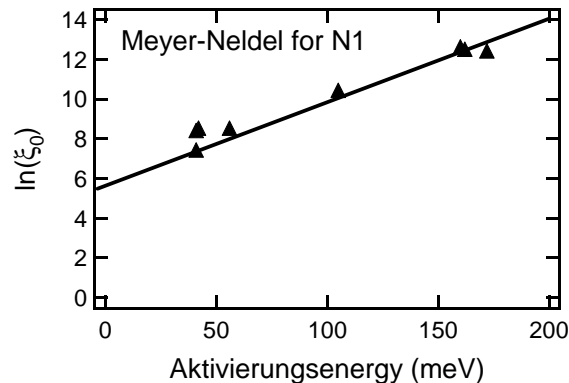


Abbildung 6.10: *Logarithmische Darstellung des thermischen Emissionsvorfaktors in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie des N1-Beitrages für die Messungen an der Probe in den verschiedenen metastabilen Zuständen. Die Dreiecke entsprechen den hier aufgeführten Ergebnissen für die verschiedenen metastabilen Zustände, wobei die durchgezogene Linie aus Literaturdaten [65, 81, 45, 102, 93] extrahiert wurde.*

Die Überprüfung, ob die jeweils identifizierte Admittanzstufe dem klassischen N1-Beitrag entspricht, erfolgte durch die Darstellung des thermischen Emissionsvorfaktors gegen die entsprechende Aktivierungsenergie. Admittanzbeiträge die vom gleichen Defekt entstammen, sollten sich hier entsprechend der Meyer-Neldel-Regel [98] auf einer gemeinsamen Geraden bewegen. Die durchgezogene Linie in Abbildung 6.10 wurde aus Literaturdaten [65, 81, 45, 102, 93] zum N1-Admittanzbeitrag extrahiert.

6.2.3 Defektprofilanalyse (DLCP)

Die Defektverteilung in den verschiedenen metastabilen Zuständen wird im folgenden Kapitel untersucht. Die Untersuchung der Defektverteilung für die verschiedenen metastabilen Zustände erfolgte mittels der Drive Level Capacitance Profile (DLCP) Methode. Wie bereits erläutert (siehe Abb. 5.9) wurde die Messung für den Temperaturbereich durchgeführt, in dem der N1-Admittanzbeitrag in C-f-T die höchste Sensitivität in Bezug auf den gemessenen Frequenzbereich von 100Hz bis 1MHz aufweist. Das heißt für hohe Frequenzen (1MHz) sollte der N1-Beitrag nicht auf das Defektprofil wirken, wohingegen für niedrige Frequenzen (1kHz) durchaus ein Einfluss des N1-Beitrages zu erwarten ist. Exemplarisch ist die Frequenzabhängigkeit in Abbildung 6.11 für den relaxierten und RB-Zustand gezeigt.

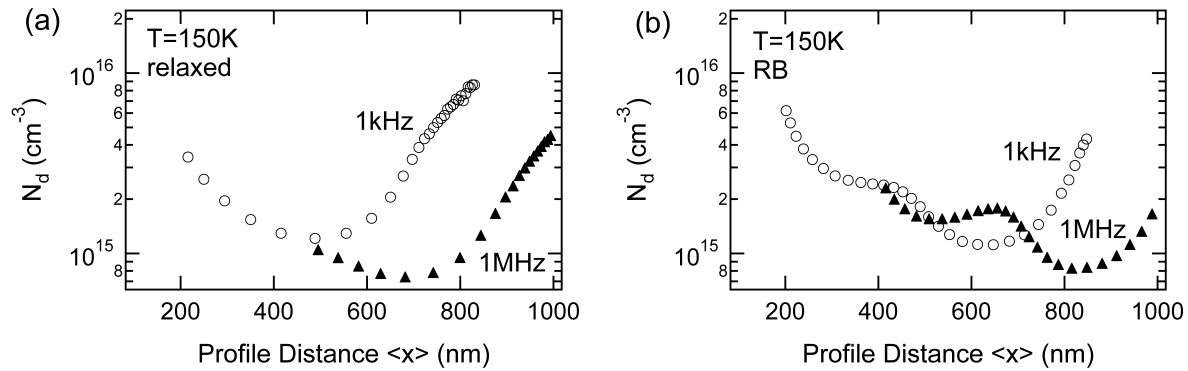


Abbildung 6.11: Defektprofile extrahiert aus DLCP-Messungen bei 150K für verschiedene Frequenzen. In a) ist das Defektprofil für den relaxierten Zustand dargestellt. Ein Minimum befindet sich zwischen einem Anstieg zur CdS/CIGS-Heterogrenzfläche und in Richtung des neutralen Bereichs des Absorbers. Die Profile mit (1kHz) und ohne (1MHz) N1-Beitrag sind lediglich quantitativ um etwa 200nm verschoben. Für RB in b) zeigt sich bzgl. der Frequenzabhängigkeit das gleiche Bild, allerdings ist hier eine frequenzunabhängige Profiländerung gegenüber dem relaxierten Zustand zu erkennen.

Entsprechend den bisherigen Defektprofiluntersuchungen zeigt sich, dass der N1-Beitrag auf die Profile keinen qualitativen Einfluss hat, sondern die Kurven bei hohen und niedrigen Frequenzen lediglich quantitativ um einen Wert Δx verschoben sind. Dieser Wert entspricht den N1-Admittanzstufen (Tabelle 6.1). Das Verhalten der Hf- und Lf-Profile bzgl. des N1-Beitrages wird für die untersuchten metastabilen Zustände beobachtet.

In Abbildung 6.12 sind die Defektprofile nach einigen Konditionierungen vergleichend für 10kHz dargestellt. Die jeweilige Messtemperatur ergab sich aus den beobachteten Grenztemperaturen des N1-Beitrages in Admittanz. Es ist klar zu erkennen, dass WLS eine homogene Erhöhung der Defekt- bzw. Dotierkonzentration bewirkt, was in ähnlicher Form auch für FB zu bemerken ist. Hier scheint der Anstieg zur Grenzfläche allerdings abgeschwächt. RLS zeigt das identische Ergebnis zu WLS und ist der Übersicht wegen hier nicht dargestellt. BLS zeigt sowohl qualitativ und quantitativ keine Änderung zum relaxierten Zustand und ist ebenfalls hier nicht illustriert. Ein entscheidender Unterschied ist nach RB zu erkennen. Das Defektprofil zeigt hier einen deutlichen Anstieg in einem Bereich, den man der Raumladungszone nahe der Grenzfläche zuordnen kann. RB indiziert eine erhöhte Defektkonzentration in diesem Bereich. Diese Inhomogenität in der Defektverteilung zeigt sich aber wieder unabhängig vom N1-Beitrag bei niedrigen Frequenzen (Abb. 6.11b) in der Admittanz.

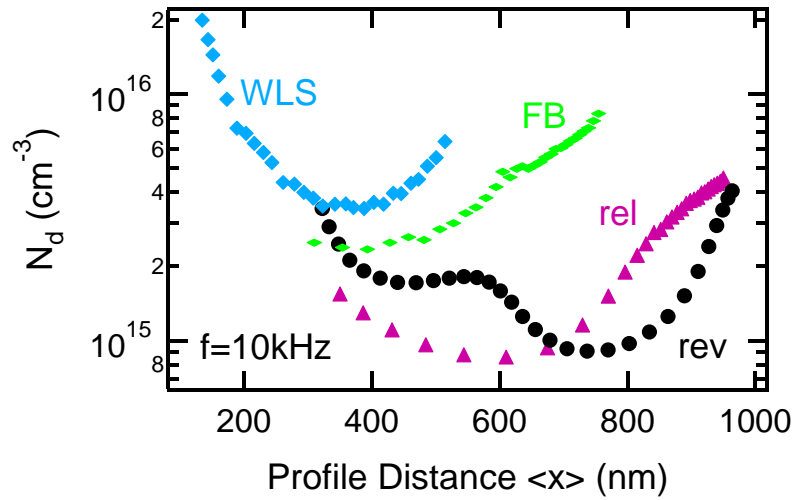


Abbildung 6.12: DLCP-Profil gemessen bei 10kHz für die verschiedenen (WLS, FB und RB) metastabilen Zustände für die jeweiligen Temperaturen ($T_{rel} = 150K$, $T_{RB} = 150K$, $T_{WLS} = 100K$ und $T_{FB} = 100K$). Im Vergleich zum relaxierten Zustand bewirkt WLS eine homogene Erhöhung, während RB das Defektprofil qualitativ ändert. FB wirkt ähnlich wie WLS, allerdings ist der Anstieg zur Grenzfläche vermindert.

6.2.4 Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Analyse (IVT)

Parallel zur Analyse der Raumladungskapazität in verschiedenen metastabilen Zuständen, wurde die unterschiedlich konditionierte Solarzelle mit temperaturabhängigen Strom-Spannungsmessungen untersucht. Für die folgenden Untersuchungen sind nicht nur die verschiedenen metastabilen Zustände zu unterscheiden, sondern auch verschiedene Lichtspektren während der Strom-Spannungs-Messung (IV). Im Gegensatz zu Admittanzmessungen, die man annähernd als störungsfreie Messtechnik ($V_{ac}=20mV$) betrachten kann, wird bei IV-Messungen unter Beleuchtung durch die Methode selber mögliche metastabile Änderungen induziert. Aus diesem Grunde ist eine temperaturabhängige IV-Untersuchung (IVT) zunächst bei tiefen Temperaturen durchzuführen, da hier aufgrund der geringen Temperatur keine Metastabilitätsänderungen generiert werden.

Im Folgenden wurden IVT-Messungen mit rotem ($\lambda > 550nm$) Licht und vollem AM1.5 Lichtspektrum durchgeführt. Zunächst wird die phänomenologische Wirkung der Konditionierung auf die IV-Kurven betrachtet. Dazu sind in Abbildung 6.13 die IV-Ergebnisse bei 100K unter a) rotem Licht und b) Weißlicht dargestellt. Damit die verschiedenen Effekte stärker akzentuiert werden, sind in Abbildung 6.13 Ausschnitte der IV-Kurven bei einer Intensität von 25% dargestellt, das heißt es wurde ein Neutralfilter mit 25% Transmissivität verwendet.

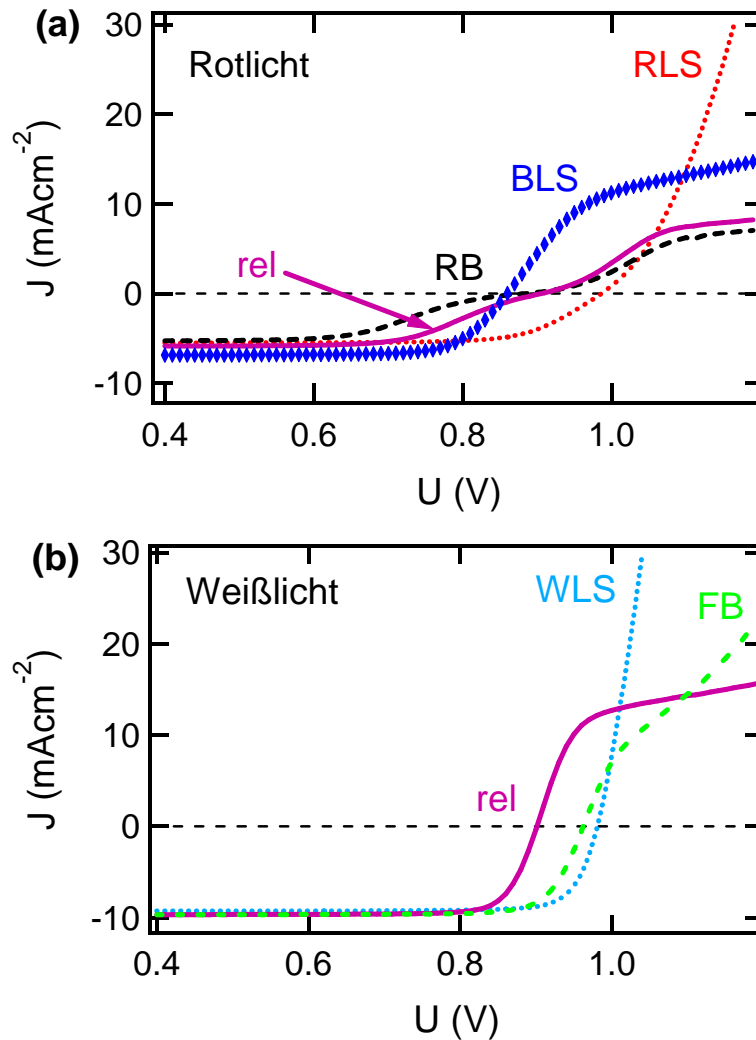


Abbildung 6.13: IV-Spektren bei 100K für die verschiedenen Konditionierungen der Solarzelle mit 60nm CdS. Für die Rotlichtmessung a) ist ein Red-kink zu erkennen, welcher für RB maximal wird und nur nach BLS gänzlich verschwindet. Bei Weißlichtmessungen b) ist der Red-kink unabhängig von der Vorbehandlung verschwunden. Der Roll-over ist nach WLS und RLS nicht sichtbar. WLS, RLS und FB zeigen hier im Vergleich zu den anderen Zuständen ein signifikant höheres V_{OC} .

