



Elektrische Charakterisierung von chlorgasaktivierten CdTe-Solarzellen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von

Stephan Ulrich

geboren am 30. Juni 1970
in Freiburg im Breisgau

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Parisi
Zweitgutachter: Priv.-Doz. Dr. Uwe Rau

Tag der Disputation: 3. Februar 2005

Abstract

In this thesis a series of CdTe solar cells is investigated. These cells were treated in a nitrogen/chlorine atmosphere for 0, 5, 10, 15, 27 and 45 min after depositon of the CdTe layer. After 10 min of treatment (the so called activation) a strong enhancement of cell efficiency is noticed. Temperature dependent capacitance-voltage, capacitance-frequency, deep level transient spectroscopy and current-voltage measurements were carried out to clarify cell internal processes during activation and to characterize the cells. It is shown how the special composition of the back contact of the CdTe cell has to be considered for the respective measurements. From the capacitance measurements an increase in doping concentration of the CdTe due to activation is concluded. Reached values are in the range of $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Typical steps were found in the capacitance-frequency measurements and are discussed with regard to their cause. Regarding the current-voltage measurements it is shown that a noticeable contribution of recombination at the CdS/CdTe interface to the forward current of the cell can be excluded. To explain the measured temperature dependent curve progressions of ideality and activation energy of the forward current different variants of bulk recombination are discussed. Possible effects of contributions from tunneling currents on the curve progressions of pure bulk recombination are treated theoretically and excluded. The increase in efficiency is mainly put down to a reduction in saturation current I_0 . From this the lifetime for excess charge carriers for the activated cells is appointed to the order of 10 ns. Finally the temperature dependence of the current in the reverse bias region of the back contact diode is discussed.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Serie von CdTe-Solarzellen untersucht, die nach dem Aufbringen der CdTe-Schicht 0, 5, 10, 15, 27 und 45 min in einer Chlor/Stickstoff-Atmosphäre behandelt wurden. Nach 10 min Behandlungsdauer (Aktivierung) ist dabei ein starker Wirkungsgradanstieg zu verzeichnen. Zur Klärung der dabei in der Zelle ablaufenden Vorgänge und zu ihrer Charakterisierung wurden temperaturabhängige Kapazitäts-Spannungs-, Kapazitäts-Frequenz-, DLTS- und Strom-Spannungs-Messungen durchgeführt. Es wird gezeigt, wie die besondere Beschaffenheit des Rückkontakts der CdTe-Zelle bei den jeweiligen Messungen zu berücksichtigen ist. Anhand der kapazitiven Messungen wird auf eine durch die Aktivierung gesteigerte Dotierkonzentration des CdTe auf Werte im Bereich $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ geschlossen. Die bei den Kapazitäts-Frequenz-Messungen gefundenen typischen Stufen werden hinsichtlich ihrer Ursache diskutiert. Die Betrachtung der Strom-Spannungs-Messungen ergibt keinen merklichen Beitrag der Rekombination an der CdS/CdTe-Grenzfläche zum Vorwärtsstrom der Zelle. Zur Erklärung der gemessenen temperaturabhängigen Verläufe der Idealität und der Aktivierungsenergie des Vorwärtsstroms werden verschiedene Varianten der Volumen-Rekombination diskutiert. Mögliche Auswirkungen eines Tunnelstrombeitrags auf die Verläufe bei reiner Volumenrekombination werden theoretisch behandelt und ausgeschlossen. Die Steigerung des Wirkungsgrads wird im Wesentlichen auf die Abnahme des Sperrsättigungsstroms I_0 zurückgeführt. Aus diesem wird die Größenordnung der Lebensdauer von Überschussladungsträgern für aktivierten Zellen zu 10 ns bestimmt. Abschließend wird die Temperaturabhängigkeit des Stroms im Sperrbereich der Rückkontaktdiode diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Materialeigenschaften CdTe	2
1.2	Herstellung der CdTe-Solarzelle	4
1.3	Messaufbau und Ablauf	4
1.3.1	Impedanz- und Strom-Spannungs-Messungen	5
1.3.2	DLTS-Messungen	6
2	Impedanz	9
2.1	Einführung	9
2.2	Theorie	10
2.2.1	Kapazität - Frequenz	10
2.2.2	Kapazität - Spannung	12
2.2.3	DLTS	13
2.3	Messergebnisse	15
2.3.1	Messungen an unaktivierten CdTe-Solarzellen	16
2.3.2	Messungen an 5 - 10 min aktivierten CdTe-Solarzellen	17
2.3.3	Messungen an länger aktivierten CdTe-Solarzellen	21
2.3.4	Zellparameter	22
2.4	Diskussion	25
3	Strom-Spannung	35

3.1	Einführung	35
3.2	Rekombinationsströme	35
3.2.1	Volumenrekombination	35
3.2.2	Grenzflächenrekombination	37
3.3	Einfluss des Rückkontaktes	39
3.4	Einfluss des Parallelwiderstandes	39
3.5	Kennlinien unaktivierter CdTe-Solarzellen	41
3.6	Kennlinien aktivierter CdTe-Solarzellen	42
3.7	Diskussion	43
3.7.1	Hauptdiode	43
3.7.2	Rückkontakt	53
4	Zusammenfassung und Ausblick	57
5	Summary	61
	Literaturverzeichnis	63
A	Simulationsparameter	69
B	Photovoltaische Kenngrößen der untersuchten CdTe-Solarzellen	71

Kapitel 1

Einleitung

Eines der größten Potentiale für die Versorgung mit regenerativer Energie bietet die Stromerzeugung mithilfe von Solarzellen. Der dafür zur Zeit am häufigsten eingesetzte Zelltyp ist aus Silizium. Daneben gibt es jedoch eine Reihe weiterer Materialien, die zur Herstellung von Solarzellen geeignet sind. Darunter sind CdTe, Cu(In,Ga)(S,Se)₂ und amorphes Silizium (a-Si:H). Diese Materialien weisen einige Vorteile auf, die die Herstellung kostengünstigerer Zellen versprechen. Sie zeichnen sich durch ein im Vergleich mit Silizium hohes Absorptionsvermögen für Licht aus. Eine Schichtdicke von 1 - 2 μm genügt, um 99 % des Sonnenlichts zu absorbieren. Dadurch wird die Herstellung sehr dünner, materialsparender, so genannter Dünnschichtsolarzellen möglich. Auf Grund der zum Einsatz kommenden Beschichtungstechniken können diese zudem auf großen Glasflächen abgeschieden werden. Ein weiterer Vorteil der Materialien liegt in ihrer Fähigkeit zur schnellen Trennung der photogenerierten Elektronen-Lochpaare. Es können deshalb geringere Lebensdauern der photogenerierten Ladungsträger toleriert werden, was den Aufbau der Solarzellen aus leicht präparierbaren polykristallinen Schichten und die Verwendung von Ausgangsmaterialien mit geringerem Reinheitsgrad erlaubt. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten CdTe-Solarzellen liegt der „Wirkungsgrad-Weltrekord“ derzeit im Labormaßstab bei 16,5 % [Wu, 01] und damit im Bereich kommerziell hergestellter Silizium-Solarzellen. Trotz dieser bekannten Vorzüge und des erreichten Rekordwirkungsgrades ist jedoch das wissenschaftliche Verständnis insbesondere eines bestimmten Teilschrittes bei der Herstellung der CdTe-Solarzelle noch nicht vollständig. Hierzu möchte die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten. Bei dem oben erwähnten Teilschritt handelt es sich um die so genannte „Aktivierung“. Hierbei wird die Solarzelle nach Aufbringen der CdTe-Schicht für 20 min einer 400 °C heißen CdCl₂-Atmosphäre ausgesetzt. Durch diesen Prozessschritt steigt der Wirkungsgrad gegenüber unaktivierten Zellen stark an. Neuerdings ist der gleiche Effekt auch durch Behandlung in einer Chlor/Stickstoff-Atmosphäre zu erreichen. Die dabei in der Zelle ablaufenden Vorgänge sind noch nicht eindeutig geklärt. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist daher die Un-

tersuchung einer Serie von Zellen, die 0, 5, 10, 15, 27 und 45 min in der Chlor/Stickstoff-Atmosphäre behandelt wurden. Diese Zellen wurden im Rahmen eines Kooperationsprojektes von der ANTEC Solar Energy GmbH [Antec] präpariert. Die Untersuchungen wurden am Institut für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal (ISFH) durchgeführt. Zur Charakterisierung der Zellen wurden kapazitive Messmethoden und Strom-Spannungskennlinien im Temperaturbereich von 90 bis 350 K verwendet. Hauptbestandteil dieser Arbeit sind die Kapitel *Impedanz* und *Strom-Spannung*. Darin werden jeweils die durchgeführten Messungen dargestellt und die daraus abgeleiteten Erkenntnisse diskutiert. Die bei den kapazitiven Messungen zu berücksichtigenden Besonderheiten der CdTe-Solarzelle bilden dabei im Kapitel *Impedanz* einen eigenen Abschnitt. Die *Einleitung* gibt eine Übersicht über die bekannten Eigenschaften des CdTe und die Herstellung der Zellen. Darüber hinaus wird der Messaufbau und der typische Ablauf bei den verschiedenen Messungen beschrieben. Am Ende der Arbeit steht das Kapitel *Zusammenfassung und Ausblick*.

1.1 Materialeigenschaften CdTe

CdTe ist ein direkter II–VI-Halbleiter mit einer Bandlücke im Bereich von 1,44 eV. Beim Einsatz von CdTe als Absorber einer Solarzelle ist auf Grund der Größe der Bandlücke eine gute Ausnutzung des Sonnenspektrums gegeben ([WE, 94], S. 18). Zusammen mit der leichten Präparierbarkeit aller Schichten, die für den Aufbau der Solarzelle benötigt werden, ist dies eine der günstigen Eigenschaften der CdTe-Solarzelle. Die CdTe-Schicht wird durch Sublimieren von CdTe-Granulat bei 700 °C auf das 500 °C heiße Schichtsystem Glas/Frontkontakt/n-CdS abgeschieden. Nach der folgenden Aktivierung ist die CdTe-Schicht polykristallin mit kolumnar angeordneten Kristalliten und lateralen Korngrößen im Bereich 1 - 2 μm . Die Kristallstruktur ist Zinkblende [US, 86]. Die elektronischen Eigenschaften von CdTe fasst folgende Tabelle zusammen:

Elektronenaffinität [eV]	μ_e [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	μ_h [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	m_e^*/m_0	m_h^*/m_0
4,5 [Scheer, 61]	1100	80	0,1	0,35
			[US, 86]	

Tabelle 1.1: Elektronische Eigenschaften von CdTe

CdTe unterscheidet sich von anderen II–VI-Halbleitern dadurch, dass es n- und p-leitend hergestellt werden kann. Dazu ist keine Dotierung mit Fremdatomen nötig. Durch Temperung des Kristalls in Tellur- oder Cadmiumatmosphäre bei geeigneten Temperaturen und Abkühlraten lassen sich p- (Telluratmosphäre) und n-Typ (Cadmiumatmosphäre) erreichen [Lyahovitskaya, 00]. Für die Zellherstellung ist dies jedoch vermutlich nicht

geeignet, da die Behandlungsdauer bei mehreren Tagen liegt. Für das Verhalten wird die sehr variable, je nach Herstellungsbedingung unterschiedliche Ausbildung von intrinsischen Defekten verantwortlich gemacht. Dies bestätigen die theoretischen Ab-initio-Berechnungen der intrinsischen Defekte und Defektdichten [Berding, 99]. Der daraus resultierende Leitungstyp ist davon abhängig, ob die angekoppelte Atmosphäre tellur- oder cadmiumreich ist. Die auftretenden intrinsischen Defekte und ihre Aktivierungsenergien sind in Tabelle 1.2 wiedergegeben. Es zeigt sich, dass es sich bei CdTe um einen stark

Störstelle	Typ	E_{St} [eV]	Bemerkungen
V_{Cd}	Akzeptor	$E_V + 0,2; + 0,8$	zweifach ionisierbar
Te_{Cd}	Donator	$E_L - 0,0; - 0,4$	zweifach ionisierbar
V_{Te}	Donator	$E_L - 0,4; - 0,5$	zweifach ionisierbar
Cd_i	Donator	$E_L - 0,0; - 0,2$	zweifach ionisierbar
Te_i	Donator	-	vernachlässigbare Dichte
$Te_{Cd}-V_{Cd}$	Neutral	-	-

Tabelle 1.2: Intrinsische Defekte von CdTe nach [Berding, 99]. E_V , E_L , E_{St} sind die energetischen Lagen des Valenzbands, des Leitungsbands, der Störstelle

kompenzierten Halbleiter handelt. Bei dem im Folgenden behandelten p-Typ ist dies im Wesentlichen durch den Doppelakzeptor V_{Cd} und dem ebenfalls zweifach ionisierbaren Donator Te_{Cd} verursacht, deren Konzentration bis zu mehreren Größenordnungen über der sich einstellenden Löcherdichte liegt. Die Kompensation beschränkt sich nicht nur auf den reinen Kristall, sondern tritt auch bei Fremdotierung auf. Dabei bilden sich beim Einbau von Fremdatomen auf Grund einer günstigeren Energiebilanz bevorzugt intrinsische Defekte mit entgegengesetztem Ladungscharakter. Dies führt dazu, dass CdTe nur schwer hoch dotiert werden kann. Für die p-Dotierung mit Arsen und Stickstoff werden aber immerhin Werte bis zu $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ und $1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ berichtet. Diese Konzentrationsangaben sind [Marfaing, 01] entnommen, der einen guten Überblick über die Dotiermöglichkeiten mit Al, In, Cl, Br, I für n-Typ und N, As für p-Typ CdTe gibt. Die n-Typ-Dotierung mit Al, In, Cl, Br, I und auch Ga erfolgt durch flache Donatoren: $E_L - E_a$, $E_a \simeq 20 \text{ meV}$ [Hage-Ali, 92]. Der genaue Wert für Chlor beträgt $E_a \simeq 14,7 \text{ meV}$ [Zanio, 78]. Obwohl Chlor n-dotierend wirkt und auch zur Erzeugung von hochohmigem CdTe verwendet wird ($1 \cdot 10^9 \Omega \text{cm}$, [Fiederle, 94]), konnte es für die vorliegende Arbeit mit Erfolg zur Erhöhung des Wirkungsgrads von CdTe-Solarzellen eingesetzt werden. Dies wird mit einem weiteren Defekt in Zusammenhang gebracht, der sich in CdTe ausbilden kann: Einem so genannten A-Zentrum bestehend aus einer Cadmium-Vakanz und einem als Donator wirkendem Atom auf dem Tellurplatz ($V_{Cd}X_{Te}$, $X = \text{Cl, In, ...}$). Das A-Zentrum ist ein Akzeptor. Im Fall von Chlor beträgt seine Tiefe $E_V + 120 \text{ meV}$ [Hofmann, 92]. Unterschiede gibt es laut [Weigel, 93] in der Ausbildung des Zentrums. Indium führt z. B. trotz A-Zentrum immer nur zu n-leitendem CdTe, während mit Chlor p-Leitung erreicht werden kann. Als Ursache wird eine geringere Anzahl von Cadmium-Fehlstellen bei Indium-Dotierung angenommen. Dies führt zu einer geringeren Zahl von

A-Zentren, so dass die Wirkung der Donatoren überwiegt und der Halbleiter n-leitend bleibt. Die Chlor-Behandlung der Zellen führt nur in einem begrenzten Konzentrations- und Temperaturbereich zu einem wirkungsgradsteigernden Effekt. Auch hier kann eine vom Chlordruck und der Substrattemperatur abhängige Ausbildung der intrinsischen und der mit Chlor verbundenen Defekte die Ursache darstellen. Diese Annahme ist jedoch nicht eindeutig bewiesen. Anhand der durchgeführten Messungen werden daher in der vorliegenden Arbeit speziell dieser Punkt sowie weitere Erklärungsmöglichkeiten erörtert. Die Untersuchungen sind dabei allerdings auf Zellen mit optimaler Substrattemperatur und optimalem Chlorgasdruck beschränkt.

1.2 Herstellung der CdTe-Solarzelle

Die untersuchten CdTe-Solarzellen wurden von Manuel Campo bei der ANTEC Solar Energy GmbH [Antec] präpariert. Der Ausgangspunkt ist ein von der Firma ARCON mit ungefähr 260 nm ITO (Tin doped Indium Oxide) und 40 nm $i\text{-SnO}_2$ durch Kathodenzerstäubung beschichtetes Floatglas ($d = 1$ mm). Die leitfähige ITO-Schicht bildet den Frontkontakt der Zelle. $i\text{-SnO}_2$ dient als Diffusionsbarriere. Nach einem Reinigungsschritt werden aufeinanderfolgend ungefähr 100 nm CdS und 6 - 10 μm CdTe in einer Vakuumkammer abgeschieden. Dies geschieht durch Sublimieren des entsprechenden Granulats aus einem Verdampfertiegel mit 700 °C. Die Temperatur des Glases wird dafür auf 500 °C eingestellt. Beginn und Ende der Beschichtung werden durch eine bewegliche Blende gesteuert. Es folgt die Aktivierung in der Chlor/Stickstoff-Atmosphäre für 0, 5, 10, 15, 27 oder 45 min bei einer Zelltemperatur um 400 °C. Die genaue Zusammensetzung des verwendeten Gasmischs ist nur dem Hersteller der Zellen bekannt und für alle Aktivierungszeiten gleich. Nach der Aktivierung wird die CdTe-Schicht für ca. eine Minute in einer Lösung aus 1 % HNO_3 , 70 % H_3PO_4 , 29 % H_2O angeätzt. Anschließend erfolgt die Abscheidung einer 50 - 80 nm dicken Schicht von einem Sb_2Te_3 -Target mittels Kathodenzerstäubung in einer Argon-Atmosphäre von 2 - 3 $\cdot 10^{-3}$ hPa bei Raumtemperatur. Den Abschluss bildet das Aufbringen eines Metallkontakts von ca. 300 nm Dicke.

1.3 Messaufbau und Ablauf

Sämtliche Messungen wurden im Dunkeln in einem kühl- und heizbaren Stickstoffkryostat zwischen minimal 90 und maximal 350 K durchgeführt. Hierfür wurden die Proben mit Wärmeleitpaste auf einem Kühlfinger befestigt. Eine Temperatur-Kalibrierung ergab eine Abweichung zwischen gewählter (T_{soll}) und tatsächlicher (T_{ist}) Zelltemperatur:

$$T_{ist}(T_{soll}) = 0,94152 \cdot T_{soll} + 16,67977 \text{ [K]} \quad (1.1)$$

Diese Abweichung wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Der Einfachheit halber handelt es sich jedoch bei den Angaben an den Messkurven um die unkorrigierten Werte.

1.3.1 Impedanz- und Strom-Spannungs-Messungen

Abb. 1.1 zeigt die Struktur des Messaufbaus. Je nach gewählter Messmethode wur-

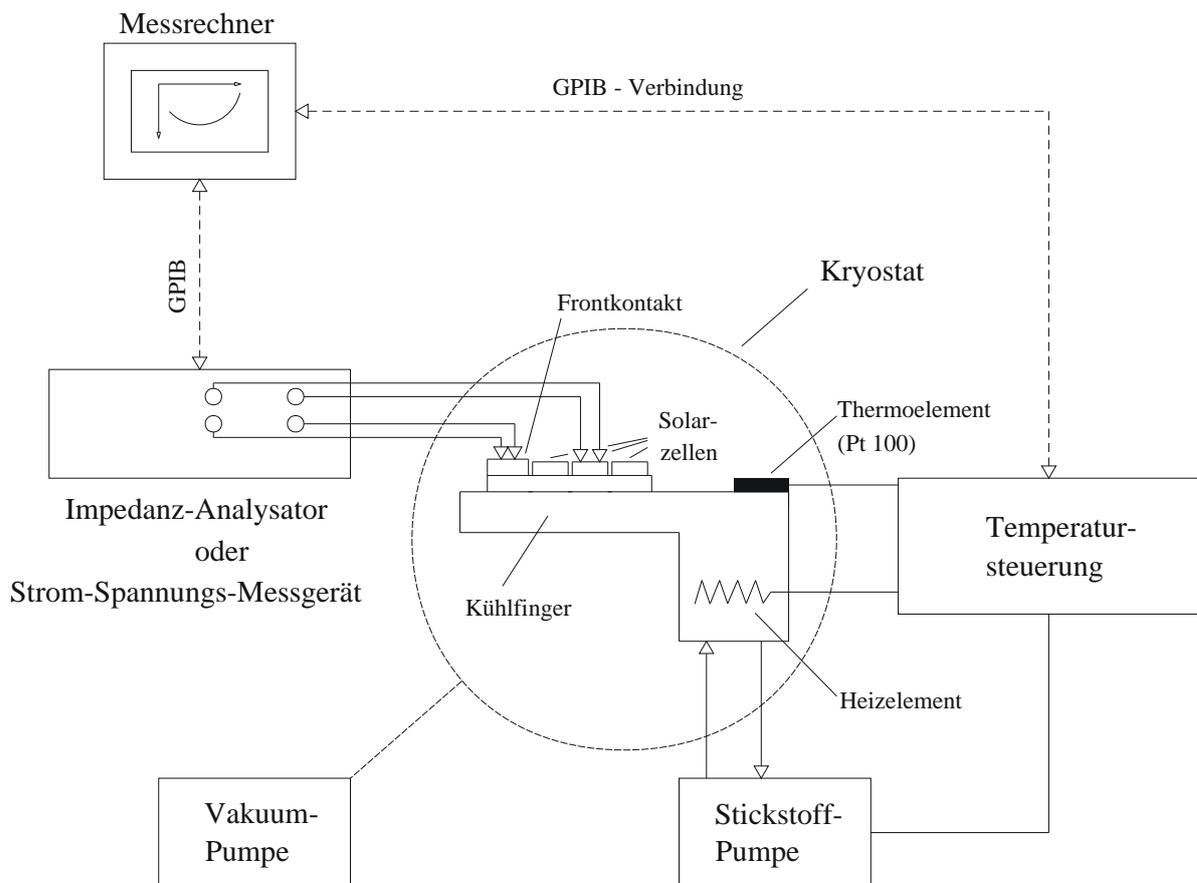


Abbildung 1.1: Struktur des Impedanz- und Strom-Spannungs-Messplatzes

de entweder ein „Solatron 1260-Impedanz-Analysator“ oder eine „Keithley 236 Source Measure Unit“ verwendet. In beiden Fällen wurde eine Vierpunktmessung durchgeführt. Die Steuerung des Messablaufs erfolgte durch speziell für diese Aufgabe entwickelte und adaptierte Labview-Programme auf einem Apple Macintosh-Computer. Die Vorgehensweise war bei allen Messungen gleich: Einstündiges Ausheizen der Zelle bei 320 K, um definierte Ausgangsbedingungen zu erhalten. Einkühlen der Starttemperatur und Messbeginn nach einer halben Stunde Thermalisierungszeit. Messung von niedrigen zu hohen Temperaturen mit 5 - 10 min Thermalisierungszeit bei jeder neuen Temperatur. 10 s

Wartezeit bei Messungen nach geänderter Spannung.

Für die spannungs- und frequenzabhängigen kapazitiven Messungen wurde die Amplitude des Testsignals des Impedanz-Analysators zu 20 mV gewählt. Der Spannungsbereich betrug -1 bis +1 V, der Frequenzbereich 100 Hz bis 5 MHz. Die Strom-Spannungsmessungen wurden im Bereich -1 bis +1,5 V durchgeführt.

1.3.2 DLTS-Messungen

Das Grundprinzip der DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) beruht darauf, die Besetzung von Störstellen in der Raumladungszone der Solarzelle aus ihrem Gleichgewichtszustand zu bringen. Dies geschieht im vorliegenden Fall mit einem Spannungspuls, aber auch andere Verfahren, z. B. mit Lichtpulsen, sind möglich. Durch die Änderung der Besetzung wird dabei je nach Vorzeichen der Ladungsinhalt der Raumladungszone erhöht oder erniedrigt. Dadurch verkürzt oder weitet sich die Ausdehnung der Raumladungszone. Diese wird durch Messung der Hochfrequenzkapazität ständig bestimmt. Wenn nach Ende der Störung die Besetzung der Störstellen durch Emission von gefangenen Ladungsträgern in ihren Gleichgewichtszustand relaxiert, wird dies in Form einer Kapazitätstransiente beobachtet. Anhand der zeitlichen Entwicklung lässt sich dann im günstigsten Fall eine Emissionsrate bestimmen, deren Auswertung bei unterschiedlichen Temperaturen im Idealfall die Bestimmung einer Aktivierungsenergie und damit der energetischen Tiefe der zu Grunde liegenden Störstelle erlaubt. Diese Technik wurde erstmals von [Lang, 74] angewandt.

