

Verlustanalyse für die Leerlaufspannung von
galvanisch hergestellten Dünnschichtsolarzellen
auf Basis von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ auf flexiblen
Metallsubstraten

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

Anton Werth

geboren am 27.04.1982

in Protwino (Russische Föderation)

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Parisi
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. M. Powalla
Tag der Disputation: 10. Juli 2013

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Abstract	7
1. Einleitung	9
2. Grundlagen	13
2.1. Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ als photovoltaisches Material	13
2.1.1. Defekte	13
2.1.2. Korngrenzen	15
2.2. Aufbau und Herstellung von CIGS-Solarzellen	16
2.3. Energieschema der CIGS-Solarzelle	18
2.4. Effizienz und Kenngrößen der Solarzelle	20
2.5. Potential zur Effizienzsteigerung für das betrachtete Zellsystem	25
3. Grundcharakterisierung	27
3.1. Probenbezeichnung	27
3.2. Strom-Spannungs-Charakteristik bei Standardtestbedingungen	28
3.2.1. Kenngrößen der Solarzellen aus dem Laborprozess	28
3.2.2. Vergleich von Solarzellen mit Absorberschichten aus der Pilotanlage mit denen aus dem Laborprozess	31
3.3. Temperatur- und beleuchtungsabhängige Strom-Spannungs-Messungen (IV-T)	32
3.4. Quanteneffizienz	36
3.5. Spannungsabhängige Kapazitätsmessungen	38
3.6. Schlussfolgerungen und Strategie zu weiteren Untersuchungen	40
4. Einfluss lateraler Inhomogenitäten auf die Leerlaufspannung	43
4.1. Ortsaufgelöste Photolumineszenz	43
4.2. Laterale Inhomogenitäten der Absorberschichten aus dem Labor- bzw. Pilotprozess	44
4.3. Beitrag der Absorberinhomogenitäten zur Reduktion der V_{oc}	50
4.4. Kapitelzusammenfassung	54

5. Elektronische Defektzustände in CIGS-Solarzellen	57
5.1. Charakterisierungsmethoden	57
5.1.1. Admittanzspektroskopie	57
5.1.2. Transientenspektroskopie tiefer Störstellen (DLTS)	61
5.2. Defektzusammensetzung	64
5.2.1. Die Signaturen S1 und S2	66
5.2.2. Die N1-Signatur	69
5.2.3. Die N2-Signatur	72
5.2.4. Die Signaturen D1, D2 und D3	73
5.2.5. Meyer-Neldel-Abhängigkeit der Störstellenparameter	74
5.3. Einfluss des Substratmaterials auf die Defektzusammensetzung	76
5.4. Einfluss von Sauerstoff auf die Defektzusammensetzung	79
5.5. Beitrag der Defekte zur Reduktion der V_{oc}	80
5.6. Kapitelzusammenfassung	86
6. Zusammenfassung	89
Literaturverzeichnis	93
A. Anomalien in IV-Kennlinien	107
A.1. Äquivalentes Ersatzschaltbild für nicht ideale IV-Kennlinien	107
A.2. Mathematische Beschreibung nichtidealer IV-Kennlinien und Vorgehen beim Modellieren	110
A.3. Anwendung für Rollover bei niedrigen Temperaturen	112
A.4. Anomalien in IV-Kennlinien unter Rotlichtbeleuchtung	115
A.5. Kapitelzusammenfassung	117
B. Lebenslauf	119
C. Erklärung	121
D. Veröffentlichungsliste	123
E. Danksagung	125

Kurzfassung

Diese Arbeit befasst sich mit galvanisch hergestellten CIGS-Dünnschichtsolarzellen auf flexiblen Stahlsubstraten, welche aus industriellen Pilot- und Laborprozessen stammen und deren Wirkungsgrade im Vergleich zu Solarzellen mit vakuumtechnisch abgeschiedenem Absorber deutlich geringer und zum Teil auch mit erheblicher Streuung ausfallen. Die diesen Wirkungsgraden zugrunde liegende Verluste sind elektrischer Natur und bewirken vor allem eine Reduktion der Leerlaufspannung. Zur Untersuchung der die Leerlaufspannung limitierenden Mechanismen wurden Solarzellen aus zwei unterschiedlichen Anlagen (Pilotanlage, Laboranlage) sowie Proben mit unterschiedlichen Pufferschichten (CdS , In_2S_3) und Substratmaterialien (Cr-Stahl, Ti) betrachtet.

Durch die Analyse der Aktivierungsenergie des Sättigungstroms wurde die Rekombination an der Grenzfläche zwischen den Absorber- und der Pufferschichten als dominierender Verlustmechanismus in den meisten Solarzellen mit einem In_2S_3 -Puffer festgestellt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien dieser Proben weisen teilweise stark ausgeprägte Anomalien (Roll-over, Kink) bereits bei Raumtemperatur auf. Diese Anomalien wurden mit einer (zu hohen) Potenzialbarriere erklärt, welche am Heteroübergang, vermutlich durch variierende bzw. nicht ausreichende reproduzierbare chemische Eigenschaften des Puffermaterials, entsteht. Die Leerlaufspannung der Solarzellen mit einem CdS -Puffer ist dagegen durch Störstellenrekombination im Halbleitervolumen limitiert.

Der Beitrag lateraler Schwankungen der Absorberqualität zur Reduktion der Leerlaufspannung wurde durch orts aufgelöste Photolumineszenzmessungen quantifiziert und ihr Einfluss auf die integral messbaren Zellparametern durch einen Multiduideneinsatz simuliert. Die Simulationen liefern einen deutlichen Hinweis, dass die Leerlaufspannung nur in schwachem Ausmaß durch laterale Inhomogenitäten der elektronischen Absorberqualität beeinflusst wird. Aus dem Unterschied in der Photolumineszenzamplitude konnte auf unterschiedlich stark ausgeprägte nichtstrahlende (SRH) Rekombination geschlossen werden.

Elektrisch aktive Defektzustände in der Bandlücke wurden mittels temperaturabhängiger Admittanz-Spektroskopie und transientser Störstellenspektroskopie untersucht, wobei sieben verschiedene Signaturen, davon vier tiefe mit $E_a > 300 \text{ meV}$, identifiziert werden konnten. Durch die Variation des Substratmaterials und der atmosphärischen Bedingungen während des Selenisierungsprozesses wurden die Eindiffusion von Eisen bzw. Sauerstoff als Ur-

sachen für tiefe Bandlückenzustände betrachtet. Bei den Laborproben auf Cr-Stahl und Ti-Substraten wurde eine identische Defektzusammensetzung beobachtet, wodurch Eisendiffusion aus dem Substrat als die Defektquelle (im Bereich der jeweiligen Methodenempfindlichkeit) ausgeschlossen werden konnte. Die Auswertung der Defektkonzentrationen ergab dagegen, dass ein erhöhter Sauerstoffbeitrag während der Selenisierung zu einem Anstieg der Dichte tiefer Zustände (N2, D1, D2) führt. Dabei kann die D2-Signatur durch den Vergleich mit gerechneten Defekt-Übergangsenergien mit hoher Wahrscheinlichkeit dem O_{Se} -Zustand zugeordnet werden. Die in den untersuchten Proben nachgewiesenen Verluste in der Leerlaufspannung zeigen eine Korrelation mit der Dichte des N2-Zustands, woraus folgt, dass Defekte, die durch Einbau von Sauerstoff entstehen, eine Reduktion der Leerlaufspannung bewirken können.

Abstract

The object of this work are thin film solar cells with electroplated CIGS absorber originating from industrially pilot line as well as from laboratory processes. The efficiency of these solar cells is significantly below the reported values for devices with vacuum processed absorber films, mainly due to the reduced open circuit voltage owing to electronic losses. Investigation of the limiting mechanisms for V_{oc} were performed by characterization and comparison of devices from different processes and/or with varied buffer (CdS, In_2S_3) or substrate (Cr-steel, Ti) materials.

Saturation current analysis revealed the recombination at the absorber/buffer interface to be the dominant loss mechanism for the most of solar cells with In_2S_3 buffer layer. Moreover, most of the devices with In_2S_3 buffer exhibit distortions of the current-voltage curves (kink & roll over) even at room temperature. These anomalies were explained with a transport barrier at the heterojunction which probably arises due to modified chemical properties of In_2S_3 . In contrast, the open circuit voltage of solar cells with CdS buffer layer appears to be limited by defect-mediated band-to-band recombination.

To assess the impact of lateral inhomogeneities on the electrical losses, micro-photoluminescence maps of the absorber films were measured. The corresponding V_{oc} -limitation was quantified with a multidiode simulation tool in which the local quasi-Fermi-level splitting defined the open circuit voltage of the microdiodes. The simulation results clearly showed that the measured fluctuation of the electronic absorber quality is not sufficient to account for the V_{oc} reduction observed in the cell structures. From the results obtained from a thorough analysis of the defect landscapes of different samples it was concluded, that non-radiative recombination of excess charge carriers via defects is the main limiting process for the V_{oc} .

Up to seven electrically active states in the absorber band gap were identified by means of admittance spectroscopy and DLTS, four of them having an activation energy $E_a > 300 \text{ meV}$. Using samples with different substrate materials and samples processed under different atmospheres during selenisation step the influence of iron from the substrate and oxygen on the defect concentration was investigated. From the identically defect landscape found in samples processed in the laboratory facility on Ti and Cr-steel the iron diffusion from the substrate could be excluded as a defect source. An increase of the oxygen concentration during selenisation in the RTP chamber leads to an increase of the concentrations of the defect states

N2, D1 and D2. The activation energy of the latter one corresponds to the theoretically calculated transition energy of the extrinsic antisite defect O_{Se} . A correlation between V_{oc} losses and increasing of N2 concentration was shown. This result allows to conclude, that oxygen incorporation during the growth of chalcopyrite thin films causes substantial reduction of the accessible open circuit voltage due to defect recombination in the space charge region.

1. Einleitung

Die Globalisierung und die wachsende Erdbevölkerung führen zu einem stetig steigenden Energiebedarf, welcher heutzutage hauptsächlich durch fossile Ressourcen, wie Öl, Erdgas und Kohle, sowie Kernenergie gedeckt wird. Diese Energiegewinnung wird aufgrund ihrer schädlichen Auswirkungen auf die Umwelt kritisiert. Durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entsteht Kohlendioxid, welches den Treibhauseffekt auf unserem Planeten unterstützt. Von Kernkraftwerken produzierter Abfall besteht zum größten Teil aus U^{238} mit der Halbwertszeit von 4.5 Milliarden Jahren [1]. Bisher gibt es keinen Weg den Zerfallsprozess zu beschleunigen, daher muss Atommüll gelagert werden, bis die Strahlung auf einen natürlichen Wert abgeklungen ist. Eine realistische Abschätzung der Kosten, die über die gesamte Dauer der Endlagerung entstehen werden, ist heute kaum möglich. Der Betrieb von Atomkraftwerken ist stets mit dem Risiko eines Unfalls verbunden, wobei die Schäden bei einem GAU die Deckungssumme (€2.5 Milliarden, Atomgesetz) um das Vielfache übersteigen können (Tschernobyl). Durch eine Berücksichtigung der Kosten für die Endlagerung und eine Anpassung der Deckungssumme kann die Wirtschaftlichkeit der Atomenergie unter Frage gestellt werden.

Ein weiteres Problem, mit dem die Menschheit in Zukunft zu kämpfen hat, ist die Begrenztheit fossiler Ressourcen sowie von Uranerz in der Erdkruste. Obwohl es keine klare Antwort gibt, wann Kohlenwasserstoffe knapp werden und den menschlichen Energiebedarf nicht mehr decken können, wird der Zeitpunkt irgendwann kommen, möglicherweise sogar in den nächsten Jahrzehnten [2].

Um unseren Planeten für die nachfolgenden Generationen zu erhalten und uns außerdem vor der Knappheit der Kohlenwasserstoffe zu sichern, ist eine baldige Umstellung in der globalen Energiepolitik notwendig, wobei die Energie aus erneuerbaren Quellen eine dominierende Rolle spielen muss. Den Anfang dieser Wende erleben wir bereits. Der Grundstein wurde mit dem Unterzeichnen des Kyoto-Abkommens gelegt, in dem sich die Industrieländer verpflichtet haben, den Ausstoß von CO_2 zu reduzieren. Dadurch wurde die Nachfrage nach erneuerbaren Energien stimuliert, und dies förderte gleichzeitig Industrie und Forschung auf diesem Gebiet. Deutschland gilt als einer der Vorreiter der grünen Politik und konnte 2011 den Strom im Netz zu 20% aus erneuerbaren Quellen (Windkraft - 8%, Biomasse - 6%, Solar- und Hydroenergie - je 3%) erzeugen [3].

1. Einleitung

Die Photovoltaik erlebte in der letzten Dekade ein enormes Wachstum. Laut EPIA¹ hat sich die Gesamtleistung der weltweit installierten Anlagen zwischen 2001 und 2011 von 1,8 auf 67 GW gesteigert, wobei zwei Drittel davon auf den europäischen Marktanteil fallen (insbesondere Italien mit 33% und Deutschland mit 27%) [4]. In Deutschland hat das Erneuerbare-Energie-Gesetz eine wichtige Rolle für die Photovoltaikentwicklung gespielt. Dieses sicherte eine Vergütung für die Stromeinspeisung aus erneuerbaren Energiequellen und machte damit die Installation von Solarmodulen zu einer attraktiven Investition. Damit sich Photovoltaik langfristig auf dem Energiemarkt etablieren kann, müssen die Herstellungskosten im Verhältnis zur Leistung ($\text{€} / W_{\text{peak}}$) gesenkt werden, so dass Solarstrom auch ohne Subventionen konkurrenzfähig wird. Das kann entweder durch eine Steigerung der Effizienz von Solarzellen oder durch die Senkung von Produktionskosten erreicht werden.

Der Photovoltaikmarkt wird von Solarzellen aus poly- und multikristallinem Silizium dominiert, die zusammen knapp 80% Marktanteil haben. Die Moduleffizienzen liegen in der Spanne zwischen 11% und 19% [5], und der Weltrekord im Labor bei 20.4 % [6]. Der restliche Marktanteil gehört fast vollständig der Dünnschichttechnologie, die mit Solarzellen aus amorphem Silizium und auf Basis von CdTe und Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGS) vertreten ist. Obwohl die Effizienzen von Dünnschicht solarzellen im Schnitt unter dem Niveau der c-Si Solarzellen liegen, haben sie aufgrund von niedrigeren Herstellungskosten ein hohes Marktpotential. Die Verwendung von seltenen Metallen, wie In, Se und Te, wird oft als Schwachpunkt für CIGS- bzw. CdTe-Technologien angesehen, da die Produktionskapazitäten aufgrund der Materialverfügbarkeit begrenzt sind. Die Abschätzungen der Vorräte von In und Te zeigen jedoch, dass Dünnschichttechnologie durchaus auf ein Leistungsniveau von Gigawatt kommen und damit einen wesentlichen Beitrag zur Stromerzeugung leisten kann [7, 8].

Solarzellen auf Basis von CIGS erzielen die höchsten Wirkungsgrade im Vergleich zu anderen Dünnschichttechnologien (CdTe, amorphes Si). Im Labor hergestellte Rekordzellen erreichten eine Effizienz von 20.3% und haben die Marke von 17% auf der Submodulskala überschritten [6, 9]. Damit ist gezeigt, dass CIGS-Material zur Fertigung von Hocheffizienz solarzellen geeignet ist, wobei die Herstellungskosten im Vergleich zur Siliziumtechnologie niedriger ausfallen können [7]. Maximale Wirkungsgrade werden für Solarzellen erreicht, die durch gleichzeitiges Verdampfen aus Elementarquellen (Coverdampfen) hergestellt wurden. Dieses Verfahren ist aufgrund eines niedrigen Durchsatzes sowie der notwendigen Vakuumanlagen relativ zeit- und kostenintensiv. Die Minimierung der Anzahl von Produktionsschritten, welche unter Vakuum erfolgen, und die Möglichkeit, Solarzellen in einem kontinuierlichen Prozess herzustellen, versprechen eine signifikante Kostenreduktion und sind daher besonders attraktiv für die Industrie. Eine günstigere Fertigung kann trotz niedrigeren Effizienzen wirtschaftlich vom Vorteil sein, insbesondere wenn die Solarzellen in den Gebieten eingesetzt

¹European Photovoltaic Industry Association

werden, wo die Fläche der Solaranlage keine entscheidende Rolle spielt. In dieser Hinsicht ist die Herstellung von Absorberschichten durch galvanische Abscheidung (Elektrodeposition), welche ohne Vakuum erfolgt und mit einem Rolle-zu-Rolle Prozess integrierbar ist, gut geeignet für die Massenfertigung [10–13]. Zusätzlich zeichnet sich diese Technologie durch eine hohe Materialeffizienz aus. Die Verwendung metallischer Substrate ermöglicht eine einfache Modul-Verschaltung, indem die Rückseite einer Solarzelle auf den Frontkontakt der anderen aufgelegt wird (ähnlich, wie bei Dachziegeln). Diese Faktoren spiegeln sich in einem niedrigeren Modulpreis, welcher neben der Effizienz entscheidend für den Investor ist.

Die bisher durch galvanische Abscheidung hergestellten Solarzellen erreichen im Vergleich zu coverdampften deutlich niedrigere Effizienzen [14]. Der Grund hierfür kann nicht einfach genannt werden, da die Qualität der Solarzelle von einer Vielzahl von Faktoren abhängt. Dazu zählen: Stöchiometrie, kontrollierter Einbau von Na und Ga, Grenzflächen und intrinsische sowie extrinsische Defekte. Trotz intensiver Forschung in den letzten Dekaden ist das CIGS-Puzzle noch nicht vollständig gelöst. Die Komplexität des Materials und der Zellgeometrie hat zur Folge, dass physikalische Mechanismen nicht immer vorhergesagt werden konnten und erst durch empirische Analyse identifiziert wurden.

Die vorliegende Arbeit entstand durch eine Kooperation zwischen der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg und der Firma CIS Solartechnik GmbH & Co KG, die ihren Betrieb Ende 2011 eingestellt hat. Das Unternehmenskonzept bestand in der Fertigung von kostengünstigen Cd-freien CIGS-Solarzellen. Dies wurde durch die galvanische Abscheidung der Absorbervorstufen in einem Rolle-zu-Rolle Prozess sowie die Verwendung flexibler Stahlsubstraten und von In_2S_3 als Puffermaterial umgesetzt. Im Rahmen der Kooperation wurden im Wesentlichen folgende Themen bearbeitet: 1) Erklärung der Anomalien in den Strom-Spannungs-Kennlinien, 2) Einfluss der Beleuchtung auf die Kenngrößen der Solarzellen (*light soaking*), 3) Identifikation von Defektzuständen im Absorber. Technologisch befand sich die Firma in der Phase einer Übertragung des etablierten Laborprozesses in die Pilotlinie. Dabei wurden mögliche Einflussparameter untersucht, die für eine niedrigere Effizienz sowie eine schlechte Reproduzierbarkeit der Kenngrößen von den Solarzellen aus der Pilotanlage verantwortlich sein konnten. Vor allem wurden dabei Schwankungen der Leerlaufspannung und des Füllfaktors (aufgrund von Kennlinienanomalien) beobachtet. Die Ursachen dafür wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersucht. Der Forschungsschwerpunkt wurde dabei auf der Analyse der Verluste in der Leerlaufspannung gelegt.

Die Arbeit umfasst neben der Einleitung ein theoretisches und drei experimentelle Kapitel. Aufgrund einer hohen Anzahl der verwendeten Messmethoden, werden diese vor dem Kapitel erklärt, in dem die damit erzielten Ergebnisse zum ersten Mal dargestellt werden.

- In Kapitel 2 werden die Eigenschaften von CIGS im Bezug auf die Photovoltaik betrachtet und das Potenzial zur Effizienzsteigerung der Solarzelle diskutiert. Dort wird ebenfalls das Herstellungsprozess beschrieben.
- Das Kapitel 3 befasst sich mit den Grundcharakterisierungsmethoden: Messungen der Strom-Spannung-Charakteristik, der Quanteneffizienz sowie der spannungsabhängigen Kapazität. Dabei wird dem Leser ein Eindruck über die Besonderheiten der untersuchten Zellsystemen vermittelt (Solarzellen aus der Pilotanlage bzw. dem Laborprozess; verschiedene Puffermaterialien: CdS oder In_2S_3). Anhand der dort dargestellten Ergebnisse wird die Strategie für weiter führende Experimente aufgestellt.
- In Kapitel 4 wird die Reduktion in der Leerlaufspannung aufgrund von lateralen Schwankungen der Absorberqualität betrachtet. Dabei werden exemplarisch je eine Solarzelle aus dem Labor- bzw. Pilotprozess mittels ortsaufgelöster Photolumineszenz untersucht. Verluste in der Leerlaufspannung werden mit Hilfe einer Simulation analysiert.
- Die Rolle der Defekte für die Reduktion der Leerlaufspannung wird in Kapitel 5 untersucht. Mittels Defektspektroskopie konnten sieben Signaturen identifiziert werden, die eine Interpretation als Zustände in der Bandlücke zulassen. Die Konzentration des für CIGS-Solarzellen bekannten N2-Defekts wird als kritischer Faktor für die Zellspannung festgestellt. Durch die Variation des Substratmaterials (Cr-Stahl, Ti) und der atmosphärischen Bedingungen während der Absorberherstellung werden Eisen aus dem Substrat und Sauerstoff als mögliche Defektquellen untersucht.