Durch die Unterscheidung von Rot- und Weißlichtmessung wird in Abbildung 6.13 sichtbar, dass der Red-kink, entsprechend seiner Namensgebung, dann auftritt, wenn der Blauanteil während der IV-Messung fehlt. Nach RB ist dieser Red-kink verstärkt. Vorheriges BLS verhindert das Auftreten des Red-kink trotz fehlendem Blauanteil im Lichtspektrum während der IV-Messung. Dieses Verhalten lässt sich gut in der temperaturabhängigen Darstellung des Füllfaktors FF (Abb. 6.14b) diskutieren. Der Red-kink verschlechtert den FF und folglich zeigen die Messungen unter Rotlicht einen deutlich verminderten FF. Für

BLS ist erkennbar (gestrichelte Linie in Abb. 6.14b), dass trotz Rotlichtmessung der FF erhöht ist. Der Unterschied zwischen den zwei Gruppen bleibt auch bei Raumtemperatur (300K) erhalten.

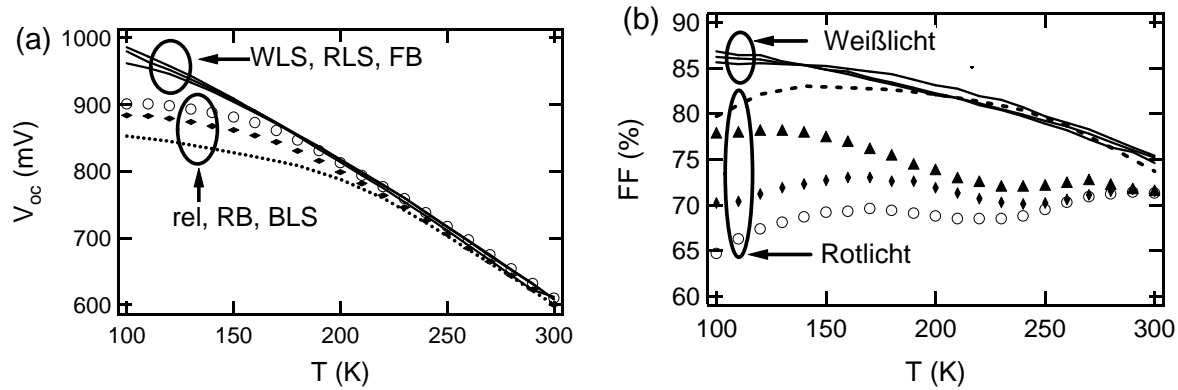


Abbildung 6.14: V_{OC} und FF in Abhängigkeit von der Temperatur für die verschiedenen Metastabilitäten. In a) zeigt sich für rel, RB, BLS eine bereits bei höheren Temperaturen eintretende Sättigung des V_{OC} mit sinkender Temperatur gegenüber WLS, RLS und FB. In b) sind RB (Kreis), rel (Raute), RLS (Dreieck) als Symbole und BLS als gestrichelte Linie dargestellt.

Der Roll-over tritt unabhängig vom aktiven Lichtspektrum auf und hängt nur von der metastabilen Vorbehandlung ab. RB, rel und BLS zeigen einen Roll-over, wohingegen WLS und RLS keinen aufweisen. Für FB ist zwar ein Abknicken des Diodenstroms in Durchlassrichtung zu erkennen. Allerdings entspricht sein Verhalten nicht dem sonst beobachteten Roll-over Charakteristikum, denn hier kommt es nicht zur deutlichen Sättigung des Vorwärtsstroms, sondern dieser steigt für zunehmende Spannung wieder an. Für WLS, RLS und FB wird eine ähnliche Erhöhung des V_{OC} mit sinkender Temperatur beobachtet. Auch wenn hier nicht illustriert, so zeigt sich bzgl. des Cross-over keine systematische Veränderung nach den verschiedenen Konditionierungen, es tritt relativ unbeeinflusst von der Vorbehandlung auf.

Die Untersuchung des V_{OC} nach den Vorbehandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur lässt ebenfalls eine Unterteilung in zwei Gruppen zu. Wie in Abbildung 6.14a dargestellt, zeigen WLS, RLS und FB einen Anstieg des V_{OC} bis zu tiefen Temperaturen (100K), wohingegen für rel, RB und BLS bereits ab $T < 200K$ das V_{OC} für sinkende Temperaturen beginnt zu sättigen. Dieses Verhalten hängt maßgeblich von der Vorbehandlung ab, wohingegen es von der aktiven Beleuchtung (Rot- oder Weißlicht) während der IV-Messung unabhängig ist. Oberhalb von 200K ist das Temperaturverhalten für beide Gruppen kongruent.

Ein weiteres wichtiges Merkmal ist das Temperaturverhalten des Diodenfaktors A . Ähnlich dem Verhalten des $V_{OC}(T)$ ergibt sich auch hier eine Unterscheidung zwischen WLS, RLS und FB sowie für rel, RB und BLS. Aufgrund dessen sind in Abbildung 6.15 zur Übersicht nur das Diodenverhalten für relaxed und WLS repräsentativ dargestellt.

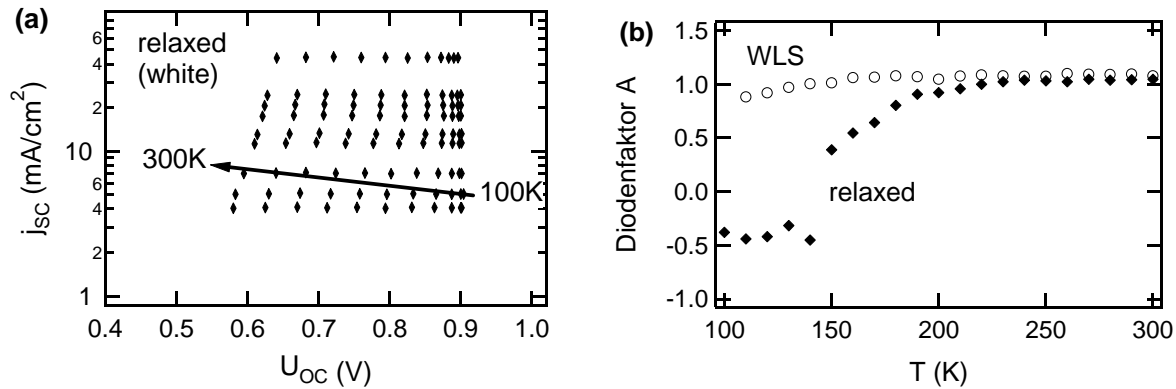


Abbildung 6.15: (a) Auftragung des Kurzschlussstroms j_{sc} gegen die Leerlaufspannung V_{OC} für verschiedene Intensitäten für rel und (b) der Diodenfaktor A in Abhängigkeit von der Temperatur T exemplarisch für rel und WLS. Während A nach LS fast konstant gleich 1 bleibt, wird A für relaxed unterhalb 200K kleiner 1 und für tiefere Temperaturen negativ.

Nach WLS und ebenso nach RLS und FB bleibt der Diodenfaktor A im Temperaturbereich von 100K bis 300K fast unverändert gleich 1 (Abb. 6.15b). Für rel und auch für RB und BLS wird A für $T < 200K$ kleiner 1. Für tiefere Temperaturen wird A sogar negativ. Um dies zu verstehen, ist es nötig, die Auswertemethode zur Extraktion von A zu betrachten. Die Bestimmung des Diodenfaktors A bei der jeweiligen Temperatur erfolgt aus der Auftragung des short-circuit current I_{SC} gegen das open-circuit voltage V_{OC} für verschiedene Intensitäten (Abb. 6.15a). Diese Methode dient der Bereinigung des Serienwiderstandes. Um den physikalischen Ursprung des Diodenverhaltens für tiefe Temperaturen zu bestimmen, wurde auf eine Korrektur aufgrund der spannungsabhängigen Ladungsträgersammlung hier bewußt verzichtet. In Abbildung 6.15a wird nun deutlich, dass die Steigung für tiefe Temperaturen für $I_{SC}(V_{OC})$ negativ wird und folglich $A \leq 0$.

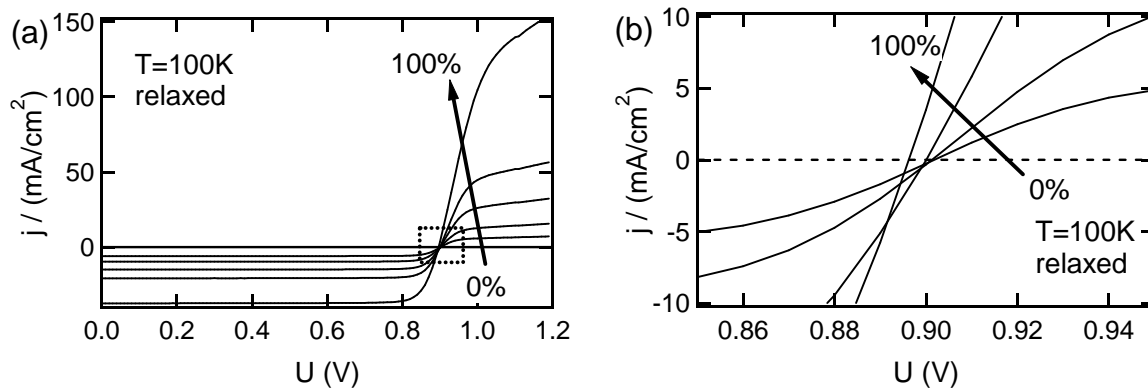


Abbildung 6.16: Intensitätsabhängige IV-Kurven der relaxierten Probe bei 100K. In a) ist das intensitätsabhängige Verhalten zu beobachten und bei genauerer Betrachtung des markierten Ausschnitts zeigt sich, dass das V_{OC} für steigende Intensität sinkt (b).

Die Ursache für dieses Verhalten ergibt sich durch genauere Betrachtung der IV-Kurven bei tiefen Temperaturen für verschieden Intensitäten. In Abbildung 6.16 zeigt sich bei genaueren Betrachtung des V_{OC} , dass dieser bei tiefen Temperaturen mit steigender Intensität sinkt, wohingegen üblicherweise ($> 200\text{K}$) ein Anstieg des V_{OC} erwartet wird. Dieses Verhalten scheint mit dem intensitätsabhängigen Verhalten des Roll-overs zu korrelieren. Die Verminderung des V_{OC} mit steigender Intensität hat zur Folge, dass bei tiefen Temperaturen die Steigung der Kurve $I_{SC}(V_{OC})$ negativ wird und daraus ein negativer Diodenfaktor resultiert.

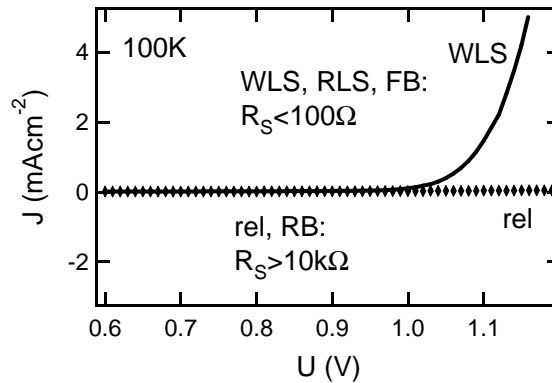


Abbildung 6.17: Dunkelkennlinien bei 100K für die verschiedenen metastabilen Zustände. Während nach WLS, RLS und FB der Diodenstrom die Solarzelle passieren kann, wird dieser für rel und RB blockiert.

In Abhängigkeit von der metastabilen Vorbehandlung zeigt sich eine starke Änderung für den Serienwiderstand R_S . Wie in der Darstellung 6.17 gezeigt, ist der Diodenstrom für rel und RB stark blockiert und es resultiert ein Serienwiderstand von $R_S \geq 10\text{k}\Omega$. Dieser erhöhte Serienwiderstand verringert sich nach WLS, RLS und FB und liegt hier bei $R_S \leq 100\Omega$. Die im Dunkeln aufgenommene IV-Kurve bei 100K nach BLS ist in Abbildung 6.17 nicht dargestellt, denn der hier bestimmte Serienwiderstand von $R_S \approx 1\text{k}\Omega$ lässt sich nicht eindeutig einem der beiden Fraktionen zuordnen. Der Unterschied des Serienwiderstands für die Dunkel-IV-Kurven bleibt für Temperaturen unterhalb von 250K erhalten trotz des Beleuchtungzykluses für die einzelnen Temperaturschritte. Dieser Unterschied wird erst oberhalb dieser Temperatur vernachlässigbar.