Abb. 1.2 zeigt die Struktur des verwendeten DLTS-Messplatzes. Das zentrale Element ist die Kapazitätsmessbrücke „Boonton 72 B“. Diese misst den zeitlichen Kapazitätsverlauf der untersuchten Zelle nach dem Spannungspuls ΔU , welcher von einer Biasspannung U ausgeht. Die Kapazitätsmessung erfolgt durch Auswertung der Stromantwort auf eine von der Messbrücke permanent angelegte Testspannung von 1 MHz mit 100 mV Amplitude. Der Kapazitätsverlauf wird durch die Ausgabe eines variierenden Spannungswertes dargestellt und mit dem Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Die Steuerung des Messablaufs und die Datenaufnahme erfolgt mit einem PC, der über Datenleitungen mit den Geräten verbunden ist. Der Kapazitätsabgleich bietet die Möglichkeit, von der zu messenden Kapazität eine geeignete Offsetkapazität im Bereich von 1 - 1221 pF abzuziehen, um die Kapazitätsmessbrücke in einem empfindlicheren Messbereich zu betreiben. Da bei den in dieser Arbeit untersuchten Zellen Kapazitätstransienten sehr unterschiedlicher Amplitude auftraten, und die zu wählende Offsetkapazität spannungs- und temperaturabhängig ist, wurde die Steuerungssoftware um eine automatische Auswahl der optimalen Kombination von Offsetkapazität und Messbereich erweitert. Der Messablauf besteht aus den folgenden Punkten: Einstündiges Ausheizen der Zelle bei 320 K, um definierte Ausgangsbedingungen zu erhalten. Einkühlen der Starttemperatur und Messbeginn nach einer halben Stunde Thermalisierungszeit. Messung von niedrigen zu hohen

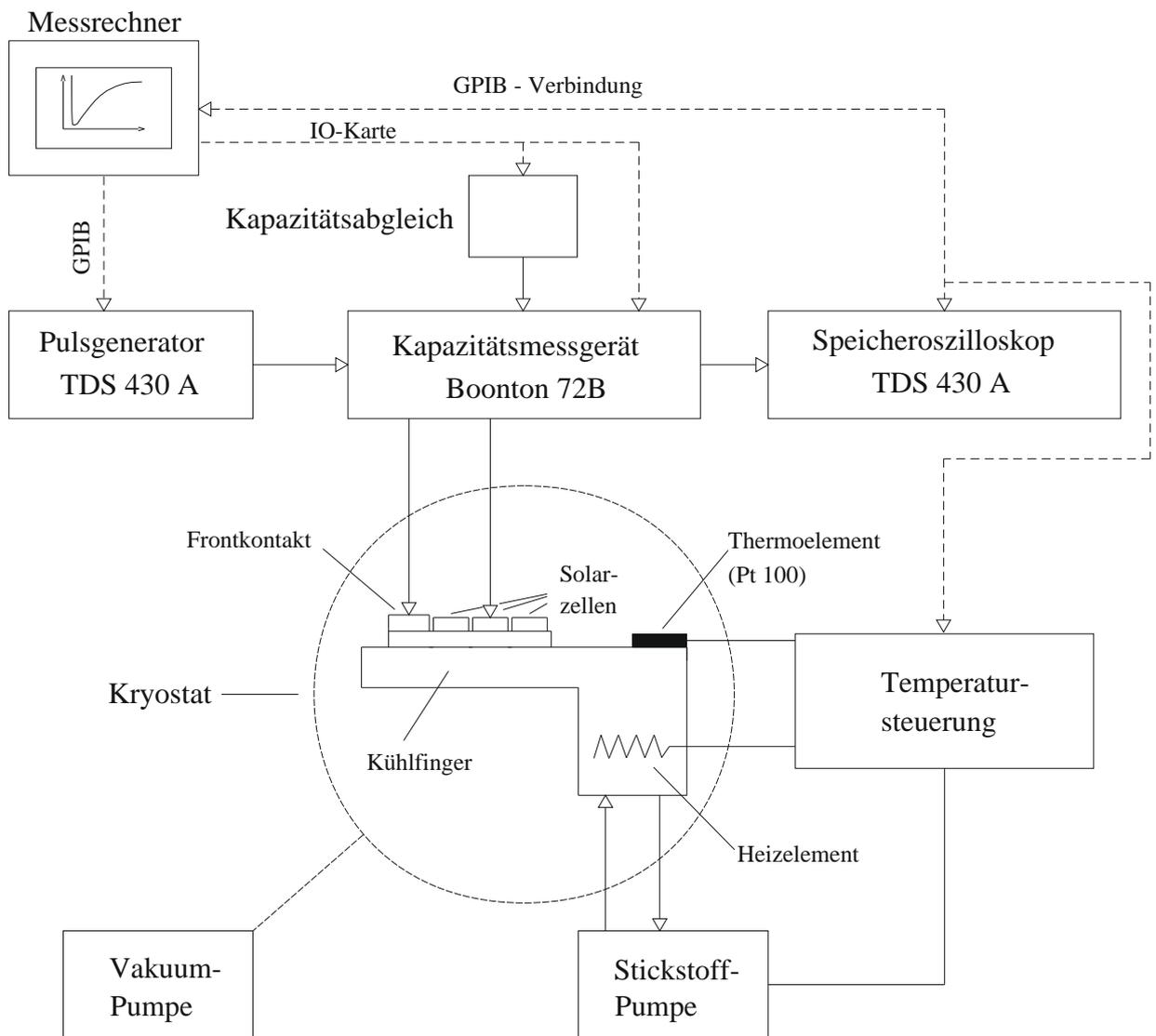


Abbildung 1.2: Struktur des DLTS-Messplatzes

Temperaturen mit einer Schrittweite von in der Regel 2 K. 1 min Thermalisierungszeit bei jeder neuen Temperatur. Aufnahme der Kapazitätstransiente bei jeder Temperatur in den drei Zeitbereichen 16 ms, 160 ms und 1,6 s. Die Länge der verwendeten Spannungspulse betrug 1 s. Die Größe (ΔU) und Lage (U) der Pulse waren unterschiedlich und werden bei der Darstellung der jeweiligen Messung angegeben. Eine weitere detaillierte Beschreibung des Messplatzes ist in [Ernst, 99] zu finden.

Die temperaturabhängige Auswertung der Transienten erfolgte, in dem Exponentialfunktionen der Form

$$C(t, T) = C_0(T) \cdot \exp(-e_{st}(T) \cdot t) \quad (1.2)$$

angepasst wurden. Wenn die Transienten durch die Anpassung nach Augenmaß hinreichend gut beschrieben werden, ergibt sich daraus die Emissionsrate $e_{st}(T)$. Aus der Arrhenius-Darstellung der temperaturabhängigen Emissionsrate lässt sich dann, im Fall eines thermisch aktivierten Prozesses, die Aktivierungsenergie bestimmen. Für den Fall einer ungenügenden Anpassung, d. h. von nicht-exponentiellen Transienten, kann diese Art der Auswertung nicht angewandt werden. Hier bietet sich die Entwicklung der Transienten in ein Spektrum von Exponentialfunktionen mit verschiedenen Emissionsraten an. Dieses Verfahren, als Laplace-DLTS bezeichnet, kommt jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht in Betracht. Die Gründe hierfür werden in der Diskussion ausführlich erläutert. Ein weiteres gebräuchliches Verfahren zur Auswertung der Transienten ist die Boxcar-Korrelation. Mit ihr kann das so genannte Boxcar-Spektrum erstellt werden. Diese Art der Darstellung ist Standard in der DLTS-Literatur. Im Fall von exponentiellen Transienten kann daraus wiederum die Emissionsrate bestimmt werden. Im Fall von nicht-exponentiellen Transienten bietet das Boxcar-Spektrum weiterhin die Möglichkeit eine schnelle Übersicht über die Messungen zu erlangen und kann interpretiert werden. Aus diesen Gründen wird es in der vorliegenden Arbeit verwendet. Bei der Boxcar-Auswertung gilt folgende Vorgehensweise: Die aufgenommenen Transienten $C_M(t, T)$ werden mit einer Gewichtungsfunktion¹ $W(t)$ in Form einer Stufe gefaltet:

$$S(T, t_c) = 1/t_c \cdot \int_{t_d}^{t_d+t_c} C_M(t, T)W(t) dt \quad (1.3)$$

mit

$$W = \text{sign}(1/2 - t^*) \begin{cases} -1 & : x < 0 \\ 1 & : x \geq 0 \end{cases} \quad (1.4)$$

$$t^* = (t - t_d)/t_c \quad (1.5)$$

$$t_d = t_c \cdot 0,048 \quad (1.6)$$

Die temperaturabhängige Ausgabe der Korrelation $S(T, t_c)$ bei gleichbleibender Korrelationslänge t_c ist das Boxcar-Spektrum (z. B. Abb. 2.7). Dieses Spektrum weist im Fall von exponentiellen Transienten ein Extremum auf, wenn die Emissionrate der Transiente $e_{st} = \frac{1}{0,459 \cdot t_c}$ beträgt. Am Scheitelpunkt kann die dazugehörige Temperatur abgelesen werden. Durch Variation der Korrelationslänge t_c kann die Temperatur bei verschiedenen Emissionsraten bestimmt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Korrelationslänge t_c nur so klein werden darf, dass der Beginn der Korrelation (t_d) noch ausserhalb der Totzeit der DLTS-Messbrücke von 0,2 - 0,3 ms liegt. Aus den erhaltenen Wertepaaren kann dann wiederum die Arrhenius-Darstellung angefertigt werden. Da die Anpassung von Exponentialfunktionen jedoch die direkte Ermittlung von $e_{st}(T)$ erlaubt und zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Amplitude $C_0(T)$ liefert, wird die beschriebene Art der Boxcar-Auswertung nur bis zur Erstellung des Boxcar-Spektrums durchgeführt.

¹Eine Reihe weiterer Gewichtungsfunktionen, die sich hinsichtlich der resultierenden Peakbreite und des Signal zu Rauschverhältnisses unterscheiden, ist möglich [Istratov, 98].

Kapitel 2

Impedanz

2.1 Einführung

Unter Impedanzmessungen versteht man die Bestimmung des komplexen Wechselstromwiderstands $Z(\omega)$ aus einer angelegten kleinen Wechselspannung und der in der Regel phasenverschobenen Stromantwort des untersuchten Systems:

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \cdot e^{i\omega t}}{I_0 \cdot e^{i(\omega t - \varphi)}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i\varphi} \quad (2.1)$$

U_0 ist die Amplitude und $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz der angelegten Wechselspannung. I_0 ist die Amplitude der Stromantwort und φ deren Phasenverschiebung. Die Impedanz kann in einen frequenzabhängigen kapazitiven sowie ohmschen Beitrag, entsprechend einer Parallelschaltung dieser Komponenten, zerlegt werden:

$$C(\omega) = -\frac{Im\{Z(\omega)\}}{(Re\{Z(\omega)\}^2 + Im\{Z(\omega)\}^2)\omega}, \quad R(\omega) = \frac{Re\{Z(\omega)\}^2 + Im\{Z(\omega)\}^2}{Re\{Z(\omega)\}} \quad (2.2)$$

Die in dieser Arbeit interessierenden Eigenschaften der untersuchten CdTe-Solarzellen können anhand des kapazitiven Anteils ermittelt werden, so dass im weiteren Verlauf nur dieser betrachtet wird. Die CdTe-Solarzelle ist ein pn-Übergang, an dessen Raumladungszonenrändern unter Einfluss einer angelegten Wechselspannung Ladungen zu- und abfließen. Dadurch wird ein kapazitiver Beitrag, die so genannte Raumladungszonenkapazität, hervorgerufen. Bei diesem Vorgang können darüber hinaus Störstellen im Inneren der Raumladungszone (RLZ) oder an Grenzflächen umgeladen werden, und ein weiterer Beitrag entsteht. Die Größe, die Frequenz-, Spannungs- und Temperaturabhängigkeit oder die Änderung der Beiträge unter Spannungspulsen lassen Rückschlüsse auf die Verhältnisse innerhalb der Zelle zu. An den Solarzellen wurden daher entsprechende Messungen durchgeführt. Die in diesem Kapitel angewandten Messmethoden sind: Kapazität - Frequenz bei fester Spannung, Kapazität - Spannung bei fester Frequenz und

DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), jeweils mit variierender Temperatur. Diese Messmethoden und die daraus unter günstigen Bedingungen bestimmbaren Parameter (Dotierung, Dotierprofile, energetische Tiefe und Einfangsquerschnitt von Störstellen) werden hier nicht weiter eingeführt, da es dafür hervorragende Darstellungen gibt. An erster Stelle ist hier das Standardwerk von Blood und Orton [BO, 92] mit einer detaillierten und umfassenden Beschreibung der Grundlagen, der erwähnten Messmethoden und weiterer verwandter Charakterisierungsmethoden zu nennen. Für einen schnellen Einstieg in die Impedanzmethoden (ohne DLTS) ist die Arbeit von [Schmitt, 98] zu empfehlen, sie enthält eine komprimierte, aber zugleich anschauliche Darstellung der Grundlagen und des Messprinzips.

Der folgende Abschnitt klärt, wie die besondere Beschaffenheit des Rückkontakts der CdTe-Zelle bei der Anwendung und Auswertung der verwendeten Messmethoden berücksichtigt werden muss. Anschließend werden die durchgeführten Messungen dargestellt und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

2.2 Theorie

2.2.1 Kapazität - Frequenz

Auf Grund der großen Elektronenaffinität und der damit verbundenen tiefen Lage des Fermi-niveaus in p-CdTe gibt es kein Material für den Rückkontakt der Zelle, welches nicht zur Ausbildung einer unerwünschten Gegendiode und damit zu einer Raumladungszone mit einer zusätzlichen Kapazität führt. Die daraus folgenden Auswirkungen auf die Impedanzmessungen sind in [Niemegeers I, 98] dargestellt und werden hier kurz wiedergegeben und erweitert. Abb. 2.1 zeigt das dafür zu Grunde gelegte Ersatzschalt-

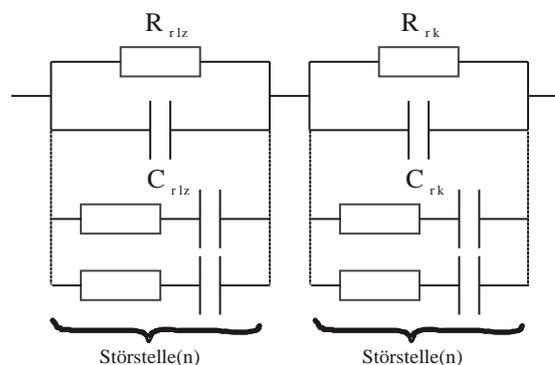


Abbildung 2.1: Kleinsignal-Wechselstrom-Ersatzschaltbild der CdTe-Solarzelle

bild der Zelle. Die Größen der Komponenten sind spannungsabhängig. Die folgenden Betrachtungen mit festen Größen gelten deshalb nur für den jeweiligen Arbeitspunkt, in der Regel $U = 0$ V. C_{rlz} ist die Raumladungszonenkapazität der Hauptdiode, C_{rk} die Kapazität des Rückkontaktes. R_{rlz} und R_{rk} sind die dazugehörigen differentiellen Widerstände der Dioden im Arbeitspunkt. Die optionalen Widerstands-Kapazitätskombinationen repräsentieren Beiträge von Störstellen, die insbesondere bei höheren Temperaturen auftreten. Die Zerlegung der Impedanz in den frequenzabhängigen kapazitiven sowie ohmschen Beitrag führt zu folgendem Ausdruck für die Kapazität:

$$C(\omega) = \frac{C_{rlz}R_{rlz}^2 + C_{rk}R_{rk}^2 + \omega^2 C_{rk}C_{rlz}R_{rlz}^2 R_{rk}^2 (C_{rlz} + C_{rk})}{\omega^2 R_{rlz}^2 R_{rk}^2 (C_{rlz} + C_{rk})^2 + (R_{rlz} + R_{rk})^2} \quad (2.3)$$

Störstellenbeiträge sind dabei nicht berücksichtigt. Die Grenzwertbetrachtung für niedrige Frequenzen unter der Voraussetzung $R_{rlz} \gg R_{rk}$ und $C_{rlz} \gg C_{rk} \left(\frac{R_{rk}}{R_{rlz}}\right)^2$ ergibt:

$$C(\omega = 0) \equiv C_0 = C_{rlz} \quad (2.4)$$

Hierbei wird die Kapazität der Hauptdiode gemessen. Die Bedingung $R_{rlz} \gg R_{rk}$ ist für moderate Vorwärtsspannungen und Sperrrichtung gut erfüllt, da der Stromfluss in diesem Fall nicht vom Rückkontakt behindert wird (siehe Kapitel *Strom-Spannung*). Die zweite Bedingung ist automatisch mit der ersten erfüllt, solange C_{rk} nicht um mehrere Größenordnungen größer als C_{rlz} ist. Aus der Beziehung $C_0 = \epsilon\epsilon_0/w_{rlz}$ lässt sich dann die Raumladungszonenweite der Hauptdiode ermitteln. Für hohe Frequenzen ergibt sich

$$C(\omega = \infty) \equiv C_s = \frac{C_{rlz}C_{rk}}{C_{rlz} + C_{rk}}, \quad (2.5)$$

d. h. man misst die Serienkapazität von C_{rlz} und C_{rk} . Daraus kann die Weite $w_{rlz+rk} = w_{rlz} + w_{rk}$, im Folgenden „kombinierte Raumladungszonenweite“ genannt, ermittelt werden, denn es gilt

$$C_s = \left(\frac{1}{C_{rlz}} + \frac{1}{C_{rk}}\right)^{-1} = \left(\frac{w_{rlz}}{\epsilon\epsilon_0} + \frac{w_{rk}}{\epsilon\epsilon_0}\right)^{-1} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{w_{rlz+rk}} \quad (2.6)$$

Der resultierende $C(f)$ vs. f -Verlauf zwischen den Extremalwerten C_0 und C_s ist eine Stufe mit dem Wendepunkt

$$w_c = \frac{1/R_{rlz} + 1/R_{rk}}{C_{rlz} + C_{rk}} \cong \frac{1}{R_{rk}} \frac{1}{C_{rlz} + C_{rk}}, \quad (2.7)$$

dessen Lage sich in Folge der Temperaturabhängigkeit von R_{rk} bei sinkender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen verschiebt.

2.2.2 Kapazität - Spannung

Neben der Variation der Messfrequenz lässt sich auch die Spannungsabhängigkeit der Raumladungszonenkapazität als Informationsquelle nutzen [BO, 92]. Sie ist im asymmetrischen n^+p -Fall, mit räumlich konstanter Dotierung, ohne tiefe Störstellen in hoher Konzentration, durch

$$C_{rlz} = A \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 e N_A}{2(U_D - U)}} \quad (2.8)$$

gegeben. Durch Auftragung von $1/C^2$ gegen U lässt sich aus der Steigung ($m_0 = -\frac{2}{A^2 \epsilon \epsilon_0 e N_A}$) der resultierenden Gerade die Dotierung N_A bestimmen. Im vorliegenden Fall wird diese Art der Auswertung jedoch durch die Kapazität des Rückkontaktes (C_{rk}) gestört. Trotzdem ist kein Autor bekannt, der dies bei der Auswertung berücksichtigt hat. Es soll deshalb im Folgenden erstmalig der Fehler abgeschätzt und eine korrekte Formel abgeleitet werden. Bei der typischen Messfrequenz von 1 MHz und solch kleinen Temperaturen, dass tiefe Störstellen und Grenzflächenzustände nicht mehr umgeladen werden, ist die gemessene Kapazität durch die Serienschaltung von Raumladungszonen- und Rückkontaktkapazität gegeben. Auf Grund der unterschiedlichen Strom-Spannungscharakteristiken von Haupt- und Rückkontaktdiode fällt die Gleichstromkomponente der Spannung bis zu moderaten Vorwärtsspannungen vollständig über der Hauptdiode ab [Niemegeers I, 96]. Der Beitrag des Rückkontakts besteht in diesem Bereich deshalb nur aus seiner spannungsunabhängigen Null-Volt-Gleichgewichtskapazität:

$$C_s(U) = (1/C_{rlz}(U) + 1/C_{rk})^{-1} \quad (2.9)$$

Wird darauf mit Hilfe von Gl. (2.8) die $1/C^2$ -Auswertung angewandt, erhält man die „wahre“ spannungsabhängige Steigung:

$$m(U) = (1 + C_{rlz}(U)/C_{rk}) \cdot m_0 \quad (2.10)$$

Diese ist größer als im ungestörten Fall, so dass sich bei falscher Auswertung zu kleine Werte für die Dotierung ergeben. Der Fehler ist dabei vom Verhältnis $C_{rlz}(U)/C_{rk}$ abhängig. Die im interessierenden Spannungsbereich, kleiner gleich Null Volt, durchgeführten Messungen zeigen jedoch, dass $C_{rlz}(U)$ nie größer als C_{rk} ist. Der auftretende Fehler ist daher stets kleiner als ein Faktor zwei. Dieser Fehler kann bei Kenntnis von $C_{rlz}(U)$ und C_{rk} im Prinzip korrigiert oder durch Auswertung bei hohen negativen Spannungen minimiert werden. Dort nimmt $C_{rlz}(U)$, und damit verbunden der Fehler, ab. In der vorliegenden Arbeit wird diese Möglichkeit gewählt, da die Bestimmung von $C_{rlz}(U)$ nur bei kleinen Frequenzen möglich ist und selbst bei tiefen Temperaturen unerwünschte Beiträge nicht gänzlich ausgeschlossen werden können.

2.2.3 DLTS

Einfluss des Rückkontakts Die Messfrequenz der DLTS-Messbrücke beträgt 1 MHz. Daher wird die Serienkapazität gemessen, solange der temperaturabhängige Wendepunkt w_c bei niedrigeren Frequenzen liegt. Aus den später vorgestellten Messungen ergibt sich dafür ein Wert von ungefähr 310 K. Welche Auswirkungen dies auf die Ermittlung der Zeitkonstanten hat, kann anhand von Gl. (2.11) bestimmt werden:

$$C_s(t) = \left((C_{rlz0} + A_{St}e^{-e_{St}t})^{-1} + C_{rk}^{-1} \right)^{-1} \quad (2.11)$$

In dieser Gleichung wird eine relaxierende Störstelle in der Raumladungszone angenommen. Die Emissionsrate ist e_{St} . Die Amplitude der transienten Kapazität ist A_{St} . Der Beitrag des Rückkontakts C_{rk} ist trotz des Spannungspulses eine Konstante, wie im Fall der $1/C^2$ vs. U-Auswertung, solange der Füllpuls moderate Vorwärtsspannungen nicht überschreitet. Zur Bestimmung der Zeitkonstanten wird Gl. (2.11) durch eine einfache Exponentialfunktion, also ohne C_{rk} -Term, angepasst. Die erhaltene Zeitkonstante wird mit e_{St} verglichen. Die Überprüfung mit Hilfe des Computers im Intervall $0,5 \leq C_{rlz0}/C_{rk} \leq 1$, $0,01 \cdot C_{rlz0} \leq |A_{St}| \leq 0,2 \cdot C_{rlz0}$, $e_{St} = 100 \text{ s}^{-1}$ ergibt dafür einen maximalen Fehler von $F_{max} = 5,51 \%$. Dieser Fall ist in Abb. 2.2 dargestellt. Weiterhin

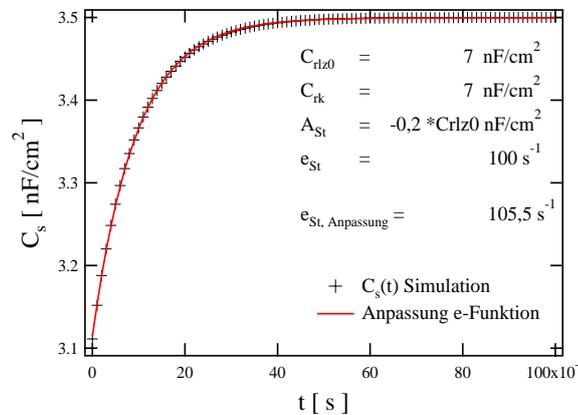


Abbildung 2.2: Simulation des transienten Verhaltens der Serienkapazität nach Gl. (2.11) mit exponentieller Anpassung

war zu erkennen: Der Fehler wird kleiner, je kleiner das Verhältnis C_{rlz0}/C_{rk} und die Amplitude A_{St} werden. Der Einfluss unterschiedlicher Emissionsraten ist gering, solange man das betrachtete Zeitfenster hinreichend groß wählt. Das Fazit ist daher, dass der Einfluss des Rückkontakts auf die ermittelte Zeitkonstante in erster Näherung, insbesondere aber für kleine Amplituden, vernachlässigt werden kann ($F = 0,25 \%$ für $A_{St} = 0,01 \cdot C_{rlz0}$ und $C_{rlz0}/C_{rk} = 1$).

Rückkontaktpeak Die Einstellung einer geänderten Bias-Spannung über der Raumladungszone der Zelle benötigt Zeit. Für eine Zelle mit einem Serienwiderstand ist diese durch die Raumladungszonenkapazität und den Serienwiderstand gegeben ([BO, 92], S. 413). Typische Serienwiderstände von Dünnschichtsolarzellen liegen im Bereich einiger Ohm. Für $R_s = 100 \Omega\text{cm}^2$, $C_{rlz} = 4 \text{ nF/cm}^2$ ergibt sich z. B. eine Zeitkonstante $\tau = RC$ von $0,4 \mu\text{s}$, d. h. im Vergleich mit der Totzeit der DLTS-Messbrücke von $0,2 - 0,3 \text{ ms}$ findet die Einstellung der Spannung instantan statt. Dies ändert sich drastisch bei Zellen mit einer sperrenden Rückkontaktdiode. In diesem Fall ist die Zeitkonstante durch C_{rlz} und R_{rk} gegeben. Auf Grund der thermischen Aktivierung steigt R_{rk} mit fallender Temperatur stark an und erreicht dabei Werte größer als $100 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Die Zeitkonstante wächst um mehrere Größenordnungen, so dass die Einstellung der Spannung an der Hauptdiode als exponentielle Kapazitätstransiente im DLTS-Zeitfenster beobachtet wird. Dies führt zu einem Peak im DLTS-Boxcar-Spektrum, im Weiteren „Rückkontaktpeak“ genannt, der z. B. in Abb. 2.18 zu sehen ist. Die Voraussetzung für eine DLTS-Messung, nämlich dass sich die Spannung im betrachteten Zeitfenster hinreichend schnell einstellt und deshalb nur die Änderung der Raumladungszonenweite auf Grund der Emission gefangener Ladungsträger gemessen wird, ist nicht mehr erfüllt. DLTS-Messungen sind deshalb nur für Temperaturen oberhalb des Rückkontaktpeaks sinnvoll. Diese Grenze beträgt ungefähr 220 K für unaktivierte und 200 K für aktivierte Zellen.

Abweichungen vom Idealverhalten Gewöhnlich wird vorausgesetzt, dass die Kapazität der freien Ladungsträger und damit die Raumladungszonenweite gemessen wird. Für höhere Temperaturen ist diese Voraussetzung nicht erfüllt. Die Hochfrequenzkapazität steigt, übrigens auch bei CIS-Solarzellen (Copper Indium di-Selenide/di-Sulfide), mit steigender Temperatur deutlich stärker an als die ca. 10% , die durch Abnahme der Diffusionsspannung U_D im Intervall $100 - 300 \text{ K}$ erwartet werden (Abb. 2.3). Dies

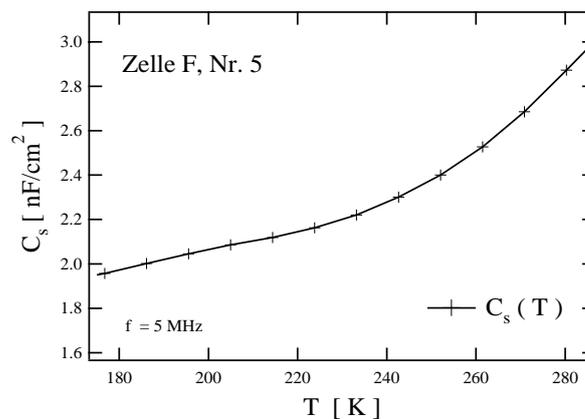


Abbildung 2.3: Anstieg der Serienkapazität einer 27 min aktivierten CdTe-Solarzelle mit steigender Temperatur

ist nur durch zusätzliche Störstellenbeiträge zur Kapazität zu erklären. Die Größe der Störstellenbeiträge bei konstanter Temperatur ist laut Theorie von der Bandverbiegung abhängig. Diese ändert sich während einer Kapazitätstransiente, d. h. die Form der Transiente wird modifiziert. Die genaue Modifikation ließe sich nur durch aufwändige Berechnung oder durch numerische Simulation der Orts- und Zeitabhängigkeit der Ladungsverteilung feststellen. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Da der Störstellenbeitrag schon im Gleichgewichtsfall keine einfache Funktion der Bandverbiegung ist, und zu erwarten ist, dass nicht-exponentielle Transienten daraus resultieren, wird eine Abklärung dringend empfohlen. Die trotzdem in dieser Arbeit mit klassischen DLTS-Parametern (z. B. $U = -1,0 \text{ V}$, $\Delta U = + 1,0 \text{ V}$) durchgeführten Messungen ergaben dann auch in keinem Fall exponentielles Verhalten. Die Abweichungen waren dabei so groß, dass auch eine alternative Erklärung durch den Einfluss des Rückkontakts ausscheidet. Als weitere Ursache eines solchen Verhaltens kommen Störstellenverteilungen

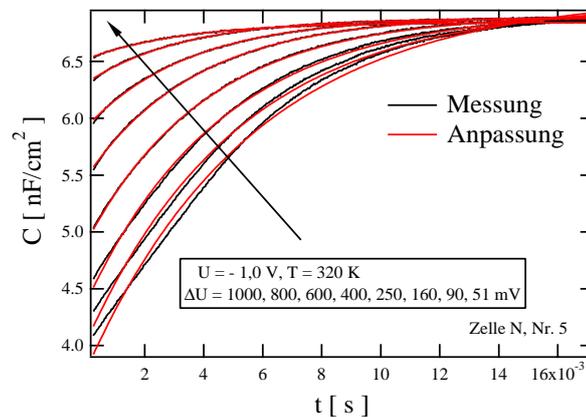


Abbildung 2.4: Transientes Verhalten der Kapazität einer 5 min aktivierten CdTe-Solarzelle mit exponentieller Anpassung bei Variation der DLTS-Pulshöhe

mit mehreren Zeitkonstanten und große Störstellendichten ([BO, 92], S. 517) in Betracht. Um deren möglichen Einfluss einzuschränken, wurden die Versuche in der Regel mit kleineren Pulsen, die die energetische Bandbreite und die Anzahl der umgeladenen Störstellen verringern, durchgeführt. Im Fall der 5 min aktivierten Zellen führte dies zu exponentiellen Transienten (Abb. 2.4). Bei den weiteren untersuchten Zellen konnte dies nicht festgestellt werden.