2. Grundlagen

2.1. Cu(In,Ga)(S,Se)₂ als photovoltaisches Material

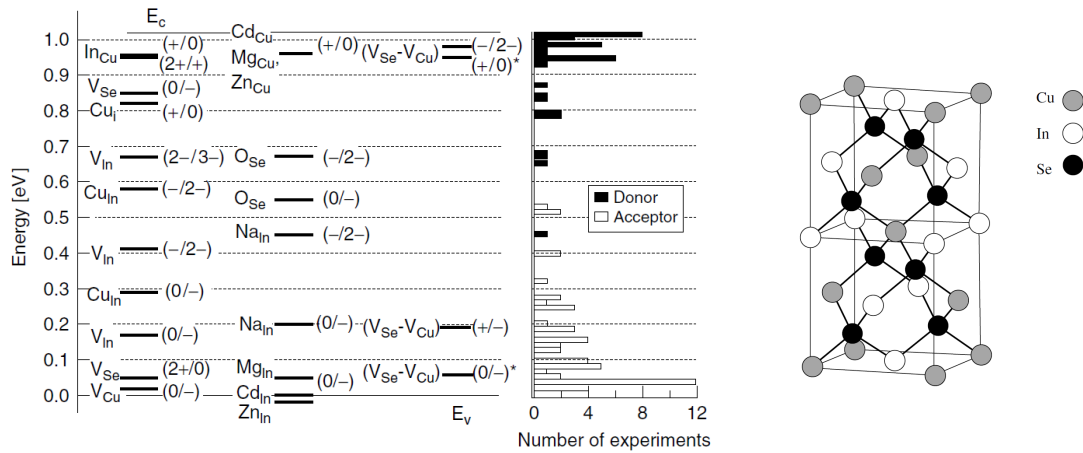
CuInSe₂ und CuGaSe₂ sind direkte Halbleiter mit Bandlücken von ca. 1.0 eV bzw. 1.7 eV und einem hohen Absorptionskoeffizienten von $> 10^5 \text{ cm}^{-2}$ im sichtbaren Wellenlängenbereich [15]. Sie gehören zu den Chalkopyriten und bilden eine tetragonale Kristallstruktur (Abb. 2.1). Aufgrund ihrer hohen Toleranz gegenüber Abweichungen von Stöchiometrie ist es möglich, CIGS-Schichten in einem breiten Temperaturbereich und durch verschiedene Verfahren herzustellen. Die ternären Verbindungen CuInSe₂ und CuGaSe₂ können in einem beliebigen Verhältnis zum quarternären Mischkristall verbunden werden, wobei sich die Bandlücke kontinuierlich zwischen den beiden Werten der reinen Materialien ändert [16]. Dies ermöglicht die Herstellung von Absorbern mit einer Bandlücke, deren Wert E_g optimal für die Konversion der Strahlungsenergie der Sonne in die elektrische Energie ist. Bei heutigen Rekordsolarzellen auf Basis von CIGS liegt das Verhältnis Ga/(Ga+In) (GGI) zwischen 0.30 und 0.35, was einer E_g von ungefähr 1.15 eV entspricht [9]. Durch eine lokale Erhöhung der Ga-Konzentration (oder zusätzliche Eindiffusion von Schwefel) können außerdem Aufweitungen in der Bandstruktur in der Nähe von Grenzflächen am Front- bzw. Rückkontakt erzeugt werden, um dort Rekombinationsverluste zu minimieren [17, 18]. (Energieschema der CIGS-Solarzelle wird im Abschnitt 2.3 betrachtet.)

2.1.1. Defekte

Die Kristallstruktur von CIGS erlaubt eine Vielzahl von intrinsischen Störstellen, wie Vakanzen oder Fehlbesetzungen, deren Formationsenergien sowie energetische Lage in der Bandlücke mittels DFT¹ berechnet wurden [20] (Abb. 2.1). Die CIGS-Stöchiometrie bestimmt die elektrischen Materialeigenschaften, wie den spezifischen Widerstand [21] oder den Leitungscharakter. Cu-Vakanzen V_{Cu} sind verantwortlich für die *p*-Dotierung von CIGS, daher sind Absorberschichten in Solarzellen Cu-arm und enthalten typischerweise 22–24 % der Cu-Atome. In metallreichen Verbindungen $\text{Se}/(\text{In}+\text{Cu}+\text{Ga}) < 1$ entstehen Se-Vakanzen V_{Se} , welche das Material durch Eigenkompensation zum *n*-Leiter umkehren können [22].

¹Dichtefunktionaltheorie

2. Grundlagen



Abbildungung 2.1.: Links: Berechnete und experimentell beobachtete energetische Lage intrinsischer und extrinsischer Störstellen in der Bandlücke aus [8]. Rechts: Elementarzelle von CuInSe₂ aus [19].

Eine wenige nm dicke In-reiche CuIn₃Se₅-Phase kann an der Absorberoberfläche entstehen, und wird als ODC/OVC²-Schicht bezeichnet [23, 24]. Ihre Auswirkung auf die elektrischen Eigenschaften zeigt sich einerseits in der Reduktion der Grenzflächenrekombination aufgrund der Typinversion am Heteroübergang. Andererseits entsteht durch diese Schicht eine Aufweitung der Bandlücke, wodurch eine Barriere für Majoritäten erzeugt wird und diese von der Grenzfläche abgestoßen werden [25]. Das grundsätzliche Auftreten der ODC/OVC-Schicht in Chalkopyriten ist allerdings umstritten und kann daher nicht pauschal angenommen werden [26, 27].

Der Defektkomplex ($V_{Cu}-V_{Se}$) kann abhängig von der Lage der Fermi-Energie in der Bandlücke als Donator und als Akzeptor wirken und ist verantwortlich für das licht- und spannungsinduzierte metastabile Verhalten von CIGS-Solarzellen [28]. Außerdem kann der amphotere ($V_{Cu}-V_{Se}$)-Divakanzdefekt als Rekombinationszentrum wirken, und somit die Leerlaufspannung der Solarzelle verringern.

Untersuchungen des kapazitiven Verhaltens zur Bestimmung von Defekten in CIGS-Solarzellen zeigen zwei charakteristische Signaturen N1 und N2, die als Stufen im Kapazität-Frequenz-Spektrum beobachtet werden. Das N1-Signal offenbart sich als Donatorzustand mit der Aktivierungsenergie $E_A \approx 100 \text{ meV}$, wobei sein Ursprung bisher noch nicht eindeutig geklärt ist. In verschiedenen Arbeiten wird N1 folgendermaßen interpretiert:

- als energetischer Abstand zwischen der Fermi-Energie und der Leitungsbandkante am Heterokontakt [29]
- als Volumendefekt [30]

²Ordered Defects Compounds bzw. Ordered Vacancy Compounds

- als charakteristische Transportenergie (*freeze out*) der Minoritätenladungsträger [31]
- als Rückkontaktbarriere [32–34]
- als Transporteffekt in polykristallinen Materialien [35].

Mit N2 wird ein Akzeptorzustand im Volumen des Absorbers mit der Aktivierungsenergie $E_A \approx 300 \text{ meV}$ bezeichnet, dieser wird jedoch bei heutigen hocheffizienten Solarzellen nicht mehr beobachtet [36].

Defektzustände in CIGS können auch durch den Einbau von fremden Elementen entstehen, z.B. durch O, Na oder Fe (Abb. 2.1). Im CIGS-Volumen kann Sauerstoff V_{Se} besetzen und damit einen tiefen Akzeptorzustand erzeugen [37]. Na wird während der Herstellung von CIGS-Schichten gezielt eingebaut, da es offene Bindungen an den Korngrenzen passiviert und somit eine Verbesserung in der Leerlaufspannung hervorruft [37, 38]; bei zu hohen Konzentration können jedoch tiefe Störstellen entstehen [39]. Eisen kann in CIGS-Volumen hinein diffundieren und tiefe Rekombinationszentren erzeugen [40–44], daher ist bei Solarzellen auf Stahlsubstraten eine Unterdrückung der Diffusion durch eine Diffusionsbarriere notwendig.

2.1.2. Korngrenzen

Die Größe der CIGS-Kristallite liegt typischerweise bei 1-3 μm abhängig von Wachstumsbedingungen und chemischer Zusammensetzung (Ga- oder Na-Gehalt), woraus eine hohe Dichte der Korngrenzen von $10^7 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$ folgt. Obwohl ihre Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften noch nicht vollständig verstanden sind, scheint es jedoch, dass Korngrenzen keine wesentliche Limitierung für den Stromtransport darstellen. Die Größe der CIGS-Kristallite verringert sich mit höherem Ga-Gehalt, es ist jedoch möglich, hocheffiziente Solarzellen aus Ga-reichen Materialien herzustellen, die eine höhere Dichte der Korngrenzen aufweisen [45].

Die Anzahl möglicher energetischer Zustände zwischen zwei Kristalliten ist abhängig von ihrer kristallographischen Orientierung zueinander. Grundsätzlich können Korngrenzen in zwei Arten unterteilt werden: Symmetrische $\Sigma 3$ -Korngrenzen, bei denen nur zwei Atomlagen entlang der Grenze versetzt sind und ungeordnete Korngrenzen (*random grain boundary*), welche eine zufällige Atomverteilung aufweisen. Bei $\Sigma 3$ -Korngrenzen gibt es keine offenen Bindungen und demzufolge keine geladenen Zustände, über die Ladungsträger rekombinieren können. Diese Art der Korngrenzen ist überwiegend elektrisch passiv und kann als unbedeutend für die Solarzelle betrachtet werden [46]. Vakanzen an ungeordneten Korngrenzen, welche durch fehlende Atome bei Versetzungen entstehen, werden intrinsisch passiviert und

können keine tiefen Störstellen erzeugen [47, 48]. Experimentelle Untersuchungen von Korngrenzen mittels SKPM³ zeigen Variationen des elektrostatischen Potentials, welche auf eine Verbiegung in der Bandstruktur aufgrund von positiv geladenen Kornoberflächen schließen lassen [49]. Dadurch werden Löcher von der Grenzfläche abgestoßen und somit die Rekombination verhindert. Eine derartige Barriere kann an Cu-armen Korngrenzen oder durch Ansammlungen von Na entstehen [50, 51]. Extrinsische Passivierung kann auch mit Sauerstoff erfolgen, indem fertige Solarzellen unter Luftatmosphäre geheizt werden. Cahen und Noufi stellten ein Model auf, nach dem Sauerstoff V_{Se} an Oberflächen der CIGS-Kristallite absättigt [52, 53]. Die Ansammlung von K, Na und O an Korngrenzen konnte experimentell durch Elementaranalyse mittels APT⁴ bestätigt werden [54].

2.2. Aufbau und Herstellung von CIGS-Solarzellen

Dank des hohen Absorptionskoeffizienten von CIGS ist eine Schichtdicke von wenigen μm für nahezu vollständige Lichtabsorption ausreichend. In typischen Solarzellen liegt die Absorberschichtdicke zwischen $1 - 3 \mu m$. Damit Solarzellen mechanisch stabil sind, werden CIGS-Schichten auf einem Träger hergestellt. Traditionell wird dafür Glas eingesetzt, es werden auch metallische oder hinreichend temperaturbeständige Polyimidfolien verwendet [55]. Als Rückkontaktmaterial für CIGS-Solarzellen hat sich Molybdän etabliert, da es eine geringe Diffusivität aufweist und einen ohmschen Kontakt bildet, welcher durch die Entstehung einer $MoSe_2$ -Schicht während der Absorberkristallisation bei hohen Temperaturen zustande kommt [56]. Mo-Schichten werden durch DC-Sputtern hergestellt und sind in CIGS-Solarzellen ungefähr $200-500 \text{ nm}$ dick. Auf dem Rückkontakt wird die Absorberschicht bzw. ihre Vorstufen abgeschieden, im letzten Fall bildet sich CIGS im nachfolgenden RTP⁵-Schritt, der meistens in einer Selen- und/oder Schwefel-haltigen Atmosphäre stattfindet.

Nach der Absorberabscheidung werden Puffer- und Fensterschichten aufgebracht, die den pn -Übergang formen. Durch die Pufferschicht wird Absorberoberfläche passiviert. In den meisten CIGS-Solarzellen wird CdS als Puffermaterial verwendet, es sind aber auch andere Materialien dafür geeignet, z.B. ZnO , oder In_2S_3 [57]. Die Motivation, alternative Pufferschichten zu benutzen, ist einerseits der Ausschluss von Cd aus dem Herstellungsprozess, andererseits die Erhöhung des Kurzschlussstroms durch eine bessere Transmission für Licht. Bisher zeigten Solarzellen mit CdS-Puffer höhere Effizienzen, als solche mit alternativen Puffermaterialien, was eventuell an der Rolle des Cd bei der Formation des pn -Übergangs liegt.

³Scanning Kelvin Probe Microscopy

⁴Atome Probe Tomographie

⁵Rapid Thermal Processing

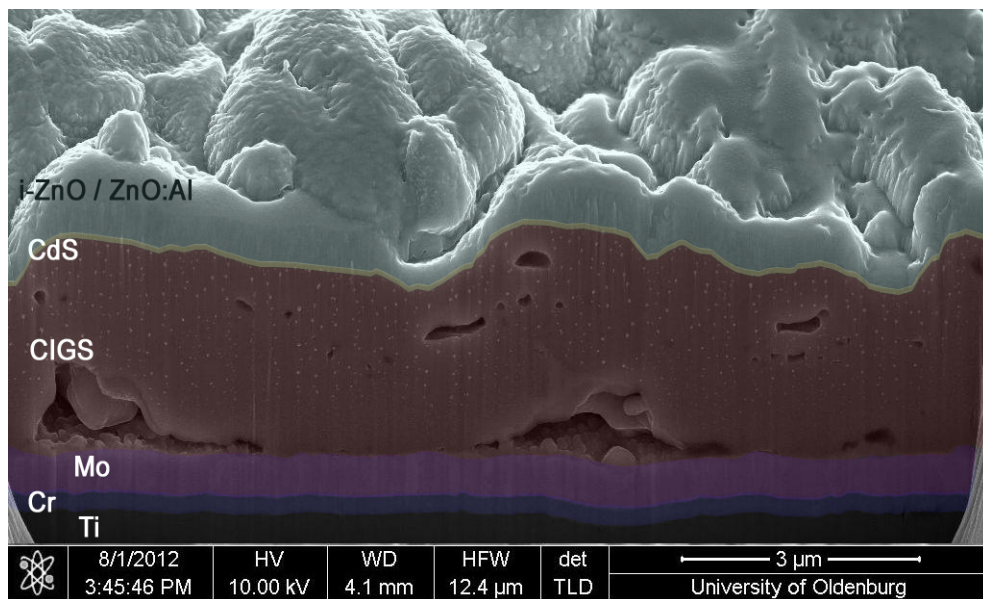


Abbildung 2.2.: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines mit fokussiertem Ionenstrahl präparierten Schnitts der CIGS-Solarzelle auf Ti-Substrat.

Die Diffusion von Cd in den Absorber wurde experimentell beobachtet, und es wird vermutet, dass Cd die V_{Cu} besetzt und somit einen flachen Donator ausbildet (Abb. 2.1), welcher zu einer verstärkten Typinversion führt [26, 27, 58, 59]. Ein CdS-Puffer in CIGS-Solarzellen wird für gewöhnlich durch ein chemisches Bad (CBD) hergestellt und ist ca. 50 nm dick. Die Fensterschicht erfüllt die Rolle der Elektrode und muss daher eine hohe Transmission für das Sonnenlicht und eine hohe Querleitfähigkeit aufweisen. Standardmäßig wird dafür eine Kombination aus intrinsischem und Al-dotiertem Zinkoxid verwendet. Die etwa 100 nm dicke i-ZnO-Schicht erhöht den Parallelwiderstand der Solarzelle [60], die ZnO:Al-Schicht ermöglicht eine hinreichend gute laterale Stromsammung an der Oberfläche. Der Schichtaufbau der untersuchten Solarzellen ist in Abb. 2.2 dargestellt.

In Abb. 2.3 ist der Herstellungsprozess der Pilotlinie schematisch dargestellt. Als Substratträger dienen Stahlbänder oder Ti-Folien, auf die nach der Reinigung in einem Ultraschallbad sowie mit Plasma Cr und Mo durch DC-Sputtern aufgebracht werden. Eine 200 nm dünne Cr-Schicht erfüllt die Rolle der Diffusionsbarriere für Eisen aus dem Substratmaterial. Eine 500 nm dicke Mo-Schicht wird als Rückkontakt verwendet. Metallische Vorstufen für den Absorber - Ga, Cu und In - werden durch galvanische Abscheidung aufgebracht. Die Zugabe von Se und Na erfolgt durch thermische Verdampfung von elementarem Se und NaF. CIGS wird gebildet während eines RTP-Prozesses bei Temperaturen bis 500 °C. In den Solarzellen wird eine geringe Menge von Ga verwendet, um eine Aufweitung der Bandlücke am Rückkontakt zu erzeugen; der Großteil des Absorbermaterials besteht nominell aus $CuInSe_2$. Aus

SIMS⁶-Profilen wurde beobachtet, dass GGI in der zum Rückkontakt näheren Absorberhälfte ansteigt. Als Puffer wird eine 30 nm dicke In_2S_3 Schicht durch ein ILGAR⁷-Verfahren [61] abgeschieden. Die Fensterschicht wird durch RF-Sputtern hergestellt und besteht aus 100 nm i-ZnO und 550 nm ZnO:Al. Weitere Details zum Herstellungsprozess sind veröffentlicht in [13].

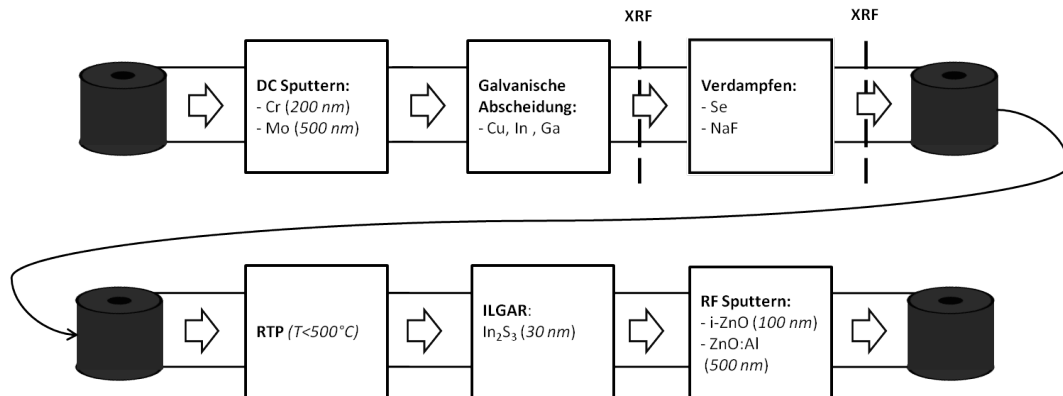


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses für CIGS-Solarzellen in der Pilotlinie.

Bei der Solarzellenfertigung im Labor wird die Reihenfolge des Pilotprozesses eingehalten. Im Laborprozess werden statt Bänder runde Metallsubstrate mit dem Durchmesser von 10 cm (Ronden) verwendet. Bei der galvanischen Abscheidung werden sie auf einem rotierenden Drehkopf befestigt, um einen homogenen Schichtwachstum zu fördern. Die Kontrolle der Schichtdicken erfolgt durch Wiegen (in der Pilotlinie durch XRF). Im Gegensatz zum Pilotprozess können im Labor Solarzellen mit einem 50 nm dicken CBD CdS-Puffer hergestellt werden. Die fertig prozessierten Bänder bzw. Ronden werden durch Ritzen in quadratische Solarzellen mit einer Fläche von 1 cm² geteilt. Teilweise wurden Proben mit einem Kontaktgrid auf Basis von Ag bedrukt.

2.3. Energieschema der CIGS-Solarzelle

Abb. 2.4 zeigt das Energieschema einer $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{i-Zn}/\text{ZnO:Al}$ -Solarzelle im thermischen Gleichgewicht. Beim Kontakt von Halbleitermaterialien gleichen sich ihre Fermi-Energien an, deren energetische Lagen in der Bandlücke durch die Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden. Dadurch entstehen an den Grenzflächen zwischen der CuInSe_2 - und der CdS-Schichten sowie zwischen der TCO- und der CdS-Schichten Potenzialbarrieren im Leitungsband ΔE_c , deren Höhen theoretisch und experimentell mit ca. 0.3 eV abgeschätzt

⁶Secondary Ion Mass Spectroscopy

⁷Ion Layer Gas Reaction

werden [23, 24, 62]. Um den Einfluss dieser Barriere auf den elektrischen Transport zu minimieren, wird bei Solarzellen eine hohe Typinversion am Heteroübergang angestrebt. Diese wird mit einer deutlich höherer Dotierung der Fensterschicht (10^{20} cm^{-3} [8]) im Vergleich zu der von CIGS (10^{15} cm^{-3}) erreicht. Die Typinversion kann zusätzlich durch eine gezielte Veränderung der Absorbereigenschaften (z.B. Cu-reich) an der Oberfläche verstärkt werden. Aufgrund der höheren Dotierungen der Fensterschicht erstreckt sich die Raumladungszone (RLZ) w_0 hauptsächlich in den Absorber.