Die hier aufgeführten Ergebnisse wurden sensibel auf Reversibilität überprüft, sodass im Folgenden in der Tat von Metastabilitätsphänomenen gesprochen werden kann. Ein essentielles Element für die Einordnung und nachhaltige Interpretation der Ergebnisse in bereits bestehenden Metastabilitätsmodellen bzw. die Verifizierung dieser Modelle, ist das Verhalten des N1-Admittanzbeitrages in den verschiedenen metastabilen Zuständen.

6.3 Einfluss der Metastabilitäten auf den N1-Beitrag

In diesem Abschnitt werden die Metastabilitätseffekte im Zusammenhang mit der bisherigen Interpretation des N1-Admittanzbeitrages diskutiert, wo dieser einen Defektbeitrag an oder nahe der CdS/CIGS-Grenzfläche beschreibt, sodass die N1-Aktivierungsenergie dem Abstand des Fermi-niveaus zum Leitungsbandminimum an der Heterogrenzfläche entspricht. Es wurde gezeigt, dass sowohl WLS, RLS, FB und RB die Ladungskonzentration in der Raumladungszone erhöhen. Um die Wirkung dieser Ladungskonzentrationserhöhung auf den N1-Defektbeitrag zu diskutieren, müssen hier zwei Fälle unterschieden werden. Liegt kein Fermi-niveau-Pinning vor, so sollte die erhöhte Raumladungsdichte im CIGS-Absorber einen verminderten Abfall der Diffusionsspannung über den Absorber bewirken bzw. die Bandverbiegung im CIGS vermindern, wenn die Dotierung der n-Seite relativ unverändert bleibt. Dieses Verhalten wurde im Kapitel 3 anhand der Gleichung 3.8 beschrieben.

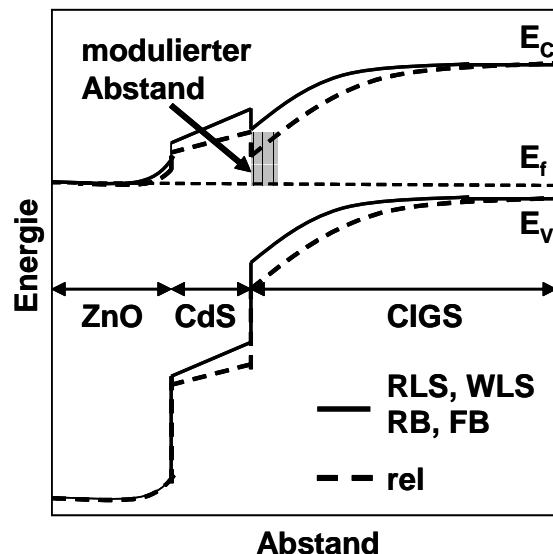


Abbildung 6.18: *Banddiagramm des CdS/CIGS-Heteroübergangs. Die gestrichelte Linie entspricht dem relaxierten Zustand. Durch Erhöhung der Raumladung im CIGS fällt weniger Spannung im Absorber ab und der Abstand Leitungsband-Fermi-niveau nimmt zu (schraffierte Fläche).*

Die Folge ist eine Zunahme des Abstandes Fermi-niveau-Leitungsbandminimum an der Heterogrenzfläche (Abb. 6.18). In diesem Fall sollte die beobachtete Aktivierungsenergie eines mit dem Leitungsband wechselwirkenden Defektes an der Grenzfläche oder eines Defektensembles nahe der Grenzfläche steigen. Im Fall eines Defektensembles ist auch eine Erhöhung der N1-Admittanzstufe Δx zu erwarten. Die Admittanzergebnisse nach WLS, RLS und FB zeigen aber das Gegenteil, nämlich eine Verminderung sowohl der Aktivierungsenergie

gie als auch der N1-Admittanzstufe, wobei diese Beobachtung auch Literaturergebnissen [94] entspricht. Im Fall von Fermi-niveau-Pinning sollte sich die Aktivierungsenergie des N1-Beitrages nicht ändern. Diese Ergebnisse bzgl. der N1-Admittanzstufe nach metastabilen Vorbehandlungen stehen im Widerspruch zu der bisherigen Interpretation der N1-Stufe als Grenzflächenbeitrag und sind ein weiteres wichtiges Argument für die Reinterpretation des N1-Admittanzbeitrages.

Zur Verifizierung der Neuinterpretation der N1-Admittanzstufe als Beitrag einer Barriere des nicht-ohmschen CIGS-Rückkontaktes, ist vorzuschlagen, die Störungen zur Metastabilitätsinduktion bzgl. ihrer lokalen Wirkung in zwei Gruppen aufzuteilen.

1. RLS und FB bewirken eine Elektroneninjektion bzw. eine Aufspaltung der Quasiferminiveaus im neutralen Bereich des CIGS-Absorbers. Folglich wirkt diese Elektroneninjektion nicht nur in der Raumladungszone sondern erhöht auch am CIGS-Rückkontakt die Elektronenkonzentration, wenn die Diffusionslänge größer gleich der Absorberdicke ist, was durch Lebenszeitmessungen gezeigt wurde [134].
2. BLS und RB spalten die Quasiferminiveaus lediglich an der CdS/CIGS-Heterogrenzfläche bzw. in der Raumladungszone auf. Ein Einfluss am Rückkontakt findet nicht statt.

Wie in den Ergebnissen gezeigt, wird der N1-Beitrag von der 1. Gruppe modifiziert, wohingegen der N1-Beitrag von 2. Gruppe unbeeinflusst ist. Simulationen mit SCAPS zeigen, dass nach RLS und FB die Elektronenkonzentration am Rückkontakt um den Faktor 10^{10} in Vergleich zu RB oder rel erhöht ist unter Annahme einer Minoritätendiffusionslänge von $\geq 2\mu\text{m}$ (Abbildung 6.19). In Abbildung 6.19 zeigt sich nach Simulationen (Parametersatz Tabelle 6.21), dass FB und WLS bzw. RLS die Elektronenkonzentration sowohl im neutralen Bereich des CIGS-Absorbers als auch am CIGS-Rückkontakt erhöhen. BLS (*c* in Abb. 6.19) wirkt in erster Linie im CdS-Puffer und im grenzflächennahen Bereich, zeigt aber auch im neutralen Bereich und am Rückkontakt des Absorbers ebenfalls einen Anstieg der Elektronenkonzentration, wenn auch in geringer als unter WLS oder FB. Die relativ schwache Verminderung der N1-Aktivierungsenergie nach BLS lässt sich darauf zurückführen, dass der CdS-Puffer nicht das gesamte Licht absorbiert, sondern ein Teil des Lichts erst im Absorber endgültig absorbiert wird. Für RB (Abb. 6.19d) wird im wesentlichen die Konzentration von Elektronen und Löcher am CdS/CIGS-Heteroübergang verändert, wohingegen eine Wirkung auf den Rückkontakt nicht stattfindet. Die Wirkung der Störungen ist ein weiteres wichtiges Argument für die Neuinterpretation des N1-Beitrages als Barriere am CIGS-Rückkontakt.

Zur Erklärung des metastabilen Verhaltens des N1-Beitrages bzw. die Änderung der Aktivierungsenergie und Admittanzstufe nach den Konditionierungen durch die Barriere am Rückkontakt, kann man einen Erklärungsansatz verwenden, der sich an Modellen orientiert, welche für die Erklärung der Typinversion an der CIGS-Oberfläche [45] aufgestellt wurden. Unter Beleuchtung oder unter Vorwärtsspannung werden Elektronen am Rückkontakt injiziert (Abbildung 6.20). Mögliche tiefe Defekte am CIGS-Rückkontakt oder in einer am CIGS-Rückkontakt grenzflächennahen Defektschicht fangen die Elektronen ein. Hier

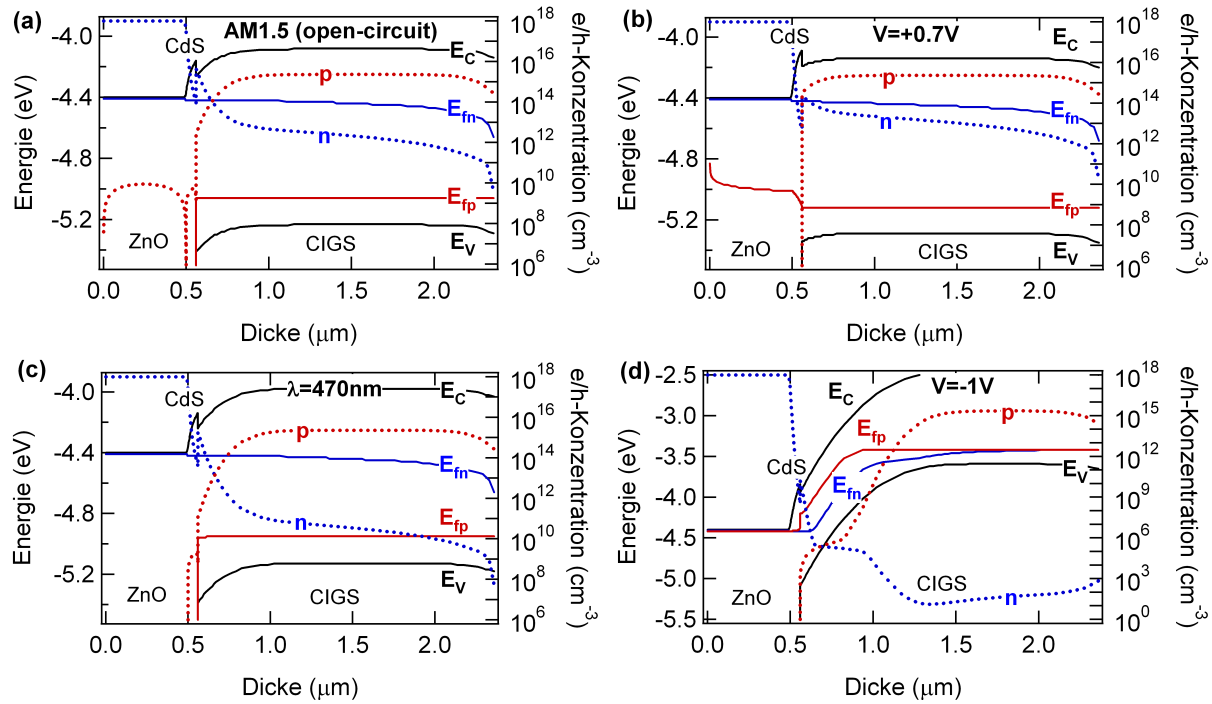


Abbildung 6.19: Modellierung der Bandprofile (Parameter Tab. 6.21) und der Elektron-/Loch-Konzentration nach den verschiedenen Störungen, das heißt unter (a) AM1.5 (Leerlaufspannung), (b) +0.7V Vorwärtsspannung, (c) LED-Beleuchtung mit $\lambda = 470\text{nm}$, 8mWcm^{-2} (entspricht $2 \times 10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$) und (d) -1V Sperrspannung.

können Selenvakancen V_{Se} eine wichtige Rolle spielen, wie ursprünglich für die CdS/CIGS-Grenzfläche postuliert wurde [45]. Die donatorartigen V_{Se} Defekte könnten hier den Einfluss auf die Barrierenhöhe ausmachen. Ebenso denkbar wäre auch hier ein Erklärungsansatz über den $(V_{Se}-V_{Cu})$ -Defektkomplex [128], der je nach metastabilen Zustand des Defekts bzw. Lage des Fermi-niveaus in der Donator- oder Akzeptorkonfiguration vorliegen kann. Eine ursprüngliche Donatorkonfiguration in einer Rückkontaktschicht, die zur Ausbildung der Bandverbiegung und somit zur Barriere am Rückkontakt führt, wird durch die Elektroneninjektion bzw. dem Elektroneneinfang nach Gleichung 6.1 in die Akzeptorkonfiguration überführt, wodurch die Barrierenhöhe vermindert wird.

Ein weiteres Indiz für die Identifikation der N1-Aktivierungsenergie als Barrierenhöhe am Rückkontakt ist ihre Korrelation mit dem Auftreten des Roll-over. Nach obiger Gruppierung wird für Störungen, die die Elektronenkonzentration am Rückkontakt erhöhen (Gruppe 1), oberhalb von 100K kein Roll-over in IV-Kennlinien beobachtet, da die Barriere am Rückkontakt zu klein ist. Nach Störungen, die sich auf die CdS/CIGS-Grenzfläche beschränken (Gruppe 2), ist die Barriere größer, das heißt für N1-Aktivierungsenergien $>100\text{meV}$, und der Roll-over tritt auf. Folglich zeigen der Roll-over bzw. die Barrierenhöhe (N1-Aktivierungsenergie) ebenfalls metastabile Eigenschaften und müssen als solche in einer Metastabilitätsdiskussion berücksichtigt werden.

