

Anhang A: Quantenausbeute

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

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

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

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

Die Wellenlängen-Abhängigkeit der Quantenausbeute und deren Veränderung unter angelegter Spannung für eine CuInS₂-basierte Solarzelle wird in Abschnitt 5.5 diskutiert. Eine Beschreibung des Ablaufes und des Aufbaus der Quantenausbeute-Messungen findet sich in [Dylla00].

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

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

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

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

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

Anhang B: Kelvinsonden-Kraftmikroskopie

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

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

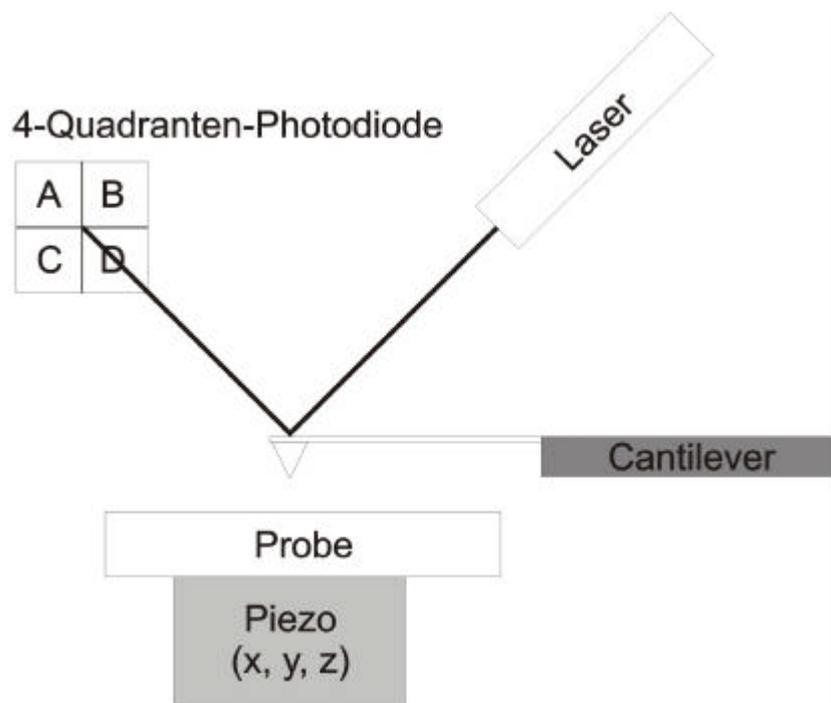


Abbildung B.1: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops mit der optischen Detektion der Auslenkung des Cantilevers (Lichtzeigerdetektion) [Glatzel00].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

mit

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

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

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

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

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

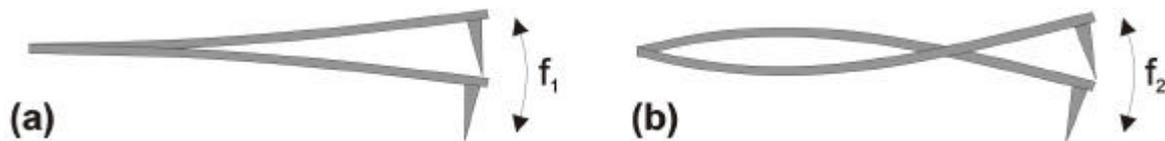


Abbildung B.2: Schematische Darstellung eines typischen Cantilevers mit a) seiner Grundschwingung bei der Frequenz f_1 und b) der ersten 1. Oberschwingung bei der Frequenz f_2 .

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

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

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

Anhang C: Fallbetrachtungen zu den dominierenden Rekombinations-Mechanismen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Anhang D: Symbole und Abkürzungen

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

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

Symbol	Einheit	Bezeichnung
J_S	[A/m ²]	Präexponentieller Vorfaktor der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen
J_{S0}	[A/m ²]	Präexponentieller Vorfaktor der Stromdichte unter negativen, angelegten Spannungen
J_{SC}	[A/m ²]	Kurzschluss-Stromdichte
J_{th}	[A/m ²]	Thermionische Stromdichte über eine Korngrenze hinweg
k	[J/K]	Boltzmannkonstante
k_C	[m/s ²]	Federkonstante des Cantilevers
L	[m]	Diffusionslänge
L_n	[m]	Diffusionslänge der Elektronen
L_p	[m]	Diffusionslänge der Löcher
l	[m]	Weite der Kristallite im polykristallinen Halbleiter
l	[m]	Wellenlänge
l_g^{CdS}	[m]	Wellenlänge eines Photons mit einer Energie, die der Bandlücke des CdS entspricht
$l_g^{CuInS_2}$	[m]	Wellenlänge eines Photons mit einer Energie, die der Bandlücke des CuInS ₂ entspricht
l_g^{ZnO}	[m]	Wellenlänge eines Photons mit einer Energie, die der Bandlücke des ZnO entspricht
M_T		Steigung des Logarithmus der Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur
M_U		Steigung des Logarithmus der Stromdichte in Abhängigkeit von der Spannung
m^*	[kg]	Effektive Masse
m_n^*	[kg]	Effektive Masse der Elektronen an der Leitungsbandkante
m_p^*	[kg]	Effektive Masse der Löcher an der Valenzbandkante
m_0	[kg]	Ruhemasse des Elektrons
m_C	[kg]	Effektive Masse des Cantilevers
μ	[m ² /Vs]	Beweglichkeit
μ_0	[m ² /Vs]	Präexponentieller Vorfaktor der Beweglichkeit bei Transport über Korngrenzen
μ_n	[m ² /Vs]	Beweglichkeit der Elektronen im Leitungsband
μ_p	[m ² /Vs]	Beweglichkeit der Löcher im Valenzband
N_A	[m ⁻³]	Dichte flacher Akzeptoren
N_A^*	[m ⁻³]	Nettodotierung
N_D	[m ⁻³]	Dichte flacher Donatoren
N_L	[m ⁻³]	Effektive Zustandsdichte im Leitungsband
N_T	[m ⁻²]	Flächendichte der Störstellen an Korngrenzen
N_V	[m ⁻³]	Effektive Zustandsdichte im Valenzband
n	[m ⁻³]	Dichte freier Elektronen
n^*	[m ⁻³]	Dichte freier Elektronen für $E_F = E_T$

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

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

Abkürzungen

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