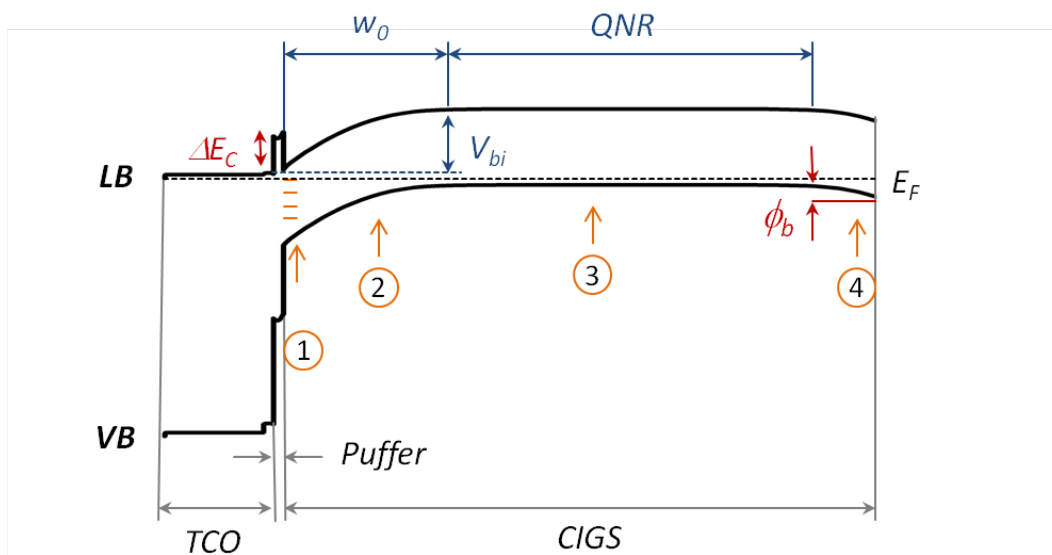


Abbildung 2.4.: Energieschema von einer $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/i\text{-Zn}/\text{ZnO}:\text{Al}$ Solarzelle im thermischen Gleichgewicht. Es sind unterschiedliche Rekombinationsregionen markiert: 1) Grenzfläche am Heteroübergang, 2) Raumladungszone, 3) quasineutrales Gebiet, 4) Rückkontakt.

Eine weitere Potenzialbarriere kann am Rückkontakt vorliegen. Generell bildet sich an der Grenze zwischen Metall und Halbleiter ein Schottky-Barriere ϕ_b , deren Form und Höhe durch die Fermi-Energie des Halbleiters und die Austrittsarbeit des Metalls bestimmt werden. Die Präsenz einer solchen Barriere ist im konkreten Fall abhängig von der Ausbildung der MoSe_2 -Schicht [56].

Aus dem Verlauf der Bandstruktur können Rekombinationsmechanismen auf unterschiedliche Bereiche eingegrenzt werden. Die Grenzflächenrekombination kann am Heteroübergang oder am Rückkontakt auftreten. Diese Verluste können durch eine Aufweitung der Absorberbandlücken (durch Einbau von Ga oder S) in der Nähe der Grenzflächen minimiert werden. Dabei wird ein Gradient des elektrischen Potentials erzeugt, wodurch Minoritätenladungsträger vom Hetero- bzw. Rückkontakt abgestoßen werden.

In der Raumladungszone und im quasineutralen Gebiet erfolgt Rekombination vor allem über Defekte (in deren Anwesenheit strahlende Rekombination weniger wahrscheinlich ist). Die Rekombinationsrate über einen diskreten Energiezustand ist maximal, wenn für die Ladungsträgerkonzentrationen und ihre Lebensdauer $n\tau_p = p\tau_n$ gilt [8]. Unter der Annahme gleicher Lebensdauern ist diese Bedingung an der Stelle innerhalb der RLZ, wo die Fermi-Energie durch die Bandlückenmitte verläuft, erfüllt. Für hohe Lebensdauer (bzw. hohe Diffusionslängen) beider Ladungsträgertypen kann die Rekombination im quasineutralen Gebiet dominant werden. Dabei müssen unter Umständen der Verlauf der Energiebänder im Falle einer Bandlückenvariation und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit am Rückkontakt berücksichtigt werden [63].

Unabhängig vom dominierenden Rekombinationsmechanismen kann die Transportgleichung der Solarzelle zu der allgemeinen Form gebracht werden, die als die Diodengleichung bekannt ist [63].

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{q_e V}{n k_B T}\right) - 1 \right] = J_{00} \exp\left(-\frac{E_a}{n k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{q_e V}{n k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

Hierbei stehen J_0 für die Sättigungsstromdichte, q_e für die Elementarladung, V für angelegte Spannung, n für den Idealitätsfaktor, k_B für die Boltzmann-Konstante und T für die Temperatur. Die Sättigungsstromdichte kann durch eine wenig von der Temperatur abhängige Größe J_{00} und die Aktivierungsenergie des Diodenstroms E_a ausgedrückt werden [63]. Die Diodenparameter n und J_0 werden unmittelbar durch die Rekombination in der Solarzelle beeinflusst, und ihre Analyse ermöglicht Rückschlüsse über den dominierenden Rekombinationsmechanismus. Mögliche Interpretationen werden im folgenden Abschnitt betrachtet.

2.4. Effizienz und Kenngrößen der Solarzelle

Die Effizienz von Solarzellen wird als Verhältnis der elektrischen Leistung der Solarzelle im MPP (*Maximum Power Point*) zu der Leistung des eingestrahlt Lichts berechnet.

$$\eta = \frac{P_{\text{Solarzelle}}}{P_{\text{Licht}}} = \frac{V_{MPP} J_{MPP}}{P_{\text{Licht}}} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{\text{Licht}}} \quad (2.2)$$

Hierbei steht J_{sc} für die Kurzschlussstromdichte, V_{oc} für die Leerlaufspannung und FF für den Füllfaktor ($FF = J_{MPP} V_{MPP} / J_{sc} V_{oc}$). Die Effizienz von Solarzelle wird aus unter Standardtestbedingungen⁸ aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinie (STC-IV) bestimmt (Abb. 2.5). Die für eine aus nur einem idealen Halbleiter mit der Bandlücke E_g aufgebaute Solarzelle (Absorber) maximal erreichbare Effizienz wurde von Shockley und Queisser unter

⁸ $T = 25^\circ C$, Beleuchtungsintensität $P_L = 1000 \text{ W/cm}^2$, AM1.5 Spektrum

Berücksichtigung des detaillierten Gleichgewichts zwischen Generation und strahlender Rekombination in Abhängigkeit der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus berechnet [64]. Dieser Grenzwert wird als Shockley-Queisser-Limit (SQL) bezeichnet. Dabei wird angenommen, dass alle Photonen mit $h\nu > E_g$ absorbiert werden und je ein Elektron-Loch Paar erzeugen, welches an den Kontakten der Solarzelle dem Verbraucher zur Verfügung steht. Für das AM1.5 Spektrum wird das Maximum der Energiekonversion für Halbleiter mit E_g von 1.1 eV und 1.35 eV erreicht und liegt bei 33% bzw. 32.8% [19, 36].

IV-Kennlinien werden oft mit dem Eindiodenmodell parametrisiert. Der pn -Übergang wird im Ersatzschaltbild mit einer Diode D und der lichtgenerierte Kurzschlussstrom J_{sc} mit einer parallel geschalteten Konstantstromquelle dargestellt. Der Serienwiderstand R_S beschreibt ohmsche Verluste durch Zuleitungen und Kontaktwiderstände (wobei, speziell für CIGS-Solarzellen, R_S auch durch die Leitungsbanddiskontinuität am Heteroübergang beeinflusst wird - Anhang A). Mit dem Parallelwiderstand R_P wird die Rekombination durch lokale Kurzschlüsse berücksichtigt. Die Gleichung für die Stromdichte J der Solarzelle bei angelegter Spannung V wird wie folgt geschrieben:

$$J = -J_{sc} + J_0 \left[\exp \left(\frac{q_e(V - JR_S)}{nk_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - JR_S}{R_P}. \quad (2.3)$$

Der Ausdruck (2.3) stellt eine transzendente Gleichung dar und kann numerisch gelöst werden (Anpassungskurve in Abb. 2.5). Im Folgenden wird der Einfluss der Komponenten des Eindiodenmodells auf die Solarzelleneffizienz betrachtet.

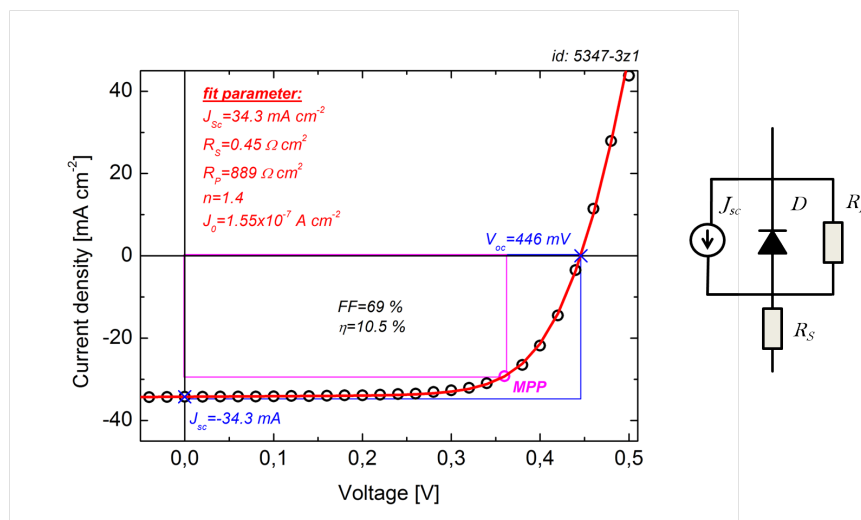


Abbildung 2.5.: Links: Bei Standardtestbedingungen ($P_{Licht} = 100 \text{ mW/cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) gemessene und numerisch nach dem Eindiodenmodell angepasste IV-Kennlinie der Solarzelle 5347-3z1 (exemplarisch). Rechts: Ersatzschaltbild der Solarzelle nach dem Eindiodenmodell.

Der Parallelwiderstand R_P liegt bei hocheffizienten Solarzellen in der Größenordnung von einigen $k\Omega$. Die daraus resultierenden Verluste im Vergleich zum Idealfall ($R_P = \infty$) werden bei 0.01% absolut abgeschätzt [36]. Für die hier untersuchten Solarzellen wurden deutlich kleinere Werte für R_P zwischen 0.6-1 $k\Omega$ beobachtet, wodurch FF und V_{oc} geringfügig reduziert sind. Diese Verluste stellen jedoch keine signifikante Limitierung für die Effizienz dar.

Der Serienwiderstand R_S verursacht einen unerwünschten Spannungsabfall, der die an einen Verbraucher abgegebene Leistung reduziert. Die Auswirkung eines hohen R_S -Werts zeigt sich in einem flacheren Anstieg des Injektionsastes im ersten Quadranten und einer Reduktion des FF. Im Gegensatz zu R_P können selbst kleine Erhöhungen von R_S die Effizienz deutlich reduzieren. Für Solarzellen mit η um 10 % wurden R_S Werte von $0.4 \Omega \cdot cm^2$ beobachtet. Bei einem unendlich kleinen R_S würde sich die aus der Beispielkennlinie in Abb. 2.5 berechnete Effizienz um ca. 0.5 % absolut auf 11% steigern.

Die Photostromdichte J_{sc} kann nach SQL für eine Solarzelle mit dem Absorber aus $CuInSe_2$ ($E_g=1.02 eV$) maximal $48.4 mA/cm^2$ betragen. Verluste im J_{sc} werden durch Messungen der Quanteneffizienz (QE) analysiert, welche als Verhältnis der Zahl der extrahierten Ladungsträger und der Zahl der einfallenden Photonen bei gegebener Wellenlänge definiert ist (externe QE oder EQE). In Abb. 2.6 sind exemplarisch QE-Spektren von CIGS-Solarzellen mit In_2S_3 - und CdS-Pufferschichten dargestellt. Die Generation der Ladungsträger findet im Wellenlängenbereich statt, welcher durch die Bandlücken des Absorber- und Fenstermaterials begrenzt ist. Optische Verluste entstehen durch nicht vollständige Absorption des einfallenden Lichts und setzen sich zusammen aus:

- Abschattung durch das Kontaktgrid
- Reflexion an Grenzflächen von Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex (5-15 % je nach Wellenlänge [36])
- Absorption im ZnO (1-5 % im sichtbarem Wellenlängenbereich, im langwelligen Bereich wird dieser Wert aufgrund der Absorption durch freie Ladungsträger stark erhöht [65])
- Absorption im Puffermaterial, welche bei Solarzellen mit CdS-Puffer zu einem deutlichen Abfall der QE für $\lambda < 520 nm$ führt (Abb. 2.6 (a))
- unvollständiger Absorption im Absorber bei nicht ausreichender Schichtdicke, dabei treten Verluste im langwelligen Bereich auf

Ein Teil dieser Verluste kann durch verschiedene Strategien minimiert werden. So kann die Verwendung von Antireflexionsschichten eine bessere Lichteinkopplung in die Solarzelle ermöglichen. Durch eine niedrigere Dotierung der TCO-Schicht oder eine Reduktion der

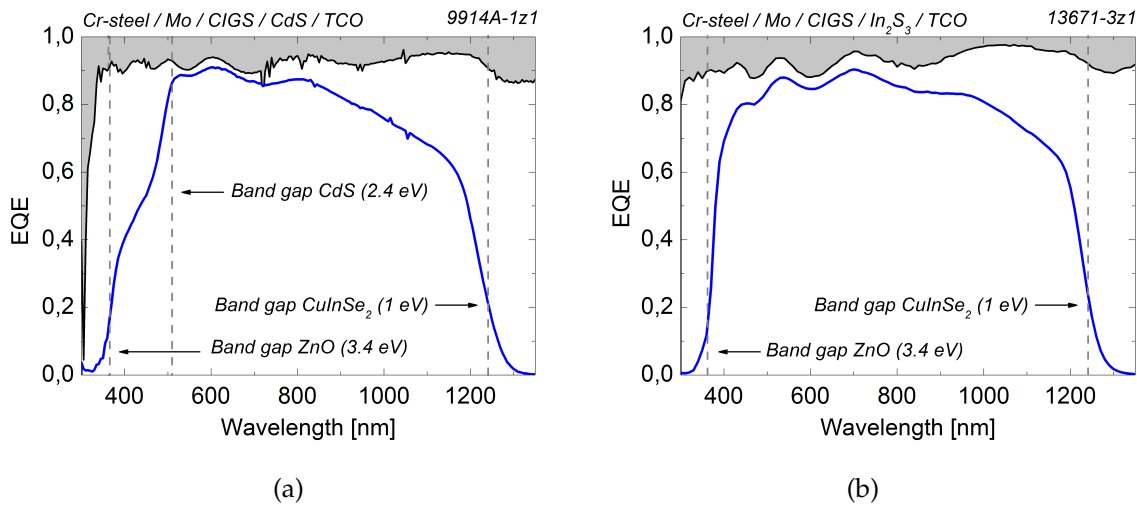


Abbildung 2.6.: Externe Quanteneffizienz von CIGS Solarzellen mit CdS (a) und In_2S_3 Puffer (b). Die Grauschattierte Fläche repräsentiert Verluste durch Reflexion.

Schichtdicke kann die Transmission im langwelligen Bereich verbessert werden; dies steht jedoch im Konflikt mit der Anforderung einer hohen Leitfähigkeit für die Fensterschicht in Modulen, weil dadurch auch R_S beeinflusst wird. Weiterhin kann J_{sc} durch eine Erhöhung der Transmissivität der Pufferschicht erreicht werden; z.B. durch eine Reduktion der Pufferschichtdicke unter Voraussetzung, dass diese geschlossen bleibt, oder durch die Verwendung anderer Puffermaterialien, wie In_2S_3 , welches als indirekter Halbleiter eine bessere Transmission gewährleistet (Abb. 2.6 (b)).

Neben rein optischen Verlusten treten auch elektrische Verluste in Solarzellen auf, welche J_{sc} reduzieren. Sie entstehen, wenn durch Absorption erzeugte Ladungsträger nicht abgeführt werden können. Dies kann der Fall sein, wenn die Dicke der Absorberschicht größer ist als die effektive Diffusionslänge der Minoritäten zusammen mit der Ausweitung der RLZ. Dabei wird ein Teil der nah am Rückkontakt generierten Ladungsträger rekombinieren, bevor sie das Feld des pn -Übergangs spüren. Da langwellige Strahlung tiefer eindringt, sind diese Verluste stärker im niederenergetischen Bereich der QE ausgeprägt. Eine Erhöhung der Diffusionslänge ist durch Reduktion der Defektdichte (beeinflusst die Lebensdauer) oder eine niedrigere Kompensationsgrad (führt zur Erhöhung der Beweglichkeit) möglich [36].

Die Diodenparameter J_0 und n bestimmen die Leerlaufspannung und den Füllfaktor der Solarzelle. Für einen ausreichend hohen R_P und $J_{sc} \gg J_0$ können der letzte Term und die '1' in (2.3) vernachlässigt werden, woraus sich mit Hilfe (2.1) folgender Ausdruck für V_{oc} ergibt:

$$V_{oc} \approx \frac{E_a}{q_e} - \frac{nk_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_{sc}} \right). \quad (2.4)$$

Rekombination erhöht die Sättigungs- oder Diodenstromdichte J_0 (bzw. J_{00}) und führt unmittelbar zu einer Reduktion der Leerlaufspannung. Für CIGS Solarzellen mit η um 20% liegen die J_0 -Werte im Bereich von $10^{-11} - 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ [9] - vier Größenordnungen kleiner im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen (Abb. 2.5).

Ein höherer Wert des Idealitätsfaktors resultiert in einem flacheren Anstieg des Injektionsastes und begrenzt sowohl V_{oc} als auch FF . Im Idealfall, wenn Ladungsträger ausschließlich strahlend außerhalb der RLZ rekombinieren, gilt $n = 1$. Experimentell werden für CIGS Solarzellen mit höheren Wirkungsgraden Werte um $n = 1.5$ beobachtet, bei Rekordzellen liegt der Idealitätsfaktor bei 1.3-1.4 [9, 66].

Die Interpretation der Diodenparameter im Hinblick auf konkret limitierende Verlustkanäle ist weitestgehend nur spekulativ möglich, da sowohl n als auch J_0 von verschiedenen physikalischen Prozessen beeinflusst werden, die gleichzeitig auftreten können. Dazu zählen die Shockley-Read-Hall (SRH) Rekombination über Defektzustände in der RLZ [67, 68], die tunnel unterstützte Rekombination [69], die Grenzflächenrekombination [70] und Fluktuationen in der Bandstruktur [71].

Im Rahmen der SRH-Theorie kann der Idealitätsfaktor die Werte zwischen $n = 1$ für strahlende Rekombination und $n = 2$ für den hypothetischen Extremfall annehmen, wobei alle Ladungsträger über Zustände in der Mitte der Bandlücke rekombinieren und zwar an der Stelle, wo sich die Fermi-Energie und das Störstellenniveau kreuzen (die Stelle maximaler Rekombination: $n = p$) [72]. Nach dem Modell der tunnel-unterstützten Rekombination, welche bei tiefen Temperaturen dominant wird, kann ein Wert von $n > 2$ beobachtet werden [69].

R. Scheer untersuchte in [70] analytisch die Auswirkung der Grenzflächenrekombination auf die Aktivierungsenergie des Diodenstroms E_A und auf den Idealitätsfaktor für unterschiedlich ausgeprägte Diskontinuitäten am Heteroübergang unter der Voraussetzung einer Typinversion und den Fall eines vorliegenden/nicht vorliegenden *pinning's*⁹ der Fermi-Energie (FLP). Für eine Spike-förmigen Barriere (wie in Abb. 2.4), die bei einer CdS/CuInSe₂ Grenzfläche anzunehmen ist, ergeben sich unabhängig vom FLP die Werte $n = 1$ und $E_A = E_g$. Für eine Cliff-förmige Barriere, die eher für Schwefel-basierte Absorberschichten typisch ist, kann der Idealitätsfaktor Werte $1 < n < 2$ annehmen, wenn kein FLP vorliegt, und ist gleich eins beim FLP. Die Aktivierungsenergie des Sättigungstroms ist dabei kleiner, als der Bandlückenwert des Absorbermaterials ($E_A < E_g$), und entspricht der reduzierten Bandlücke an

⁹bei hohen Dichten der Grenzflächenzustände wird die Position der Fermi-Energie an der Grenzfläche fest bezüglich der Energiebänder

der Grenzfläche (kein FLP) bzw. der Höhe der Potenzialbarriere für Minoritätenladungsträger (FLP).