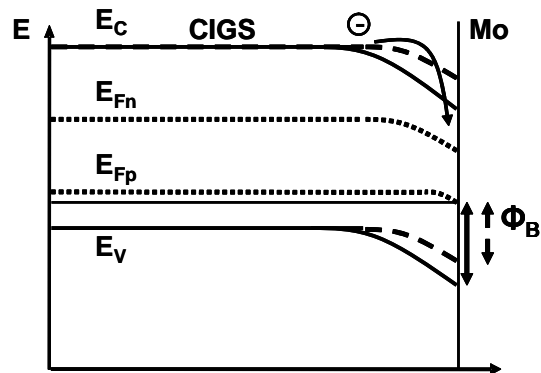


Abbildung 6.20: *Banddiagramm unter Forward-Bias oder unter Beleuchtung. Durch Elektroneninjektion können tiefe Defekte am CIGS-Rückkontakt besetzt werden und die Barrierenhöhe am Rückkontakt wird verringert (gestrichelte Linien).*

Diese Ergebnisse stellen eine zusätzliche Rechtfertigung für die Erklärung des N1-Beitrages durch einen nicht-ohmschen Rückkontakt und widersprechen bisherigen Beschreibungsmodellen für die N1-Zuordnung. An dieser Stelle wird die Tatsache wichtig, dass im Zuge der N1-Neuinterpretation das Fermineau an der CdS/CIGS-Grenzfläche nicht gepinnt sein muss und folglich die Ursache des BLS-Effekts im CdS-Puffer liegen kann. Die Beschreibung des BLS-Effekt bzw. des Red-kinks in IV-Daten durch die Eigenschaften des CdS-Puffers und der Einfluss der Barriere am Rückkontakt bzw. des Roll-overs auf die Solarzeleigenschaften werden im folgenden Abschnitt durch Simulationen modelliert.

6.4 Modellierung

Im vorherigen Kapitel zur N1-Admittanzinterpretation wurde bereits gezeigt, dass die Barriere am Rückkontakt verantwortlich ist für die Admittanzstufe und die Profilbildung in CV. Ausgehend von diesem Parametersatz werden hier die IV-Ergebnisse analytisch und numerisch begründet. Wieder wird eine Barriere am CIGS-Rückkontakt mit einer Barrierenhöhe von ca. $\Phi_B = 0.2eV$ angenommen. Zusätzlich wurde im CdS-Puffer ein energetisch gaußverteilter, tiefer Akzeptor eingebaut, der sich in der Bandlückenmitte befindet. Entscheidend ist hierbei die Wahl asymmetrischen Einfangsquerschnitte für Elektronen und Löcher. Die verwendeten Parameter bei Raumtemperatur sind in Tabelle 6.21 aufgeführt.

Abbildung 6.21: *Simulationsparameter für die einzelnen Schichten. A/D steht für den Defekt- bzw. Dotierungstyp, das heißt also Akzeptor/Donator. Die thermische Geschwindigkeit ist $v_{th} = 10^7 cm/s$ für alle Schichten. Die Barrierenhöhe am Rückkontakt ist $\Phi_B = 0.23eV$.*

Parameter	CIGS	CdS	ZnO
d [μm]	1.8	0.05	0.5
χ [eV]	4.5	4.35	4.4
E_G [eV]	1.15	2.4	3.4
ϵ	11.7	10	10
N_C [cm^{-3}]	2×10^{18}	2×10^{18}	2×10^{18}
N_V [cm^{-3}]	2×10^{18}	1.5×10^{19}	2×10^{18}
μ_n [cm^2/Vs]	50	50	20
μ_p [cm^2/Vs]	20	20	20
$N_{A/D}$ [cm^{-3}]	2.3×10^{15} (A)	1.0×10^{16} (D)	1.0×10^{18} (D)
Gauß-Defekt			
$N_{AG/DG}$ [cm^{-3}]	2×10^{15} (A)	5×10^{16} (D)	
E_{char} [eV]	0.1	0.1	
σ_e [cm^2]	10^{-14}	10^{-17}	
σ_h [cm^2]	10^{-14}	10^{-12}	

Die Modellierungen beziehen sich zunächst auf den Einfluss der Rückkontakbarriere auf die Solarzeleigenschaften. Die in Kapitel 5 gezeigten Admittanzsimulationen wurden mit dem SCAPS-Simulationsprogramm durchgeführt, wohingegen die in diesem Abschnitt modellierte IV-Charakteristik mit AFORS-HET [79] durchgeführt wurde. Der Grund für den Wechsel liegt darin, dass für die Modellierung des Roll-overs die IV-Kurven für Vorwärtsspannungen durchgeführt werden müssen, für die die Hauptdiode am p/n-Übergang lei-

tend wird und jegliche zusätzliche positive Spannung über dem Rückkontakt abfällt. In diesem Spannungsbereich zeigten die Simulationen mit SCAPS Konvergenzprobleme auf. Es ist aber zu betonen, dass beide Programme im möglichen Simulationsbereich auf Kongruenz hin überprüft wurden. Es zeigt sich allerdings, dass AFORS-HET im Gegensatz zu SCPAPS keine Temperaturabhängigkeiten der verwendeten Parameter berücksichtigt.

6.4.1 Verluste durch die Rückkontaktbarriere

Das Doppeldiodenmodell, also die Serienschaltung von zwei gegensätzlich gepolten Dioden, wurde bisher in seiner Wirkung auf Admittanz und Defektspektren (CV/DLCP) diskutiert (Kapitel 5). Im vorliegenden Kapitel soll der Einfluss der Barriere am CIGS-Rückkontakt auf die IV-Charakteristik thematisiert werden. Zunächst wird die prinzipielle Wirkung der Barriere am Rückkontakt auf die Strombegrenzung bzw. den Roll-over diskutiert. Davon ausgehend wird beschrieben, wie die Rückkontaktbarriere Φ_B das V_{OC} vermindern kann.

In Abbildung 6.22 ist das Banddiagramm der CIGS-Dünnschichtsolarzelle unter Vorwärtsspannung derart dargestellt, dass die Hauptdiode (CdS/CIGS) leitend ist und an der Rückkontaktdiode eine Spannung in Sperrichtung abfällt. Die von außen angelegte

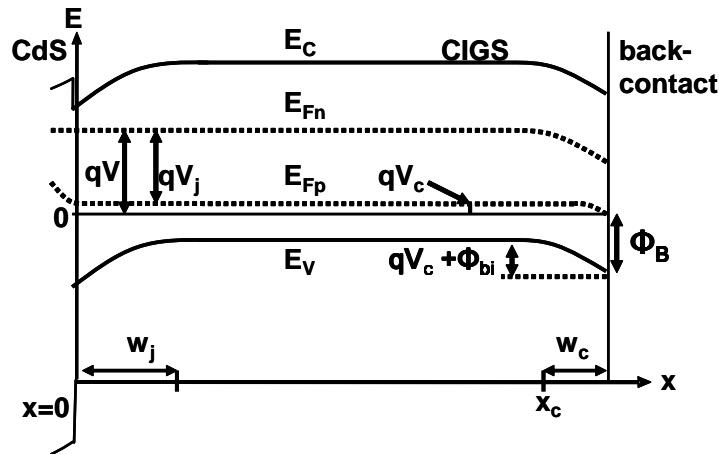


Abbildung 6.22: Banddiagramm eines CdS/CIGS-Heteroübergangs unter Vorwärtsspannung. Für $V > V_{OC}$ wird auch am Rückkontakt eine Spannung abfallen und den Verlauf der Bänder ändern.

Spannung V wird nun aufgeteilt in einen Spannungsabfall V_J über die Hauptdiode und einer Spannung V_C über den Rückkontakt. Vernachlässigt man den Serienwiderstand der Anordnung, so ergibt sich:

$$V = V_J + V_C. \quad (6.3)$$

Der Stromtransport über die Hauptdiode sei wie folgt genähert:

$$J_J = J_p(x_c) \approx J_{0J} \left[e^{\frac{qV_J}{AkT}} - 1 \right] - J_{Ph}. \quad (6.4)$$

Die Ströme J_{0J} und J_{Ph} beschreiben den Sperrsättigungsstrom und den Photostrom der Hauptdiode, der durch Generation von Ladungsträgern im Bereich zwischen $x = 0$ und x_c erzeugt wird. Der Diodenfaktor findet in A Ausdruck. Dieser Strom entspricht dem Löcherstrom J_p am Ort x_c . Die Löcher überqueren den Rückkontakt (C), bevor sie teilweise im Bereich der Hauptdiode (J) am CdS/CIGS-Heteroübergang rekombinieren. Die Verwendung von Standardtheorien [106] für den Majoritätsladungsträgertransport über den Rückkontakt folgt für den Löcherstrom[135]:

$$J_P(x_c) = J_C \approx -J_{0C} \left[e^{-\frac{qV_C}{kT}} - 1 \right]. \quad (6.5)$$

Der Sperrsättigungsstrom des Rückkontaktes ist in J_{0C} ausgedrückt. Hier ist zu berücksich-

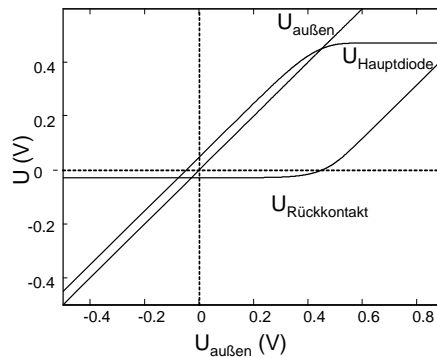


Abbildung 6.23: Aufteilung der von außen angelegten Spannung $U_{\text{außen}}$ in einen Spannungsanteil $U_{\text{Hauptdiode}}$ am CdS/CIGS-Übergang und $U_{\text{Rückkontakt}}$ am CIGS-Rückkontakt. Nach Gleichungen 6.3, 6.4 und 6.5 wird der Spannungsanteil über die Hauptdiode im Vorwärtsspannungsbereich begrenzt.

tigen, dass V_C eine Sperrspannung für die Rückkontaktdiode darstellt und deshalb negativ ist. In Gleichung 6.5 wurde ein Beitrag von Rekombination und Tunneln in der Raumladungszone des Rückkontaktes vernachlässigt. Durch Lösung der Gleichungen 6.3, 6.4 und 6.5 erhält man eine Erklärung für den Roll-over-Effekt. In Abbildung 6.23 wird gezeigt, dass für $V > V_{OC}$ ein Abfall der Spannung am Rückkontakt erfolgt, was zu einem sperrenden Verhalten dieser Rückkontaktdiode führt. Die Folge ist eine Sättigung des Gesamtstroms bzw. Abknicken bei J_{0C} , wenn man einen Photostrom am Rückkontakt ignoriert. Dieser Roll-over Effekt lässt sich mit den Parametern aus Tabelle 6.21 simulieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.24 dargestellt und entspricht den experimentellen Beobachtungen. Äquivalent zu den experimentellen Ergebnissen (Abb. 6.13) führt eine Verringerung der Rückkontaktbarriere (N1-Aktivierungsenergie) zum Verschwinden des Roll-over im dargestellten Temperatur- und Spannungsbereich.

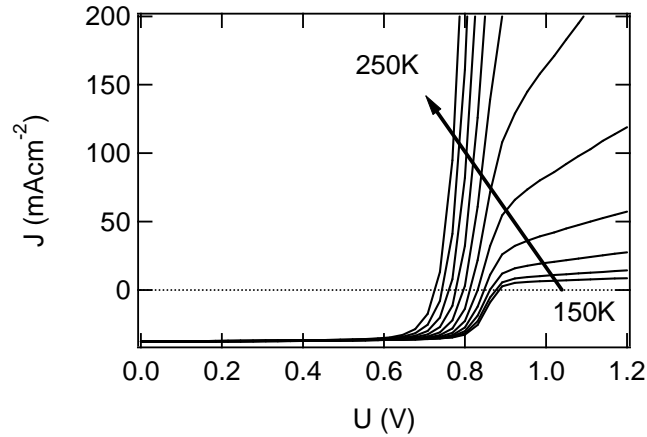


Abbildung 6.24: *Simulierte IV-Kurven im Temperaturbereich von 150K bis 260K. Für niedrige Temperaturen ist deutlich der Roll-over sichtbar, der durch die Barriere am Rückkontakt verursacht wird.*

In der bisher gemachten Beschreibung zum Roll-over Effekt findet sich allerdings noch keine Erklärung für V_{OC} -Verluste durch die Rückkontaktbarriere Φ_B . In der bisherigen Betrachtung, die sich auf die Sättigung des Majoritätenstrom (Löcher) beschränkte, wurde der Minoritätenstrom (Elektronen) am CIGS-Rückkontakt vernachlässigt. Diese Betrachtung wird notwendig, wenn man hohe Diffusionslängen ($2\mu\text{m}$) der Elektronen im CIGS im Vergleich zur Ausdehnung der neutralen Zone des Absorbers annimmt, was nach experimentellen Ergebnissen [134] gegeben ist. Langwelliges Licht wird auch im Fall eines direkten Halbleiters weit in den Absorber eindringen. Elektronen, die außerhalb der Hauptraumladungszone generiert werden, können in den Einflussbereich der Raumladungszone am Rückkontakt gelangen und induzieren dort einen Photostrom, der entgegengesetzt zum Photostrom der Hauptdiode wirkt. Betrachtet man die Solarzelle unter Vorwärtsspannung, wie es unter Arbeitsbedingungen oder unter Leerlaufspannung der Fall ist, resultiert aufgrund der verkleinerten Raumladungszone der Hauptdiode am CdS/CIGS-Übergang eine Zunahme des Einfluss des Rückkontaktes.