2.3 Messergebnisse

In diesem Abschnitt werden typische Impedanz- und DLTS-Messungen an exemplarisch ausgewählten Solarzellen vorgestellt. Sie bilden zusammen mit den Zellparametern aus Tabelle 2.1 die Basis der Diskussion. Es zeigt sich, dass die Messungen gemäß ihrer

Charakteristiken in drei Kategorien eingeordnet werden können:

- Messungen an unaktivierten CdTe-Solarzellen
- Messungen an 5 - 10 min aktivierten CdTe-Solarzellen
- Messungen an länger aktivierten CdTe-Solarzellen

2.3.1 Messungen an unaktivierten CdTe-Solarzellen

Abb. 2.5 zeigt die Kapazitäts-Frequenzmessung und Abb. 2.6 die Kapazitäts-Spannungsmessung einer nicht aktivierten Zelle. Im Kapazitäts-Frequenzverlauf ist als herausra-

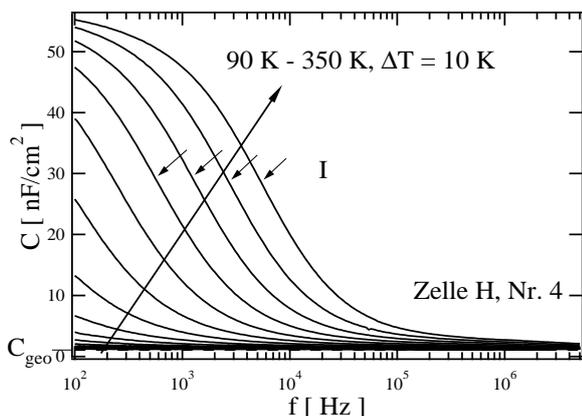


Abbildung 2.5: Entwicklung des Kapazitäts-Frequenzverlaufs einer unaktivierten CdTe-Solarzelle mit steigender Temperatur

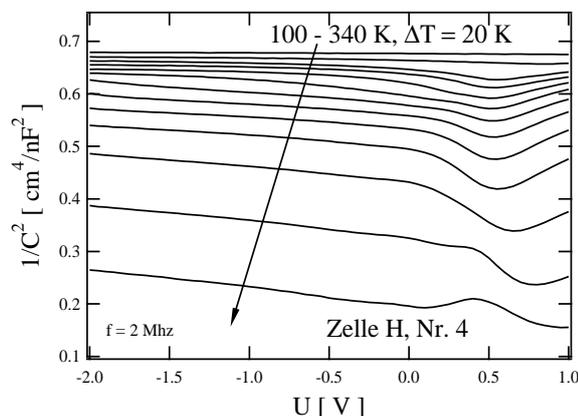


Abbildung 2.6: Entwicklung des Kapazitäts-Spannungsverlaufs einer unaktivierten CdTe-Solarzelle mit steigender Temperatur

gendes Merkmal eine Stufe, mit (I) bezeichnet, zu sehen. Die Form kann durch eine Debye-Kurve beschrieben werden. Die Stufe ist nicht durch den Rückkontakt verursacht, da, wie noch gezeigt wird, der Übergang von C_{rlz} zu C_s erst bei deutlich größeren Frequenzen auftritt und der Kapazitätsverlauf in diesem Bereich noch vom Rückkontakt unbeeinflusst ist. Daher kann eine Emissionsrate e_{St} aus der Frequenz des mit Pfeilen gekennzeichneten Wendepunkts f_W nach dem in [BO, 92], S. 493 ff. beschriebenen Standardverfahren ($e_{St} = \pi f_W$) ermittelt werden. Dies führt zu einer Aktivierungsenergie von $E_a = 762$ meV (Abb. 2.10) und wird später mit einem Störstellenbeitrag in Zusammenhang gebracht. Der in der Darstellung nicht zu erkennende Kapazitäts-Frequenzverlauf bei tiefen Temperaturen ist in Abb. 2.23 der Diskussion vergrößert dargestellt und wird dort besprochen. Die kombinierte Raumladungszonenweite der Zelle beträgt gemäß Gl. (2.6) bei Null Volt Spannung $6,8 \mu\text{m}$ (Tab. 2.1) und erstreckt sich damit fast über die

gesamte Zelldicke. Mit zunehmender negativer Spannung steigt die Raumladungszonenweite bis zur Zelldicke und bleibt dann konstant (Abb. 2.6, 200 K). Eine Dotierung kann daher nicht aus der Steigung der Darstellung ermittelt werden. Darüber hinaus können auch keine Standard-DLTS-Messungen mit negativer Spannung durchgeführt werden, da auch in diesem Fall die Raumladungszonenweite eine Konstante ist und das DLTS-Grundprinzip, die Feststellung einer Weitenänderung, abhanden kommt. Die Messungen wurden daher bei Null Volt Bias durchgeführt. Abb. 2.7 zeigt das Boxcar-Spektrum einer solchen Messung. Darin zu sehen ist der schwach ausgeprägte, durch den Rückkontakt

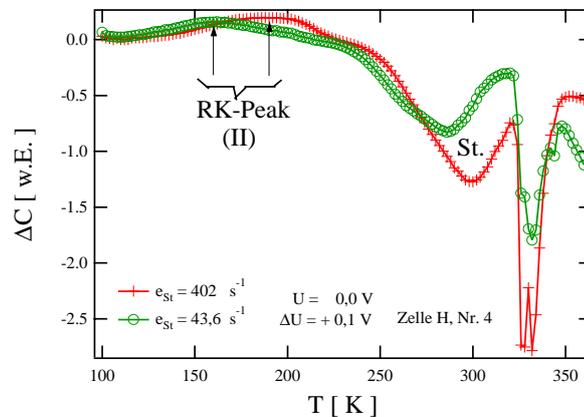


Abbildung 2.7: DLTS-Boxcar-Spektrum einer unaktivierten CdTe-Solarzelle

verursachte Peak, auf den nicht näher eingegangen wird; eine Struktur (mit (St) bezeichnet) und rechts davon ein vermeintlicher verrauschter Peak. Die Betrachtung im Transientenbild offenbart bei (St) einen mit steigender Temperatur schneller werdenden Prozess, der nicht exponentielle Transienten aufweist (Abb. 2.8). Der verrauschte Peak im Boxcar-Bild erweist sich als ein sprunghafter Anstieg des Transientenhubs bei 324 K (Abb. 2.9, markiert durch Doppelpfeil), der auch bei Zelle H, Nr. 3 beobachtet wird. Die Ursache ist höchstwahrscheinlich der Übergang in der gemessenen Kapazität von C_s zu C_{rlz} , der mit einem Anstieg der Transientenamplitude verbunden ist. Die Ausschnittvergrößerung der C - f -Darstellung (Abb. 2.23) ergibt, dass der Wendepunkt gerade bei dieser Temperatur die Messfrequenz von 1 MHz passiert. Die darauf folgenden Transienten sind Exponentialfunktionen mit wachsender Emissionsrate bei steigender Temperatur. In der Arrheniusdarstellung (Abb. 2.10) ergibt sich aus diesen ein gekrümmter Verlauf, so dass die Bestimmung einer Aktivierungsenergie fragwürdig ist. Wird sie für die unterschiedlich gekrümmten Bereiche trotzdem bestimmt, liegt sie im Bereich 200 - 350 meV.

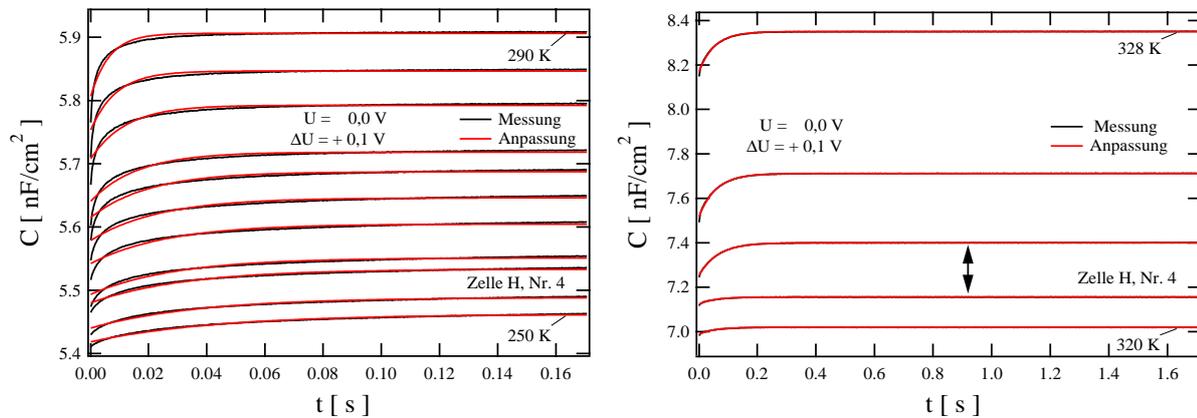


Abbildung 2.8: Dem DLTS-Boxcar-Spektrum in Abb. 2.7 zu Grunde liegende Kapazitätstransienten mit exponentieller Anpassung im Temperaturbereich 250 - 290 K

Abbildung 2.9: Dem DLTS-Boxcar-Spektrum in Abb. 2.7 zu Grunde liegende Kapazitätstransienten mit exponentieller Anpassung im Temperaturbereich 320 - 328 K

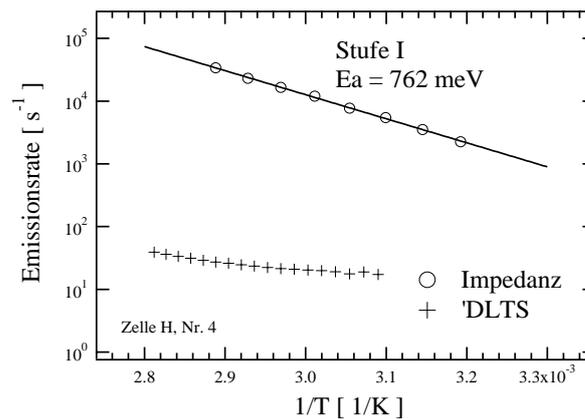


Abbildung 2.10: Arrheniusdarstellung der temperaturabhängigen Emissionsraten aus der Impedanz- und DLTS-Messung einer unaktivierten CdTe-Solarzelle

2.3.2 Messungen an 5 - 10 min aktivierten CdTe-Solarzellen

Bereits nach 5 - 10 min Chlorgas-Aktivierung erreichen die Zellen Wirkungsgrade bis zu 9 % (Tab. 2.1), dabei ändern sich der Kapazitäts-Frequenzverlauf (Abb. 2.11) und das Aussehen der Kapazitäts-Spannungsmessung (Abb. 2.12). Im Kapazitäts-Frequenzverlauf ist wieder die mit (I) bezeichnete Stufe zu erkennen, die mit einer Aktivierungsenergie von 738 meV mit der unaktivierten Zelle (Abb. 2.5, 2.10) übereinstimmt. Zusätzlich sind die Raumladungszonen- und Serienkapazität (C_{rlz}, C_s) gestiegen und die durch den Rückkontakt verursachte Stufe (II) tritt deutlich hervor. Die Auswertung der Steigung der Kapazitäts-Spannungsmessung bei 200 K und -1,0 V ergibt eine Dotierung von $3,9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Das DLTS-Boxcar-Spektrum (Abb. 2.13) zeigt den üblichen Rückkon-

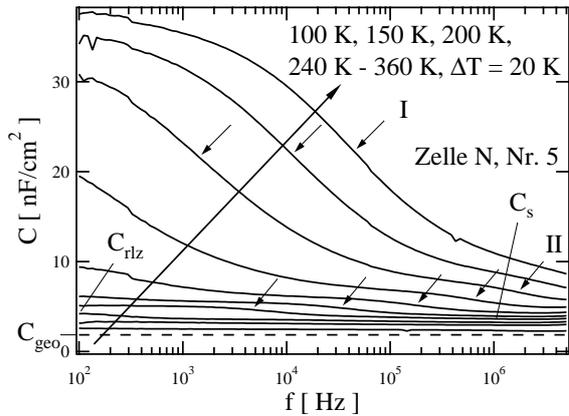


Abbildung 2.11: Entwicklung des Kapazitäts-Frequenzverlaufs einer 5 min aktivierten CdTe-Solarzelle mit steigender Temperatur

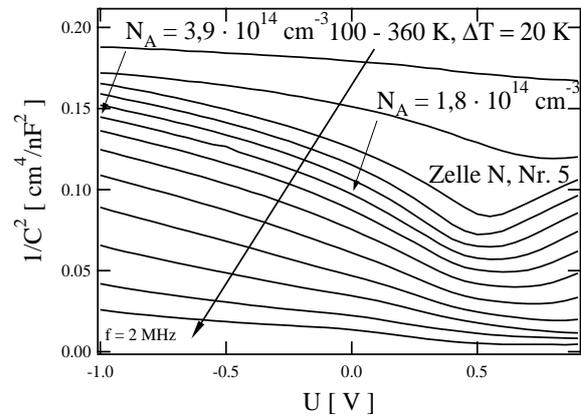


Abbildung 2.12: Entwicklung des Kapazitäts-Spannungsverlauf einer 5 min aktivierten CdTe-Solarzelle mit steigender Temperatur

taktpeak, der aber durch Wechselwirkung mit einem zweiten großen Peak, mit „Hoch-T-Peak“ bezeichnet, stark deformiert ist. Im nicht gezeigten Transientenbild erkennt man,

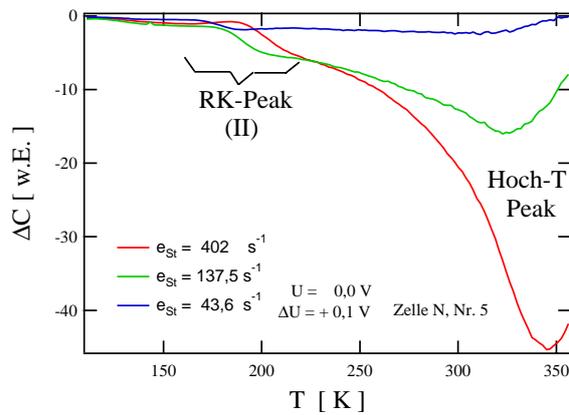


Abbildung 2.13: DLTS-Boxcar-Spektrum einer 5 min aktivierten CdTe-Solarzelle

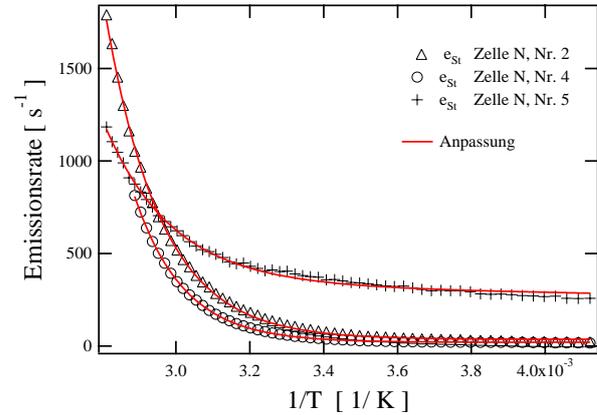


Abbildung 2.14: Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten 5 min aktivierter CdTe-Solarzellen ermittelt aus den den Hoch-T-Peaks (z. B. Abb. 2.13) zu Grunde liegenden exponentiellen Kapazitätstransienten. Anpassung der Emissionsraten nach Gl. (2.12)

dass dem Hoch-T-Peak exponentielle Transienten mit steigender Amplitude bei steigender Temperatur zu Grunde liegen. Die Anpassung von e-Funktionen an diese Transienten liefert die in Abb. 2.14 dargestellten Emissionsraten. Diese Emissionsraten stimmen nicht mit den aus dem Wendepunkt der Kapazitäts-Frequenzmessung folgenden überein, son-

den liegen deutlich darunter (Abb. 2.15). Dies bedeutet, dass von einer anderen Ursache

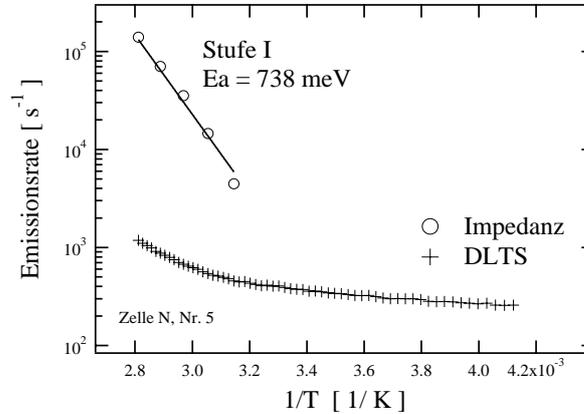


Abbildung 2.15: Arrheniusdarstellung der temperaturabhängigen Emissionsraten aus der Impedanz- und DLTS-Messung einer 5 min aktivierten CdTe-Solarzelle

ausgegangen werden muss. Das Auftreten eines großen Hoch-T-Peaks mit exponentiellen Transienten ist nicht auf die 5 - 10 min aktivierten Zellen beschränkt, sondern zeigt sich auch bei einigen länger aktivierten Zellen. Er korreliert aber immer mit dem Auftreten eines sichtbaren parallelen Stromflusses in der Diodenkennlinie. Sämtliche Zellen der Probe N weisen diesen auf - gleichzeitig wird der Hoch-T-Peak beobachtet. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Feststellung, dass länger aktivierte Zellen ohne Hoch-T-Peak und ohne parallelen Stromflusses im Verlauf der Messungen einen solchen Stromfluss ausbilden können. In diesem Fall tritt dann auch der beschriebene Hoch-T-Peak auf, was die vermutete Korrelation stützt. Als Maß für die Größe des Leckstroms wird der Strom in Sperrrichtung bei -1 V und 300 K benutzt. Er beträgt für die Zellen N Nr. 2, 4, 5 = $1 \cdot 10^{-1}$, $2 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-1}$ mA/cm². Dieses Maß ist sinnvoll, denn der typische Sperrstrom von $1 \cdot 10^{-5}$ mA/cm² bei aktivierten Zellen ohne parallelen Stromfluss kann dagegen vernachlässigt werden. Die Emissionsraten in Abb. 2.14 weisen einen Offset auf, der sich durch

$$e_{St} = \zeta \cdot T^2 \cdot \exp(-Ea/kT) + p \cdot v_{th} \cdot \sigma_p \quad (2.12)$$

gemäß [Chen, 84] beschreiben lässt. Darin wird der Einfluss eines Leckstroms durch den zusätzlichen Term $p \cdot v_{th} \cdot \sigma_p$ berücksichtigt. Er beschreibt den Einfang der Ladungsträger auf Grund der, im Fall von Leckströmen, nicht verschwindenden Ladungsträgerdichte. Im betrachteten Temperaturbereich wird dabei von einer konstanten Ladungsträgerdichte p ausgegangen. Die damit ermittelten Aktivierungsenergien betragen für die Zellen N Nr. 2, 4, 5 = 519, 593 und 416 meV bei Null Volt Spannung. Es wurden auch Messungen mit negativem Spannungs-Bias durchgeführt. Dabei steigt die ermittelte Aktivierungsenergie mit wachsendem negativem Spannungs-Bias bei den Zellen N, Nr. 4 und N, Nr. 5 von 593 auf 780 meV sowie von 416 auf 520 meV bei jeweils gleichbleibendem Offset und

gleichbleibender Hoch-T-Peak-Amplitude im Bereich 0 bis -1,5 V. Die Emissionsraten der Zelle N 2 sind bei negativen Spannungs-Bias nur ungenügend durch Gl. (2.12) anzupassen, die trotzdem daraus ermittelten Werte streuen ohne erkennbare Korrelation zwischen 406 und 506 meV.

2.3.3 Messungen an länger aktivierten CdTe-Solarzellen

Die länger aktivierten Zellen weisen in der Regel keine Leckströme auf. Die Abbildungen 2.16 und 2.17 zeigen typische Kapazitäts-Frequenz- und Kapazitäts-Spannungs-Messungen einer solchen Zelle. Man erkennt wieder die gestiegene Raumladungszonen-

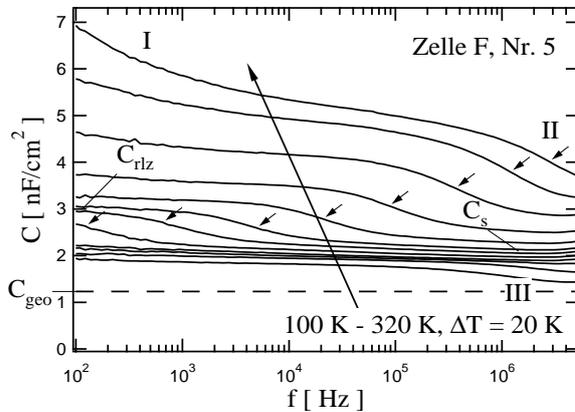


Abbildung 2.16: Entwicklung des Kapazitäts-Frequenzverlaufs einer 27 min aktivierten CdTe-Solarzelle mit steigender Temperatur

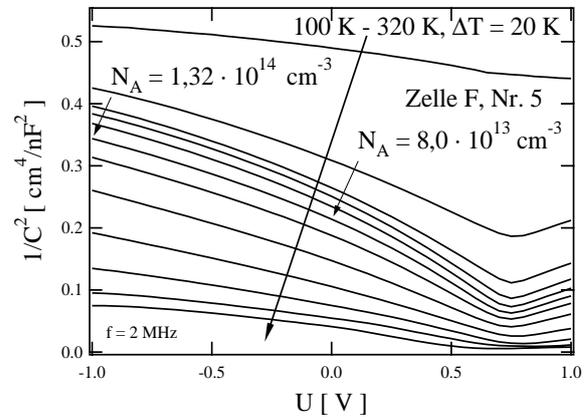


Abbildung 2.17: Entwicklung des Kapazitäts-Spannungsverlaufs einer 27 min aktivierten CdTe-Solarzelle mit steigender Temperatur

und Serienkapazität (C_{rlz}, C_s) und die Rückkontaktstufe (II). Der Unterschied zu den kürzer behandelten Zellen ist das Verschwinden der bisher mit (I) bezeichneten Stufe. An ihrer Stelle ist noch ein vermeintlicher Stufenansatz mit stark verminderter Größe zu erkennen, der sich aber auch bei Messungen bis zu 350 K in seiner Form nicht wesentlich ändert. Lediglich das Grundniveau steigt dabei noch etwas an. Weiterhin ist bei den meisten Zellen und tiefen Temperaturen eine mit (III) bezeichnete Stufe zu sehen. Das DLTS-Boxcar-Spektrum der Zelle (Abb. 2.18) zeigt wieder den üblichen Rückkontaktpeak und eine Struktur bei höheren Temperaturen. Im Transientenbild (Abb. 2.19) ist zu erkennen, dass es sich bei den dafür zu Grunde liegenden Transienten um nichtexponentielle Relaxationen handelt. Ein schneller Anstieg bei kleinen Zeiten und ein Fortdauern bis über das Ende des Zeitfensters hinaus deutet ebenso auf ein breites Spektrum von Zeitkonstanten hin, wie die Tatsache, dass die Boxcar-Korrelation bei verschiedenen Emissionsraten nahezu den gleichen Wert ergibt. Mit steigender Temperatur wächst der Hub der Transienten, was zur Ausbildung der Hoch-T-Struktur im Boxcar-Bild führt.

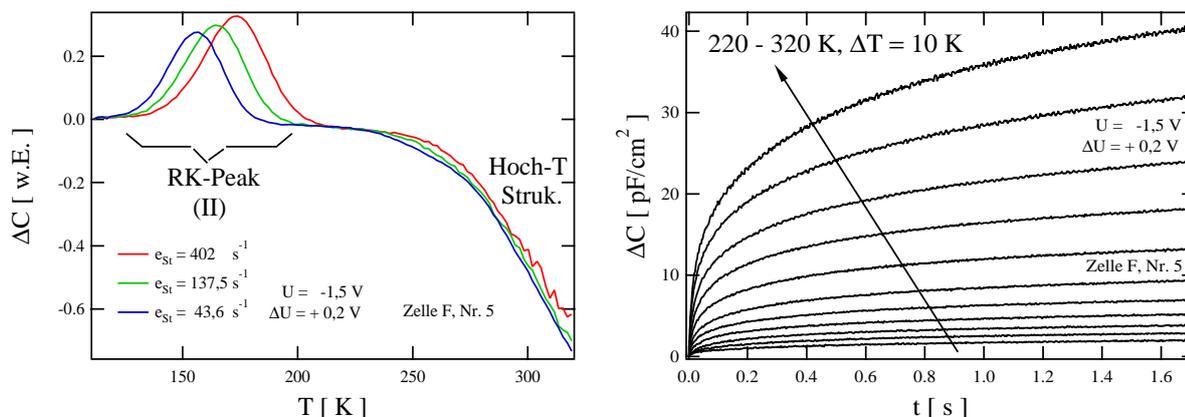


Abbildung 2.18: DLTS-Boxcar-Spektrum einer 27 min aktivierten CdTe-Solarzelle

Abbildung 2.19: Dem DLTS-Boxcar-Spektrum Abb. 2.18 zu Grunde liegende Kapazitätstransienten im Temperaturbereich 220 - 320 K

Werden die Kurven aufeinander skaliert, ist zu erkennen, dass sich die Form nur wenig ändert und damit die enthaltenen Zeitkonstanten gleichfalls nur wenig geändert werden.