Fluktuationen in der Bandstruktur entstehen aufgrund von Schwankungen des elektrostatischen Potentials, die durch räumliche Variationen chemischer Zusammensetzung oder Raumladungen hervorgerufen werden. Sie sind in polykristallinen Materialien unvermeidbar. Bei Fluktuationen des elektrostatischen Potentials, die einer Gauß-Verteilung unterliegen, wird der Idealitätsfaktor unmittelbar von der charakteristischen Verteilungsbreite σ (Standardabweichung) beeinflusst. Für hocheffiziente Solarzellen mit $\eta = 19.2\%$ wurden solche Fluktuationen bei $\sigma = 140 \text{ meV}$ und einem daraus resultierenden Idealitätsfaktor von $n = 1.5$ abgeschätzt [71].

2.5. Potential zur Effizienzsteigerung für das betrachtete Zellsystem

Die Solarzelleneffizienz ist definiert durch drei Kenngrößen: FF , J_{sc} und V_{oc} . In Betrachtung des Eindiodenmodells wird der FF von parasitären Widerständen, Diodenparametern J_0 und n sowie der Kurzschlussstromdichte J_{sc} beeinflusst. Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass R_S und R_P einen relativ geringen Beitrag (0.5% absolut) zur Reduktion der Effizienz leisten.

Nach SQL liegt die maximale Kurzschlussstromdichte für einen Absorber mit $E_g = 1.02 \text{ eV}$ bei $48.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Experimentell konnten Werte von knapp über 40 mA/cm^2 an einer durch Coverdampfen hergestellten CuInSe₂-Solarzelle auf Glassubstrat mit 10 nm CdS-Puffer und einer MgF₂-Antireflexschicht beobachtet werden [73]. Die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen mit CdS- und In₂S₃-Pufferschichten weisen einen J_{sc} von etwa 34 mA/cm^2 bzw. 35 mA/cm^2 . Die Abweichung von dem nach Literatur zu erwartenden Maximalwert für J_{sc} erklärt sich zum einen aus optischen Verlusten, die durch die Abwesenheit der Antireflexschicht, durch einen dickeren CdS-Puffer und möglicherweise durch die Aufweitung der Bandlücke am Rückkontakt (wodurch langwellige Photonen nicht vollständig absorbiert werden) entstehen. Auf den QE-Beispielspektren (Abb. 2.6) ist deutlich zu erkennen, dass die Verluste im J_{sc} nicht nur rein optischer, sondern auch elektrischer Natur sind. Darauf deutet die Lücke unterhalb des schattierten Bereichs (Reflexionsverluste) und oberhalb des QE-Spektrums im sichtbarem Wellenlängenbereich hin. Der Grund, weshalb diese Lücke größer im nahen Infraroten wird, lässt sich allein aus QE-Spektren nicht identifizieren. Mögliche Erklärungen sind: Absorption durch freie Ladungsträger im TCO, Transportverluste aufgrund einer niedriger Diffusionslänge oder ein Effekt der Bandlückenaufweitung am Rückkontakt.

Die maximal erreichbare V_{oc} nach SQL und der experimentelle Referenzwert aus [73] betragen 765 mV und 520 mV . Die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen weisen eine Leerlaufspannung von maximal 450 mV auf. Dieser Unterschied kann mit einem höherem Diodenstrom erklärt werden, welcher durch Rekombination entsteht. Eine höhere Rekombinationsrate spiegelt sich in einer kürzeren Lebensdauer der Minoritäten bzw. einer niedrigeren effektiven Diffusionslänge wider. Dadurch könnte die Eliminierung des Rekombinationspfades zusätzlich eine Erhöhung im J_{sc} hervorrufen (vorausgesetzt, niedrige QE im langwelligeren Spektralbereich resultiert aus einer reduzierten Diffusionslänge). Es ist bekannt, dass durch galvanische Abscheidung hergestellte CIGS-Solarzellen auf Glassubstrat im Vergleich zu coverdampften niedrigere V_{oc} -Werte zeigen [14]. Diese Tendenz konnte unabhängig von der Variation des Ga-Gehalts beobachtet werden, und als Ursache dafür wird eine höhere Konzentration tiefer Störstellen für galvanisch hergestellte Solarzellen betrachtet.

Bei den untersuchten Solarzellen wurde eine starke Streuung der Leerlaufspannung zwischen unterschiedlichen Proben beobachtet (mehr dazu im nächsten Kapitel), wobei das J_{sc} davon wenig betroffen war. Die Solarzelleneffizienz der 'schlechteren' Zellen ist daher primär durch die Leerlaufspannung limitiert. Die Identifikation der Verlustmechanismen, die für die Reduktion der V_{oc} verantwortlich sind, ist deshalb besonders wichtig für das betrachtete Zellsystem und stellt den Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit dar.

3. Grundcharakterisierung

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Grundcharakterisierung vorgestellt, um dem Leser einen Eindruck über Eigenschaften und Besonderheiten der untersuchten Zellsysteme zu vermitteln sowie die Unterschiede zwischen Solarzellen aus den unterschiedlichen Herstellungsprozessen (Pilotanlage, Laborprozess) zu erklären. Dabei werden Erkenntnisse über dominierende Rekombinationsmechanismen gewonnen und zusätzlich Korrelationen der Leerlaufspannung V_{oc} mit den für den Absorber bzw. den Heteroübergang charakteristischen Parametern untersucht. Hierzu zählen: die Aktivierungsenergie des Diodenstroms, die optische Bandlücke und die Nettodotierung. Abschließend werden mögliche Verlustmechanismen eingegrenzt und eine Strategie zu weiteren Untersuchungen aufgestellt.

3.1. Probenbezeichnung

Im Verlauf der Arbeit werden Solarzellen aus der Pilotanlage und dem Laborprozess mit Variationen der Pufferschicht und des Substratmaterials betrachtet. Um eine Identifizierung der wesentlichen Herstellungsmerkmale anhand der Probenbezeichnung zu ermöglichen, wird eine Kombination aus zwei Buchstaben und einer laufenden Nummer X in der Form ABX verwendet (Tabelle 3.1). Der erste Buchstabe identifiziert den Prozess, in dem die Absorberschicht hergestellt wurde: P - Pilotanlage; L - Labor; M - Labor bis auf den RTP-Schritt, welcher in der Pilotanlage erfolgte; T - Solarzellen aus dem Labor auf Ti-Folien. Der zweite Buchstabe weist auf das Puffermaterial hin: C - CdS, I - In_2S_3 , wobei CdS-Puffer ausschließlich im Labor hergestellt wurde.

Tabelle 3.1.: Aufschlüsselung der Probenbezeichnung.

Substrat/Puffer	Herstellungsprozess des Absorbers		
	Labor	Pilotlinie	Labor+Pilot
Cr-Stahl/CdS	LCX	PCX	MCX
Cr-Stahl/ In_2S_3	LIX	PIX	-
Ti/CdS	TCX	-	-

Bei der Betrachtung von Ronden aus dem Laborprozess wird die Bezeichnung des Herstellers übernommen.

3.2. Strom-Spannungs-Charakteristik bei Standardtestbedingungen

3.2.1. Kenngrößen der Solarzellen aus dem Laborprozess

Die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik (IV) bei STC ist eine etablierte Methode, um die Kenngrößen von Solarzellen zu bestimmen. STC- IV -Messungen wurden mit einem KHS Sonnensimulator mit einer Metallhalogenidlampe als Leuchtmittel durchgeführt. Die Aufnahme der Kennlinien erfolgte durch eine Vier-Leiter-Messung mit einer Keithley 2400 SMU bzw. einem Advantest TR6143 Current Source Monitor. Solarzellen ohne Grid wurden mit einem Nickeldraht auf dem TCO kontaktiert (Abb. 3.1 (a)). Der Spannungs-Frontkontakt (V-Kontakt) wurde mit einem Abstand von ca. 0.5 cm und 0.25 cm zu zwei benachbarten Zellrändern platziert. Der Strom-Frontkontakt (I-Kontakt) besteht aus vier Ni-Drähten, die in jeder Ecke der Solarzelle mit einem Abstand von ca. 0.25 cm zu den zwei benachbarten Rändern platziert wurden. Zur Kontaktierung der Solarzellen mit Grid wurden goldbeschichteten Kontakt-Federstifte verwendet. Als Kathode diente eine goldbeschichtete Kupferplatte, zu der Solarzellen einen flächigen Kontakt über das metallische Substrat hatten.

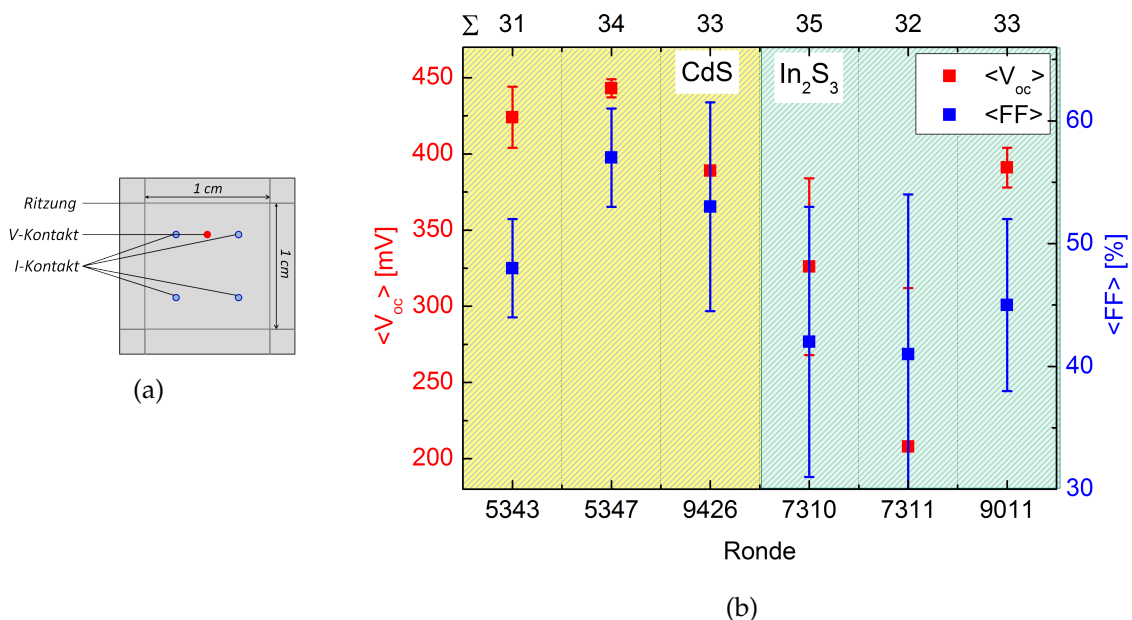


Abbildung 3.1.: (a) Kontaktgeometrie für Solarzellen ohne Grid. (b) Mittelwerte von V_{oc} und FF für je drei Ronden mit CdS- (gelb schattiert) und In_2S_3 - (hellblau schattiert) Pufferschichten. Die Zahl auf der oberen Achse entspricht der Anzahl der Solarzellen, über die gemittelt wurde. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung vom Mittelwert.

Um dem Leser eine Vorstellung über die Zellsysteme zu vermitteln, wurden die Kennlinien statistisch ausgewertet. Typische Werte für J_{sc} der Laborzellen (deren Kennlinien nicht durch Anomalien geprägt sind) liegen für Proben mit In_2S_3 bzw. CdS Pufferschichten zwischen $35\text{--}36 \text{ mAcm}^{-2}$ bzw. $33\text{--}34 \text{ mAcm}^{-2}$. Der Unterschied im J_{sc} zwischen beiden Zellsystemen wird mit einer spektral breiteren Transmission von In_2S_3 erklärt (Abb. 2.6). Die Kenngrößen V_{oc} und FF unterliegen im Vergleich zu J_{sc} einer deutlich stärkeren Streuung, welche in Abb. 3.1 (b) graphisch dargestellt ist. Darin sind Mittelwerte von V_{oc} und FF über je drei Ronden mit CdS- bzw. In_2S_3 -Pufferschichten zu erkennen. Auf jeder Ronde befinden sich 36 Solarzellen mit einer Fläche von 1 cm^2 , die durch mechanisches Ritzen voneinander getrennt wurden (eine Ronde ist schematisch im eingefügten Bild in Abb. 3.2 zu sehen). Auf der Abszissenachse in Abb. 3.1 ist die Herstellerbezeichnung der Ronde (unten) und die Anzahl der Solarzellen (oben) angegeben, die keinen sichtbaren Schaden der aktiven Schicht aufweisen und bei der Berechnung der Mittelwerte $\langle V_{oc} \rangle$ und $\langle FF \rangle$ berücksichtigt wurden. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung und stellen ein Maß für die Homogenität der Solarzellenparameter auf der Ronde dar.

Die Streuung der Kenngrößen wurde sowohl innerhalb einzelner Ronden, als auch zwischen verschiedenen Ronden festgestellt. Die Statistik fällt insbesondere bei den Proben mit In_2S_3 -Puffer nicht zufriedenstellend aus, die tendenziell niedrigere Effizienzen erreichen als solche mit CdS-Puffer. Der Grund hierfür ist das Auftreten von IV-Kennlinienanomalien, die abhängig von der Zellposition auf der Ronde unterschiedlich stark ausgeprägt sind. In der Regel wurde eine Art des Gradienten vom Füllfaktors beobachtet, wobei sich die Ausprägung der Kennlinienanomalien entlang einer Linie auf der Ronde verändert (Abb. 3.2). In Extremfällen, wie bei der Probe 7311-4z1 (rot), wird durch Anomalien nicht nur FF , sondern auch J_{sc} reduziert.

Die Stromreduktion im ersten und im vierten Quadranten ist als Kink (*red kink*) bekannt und wird typischerweise bei Solarzellen mit CdS-Puffer unter Rotlichtbeleuchtung beobachtet. Solche Anomalien wurden in den bei STC gemessenen IV-Kennlinien ausschließlich für Solarzellen mit In_2S_3 -Puffer beobachtet, daher kann die Ursache auf die Pufferschicht bzw. deren Grenzflächen zurückgeführt werden. Aufgrund der Kontinuität der FF -Verringerung entlang der Rondenoberfläche (FF -Gradient) wird eine laterale Inhomogenität der Prozessparameter vermutet, welche die Eigenschaften von In_2S_3 bzw. die des Heteroübergangs beeinflusst.

Als mögliche Ursache für das positionsabhängige Auftreten der Anomalien kann eine inhomogene Temperaturverteilung auf der Ronde während der Pufferherstellung vermutet werden, da die Prozesstemperatur entscheidend für die Formation der Grenzfläche zwischen dem Absorber und dem In_2S_3 -Puffer [74, 75] ist. Durch thermisch unterstützte Diffusion können Nebenphasen mit hoher Defektkonzentration entstehen, welche die Rekombination der

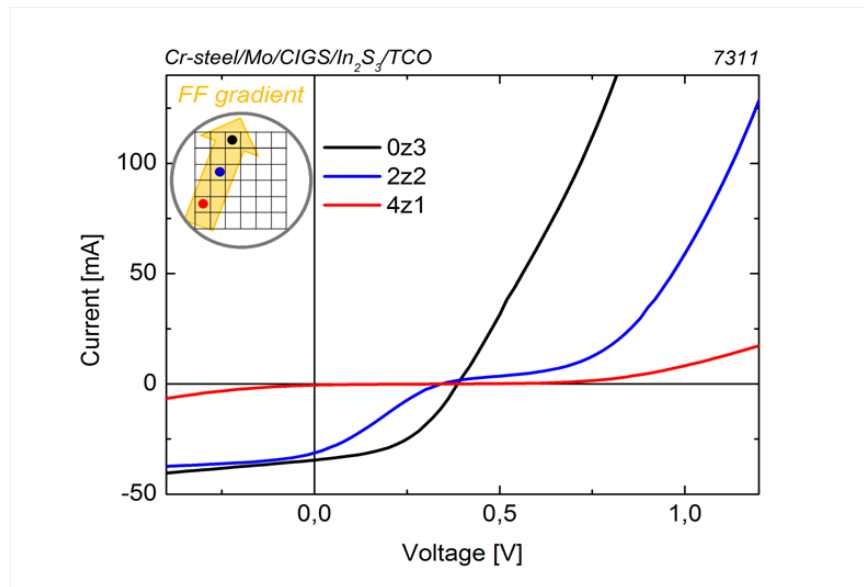


Abbildung 3.2.: IV-Kennlinien einzelner Solarzellen der Ronde 7311 entlang des FF Gradienten aufgenommen bei STC. Die Zellposition auf der Ronde ist in der linken oberen Ecke zu erkennen.

Ladungsträger in der Solarzelle erhöhen [75–77]. Die Eigenschaften von In_2S_3 werden durch Beimischungen der Elemente Cu und Na [78], die in der Absorberschicht vorhanden sind, oder durch in der Atmosphäre enthaltenem Sauerstoff stark beeinflusst. Die Bandlücke von $\text{In}_2\text{S}_{3-x}\text{O}_x$ steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt von 2.1 eV auf 2.8 eV für $x = 0.14$, hauptsächlich durch eine Anhebung des Leitungsbandes [79, 80]. Für Verbindungen von $\text{Na}_x\text{Cu}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ kann die Bandlücke auf 2.95 eV ansteigen, im Wesentlichen verursacht durch die Absenkung des Valenzbandes. Die Anhebung des Leitungsbandes relativ zur Fermi-Energie kann bis zu 0.2 eV für NaIn_5S_8 betragen [81–83]. Beimischungen von Na, Cu und insbesondere von O in der In_2S_3 -Pufferschicht können somit zu einer drastischen Erhöhung der Leitungsbandbarriere am Heteroübergang führen, welche das Auftreten von Kennlinienanomalien zur Folge hat. Für eine Identifikation der Ursache ist eine hochauflösende chemische Analyse in der Nähe des Heteroübergangs notwendig, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

Aufgrund der beobachteten Anomalien und der starken Streuung der Zellparameter erweisen sich Solarzellen mit In_2S_3 -Puffer als ungünstiges Zellsystem zur Untersuchung von Verlustmechanismen, welche durch die galvanische Absorberabscheidung begründet sind. Daher werden im Hauptteil der Arbeit vorwiegend Solarzellen mit CdS-Puffer betrachtet. Im Anhang A wird ein Ansatz zur Analyse von Kennlinienanomalien mit Hilfe eines erweiterten Ersatzschaltbildes vorgestellt.

3.2.2. Vergleich von Solarzellen mit Absorberschichten aus der Pilotanlage mit denen aus dem Laborprozess

Für die Untersuchung der Absorbereigenschaften von Solarzellen aus dem Pilotprozess wurden die Proben PC3 und PC4 hergestellt. Ihre Absorber wurden in der Pilotlinie und die CdS- sowie TCO-Schichten im Labor abgeschieden. Der Puffer und das Fenster sind nominell identisch mit denen der Laborproben, so dass Unterschiede im Experiment auf die Absorbereigenschaften zurückgeführt werden können. Im Folgenden werden exemplarisch die IV-Kennlinie und die Kenngrößen der Probe PC3 im Vergleich zu der Laborprobe LC2 betrachtet.

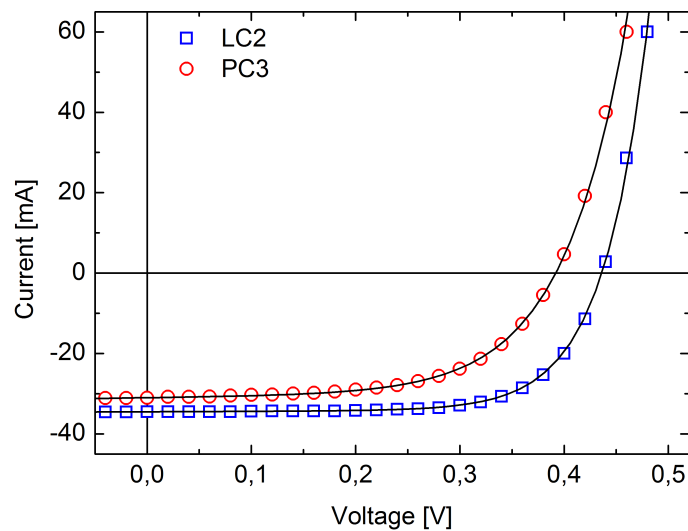


Abbildung 3.3.: Bei STC gemessene IV-Kennlinien von Solarzellen mit CdS-Pufferschichten, deren Absorber im Labor (LC2) bzw. in der Pilotanlage (PC3) hergestellt wurden. Die Charakterisierung erfolgte vom Hersteller nach der Fertigung. Die schwarzen Linien stellen die Anpassungskurven nach dem Eindiode Modell dar.

Tabelle 3.2.: Kenngrößen der Solarzellen mit im Labor und der Pilotanlage hergestellten Absorberschichten. Die Werte J_0 und n wurden aus der Anpassung mit dem Eindiode Modell ermittelt.