In Abbildung 6.25 ist der sich aus den angeführten Überlegungen ergebene Effekt durch Simulationen nachgestellt. Für tiefe Temperaturen kommt es zu einer Sättigung des V_{OC} für sinkende Temperaturen, wobei diese Sättigung mit steigender Barrierenhöhe Φ_B zunimmt. Diese Simulationen reflektieren sehr gut die experimentellen Beobachtungen (Abbildung 6.14), die zeigten, dass eine erhöhte Barriere am Rückkontakt bzw. N1-Aktivierungsenergie zu einer stärkeren Sättigung des V_{OC} führte.

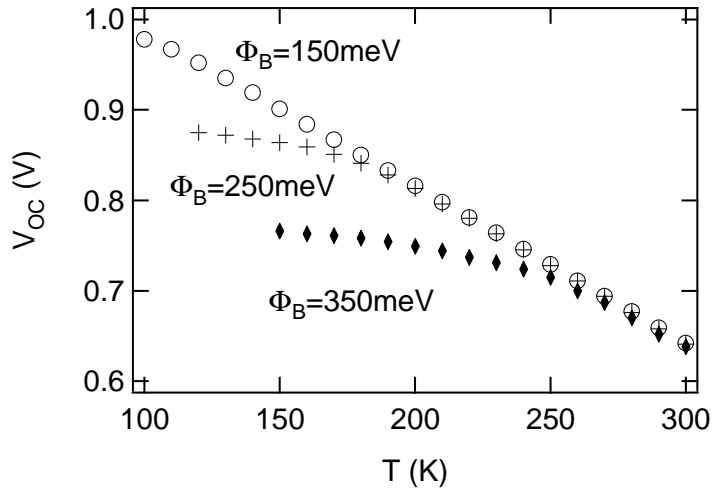


Abbildung 6.25: Simuliertes V_{OC} in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Wirkung der Höhe der Rückkontaktbarriere Φ_B ist bei tiefen Temperaturen deutlich erkennbar und verhindert einen weiteren Anstieg des V_{OC} mit sinkender Temperatur. Je größer die Barrierehöhe, desto stärker ist seine Wirkung auf das V_{OC} .

6.4.2 Einfluss der Photostrombarriere

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass zwischen dem CdS-Puffer und CIGS-Absorber im Leitungsband ein Spike entsteht [33]. Die Folge ist eine Barriere für den Photostrom an der CdS/CIGS-Grenzfläche. Nimmt man tiefe kompensierende Akzeptoren im CdS an, so ist die Netto-n-Dotierung des CdS reduziert und der Anteil des Spannungsabfalls über dem CdS vergrößert sich. Die Folge ist eine Erhöhung des Abstandes des Fermiveaus zur Leitungsbandunterkante an der CdS/CIGS-Grenzfläche (Abb. 6.26b). Unter Beleuchtung mit kurzwelligem Licht (blaues Spektrum) werden Löcher im CdS generiert, die Löcher besetzen diese tiefen Akzeptoren und die Wirksamkeit dieser Photostrombarriere ist vermindert, da sich der Abstand des Fermiveaus zum Leitungsband vermindert. Der persistente Einfang von Löchern wird durch asymmetrische Einfangsquerschnitte gewährleistet. Unter Betrachtung von thermionischer Emission über die CdS/CIGS-Grenzfläche stellt diese Barriere ein größer werdendes Hindernis für den Elektronenstrom bei sinkenden Temperaturen dar. Die Annahme asymmetrischer Einfangsquerschnitte lassen sich physikalisch wie folgt begründen:

Ausgehend von dem Shockley-Read-Hall Formalismus kann der Defektzustand durch die Aufnahme einer Elementarladung seinen Ladungszustand ändern, sodass ein Akzeptor neutral oder negativ geladen ist. Die Konsequenz daraus ist, dass freie Löcher ein zusätzliches attraktives Coulombpotential des ionisierten Akzeptors erfahren, wohingegen Elektronen mit diesen Defektzuständen nur sehr schwach interagieren. Dieses findet in $\sigma_h \gg \sigma_e$ Ausdruck. Unter Rotlichtbeleuchtung ($\lambda > 550nm$) werden keine Ladungsträger im Puffer generiert und dieser verbleibt stark kompensiert, sodass das Leitungsbandminimum an der CdS/CIGS-Grenzfläche erhöht ist und die Barriere des Photostrom sehr

wirksam ist. Es resultiert der Red-kink. Unter Weißlichtbeleuchtung werden nun Löcher im Puffer generiert und von den tiefen Akzeptoren präferenziert eingefangen, worauf diese ihren negativen bzw. kompensierenden Charakter verlieren. Als Folge dessen sinkt der Abstand des Leitungsbandminimums an der Grenzfläche in Bezug zum Fermi-niveau und die Photostrombarriere wird weniger wirksam.

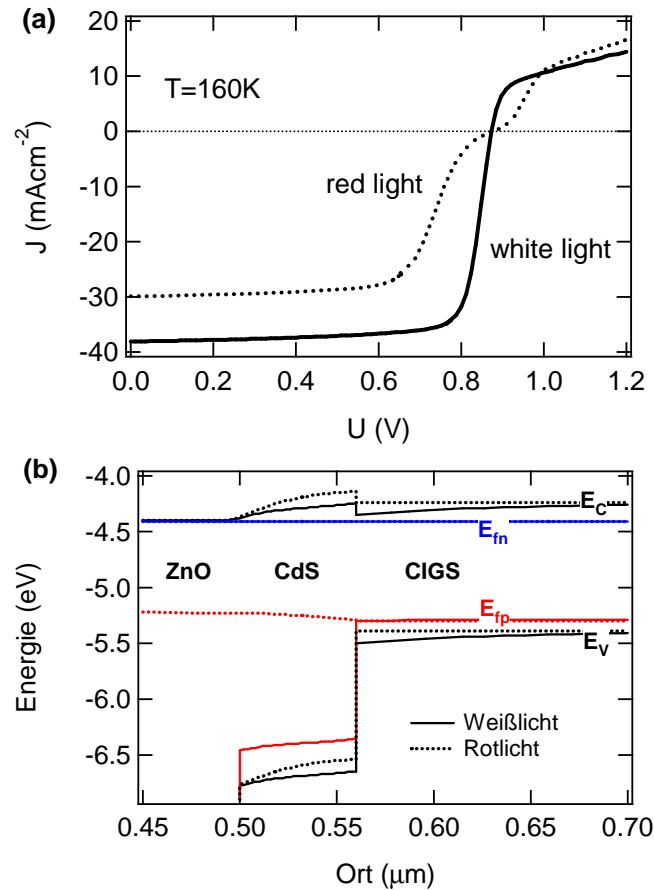


Abbildung 6.26: a) Simulation der IV-Kurven bei 160K unter Weißlicht und Rotlicht ($\lambda > 550\text{nm}$). Unter Weißlicht ergibt sich lediglich erwartungsgemäß der Roll-over, wobei unter Rotlicht noch ein zusätzlicher Kink im vierten Quadranten auftritt. b) Banddiagramm beim V_{OC} . Der Abstand des Fermi-niveaus zum Leitungsbandminimum ist unter Rotlicht (gepunktet) größer als unter Weißlicht (Linie).

Dieser beschriebene Effekt wird durch den Einbau eines tiefen Akzeptor (Tabelle 6.21) mit asymmetrischen Einfangsquerschnitten simuliert. In Abbildung 6.26 ist dieses Verhalten modelliert. Der Red-kink ist dann präsent, wenn keine Generation im CdS-Puffer stattfindet (Rotlicht). Dies entspricht den experimentellen Beobachtungen in Abbildung 6.13.

6.5 Metastabilitätsmodelle

In einem Überblick der vorgestellten Admittanz-, DLCP und IVT-Ergebnisse lässt sich die Wirkung des WLS, RLS und FB als qualitativ identisch identifizieren und der hier induzierte metastabile Zustand resultiert aufgrund der Generation bzw. Elektroneninjektion im CIGS-Absorber. Entscheidend für das Auftreten dieses Effekts ist also vermutlich das erhöhte Elektronenangebot. Die in Abbildung 6.19 dargestellte Erhöhung der Elektronenkonzentration zeigt für FB eine um teilweise den Faktor 10 größere Elektronenkonzentration als für WLS, wohingegen die Erhöhung der Raumladungsdichte in Admittanzuntersuchungen (Abb. 6.9) für WLS deutlich höher ist als nach FB. Allerdings ist in dieser Modellierung auch zu erkennen, dass FB die Elektronenkonzentration weniger stark im grenzflächen-nahen Bereich des Absorbers erhöht, wo eine Erhöhung der Akzeptorkonzentration bzw. Raumladungsdichte für die untersuchte Raumladungskapazität signifikant ist.

Die beobachtete Erhöhung der Raumladungsdichte in Kapazitätsuntersuchungen geht einher mit einem verbesserten V_{OC} bei tiefen Temperaturen aus IVT-Messungen. Aus der Defektprofilanalyse folgt, dass der RLS-Effekt homogen auf den Absorber wirkt und eine um den Faktor 5 erhöhte Raumladungsdichte ergibt (Abb. 6.12). Die genannten beobachteten Phänomene entsprechen dem sogenannte Red-Light-Soaking-Effekt (RLS). Dieser Benefit bzgl. des V_{OC} für den RLS-Effekt ist schon unterhalb der Raumtemperatur egalisiert. Folglich lässt sich dieser RLS-Effekt zwar bei tiefen Temperaturen konservieren, relaxiert bei Raumtemperatur allerdings innerhalb weniger Minuten. Die beobachtete Relaxationsdynamik nach RLS widerspricht damit früheren Ergebnissen [130], wonach dieser Zustand bei Raumtemperatur erst nach einigen Stunden relaxiert.

RB zeigt ebenfalls eine erhöhte Raumladungsdichte, jedoch folgt aus den Defektprofilen eine inhomogene Defektakkumulation in der Raumladungszone nahe der CdS/CIGS-Grenzfläche. Die Relaxation des induzierten RB-Zustands beansprucht etwa 20 Stunden bei 300K und unterscheidet sich auch in diesem Punkt deutlich von dem RLS-Effekt. Der Red-kink ist nach RB deutlich verstärkt.

In neueren Untersuchungen [136] wurde gezeigt, dass die Relaxationsdynamik des RB- und RLS-Effekts gleich ist und sich beide somit im Rahmen des $(V_{Se}-V_{Cu})$ -Defektkomplexmodells [128] beschreiben lassen. Im Gegensatz dazu lässt sich aufgrund der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse, das heißt der unterschiedlichen Wirkung von RLS und RB, sowie deren unterschiedliche Relaxationsdynamik, folgern, dass der physikalische Ursprung für den RB- und RLS-Effekt unterschiedlich ist. Eine Beschreibung *beider* Effekte durch ein und denselben Defektkomplex [128] erscheint gerade unter dem Aspekt der Relaxationsdynamik als schwierig. Die frühere Einteilung in lang- und kurzreichweitige-Effekte nach Bias- und lichtinduzierten Behandlungen bietet eine adäquatere Erklärung der hier beobachteten metastabilen Effekte und eine Erklärung des RB-Effekts durch ein Modell [122], welches die Cu-Migration berücksichtigt, erscheint zutreffender.

Nach BLS wurde in der vorliegenden Studie keine Kapazitätsverringering beobachtet, wie es im Modell der p^+ -Schicht erforderlich ist bzw. experimentell in Ref. [125] berichtet wurde. Gegensätzlich zu dieser Erwartung ist ein leichter Anstieg der Raumladung zu verzeichnen. Diese Erhöhung ist vermutlich auf den Anteil des eingestrahnten Lichtspektrums

zurückzuführen, welcher nicht im CdS sondern erst im CIGS absorbiert wird und dort den RLS-Effekt induziert. Nach obiger Simulation (Abb. 6.19c) ist dieser Anteil der den RLS-Effekt induziert nicht unerheblich. Die Tatsache, dass die Kapazität sich nach BLS nicht verringert, widerspricht dem bisherigen Modell der verminderten p^+ -Ausdehnung nach BLS zur Erklärung des beseitigten Red-kinks bzw. des verbesserten Füllfaktors, wie es ausführlich in der Literaturübersicht dieses Kapitels diskutiert wurde. Folglich ist die bisherige Interpretation des BLS-Effekts durch eine Änderung *ausschließlich* im CIGS-Absorber bzw. der Ausdehnung der p^+ -Schicht nicht konsistent.