2.3.4 Zellparameter

Die folgende Tabelle fasst alle durch eigene Messungen bestimmten Zellparameter zusammen. Eine Ausnahme bildet der angegebene Wirkungsgrad η . Er wurde vom Hersteller der Zellen durch Beleuchtung mit 100 mW/cm^2 mit einer Xenon-Lichtbogenlampe bei ca. 25°C gemessen. Der Unterschied zwischen dem Spektrum der Halogenlampe und der Sonne wurde durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt. Eine Überprüfung des Wirkungsgrads im Verlauf der Messungen mit dem eigenen Sonnensimulator (mit AM-1,5-Spektrum bei Zimmertemperatur) ergab keine nennenswerte Abweichung. Die weiteren photovoltaischen Kenngrößen, aus der Messung des Herstellers, (U_{oc} , I_{sc}) sind in Tabelle B.1 des Anhangs aufgeführt. C_{geo} wurde aus der Dicke der CdS- und CdTe-Schicht $d_{CdS+CdTe}$ mittels $C_{geo} = \epsilon\epsilon_0/d_{CdS+CdTe}$ berechnet. Diese Größe stellt eine untere Grenze für die messbare Kapazität dar, die auftreten kann, wenn die kombinierte Raumladungszonenweite, z. B. bei hoher negativer Spannung, die Dicke der CdS + CdTe-Schicht erreicht oder wenn bei sehr geringer Ladungsträgerdichte die dielektrischen Relaxation beobachtbar wird. Der letztgenannte Fall wird in der Diskussion behandelt. $C_0 = C_{rlz}$ und C_s wurden bei 200 K aus den Kapazitäts-Frequenz-Messungen abgelesen, unter der Annahme, dass bei dieser Temperatur Störstellenbeiträge weitestgehend abgeklungen sind und C_0 noch vom Wendepunkt der Rückkontaktstufe unbeeinflusst ist. Die Annahme verschwindender Störstellenbeiträge erscheint gerechtfertigt, da sich innerhalb eines Messdurchgangs die Kapazität im Bereich von 200 K nur noch wenig

ändert und keine nennenswerte Frequenzabhängigkeit mehr aufweist, die Störstellenbeiträgen zuzurechnen wäre, wenn man von der durch den Rückkontakt verursachten Stufe absieht. Jedoch ergaben wiederholte Messungen (Zelle F, Nr. 5 u. J, Nr. 5, Tab. 2.1) im Extremfall Abweichungen im zweistelligen Prozentbereich für $C_{s, 200K}$, ohne dass eine Ursache dafür gefunden werden konnte. Auch die daraus bestimmten kombinierten Raumladungszonenweiten (w_{rlz+rk}) sind deshalb mit Unsicherheiten behaftet. Die Auswertung der temperaturabhängigen Verschiebung des Wendepunkts der Rückkontaktstufe (Abb. 2.22) ergibt die in der Tabelle angegebenen Aktivierungsenergien für den differentiellen Widerstand des Rückkontakts (E_a RK-Stufe). Die Bestimmung der Dotierung ($N_{A, -1V, 200K}$) aus den Kapazitäts-Spannungs-Messungen erfolgte bei einer Spannung von -1 V, um den Einfluss des Rückkontakts zu minimieren (vergl. Gl. (2.10)). Die zur Auswertung gewählte Temperatur betrug 200 K. Diese ergibt sich aus der Forderung einer möglichst tiefen Temperatur, damit einerseits Störstellenbeiträge vernachlässigt werden können, und andererseits einer so hohen Temperatur, dass sich die Spannung, dem Fall der DLTS-Messungen ähnlich, vor dem jeweiligen Kapazitätsmesspunkt noch hinreichend schnell über der Hauptdiode einstellt. Die Fläche der Zellen der Aktivierungsreihe beträgt $A = 0,243 \text{ cm}^2$. Die Fläche der zu Vergleichszwecken mituntersuchten Zelle mit Standard CdCl_2 -Aktivierung beträgt $A = 0,49 \text{ cm}^2$.

Zelle	Akt.-Dauer [min]	η [%]	$C_{0,200K}$ [nF/cm ²]	$C_{s,200K}$ [nF/cm ²]	w_{rlz+rk} [μ m]	$d_{CdS+CdTe}$ [μ m]	C_{geo} [nF/cm ²]	$N_{A,-1V,200K}$ [cm ⁻³]	E_a RK-Stufe [meV]
H, Nr. 3	0	3,5	$\approx 1,5$	1,30	6,81	7,26	1,22	$< 1,0 \cdot 10^{14}$	420
H, Nr. 4	0	3,6	$\approx 1,4$	1,29	6,86	8,26	1,07	$< 1,0 \cdot 10^{14}$	453
N, Nr. 2	5	3,2	-	$\approx 3,6$	2,46	5,01	1,77	$4,1 \cdot 10^{14}$	417
N, Nr. 4	5	3,2	$\approx 4,8$	3,37	2,63	5,64	1,57	$3,7 \cdot 10^{14}$	494
N, Nr. 5	5	4,1	$\approx 4,3$	3,33	2,66	4,79	1,85	$3,9 \cdot 10^{14}$	435
M, Nr. 2	10	7,9	4,03	2,98	2,97	8,9	1,04	$3,2 \cdot 10^{14}$	454
M, Nr. 7	10	9,0	5,97	3,84	2,31	5,24	1,69	$4,3 \cdot 10^{14}$	366
I, Nr. 4	15	10,9	4,09	3,07	2,88	5,84	1,52	$2,7 \cdot 10^{14}$	423
I, Nr. 7	15	11,0	4,0	2,98	2,97	6,39	1,38	$2,46 \cdot 10^{14}$	390
I, Nr. 9	15	10,5	5,9	4,11	2,15	6,09	1,46	$3,06 \cdot 10^{14}$	473
F, Nr. 3	27	10,1	3,46	2,35	3,77	7,21	1,23	$1,20 \cdot 10^{14}$	426
F, Nr. 5	27	10,9	3,0 - 3,8	2,06 - 2,38	3,72 - 4,30	7,2	1,23	$1,32 \cdot 10^{14}$	401
J, Nr. 5	45	10,8	3,5 - 4,5	2,08 - 2,60	3,40 - 4,26	8,86	1,0	$1,34 \cdot 10^{14}$	467
J, Nr. 7	45	11,1	3,0	2,1	4,22	8,06	1,1	$1,24 \cdot 10^{14}$	429
03/116	CdCl ₂ -Akt.	-	$\approx 1,5$	$\approx 1,1$	5,9	-	-	$5,0 \cdot 10^{13}$	437

Tabelle 2.1: Parameter der untersuchten CdTe-Solarzellen

2.4 Diskussion

Die exemplarisch gezeigten frequenzabhängigen Kapazitätsmessungen an der Zellserie (Abb. 2.5, 2.11, 2.16) ergeben folgendes Bild: Allen Zellen gemein ist eine Stufe oder ein Stufenansatz in der C - f -Darstellung bei hohen Temperaturen (I). Die aktivierten Zellen zeigen die durch den Rückkontakt hervorgerufene Stufe (II) und in der Mehrzahl der Fälle die mit (III) bezeichnete Stufe bei tiefen Temperaturen, welche jedoch teilweise nur sehr schwach ausgeprägt ist. Das wichtigste Ergebnis ist die aus $C_{s, 200K}$ folgende Abnahme der kombinierten Raumladungszonenweite (w_{rlz+rk}) bereits nach kurzer Aktivierungsdauer. Ab 10 min Aktivierungsdauer geht diese mit einer Steigerung des Wirkungsgrades einher (Tab. 2.1). Die Dotierungskonzentration der unaktivierten Zellen kann nicht direkt bestimmt werden. Es erscheint aber auf Grund der erheblich größeren kombinierten Raumladungszonenweite dieser Zellen gerechtfertigt, von einer deutlich niedrigeren Dotierungskonzentration als bei den Aktivierten auszugehen. Als weiterer wichtiger Effekt der Aktivierung wird daher eine Steigerung der Dotierungskonzentration bereits nach 5 min Aktivierungsdauer angesehen. Mit wachsender Aktivierungsdauer erfolgt wiederum eine leichte Abnahme der Dotierungskonzentration (Tab. 2.1). Die möglichen Ursachen der erwähnten Befunde werden im Folgenden diskutiert und weitere Schlüsse aus den Ergebnissen abgeleitet.

Tieftemperaturstufe (III) Wenden wir uns zunächst der Stufe (III) zu. Sie könnte durch Störstellen verursacht sein. In diesem Fall würde die Kapazität am hochfrequenten Ende der Stufe nicht auf den geometrischen Wert abfallen, sondern auf einem Niveau bleiben, welches durch die Höhe der Dotierung gegeben ist. Da aber die Kapazität nahezu auf den geometrischen Wert absinkt (Abb. 2.16) und man sich vorstellen kann, dass dieser bei etwas tieferen Temperaturen noch erreicht wird, kommt als eine weitere Ursache die dielektrische Relaxation in Betracht. In diesem Fall nimmt die Ladungsträgerdichte mit fallender Temperatur ab, so dass die Leitfähigkeit sinkt und die freien Ladungsträger im neutralen Bereich des Halbleiters ab einem gewissen Punkt der angelegten Wechselspannung nicht mehr folgen können. Die Frequenz, bei der dies auftritt, ist durch die dielektrische Relaxationszeit (t_d) [Sze, 81] gegeben:

$$f_d = 1/t_d = \sigma/\epsilon\epsilon_0 \quad (2.13)$$

Die Zelle verhält sich dann wie ein isolierendes Dielektrikum und die Kapazität sinkt auf den geometrischen Wert. Der genaue Sachverhalt ließe sich nur durch Messungen bei tieferen Temperaturen klären und wird daher empfohlen. Auch die Herstellung dickerer Zellen ist empfehlenswert, da dann die geometrische Kapazität niedriger ist und, im Fall von Störstellen, das Verharren der gemessenen über der geometrischen Kapazität leichter von der dielektrischen Relaxation zu unterscheiden ist. Wenn bei 100 K und $f_d = 1$ MHz tatsächlich die dielektrische Relaxation beobachtet wird, so ist dies

wegen $\sigma = e \cdot \mu \cdot p$ ($\mu \simeq 80 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$) gleichbedeutend mit einer Ladungsträgerdichte von $p \simeq 6,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Es soll deshalb im Folgenden der Frage nachgegangen werden, ob diese niedrige Ladungsträgerdichte bei 100 K mit flachen Akzeptoren, die eine Dotierkonzentration von $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bei 200 K verursachen, vereinbar ist. Aus der Bedingung der Ladungsneutralität (Gl. (2.14)) zwischen der negativen Ladung der Elektronen und der ionisierten Akzeptoren (Gl. (2.15), (2.18)) einerseits und der positiven Ladung der Löcher und der ionisierten Donatoren (Gl. (2.16), (2.17)) andererseits, lässt sich, für ein vorgegebenes Niveausystem, die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte berechnen [Scholz, 00]. Dazu wird durch Intervallschachtelung die Lage des Fermi-niveaus bestimmt, bei der die Bilanz ausgeglichen ist.

$$n + A_1^- + A_2^- + \dots = p + D_1^+ + D_2^+ + \dots \quad (2.14)$$

$$n = N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_f}{kT}\right) \quad (2.15)$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_f - E_V}{kT}\right) \quad (2.16)$$

$$D_i^+ = N_{Di} \frac{1}{2 \exp\left(-\frac{E_{Di} - E_f}{kT}\right) + 1} \quad (2.17)$$

$$A_i^- = N_{Ai} \frac{1}{2 \exp\left(-\frac{E_f - E_{Ai}}{kT}\right) + 1} \quad (2.18)$$

Geht man zunächst von einem System mit nur einem für die Dotierung verantwortlichen Akzeptor aus, so zeigt Abb. 2.20, dass die Ladungsträgerdichte von $6,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ bei 100 K erst ab einer Akzeptortiefe $E_{A1} - E_V$ von mehr als 200 meV unterschritten wird. CdTe wird jedoch als ein kompensierter Halbleiter beschrieben. In diesem Fall sinkt die Ladungsträgerdichte, abhängig vom Kompensationsgrad, früher ab. Ein einfaches Modell mit einem flacheren Akzeptor von $E_{A1} - E_V = 100 \text{ meV}$ und kompensierenden Donatoren direkt an der Leitungsbandkante zeigt aber folgendes (Abb. 2.21): Selbst im Extremfall eines hohen Kompensationsgrades von 0,999, das entspricht $N_{A1} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $N_{D1} = 0,999 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, wenn $N_{A1} - N_{D1} = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ fest gewählt ist, frieren die Ladungsträger erst im Bereich von 100 K aus. Die genaue Lage der kompensierenden Donatoren spielt dabei keine Rolle, solange sie in der oberen Bandlückenhälfte liegen. Sie befinden sich dann weit genug über dem Fermi-niveau und sind immer vollständig ionisiert. Erst bei hohen Temperaturen im Bereich von 700 K ergeben sich Abweichungen durch unterschiedliche energetische Lagen. Es lässt sich auf Grund der Simulation festhalten: Wenn die Stufe (III) durch die dielektrische Relaxation bedingt ist, so ist die Dotierung des aktivierten CdTe durch ein Niveau mit einer Mindesttiefe von 100 meV und nicht durch eine flache Dotierung mit wenigen meV gegeben. In diesem Fall ist das A-Zentrum [Hofmann, 92] aus der Cadmium-Vakanz und Chlor auf

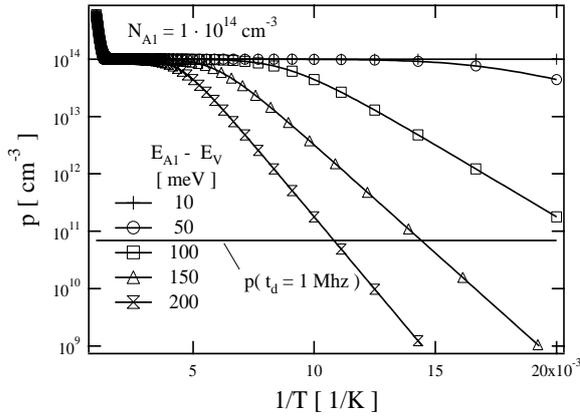


Abbildung 2.20: Modell I: Akzeptoren der Dichte N_{A1} und Tiefe $E_{A1} - E_V$. Ladungsträgerdichte p in Abhängigkeit von Temperatur und Akzeptortiefe bei gleichbleibender Akzeptordichte

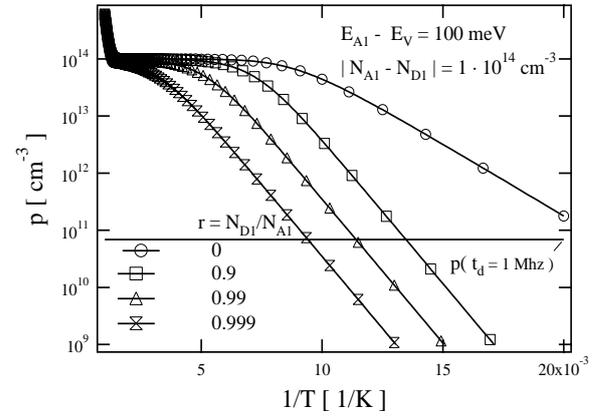


Abbildung 2.21: Modell II: Akzeptoren der Dichte N_{A1} und Tiefe $E_{A1} - E_V$ sowie flache kompensierende Donatoren der Dichte N_{D1} . Ladungsträgerdichte p in Abhängigkeit von Temperatur und Kompensationsgrad r bei gleichbleibender effektiver Dotierungskonzentration $|N_{A1} - N_{D1}|$ und gleichbleibender Akzeptortiefe

dem Tellurplatz (V_{CdClTe}) mit einer Tiefe von 120 meV ein guter Kandidat für die Ursache der p-Dotierung der aktivierten Zellen. Für den noch zu betrachtenden Fall, dass Stufe (III) durch Störstellen hervorgerufen wird, lässt sich wenig aus den Messungen ableiten. Die Stufen sind meist strukturarm, d. h. die Bestimmung eines Wendepunktes ist oft nicht möglich oder mit Unsicherheiten behaftet. Dazu kommt, dass nur ein kleiner Temperaturbereich zur Auswertung zur Verfügung steht. So lässt sich z. B. in Abb. 2.16 nur bei 100 und 120 K ein Wendepunkt ermitteln - die Bestimmung einer Aktivierungsenergie beruht dann nur auf zwei Punkten und ist damit nicht fundiert. Es lässt sich daher auch keiner der bekannten Defekte zuordnen. Der trotzdem ermittelte Wert beträgt 32 meV. Allgemein kann lediglich davon ausgegangen werden, dass auf Grund des Auftretens der Stufe bei niedriger Temperatur kleine Aktivierungsenergien und/oder große Einfangsquerschnitte zu erwarten sind. Weitergehende Aussagen sind auf Grund der genannten Einschränkungen nicht möglich.

Rückkontaktstufe (II) Die Beschreibung der Zellen durch das Ersatzschaltbild (Abb. 2.1) ist etabliert. Eine Bestätigung ergibt sich aus dem bei den aktivierten Zellen im Bereich von 0,7 V in der $1/C^2$ vs. U -Darstellung zu sehenden Übergang in eine Gerade mit umgekehrtem Vorzeichen (siehe z. B. Abb. 2.17). In diesem Bereich kehrt sich die Aufteilung der Spannung um: Die Spannung an der Hauptdiode bleibt konstant und eine weitere Spannungserhöhung fällt über dem Rückkontakt ab [Niemegeers I, 96]. Es

wird daher die Kapazitätsänderung der Rückkontaktdiode gemessen, die in der gewählten Darstellung eine Gerade zur Folge hat. Stufe (II) kann dem Rückkontakt zugeordnet werden, da eine solche entsprechend der Theorie des Ersatzschaltbildes gefordert wird (vgl. Abschnitt 2.2.1) und sie gleichzeitig die einzige Stufe ist, die bei allen aktivierten Zellen auftritt. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Wendepunkts ergibt Aktivierungsenergien von 366 bis 494 meV für den differentiellen Widerstand des Rückkontakts (Abb. 2.22, Tab. 2.1), ohne erkennbare Korrelation mit den Herstellungsbedingungen. Die Interpretation dieser Werte und der daraus abzuleitenden Erkenntnisse

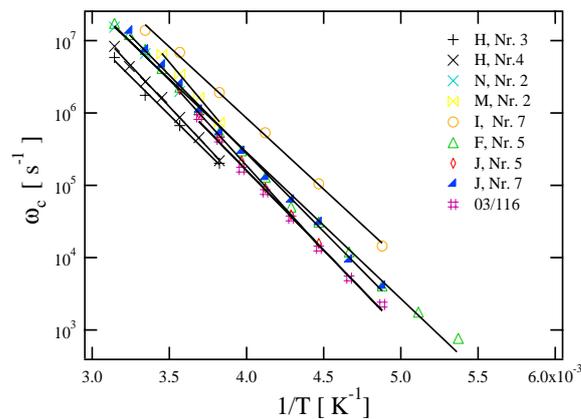


Abbildung 2.22: Frequenz ω_c des Wendepunkts der Rückkontaktstufe (II) in Abhängigkeit von der Temperatur, ermittelt aus den Kapazitäts-Frequenz-Messungen

über die Art des Ladungstransports am Rückkontakt findet im Rahmen des Kapitels *Strom-Spannung* statt. Daher wird an dieser Stelle nur noch der Frage nachgegangen, aus welchem Grund in der Kapazitäts-Frequenz-Messung der unaktivierten Zellen (Abb. 2.5) keine Rückkontaktstufe zu sehen ist. Bei näherer Betrachtung ist in der Ausschnittvergrößerung (Abb. 2.23) doch eine Stufe zu erkennen, die jedoch nur sehr schwach ausgeprägt ist. Was ist der Grund hierfür? Die Serienkapazität $C_{s, 200K}$ beträgt nur 1,3 nF/cm² und ist damit ungefähr nur halb so groß wie für die aktivierten Zellen. Damit ist die Rückkontakt-Stufenhöhe ($\Delta C_{RK} = C_{rlz}^2 / (C_{rlz} + C_{rk})$) ebenfalls nur halb so groß, wenn man für eine grobe Abschätzung von gleich großen Werten für C_{rlz} und C_{rk} ausgeht. Bei hohen Temperaturen wird sie deshalb stark durch die Struktur (I) überlagert. Mit sinkender Temperatur verschwindet diese Struktur, trotzdem ist keine ausgeprägte Rückkontaktstufe zu erkennen. Hierfür wird ein zusätzlicher Effekt verantwortlich gemacht: Die kombinierte Raumladungszonenweite ($w_{rlz+rk, 200 K}$) beträgt 6,81 μm oder mehr, da nicht auszuschließen ist das bei dieser Temperatur noch ein Teil der gemessenen Kapazität von Störstellen verursacht wird und sich dadurch zu kleine Werte ergeben. Die kombinierte Raumladungszonenweite nimmt damit fast die ganze Zelldicke ein. In diesem Fall beginnen die Raumladungszonen ineinander überzugehen, da ihre Ränder nicht abrupt enden, sondern über eine Debye-Länge (L_D) verschmiert sind. Diese ist wegen der kleineren Serienkapazität und der deshalb angenommenen niedrigeren

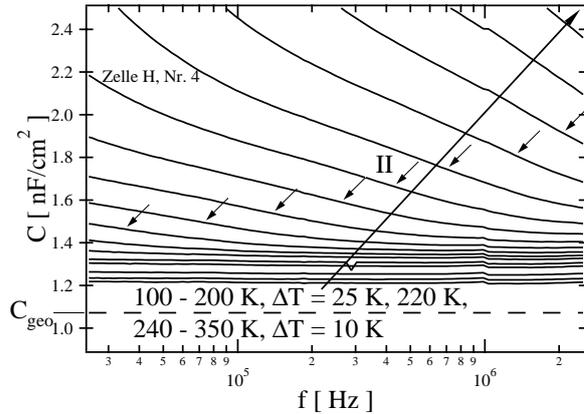


Abbildung 2.23: Ausschnittvergrößerung der Entwicklung des Kapazitätsfrequenzverlaufs einer unaktivierten CdTe-Solarzelle mit steigender Temperatur. Eine schwach ausgeprägte Rückkontaktstufe (II) ist zu erkennen.

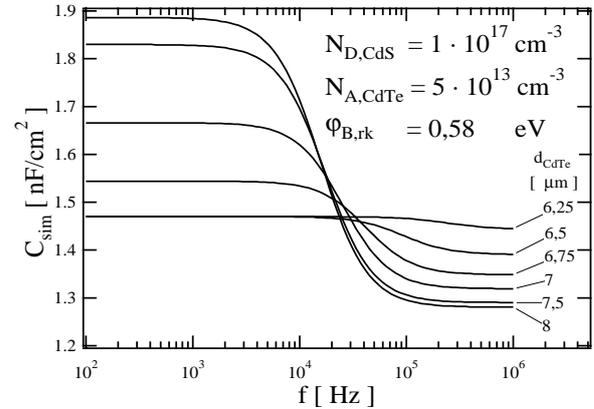


Abbildung 2.24: Simulation des Kapazitätsfrequenzverlaufs der Rückkontaktstufe mit abnehmender Zelldicke bei geringer Dotierkonzentration $N_{A,CdTe}$

Dotierkonzentration bei den unaktivierten Zellen noch größer als bei den aktivierten Zellen ($N_{A,aktiv.} \simeq 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $L_D = 0,38 \text{ } \mu\text{m}$, 300 K). Das einfache Modell zweier Kapazitäten verliert damit seine Gültigkeit. Dies kann erfolgreich simuliert werden: Die Rückkontaktstufe wird mit abnehmender Zelldicke und damit verbundener Verschmelzung der Raumladungszonen immer kleiner (Abb. 2.24). Dieser Effekt wird durch das Anwachsen der Raumladungszonenweiten mit sinkender Temperatur auf Grund der dabei steigenden Diffusionsspannung (U_D) verstärkt. Empfehlenswert ist die Überprüfung der vorgestellten Erklärung durch Herstellung dickerer Zellen.

Hochtemperaturstufe (I) Die beobachtete Stufe variiert stark in ihrer Ausprägung. Bei den unaktivierten und kurz behandelten Zellen ist sie vollständig ausgeprägt, bei den länger als 10 min behandelten Zellen ist nur noch eine flach abfallende Struktur zu erkennen. Als Ursache der Stufe kommen unterschiedlichste Störstellenbeiträge zur Kapazität in Frage: Störstellen an der Grenzfläche des Heteroübergangs, im Volumen des p-Halbleiters, an den lateralen Korngrenzen des CdTe oder Umladungen im Strompfad des Leckstroms. Die genannten Möglichkeiten werden im Folgenden diskutiert. Der Fall der flach abfallenden Struktur wird gesondert betrachtet.

Am Übergang des CdS zum CdTe ist auf Grund der großen Gitterfehlpassung von 9,7 % [Dobson, 00] von einer defektbehafteten Grenzfläche auszugehen. Die Kennlinienuntersuchung im Kapitel *Strom-Spannung* zeigt jedoch keine erkennbare Rekombination an der Heterogrenzfläche. Dies kann als Hinweis auf eine niedrige Defektdichte angesehen werden. Entscheidender sind jedoch die Konsequenzen, geht man, wie im vorliegenden

Fall, von einem stark asymmetrischen n⁺p-Übergang aus. In [Walter, 94] wird eindringlich dargestellt, dass in diesem Fall die Lage des für die Besetzung der Störstellen maßgeblichen Elektronenferminiveaus sich an der Grenzfläche unter Spannungsänderung nur geringfügig verschiebt und deshalb nur ein sehr kleiner Teil der Grenzflächenzustände umgeladen wird. Deshalb sind Grenzflächenzustände als Ursache sehr unwahrscheinlich. Weitere genauere quantitative Aussagen, insbesondere über die zu erwartende Höhe der Kapazitätsstufe, sind nur durch Simulationen zu erzielen. Da keine einschränkenden Informationen über die Beschaffenheit der Grenzfläche vorhanden sind, ist der durch Art, Dichte und Verteilung der Störstellen an der Grenzfläche aufgespannte Parameterraum sehr groß. Von entsprechenden Simulationen wurde daher Abstand genommen. Für die unaktivierten und kurz aktivierten Zellen ließ sich aus der Kapazitätsstufe (I) eine Aktivierungsenergie von 762 bzw. 738 meV bestimmen. Auch dies spricht gegen Grenzflächenzustände, da das Ferminiveau in diesem Fall an der Grenzfläche mitten im Band läge, im Gegensatz zum als stark asymmetrisch vorausgesetzten Übergang.