Probe	J_{sc} [mA·cm ⁻²]	V_{oc} [mV]	FF	η [%]	J_0 [A·cm ⁻²]	n
LC2	34.6	433	0.694	10.5	$1.1 \cdot 10^{-6}$	1.63
PC3	31.5	390	0.592	7.2	$4.1 \cdot 10^{-5}$	2.3

In Abb. 3.3 sind die IV-Kennlinien der Solarzellen LC2 und PC3 dargestellt. Die durch numerische Anpassung mit dem Eindiodenmodell extrahierten Kenngrößen sind in der Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die Solarzelle mit dem in der Pilotlinie hergestellten Absorber weist im Vergleich zu der im Labor prozessierten Referenzprobe eine deutliche Reduktion der Effizienz auf, welche aus den niedrigeren Werten von J_{sc} , V_{oc} und FF resultiert. In Anlehnung an das Eindiodenmodell können die Verluste in der V_{oc} für die Solarzelle mit der Absorberschicht aus der Pilotanlage mit einer höheren Sättigungsstromdichte (Faktor 40) argumentiert werden, welche auf eine erhöhte Rekombination hindeutet. Der Unterschied im FF folgt aus einem höheren Idealitätsfaktor der Probe PC3. Der Wert von $n > 2$ kann weder im Rahmen der SRH-Rekombination noch durch die Grenzflächenrekombination erklärt werden [63, 70]. Die tunnelunterstützte Rekombination wird dominant bei tiefen Temperaturen und kann daher ebenfalls nicht die Ursache sein. Eine mögliche Erklärung für $n > 2$ sind Fluktuationen in der Bandstruktur, welche durch Defekte oder an Korngrenzen entstehen können [71]. Die Reduktion der J_{sc} bei der Solarzelle mit dem Absorber aus der Pilotlinie resultiert aus elektrischen Verlusten, welche sich in einer niedrigeren QE zeigen (Abschnitt 3.4).

3.3. Temperatur- und beleuchtungsabhängige Strom-Spannungs-Messungen (IV-T)

Kennlinien ohne ausgeprägte Anomalien können mit dem im vorherigen Kapitel erläuterten Eindiodenmodell analysiert werden. IV-Messungen bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten und Temperaturen ermöglichen den Zugriff auf die Aktivierungsenergie des Rekombinationsstroms, welche einen Aufschluss über den dominierenden Rekombinationsmechanismus zugibt.

IV-T-Messungen wurden im Vakuumkryostaten im Temperaturintervall zwischen 130 K und 330 K durchgeführt. Als Beleuchtungsquelle wurde eine Xe-Lampe verwendet. Ein Wasserfilter (10 cm) wurde in den optischen Weg platziert, um charakteristische Einbrüche im Lichtspektrum zu erzeugen, welche aufgrund von Absorption durch Wasserdampf in der Atmosphäre entstehen. Um die Beleuchtungsintensität zu variieren wurden Neutraldichtefilter verwendet. Die Kennlinienaufnahme erfolgte durch eine Vier-Leiter-Messung mit einer Keithley 2400 SMU. Für IV-T-Messungen wurden Proben mit Kontaktgrid verwendet. Die Proben temperatur wurde durch Kühlung der Probenaufnahme aus Kupfer mit flüssigem Stickstoff und einer Widerstandsheizung mit Hilfe eines Lakeshore 330 Temperature Controller eingestellt.

3.3. Temperatur- und beleuchtungsabhängige Strom-Spannungs-Messungen (IV-T)

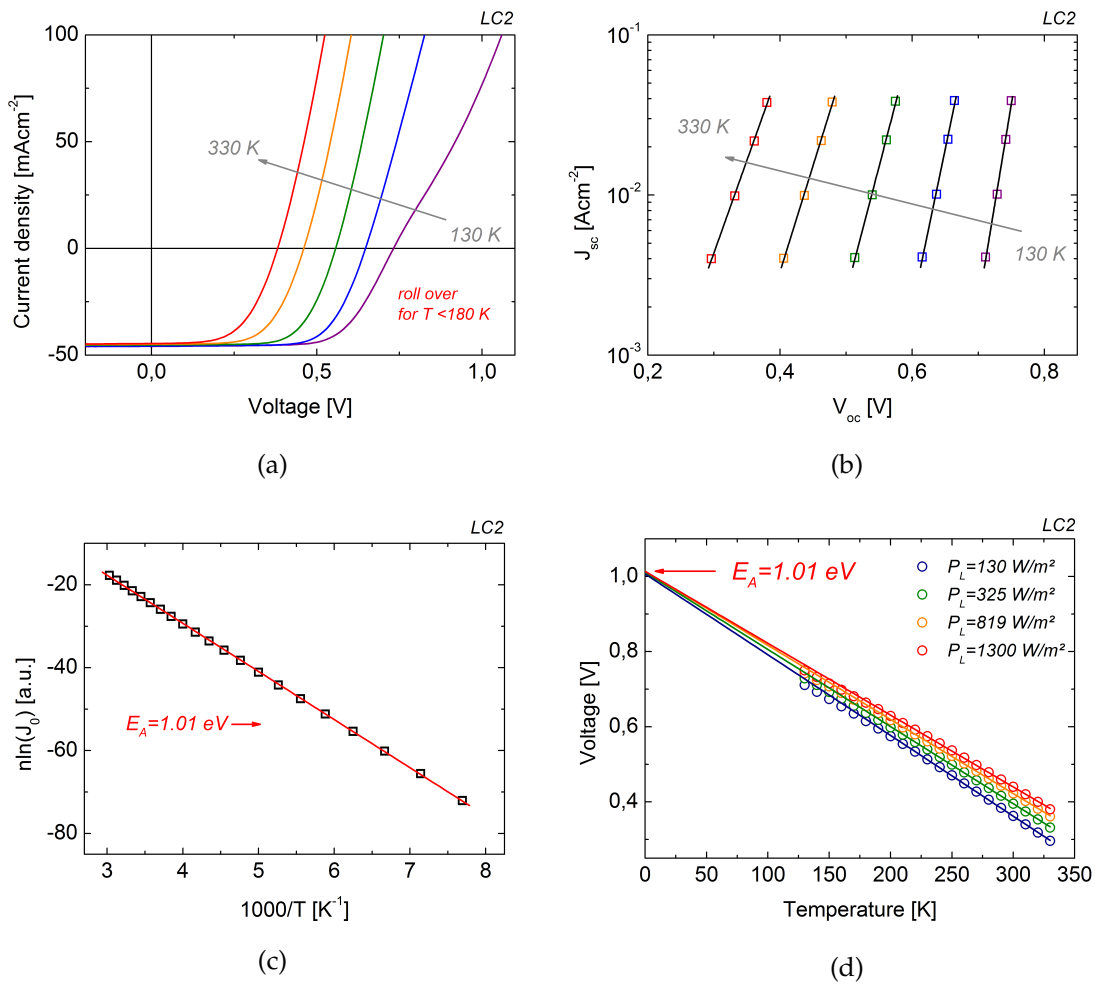


Abbildung 3.4.: (a) IV-Kennlinien bei unterschiedlichen Temperaturen. (b) Bestimmung der Diodenparameter aus den bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten gemessenen Wertepaaren J_{sc} und V_{oc} . (c) Bestimmung der E_A aus den Diodenparametern. (d) Bestimmung der E_A durch Extrapolation der V_{oc} auf $T = 0\text{ K}$.

Mit ausreichend hohem R_P sowie Beleuchtungsintensitäten ($J_{sc}/J_0 \gg 1$) kann die Gleichung (2.3) für den Fall offener Klemmen vereinfacht werden:

$$\ln J_{sc} \approx \ln J_0 + \frac{q_e V_{oc}}{nk_B T}. \quad (3.1)$$

Die bei unterschiedlichen Lichtintensitäten gemessenen Wertepaare J_{sc} und V_{oc} ergeben eine Gerade in semilogarithmischer Auftragung, aus deren Steigung und Achsenabschnitt die Diodenparameter n und J_0 bestimmt werden (Abb. 3.4 (b)). Die Sättigungsstromdichte wird durch die allgemeine Form $J_0 = J_{00} \exp(-E_A/nk_B T)$ dargestellt, die für unterschiedliche Rekombinationsprozesse gültig ist [63]. Hierbei steht J_{00} für eine von der Temperatur unabhängige Größe. Durch Logarithmieren und Multiplikation mit n ergibt sich daraus folgender Ausdruck:

$$n \ln(J_0) = n \ln(J_{00}) - \frac{E_A}{k_B T} \quad (3.2)$$

Damit kann die Aktivierungsenergie mit Hilfe der nach Gleichung (3.1) ermittelten Diodenparameter aus der Steigung der Geraden in der Auftragung $n \ln(J_0)$ über die inverse Temperatur bestimmt werden (Abb. 3.4 (c)). Dabei wird vorausgesetzt, dass sowohl n als auch J_0 unabhängig von der Lichtintensität sind, was für CIGS-Solarzellen nicht immer erfüllt ist. Chalkopyrite Solarzellen sind bekannt für ihr metastabiles Verhalten, welches durch Beleuchtung oder eine angelegte Spannung hervorgerufen wird [28, 84, 85], wobei im Wesentlichen V_{oc} und FF davon betroffen sind. Um den Einfluss der Metastabilitäten zu minimieren, wurden Solarzellen vor dem Experiment innerhalb von mindestens 15 Minuten bei Raumtemperatur sowie während des Abkühlens (Messung erfolgte von tiefer zu höherer T) mit Weißlicht ($700\text{-}1300 \text{ W m}^{-2}$) beleuchtet. Für die untersuchten Proben ermöglichen die Gleichungen (3.1) und (3.2) in vielen Fällen eine sehr gute Anpassung der experimentellen Daten. Ausnahmefälle beziehen sich auf Solarzellen mit niedrigerer Effizienz, deren Kennlinien selbst bei relativ hohen Temperaturen Anomalien aufweisen, wodurch die Anwendung des Eindiodenmodells nicht mehr gerechtfertigt ist.

Eine weitere Möglichkeit, die Aktivierungsenergie zu bestimmen, ist die Extrapolation der bei unterschiedlichen Temperaturen beobachteten V_{oc} auf $T = 0 \text{ K}$ (Abb. 3.4 (d)). Diese ergibt sich aus der Gleichung (2.4) durch Einsetzen des Ausdrucks für den thermisch aktivierten Sättigungsstrom.

$$V_{oc} = \frac{E_A}{q_e} - \frac{nk_B T}{q} \ln \frac{J_{00}}{J_{sc}}. \quad (3.3)$$

Abweichungen von der Linearität von $V_{oc}(T)$ können aufgrund einer Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors oder des Auftretens von Rollover bei tiefen Temperaturen entstehen. Bei der Extrapolation werden nur die V_{oc} -Werte berücksichtigt, welche aus Kennlinien ohne Anomalien ermittelt wurden, denn nur in diesem Fall können das Eindiodenmodell und Gleichung (3.3) gelten.

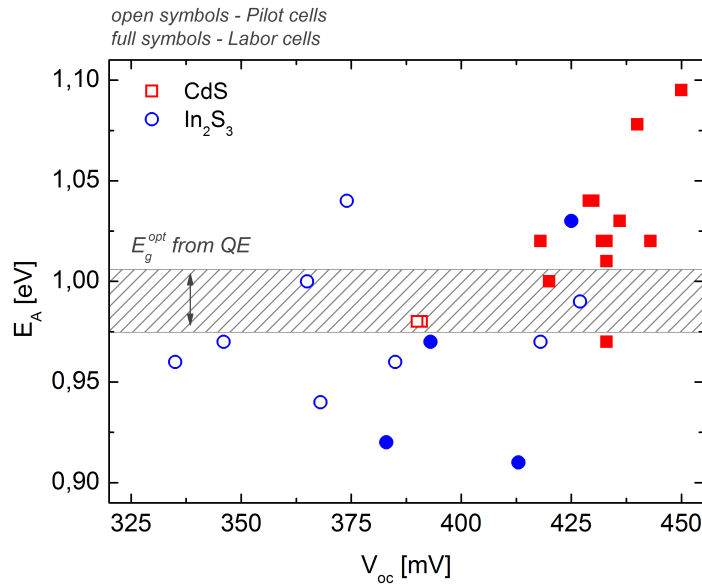


Abbildung 3.5.: Aktivierungsenergien des Diodenstroms aus Extrapolation der bei unterschiedlichen Temperaturen beobachteten V_{oc} auf $T = 0 K$ in Abhängigkeit von der bei STC gemessenen V_{oc} für Solarzellen mit CdS- bzw. In_2S_3 -Pufferschichten, welche im Labor bzw. der Pilotanlage hergestellt wurden. Der schattierte Bereich zeigt die Spannbreite für die aus der QE berechneten optischen Bandlücken.

Für die untersuchten Solarzellen mit höheren Effizienzen ($\eta \approx 10\%$) stimmen in der Regel die mit Hilfe der Diodenparameter und die durch die Extrapolation von $V_{oc}(T)$ auf $0 K$ ermittelten Aktivierungsenergien nahezu überein ($\pm 10 meV$). Für die Proben mit niedrigeren Effizienzen ergaben sich dagegen durch die unterschiedlichen Auswertungsmethoden teilweise stark unterschiedliche E_A -Werte. Dabei liegen die mit Hilfe der Diodenparameter ermittelten Aktivierungsenergien teilweise deutlich höher (bis $1.2 eV$) als die aus der QE beobachteten optischen Bandlücken ($1 eV$), was physikalisch nicht erklärt werden kann. Bei der Extrapolation von $V_{oc}(T)$ entspricht der lineare Bereich (bei höheren T) dem Gültigkeitsbereich der Gleichung (3.3), da dabei n temperaturunabhängig sein muss. Die Linearität von $V_{oc}(T)$ stellt somit ein günstiges Auswahlkriterium für den Temperaturbereich dar, in dem durch die lineare Anpassung ein verlässlicher E_A -Wert ermittelt werden kann. Die letztere Methode zur Bestimmung von E_A ist daher vorzuziehen.

In Abb. 3.5 sind die aus der Extrapolation $V_{oc}(T)$ auf $T = 0 K$ ermittelten E_A -Werte über die bei STC gemessene V_{oc} für Solarzellen mit CdS- und In_2S_3 -Pufferschichten aufgetragen. Dafür wurden die bei maximaler Beleuchtungsintensität beobachteten V_{oc} -Werte verwendet ($700-1300 W m^{-2}$). Nach Gleichung (3.3) werden dadurch die E_A -Werte nicht beeinflusst, wie für Solarzellen mit höherer V_{oc} experimentell beobachtet wurde (Abb. 3.4 (d)). Für Proben mit

CdS-Puffer und $V_{oc} > 400 \text{ mV}$ liegen die E_A -Werte nah an der Bandlücke von CuInSe_2 , welche zwischen 0.98 eV und 1.02 eV angegeben wird [15, 86], wodurch die SRH-Rekombination über Defekte in der RLZ als dominierender Verlustmechanismus vermutet werden kann [63]. Die E_A -Werte für Solarzellen mit In_2S_3 -Puffer liegen tendenziell niedriger und deuten auf eine stärker ausgeprägte Grenzflächenrekombination hin [63].

3.4. Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz wurde im letzten Kapitel eingeführt und eignet sich primär zur Analyse von Verlusten des Photostroms. QE-Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einem kommerziellen Aufbau Bentham (PVE300) durchgeführt. In Bezug auf die Analyse der V_{oc} können QE-Spektren vor allem zur Bestimmung der optischen Bandlücke des Absorbermaterials eingesetzt werden, welche die Lage der langwelligen Flanke definiert. Für Solarzellen mit tiefengradierter Bandlücke entspricht E_g dem minimalen Wert. Bei Vernachlässigung der Absorption durch freie Ladungsträger im TCO und der aus endlicher Diffusionslänge folgenden Rekombination kann die niederenergetische Flanke der internen QE als Summe der Absorption und Reflexion betrachtet und somit durch die Transmission $T \approx (1 - IQE)$ ausgedrückt werden. Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetzes ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\alpha d \approx -\ln(1 - IQE) \approx -IQE. \quad (3.4)$$

Hierbei stehen α für den Absorptionskoeffizienten und d für die Dicke der Absorberschicht. Die rechte Seite der Gleichung wurde durch Reihenentwicklung des Logarithmus um den Punkt $IQE = 0$ und durch Beschränkung auf den ersten Term gewonnen. Der Absorptionskoeffizient für CIGS wird mit dem Ausdruck für direkte optische Übergänge beschrieben [15]

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (3.5)$$

Dabei ist A eine materialspezifische, von der Frequenz unabhängige Größe. Aus den Gleichungen (3.5) und (3.4) folgt der Zusammenhang zwischen IQE und der Photonenenergie:

$$(IQE \cdot h\nu)^2 = A^2 d^2 (h\nu - E_g). \quad (3.6)$$

Demnach kann die optische Bandlücke aus der Auftragung von $(IQE \cdot h\nu)^2$ über die Photonenenergie aus der Extrapolation des linearen Bereichs auf $IQE = 0$ bestimmt werden. Verletzungen der getroffenen Annahmen (nicht vernachlässigbare Absorption im TCO bzw. Verluste durch rekombinationslimitierten Ladungstransport) führen zu einem flacheren Abfall der QE Flanke, wodurch die auf diese Weise bestimmten E_g^{opt} niedriger sind. Eine weitere Fehlerquelle ist die nicht exakte Übereinstimmung der Messposition für QE und Reflexi-

on, wobei durch laterale Variationen der Fensterschichtdicke (10% relativ auf der Kondenskala) die Steigung der niederenergetischen Flanke beeinflusst wird. Ein Indiz dafür ist die nicht vollständige Auslöschung der Modulationen aufgrund von Interferenzen in der Fensterschicht.

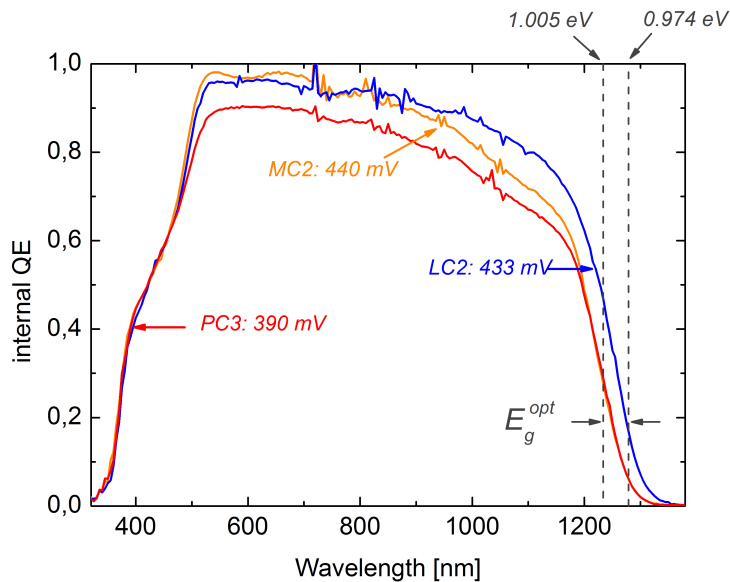


Abbildung 3.6.: Interne Quantenausbeute für Solarzellen mit CdS-Puffer. Neben der Probenbezeichnung ist die bei STC beobachtete V_{oc} angegeben. Die Werte E_g^{opt} wurden nach der im Text beschriebenen Methode ermittelt.

In Abb. 3.6 sind die IQE-Spektren für die drei unterschiedlichen Zellsysteme mit CdS-Puffer dargestellt (PC - Pilotprozess, LC - Laborprozess, MC - Laborprozess + Pilot-RTP). Die Puffer- sowie die TCO-Schichten wurden für alle Proben im Labor hergestellt. Der Unterschied in der Position der langwelligen Flanke deutet auf eine leichte Variation der Bandlücke des Absorbers hin. Nominell wird bei allen in dieser Arbeit betrachteten Solarzellen eine geringe Menge von Ga verwendet, wodurch eine Aufweitung der Bandlücke zum Rückkontakt hin erzeugt wird. Ein wesentlicher Teil des Absorbermaterials besteht dabei aus CuInSe_2 . Dies ist konsistent mit den aus der QE berechneten Werten E_g^{opt} , welche im Bereich der minimalen Bandlücke für Chalkopyrite liegen. Die Spannbreite für E_g^{opt} beträgt 30 meV. Durch Messungen an mehreren Proben konnte keine Korrelation der Bandlücke mit der V_{oc} festgestellt werden.

Die QE der Solarzelle PC3 mit dem in der Pilotlinie hergestellten Absorber weist eine deutlich niedrigere Amplitude im gesamten für die Stromgeneration relevanten Spektralbereich auf. Eine solche QE-Reduktion ist mit elektrischen Verlusten zu erklären, wobei die Rekombination an der Absorber-Puffer-Grenzfläche als wahrscheinliche Ursache dafür angesehen wer-

den kann [8]. Allerdings liegt die aus den IV-T-Messungen beobachtete Aktivierungsenergie ($E_A = 0.98 \text{ eV}$) nur ca. 20 meV unterhalb des Wertes für die optische Bandlücke. Da dieser Unterschied im Bereich des geschätzten Messfehlers liegt, kann aus dem Vergleich E_g^{opt} und E_A nicht eindeutig auf eine dominierende Grenzflächenrekombination geschlossen werden.