Aufgrund der Neuinterpretation des N1-Admittanzbeitrages ist das Fermi-niveau an der CdS/CIGS-Grenzfläche nicht notwendigerweise gepinnt. In dieser Konsequenz kann der CdS-Puffer der Grund für den BLS-Effekt sein, wie es bereits durch das beschriebene Modell der kompensierenden Akzeptoren im CdS (6.1a) erklärt wurde. In diesem Modell bewirkt die Ladungsakkumulation in tiefen Akzeptoren mit stark asymmetrischen Einfangsquerschnitten für Elektronen und Löcher eine Modifikation der Nettodotierung im CdS und erklärt die Störung der IV-Kurve im vierten Quadranten. Das Auftreten des Red-kink hängt von dem Fehlen des Blauanteils im Lichtspektrum während der IV-Messung ab. Vorbehandlung mit BLS entfernt den Red-kink ebenfalls, unabhängig vom verwendeten Lichtspektrum. Folglich ist der Red-kink ebenfalls ein metastabiles Phänomen und lässt somit ein metastabiles Verhalten des CdS-Puffers vermuten.

Unterstützt wird die Zuordnung der BLS-Metastabilität als CdS-Puffereigenschaft durch das metastabile Verhalten des Serienwiderstandes. Der Serienwiderstand ist nur nach WLS, RLS und FB reduziert, wohingegen rel und RB einen hohen Serienwiderstand bei tiefen Temperaturen bewirken (Abb. 6.17). Im vorherigen Kapitel 5 konnte dieser Serienwiderstand als Eigenart des CdS-Puffers indentifiziert werden. Daraus kann man schließen, dass der CdS-Puffer metastabile Eigenschaften besitzt, die bei der Gesamtinterpretation berücksichtigt werden müssen. Die Verminderung des Serienwiderstands nach RLS erscheint zunächst widersprüchlich, denn eine Absorption bzw. Generation im CdS sollte hier nicht stattfinden. In diesem Zusammenhang ist es denkbar, dass im CdS eine Defektabsorption stattfindet, die die Besetzung der tiefen kompensierenden Akzeptoren beeinflusst.

Auf der Grundlage des Cu-Migrationsmodells ist auch weiterhin die Modifikation einer sogenannten p^+ -Schicht möglich. Allerdings darf diese hier nicht wie bisher als die eigentliche Ursache für die Barriere des Photostroms bzw. des Red-kinks gesehen werden. Vielmehr sollte die Veränderung der Ausdehnung der p^+ -Schicht die Aufteilung der Diffusionsspannung zwischen CdS und CIGS modifizieren. Diese Spannungsaufteilung wird zusätzlich durch die Dotierung im CdS bestimmt, sodass sowohl die Eigenschaft der CdS-Schicht als auch die Ausdehnung der p^+ -Schicht entscheidend sind für den Red-kink, den BLS-Effekt und den RB-Effekt. Durch den üblicherweise angenommenen Spike am CdS/CIGS-Heteroübergang würde eine Veränderung der Aufteilung der Diffusionsspannung eine modifizierte Wirksamkeit dieser Photostrombarriere bedeuten. Somit sollte der BLS-Effekt primär durch das CdS erklärt werden, eine Interaktion durch eine veränderte p^+ -Schicht wäre aber denkbar.

Der Cross-over zeigt keine Abhängigkeit von dem metastabilen Zustand.

Die Frage, ob die V_{OC} -Verbesserung nach WLS, RLS und FB durch die verminderte

Ausdehnung der Raumladungszonenweite erklärt werden sollte oder vielmehr im Zusammenhang mit dem Roll-over steht (Abb. 6.24), ist nicht eindeutig zu klären. Die gezeigten Modellierungen (Abb. 6.25) haben gezeigt, dass der Roll-over bzw. die Barriere am Rückkontakt eine Erklärung für eine Verminderung der Zelleistung sein kann.

6.6 Zusammenfassung Metastabilitätsuntersuchung

Im vorangegangenen Kapitel wurden licht- und spannungsinduzierte Metastabilitäten und deren Wirkung auf die Solarzelleneigenschaften untersucht. Der wohldefinierte Umgang mit relaxierten und metastabilen Zuständen an repräsentativen Solarzelle führte zu den folgenden neuen Ergebnissen bzgl. der Rotlicht-, Blaulicht- und Biaseffekte:

- Der N1-Admittanzbeitrag weist metastabilen Charakter auf, der bisher in der Literatur keine Berücksichtigung fand. Störungen, die sich in ihrer lokalen Wirkung auf die Heterogrenzfläche beschränken, belassen den N1-Beitrag unverändert und bekräftigen die Neuinterpretation des N1-Admittanzbeitrages, diesen nicht wie bisher als Defektbeitrag an der Heterogrenzfläche zu beschreiben sondern ihn mit einer Barriere am CIGS-Rückkontakt zu begründen.
- Der beobachtete Anstieg der Raumladung und die simultane Verminderung der Aktivierungsenergie des N1-Admittanzbeitrages nach Rotlichtbeleuchtung impliziert einen immanenten Widerspruch, wenn die Ursache des N1-Beitrages als Defektbeitrag an oder nahe der Heterogrenzfläche angenommen wird. Das Modell einer Barriere am Rückkontakt zur Begründung des N1-Admittanzbeitrages kann hingegen im Einklang mit den beobachteten Metastabilitätsphänomenen bestätigt werden.
- Das Auftreten des Roll-overs in Strom-Spannungskennlinien hängt sehr vom metastabilen Zustand des N1-Beitrages bzw. von der Barrierenhöhe am CIGS-Rückkontakt ab und bestärkt abermals die Neubewertung des N1-Admittanzbeitrages.
- Die Metastabilität nach Rotlichtbestrahlung kann als Absorbereigenschaft bestätigt werden.
- Die beobachtete unterschiedliche Relaxationsdynamik des Rotlicht- und Reverse-Bias-Effekts deutet darauf hin, dass beide Effekte sich nur schwerlich in einem Modell beschreiben lassen, wonach diese den gleichen physikalischen Ursprung besitzen. Die untersuchten Relaxationsprozesse zeigen deutlich, dass, entgegen der bisherigen Annahme, die Wirkung von Rotlicht auf die Solarzelleneigenschaften bei einer Temperatur unter Arbeitsbedingungen vernachlässigbar ist, wohingegen der Reverse-Bias-Effekts die Solarzelle auch bei Betriebsbedingungen langanhaltend modifiziert.
- Die in der Literatur beschriebene Wirkung nach Blaulichtbestrahlung kann nicht bestätigt werden und widerspricht der Zuordnung des Blaulichteffektes als reine Absorbereigenschaft.

- In Konsequenz der Neuinterpretation des N1-Admittanzbeitrages muss kein Fermineau-Pinning an der Heterogrenzfläche gefordert werden. Somit wird eine Zuordnung des Blaulichteffekts als CdS-Puffereigenschaft möglich, was mit dem beobachteten metastabilen Charakter der elektrischen CdS-Eigenschaften im Einklang steht.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Das übergeordnete Ziel, nämlich die Entwicklung eines physikalischen Verständnis bzgl. des Rekombinationsverhaltens und der Funktionsweise von Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichtsolarzellen, gab den Anlass zur Untersuchung der dazu folgenden zwei zentralen Themengebiete:

1. Die zum Verständnis von Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichtsolarzellen wichtigen defektspektroskopischen Charakterisierungsmethoden und ihre Interpretation sind Gegenstand einer lang anhaltenden kontroversen Diskussion und sind bisher nur unbefriedigend verstanden.
2. Bisher zeigten sich Metastabilitätsphänomene als fester Bestandteil von Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichtsolarzellen und erwiesen sich als einflussreich auf die Solarzellenperformance. Die Deutung der Metastabilitätsphänomene hängt unmittelbar von der Interpretation der in 1. genannten Charakterisierungsmethoden ab, so dass Neuinterpretationen bzgl. der Defektspektroskopie unweigerlich Konsequenzen für die Interpretation der Metastabilitätseffekte nach sich ziehen.

Als grundlegender Baustein für die Bearbeitung der genannten Aspekte zeigte sich nach ausführlicher Recherche der Literatur die Interpretation eines in der Regel beobachteten Admittanzbeitrages (N1-Admittanzstufe), der in einem nicht widerspruchsfreien Konsens als Defektbeitrag am oder nahe des p/n-Heteroüberganges interpretiert wurde.

Zur systematischen Untersuchung des N1-Admittanzbeitrages wurden erfolgreich modifizierte Heteroübergänge hergestellt, sodass eine Änderung der Grenzfläche bzw. der n-Seite des Übergangs resultiert. Admittanzuntersuchungen an Solarzellen mit unterschiedlichen CdS-Pufferdicken, alternativen Puffermaterialien und Metall-Halbleiter-Schottkyübergänge zeigen den N1-Admittanzbeitrag, dessen Eigenschaften unter Berücksichtigung der geänderten n-Seite bzw. Grenzfläche im Widerspruch zur bisherigen N1-Interpretation stehen. Des Weiteren zeigen Strom-Spannungsmessungen bei tiefen Temperaturen einen strombegrenzenden Schichtwiderstand des CdS-Puffers, derart dass eine mögliche Defektumladung an der Heterogrenzfläche nicht ausreichend schnell mit Elektronen von der n-Seite versorgt werden kann. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse ist das bisher akzeptierte Modell zur Beschreibung des N1-Admittanzbeitrags als ein Defektbeitrag am oder nahe dem Heteroübergang nicht mehr haltbar.

Zur Erklärung der N1-Admittanzstufe wurde ein Modell eines nicht-ohmschen Rückkontaktes eingeführt, in dem die extrahierte N1-Aktivierungsenergie aus Admittanzmessungen der Barriere am CIGS-Rückkontakt entspricht. Die Wirkung der Rückkontaktbarriere auf die gemessene Kapazität wurde theoretisch diskutiert und muss als eine zweite Diode mit entgegengesetzte Polarität zur Hauptdiode berücksichtigt werden. Es zeigt sich, dass die Barriere am Rückkontakt auch die Ursache für den beobachteten suggerierten Anstieg der Defektkonzentration in Defektprofilen in Richtung der Heterogrenzfläche sein kann. Das Auftreten des Roll-overs in Strom-Spannungskennlinien bei tiefen Temperaturen unterstützt die Annahme der Existenz einer Rückkontaktbarriere, denn der Roll-over-Effekt begründet sich aus der Existenz zweier in Serie verschalteter Dioden in der Solarzellenanordnung mit entgegengesetzter Polarität. Durch Modellierung konnte die Wirkung der Barriere am Rückkontakt auf den Wechsel- und Gleichstromkreis evaluiert werden und die experimentellen Ergebnisse, das heißt die N1-Admittanzstufe, der Verlauf der Defektprofile in spannungsabhängigen Kapazitätsmessungen und der Roll-over in temperaturabhängiger Strom-Spannungscharakteristik, konnten ohne stringente Anforderungen an die Simulationsparameter qualitativ und mit relativ guter Übereinstimmung zum Experiment durch die Rückkontaktbarriere nachgestellt werden.

Die bisher oft gemachte Annahme von Fermi-niveau-Pinning an der Heterogrenzfläche ergab sich aus der bisherigen Interpretation des N1-Admittanzbeitrages als Defektbeitrag an der Heterogrenzfläche, sodass die Neuinterpretation des N1-Beitrages kein Fermi-niveau-Pinning impliziert und weitreichende Konsequenzen auf die Interpretation der Metastabilitätsphänomene hat.

Unter sensitiver Berücksichtigung der Reversibilität der induzierten metastabilen Zustände, zeigte sich deutlich, dass die N1-Admittanzstufe metastabilen Charakter besitzt. Die Wirkung der Konditionierungen, zur Überführung des Systems in einen metastabilen Zustand, auf den N1-Admittanzbeitrag erlaubt die Differenzierung der Störungen in eine Fraktion, die sich in ihrer lokalen Wirkung auf die Heterogrenzfläche beschränkt und die N1-Charakteristik unverändert lassen, sowie eine zweite Fraktion, die Elektroneninjektion am CIGS-Rückkontakt bewirkt und eine deutliche Veränderung des N1-Verhalten in Admittanz aufweist. Diese Beobachtungen bekräftigen abermals die Neuinterpretation des N1-Beitrages als Barriere am CIGS-Rückkontakt. Weitere Argumente für die Neubewertung des N1-Admittanzbeitrages resultieren aus der Beobachtung, dass Rotlichtbeleuchtung einen Anstieg der Raumladung bewirkt, gekoppelt mit simultaner Verminderung der Aktivierungsenergie des N1-Admittanzbeitrages. Die bisherige Deutung des N1-Beitrages als Defekt an der Heterogrenzfläche ist physikalisch im Widerspruch zu den eben genannten Beobachtungen. Es konnte gezeigt werden, dass das eingeführte Modell einer Barriere am Rückkontakt im Einklang mit den beobachteten Metastabilitätsphänomenen bestätigt werden konnte.