Volumenzustände lassen sich ebenfalls mit der Impedanzspektroskopie detektieren. Betrachtet man nur ein Defektniveau, so lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Höhe $\Delta C_{St.}$ der durch den Defekt mit der Dichte $N_{St.}$ verursachten Kapazitätsstufe und der effektiven Dotierungskonzentration ($N^- = N_A$ für Akzeptoren, $N^- = N_A - N_{St.}$ für Donatoren) am Rand der Raumladungszone angeben [BO, 92], S. 370:

$$\frac{\Delta C_{St.}}{C_\infty} = \frac{N_{St.}}{N^-} \left\{ \frac{1 - x_t/x_d}{1 + (x_t N_{St.})/(x_d N^-)} \right\} \quad (2.19)$$

x_d ist dabei die Raumladungszonenweite, x_t der Ort, an dem sich das Störstellenniveau mit dem Ferminiveau schneidet. Der Ursprung liegt am Heteroübergang. Wendet man die Formel auf die Stufen der kurz- und unaktivierten Zellen an, so ist C_∞ durch $C_{0,200K}$ zu ersetzen, damit tatsächlich die Raumladungszonenkapazität des pn-Übergangs und nicht die Serienkapazität eingeht. Die Stufenhöhen sind im Bereich von 35 - 50 nF/cm². $C_{0,200K}$ liegt im Bereich 4,5 nF/cm² (kurz aktiviert) und 1,5 nF/cm² (unaktiviert). Der Quotient $\Delta C_{St.}/C_{0,200K}$ liegt damit zwischen 7,8 und 33,3. Da $0 < x_t/x_d < 1$, ist der Klammerausdruck stets kleiner gleich Eins. Dies bedeutet letztlich, dass die Störstellendichte im Fall von Donatoren in der gleichen Größenordnung wie die Dotierungskonzentration N_A ist oder im Fall von Akzeptoren fast eine Größenordnung darüber liegt. Im Falle derartiger Störstellendichten und zugleich tiefer Störstellen erwartet man eine bisher nicht berücksichtigte Auswirkung auf die Steigung der $1/C^2$ vs. U -Darstellung. Die Herleitung davon ist in [Kimmerling, 74] zu finden. Das Ergebnis ist, dass mit steigender negativer Spannung die aus der Steigung bestimmbare Dotierung, im Fall von akzeptorartigen Störstellen, scheinbar von N_A auf $N_A + N_{St.}$ anwächst ($N_A - N_{St.}$ zu N_A im Fall von Donatoren). Tatsächlich ist ein Anstieg der ermittelten Dotierungskonzentration in Abb. 2.12 und 2.17 zu erkennen. Dieser ist aber vor allem dem im Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Einfluss des Rückkontakts zuzuschreiben. Im Fall der kurz aktivierten Zelle N, Nr. 5 wird jedoch der Faktor zwei, der für die Zunahme der Steigung im

Rückkontaktmodell maximal abgeschätzt wurde, leicht überschritten, so dass hier ein Einfluss tiefer Störstellen vorhanden sein könnte. Für eine Defekttiefe von $E_V + 0,7$ eV und z. B. $N_A = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $N_{St.} = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ergibt eine Simulation den Beginn des Übergangsbereichs bei $+0,1$ V. Bei -1 V ist $N_A + N_{St.}$ noch nicht vollständig erreicht. Der Anstieg findet demnach im betrachteten Spannungsbereich statt. Gegen den Einfluss von tiefen Störstellen spricht aber, dass die beobachtete geringe Änderung der Steigung nur ein schwaches Indiz darstellt und es dafür auch weitere Erklärungsmöglichkeiten gibt. Die Annahme tiefer Störstellen als Ursache der Stufe ergibt somit kein konsistentes Bild. Damit ist auch die naheliegende Interpretation der 738 meV-Stufe der kurz aktivierten Zelle als V_{Cd} -Akzeptor fraglich. Gänzlich ausgeschlossen werden kann sie jedoch nicht, denn die hier vorgestellten Überlegungen beruhen nur auf der Annahme einer flachen Dotierung und einer tiefen Störstelle. Es ist durchaus vorstellbar, dass unter Berücksichtigung aller theoretisch vorhergesagten intrinsischen Defekte (Tab. 1.2) und des A-Zentrums $V_{Cd}Cl_{Te}$ ([Hofmann, 92]) sich $1/C^2$ vs. U -Verläufe mit geringer Steigungsänderung ergeben können. Entsprechende Simulationen konnten aus einer Vielzahl von Gründen jedoch nicht durchgeführt werden: Die genauen Werte der anzusetzenden Defektdichten, insbesondere des A-Zentrums, sind nicht bekannt. Es existieren zahlreiche bisher nicht erwähnte Defekte von Verunreinigungen, von denen nicht bekannt ist, inwieweit sie zu berücksichtigen sind. Bei Versuchen mit den in der Literatur beschriebenen hohen Kompensationsgraden konvergiert das für diese Arbeit verwendete Programm nicht. Neben einem komplexen Defektspektrum sind auch weitere Ursachen, die den Verlauf der Steigung beeinflussen können, denkbar: Nimmt man beispielsweise an, dass ein parallel zur Zelle geschalteter spannungsunabhängiger Beitrag zur Kapazität existiert, z. B. im Pfad des Leckstroms der Zelle N, Nr. 5, dann ergibt sich daraus ebenfalls ein scheinbarer Anstieg der Dotierungskonzentration mit wachsender negativer Spannung. Die dazu durchgeführte Rechnung ist nicht dargestellt. Einen ähnlichen Fall gibt es bei elektrochemisch hergestellten CIS-Solarzellen mit großen Störstellenbeiträgen selbst bei tiefen Temperaturen. Die Auswertung der Steigung führt in diesem Fall zu unrealistisch hohen Dotierungskonzentrationen [Sittinger, 03]. Auf die CdTe-Solarzellen übertragen heißt dies, dass die Auswertung der Steigung bei möglichst tiefen Temperaturen erfolgen muss. Auf Grund der Rückkontaktproblematik sind, wie beschrieben, Auswertungen bei Temperaturen unter 200 K jedoch nicht sinnvoll und gewisse Restbeiträge können nicht ausgeschlossen werden. Auf solche Restbeiträge könnte der scheinbare Abfall der Dotierungskonzentration mit fortschreitender Aktivierungsdauer (Tab. 2.1), nach dem anfänglichen Anstieg gegenüber unaktivierten Zellen, zurückgeführt werden. Ein Indiz dafür ist, dass die ausgeprägte Stufe (I) verschwindet.

Schließlich kommen Störstellen an den lateralen Korngrenzen des CdTe als letzte zu diskutierende Möglichkeit in Betracht. Der Beitrag zur Kapazität ist dann mit Sicherheit wieder frequenzabhängig, die Höhe der Kapazitätsstufe ist aber nicht mehr mit Gl. (2.19) zu beschreiben. Auch die Form der Kapazitäts-Spannungskurve kann sich dadurch ändern. In beiden Fällen müsste dann eine räumlich dreidimensionale Betrachtung

tung erfolgen. Dem Autor liegen dafür aber keine analytischen Ausdrücke vor, so dass ein quantitativer Vergleich mit den Messungen nicht durchgeführt werden kann. Korngrenzdefekte als Ursache der Kapazitätsstufe lassen sich deshalb weder beweisen noch widerlegen. Eine dreidimensionale numerische Simulation könnte weitere Einsichten, insbesondere hinsichtlich der zu erwartenden Größe der Auswirkungen, ergeben und wird deshalb empfohlen.

Abb. 2.25 zeigt exemplarisch das Verhalten der mit steigender Frequenz flach abfallenden Struktur (I) bei höheren Temperaturen. Wenn die Struktur durch Störstellenbeiträge er-

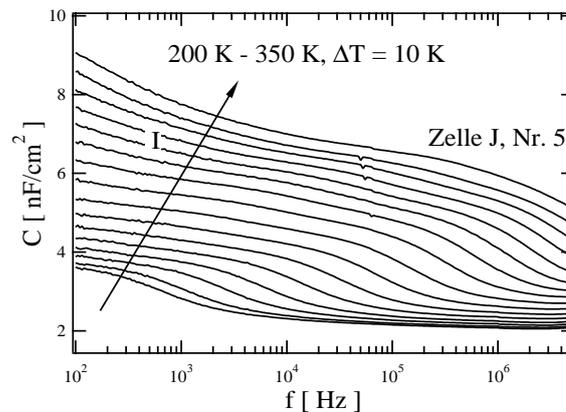


Abbildung 2.25: Typische flach abfallende Struktur (I) bei höheren Temperaturen im Kapazitäts-Frequenzverlauf einer länger aktivierten CdTe-Solarzelle

klärt werden soll, muss es sich um eine Störstellenverteilung mit einem breiten Spektrum von Emissionsraten bzw. Energieniveaus handeln. Nur damit könnte eine solch verbreiterte Stufe simuliert werden. Aus der Stufenhöhe ergibt sich auch in diesem Fall mindestens eine Störstellendichte in der Größenordnung der Dotierungskonzentration. Dazu wird als untere Grenze der Stufenhöhe $C_0(350\text{ K}) - C_0(200\text{ K})$ herangezogen. Auffällig ist, dass sich die Struktur mit steigender Temperatur nicht deutlich sichtbar zu höheren Frequenzen verschiebt, sondern im Wesentlichen nur die Amplitude anwächst. Dies ist im Rahmen thermisch aktivierter Störstellenverteilungen nicht zu erklären. Möglicherweise ergeben Messungen bei noch höheren Temperaturen ein anderes Bild. In dieser Arbeit wurden sie jedoch nicht durchgeführt, um die Zellen nicht zu zerstören. Die Ursache bleibt somit unklar, ebenso wie der Ort, der die Beiträge hervorruft. Spekulationen, dass Diffusionsprozesse im Halbleiter oder Änderungen von chemischen Bindungen an den Korngrenzen ebenfalls zu breiten Strukturen im Kapazitätsverlauf führen können, wären möglich. Diesen Überlegungen wurde aber nicht weiter nachgegangen, so dass eine tatsächliche Erklärung der Struktur nicht gegeben werden kann.

Abschließend soll noch auf die durchgeführten DLTS-Messungen eingegangen werden. Wie bereits im Abschnitt 2.2.3 dargestellt, sind die Voraussetzungen für eine Standard-DLTS-Messung und -Auswertung im Allgemeinen wegen des unerwünschten Störstel-

lenbeitrags nicht erfüllt. In diesem Fall ist es auch nicht sinnvoll, die gemessenen nicht-exponentiellen Transienten in einer Laplace-Transformation nach Exponentialfunktionen zu entwickeln, um eine denkbare Verteilung von Störstellen zu charakterisieren, wenn, wie angenommen, der Zerfall einer Störstelle bereits nicht-exponentiell ist. Eine detaillierte Auswertung dieser Transienten konnte deshalb nicht durchgeführt werden. Dazu kommt, dass sich die Spektren bei wiederholter Messung verändern. Im Extremfall entstand, wie erwähnt, mit einem Leckstrom einhergehend ein neuer Peak. Als Ursache dafür kommt die Wanderung von Verunreinigungen entlang von Korngrenzen oder die Änderung der Korngrenzen in Betracht. Auch der Transport von Fremdatomen im Volumen des Halbleiters unter Einwirkung des elektrischen Feldes kann nicht ausgeschlossen werden. Eine ausgeprägte Variabilität, besonders stark bei Temperung der Zelle, wurde auch von anderen Autoren [Isett, 84] beobachtet, ohne einen Einfluss auf den Wirkungsgrad zu haben. Es ist deshalb fraglich, inwieweit überhaupt photovoltaisch relevante Defekte beobachtet werden. Weiterhin lässt sich wie im vorherigen Abschnitt der Ort, an dem sich die Umladung vollzieht, nicht genau angeben. Das heißt es kommen wieder Volumen- und Korngrenzendefekte in Betracht. Auf Grund der Variabilität wird aber vermutet, dass es sich eher um Korngrenzendefekte handelt. Die in den Kapazitäts-Frequenz-Messungen bei den un- und kurz aktivierten Zellen identifizierten Defekte konnten in den DLTS-Messungen nicht wieder gefunden werden. Das heißt, dass die Arrheniusdarstellungen der Emissionsraten aus Impedanz und DLTS im Überlappungsbereich (ungef. $1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) nicht ineinander übergehen (Abb. 2.10, 2.15). Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden. Möglicherweise sind jedoch die langen DLTS-Pulse von 1 s dafür verantwortlich. Es ist vorstellbar, dass, durch die Pulslänge bedingt, viele Störstellen mit langsamer Kinetik und hoher Dichte beladen werden, so dass diese die resultierende Transiente dominieren und der aus der Impedanz erwartete Beitrag mit seiner Zeitkonstante nicht aufgelöst werden kann. Messungen mit kürzeren Pulsen werden daher empfohlen.

Interessant ist der Fall der exponentiellen Transienten mit den außergewöhnlich großen Amplituden, die mit kleinen Pulsen und Zellen mit deutlichem Leckstrom gemessen wurden. Hier ist die Vermutung naheliegend, dass die Umladung im Pfad des Leckstroms stattfindet. Denkbar ist, dass dieser durch leitfähige Kanäle in einem defektreichen Gebiet zwischen den Körnern fließt, und aus der großen Anzahl der Defekte die hohen Amplituden der Transienten resultieren. In der Literatur wird oft von Störstellen im Bereich der Bandlückenmitte berichtet [Castaldini, 98],[Komin, 03]. Die für die exponentiellen Transienten ermittelten Aktivierungsenergien liegen mit 420 - 780 meV in diesem Bereich. Wie in den Literaturstellen entspricht das Vorzeichen der Transienten einer Majoritätenemission, so dass es sich um die gleichen Defekte handeln kann. Interessant wäre daher, ob die in den Literaturquellen untersuchten Proben ebenfalls mit einem Leckstrom behaftet sind und ob sie eine Spannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie aufweisen. Dies würde dann gegen die Interpretation als Volumenstörstelle hoher Dichte sprechen, die oft vertreten wird. Ein letzter Aspekt der gemessenen expo-

entiellen Transienten ist die Temperaturabhängigkeit ihrer Amplitude. Diese steigt mit zunehmender Temperatur stark an. Dieses Verhalten ist sehr ungewöhnlich und wird oft mit einem thermisch aktivierten Ladungsträgereinfang in die Störstelle auf Grund einer großen Gitterrelaxation erklärt, so dass innerhalb der Pulslänge nicht alle Störstellen beladen werden können. Dies kann im vorliegenden Fall jedoch ausgeschlossen werden, da Messungen mit Pulsen umgekehrten Vorzeichens zeigen, dass der „Beladungsvorgang“ genauso schnell wie der „Entladungsvorgang“ abläuft und beide Vorgänge innerhalb der Pulslänge von 1 s abgeschlossen sind. Alternativ kann man daher spekulieren, dass mit steigender Temperatur die Anzahl von Defekten wächst oder sich das Fermi-niveau in einen Bereich mit höherer Defektdichte verschiebt.

Weitere Erkenntnisse können aus den DLTS-Messungen auf Grund der genannten Einschränkungen nicht abgeleitet werden. Das Fazit der durchgeführten Messungen lautet daher: DLTS-Messungen an den vorliegenden CdTe-Solarzellen stellen eine nur bedingt geeignete und schwierig zu interpretierende Charakterisierungsmethode dar.

Kapitel 3

Strom-Spannung

3.1 Einführung

In diesem Kapitel werden temperaturabhängige Strom-Spannungsmessungen an ausgewählten Zellen der Aktivierungsserie vorgestellt. Durch Modellanpassung werden daraus Diodenparameter ermittelt und anschließend die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Zunächst folgt die Theorie der Modelle.

3.2 Rekombinationsströme

3.2.1 Volumenrekombination

In Durchlassrichtung eines pn-Überganges werden Elektronen aus dem n-Gebiet in den p-Halbleiter injiziert. Dieser Minoritätenstrom wird durch Rekombination mit einem entgegengesetzten Löcherstrom weitergetragen. Die sich bei Störstellenrekombination in der Raumladungszone ergebende Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Stromes ist Gegenstand dieses Abschnitts.

Aus den Emissions- und Einfangraten für Elektronen und Löcher ergibt sich nach Shockley, Read und Hall [SR, 52],[Hall, 52] die Nettorekombinationsrate für eine Störstelle:

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{n0}(p + p^*) + \tau_{p0}(n + n^*)} \quad (3.1)$$

mit

$$p^* = N_V \exp\left(-\frac{E_{St} - E_V}{kT}\right), \quad n^* = N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_{St}}{kT}\right), \quad (3.2)$$

als Ladungsträgerdichten, wenn das Fermi-niveau die energetische Lage der Störstelle hätte und

$$\tau_{p0} = 1/(N_{St}\sigma_p v_{th,p}), \quad \tau_{n0} = 1/(N_{St}\sigma_n v_{th,n}), \quad (3.3)$$

der unteren Grenze für die Löcher- bzw. Elektronenlebensdauer. Der Einfachheit halber werden im Folgenden gleiche Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher angenommen. Es gilt weiterhin $pn = n_i^2 \exp\left(\frac{eU}{kT}\right)$, so dass n_i^2 in Gl. (3.1) zu vernachlässigen ist, sobald U einige kT/e beträgt. Effektive Rekombination findet dann statt, wenn p oder n größer als p^* und n^* ist. Dies ist gleichbedeutend mit der Lage des Störstellen-niveaus zwischen dem Fermi-niveau der Majoritäten und dessen Spiegelung an der Bandlückenmitte. Die exponentielle Abhängigkeit des Produktes pn von der Größe der Bandlücke führt dazu, dass die Rekombination weitestgehend im Halbleiter mit der kleineren Bandlücke (CdTe) stattfindet. Die Elektronen- und Löcherdichte variiert mit dem Ort, dabei hat die Rekombinationsrate für $p = n$ ein ausgeprägtes Maximum¹, welches zu beiden Seiten exponentiell mit der charakteristischen Länge kT/eE abfällt [FB, 83]. E ist das elektrische Feld im pn-Übergang, gegeben durch $E = 2(U_D - U)/W(U)$. Die effektive Dicke der Hochrekombinationszone kann deshalb durch

$$d_{eff} = 2(kT/eE) = kTW(U)/e(U_D - U) \quad (3.4)$$

genähert werden. Die maximale Rate eines effizienten Rekombinationszentrums ergibt sich zu:

$$R_{max} = \frac{pn}{2\tau_0 p} = \frac{n_i}{2\tau_0} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) \quad (3.5)$$

Mit diesem Wissen kann nun die Strom-Spannungs-Kennlinie angegeben werden:

$$I(U) \cong e \cdot R_{max} \cdot d_{eff} \cong \underbrace{\frac{n_i kTW(U)}{2\tau_0 (U_D - U)}}_{I_{0, SRH}} \left[\exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (3.6)$$

Die dabei zusätzlich eingeführte minus Eins folgt aus der Betrachtung der Rekombinationsrate im Grenzfall $U = 0$ V unter Berücksichtigung des Terms $-n_i^2$. Als wichtige Ergebnisse sind festzuhalten:

- Der Strom $I_{0, SRH}$ ist proportional zu n_i und damit thermisch aktiviert, da $n_i \sim \exp(-E_g/2kT)$. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_a = E_g/2$.
- Die Spannungsabhängigkeit ist exponentiell mit einer so genannten Idealität von $n = 2$ im Nenner der e-Funktion.

¹Bei verschiedenen Einfangquerschnitten wird lediglich der Ort höchster Rekombination zur einen oder anderen Seite verschoben.

Noch genauere Betrachtungen der Strom-Spannungscharakteristik sind in [SNS, 57], [Smith, 77], [Hurkx, 92] zu finden. Dort wird die Rekombination nicht durch einen dominanten Bereich genähert, sondern die ortsabhängige Rekombinationsrate über die RLZ integriert. Dabei zeigt sich, dass die Idealität keine Konstante ist, sondern von der Störstellentiefe und der Spannung abhängt. Für verschiedene Störstellentiefen wurde dieses Verhalten aus einer Simulation der Kennlinien bestimmt und in Abb. 3.1 dargestellt. Die Idealität erreicht immer den Wert 1,9. Lediglich die Spannung, bei der dieser

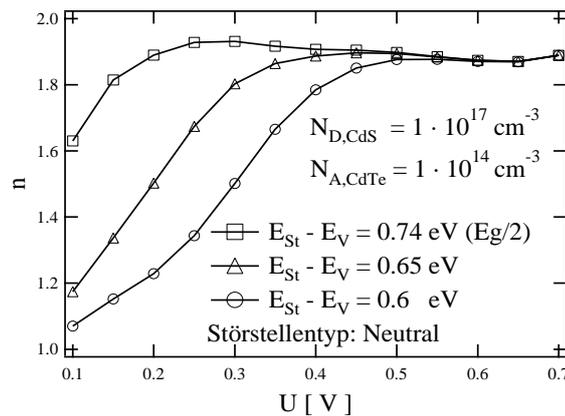


Abbildung 3.1: Spannungsabhängiger Verlauf der Idealität bei unterschiedlichen Störstellentiefen

erreicht wird, hängt von der Störstellentiefe ab. Dies kann wie folgt verstanden werden: Für kleine Spannungen, d. h. geringe Aufspaltung der Fermi-niveaus und etwas aus der Mitte der Bandlücke verschobene Störstellen liegt, auf Grund der Bandverbiegung, der größte Teil außerhalb des Bereichs effektiver Rekombination. Rekombination findet jedoch auch in diesem Gebiet statt. Es ist dann in Gl. (3.1) n^* oder $p^* \gg n, p$ und die Rekombinationsrate lautet für $p^* \gg n, p$:

$$R = \frac{pn}{\tau_n p^*} = \frac{n_i^2}{\tau_n p^*} \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) \quad (3.7)$$

Daraus ergibt sich eine Idealität von eins. Mit steigender Spannung werden immer mehr Störstellen zu effektiven Rekombinationszentren. Die Idealität steigt deshalb von 1,0 auf 1,9, und dies um so schneller, je näher sich die Störstelle in der Mitte der Bandlücke befindet.

3.2.2 Grenzflächenrekombination

Ein weiterer möglicher Strompfad ist die Rekombination über Störstellen an der Grenzfläche des Heterokontaktes [Dolega, 63]. Ausgangspunkt der Beschreibung ist wieder die Shockley, Read, Hall-Gleichung (3.1). Nur die Störstellendichte im Volumen $N_{St} [cm^{-3}]$

muss durch die Dichte an der Grenzfläche $N_{G.St}$ [cm^{-2}] ersetzt werden. Die Definition der Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit ist:

$$S_{n,p} = N_{G.St} \sigma_{n,p} v_{th_{n,p}} \quad (3.8)$$

Damit lautet Gl. (3.1):

$$R = \frac{pn - n_i^2}{\frac{1}{S_n} (p + p^*) + \frac{1}{S_p} (n + n^*)} \quad (3.9)$$

Für den Fall des asymmetrischen pn-Übergangs mit $N_D \gg N_A$ und einer effektiven Störstelle an der Grenzfläche gilt $n \gg p \gg p^*, n^*$. Unter Vorwärtsspannung vereinfacht sich Gl. (3.9) dann zu:

$$R = p \cdot S_p \quad (3.10)$$

Die Rekombinationsrate hängt nun nur noch von der Dichte der Löcher an der Grenzfläche und ihrem Einfangsquerschnitt ab. Aus Abb. 3.2 kann die Löcherdichte direkt zu

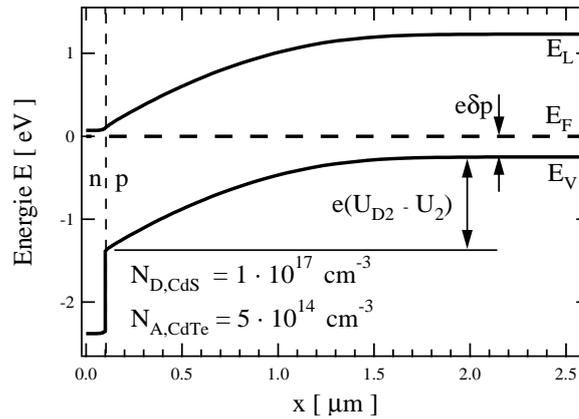


Abbildung 3.2: Banddiagramm eines asymmetrischen n^+p -Heterokontakts

$$p = N_V \exp \left(-\frac{e(\delta p + U_{D2} - U_2)}{kT} \right) \quad (3.11)$$

abgelesen werden. Dabei ist U_2 der Anteil der Gesamtspannung, um den die Bandverbiegung im niedrig dotierten Halbleiter (U_{D2}) unter Vorwärtsspannung reduziert wird. Er ist nach [Dolega, 63] durch

$$U_2 = \frac{U}{1 + \frac{N_A}{N_D}} \quad (3.12)$$

gegeben. Mit $\delta p = (E_F - E_V) / e = kT/e \cdot \ln(N_V/N_A)$ erhält man die gesuchte Rekombinationsrate:

$$R = \underbrace{N_A \cdot \exp \left(-\frac{eU_{D2}}{kT} \right)}_{I_{0,Gr}} \cdot \exp \left(-\frac{eU}{(1 + N_A/N_D) \cdot kT} \right) \cdot S_p \quad (3.13)$$

Für die Strom-Spannungscharakteristik bedeutet dies:

- Der Strom $I_{0, Gr}$ ist mit $E_a = e \cdot U_{D2}$ thermisch aktiviert.
- Die Idealität ist durch $n = 1 + N_A/N_D$ gegeben. Sie kann je nach Verhältnis der Dotierungskonzentrationen Werte zwischen eins und zwei² annehmen.

3.3 Einfluss des Rückkontaktes

Abb. 3.3 zeigt ein Abknicken der Kennlinien in Durchlassrichtung ab ca. 0,65 V. Dieses Abknicken ist eine Folge des sperrenden Rückkontakts der Zelle. In einem einfachen Modell kann der Kennlinienverlauf durch eine Hauptdiode in Serie mit einem entgegengesetzt gerichteten Schottky-Kontakt beschrieben werden. Dazu muss für den Schottky-Kontakt ein Sperrsättigungsstrom in der Größenordnung des Abknickpunktes angesetzt werden. In [Niemegers I, 96] wird mit diesem Modell gezeigt, dass bis zu einer Spannung von ca. 0,65 V nahezu die gesamte Spannung über der Hauptdiode abfällt. Deshalb kann zur Auswertung der Kennlinien bis zu dieser Spannung folgendes implizite Eindiode Modell benutzt werden:

$$I(U) = I_0 \left[\exp \left(\frac{e(U - I(U)R_s)}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{U}{R_p} \quad (3.14)$$

Dabei ist I_0 der so genannte Sperrsättigungsstrom der Diode und n die Idealität. R_p ist ein Parallelwiderstand, dessen Ursache im nächsten Abschnitt diskutiert wird. R_s ist ein Serienwiderstand, der normalerweise Spannungsabfälle in den Kontakten und im neutralen Volumen des Halbleiters beschreibt. Im vorliegenden Fall wird mit R_s jedoch der geringe verbleibende Einfluss des Rückkontakts auf die Kennlinie beschrieben, wie folgende Überlegung zeigt: Der Spannungsabfall über dem Rückkontakt ist sehr klein, aber nicht Null, da eine geringe Spannung benötigt wird, um den Strom zu treiben. Für diese kleinen Spannungen kann die Strom-Spannungs-Kennlinie des Rückkontakts durch eine Gerade genähert werden. Dies wiederum ist gleichbedeutend mit einem spannungsunabhängigen Serienwiderstand, wie er mit R_s schon im Modell enthalten ist.