Der Unterschied in der QE zwischen den Proben LC2 und PC3 wird größer für $\lambda > 800 \text{ nm}$ und deutet auf zusätzliche Verluste hin, welche optischer oder elektrischer Natur sein können. Solche Verluste werden auch bei der Probe MC2 im Vergleich zur LC2 beobachtet. Unter der Annahme gleicher Schichtdicken und eines identischen Profils der Ga-Konzentration können Verluste im langwelligen Spektralbereich mit einer geringeren Diffusionslänge der Minoritätenladungsträger erklärt werden. Die Diffusionslänge kann durch Störstellen im Volumen des Absorbers reduziert werden. In Kapitel 5 wird gezeigt, dass die Solarzellen PC3 und MC2 im Vergleich zu der Probe LC2 zwei zusätzliche Defektzustände mit $E_A > 300 \text{ meV}$ aufweisen, welche für die elektrischen Verluste verantwortlich sein können. Für eine Limitierung der Sammeleffizienz durch die Diffusionslänge spricht auch die Korrelation der QE-Amplitude im langwelligen Spektralbereich mit der Ausdehnung der Raumladungszone (Abschnitt 3.5). Die etwas höhere optische Bandlücke der Proben MC2 und PC3 resultiert möglicherweise aus einem höheren Ga-Gehalt, so dass auf unterschiedliche Bandlückenprofile der Proben geschlossen werden kann. Tritt eine Aufweitung der Bandlücke innerhalb der Eindringtiefe von Photonen bestimmter Energie auf, wird ihre Strahlung nicht vollständig absorbiert. Da niederenergetische Strahlung tiefer in den Absorber eindringt, können unterschiedliche Bandlückenprofile die Reduktion in der QE im langwelligen Spektralbereich mitverantworten.

Die hier betrachteten Solarzellen weisen im Vergleich zum QE-Spektrum für die CuInSe₂-Solarzelle mit 15% Effizienz in [73] eine signifikante Reduktion der Sammeleffizienz im gesamten Wellenlängenbereich und insbesondere für $\lambda > 800 \text{ nm}$ auf. Die niedrigere QE der hier betrachteten Solarzellen im langwelligen Spektralbereich kann sowohl mit einer Aufweitung der Bandlücke zum Rückkontakt hin als auch mit einer defektlimitierten Diffusionslänge der Minoritäten begründet werden.

3.5. Spannungsabhängige Kapazitätsmessungen

Spannungsabhängige Kapazitätsmessungen (CV) werden zur Charakterisierung von Eigenschaften des *pn*-Übergangs durchgeführt und ermöglichen die Bestimmung der effektiven Ladungsträgerkonzentration N in der Raumladungszone (RLZ) sowie des eingebauten Potentials V_{bi} . Diese Größen können unter der Annahme einer uniformen Dotierung mit Hilfe

der Mott-Schottky-Beziehung extrahiert werden

$$\frac{F^2}{C(V)^2} = \frac{2(V + V_{bi})}{q_e \varepsilon \varepsilon_0 N}. \quad (3.7)$$

Hierbei stehen ε_0 für die Dielektrizitätskonstante, ε für die Permittivität des Absorbermaterials und F für die Fläche. Für Dünnschichtsolarzellen wird eine lineare Abhängigkeit $C^{-2}(V)$ entsprechend der Gleichung (3.7) nur selten beobachtet (Abb. 3.7 (a)). Mögliche Ursachen dafür sind Diskontinuitäten in der Bandstruktur am Heteroübergang; eine nicht uniforme Dotierung; Defekte, deren Konzentration höher als die der Dotierzentren sein kann; oder eine Barriere am Rückkontakt [65, 87–89]. Das Tiefenprofil von N kann durch Variation der angelegten Spannung ermittelt werden, wodurch die Breite der RLZ in Näherung des Plattenkondensators verändert wird $C = \varepsilon \varepsilon_0 A / w_{RLZ}$. Der Ausdruck für die tiefenabhängige Ladungsträgerkonzentration ergibt sich durch Differenzieren von (3.7).

$$N(w_{RLZ}) = -\frac{C^3}{q_e \varepsilon \varepsilon_0 A^2} \left(\frac{dC}{dV} \right)^{-1} \quad (3.8)$$

Für Dünnschichtsolarzellen auf Basis von CdTe und CIGS wird häufig eine U-förmige Verteilung der Ladungsträgerkonzentration beobachtet, wobei N zum Heteroübergang und zum Rückkontakt hin ansteigt. In CdTe-Solarzellen, deren Bandstruktur der von CIGS-Solarzellen in der Qualität ähnelt, können die Abweichungen von der Linearität im Mott-Schottky-Plot und die Form der Dotierprofile durch den Einfluss tiefer Störstellen sowie durch die Bandverbiegung am Rückkontakt erklärt werden [89].

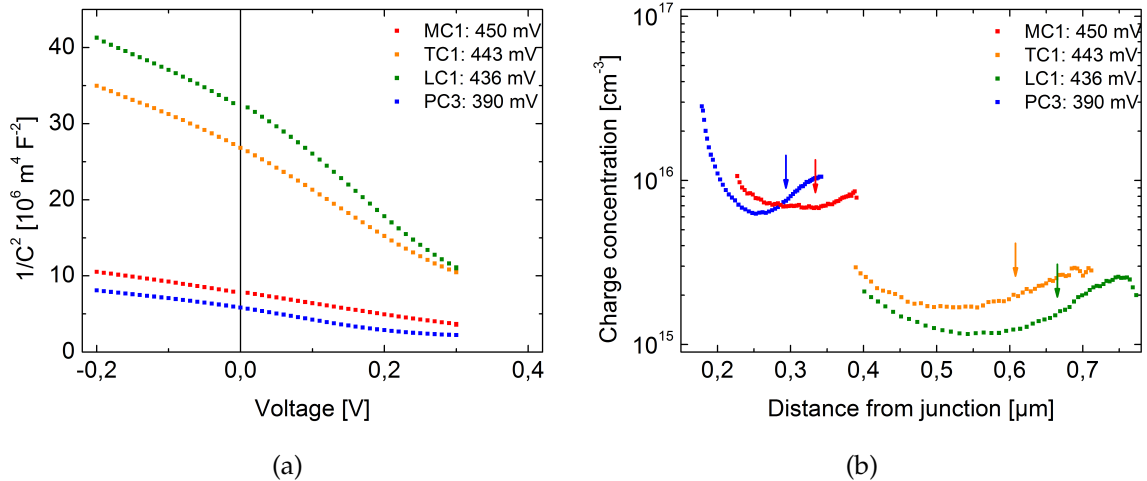


Abbildung 3.7.: Mott-Schottky Plot (a) und Dotierprofile (b) für Solarzellen mit CdS Puffer. Die Netto-Ladungskonzentration im Gleichgewicht ist mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die Kapazitätsmessungen erfolgten mit einem Solartron SI 1260, wobei die Amplitude und die Frequenz des ac -Signals 30 mV bzw. 100 kHz betragen. Die Ergebnisse der CV-Messungen

sind für die im letzten Abschnitt betrachteten Proben mit CdS-Puffer in der Abb. 3.7 dargestellt. Aus dem Mott-Schottky-Diagramm wurde V_{bi} durch die Extrapolation von $C^{-2}(V)$ auf Null ermittelt, wobei der Bereich $V < 0$ für die lineare Anpassung gewählt wurde, um den Einfluss der Diskontinuität im Leitungsband durch den CdS-Puffer zu minimieren. Die so mit ermittelten Werte liegen zwischen 450 mV und 750 mV und korrelieren nicht mit der V_{oc} der Solarzelle. Die Tiefenprofile der Ladungsträgerkonzentration zeigen die oft beobachtete U-förmige Verteilung. Mit den Pfeilen sind die Gleichgewichtskonzentrationen markiert, die aus der Steigung $C^{-2}(V)$ um 0 V ermittelt wurden. Die Werte liegen mit $10^{15} - 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ im typischen Bereich für CIGS-Solarzellen [10, 32, 88, 90]. Es konnte keine Korrelation zwischen der V_{oc} und der Nettodotierung festgestellt werden. Der wahrscheinliche Grund dafür sind Unterschiede in der Charakteristik der Störstellen (energetische Lage, Konzentration, Einfangsquerschnitt), welche die Zellkapazität beeinflusst (Kapitel 5).

3.6. Schlussfolgerungen und Strategie zu weiteren Untersuchungen

Eine statistische Betrachtung der IV-Messungen zeigt eine signifikante Streuung der Solarzellenkenngrößen sowohl für Solarzellen verschiedener Ronden als auch für solche auf einer einzelnen Ronde. Besonders inhomogen zeigen sich Solarzellen mit Pufferschichten aus In_2S_3 aufgrund von Anomalien in den IV-Kennlinien. Da Kink bei Raumtemperatur nur für dieses Zellsystem beobachtet wurde, kann die Ursache auf die Pufferschicht eingegrenzt werden. Darauf deuten auch die tendenziell unter dem Wert der Bandlücke beobachteten Aktivierungsenergien des Diodenstroms hin, was bei dominierender Grenzflächenrekombination der Fall ist. Das Auftreten der genannten Kennlinienanomalien bei Raumtemperatur führt zu starken Verlusten im Füllfaktor und auch in der V_{oc} . Im Anhang A wird ein erweitertes Ersatzschaltbild vorgestellt, mit dem die beobachteten IV-Kennlinienanomalien nachgebildet werden können.

Die Kenngrößen der Solarzellen mit CdS-Puffer unterliegen im Vergleich zu denen mit In_2S_3 einer deutlich kleineren Streuung. Daher ist dieses Zellsystem für die Analyse der limitierenden Faktoren für die V_{oc} besser geeignet. Obwohl V_{oc} -Werte von Proben mit CdS-Puffer tendenziell höher sind, bleiben diese weit unter dem oben erwähnten Referenzwert aus der Literatur von 520 mV für eine Solarzelle mit dem durch das Coverdampfen hergestellten Absorber auf Glassubstrat [73]. Als wahrscheinliche Ursache für Verluste in der V_{oc} bei den untersuchten Solarzellen kommen Defekte in Frage. Die SRH-Rekombination wurde für Proben mit CdS als dominanter Rekombinationsmechanismus identifiziert, da die aus IV-T beobachteten Aktivierungsenergien des Sättigungsstroms der optischen Bandlücke entsprechen. Die IQE-Spektren zeigen eine unvollständige Sammeleffizienz im gesamten Spektralbereich,

insbesondere bei $\lambda > 800 \text{ nm}$. Eine mögliche Ursache dafür kann die defektlimitierte Diffusionslänge der Minoritätenladungsträger sein. Die Analyse der Defektzusammensetzung folgt in Kapitel 5.

Ein weiterer Mechanismus, der eine Reduktion der V_{oc} verursachen kann, sind Fluktuationen in der Bandstruktur [71]. Ein Hinweis dafür ist der beobachtete Wert des Idealitätsfaktors $n > 2$, welcher nicht im Rahmen der SRH-Theorie oder durch eine limitierende Grenzflächenrekombination erklärt werden kann. Eine direkte Analyse der lokalen Absorberqualität ist möglich durch Messungen der ortsaufgelösten Photolumineszenz. Mit dieser Methode kann die lokale Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus mit einer Auflösung unterhalb der typischen Korngröße beobachtet werden. Die Rolle der Inhomogenitäten zu Verlusten in der V_{oc} wird in Kapitel 4 untersucht.

4. Einfluss lateraler Inhomogenitäten auf die Leerlaufspannung

In diesem Kapitel werden laterale Inhomogenitäten der Absorberschicht als mögliche Ursache für Verluste in der Leerlaufspannung betrachtet. Zur Erfassung solcher Schwankungen wird die orts aufgelöste Photolumineszenz eingesetzt. Eine exemplarische Studie an Solarzellen mit Absorberschichten aus dem Laborprozess und der Pilotlinie mit einem Unterschied in der V_{oc} von 45 mV zeigt, dass dieser im Wesentlichen durch unterschiedlich stark ausgeprägte nicht strahlende Rekombination erklärt werden kann. Die beobachteten Fluktuationen in der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus, welche als maximal mögliche Leerlaufspannung interpretiert wird, sind vergleichbar mit solchen, die auf anderen Chalkopyriten Solarzellen beobachtet wurden. Der Beitrag der Inhomogenitäten zur Reduktion der V_{oc} wird analytisch und mittels Simulation mit dem Multidiodenmodell abgeschätzt. Die Ergebnisse liefern eine grobe Abschätzung, können jedoch den tatsächlichen Unterschied in der V_{oc} nicht erklären und lassen die Interpretation zu, dass andere Verlustmechanismen (z.B. defektvermittelte Rekombination) eine dominierende Rolle spielen.

4.1. Orts aufgelöste Photolumineszenz

Die Methode der orts aufgelösten Photolumineszenz (μ -PL) ermöglicht die Analyse lateraler Schwankungen der Absorberqualität und wird zur Charakterisierung von Chalkopyriten Solarzellen angewendet. In Verbindung mit einem konfokalen Messaufbau können Fluktuationen der Bandlücke und der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus (QFNs) auf der Submikrometerskala beobachtet werden [91–98]. Im Experiment wird die Solarzelle mit einem fokussierten Laserstrahl abgerastert ($\lambda = 532.5 \text{ nm}$, Photonenflussdichte P_L äquivalent 4.9×10^4 des AM 1.5 Spektrums), und die emittierte Strahlung abhängig von der Zellposition gemessen. Diese setzt sich zusammen aus der strahlenden Rekombination der sowohl durch Absorption generierten als auch der thermisch angeregten Ladungsträger. Die emittierte Photonenflussdichte $dj_{\gamma,em}$ pro Energieintervall $d\hbar\omega$ wird in der Näherung eines 'grauen' Strahlers im Nichtgleichgewicht durch das verallgemeinerte Planck'sche Gesetz beschrieben.

$$dj_{\gamma,em} = A(\hbar\omega) \frac{\Omega}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - (E_{Fn} - E_{Fp})}{k_B T}\right) - 1} d\hbar\omega \quad (4.1)$$

Hierbei stehen $A(\hbar\omega)$ für die Absorptivität, Ω für den Raumwinkel, c für die Lichtgeschwindigkeit, \hbar für das Plancksche Wirkungsquantum, E_{Fn} und E_{Fp} für die Quasi-Fermi-Niveaus

4. Einfluss lateraler Inhomogenitäten auf die Leerlaufspannung

der Elektronen und der Löcher. Für einen schwarzen Strahler gilt $A = 1$, bei Betrachtung von realen Halbleitern ist $A(\hbar\omega)$ eine von der Photonenenergie abhängige Funktion (grauer Strahler). Die Differenz $(E_{Fn} - E_{Fp})$ entspricht dem chemischen Potenzial μ des Elektron-Loch-Paares und spiegelt die maximal mögliche Leerlaufspannung (hier als lokale Größe) der Solarzelle wider. Der aus Gleichung (4.1) abgeleitete Ausdruck für gemessene PL-Ausbeute Y_{PL} lautet:

$$Y_{PL} = CA(\hbar\omega) \frac{\omega^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - (E_{Fn} - E_{Fp})}{k_B T}\right) - 1} \quad (4.2)$$

Im Vorfaktor C sind die fundamentalen Konstanten und der Raumwinkel Ω zusammengefasst, welcher während einer Messung konstant bleibt. Im Experiment wird $(\hbar\omega - \mu)/k_B T \gg 1$ erfüllt, daher kann '-1' im Nenner vernachlässigt werden. Nach dem Logarithmieren ergibt sich:

$$\ln\left(\frac{Y_{PL}}{C\omega^2}\right) \approx \ln(A(\hbar\omega)) - \frac{\hbar\omega - (E_{Fn} - E_{Fp})}{k_B T} \quad (4.3)$$

Das Absorptionsvermögen wird gleich eins für Photonenenergien, die hinreichend hoch oberhalb der Bandlücke liegen, und das PL-Spektrum wird allein durch den Bose-Term bestimmt [99]. In der Darstellung des PL-Spektrums entsprechend der Gleichung (4.3) kann der hochenergetische Bereich durch eine Gerade angepasst werden, deren energetische Lage durch das chemische Potenzial μ definiert ist (Abb. 4.1 (a,c)). Bei einer nicht kalibrierten Messung ist die Extraktion des absoluten Wertes nicht möglich, jedoch kann die absolute Differenz von μ aus an unterschiedlichen Orten gemessenen PL-Spektren ermittelt werden.

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(\frac{Y_{PL}(x')}{Y_{PL}(x'')}\right) \quad (4.4)$$

Mit bekanntem Bose-Term kann aus der Gleichung (4.3) das Absorptionsvermögen $A(\hbar\omega)$ berechnet werden, welches den Zugriff auf die Absorberbandlücke ermöglicht (Abb. 4.1, rechts). Zur Analyse von lateralen Schwankungen der optischen Bandlücke wird die Photonenenergie bei $A = 1/e$ ermittelt, welche als Pseudobandlücke E'_g definiert wird. Für den Fall, dass die Steigung der an verschiedenen Stellen beobachteten $A(\hbar\omega)$ konstant ist, unterscheidet sich E'_g von E_g durch einen konstanten Beitrag. Die Variationen von E'_g entsprechen damit denen der Absorberbandlücke. Die mit diesem Verfahren ermittelten E'_g Werte können daher durch die Urbach-Absorption sowie die Kristallqualität beeinflusst sein.

4.2. Laterale Inhomogenitäten der Absorberschichten aus dem Labor- bzw. Pilotprozess

Untersuchungen von Inhomogenitäten mittels μ -PL Analyse wurden exemplarisch an den Solarzellen LC1 und PC3 mit den Absorberschichten aus dem Labor- bzw. Pilotprozess durch-

geführt. Die bei STC gemessenen V_{oc} -Werte betragen 436 mV bzw. 391 mV. Mit dem μ -PL-Experiment wird eine Basis geschaffen, mit dem die Inhomogenitäten als Ursache für die Differenz in der V_{oc} beider Proben untersucht werden.

Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur jeweils auf einer quadratischen Fläche mit der Kantenlänge von 100 μm und einer Auflösung von 2 Pixel/ μm . Die Messposition auf der Probe wurde so gewählt, dass das PL-Signal ausreichend hoch ist, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen und eine verlässliche Anpassung des hochenergetischen Arms des Spektrums zu ermöglichen.

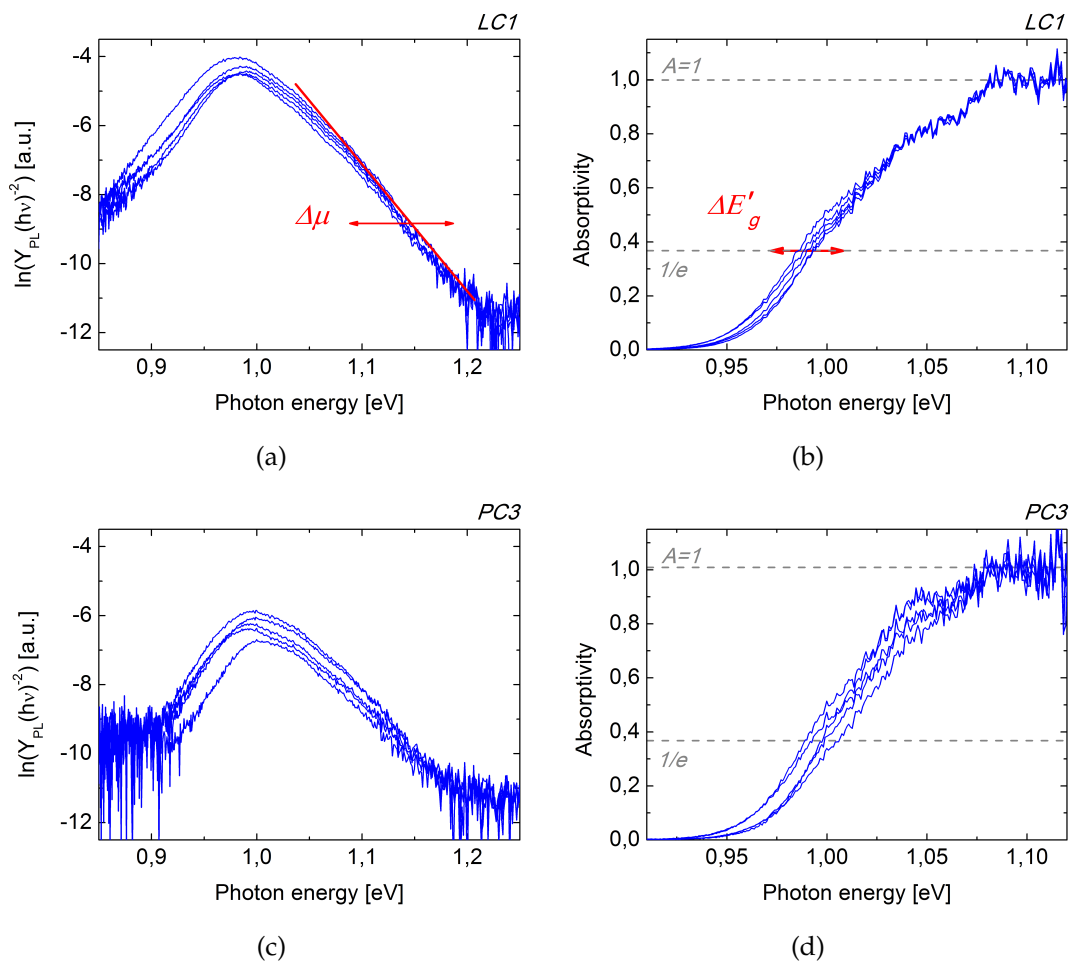


Abbildung 4.1.: Lokal gemessene PL-Spektren in der Darstellung entsprechend der Gleichung (4.3) (a,c) und die daraus ermittelten Absorptivitäten (b,d) für die Proben LC1 (oben) und PC3 (unten) mit im Labor bzw. der Pilotanlage hergestellten Absorberschichten. Für jede Probe wurden mit der rand()-Matlab-Funktion fünf PL-Spektren (aus 40.000) ausgewählt. Die Verschiebung der hochenergetischen Flanke der PL-Ausbeute entspricht der Variation der lokalen Aufspaltung der QFNs (die Anpassungsgerade ist schematisch dargestellt). Die Pseudobandlücke E'_g wird definiert durch den Wert bei $A(h\nu) = 1/e$.