Die Analyse der Strom-Spannungskennlinien für die verschiedenen metastabilen Zustände zeigte, dass der Effekt des Roll-overs explizit vom metastabilen Zustand des N1-Admittanzbeitrages bzw. von der Barrierenhöhe am CIGS-Rückkontakt abhängt. Diese unmittelbare Verbindung bekräftigt erneut die Gültigkeit des neu eingeführten Modells.

Die Rotlichtmetastabilität kann klar als Absorbereigenschaft bestätigt werden und offenbart die bereits in der Literatur diskutierten Effekte. Entgegen bisherigen Aussagen verschwindet der Effekt bei Raumtemperatur in wenigen Sekunden. Gegensätzlich dazu zeigt sich der Reverse-Bias-Effekt auch bei Raumtemperatur in seiner Wirkung auf die Solarzelleneigenschaften lang anhaltend. Aufgrund der beobachteten unterschiedlichen Relaxationsdynamik des Rotlicht- und Reverse-Bias-Effekts lassen sich diese nur schwerlich in einem Modell [128] erklären, in dem verschiedene metastabile Zustände eines Defektkomplex der physikalische Ursprung beider Metastabilitätsphänomene ist. Die Beschreibung des Reverse-Bias-Effekts in einem Modell, welches eine Kupfermigration berücksichtigt [120], erscheint hier als physikalisch sinnvoller.

Das beobachtete Verhalten des Blaulichteffekts entspricht nicht den aus der Literatur bekannten Daten und widerspricht auch der Annahme, diesen als Absorbereigenschaft zu beschreiben. Durch die Neuinterpretation des N1-Beitrages und die daraus resultierende Freigabe des Fermi-niveaus an der Heterogrenzfläche erlaubt die Zuordnung des Blaulichteffekts als CdS-Puffereigenschaft. Unterstützt wird diese Neubewertung des Blaulichteffekts durch das beobachtete metastabile Verhalten der elektronischen Eigenschaften des CdS-Puffers.

Resümierend ergeben sich aufgrund des in dieser Arbeit eingeführten Modells des nicht-ohmschen Rückkontaktes weitreichenden Konsequenzen in Bezug auf die physikalische Beschreibung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen. Die Neubewertung der Charakteristika elektrischer Defektspektroskopiemethoden angewandt auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschicht-Solarzellen bieten die Grundlage für zukünftige Untersuchungen. Die Konsequenzen der hier aufgezeigten Neuinterpretationen wurden bereits bei der Analyse der Metastabilitätsphänomene deutlich. Die hier angeführten Erkenntnisse sind Ausgangspunkt zur Bearbeitung der zentralen und bisher ungenügend beantworteten Frage, welche Rekombinationsmechanismen in den $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen die Solarzelleneffizienz entscheidend begrenzen. Der in Admittanz zunächst beobachtete tiefere Defektbeitrag (N2) wurde ursprünglich als limitierender Faktor für die Effizienz diskutiert, welcher aber nicht mehr beobachtet wird. Der N1-Admittanzbeitrag kann nicht als Grenzflächenbeitrag gewertet werden, sodass die CdS/CIGS-Heterogrenzfläche nicht zwangsläufig gepinnt ist. In dieser Konsequenz ergeben sich neue Betrachtungen für den Ort dominierender Rekombination.

Literaturverzeichnis

- [1] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 16:235–239, 2008.
- [2] S. Siebentritt and U. Rau. *Wide Bandgap Chalcopyrites*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [3] H. J. Lewerenz and Jungblut. *Photovoltaik: Grundlagen und Anwendungen*. Springer Verlag, 1995.
- [4] H. G. Grimm and A. Sommerfeld. *Zeitschrift für Physik*, 36:36, 1926.
- [5] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone. *Phys. Rev. B.*, 5:5003, 1972.
- [6] J. L. Shay and J. H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*. Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [7] D. Liao and A. Rockett. *J. Appl. Phys.*, 91(4):1978 – 1983, 2002.
- [8] J. E. Jaffe and A. Zunger. *Phys. Rev. B.*, 64:241304(R), 2001.
- [9] S. B. Zhang and S.-H. Wei. *Phys. Rev. B.*, 65:81402(R), 2002.
- [10] W. A. Harrison. *Electronic Structure and Properties of Solids*. Feeman, San Francisco, 1980.
- [11] D. Long. *Energy Bands in Semiconductors*. Interscience, New York, 1968.
- [12] J. J. Hopfield. *J. Phys. Chem. Solids*, 15:97, 1960.
- [13] J. E. Jaffe and A. Zunger. *Phys. Rev. B.*, 29(4):1882, 1984.
- [14] M.I. Alonso, K.Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto. *Phys. Rev. B*, 63:75203, 2001.
- [15] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.*, 72(24):3199 – 3201, 1998.
- [16] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman. *Journal of Applied Physics*, 94:879, 2003.

- [17] S. B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida. *Phys. Rev. B*, 57(16):9642, 1998.
- [18] H. Neumann. *Cryst. Res. Technol.*, 18:901, 1983.
- [19] S. Fiechter, Y. Tomm, K. Diesner, and T. Weiss. *J. Appl. Phys.*, 39:123–126, 1999.
- [20] A. Zunger, S. B. Zhang, and S.-H. Wei. *IEEE Transactions electr. Devices*, (26):313, 1997.
- [21] M. L. Fearheiley. *Sol. Cells*, 16:91, 1986.
- [22] H. Ibach and H. Lueth. *Festkörperphysik*. Springer Verlag, 2002.
- [23] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells*. Academic Press, 1983.
- [24] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interface*. Springer, 2001.
- [25] T. Löher, W. Jaegermann, and C. Pettenkofer. *Journal of Applied Physics*, 77:731, 1995.
- [26] S.-H. Wei and A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.*, 63:2549, 1993.
- [27] D. Schmid, M. Ruckh, and H. W. Schock. *Appl. Surf. Sci.*, 103:409, 1993.
- [28] M. Ruckh, D. Schmid, and H. W. Schock. *J. Appl. Phys.*, 76:5945, 1994.
- [29] M. Bodegard, L. Stolt, and J. Hedstrom. In *12th EU-PVSEC*, 1994.
- [30] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F. J. Haug, H. Zogg, and A. N. Tiwari. *Thin Solid Films*, 431-432:37–40, 2003.
- [31] A. Rockett. *Thin Solid Films*, 480-481:2–7, 2005.
- [32] P. Jackson, R. Würz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlötzer, G. Bilger, and J. H. Werner. *Progress in Photovoltaics*, 15:507, 2007.
- [33] U. Rau and H. W. Schock. *Appl. Phys. A*, 69:131–147, 1999.
- [34] L. Kronik, D. Cahen, and H. W. Schock. *Adv. Mater.*, 10:31, 1998.
- [35] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger. *J. Appl. Phys.*, 85:7214–7218, 1999.
- [36] S. Schuler, S. Siebentritt, S. Nishiwaki, N. Rega, J. Beckmann, S. Brehme, and M. Ch. Lux-Steiner. *Phys. Rev. B*, 69:045210, 2004.
- [37] S. Siebentritt, S. Sadewasser, M. Wimmer, C. Leendertz, T. Eisenbarth, and M. Ch. Lux-Steiner. *Phys. Rev. Lett.*, 97:146601, 2006.

- [38] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. W. Schock. *Journal of Applied Physics*, 73(6):2902–2909, March 1993.
- [39] H. Mönig, Ch.-H. Fischer, R. Caballero, C.A. Kaufmann, N. Allsop, M. Gorgoi, R. Klenk, H.-W. Schock, S. Lehmann, M.C. Lux-Steiner, and I. Lauermann. *Acta Materialia*, 57(12):3645 – 3651, 2009.
- [40] M. A. Contreras, H. Wiesner, K. Niles, D. Ramanathan, R. Matson, J. Tuttle, J. Keane, and R. Noufi. In *25th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 1996.
- [41] D. Cahen and R. Noufi. *Appl. Phys. Lett.*, 30:53, 1991.
- [42] R. Herberholz, H. W. Schock, U. Rau, J. H. Werner, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz, and D. Cahen. *Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, page 323, 1998.
- [43] A. Klein and W. Jaegermann. *Applied Physics Letters*, 74(16):2283–2285, April 1999.
- [44] J. Kessler, K. O. Velthaus, M. Ruckh, R. Laichinger, H. W. Schock, D. Lincot, R. Ortega, and J. Vedel. In *6th Intern. Photovolt. Science Eng. Conf.*, 1992.
- [45] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, J.-F. Guillemoles, L. Kronik, D. Cahen, and H. W. Schock. *J. Appl. Phys.*, 86:497–505, 1999.
- [46] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer Series in Materials Science 104, 2008.
- [47] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. H. Bode, A. Franz, A. L. Tennant, M. A. Contreras, R. Noufi, D. Garth Jensen, and A. M. Hermann. *Solar Energy Mat. and Sol. Cells*, 41/42:247–260, 1996.
- [48] R. Noufi, Y. Yan, J. Abu-Shama, K. Jone, M. Al-Yassim, B. Keyes, Allemanm J, and R. Ramanathan. In *29th IEEE PVSEC, New Orleans*, 2002.
- [49] C. A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, and R. Scheer. *Thin Solid Films*, 480-481:515–519, 2005.
- [50] C. A. Kaufmann, R. Caballero, T. Unold, R. Hesse, R. Klenk, S. Schorr, M. Nichterwitz, and H.-W. Schock. *Solar Energy Mat. and Sol. Cells*, 93:859, 2009.
- [51] R. Scheer, A. Neisser, K. Sakurei, P. Fons, and S. Niki. *Appl. Phys. Lett.*, 82:2091–2093, 2003.
- [52] R. Hesse, R. Caballero, D. Abou-Ras, T. Unold, C. A. Kaufmann, and H. W. Schock. In *SPIE Optics and Photonics*, 2007.
- [53] R. Klenk, T. Walter, H. W. Schock, and D. Cahen. *Adv. Mater.*, 5 (2):114–119, 2003.

- [54] K. Sakurai, R. Hunger, R. Scheer, C. A. Kaufmann, A. Yamada, T. Baba, Y. Kimura, K. Matsubara, P. Fons, H. Nakanishi, and S. Niki. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 12:219–234, 2004.
- [55] W. Shockley and H. J. Queisser. *J. Appl. Phys.*, 32:510–519, 1961.
- [56] W. Shockley and W. T. Read. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, 87(5):835–842, 1952.
- [57] R. N. Hall. *Phys. Rev.*, 87:387, 1952.
- [58] Blood and Orton. *The Electrical Characterisation of Semiconductors: Majority carriers and Electron States*. Academic Press, 1990.
- [59] T. Walter, R. Herberholz, C. Müller, and H. W. Schock. *J. Appl. Phys.*, 80:4411–4420, 1996.
- [60] D. L. Losee. *J. Appl. Phys.*, 46:2204–2214, 1975.
- [61] A. Niemegeers, S. Gillis, and M. Burgelman. In *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pages 672–675, Wien, 1998.
- [62] C.-T. Sah. In *Proceedings of the IEEE*, volume 55, pages 654–672, 1967.
- [63] K. W. Böer. *Survey of Semiconductor Physics*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [64] J. H. Scofield. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 37:217–233, 1995.
- [65] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman. *J. Appl. Phys.*, 95:1000–1010, 2004.
- [66] C. E. Michelson, A. V. Gelatos, and J. D. Cohen. *Appl. Phys. Lett.*, 47:412–414, 1985.
- [67] J. D. Cohen and D. V. Lang. *Phys. Rev. B*, 25(8):5321–5350, 1982.
- [68] L. C. Kimmerling. *J. Appl. Phys.*, 45:1839, 1974.
- [69] C. R. Crowell and G. I. Roberts. *J. Appl. Phys.*, 40:3726, 1969.
- [70] I. Hengel. PhD thesis, FU-Berlin, 2000.
- [71] J. Reiss. PhD thesis, FU-Berlin, 2002.
- [72] S. Hedgedus, D. Desai, and C. Thompson. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 15(7):587–602, 2007.
- [73] S. S. Hedgedus and W. N. Shafarman. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 12:155, 2004.