3.4 Einfluss des Parallelwiderstandes

Abb. 3.3 zeigt den Strom-Spannungsverlauf einer CdTe Solarzelle mit Standard-Aktivierung durch CdCl_2 im Bereich 100 - 320 K. Diese Kennlinien sind stark durch einen unerwünschten, parallel zur Zelle verlaufenden Strompfad bestimmt. Dies ist einerseits

²Trotz der nicht erfüllten Voraussetzung $N_D \gg N_A$ ist Gl. (3.13) auch für $N_D = N_A$ in guter Näherung anwendbar, wie die Behandlung des allgemeinen Falls in [Dolega, 63] zeigt.

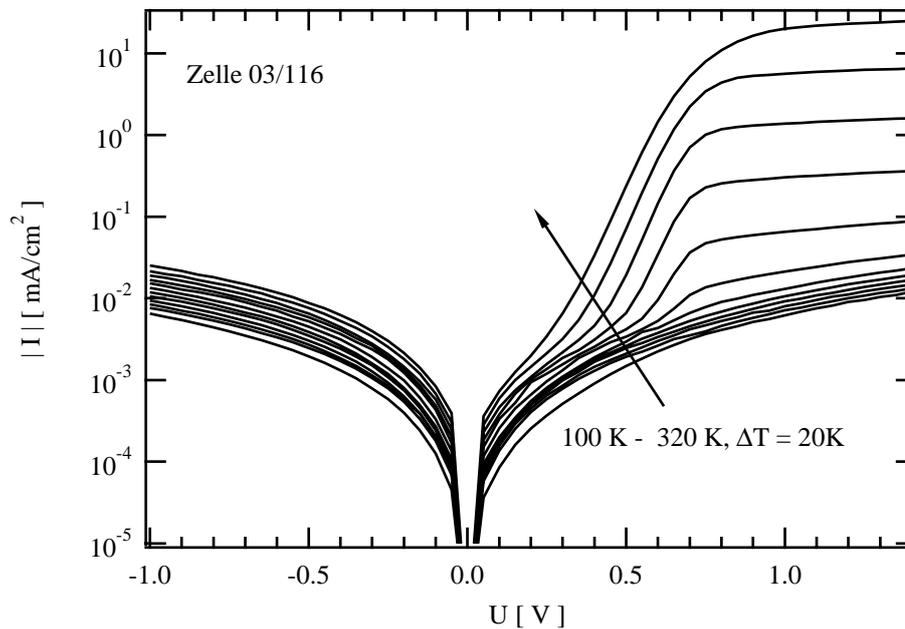


Abbildung 3.3: Temperaturabhängige Entwicklung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Standard-CdTe-Solarzelle

an den Strömen im Sperrbereich zu erkennen, die im Vergleich mit anderen Zellen (z. B. Abb. 3.7) um mehrere Größenordnungen erhöht sind. Zum Anderen zeigt sich bei tiefen Temperaturen ein zu Null Volt symmetrischer Kennlinienverlauf, der nur von einem Parallelstrom hervorgerufen werden kann. Die Symmetrie ergibt sich, da der Vorwärtsstrom der Diode auf Grund thermischer Aktivierung bei tiefen Temperaturen gegenüber dem Parallelstrom vernachlässigbar wird. Bei höheren Temperaturen und kleinen Vorwärtsspannungen resultiert aus dem Parallelstrom ein „Buckel“ in der Kennlinie. Dieser geht bei weiter ansteigender Spannung in den exponentiellen Anstieg des Diodenstroms über. Für Modellanpassungen der Diodenkennlinie ist es interessant, inwieweit der Parallelstrom durch einen einfachen parallel geschalteten Widerstand R_p beschrieben werden kann. Dazu sind in Abb. 3.4 die Sperrstromkennlinien aufgetragen. Hierbei ist mit steigender Spannung ein überproportionaler Anstieg des Stromes zu erkennen. Der Parallelstrom kann deshalb nicht durch einen konstanten Parallelwiderstand beschrieben werden. Hier muss ein spannungsabhängiger R_p verwendet werden. Diese Spannungsabhängigkeit ist bei tiefen Temperaturen auch in Vorwärtsrichtung zu finden. Die Ströme sind dabei nur etwas geringer als in Sperrrichtung, d. h. die eingangs erwähnte Symmetrie ist nicht hundertprozentig. Deshalb kann die im Sperrbereich bestimmbare Spannungsabhängigkeit nicht für eine Anpassung im Vorwärtsbereich verwendet werden. Da bisher kein Modell für $R_p(U)$ bekannt ist, wurden zur genaueren Auswertung bevorzugt Kennlinien mit vernachlässigbarem Parallelstrom herangezogen oder so große Vorwärtsspannungen betrachtet, bei denen der Parallelstrom gegenüber dem Diodenstrom vernachlässigt

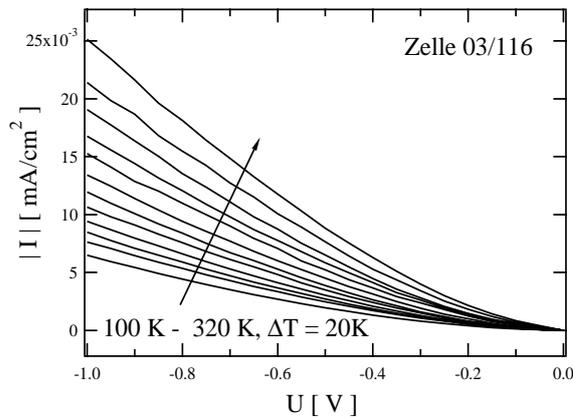


Abbildung 3.4: Temperaturabhängige Entwicklung des Sperrstroms einer Standard-CdTe-Solarzelle in linearer Darstellung

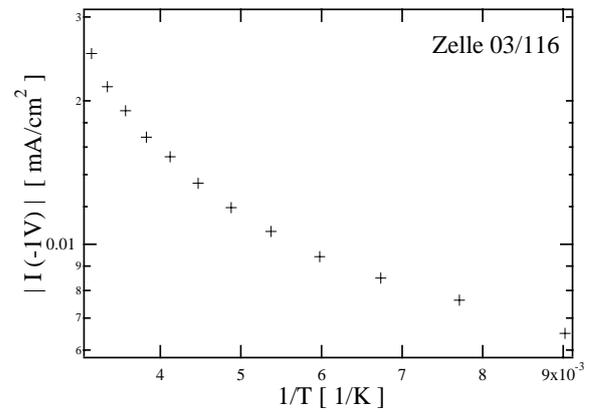


Abbildung 3.5: Temperaturabhängigkeit des Sperrstroms aus Abb. 3.4 bei $U = -1,0 \text{ V}$

werden kann. Abb. 3.4 zeigt zusätzlich zur Spannungsabhängigkeit einen Anstieg des Parallelstromes bei steigender Temperatur. Dieser ist für $-1,0 \text{ V}$ in Abb. 3.5 logarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen. In der Darstellung erhält man einen gekrümmten Verlauf und keine Gerade, so dass ein thermischer Prozess mit einer einzigen Aktivierungsenergie ausgeschlossen werden kann. Weitergehende Aussagen über den Mechanismus der Temperaturabhängigkeit lassen sich jedoch nicht ableiten. Als Ursache des Parallelstroms kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht:

- Leckströme durch Defekte an den Rändern der Solarzelle
- Metallische Brücken durch Löcher im Absorber, bei Aufbringung des Rückkontaktes insbesondere bei dünnen Absorberschichten
- Leitfähige Kanäle entlang der Korngrenzen

Vermutlich existieren auch noch eine Reihe weiterer Möglichkeiten. Welcher der Effekte im vorliegenden Fall für den Leckstrom verantwortlich ist, konnte nicht geklärt werden. Bemerkenswert ist jedoch, dass die an der mit CdCl_2 aktivierten Zelle vorgestellten Charakteristika des Parallelstroms qualitativ auch an allen mit Cl_2 aktivierten Zellen zu sehen sind, sofern diese einen merklichen Parallelstrom aufweisen. Deshalb kann man davon ausgehen, dass die Ursache in allen Fällen die Gleiche ist.

3.5 Kennlinien unaktivierter CdTe-Solarzellen

Abb. 3.6 zeigt exemplarisch die Kennlinien einer unaktivierten CdTe-Solarzelle mit 3,64 % Wirkungsgrad im Bereich von 105 - 345 K. Am gekrümmten Verlauf im Bereich vor dem Abknickpunkt ist der Einfluss des Serienwiderstandes zu erkennen. Der Einfluss eines Parallelwiderstandes ist dahingegen nicht vorhanden.

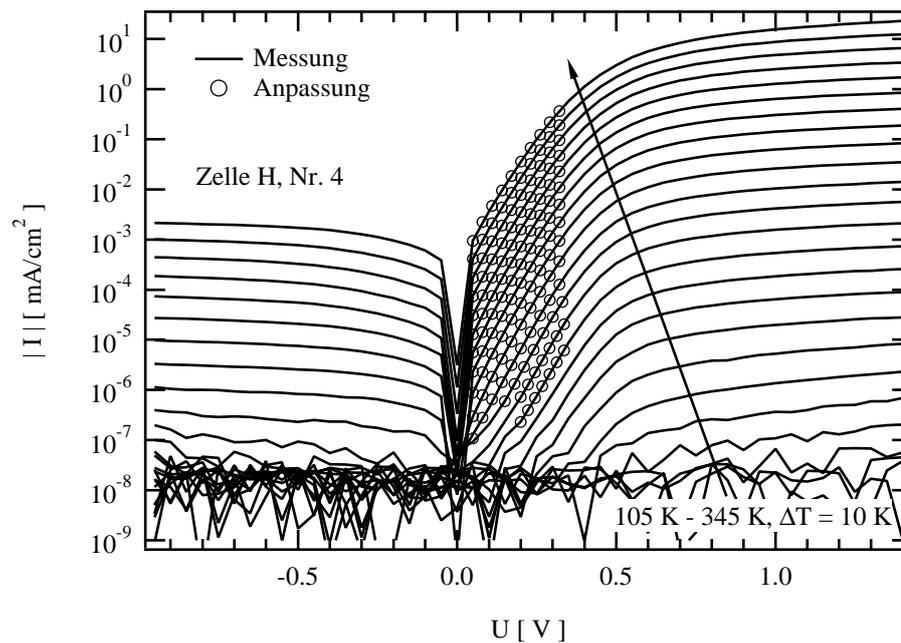


Abbildung 3.6: Entwicklung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer unaktivierten CdTe-Solarzelle mit steigender Temperatur, $\eta = 3,64\%$, Anpassung nach Gl. (3.14) mit $R_p = \infty$

3.6 Kennlinien aktivierter CdTe-Solarzellen

Abb. 3.7 zeigt exemplarisch die Kennlinien einer aktivierten CdTe-Solarzelle mit 10,82 % Wirkungsgrad im Bereich von 105 - 345 K. Der Einfluss eines Serienwiderstandes vor dem Abknickpunkt ist nicht offensichtlich. Dies zeigt sich auch in der Anpassung. Ein Serienwiderstand ist lediglich im Bereich von 300 bis 345 K zu bestimmen ($50 - 7 \Omega\text{cm}^2$), bei tieferen Temperaturen ist keine Konvergenz gegeben. Die dazugehörigen Fehler liegen dabei in der Größenordnung der Werte selbst. Wird der Serienwiderstand nicht berücksichtigt, hat dies keinen Einfluss auf die Parameter n und I_0 . Sämtliche Anpassungen der aktivierten Zellen wurden deshalb ohne einen Serienwiderstand durchgeführt.

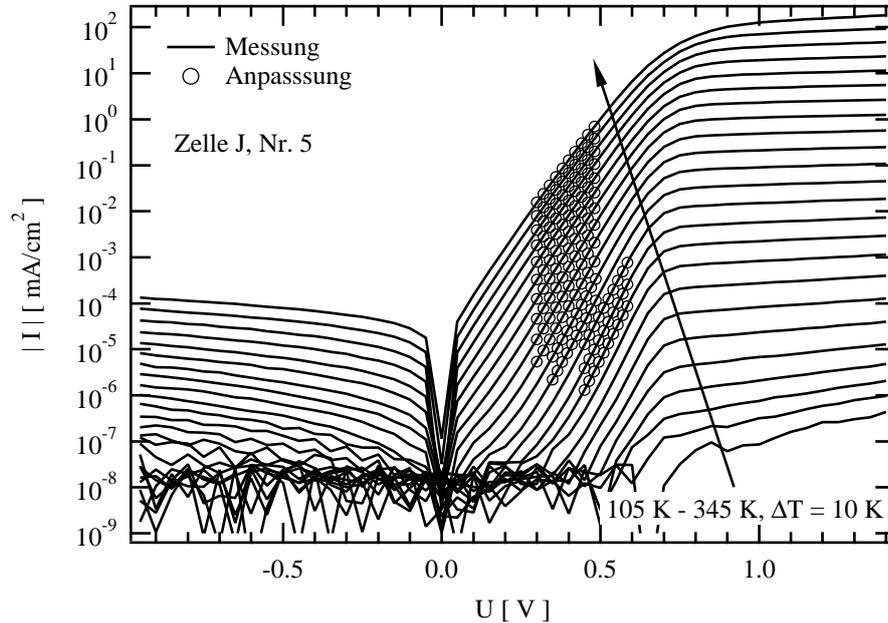


Abbildung 3.7: Entwicklung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer aktivierten CdTe-Solarzelle mit steigender Temperatur, $\eta = 10,82\%$, Anpassung nach Gl. (3.14) mit $R_p = \infty$ und $R_s = 0\ \Omega$

3.7 Diskussion

3.7.1 Hauptdiode

Abb. 3.8 zeigt in Vorwärtsrichtung im nicht durch den Rückkontakt beeinflussten Bereich einen geringeren Rekombinationsstrom einer aktivierten gegenüber einer unaktivierten Zelle. Dieses Verhalten findet man für alle untersuchten Zellen, wie der Darstellung (Abb. 3.10) der durch Modellanpassung bestimmten Sperrsättigungsströme zu entnehmen ist. Weiterhin korreliert die Abnahme von I_0 gleichzeitig mit einer Erhöhung des Wirkungsgrads und der offenen Klemmspannung U_{oc} . Für die Praxis ist dies das wichtigste Ergebnis der Kennlinienuntersuchung, denn damit ergibt sich die Möglichkeit, schon anhand der Dunkelkennlinie und der Größe von I_0 die Güte einer Zelle einzuschätzen. Die Zunahme der Zellparameter mit fallendem I_0 wird erwartet, da der Rekombinationsstrom unter Beleuchtung dem Photostrom entgegengesetzt ist [Goradia, 86], und er durch sein Verhältnis zum Photostrom direkt die offene Klemmspannung U_{oc} und den Wirkungsgrad bestimmt. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass sich die Konfiguration der Zelle unter Beleuchtung nicht ändert. Dies kann insbesondere durch Änderung des Ladungszustandes von Störstellen an den Grenzflächen und im Volumen hervorgerufen werden. In dem Fall können sich unter Beleuchtung geänderte Kennlinienparameter n und I_0 ergeben. Die gleichzeitig vorhandene Auswirkung des unter Aktivierung ansteigenden Photostroms auf die offene Klemmspannung U_{oc} kann mit dem angewandten

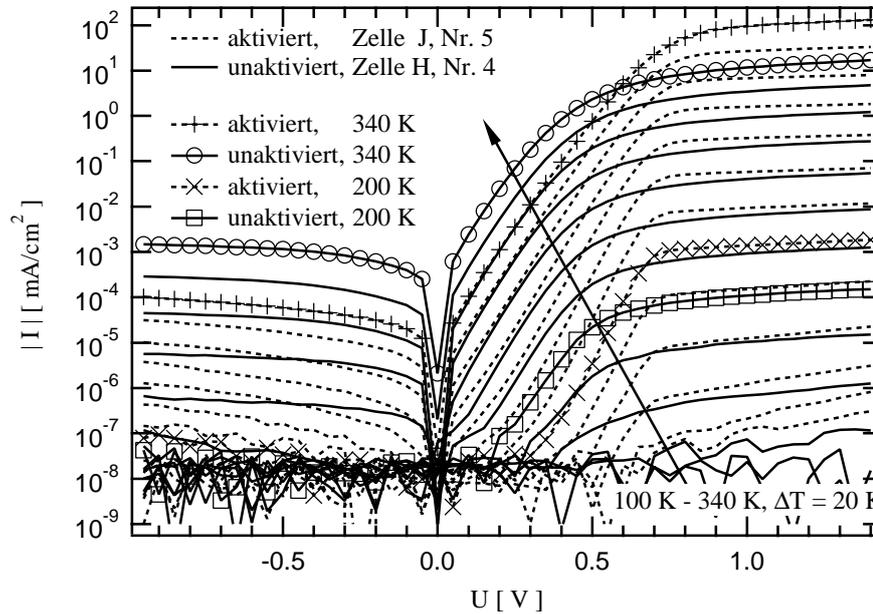


Abbildung 3.8: Vergleich der temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien zwischen einer aktivierten und unaktivierten CdTe-Solarzelle

Ein-Dioden-Modell abgeschätzt werden. Mit

$$U_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln \left(1 - \frac{I_{sc}}{I_0} \right) \quad (3.15)$$

und einem typischen n von 1,7 ergibt sich aus dem beobachteten Anstieg von I_{sc} um einen Faktor 1,3 bei festem I_0 lediglich ein Anstieg um 0,011 V. Im Gegensatz dazu liegt die gemessenen Steigerung bei ungefähr 0,18 V. Die verbleibende Differenz ist deshalb nur durch eine Abnahme von I_0 auch im beleuchteten Fall zu erklären. Der Faktor 20 für die Abnahme von I_0 im unbeleuchteten Fall liefert dabei mit 0,13 V einen Wert in der richtigen Größenordnung.

Darüber hinaus stellt sich die Frage nach dem vorherrschenden Rekombinationsmechanismus des Dunkelstroms. Zur Abklärung eines thermisch aktivierten Prozesses sind dazu in Abb. 3.11 die sich aus der Arrheniusdarstellung der Ströme ergebenden Aktivierungsenergien dargestellt. Wegen der Krümmung der $\log(I_0)$ vs. $1/T$ -Darstellung wurde die Aktivierungsenergie an jedem Messpunkt aus der Steigung bestimmt. Diese und der Verlauf der Idealitäten (Abb. 3.9) und Ströme (Abb. 3.10) sollten von dem gesuchten Mechanismus beschrieben werden. Für den als stark asymmetrisch angenommenen n^+p -Übergang werden im Fall von Grenzflächenrekombination aus $n = 1 + N_A/N_D$ Idealitäten von fast Eins erwartet. Auf Grund der beobachteten Werte von minimal 1,5 ist ein merklicher Beitrag dieses Rekombinationspfades daher auszuschließen. Da in der Literatur jedoch Uneinigkeit über die hohe Dotierungskonzentration des CdS besteht und

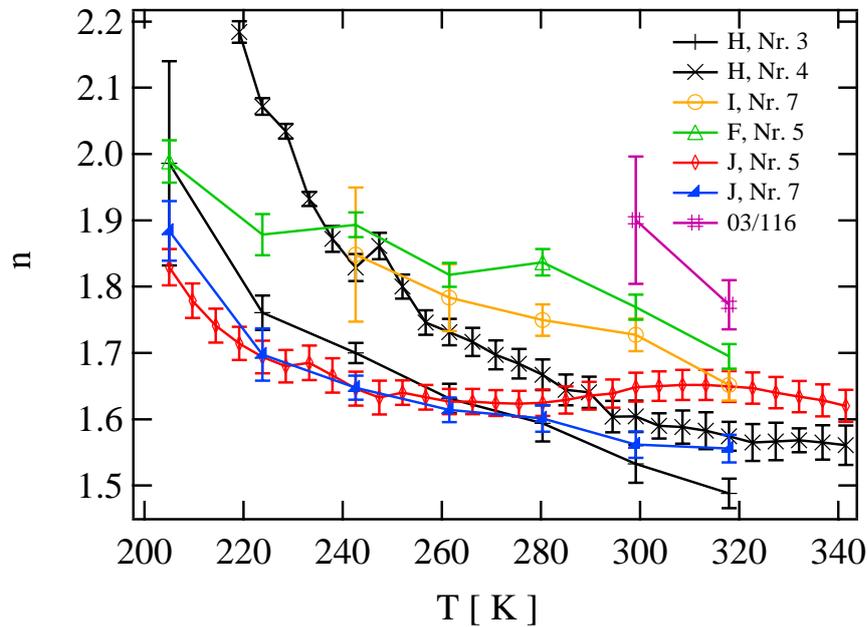


Abbildung 3.9: Temperaturabhängiger Verlauf der ermittelten Idealitäten

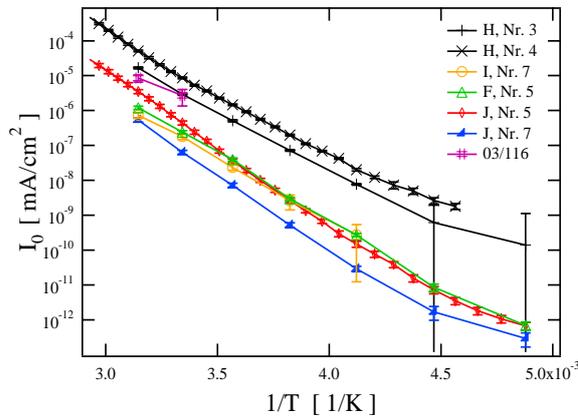


Abbildung 3.10: Temperaturabhängiger Verlauf der ermittelten Sperrsättigungsströme

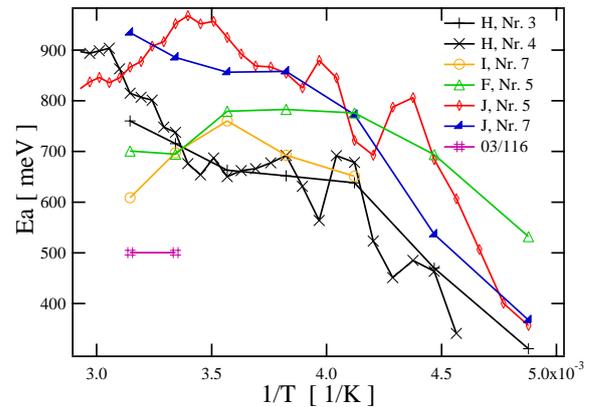


Abbildung 3.11: Temperaturabhängiger Verlauf der Aktivierungsenergien, ermittelt aus der temperaturabhängigen Steigung der Sperrsättigungsströme in Abb. 3.10

auch wesentlich niedrigere Werte ($1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, [Niemegeers II, 98]) berichtet werden, wird auch dieser Fall betrachtet. Abb. 3.12 ist zu entnehmen, dass die Raumladungszonenweite im CdS bei einer Dotierkonzentration von ungefähr $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ die Größe der Schichtdicke (100 nm) erreicht. Bis zu diesem Wert sind die Voraussetzungen für eine Idealität nahe Eins erfüllt. Wird die Dotierkonzentration niedriger, so ist

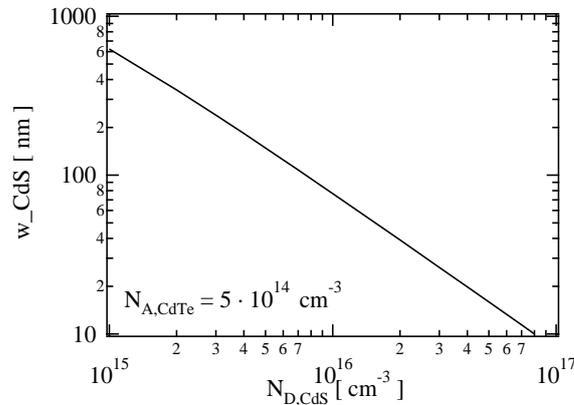


Abbildung 3.12: Raumladungszonenweite im CdS bei gleichbleibender Absorber- und steigender n-Dotierungskonzentration

das CdS vollständig entleert. Die Diffusionsspannung ist dann durch die Differenz der Fermi-niveaus im hochdotierten transparenten Oxid (TCO) des Frontkontakts und im p-Halbleiter gegeben. Die Simulation der Kennlinie in diesem Fall ergibt bei ausschließlicher Grenzflächenrekombination wiederum Idealitäten von nahezu Eins. Die Ursache dafür ist, dass auf Grund der dünnen CdS-Schichtdicke und der geringen Dotierungskonzentration des CdTe nach wie vor nur ein sehr geringer Teil der angelegten Spannung im CdS abfällt. Dies kann [Rau, 99] folgend auch durch Berechnung gezeigt werden. Damit ist im vorliegenden Fall auch für eine möglicherweise niedrige Dotierungskonzentration des CdS ein merklicher Beitrag der Grenzflächenrekombination ausgeschlossen. Zur Erklärung der beobachteten Idealitäten bleibt daher die Volumenrekombination. Diese muss nun allerdings kleinere Idealitäten als die erwarteten 1,9 erklären können, da man bei Raumtemperatur eine breite Streuung der erhaltenen Werte im Bereich um 1,65 feststellt. Zunächst wird jedoch noch der gegenteilige Fall, das Auftreten von Idealitäten größer als Zwei bei tieferen Temperaturen diskutiert (Abb. 3.9). Dies ist weiterhin mit einem Abknicken der Arrheniusdarstellungen mit Aktivierungsenergien kleiner als $E_g/2$ verbunden (Abb. 3.11). Da dafür oft Tunnelbeiträge zum Gesamtstrom verantwortlich gemacht werden, wird dieser Beitrag nun genauer betrachtet.

Innerhalb der RLZ kann die effektive lokale Elektronen- bzw. Löcherkonzentration an einem betrachteten Punkt dadurch erhöht sein, dass Ladungsträger aus dem Bereich höherer Elektronen- bzw. Löcherdichte das Potential bis zu diesem Punkt durch Tunneln überwinden. Die Höhe des Potentialberges ist dabei durch die Bandverbiegung zwischen den betrachteten Orten gegeben. Gleichzeitig erhöht sich die Emissionsrate eines Ladungsträgers aus einer Störstelle, da durch einen zweistufigen Prozess, bestehend aus Anregung in ein virtuelles Zwischenniveau und seitlichem Tunnelschritt, die Emission auch bei niedrigeren Aktivierungsenergien möglich wird. Beide Effekte werden in [Hurkx, 89] beschrieben und resultieren in einer Erhöhung der Rekombinationsrate (Gl.