4. Einfluss lateraler Inhomogenitäten auf die Leerlaufspannung

In Abb. 4.1 sind die lokal gemessenen PL-Spektren entsprechend der Gleichung (4.3) (a,c) und die daraus berechneten Absorptivitäten (b,d) für je fünf zufällig ausgesuchte Messpunkte (*rand()-Matlab-Funktion*) dargestellt. Der Energiebereich für die Anpassung des Bose-Terms wurde so ausgewählt, dass das Plateau $A(h\nu)$ für Photonenenergien oberhalb der Bandlücke bei $A = 1$ liegt. Dieser Energiebereich wurde für eine automatisierte Auswertung aller PL-Spektren (40.000) der entsprechenden Probe verwendet.

Die lateral aufgelöste integrale PL-Ausbeute, die Variation des chemischen Potentials (bzw. der QFNs-Aufspaltung) bezüglich des Mittelwerts und die Pseudobandlücke E'_g sind für die Solarzellen LC1 und PC3 in Abb. 4.2 dargestellt. Die Skalierung wurde für beide Proben gleich gewählt, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Für eine quantitative Auswertung wurden die Daten als Histogramme dargestellt (Abb. 4.3 (a)-(c)).

Die PL-Amplitude der Solarzelle PC3 mit niedrigerer V_{oc} ist im Vergleich zur Solarzelle LC1 signifikant kleiner, was bei gleichen Anregungsbedingungen im Experiment auf eine unterschiedlich stark ausgeprägte nichtstrahlende Rekombinationsrate in den beiden Proben hindeutet. Dabei ist die SRH-Rekombination eine wahrscheinliche Ursache für die reduzierte PL.

Bei der Solarzelle LC1 mit höherer V_{oc} ist die Aufspaltung der QFNs im Vergleich zur Probe PC3 aus dem Pilotprozess deutlich homogener, bei letzterer wurden zahlreiche 'kalte' und 'heiße' Spots beobachtet, die zu einer breiteren Verteilung im entsprechenden Histogramm führen (Abb. 4.3 (c)). An manchen Stellen bilden solche Spots größere 'Inseln' (z.B. mittig am oberen Rand), wo die PL-Werte im Vergleich zum Mittelwert deutlich kleiner sind (bis zu Faktor 10). Solche Inseln bilden nur wenige Prozent der Gesamtfläche und beeinflussen die Breite des Histogramms nur geringfügig (Abb. 4.3 (a)). Ihre Existenz kann allerdings kritisch für die Effizienz der Solarzelle sein, da durch einen örtlich lokalisierten Bereich höherer Rekombination auch die in den benachbarten Gebieten erzeugten Ladungsträger rekombinieren können.

Beim Vergleich der lateralen Variationen der Pseudobandlücke fällt die Solarzelle PC3 mit der niedrigeren V_{oc} durch kleinere Musterstrukturen und tendenziell höhere E'_g -Werte auf (die aus der QE ermittelten E_g^{opt} -Werte liegen minimal höher bei den Proben aus dem Pilotprozess im Vergleich zu solchen aus dem Labor). Im Histogramm (Abb. 4.3 (b)) spiegelt sich das in der Verteilungsbreite und der Position des Maximums wider.

4.2. Laterale Inhomogenitäten der Absorberschichten aus dem Labor- bzw. Pilotprozess

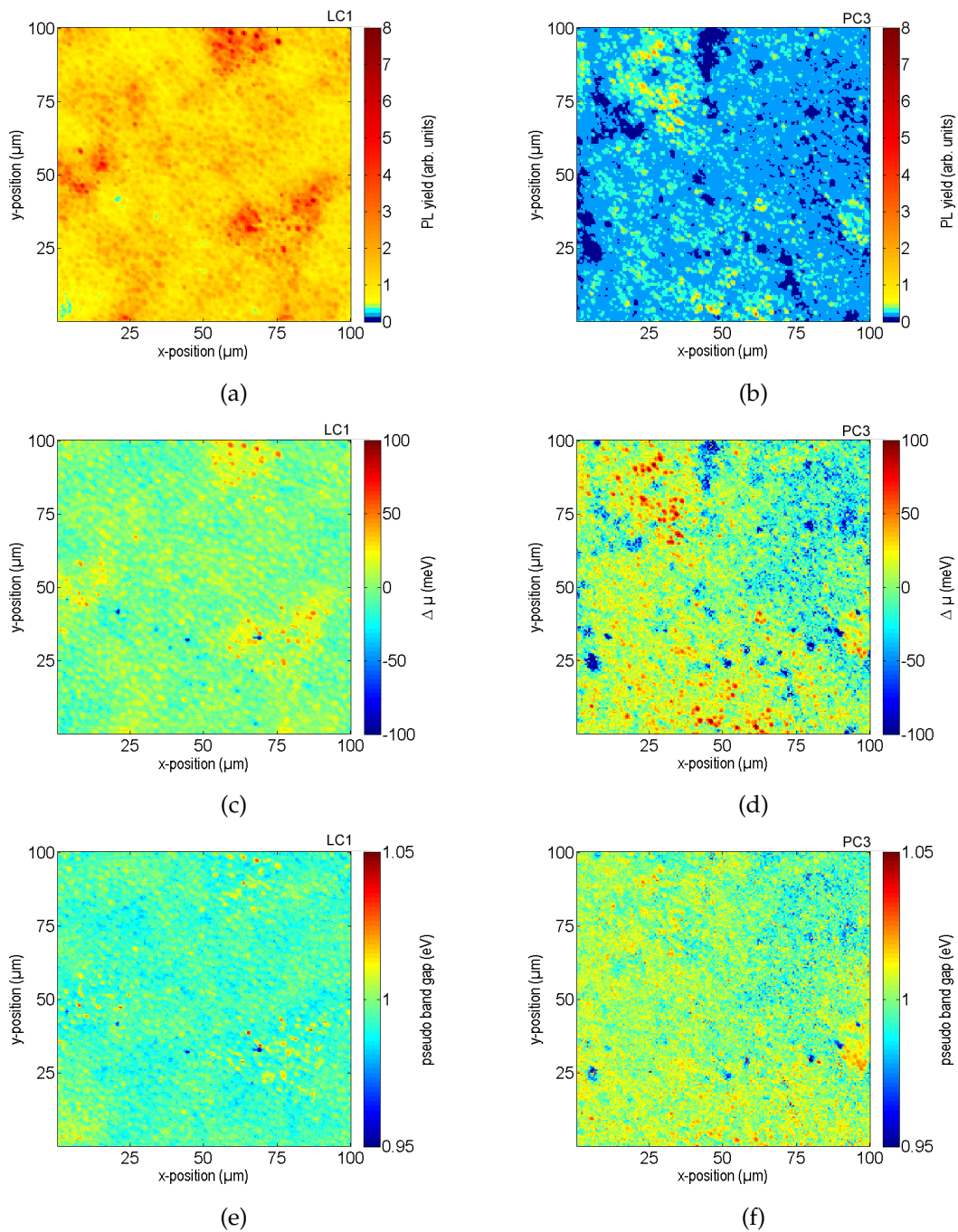


Abbildung 4.2.: Laterale Variationen der PL Ausbeute ((a),(b)), des chemischen Potentials ((c),(d)) und der Pseudobandlücke ((e),(f)) gemessen an den Solarzellen LC1 (linke Spalte) und PC3 (rechte Spalte).

4. Einfluss lateraler Inhomogenitäten auf die Leerlaufspannung

Fluktuationen von $\Delta\mu$ und E'_g können für beide Solarzellen näherungsweise durch eine Gauß-Funktion dargestellt werden, bei der die charakteristische Verteilungsbreite mit nur einem einzelnen Parameter σ definiert wird (Abb. 4.3).

$$df(\mu) = \frac{d\mu}{\sigma_{\Delta\mu}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\mu_0 - \mu)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4.5)$$

Mit μ_0 wird hier die Position des Maximums berücksichtigt, welche für die Probe mit der geringeren V_{oc} nicht das Zentrum der Verteilungsfunktion bildet (Abb. 4.3 (c)). Streng genommen muss das Maximum der Normalverteilung, welches hier bei Null gesetzt wurde, dem Mittelwert entsprechen. Für die Abschätzung der Verluste durch Inhomogenitäten ist jedoch die Verteilungsbreite σ entscheidend und nicht der Mittelwert, was im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Die gewählte Darstellung mit $\mu_0 \neq 0$ ermöglicht dabei eine bessere Anpassung der experimentellen Daten in der Nähe des Mittelwerts. Durch die Inseln niedriger PL bei der Probe PC3 entstehen relativ hohe Abweichungen zwischen der gemessenen Verteilung und der angepassten Funktion für niedrige $\Delta\mu$ Werte (linker Bereich der Gaussfunktion).

Die aus der Anpassung ermittelten Standardabweichungen $\sigma_{\Delta\mu}$ (bzw. Halbwertsbreiten FWHM) betragen für die Proben LC1 und PC3 9 (21) meV und 20 (47) meV . Die FWHM-Werte sind vergleichbar mit denen für Chalkopyritsolarzellen unterschiedlicher Absorberzusammensetzung (Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂, CuInS₂ sowie einer Cu-armen und einer Cu reichen Phase CuGaSe₂): 13-63 meV [94–98, 100].

Die Differenz der Mittelwerte des chemischen Potentials (aus allen 40.000 Punkten) der beiden Proben beträgt $\bar{\mu}_{LC1} - \bar{\mu}_{PC3} = 55 \text{ meV}$ und liegt oberhalb des V_{oc} -Unterschieds der untersuchten Proben. Diese Differenz $\Delta\bar{\mu}$ kann jedoch nicht direkt auf den Unterschied in der Leerlaufspannung übertragen werden. Aufgrund der unterschiedlich stark ausgeprägten nicht strahlenden Rekombination (unterschiedliche Y_{PL}) heizen sich Solarzellen während der Messung unterschiedlich stark auf, wodurch die energetische Lage der Quasi-Fermi-Niveaus beeinflusst wird [101]. Aus der Anpassung des Bose-Terms ergab sich eine mittlere effektive Proben temperatur von 330 K bzw. 380 K für die Solarzellen LC1 bzw. PC3. Eine höhere Proben temperatur kann zu einer breiteren Verteilung von $\Delta\mu$ führen [95], eine quantitative Abschätzung dieses Effekts ist hier jedoch nicht möglich.

Die Fluktuationen der Pseudobandlücke sind bei der Solarzelle PC3 mit der niedrigeren V_{oc} stärker ausgeprägt (Abb. 4.3 (b)). Die Mittelwerte samt der Standardabweichung wurden aus der Anpassung mit der Gauß-Funktion ermittelt und liegen für die Proben LC1 und PC3 bei $0.993 \pm 0.010 \text{ eV}$ und $1.002 \pm 0.018 \text{ eV}$. Die Halbwertsbreiten sind im Vergleich zu den veröffentlichten Werten zwischen 5-18 meV mit 24 meV und 42 meV für Solarzellen LC1 und PC3 höher [94, 95, 97, 98, 100]. Die Variationen der Pseudobandlücke korrelieren mit denen des lokalen chemischen Potentials, der Korrelationskoeffizient (Pearson) liegt für die Solarzellen

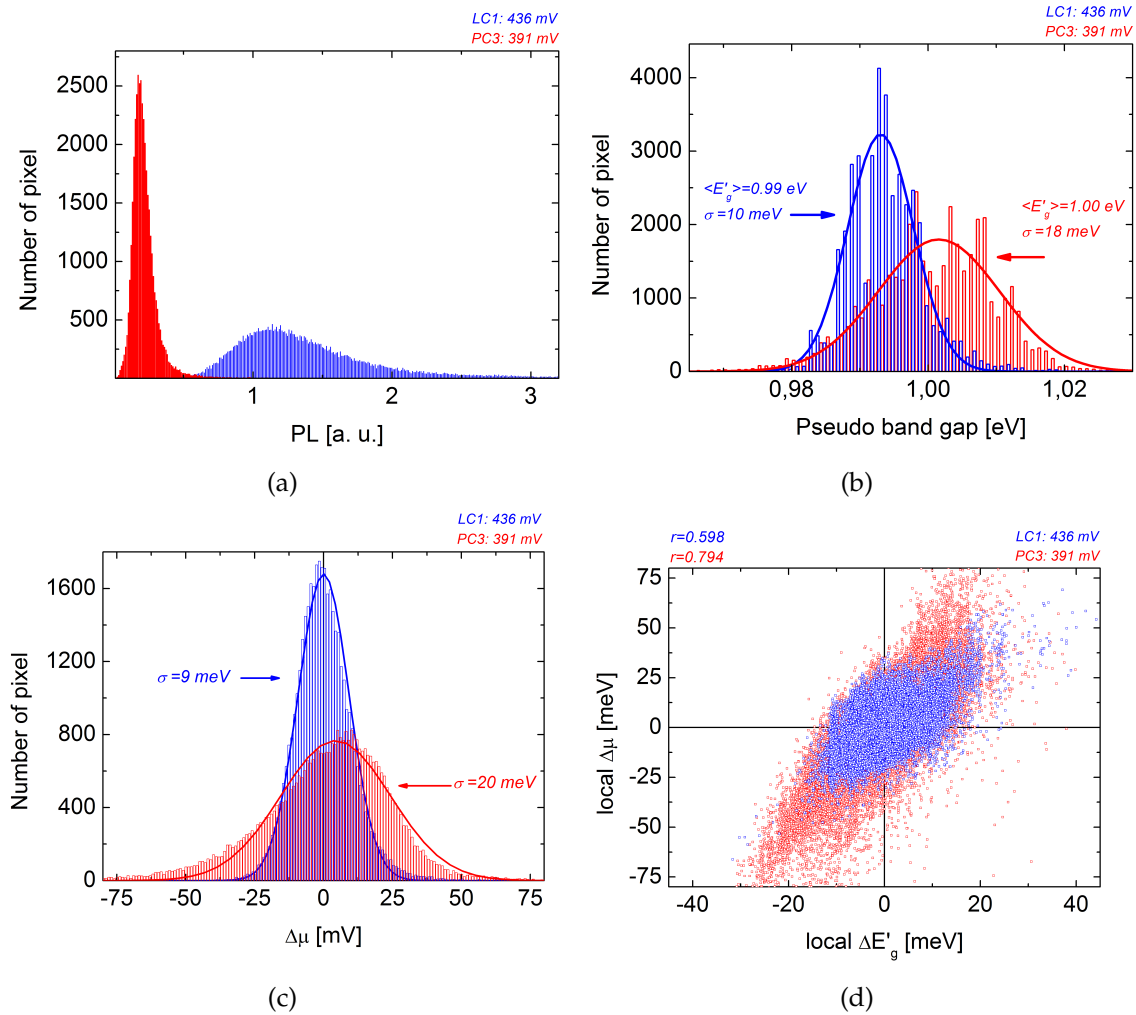


Abbildung 4.3.: Histogramme der PL-Ausbeute (a), der Pseudobandlücke (b) und der Variation des chemischen Potentials bezüglich des Mittelwertes (c) sowie Korrelation der lokalen Pseudobandlücke und des chemischen Potentials (d) für Solarzellen LC1 (blau) und PC3 (rot).

mit der höheren bzw. niedrigeren V_{oc} bei 0.6 bzw. 0.8. Die Aufspaltung der QFNs ist durch Fluktuationen sowohl der Bandlücke als auch des elektrostatischen Potentials limitiert. Ein höherer Korrelationskoeffizient zwischen E'_g und μ für die Probe mit der niedrigeren V_{oc} deutet auf einen höheren Beitrag der Bandlückenvariation zu den beobachteten Inhomogenitäten hin. Mögliche Ursachen für Fluktuationen der Bandlücke sind Variationen in der Stöchiometrie (Cu-Gehalt, GGI, SSSe) und Variationen der mechanischen Spannung durch Risse oder an den Korngrenzen [36, 71]. In der prozessierten Solarzelle sind sowohl Ga als auch Elemente der CdS-Pufferschicht vorhanden. Die metallischen Absorbervorstufen waren außerdem vor dem RTP-Prozess der Umgebungsluft ausgesetzt, so dass auch Fremdelemente wie z.B. Sauerstoff in den Absorber eingebaut werden konnten.

Die Beobachtungen aus dem μ -PL-Experiment sind konsistent mit der Erwartung, dass Solarzellen mit einem homogenen Absorber höhere Leerlaufspannungen erzielen. Aus der Korrelation der Aufspaltung der QFNs und der Pseudobandlücke kann geschlossen werden, dass Fluktuationen der Bandlücke einen wesentlichen Beitrag zur lokalen Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus leisten. Variationen der Stöchiometrie und Morphologie der Kristallite werden als mögliche Ursachen für die lokale Änderung der Bandlücke vermutet, welche bei weiterführenden Untersuchungen durch chemische (EDX, XRD) und strukturelle Analyse (AFM, APT, SEM, XRD) überprüft werden sollen. Die Verteilungsbreiten $\sigma_{\Delta\mu}$ und $\sigma_{E'_g}$ für die Probe PC3 mit der niedrigeren V_{oc} können aufgrund der um ca. 50 K höheren effektiven Proben-temperatur und des schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (niedrigere PL-Amplitude) überschätzt sein. Eine quantitative Abschätzung dieser Effekte ist hier nicht möglich.

4.3. Beitrag der Absorberinhomogenitäten zur Reduktion der V_{oc}

Die Aufspaltung der QFNs, welche die maximal erreichbare V_{oc} der Solarzelle begrenzt, wird sowohl durch die Bandlücke als auch durch elektrostatische Schwankungen limitiert. Inhomogenitäten in der Bandstruktur entstehen aufgrund der lateralen Variation der Bandlücke und elektrostatischer Potenzialschwankungen, welche z.B. durch Defekte oder an Korngrenzen auftreten können. μ -PL-Messungen ermöglichen eine quantitative Analyse der Bandlückenvariation, wobei eine Differenzierung der Ursachen hinsichtlich elektrostatischer oder stöchiometrischer Fluktuationen nicht möglich ist. Zur Abschätzung des Einflusses von Inhomogenitäten auf die Verluste in der Leerlaufspannung werden hier zwei Ansätze angewandt: die analytische Berechnung nach Werner *et al.* [71] und die Simulation mit dem Multidiodenmodell von Grabitz *et al.* [102]. Im ersten Fall wird der Effekt der Bandlückenvariation untersucht, im zweiten werden die experimentell beobachteten Schwankungen der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus in das Multidiodenmodell übertragen.

Verluste in der Leerlaufspannung durch Inhomogenitäten, deren laterale Fluktuationen durch eine Gauß-Verteilung beschrieben werden, können nach Werner *et al.* wie folgt ausgedrückt werden [71]:

$$\Delta q_e V_{oc} \approx \frac{\sigma_{el}^2 + \sigma_{gap}^2}{2k_B T} = \frac{\sigma^2}{2k_B T}. \quad (4.6)$$

Mit σ_{el} und σ_{gap} sind hier die Standardabweichungen der Fluktuationen des elektrostatischen Potenzials und der Bandlücke bezeichnet. Unter der Annahme, dass die in der μ -PL beobachteten Werte σ_{gap} auch unter STC-Bedingungen erhalten bleiben, kann für die im letzten Abschnitt betrachteten Solarzellen ein Unterschied von 4 mV in der V_{oc} erwartet werden, welcher ausschließlich aufgrund lateraler Variationen der Bandlücke entsteht ($\sigma_{el} = 0$ meV,

$\sigma_{gap}^{LC1} = 10 \text{ meV}$, $\sigma_{gap}^{PC3} = 18 \text{ meV}$). Die experimentell beobachtete Differenz von 45 mV kann allein durch die Bandlückenvariation nicht erklärt werden.

Im Multidiodenmodell von Grabitz *et al.* [102] wird die Solarzelle in Mikrosolarzellen unterteilt, welche miteinander ausschließlich über den Front- und Rückkontakt kommunizieren. Jede der Mikrosolarzellen wird dabei mit dem konventionellen Ersatzschaltbild beschrieben. Die Modellierung der IV-Kennlinie der makroskopischen Solarzelle erfolgt durch parallele Schaltung der Mikrosolarzellen. Hier wird der Fall idealer Front- und Rückkontakte mit unendlicher Leitfähigkeit betrachtet. Die laterale Verteilung der Aufspaltung der QFNs entspricht in dieser Näherung der lateralen Fluktuation der V_{oc} der Mikrozellen und kann mit Hilfe der Diodengleichung (2.3) zur Berechnung der Sättigungsstromdichte für jede einzelne Diode verwendet werden.

$$J_0^{loc} = \frac{J_{sc}}{\exp\left(\frac{q_e V_{oc}^{loc}}{nk_B T}\right) - 1} \quad (4.7)$$

Bei realen Solarzellen rekombinieren Ladungsträger nicht nur strahlend, was in der Formel durch den Idealitätsfaktor im Sinne der SRH-Theorie berücksichtigt wird, dessen Wert zwischen eins und zwei liegt. Es muss hier klargestellt werden, dass die experimentell bestimmte Aufspaltung der QFNs nicht ohne weiteres auf die V_{oc} der Solarzelle bei STC-Bedingungen übertragbar ist, da sich die Photonenflussdichte zwischen beiden Experimenten um einen Faktor $9 \cdot 10^4$ unterscheidet. Für μ -PL-Messungen ist eine hohe Bestrahlungsstärke für die Erreichung eines guten Signal-Rausch-Verhältnisses erforderlich, da das PL-Signal aus einem Absorbervolumen von etwa $1 \mu\text{m}^3$ emittiert und in einem entsprechend kleinen Raumwinkel detektiert wird. Experimente an CIGS-Solarzellen aus einem anderen Prozess zeigten, dass laterale Schwankungen von $\Delta\mu$ mit abnehmender Anregungsintensität zunehmen und bei einer linearen Extrapolation auf STC durchaus um den Faktor 2 bis 3 höher sein können [95]. Die Abhängigkeit der entsprechenden Verteilungsfunktion für Fluktuationen konnte für das untersuchte Zellsystem aus zeitlichen Gründen nicht bestimmt werden.