- [74] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, and H. W. Schock. *J. Appl. Phys.*, 87:584, 2000.
- [75] U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, F. Engelhardt, and T. Meyer. *Thin Solid Films*, 361-362:298, 2000.
- [76] R. Scheer. *J. Appl. Phys.*, 105:104505, 2009.
- [77] U. Rau. *Appl. Phys. Lett.*, 74:111, 1999.
- [78] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave. *Thin Solid Films*, 361-362:527–532, 2000.
- [79] R. Stangl, A. Froitzheim, M. Kriegel, T. Brammer, S. Kirste, L. Elstener, H. Stiebig, M. Schmidt, and W. Fuhs. *PVSEC, Paris*, page 1497, 2004.
- [80] R. N. Bhattacharya, M. C. Contreras, B. Egaas, R. Noufi, A. Kanevce, and J. R. Sites. *Appl. Phys. Lett.*, 89:253503, 2006.
- [81] R. Herberholz, M. Igalson, and H. W. Schock. *J. Appl. Phys.*, 83:318, 1998.
- [82] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos, and H. W. Schock. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 6:407–421, 1998.
- [83] M. Igalson, M. Bodegard, L. Stolt, and A. Jasenk. *Thin Solid Films*, 431-432:153–157, 2003.
- [84] M. Igalson and M. Edoff. *Thin Solid Films*, 480-481:322–326, 2005.
- [85] M. Gloeckler, C. R. Jenkins, and J. R. Sites. In *Proceedings of Materials Research Society Symposium*, page 763, 2003.
- [86] I. L. Eisgruber, J. E. Granata, J. R. Sites, J. Hou, and J. Kessler. *Solar Energy Mat. and Sol. Cells*, 53:367–377, 1998.
- [87] M. Topic, F. Smole, and J. Furlan. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49:311–317, 1997.
- [88] A. Niemegeers and M. Burgelman. In *Proceedings of the 25th Photovoltaic Specialists Conference*, pages 917–919, Washington D.C., 1996.
- [89] P. E. Russel, O. Jamjoum, R. K. Ahrenkiel, L. L. Kazmerski, R. A. Mickelsen, and W. S. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, 40:995, 1982.
- [90] R. Scheer, C. Knieper, and L. Stolt. *Appl. Phys. Lett.*, 67:3007, 1995.
- [91] M. Burgelman, F. Engelhardt, J. F. Guillemoles, R. Herberholz, M. Igalson, R. Klenk, M. Lampert, T. Meyer, V. Nadenau, A. Niemegeers, J. Parisi, U. Rau, H. W. Schock, M. Schmitt, O. Seifert, T. Walter, and S. Zott. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 5:121–130, 1997.

- [92] G. Agostinelli, E. D. Dunlop, D. L. Bätzner, A. N. Tiwari, P. Nollet, M. Burgelman, and M. Köntges. *3rd WCPEC, Osaka, 2003*.
- [93] T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C. A. Kaufmann, and H. W. Schock. *J. Appl. Phys.*, 107:034509, 2010.
- [94] R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz, and D. Cahen. *Eur. Phys. J. AP*, 6:131–139, 1999.
- [95] M. Cwil, M. Igalson, P. Zabierowski, and S. Siebentritt. *J. Appl. Phys.*, 103:063701, 2008.
- [96] M. Cwil, M. Igalson, P. Zabierowski, C. Kaufmann, and A. Neisser. *Thin Solid Films*, 515:6229–6232, 2007.
- [97] R. Herberholz, T. Walter, C. Mueller, T. Freidlmeier, M. Saad, M. Ch. Lux-Steiner, V. Alberts, and H. W. Schock. *Appl. Phys. Lett.*, 69:2888–2890, 1996.
- [98] A. Yelon, B. Movaghar, and R. S. Crandall. *Rep. Prog. Phys.*, 69:1145, 2006.
- [99] P. Pistor, R. Caballero, D. Hariskos, V. Izquierdo-Roca, R. Wächter, S. Schorr, and R. Klenk. *Solar Energy Mat. and Sol. Cells*, 93:148, 2009.
- [100] E. Schlenker, V. Mertens, J. Parisi, R. Reineke-Koch, and M. Köntges. *Physic Letters A*, 362:229–233, 2007.
- [101] C. Rincon, M. A. Arsene, S. M. Wasim, F. Voillot, J. P. Peyrade, P. Bocaranda, and A. Albacete. *Mater. Lett.*, 29:87, 1996.
- [102] T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C. A. Kaufmann, D. Abou-Ras, and H. W. Schock. *Thin Solid Films*, 517:2244, 2009.
- [103] M. Igalson, A. Urbaniak, and M. Edoff. *Thin Solid Films*, 517:2153, 2008.
- [104] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F.V. Kurdesau, A.N. Tiwari, and M. Döbeli. *Thin Solid Films*, 480-481:433 – 438, 2005. EMRS 2004.
- [105] M. Burgelman and P. Nollet. *Solid State Ionics*, 176:2171, 2005.
- [106] S. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd. ed. Wiley, New York, 1981.
- [107] J. Lee, J. D. Cohen, and N. Shafarman. *Thin Solid Films*, 480-481:336–340, 2005.
- [108] A. Niemegeers and M. Burgelman. *J. Appl. Phys.*, 81:2881, 1997.
- [109] S. H. Demtsu and J. R. Sites. *Thin Solid Films*, 510:320, 2006.
- [110] C. Deibel, V. Dyakonov, and J. Parisi. *Appl. Phys. Lett.*, 82:3559–3561, 2003.

- [111] M. N. Ruberto and A. Rothwarf. *J. Appl. Phys.*, 61(9):4662–4669, 1987.
- [112] Th. Meyer, M. Schmidt, F. Engelhardt, J. Parisi, and U. Rau. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, 8:43, 1999.
- [113] U. Rau, M. Schmitt, J. Parisi, W. Riedl, and F. Karg. *Appl. Phys. Lett.*, 73(2):223–225, 1998.
- [114] Th. Meyer, F. Engelhardt, J. Parisi, and U. Rau. *J. Appl. Phys.*, 91:5093, 2002.
- [115] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman. *Thin Solid Films*, 431-432:426–430, 2003.
- [116] M. Igalson and H. W. Schock. *J. Appl. Phys.*, 80:5765, 1996.
- [117] U. Rau, A. Jasenek, R. Herberholz, H. W. Schock, J. F. Guillemoles, D. Lincot, and L. Kronik. *Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Energy Con.*, pages 428–433, 1998.
- [118] R. Herberholz, M. Igalson, and H. W. Schock. *J. Appl. Phys.*, 83:318–325, 1997.
- [119] M. Cwil, M. Igalson, P. Zabierowski, R. Caballero, and C. Kaufmann. *PVSEC, Maialand*, 2007.
- [120] J.-F. Guillemoles, L. Kronik, D. Cahen, U. Rau, A. Jasenek, and H. W. Schock. *J. Phys. Chem. B*, 104:4849–4862, 2000.
- [121] J.-F. Guillemoles. *Thin Solid Films*, 361:338–345, 2000.
- [122] U. Rau, K. Weinert, Q. Nguyen, M. Mamor, G. Hanna, Jasenek, and H. W. Schock. *MRS-Spring Meeting San Francisco*, 2001.
- [123] M. Igalson, A. Kubiacyk, and P. Zabierowski. In *MRS Spring Meeting*, volume 668, page H9.2, 2001.
- [124] M. Igalson, M. Bodegard, and L. Stolt. *Solar Energy Mat. and Sol. Cells*, 80:195–207, 2003.
- [125] P. Zabierowski, U. Rau, and M. Igalson. *Thin Solid Films*, 387:147–150, 2001.
- [126] M. Igalson and C. Platzer-Björkman. *Solar Energy Mat. and Sol. Cells*, 84:93–103, 2004.
- [127] S. Lany and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 72:035215, 2005.
- [128] S. Lany and A. Zunger. *J. Appl. Phys.*, 100:113725, 2006.
- [129] A. Urbaniak and M. Igalson. *Thin Solid Films*, 517:2231, 2009.
- [130] M. Igalson and M. Cwil, M. Edoff. *PVSEC, Barcelona*, pages 1800–1803, 2005.

- [131] F. Engelhardt, M. Schmidt, Th. Meyer, O. Seifert, J. Parisi, and U. Rau. *Phys. Lett. A*, 245:489, 1998.
- [132] M. Igalson, A. Urbaniak, and M. Edoff. *Thin Solid Films*, 517:2153, 2009.
- [133] J. Pettersson, C. Platzer-Björkman, and M. Edoff. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 17:460–469, 2009.
- [134] B. Ohnesorge, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, W. Riedl, and F. Karg. *Appl. Phys. Lett.*, 73:1224, 1998.
- [135] A. Niemegeers and M. Burgelman. In *Proceedings of the 25nd Photovoltaic Specialists Conference*, pages 901–904, Washington D.C., 1996.
- [136] A. Urbaniak and M. Igalson. *J. Appl. Phys.*, 106:063720, 2009.

Publikationen

Veröffentlichungen

- T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C.A. Kaufmann, H.W. Schock, Interpretation of admittance, capacitance-voltage, and current-voltage signatures in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells, *Journal of Applied Physics* 10, 034509 (2010).
- T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C.A. Kaufmann, D. Abou-Ras, H.-W. Schock, Origin of defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells with varied Ga content, *Thin Solid Films* 517, p. 2244-2247 (2009).
- T. Unold, T. Eisenbarth, D. Schweigert, D. Abou-Ras, C. A. Kaufmann, R. Klenk, R. Caballero, H.-W. Schock, Defects in high efficiency CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells, *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, p. 2405-2408, Milan (2007).
- R. Caballero, C. A. Kaufmann, T. Eisenbarth, M. Cancela, R. Hesse, T. Unold, A. Eicke, R. Klenk, H.-W. Schock, The influence of Na on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates, *Thin Solid Films* 517, p. 2187-2190 (2009).
- R. Caballero, C. A. Kaufmann, T. Eisenbarth, T. Unold, S. Schorr, R. Hesse, R. Klenk, H.-W. Schock, The effect of NaF precursors on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates, *Physica Status Solidi A*, Vol. 206, issue 5, p. 1049-1053 (2009).
- R. Caballero, C.A. Kaufmann, T. Eisenbarth, A. Eicke, T. Unold, R. Klenk, Enhanced efficiency of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates, *Thin Film Compound Semiconductor Photovoltaics-2009*, Material Research Society Symposium Proceeding Vol. 1165- M02-10 (2009).
- C. A. Kaufmann, R. Caballero, A. Eicke, T. Rissom, T. Eisenbarth, T. Unold, S. Schorr, C. Stephan, R. Klenk, H.W. Schock, Aspects for optimization of CIGSe growth at low temperatures for application in thin film solar cells on polyimide foil, *Proceedings of the 34th IEEE PVSEC*, p. 000670-000675, Philadelphia (2009).

- H. Zachmann, S. Puttnins, F. Daume, A. Rahm, K. Otte, R. Caballero, C.A. Kaufmann, T. Eisenbarth, H.W. Schock, Incorporation of sodium into low-temperature deposition of CIGS flexible solar cells, Proceedings of the Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston (2009).
- R. Caballero, C.A. Kaufmann, T. Eisenbarth, A. Grimm, I. Lauermann, T. Unold, R. Klenk, H.W. Schock, Influence of Na on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on polyimide substrate at low temperature: impact on the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface, Applied Physics Letter 96, doi: 10.1063/1.3340459 (2010).

Posterbeiträge

- T. Eisenbarth, T. Unold, C. A. Kaufmann, R. Caballero, D. Abou-Ras and H.-W. Schock, Composition Dependence of Defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Solar Cells, DPG-Frühjahrstagung (2008).
- T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C. A. Kaufmann and H.-W. Schock, Origin of Defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Solar Cells with varied Ga content, EMRS-Spring Meeting (2008).

Vorträge

- T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C. A. Kaufmann, A. Eicke and H.-W. Schock, Optimization of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Growth on Stainless Steel with the resulting impact on defect concentrations and device performance, 24th PVSEC (2009).

Danksagung

An dieser Stelle sei allen gedankt, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich

Prof. Dr. Schock für die Möglichkeit, die Arbeit in der Abteilung SE 3 (E-I3) anzufertigen.

meinem Betreuer Dr. Thomas Unold für die gute Betreuung der Doktorarbeit.

Prof. Lux-Steiner und Prof. Siebentritt für die Begutachtung der Arbeit.

der CIGS-Gruppe (Raquel Caballero, Christian Kaufmann, Jan Schniebs, Paul Körber, Tim Müncheberg) für die exzellenten Proben.

der Analytik-Gruppe (Melanie Nichterwitz, Helena Wilhelm, Sebastian Schmidt, Daniel Abou-Ras) für die vielen wichtigen Diskussionen.

Paul Pistor für die Solarzellen mit InS-Puffer.

Dr. Roland Scheer für die hilfreichen Diskussionen.

Joachim Liebich für die gute technische Unterstützung.

Stefan Puttnins (Solarion AG) für die gute und ertragreiche Zusammenarbeit.

Dr. Eicke (ZSW) für SIMS-Messungen.

Daniel Schweigert für den guten Einstieg in die Admittanz.

Michael Hafemeister für viele freudige Momente.

Ich möchte natürlich auch denjenigen danken, die mir eine sehr schöne und angenehme Zeit am HZB beschert haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Kati. Den eigentlichen Teil der Doktorarbeit hat Sie verrichtet, denn aufopfernd war Sie jeder Zeit für unsere Kinder Noah, Amos und Salome da und hat es dadurch erst möglich gemacht, dass ich Zeit für diese Doktorarbeit hatte. Ich danke auch ganz besonders meinen Eltern, die mich in der ganzen Zeit meines Studiums unterstützt haben.