(3.1)), die sich nach [Hurkx, 92] in analytischer Form angeben lässt:

$$R_T(x) = (1 + \Gamma(x))R_{SRH}(x) \quad (3.16)$$

Der Gammafaktor beschreibt die Erhöhung des Stromes durch den Tunneleinfluss. Er lautet

$$\Gamma = 2\sqrt{3\pi} \frac{|F|}{F_\Gamma} \exp \left[\left(\frac{F}{F_\Gamma} \right)^2 \right] \quad (3.17)$$

mit

$$F_\Gamma = \frac{\sqrt{24m^*(kT)^3}}{e\hbar} \quad (3.18)$$

und

$$F = F_{max} \left(1 - \frac{2|x|}{W_p(U)} \right) \quad (3.19)$$

der elektrischen Feldstärke im pn-Übergang am Ort der Rekombination sowie $m^* = 0,25m_0$ der effektiven Masse der Ladungsträger. Im Wesentlichen ist Gamma über die Feldstärke F stark dotierungsabhängig. (Wird die Dotierungskonzentration erhöht, bewirkt dies eine starke Bandverbiegung auf kleineren Entfernungen. Damit nehmen die zu durchtunnelnden Strecken ab, was exponentiell in die dann ansteigende Tunnelwahrscheinlichkeit eingeht. Die bei Erhöhung der Dotierungskonzentration größer werdende Bandverbiegung hat einen gegenteiligen Einfluss, geht aber nur wurzelförmig in den Exponenten ein, so dass die Abnahme der Entfernungen überwiegt.) Gl. (3.16) muss zur Ermittlung des Gesamtstromes wieder über die Raumladungszone integriert werden. Da $\Gamma(x)$ aber wesentlich schwächer mit dem Ort variiert als $R_{SRH}(x)$, was ein scharfes Maximum hat, lässt es sich aus dem Integral herausziehen:

$$I \sim \int_{x_n}^{x_p} R_T(x) dx \simeq (1 + \Gamma(x_{max}(U))) \int_{x_n}^{x_p} R_{SRH}(x) dx \simeq \quad (3.20)$$

$$(1 + \Gamma(x_{max}(U))) \cdot \frac{n_i}{\tau} \frac{kT}{F(x_{max}(U))} \sinh \left(\frac{eU}{2kT} \right) \zeta(U) \quad (3.21)$$

$$\zeta(U) = \frac{2\pi}{t + 2} \quad (3.22)$$

$$t = \cosh \left(\frac{E_{St} - E_i}{kT} \right) \exp \left(\frac{-eU}{2kT} \right) \quad (3.23)$$

Im letzten Schritt wurde ein genauerer Ausdruck als Gl. (3.6) für die Strom-Spannungskennlinie, ebenfalls nach [Hurkx, 92], eingesetzt. Der Tunnelbeitrag ist nach wie vor durch Gamma gegeben. Abb. 3.13 ist zu entnehmen, dass dieser Beitrag je nach Dotierungskonzentration unterschiedlich stark mit fallender Temperatur zunimmt und für tiefe Temperaturen und sehr hohe Dotierungskonzentrationen ein Vielfaches des „normalen“

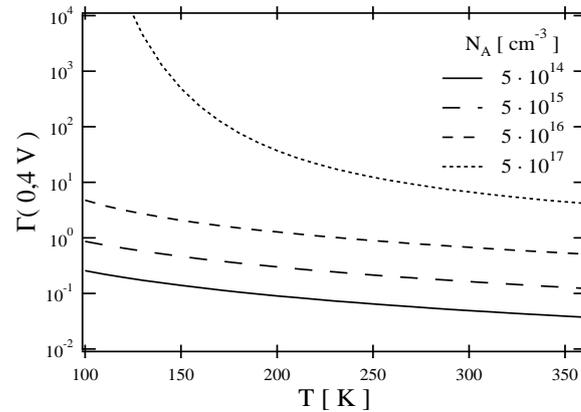


Abbildung 3.13: Temperaturabhängigkeit des Tunnelstrombeitrags bei verschiedenen Absorberdotierungskonzentrationen

Stromes betragen kann. Von Interesse sind die Auswirkungen auf die Aktivierungsenergie und die Idealität. Diese sind für eine feste Spannung von 0,4 V und eine bandlückenmittige Störstelle aus Gl. (3.21) bestimmt worden und in Abb. 3.14 u. 3.15 dargestellt. Der dazu benötigte spannungsabhängige Ort der maximalen Rekombination wurde, für die unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen, aus einer numerischen Simulationen der Kennlinien entnommen. Als Ergebnis der Betrachtungen lässt sich feststellen: Für die

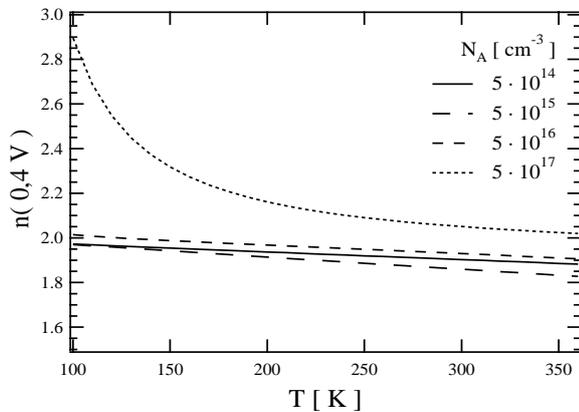


Abbildung 3.14: Temperaturabhängigkeit der Idealität durch Tunnelstrombeiträge bei verschiedenen Absorberdotierungskonzentrationen

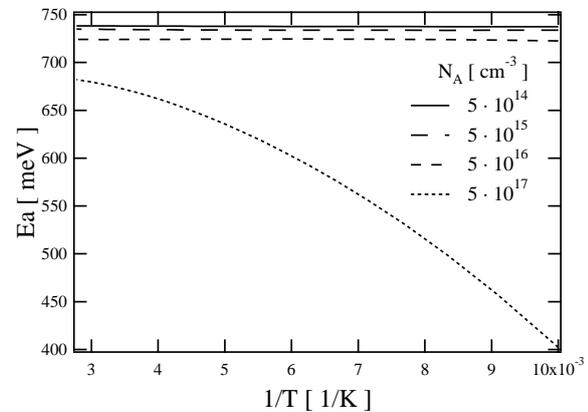


Abbildung 3.15: Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie durch Tunnelstrombeiträge bei verschiedenen Absorberdotierungskonzentrationen

vorliegenden niedrigen Dotierungskonzentrationen im Bereich $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ beträgt der Tunnelbeitrag zum Gesamtstrom 3,6 % bei Raumtemperatur und steigt auf 8,3 % bei 200 K an. Er hat jedoch keine Auswirkungen auf die Idealität und die Aktivierungsenergie von $E_g/2$. Der geringe Anstieg der Idealität zu tieferen Temperaturen ist das normale

Verhalten des SRH-Rekombinationsstroms ohne Tunnelbeiträge. Wie zu sehen ist tritt ein signifikanter Einfluss auf n und E_a erst bei um drei Größenordnungen erhöhten Dotierungskonzentrationen auf. Tunneleffekte sind deshalb vollständig auszuschließen.

Wie können nun trotzdem Idealitäten um 1,65 bei Raumtemperatur erklärt und das Verhalten mit fallender Temperatur beschrieben werden? Da, wie schon festgestellt, für den ersten Punkt nur die Volumenrekombination in Frage kommt, werden im Folgenden zwei mögliche Varianten derselben diskutiert. Eine denkbare Möglichkeit ist das Vorliegen von energetisch verbreiterten Störstellen. Dies führt, wie in den simulierten Verläufen in Abb. 3.16 zu sehen, zu Idealitäten kleiner als 1,9, sowohl für Störstellen in der Bandlückenmitte, wie auch außerhalb. Dies rührt daher, dass der schon beschriebene

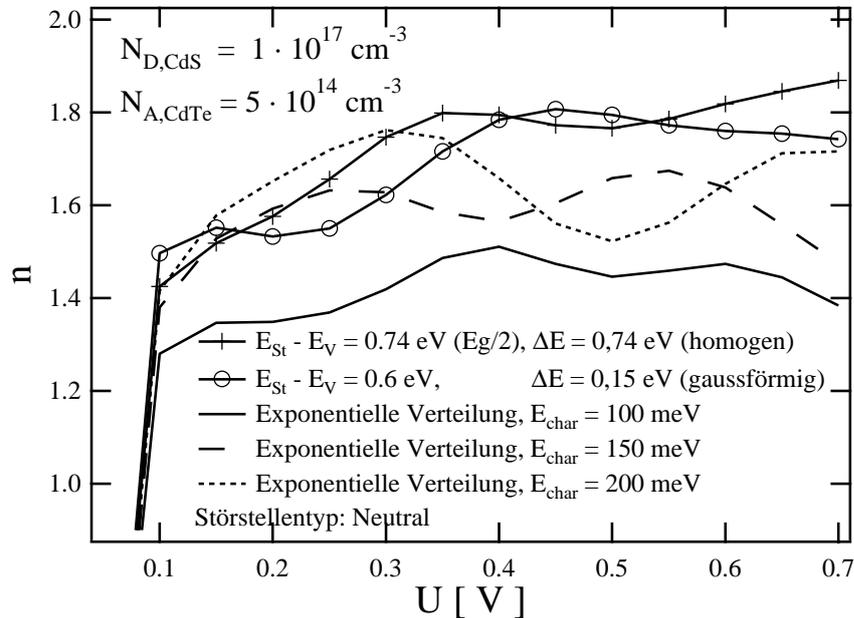


Abbildung 3.16: Spannungsabhängiger Verlauf der Idealität bei unterschiedlichen Störstellenverteilungen

spannungsabhängige Übergang von $n = 1,0$ zu ungefähr 1,9 bei einer Störstellenverteilung über einen weiteren Bereich ausgedehnt wird. Die Aktivierungsenergie $E_a = E_g/2$ bleibt davon jedoch unbeeinflusst. Eine weitere Möglichkeit ist durch eine von einer der Bandkanten exponentiell abfallende Störstellendichte gegeben, die je nach Größe des Abfalls ($1/E_{char}$) Idealitäten im Bereich von eins bis zwei ermöglicht [Walter, 94]. Exemplarische Verläufe für unterschiedliche Werte von E_{char} sind ebenfalls in Abb. 3.16 zu finden. Die Temperaturabhängigkeit von n ist in diesem Modell

$$n = 2 \frac{T^*}{T + T^*} \quad (3.24)$$

mit

$$E_{char} = kT^* \quad (3.25)$$

E_a ist auch hier gleich $E_g/2$. Beide Varianten zeigen in der Simulation noch mehr oder weniger große Strukturen im spannungsabhängigen Verlauf der Idealität, wie sie bei den gemessenen Zellen nicht beobachtet werden. Da aber eine Zelle eine Vielzahl von parallel geschalteten Körnern darstellt, ist vorstellbar, dass die Parameter der einzelnen Körner einer gewissen Streuung unterliegen und sich die Schwankungen daher herausmitteln. Die Bestimmung von spannungsabhängigen Idealitäten (Abb. 3.17) ist deshalb möglich,

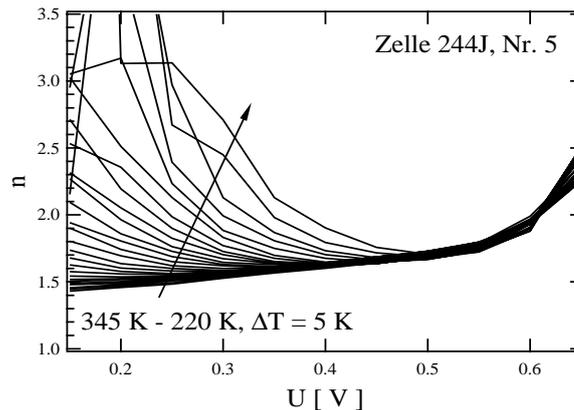


Abbildung 3.17: Direkt aus der Strom-Spannungskennlinie ermittelter spannungs- und temperaturabhängiger Verlauf der Idealität einer länger aktivierten CdTe-Solarzelle. Die Betrachtung ist auf den Bereich 0,2 - 0,5 V einzuschränken um den Einfluss eines Parallelwiderstandes und des Rückkontaktes auszuschließen.

da für die meisten der zur Untersuchung ausgewählten aktivierten Zellen sowohl der Parallel- als auch der Serienwiderstand im Bereich 0,2 bis 0,5 V vernachlässigt werden kann. Die Abbildung zeigt, dass bei Raumtemperatur ein ähnlicher Anstieg wie in der Simulation mit einer verteilten Störstelle tatsächlich auch beobachtet werden kann. Die Betrachtung der gemessenen Idealitäten ist dabei nur bis ca. 0,55 V zulässig, darüber schlägt der Einfluss des Rückkontakts zu. In der Regel findet man jedoch weitestgehend spannungsunabhängige gerade Verläufe. Der auffällige spannungsabhängige Verlauf mit großen Idealitäten bei tieferen Temperaturen wird an späterer Stelle diskutiert.

Zur Voraussetzung beider Modelle, verbreiterte oder exponentiell verteilte Störstellen im Volumen des Halbleiters, sind einige kritische Bemerkungen zu machen: Das Wesen der Bandlücke ist, keine Energieniveaus aufzuweisen. Von diesem Idealverhalten gibt es Abweichungen durch den Einbau von Fremdatomen oder intrinsischen Defekten in Form von Gitterbaufehlern, wie z. B. Versetzungen, Fehlstellen und Atomen auf Zwischen-gitterplätzen. Dies führt zu für den entsprechenden Defekt charakteristischen und vor allem schmalen Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Nur eine Variation der lokalen Umgebung der Defekte kann eine Verbreiterung des Energieniveaus nach sich ziehen. Es ist jedoch kein Mechanismus bekannt, der eine solche Auswirkung hat, abgesehen vom Einbau so vieler Defekte, dass der Kristallaufbau massiv gestört ist. Dabei ist die Funktionsfähigkeit der Zelle jedoch nicht mehr gewährleistet. Auch der polykristalline

Aufbau des Absorbers aus kolumnar angeordneten Kristalliten ist kein Argument, da die lateralen Korngrößen im Bereich 1 - 2 μm bei weitem ausreichen, Volumen-Verhältnisse zu gewährleisten und Quantensize-Effekte auszuschließen. Sind die vorgestellten Modelle deshalb hinfällig? Nein! Es gibt Bereiche, in denen Störstellenverteilungen vorkommen, genauer gesagt, sogar der Normalfall sind. Gemeint sind die Grenzflächen zwischen den Kristalliten, an denen ebenfalls Rekombination stattfinden kann. Hierbei handelt es sich um hochgradig gestörte Kristallbereiche, die von ihrer Natur aus Störstellenverteilungen in der Bandlücke ausbilden. Experimentell ist dies belegt, z. B. konnte Werner in [Werner, 85] exponentiell verteilte Störstellen an Korngrenzen in polykristallinem Silizium nachweisen. Weiterhin haben Grenzflächen die Eigenschaft, dass ihre Störstellenverteilungen unter äußeren Einflüssen wie Temperatur oder Anlagerung von Atomen sehr stark variieren können. Zusätzlich tragen sie in der Regel eine Ladung, die entweder zu Verarmungs- oder Anreicherungszone im Halbleiter führt. Auf Grund der niedrigen Dotierungskonzentration des CdTe ist es dabei möglich, dass diese sich nicht nur auf einen schmalen Bereich entlang der Korngrenzen beschränken. Es bilden sich dann laterale Bandverbiegungen und elektrische Felder, welche den Ladungsträgertransport zur Korngrenze hemmen oder fördern können. Der gekoppelte Prozess bestehend aus lateralem Antransport an die Korngrenze mit darauffolgender Rekombination, in Verbindung mit der großen Variabilität der Störstellenverteilungen an den Korngrenzen, erscheint deshalb als die wahrscheinlichste Erklärung für die doch beträchtliche Streuung der auftretenden Idealitäten. Ein weiterer Hinweis auf den Einfluss von Korngrenzen ergibt sich aus den beobachteten Verläufen der Aktivierungsenergien. Lediglich zwei Zellen (Abb. 3.11, I Nr. 7, F Nr. 5) zeigen eine Aktivierungsenergie im Bereich der für Volumenrekombination erwarteten 740 meV ($E_g/2$). Andere Zellen liegen mit Werten von bis zu 900 meV deutlich darüber oder zeigen einen starken Anstieg zu hohen Temperaturen (H, Nr. 4). Allen Zellen gemein ist ein deutliches Absinken der Aktivierungsenergie unterhalb von 240 K. Diese Bandbreite und insbesondere das Absinken der Aktivierungsenergie ist im Rahmen der Volumenrekombination, mit einer Aktivierungsenergie von $E_g/2$ auch bei verteilten Störstellen, nicht zu erklären. Dies unterstützt auch eine zur Überprüfung durchgeführte Simulation mit einer gaußförmig verbreiterten Störstelle ($E_t = 600$ meV, $E_{char} = 150$ meV). Im entsprechenden Temperaturbereich steigt E_a zwar mit der Temperatur von 710 meV auf 780 meV etwas an, aber diese Zunahme ist zu gering, um die beobachteten Variationen erklären zu können. Weiterhin wird das Abknicken zu tieferen Temperaturen in keiner Weise beschrieben. Wiederum ist vorstellbar, dass der Einfluss von Korngrenzen eine geeignete Erklärung für diese Phänomene darstellt, insbesondere auch für die großen Idealitäten bei kleineren Spannungen und niedrigeren Temperaturen, wie sie in Abb. 3.17 zu sehen sind. Denkbar ist, dass schon allein der laterale Antransport an die Korngrenzen durch Drift und Diffusion eine Änderung von E_a hervorruft. Ebenfalls vorstellbar ist eine temperatur- und/oder spannungsabhängige Änderung des Ladungszustandes der Korngrenzen, welcher dann in einer Modulation des Korngrenzenrekombinationsstromes resultiert. Auch weitaus massivere Effekte kommen in Betracht, z. B. eine reduzierte Bandlücke an den Korngrenzen oder das Ausbilden von leitfähigen

Kanälen im defektreichen Gebiet zwischen den Körnern. Anhand der aus den Messungen extrahierten Parameter n und E_a ist es jedoch nicht möglich zu entscheiden, ob eine und, wenn ja, welche der angebotenen Möglichkeit zutrifft. Dazu sind zu viele Parameter unbekannt, beispielsweise der Ladungszustand der Korngrenzen. Darüber hinaus sind die auftretenden Variationen zu groß und die vorgeschlagenen Modelle müssten erst einmal genau hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf n und E_a beschrieben werden. Als vielversprechend wird dazu eine temperaturabhängige dreidimensionale Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinien von Zellen mit verschiedenen geladenen Korngrenzen empfohlen. Da dies leider im Rahmen dieser Arbeit nicht bearbeitet werden konnte, bleibt es bei der zusammenfassenden Feststellung:

Das temperatur- und spannungsabhängige Verhalten des Rekombinationsstromes kann nicht durch reine Volumenrekombination beschrieben werden. Am wahrscheinlichsten erscheint ein weiterer Beitrag, der durch die Korngrenzen hervorgerufen wird. Tunneleffekte, die die Idealität und die Aktivierungsenergie beeinflussen, können ausgeschlossen werden.

Abschließend wird noch auf die Abnahme von I_0 nach dem Aktivierungsschritt eingegangen und die Lebensdauer von Überschussladungsträgern abgeschätzt. Die Impedanzmessungen zeigen eine Verkleinerung der Raumladungszone – damit wird nach dem einfachen Modell von Gl. (3.6) eine Abnahme von I_0 erwartet. Aus der Messung der Serienkapazität bei hohen Frequenzen und tiefen Temperaturen ergibt sich dafür ein Faktor von ungefähr 1,6. Dies ist zur Erklärung der auftretenden Faktoren von bis zu 20 bei weitem nicht ausreichend. Es bleibt eine mögliche Reduzierung der Defektdichte im Volumen, an den Korngrenzen oder die Einstellung einer günstigeren Bandverbiegung, an den Korngrenzen durch einen geänderten Ladungszustand derselben. Für den Fall des alleinigen Temperns der Zellen ohne Chlorgas, welches für sich schon eine positive Auswirkung hat, kommen alle drei Möglichkeiten in Betracht. Im Fall des Temperns mit Chlorgas ergibt sich ein zusätzlicher oder unterstützender Beitrag. Die Diffusionskonstante von Cl in CdTe-Einkristallen ist laut [Shaw, 84] $7,6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und damit sehr klein. Ein Einfluss auf das Innere der Kristallite ist daher fraglich. Entlang der Korngrenzen ist jedoch eine schnelle Diffusion möglich, so dass im Wesentlichen eine Modifikation der Korngrenzen als Beitrag zur Reduktion des Stromes vermutet wird. Eindeutig zu beweisen ist dies jedoch nicht, da die Diffusionskonstante im Volumen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist und auch eine schnellere fehlerstellenunterstützte Diffusion im Volumen nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Damit kommt auch wieder die im Kapitel *Impedanz* zur Erklärung der Dotierungserhöhung angebotene Ausbildung des A-Zentrums in Betracht. Man kann spekulieren, ob durch den Übergang von Cadmium-Vakanzen in A-Zentren deren Konzentration und damit die Dichte eines möglichen Rekombinationszentrums abnimmt. Aus Gl. (3.6) folgt, dass mit

$$\tau_0 = \frac{n_i k T W (U)}{2 I_0 (U_D - U)} \quad (3.26)$$

und den I_0 -Werten der aktivierten Zellen die Lebensdauer ermittelt werden kann. Da bei der Bestimmung von I_0 die darin enthaltene Spannungsabhängigkeit von $W(U)/(U_D-U)$ vernachlässigt wurde, werden zur Auswertung ein fester Wert $W(U = 0 \text{ V})$ und eine mittlere Spannung von $U = +0,5 \text{ V}$ verwendet. Für U_D wird ein realistischer Wert von 1 V angesetzt. Die sich ergebenden Lebensdauern sind in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

Zelle	$C_{0,200K}$ [nF/cm ²]	$w_{rlz,200K}$ [μm]	$I_{0,300K}$ [mA/cm ²]	τ_0 [ns]
I, Nr. 7	4,0	2,21	$1,81 \cdot 10^{-7}$	5,9
F, Nr. 5	3,0 - 3,8	2,33 - 3,80	$2,40 \cdot 10^{-7}$	4,7 - 7,6
J, Nr. 5	3,5 - 4,5	1,97 - 2,53	$4,47 \cdot 10^{-7}$	2,1 - 2,7
J, Nr. 7	3,0	2,95	$6,33 \cdot 10^{-8}$	22,5

Tabelle 3.1: Lebensdauer τ_0 und weitere zu dessen Bestimmung verwendete Parameter

Auf Grund der vernachlässigten Spannungsabhängigkeit und der Unsicherheit in der Bestimmung der Raumladungszonenweite sind die ermittelten Lebensdauern mit Fehlern behaftet und deshalb lediglich als Abschätzung der Größenordnung zu verstehen.

3.7.2 Rückkontakt

Für den Rückkontakt ist nur dessen Sperrbereich der Kennlinie zugänglich. Es kann deshalb kein Modell angepasst werden, um n und I_0 zu ermitteln. Die Temperaturabhängigkeit und Unterschiede darin lassen sich jedoch auch im Sperrbereich durch Variation der Temperatur bei einer festen Spannung ermitteln. Abb. 3.18 zeigt die so ermittelte Abhängigkeit und Abb. 3.19 die sich daraus ergebenden Aktivierungsenergien. Die Zellen I, Nr. 7 und 03/116 sind bei tieferen Temperaturen stark von einem nur schwach temperaturabhängigen Parallelwiderstand beeinflusst, weshalb der Verlauf in Abb. 3.18 nahezu horizontal ist. Diese Zellen werden nicht weiter berücksichtigt. Die alternative Bestimmung der Aktivierungsenergie (Abb. 3.20) aus dem in der Anpassung bestimmten Leitwert ($1/R_s$) des Rückkontakts für die Zelle H, Nr. 4 ergibt eine gute Übereinstimmung im betrachteten Temperaturbereich. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass der Rückkontakt der Zelle bei moderaten Vorwärtsspannungen durch einen Serienwiderstand in der Strom-Spannungs-Kennlinie beschrieben werden kann. Der Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit der Rückkontaktstufe im Kapitel *Impedanz* ergibt dahingegen, dass die dort ermittelten Aktivierungsenergien (Abb. 2.22, Tab. 2.1) im entsprechenden Temperaturbereich ungefähr 100 - 150 meV niedriger ausfallen. Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden. Die weiteren wesentlichen Punkte sind: Der Sperrstrom des Rückkontakts der aktivierten Zellen ist gegenüber dem bei den nicht aktivierten deutlich erhöht (siehe auch Abb. 3.8). Die Aktivierungsenergie aller Zellen liegt bei Raumtemperatur im Bereich einer Barrierenhöhe von 600 meV und nimmt zu

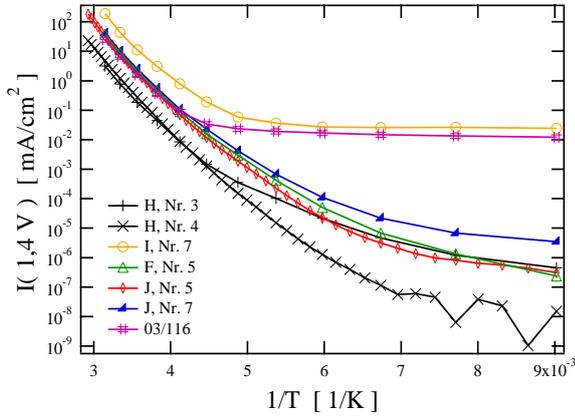


Abbildung 3.18: Temperaturabhängigkeit des Stromes im Bereich der durch den sperrenden Rückkontakt dominierten Strom-Spannungskennlinie bei $U = 1,4 \text{ V}$

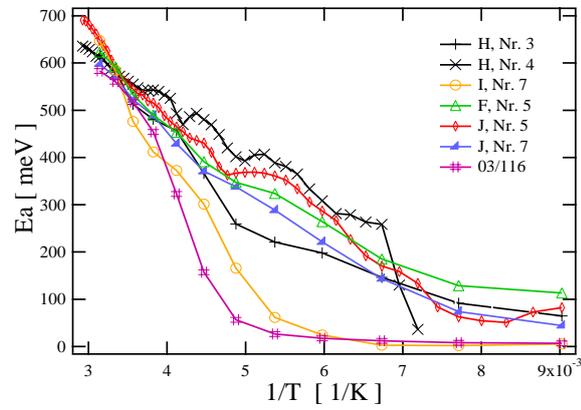


Abbildung 3.19: Temperaturabhängiger Verlauf der Aktivierungsenergien, ermittelt aus den temperaturabhängigen Steigungen in Abb. 3.18

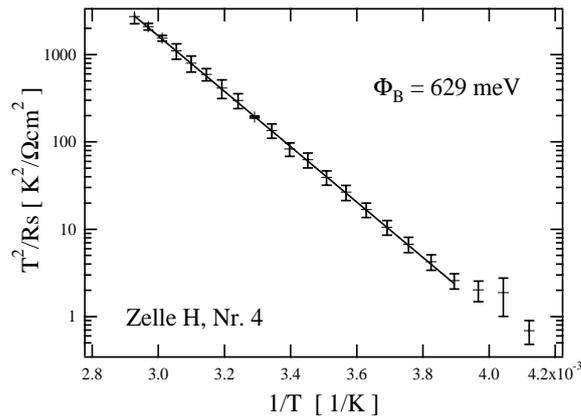


Abbildung 3.20: Temperaturabhängiger Leitwert ($1/R_s$) des Rückkontakts einer unaktivierten CdTe-Solarzelle mit daraus ermittelter Barrierenhöhe Φ_B

tieferen Temperaturen stark ab. Im Rahmen der Streuung ist für den Verlauf von E_a kein Unterschied zwischen den aktivierten und unaktivierten Zellen zu erkennen.

Keine der beiden Standardtheorien über Schottky-Kontakte thermionische Emission und Diffusion beschreibt die starke Temperaturabhängigkeit von E_a . Erwartet wird in beiden Fällen eine konstante Barrierenhöhe ($E_a = \Phi_B$). Ihr Zutreffen ist daher höchst fraglich. In [RW, 88] werden solche Abweichungen vom Idealverhalten als T_0 -Effekt bezeichnet und lassen sich danach oft durch

$$I = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k(T + T_0)}\right) \left[\exp\left(\frac{eU}{k(T + T_0)}\right) - 1\right] \quad (3.27)$$

beschreiben. Verantwortlich gemacht werden dafür spezielle Verteilungen von Ober-

flächenzuständen, nicht gleichmäßig dotierte Oberflächenschichten oder Tunneln. Da der Halbleiter vor Aufbringen des Rückkontakts einem Ätzschritt unterzogen wird, der zu einer starken Veränderung der Oberfläche in Form einer Telluranreicherung führt, erscheinen die beiden erstgenannten Möglichkeiten als möglich. Tunneln ist wie im Fall der Hauptdiode auf Grund der niedrigen Dotierungskonzentration auszuschließen, es sei denn, der Ätzschritt führt zu einer massiven Erhöhung der Dotierungskonzentration. Hierfür gibt es jedoch keine Hinweise. Da nur der Sperrbereich der Rückkontaktdiode experimentell zugänglich ist, ist eine Überprüfung der Formel (3.27) nicht möglich. Weiterhin kann deswegen keine Idealität bestimmt werden, so dass sich nicht feststellen lässt, ob ein störstellengestützter Generations-Rekombinationsstrom zusätzlich zum erwarteten Schottky-Emissionsstrom vorhanden ist. Dies kann vermutet werden, denn Schottky-Kontakte auf den in vielerlei Hinsicht ähnlichen CIGS-Zellen (Copper Indium/Gallium di-Selenide/di-Sulfide) zeigen Idealitäten im Bereich von 1,8, was nur durch einen Störstellenrekombinationsstrom hervorgerufen werden kann. Qualitativ zeigen sie das gleiche Abflachen der Aktivierungsenergie bei tieferen Temperaturen, wie in Abb. 3.19 [Mertens, 03]. Der Schottky-Emissionsstrom spielt daher bei diesen Zellen keine nennenswerte Rolle. Für CdTe wäre aber auch ein Dominieren des Grenzflächenrekombinationsstromes naheliegend, wenn die Wirkung des Ätzschritts, der zur Herstellung qualitativ hochwertiger Kontakte immer notwendig ist, darin besteht, eine sehr defektreiche Oberfläche hervorzurufen. Auf Grund der genannten Einschränkungen ist der genaue Sachverhalt jedoch nicht zu klären.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Serie von CdTe-Solarzellen untersucht, die zur Steigerung des Zellwirkungsgrades 0, 5, 10, 15, 27 und 45 min in einer Chlor/Stickstoff-Atmosphäre behandelt wurden. Nach 10 min Behandlungsdauer ist dabei ein starker Wirkungsgradanstieg zu verzeichnen. Zur Charakterisierung dieser Zellen wurden temperaturabhängige Kapazitäts-Spannungs-, Kapazitäts-Frequenz-, DLTS- und Strom-Spannungs-Messungen durchgeführt. Die Eigenarten, die auf Grund der besonderen Beschaffenheit des Rückkontakts der CdTe-Zelle bei den jeweiligen Messungen zu berücksichtigen sind, wurden herausgearbeitet. Dabei wurde für die Kapazitäts-Spannungs-Messungen eine Korrekturformel abgeleitet. Die im vorliegenden Fall stark eingeschränkte Anwendbarkeit der DLTS-Messungen wurde belegt. Anhand der Impedanz-Messungen konnte eine Abnahme der kombinierten Raumladungszonenweite bereits nach 5-minütiger Aktivierungsdauer verzeichnet werden. Dadurch konnte eine durch die Aktivierung gesteigerte Dotierungskonzentration des CdTe auf Werte im Bereich $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ plausibel gemacht werden. In den Kapazitäts-Frequenz-Messungen wurden drei typische Strukturen gefunden:

- (I) **Hochtemperaturstufe** Grenzflächen- und Volumenstörstellen sowie Störstellen an den lateralen Korngrenzen des CdTe wurden als mögliche Ursache dieser Stufe diskutiert.
- (II) **Rückkontaktstufe** Es wurde gezeigt, dass die Rückkontaktstufe ein Resultat der Gegendiode des Rückkontakts ist. Aus der Temperaturabhängigkeit der Rückkontaktstufe konnten Aktivierungsenergien von 366 bis 494 meV für den differentiellen Widerstand des Rückkontakts ermittelt werden. Bei den unaktivierten Zellen ist die Rückkontaktstufe kaum zu erkennen. Es wurde ein Modell vorgestellt, welches dies durch die niedrige Dotierungskonzentration dieser Zellen und das dadurch bedingte Verschmelzen der Raumladungszonen von Haupt- und Rückkontaktdiode erklären kann.

(III) Tieftemperaturstufe Diese Stufe wurde auf Störstellen oder die dielektrische Relaxation zurückgeführt. Für letzteren Fall wurden ein einfaches und ein verfeinertes Kompensationsmodell vorgestellt. Beide Modelle ergaben, dass die Dotierung des aktivierten CdTe durch ein Niveau mit einer Mindestdiefe von ca. 200 meV bzw. 100 meV und nicht durch eine flache Dotierung mit wenigen meV gegeben sein muss. Als potentieller Kandidat für den beteiligten Akzeptor wurde das A-Zentrum ($V_{Cd}Cl_{Te}$) mit einer Tiefe von 120 - 140 meV ausgemacht.

Im Rahmen des Kapitels *Strom-Spannung* konnte gezeigt werden, dass ein merklicher Beitrag der Rekombination an der CdS/CdTe-Grenzfläche zum Vorwärtsstrom der unbeleuchteten Hauptdiode ausgeschlossen werden kann. Als Ursache des Vorwärtsstroms wurden verschiedene Varianten der Volumen-Rekombination diskutiert. Keine der Varianten konnte das gemessene Verhalten, insbesondere bei tieferen Temperaturen, vollständig erklären. Die Betrachtung der Tunnelstrombeiträge ergab, dass diese im vorliegenden Fall keine Auswirkungen auf den temperaturabhängigen Verlauf der Idealität und der Aktivierungsenergie der Volumenrekombination haben. Als mögliche Ursache der Abweichungen wurde ein zusätzlicher Einfluss von Störstellen an lateralen Korngrenzen diskutiert. Es wurde gezeigt, dass der Haupteffekt der Aktivierung aus der Abnahme von I_0 und damit verbunden einer Zunahme der offenen Klemmspannung und des Wirkungsgrades besteht. Eine Betrachtung mit Hilfe des Kennlinienmodells ergab, dass die Abnahme im Wesentlichen auf einer Verringerung der Rekombinationsstärke beruht. Die Größenordnung der Lebensdauer von Überschussladungsträgern wurde für die aktivierten Zellen bestimmt. Sie beträgt 10 ns. Die im Sperrbereich der Rückkontaktdiode bestimmte Temperaturabhängigkeit zeigte mit fallender Temperatur stark abnehmende Aktivierungsenergien sowohl für aktivierte als auch für unaktivierte Zellen. Weder die thermionische Emissions-Theorie noch die Diffusions-Theorie konnten diesen Verlauf erklären. Verschiedene mögliche Ursachen für die Abweichungen wurden diskutiert.

Für zukünftige Untersuchungen können einige Empfehlungen gegeben werden: So wären zur Untermauerung der Befunde mehr experimentelle Variationen bei der Herstellung der Zellen und eine größere statistische Basis wünschenswert: Ist es möglich, kurz aktivierte Zellen ohne signifikanten Leckstrom herzustellen? Welche Ergebnisse liefern Messungen an solchen Zellen? Besteht die vermutete Korrelation zwischen Leckstrom und großem DLTS-Peak auch bei einer größeren Anzahl von Zellen? Interessant wäre es, den Zeitbereich der Aktivierung mit den größten Veränderungen (0 - 10 min) feiner abgestuft zu untersuchen. Einfache Maßnahmen, wie die Herstellung von dickeren Zellen und Messungen im Helium-Kryostaten bei tieferen Temperaturen, könnten die genaue Bestimmung der Dotierungskonzentration unaktivierter Zellen und ein besseres Verständnis des Tieftemperaturverhaltens bewirken. Um weitere Hinweise auf den Wirkungsmechanismus der Aktivierung zu bekommen, sollten dringend Untersuchungen an einer Serie von Zellen vorgenommen werden, bei denen der Chlorgasdruck variiert (von „zu wenig“ bis „zu viel“). Darüber hinaus wäre vom wissenschaftlichen Standpunkt her die Fertigung

von Zellen aus CdTe-Einkristallen interessant: Lassen sich diese genauso gut aktivieren wie herkömmliche Zellen oder ist dazu eine polykristalline Schicht notwendig? Inwiefern spielen Art und Herstellungsbedingungen des Einkristalls eine Rolle? Sind Auswirkungen der fehlenden Polykristallinität in den Messungen festzustellen? Welche Wirkungsgrade lassen sich mit solchen Zellen zu erzielen? Tritt, auf Grund der herstellungsbedingt größeren CdTe-Schichtdicke, ein Serienwiderstand auf? Welches Potential lässt sich für den Wirkungsgrad abschätzen, wenn der Einfluss des Serienwiderstandes herausgerechnet wird? Besonders vielversprechend erscheinen Versuche mit Einkristallen, die durch geeignetes Tempern in Tellur-Atmosphäre mit darauf folgendem schnellem Abkühlen p-Dotierungskonzentrationen von $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ erreichen können. Hier ist vor allem die Frage nach dem Defektspektrum interessant. Möglicherweise lässt sich das Tempern in Tellur-Atmosphäre auch als Alternative zur herkömmlichen Aktivierung oder als zusätzlicher Zwischenschritt auf polykristalline CdTe-Schichten übertragen. Voraussetzung dafür ist, dass die bei den Einkristallen benötigte Behandlungsdauer von mehreren Tagen bei den erheblich dünneren polykristallinen Schichten auf ein praktikables Niveau sinkt. Entsprechende Versuche werden daher empfohlen. Eine weitere Alternative sind Versuche mit Stickstoff-Dotierung. Die Herausforderung hierbei ist, die in MBE-Anlagen (Molekular Beam Epitaxy) an einkristallinen Schichten durch plasmaangeregten Stickstoff erreichte Dotierung auf polykristalline Schichten zu übertragen. In einem ersten Schritt empfiehlt sich jedoch eine Überprüfung, ob aus den einkristallinen Schichten funktionsfähige Zellen hergestellt werden können.

Kapitel 5

Summary

In this work a series of CdTe solar cells was investigated. The cells were treated in a nitrogen/chlorine atmosphere for 0, 5, 10, 15, 27 and 45 min prior to back contact deposition in order to increase efficiency. After 10 min exposure a strong enhancement of cell performance is noticed. To characterize these cells temperature dependent capacitance-voltage, capacitance-frequency, deep level transient spectroscopy and current-voltage measurements were carried out. The particularities that have to be considered for the respective measurements due to the special composition of the back contact of the CdTe cell have been worked out. In doing so a correction formular for the current-voltage measurements could be derived. The strong limited applicability of deep level transient spectroscopy measurements for the present case was shown. From the impedance measurements a decrease in the width of the combined space charge region could already be noticed after 5 minutes activation. From this an increase in doping concentration to values of $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ due to activation could be made plausible. Three typical structures were found in the capacitance-frequency measurements:

- (I) **High temperature step** Interface and bulkstates as well as trap states at the lateral grain boundaries were discussed as a possible reason for this step.
- (II) **Back contact step** It was shown that the back contact step results from the counterdiode due to the back contact. From the temperature dependance of the back contact step activation energies for the differential resistance of the back contact ranging from 366 to 494 meV could be determined. For unactivated cells the back contact step is hardly observable. A model was presented wich could explain this behavior by means of the low doping concentration which results in fusion of the space charge regions from the main and back diode.
- (III) **Low temperature step** This step was ascribed to defect levels or dielectric relaxation. For the latter case both a simple and a sophisticated compensation model

were presented. Both models reveal that doping of activated CdTe has to arise from a defect level with a minimum energy of 200 meV and 100 meV respectively, and not from shallow doping levels. As potential candidate for the involved acceptor the A center ($V_{Cd}Cl_{Te}$) with an energetic depth of 120 - 140 meV was identified.

Within the framework of chapter *Strom-Spannung* it could be shown that a noticeable contribution of recombination at the CdS/CdTe interface to the forward current of the unlighted main diode could be excluded. Different variants of bulk recombination were discussed as cause of the forward current. None of the variants could completely explain the whole measured behavior, especially for low temperatures. Regarding the contribution from tunneling current no influence on the temperature dependance of ideality and bulk recombination activation energy was found in the present case. As possible origin of the deviations an additional influence from lateral grain boundaries was discussed. It was shown that the main effect of activation consists in reduction in I_0 and as a consequence thereof an increase in open circuit voltage and efficiency. Examinations using the junction current model showed that the decrease is mainly due to reduction of recombination strength. The lifetime for excess charge carriers for the activated cells could be appointed to the order of 10 ns. The temperature dependance determined in the reverse bias region of the back contact showed a strong decrease in activation energy with falling temperature. Neither the thermionic emission theory nor the diffusion theory could explain this curve progression. Different possible reasons for the deviations were discussed.

Literaturverzeichnis

- [Antec] ANTEC Solar Energy GmbH
Emil-Paßburgstr. 1
99310 Arnstadt
(www.antec-solar.de)
- [Berding, 99] M.A. Berding
Native defects in CdTe
Phys. Rev. B 60 (12) (1999) 8943
- [BO, 92] P. Blood and J. W. Orton
*The electrical characterization of semiconductors:
Majority carriers and electron states*
Academic Press, London 1992
- [Castaldini, 98] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, and J. Pi-
queras
Deep energy levels in CdTe and CdZnTe
J. Appl. Phys. 83 (4) (1998) 2121
- [Chen, 84] M.D. Chen, D.V. Lang, W.C. Dautremont-Smith, A.M. Sergent,
and J.P. Harbison
Effects of leakage current on deep level transient spectroscopy
Appl. Phys. Lett. 44 (8) (1984) 790
- [Dobson, 00] K.D. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes, and D. Cahen
Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells
Solar Energy Materials & Solar Cells 62 (2000) 295
- [Dolega, 63] U. Dolega
Theorie des pn-Kontaktes zwischen Halbleitern mit verschiedenen
Kristallgittern
Zeitschrift für Naturforschung, Teil A 18 (1963) 653

- [Ernst, 99] M. Ernst
Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) Untersuchungen an Siliciumoxid/Silicium-Grenzflächen
Diplomarbeit, ISFH, Universität Hannover, 1999
- [FB, 83] A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube
Fundamentals of solar cells
Academic Press, New York 1983, S. 119
- [Fiederle, 94] M. Fiederle, D. Ebling, C. Eiche, D.M. Hofmann, M. Salk, W. Stadler, K.W. Benz, and B.K. Meyer
Comparison of CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe and CdTe_{1-x}Se_x Crystals:
Application for g- and X-Ray Detectors
J. Cryst. Growth 138 (1994) 529
- [Goradia, 86] C. Goradia and M.G. Goradia
Theory of high efficiency (Cd,Zn)S/CuInSe₂ thin film solar cells
Solar Cells 16 (1986) 611
- [Hage-Ali, 92] M. Hage-Ali and P. Siffert
Status of semi-insulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A (322) (1992) 313
- [Hall, 52] R.N. Hall
Electron hole recombination in germanium
Phys. Rev. 87 (1952) 387
- [Hofmann, 92] D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, and D. Sinerius
Identification of chlorine A center in CdTe
Phys. Rev. B 45 (11) (1992) 6247
- [Hurkx, 89] G.A.M. Hurkx, F.G. O'Hara, and M.P.G. Knuvers
Modelling forward biased tunneling
Proc. Europ. Solid State Device Res. Conf. Berlin (1989) 793
- [Hurkx, 92] G.A.M. Hurkx, H.C. de Graaff, W.J. Kloostermann, and M.P.G. Knuvers
A new analytical diode model including tunneling and avalanche breakdown
IEEE Transactions on Electron Devices Vol. 39, No. 9 (1992) 2090
- [Isett, 84] L.C. Isett
Characterization of CdS/CdTe thin-film solar cells by admittance

- spectroscopy and deep-level transient spectroscopy
J. Appl. Phys. 56 (1984) 3508
- [Istratov, 98] A.A. Istratov, O.F. Vyvenko, H. Hieslmair, and E.R. Weber
Critical analysis of weighting functions for the deep level transient spectroscopy of semiconductors
Meas. Sci. Technol. 9 (1998) 477
- [Kimmerling, 74] L.C. Kimmerling
Influence of deep traps on the measurement of free carrier distributions in semiconductors by junction capacitance techniques
J. Appl. Phys. 45 (4) (1974) 1839
- [Komin, 03] V. Komin, B. Tetali, V. Viswanathan, S. Yu, D.L. Morel, and C.S. Ferekides
The effect of the CdCl₂ treatment on CdTe/CdS thin film solar cells studied using deep level transient spectroscopy
Thin Solid Films 431 - 432 (2003) 143
- [Lang, 74] D.V. Lang
Deep level transient spectroscopy: A new methode to characterize traps in semiconductors
J. Appl. Phys. 45 (7) (1974) 3023
- [Lyahovitskaya, 00] V. Lyahovitskaya, L. Chernyak, J. Greenberg, L. Kaplan, and D. Cahen
Low temperature post-growth self-doping of CdTe single crystal due to controlled deviation from stoichiometry
J. Appl. Phys. 88 (7) (2000) 3976
- [Marfaing, 01] Y. Marfaing
Impurity doping and compensation mechanisms in CdTe
Thin Solid Films 387 (2001) 123
- [Mertens, 03] V. Mertens
Persönliche Mitteilung
Universität Oldenburg, 2003
- [Niemegeers I, 96] A. Niemegeers and M. Burgelman
Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells
J. Appl. Phys. 81 (6) (1997) 2881
- [Niemegeers II, 96] A. Niemegeers and M. Burgelman
Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar

cells

Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington D.C., USA (1996) 901

- [Niemegeers I, 98] A. Niemegeers, S. Gillis, and M. Burgelman
Interpretation of capacitance spectra in the special case of novel thin film CdTe/CdS and CIGS/CdS solar cell device structures
Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien (1998) 1071
- [Niemegeers II, 98] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos, and H.W. Schock
Model for electronic transport in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells
Prog. Photovolt. 6 (1998) 407
- [Niemegeers III, 98] A. Niemegeers, S. Gillis, and M. Burgelman
A user program for realistic simulation of polycrystalline hetero-junction solar cells: SCAPS-1D
Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien (1998) 672
- [Rau, 99] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H.W. Schock, J.-F. Guillemoles, L. Kronik, and D. Cahen
Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and devices
J. Appl. Phys. 86 (1999) 497
- [RW, 88] E.H. Rhoderick and R.H. Williams
Metal-Semiconductor Contacts
Clarendon Press, Oxford 1988, S. 139
- [Scheer, 61] J.J. Scheer and J. Van Laar
Photo-electric emission from cadmiumtelluride
Philips Res. Rep. 16 (1961) 323
- [Schmitt, 98] M. Schmitt
Admittanzspektroskopie an Cu(In,Ga)Se₂-Filmen und -Solarzellen
Dissertation, Universität Bayreuth, 1998
- [Scholz, 00] K. Scholz
Untersuchungen zur Defektstruktur an hochohmigem p-CdTe
Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000
- [Shaw, 84] D. Shaw and E. Watson
J. Phys. C: Solid State Phys. 17 (1984) 4945

- [Sittinger, 03] V. Sittinger
Persönliche Mitteilung
Fraunhofer IST, Braunschweig, 2003
- [Smith, 77] D.L. Smith
Recombination currents in a p-n heterojunction diode
Physica status solidi (a) 44 (1977) 381
- [SNS, 57] C.T. Sah, R.N. Noyce, and W. Shockley
Carrier generation and recombination in p-n junction and p-n junction characteristics
Proc. Instn. Radio Engrs., No 45 (1957) 1228
- [SR, 52] W. Shockley and W. T. Read
Statistics of the recombination of holes and electrons
Phys. Rev. 87 (1952) 835
- [Sze, 81] S. M. Sze
Physics of semiconductor devices
Wiley, New York 1981, S. 639
- [US, 86] K. Unger und H. G. Schneider
Verbindungshalbleiter
Akadem. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig 1986
- [Walter, 94] T. Walter
Herstellung und optoelektronische Charakterisierung polykristalliner I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter und darauf basierender Heteroübergänge für Dünnschichtsolarzellen
Dissertation, Universität Stuttgart, 1994
- [WE, 94] H.-G. Wagemann und H. Eschrich
Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung
Teubner, Stuttgart 1994
- [Weigel, 93] E. Weigel
Züchtung und Charakterisierung von undotierten und dotierten CdTe-Einkristallen aus tellurreichen Schmelzlösungen
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1993
- [Werner, 85] J. Werner and W. Peisel
Phys. Rev. B 31 (1985) 6881
- [Wu, 01] X. Wu, W.C. Keane, R.G. Dhere, C. Dehart, D.S. Albin, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, and P. Sheldon

16.5 %-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell
Proc. 17th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., Munich (2001) 995

[Zanio, 78]

K. Zanio
Semiconductors and Semimetals
Vol. 13, Academic Press, New York 1978

Anhang A

Simulationsparameter

Alle in dieser Arbeit gezeigten Simulationen wurden mit dem von M. Burgelman und A. Niemegeers an der Universität Gent entwickelten Simulationsprogramm für Dünnschichtsolarzellen *SCAPS-1D* durchgeführt. Dieses Programm erlaubt die Simulation von temperatur- und beleuchtungsabhängigen Strom-Spannungs-, Kapazitäts-Spannungs-, Kapazitäts-Frequenz- und Quantenausbeute-Messungen. Die Grundlage des Programms ist die gleichzeitige numerische Lösung der gekoppelten eindimensionalen Kontinuitätsgleichungen für freie Elektronen und Löcher sowie der Poissongleichung. Eine detaillierte Beschreibung findet man in [Niemegeers II, 96] und [Niemegeers III, 98]. Die folgende Tabelle gibt die Werte der in allen Simulationen gleichen Parameter an.

Parameter	CdS	CdTe
E_g [eV]	2,45	1,48
χ [eV]	4,5	4,5
ε	10,0	10,0
N_L [cm^{-3}]	$1,5 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{18}$
N_V [cm^{-3}]	$1,8 \cdot 10^{19}$	$7,6 \cdot 10^{18}$
$v_{th,n}$ [cm s^{-1}]	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
$v_{th,p}$ [cm/s]	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
μ_n [$\text{cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	50	80
μ_p [$\text{cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	20	80

Tabelle A.1: Werte der in allen Simulationen gleichen Parameter

Anhang B

Photovoltaische Kenngrößen der untersuchten CdTe-Solarzellen

Zelle	Akt.-Dauer [min]	η [%]	U_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]
H, Nr. 3	0	3,5	0,599	15,6
H, Nr. 4	0	3,6	0,598	16,01
N, Nr. 2	5	3,2	0,494	15,37
N, Nr. 4	5	3,2	0,519	14,93
N, Nr. 5	5	4,1	0,556	16,31
M, Nr. 2	10	7,9	0,682	20,03
M, Nr. 7	10	9,0	0,715	20,49
I, Nr. 4	15	10,9	0,794	20,16
I, Nr. 7	15	11,0	0,794	20,33
I, Nr. 9	15	10,5	0,774	20,58
F, Nr. 3	27	10,1	0,778	20,69
F, Nr. 5	27	10,9	0,797	20,85
J, Nr. 5	45	10,8	0,784	21,0
J, Nr. 7	45	11,1	0,787	21,15

Tabelle B.1: Photovoltaische Kenngrößen der untersuchten CdTe-Solarzellen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen herzlich danken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen habe. Im Einzelnen danke ich:

- Prof. Dr. Jürgen Parisi für die Übernahme des Erstgutachtens und die Möglichkeit an der Universität Oldenburg zu promovieren.
- Priv.-Doz. Dr. Uwe Rau für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Dr. Rolf Reineke-Koch für die gründliche inhaltliche Durchsicht des Manuskripts.
- Dr. Volker Sittinger für angeregte Diskussionen, die Versorgung mit Literatur und die fortwährende Unterstützung.
- Dipl.-Dok. Simone Peist für das Korrekturlesen des Manuskripts, die ausgezeichneten Verbesserungsvorschläge und die beständige Motivation zur Vollendung dieser Arbeit.
- Meinen ehemaligen Kollegen Dr. Karsten Oehlstrom, Dr. Gisbert Leimkühler, Dr. Marc Köntges, Dipl.-Ing. Gerd Sagawe, Dip.-Min. Oliver Bartelt, Ursula Neff, Dr. Juan Rechid, Dr. Andreas Kampmann, Dipl.-Phys. Barbara Schöne Harms und Dr. Roland Gosslich für ihre Unterstützung, die zahlreichen spannenden Diskussionen, nicht nur über Fachfragen und für die schöne Zeit mit ihnen, auch außerhalb des Instituts.
- Dr. Karsten Deibel für ergiebigen Wissensaustausch und Diskussionen.
- Dr. Manuel Campo für die Präparation der Proben.
- Dipl.-Phys. Markus Ernst für die Einweisung in den DLTS-Messplatz und die Erläuterung des Programmcodes.
- Meinen Eltern für ihre anhaltende Unterstützung auf dem Weg zu dieser Arbeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten	Stephan Ulrich geb. am 30. Juni 1970 in Freiburg i. Brg. Staatsangehörigkeit: deutsch E-Mail: s.ulrich@web.de
Schulbildung	
1976 – 1980	Grundschule in Merzhausen
1980 – 1989	Staudinger Gesamtschule in Freiburg i. Brg. Abschluss: Abitur mit Note 2,1 (gut)
Zivildienst	
01.1990 – 03.1991	Arbeitsgemeinschaft Gefährdetenhilfe und Jugendschutz in Freiburg i. Brg.
Hochschulbildung	
10.1991 – 01.1998	Studium der Physik an der Universität Heidelberg Abschluss mit Note 1,6 (gut) Thema der Diplomarbeit: <i>Infrarotspektroskopie an dünnen Silicid-Schichten</i>
Berufserfahrung	
01.1999 – 04.2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal
Promotion	
07.2000 – 02.2005	Institut für Physik der Universität Oldenburg Abschluss mit Note 2 (cum laude) Thema der Dissertation: <i>Elektrische Charakterisierung von chloargasaktivierten CdTe-Solarzellen</i>

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Hannover, den 22. Juni 2005

(Stephan Ulrich)