Die Simulation wurde mit 40.000 Elementen durchgeführt, so dass die Zahl parallel geschaltete Mikrosolarzellen der Anzahl der Pixel im μ -PL-Experiment entspricht. Dabei wurde die Sättigungsstromdichte J_0^{loc} der Dioden entsprechend der Normalverteilung von V_{oc}^{loc} variiert und die übrigen Parameter (J_{sc} , R_S , R_P , n , T) als homogen angenommen. Die Werte für den Parallel- und Serienwiderstand sowie die Kurzschlussstromdichte wurden mit $R_P = 1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, $R_S = 0.1 \text{ }\Omega\text{Sq}$ (für jede Mikrosolarzelle mit der Fläche von $Sq = 0.25 \mu\text{m}^2$) und $J_{sc} = 35 \text{ mAcm}^{-2}$ gewählt und sind bis auf R_S repräsentativ für Solarzellen mit einer Effizienz um 10 %. Ein endlicher R_S wird angenommen, um seinen Einfluss im Vergleich zum Idealfall $R_S = 0$ qualitativ zu zeigen. Wegen des unbekanntenen Absolutwerts der Aufspaltung der QFNs wurde die Simulation für unterschiedliche Mittelwerte der V_{oc}^{loc} durchgeführt, welche dem Maximum der Normalverteilung entsprechen und zwischen 420 mV und 520 mV

4. Einfluss lateraler Inhomogenitäten auf die Leerlaufspannung

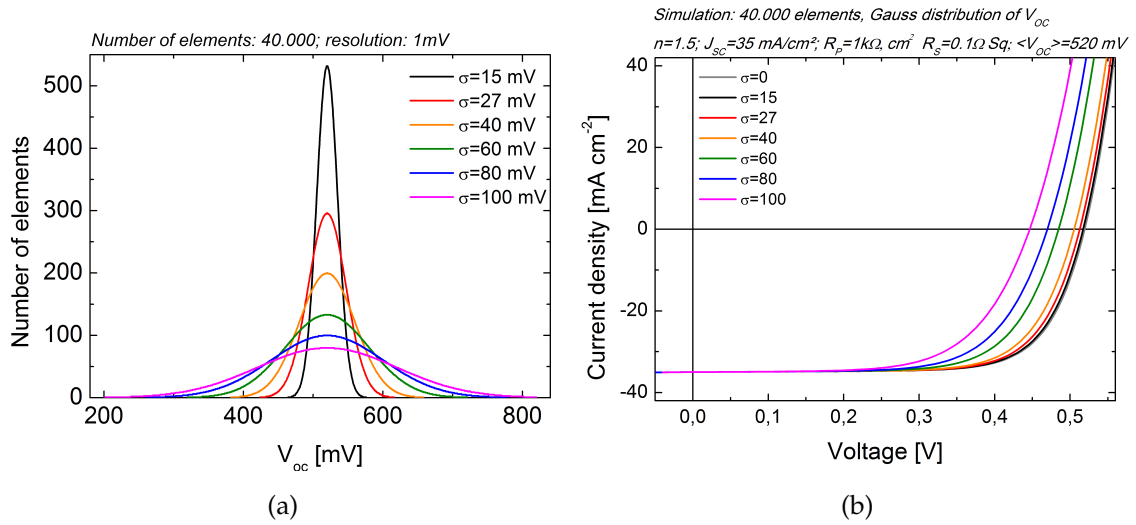


Abbildung 4.4.: (a) Histogramm für die Verteilung lokaler V_{oc}^{loc} , die zur Berechnung der Sättigungsstromdichte J_0^{loc} verwendet wurde. (b) Simulierte IV-Kennlinien.

gewählt wurden. In Abb. 4.4 sind die in die Simulation eingehenden Verteilungsfunktionen für V_{oc}^{loc} und die resultierenden IV-Kennlinien für $n = 1.5$ dargestellt. Stärker ausgeprägte Inhomogenitäten führen zu einer Reduktion der integral messbaren Leerlaufspannung und des Füllfaktors (was parametrisch einem höherem Idealitätsfaktor entspricht). Die aus der Simulation entnommenen V_{oc} -Verluste samt der analytisch mit Hilfe der Gleichung (4.6) für $R_S = 0 \text{ }\Omega \text{ Sq}$ berechneten Verlusten sind in Abb. 4.5 dargestellt. Die Wahl des Mittelwerts der Normalverteilung hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Ergebnisse (Punkte liegen übereinander), so dass die abgeschätzten V_{oc} -Verluste primär auf die Breite der Verteilung zurückzuführen sind. Die Annahme eines von Null verschiedenen Serienwiderstands führt zu einer Verminderung der Verluste in der V_{oc} durch Inhomogenitäten, dabei ist der Effekt für höhere R_S -Werte stärker ausgeprägt [102]. Ähnliche Auswirkungen hat ein höherer Idealitätsfaktor. Dies hat zur Folge, dass Fluktuationen der Absorbereigenschaften bei Schichten höherer Qualität (z.B. eine geringere SRH-Rekombination in der RLZ) eine größere Rolle spielen können.

Für die beobachteten Standardabweichungen σ für Fluktuationen der Aufspaltung von Quasi-Fermi-Niveaus ergeben sich im Vergleich zur absolut homogenen Solarzelle Verluste in der V_{oc} von $<10 \text{ mV}$. Mit der Annahme, dass die von Gütay *et al.* beobachtete Abhängigkeit der Standardabweichung σ von der Anregungsintensität auch für die untersuchten Proben gilt, können Fluktuationen bei STC-Bedingungen um einen Faktor 3 höher sein, als die durch μ -PL beobachteten. Nach der Simulation ergibt sich für $\sigma = 60 \text{ meV}$ (Annahme für die Probe PC3) eine Reduktion der V_{oc} von 25-35 mV (abhängig vom Idealitätsfaktor) im Vergleich zu einer homogenen Probe. Der Unterschied in der V_{oc} zwischen beiden Proben würde damit maxi-

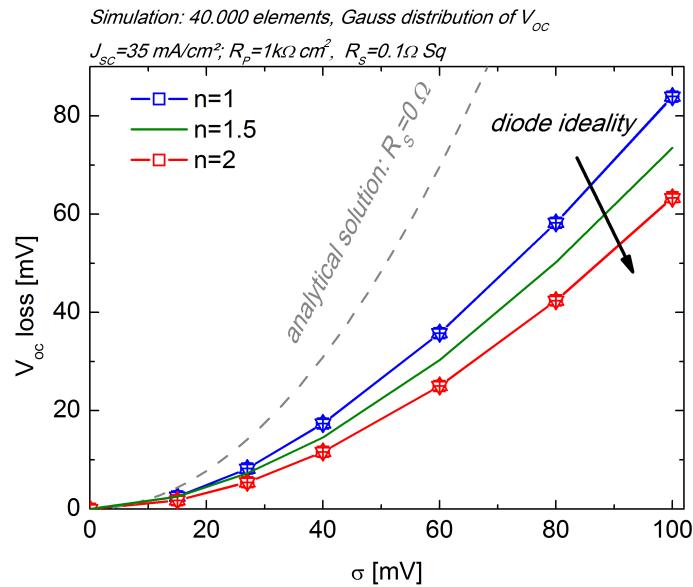


Abbildung 4.5.: Aus der Simulation ermittelte Reduktion der V_{oc} in Abhängigkeit von der Standardabweichung σ für verschiedene Werte $\langle V_{oc} \rangle$ zwischen 420 mV und 520 mV (Punkte liegen übereinander) sowie unterschiedliche Werte des Idealitätsfaktors. Die gestrichelte Kurve stellt die nach Gleichung (4.6) analytisch berechneten Verluste für den Idealfall $R_s = 0 \Omega$ dar.

mal ca. 25 mV betragen und könnte die tatsächliche Differenz von 45 mV nicht vollständig erklären.

Mögliche Fehlerquellen bei den obigen Abschätzungen sind:

- Anpassung der experimentellen Daten durch eine Gauß-Funktion
- der angenommene R_s -Wert
- die Annahme der Uniformität der Parameter n , J_{sc} , R_s und R_p der Mikrosolarzellen

Durch die Anpassung mit einer Gauß-Funktion werden die Inseln niedriger PL nicht berücksichtigt. In Abb. 4.3 (c) ist zu erkennen, dass die Anpassungskurve für die Solarzelle PC3 im linken Bereich deutlich unterhalb der experimentell beobachteten Verteilung verläuft. In der Simulation wurde somit eine geringere Anzahl der Mikrosolarzellen mit niedrigeren V_{oc} -Werten angenommen, als die durch μ -PL beobachtete. Ein höherer Wert für R_s mindert den Einfluss der Inhomogenitäten auf die Leerlaufspannung [102]. Die Wahl von $R_s = 0.1 \Omega \text{ Sq}$ wurde experimentell nicht unterstützt und kann als willkürlich angesehen werden. Durch laterale Variationen der chemischen Eigenschaften muss nicht nur J_0 , sondern es müssen auch die anderen Parameter variiert werden (z.B. erfolgt eine Erhöhung von V_{oc}^{loc} aufgrund eines lokalen Anstiegs der Bandlücke gleichzeitig mit einer Reduktion im J_{sc}^{loc} ; oder eine reduzier-

4. Einfluss lateraler Inhomogenitäten auf die Leerlaufspannung

te V_{oc}^{loc} infolge einer räumlich lokalisierten Ansammlung von Störstellen muss durch eine simultane Erhöhung von J_0^{loc} und n^{loc} erfolgen).

Für Rekordsolarzellen mit einer Effizienz um 20% werden Inhomogenitäten als einer der wichtigsten limitierenden Mechanismen diskutiert, die als Hauptursache für eine Lücke von über 100 mV zwischen beobachteten und theoretisch vorhergesagten Werten (SQL) betrachtet wird [36, 71]. Diese Verluste ergeben sich hauptsächlich aus Schwankungen des elektrostatischen Potentials in der Größenordnung von 100 meV an geladenen Korngrenzen [46, 47, 49] und möglicherweise durch Versetzungen im Kristallgitter [36]. In Anbetracht dessen erscheinen die in der Simulation beobachteten Verluste in der V_{oc} als deutlich unterschätzt. Die Gründe dafür können im Experiment, in der Extrapolation experimenteller Daten auf die STC Bedingungen oder in den Annahmen für das Multidiodenmodell (oben diskutiert) liegen. Die Fluktuationen des elektrostatischen Potentials erstrecken sich auf einer Skala von deutlich unterhalb 1 μm [46, 47, 49], wobei die μ -PL-Messung damit an ihre Auflösungsgrenze (0.5 μm) stößt. Stärker lokalisierte Fluktuationen der QFN-Aufspaltung können somit nicht erfasst werden, wodurch die Verteilungsfunktion glatter wird. Die durchgeführte Extrapolation der im Experiment beobachteten Verteilungsfunktion auf die STC basiert auf Erfahrungswerten aus der Literatur.

4.4. Kapitelzusammenfassung

Die exemplarische μ -PL-Studie an zwei Solarzellen mit einem V_{oc} -Unterschied von 45 mV zeigte eine Korrelation zwischen der Leerlaufspannung und der Breite der Verteilung der Pseudobandlücke sowie der Aufspaltung der QFNs. Dabei weisen die PL-Spektren beider Proben einen signifikanten Unterschied in der Amplitude auf, welcher auf eine unterschiedlich ausgeprägte nichtstrahlende Rekombination hindeutet. Daher ist anzunehmen, dass sowohl Inhomogenitäten in der Bandstruktur (chemische und elektrostatische Fluktuationen) als auch unterschiedliche Defektzustände/-konzentrationen zur Reduktion der V_{oc} beitragen.

Die Standardabweichungen für Variationen der Pseudobandlücke und der Aufspaltung der QFNs für die Probe mit höherer V_{oc} sind vergleichbar mit den veröffentlichten Werten für unterschiedliche Chalkopyritsolarzellen - darunter hocheffiziente Solarzellen mit $\eta > 17\%$. Daher kann vermutet werden, dass die Differenz in der V_{oc} zwischen Solarzellen mit galvanisch und durch Coverdampfen hergestellten Absorbern nicht auf Inhomogenitäten zurückzuführen ist.

Die analytische Abschätzung des Beitrags von Fluktuationen der Pseudobandlücke zur V_{oc} -Reduktion ergab einen Unterschied von wenigen mV, womit sich die an den Solarzellen beobachtete Differenz nicht erklären lässt. Der wesentliche Teil der Absorberschicht besteht aus

CuInSe₂, welches die minimale Bandlücke von Chalkopyriten aufweist. Bandlückenfluktuationen können daher nur durch lokale Erhöhungen von E_g entstehen, wobei gleichzeitig auch die Aufspaltung der QFNs bzw. die V_{oc} erhöht wird. Damit können laterale Variationen der Bandlücke wahrscheinlich nicht die Ursache für den Unterschied in der V_{oc} zwischen beiden Solarzellen sein.

Die Fluktuationen der Aufspaltung der QFNs, welche als lokale Variationen der maximal möglichen Leerlaufspannung interpretiert werden, wurden als Basis für eine Simulation mit dem Multidiodenmodell verwendet [102]. Die damit berechnete Differenz in der Leerlaufspannung liegt deutlich unterhalb der tatsächlichen, allerdings stellen die Simulationsergebnisse nur eine grobe Abschätzung dar. Die Gründe hierfür sind die unterschiedlichen Betriebsbedingungen der Solarzelle im Experiment und bei den STC sowie die Annahmen für das Modell (homogene J_{sc} , R_S , R_P , n , T), welche in der Realität nicht zutreffend sind. Aus der Simulation folgt, dass der Beitrag der Inhomogenitäten zur Reduktion in der V_{oc} für Absorber mit einer stärker ausgeprägten SRH-Rekombination ($n > 1$) im Vergleich zum Fall der strahlenden Rekombination ($n = 1$) geringer ist.

Aufgrund von experimentell nicht gestützten Annahmen kann die Simulation im Stadium einer exemplarischen Studie keine verlässlichen Aussagen über die Rolle der Inhomogenitäten liefern. Der Unterschied im Mittelwert der Aufspaltung der QFNs (55 mV) und in der PL-Amplitude zwischen beiden Proben ist ein klarer Hinweis auf eine unterschiedlich ausgeprägte nicht strahlende Rekombination. Für die Identifikation des dominierenden Verlustmechanismus für die V_{oc} müssen daher Defektzustände identifiziert und ihr Einfluss auf die V_{oc} untersucht werden. (Dieses Thema wird im nächsten Kapitel bearbeitet.)

5. Elektronische Defektzustände in CIGS-Solarzellen

Die Defektanalyse erfolgt mittels Admittanz- und Transientenspektroskopie. Dabei werden sieben Signaturen identifiziert, die eine Interpretation als Defektzustände in der Bandlücke zulassen: zwei flache S1 und S2, die aus der Literatur bekannten N1 und N2 sowie drei tiefe D1, D2 und D3. Alle diese Signaturen konnten unabhängig vom Puffermaterial nachgewiesen werden. Als mögliche Defektquelle werden Eisendiffusion aus dem Stahlsubstrat und Sauerstoffeinbau betrachtet. Aufgrund einer identischen Defektzusammensetzung der Laborproben auf Cr-Stahl- und Ti-Substraten wird Eisen als Defektquelle ausgeschlossen. Die Präsenz von Sauerstoff während des RTP-Prozesses führt zu einem Anstieg der Konzentration tiefer Störstellen N2, D1 und D2, welche die SRH-Rekombination unterstützen können. Verluste in der Leerlaufspannung zeigen eine deutliche Korrelation mit der Konzentration der tiefen Störstellen N2. Daraus wird geschlossen, dass Defekte die entscheidende Rolle für die Limitierung der V_{oc} spielen.

5.1. Charakterisierungsmethoden

5.1.1. Admittanzspektroskopie

Die Admittanzspektroskopie (AS) ist eine effektive Messmethode zur Bestimmung der energetischen sowie räumlichen Verteilung geladener Bandlückenzustände in der RLZ und wird zur Charakterisierung von Defekten in CIGS-Solarzellen eingesetzt [29, 53, 103–105]. Zur Erklärung des Messprinzips wird eine CIGS-Solarzelle mit einem uniform verteilten Defekt in der Absorberschicht betrachtet, welcher einen diskreten energetischen Zustand E_t in der Bandlücke bildet (Abb. 5.1). Unterhalb der Fermienergie E_F sind die Zustände mit Elektronen besetzt. Durch eine kleine ac -Spannung (ca. 30 mV) wird die Lage von E_F relativ zu E_t variiert und somit Einfang und Emission von Elektronen im Bereich $E_F \approx E_t$ stimuliert. Abhängig von der Verbiegung der Energiebänder bzw. der Präsenz einer Inversion kann die Fermienergie auf der Absorberseite des Heteroübergangs näher an der Valenz- oder der Leitungsbandkante liegen. Daher können sowohl Akzeptor- als auch Donatorzustände beobachtet werden [32].

Die Frequenz, mit der Zustände in der Bandlücke durch Ladungsträger besetzt und wieder freigegeben werden, wird als Emissionsrate $e_{n,p}$ bezeichnet und hängt von der effektiven

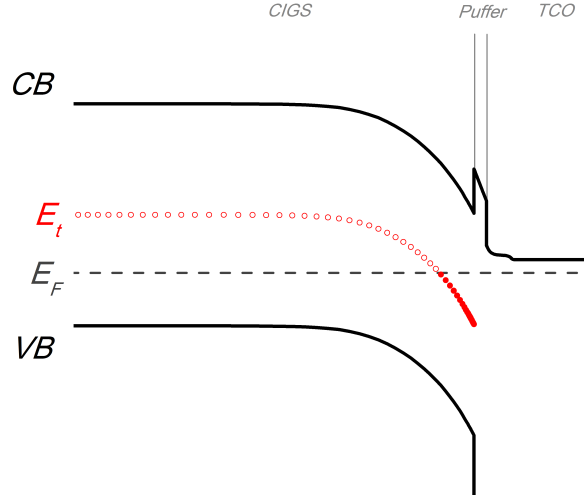


Abbildung 5.1.: Bandschema einer CIGS-Solarzelle mit einer diskreten uniformen Störstelle mit der Energie E_t . Unterhalb der Fermienergie ($E_t < E_F$) sind die Zustände mit Elektronen besetzt. Durch eine quasistationäre Anregung mit einer ac -Spannung wird die Lage der Fermienergie variiert, und somit Emission und Einfang von Ladungsträgern stimuliert.

Zustandsdichte im Leitungsband N_C (für Minoritäten) bzw. im Valenzband N_V (für Majoritäten), der thermischen Geschwindigkeit v_{th} der Ladungsträger, dem Einfangsquerschnitt $\sigma_{n,p}$ und der energetischen Lage in der Bandlücke ab [106].

$$e_{n,p} = N_{C,V} \sigma_{n,p} v_{th} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (5.1)$$

Mit E_a wird hier die Aktivierungsenergie bezeichnet, die als energetischer Abstand zwischen dem Störstellenniveau und dem korrespondierenden Band ($E_a = E_C - E_t$) für Donator- bzw. ($E_a = E_t - E_V$) für Akzeptorzustände definiert ist. Für Frequenzen $\omega < e_{n,p}$ kann die Störstelle durch die Anregung umgeladen werden und beeinflusst die Solarzellenkapazität. Für Frequenzen oberhalb der Emissionsrate $\omega > e_{n,p}$, kann die Störstelle dem ac -Signal nicht mehr folgen, und trägt somit nicht zur Kapazität der Solarzelle bei. Das Spektrum $C(\omega)$ weist daher einen Abfall um $\omega_0 = e_{n,p}$ auf. Die Emissionsrate wird aus der Frequenz, bei der das Spektrum $\omega dC/d\omega$ maximal ist, bestimmt. Zur Charakterisierung von Defekten ist eine Messreihe bei unterschiedlichen Temperaturen notwendig, um die Aktivierungsenergie entsprechend Gleichung (5.1) zu bestimmen. Maxima in der Ableitung können als Funktion der Temperatur oder der Frequenz beobachtet werden (Abb. 5.2).

Die effektive Zustandsdichte in den Bändern ist gegeben durch:

$$N_{C,V} = 2M_{C,V} \left(\frac{2\pi m_{n,p}^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (5.2)$$

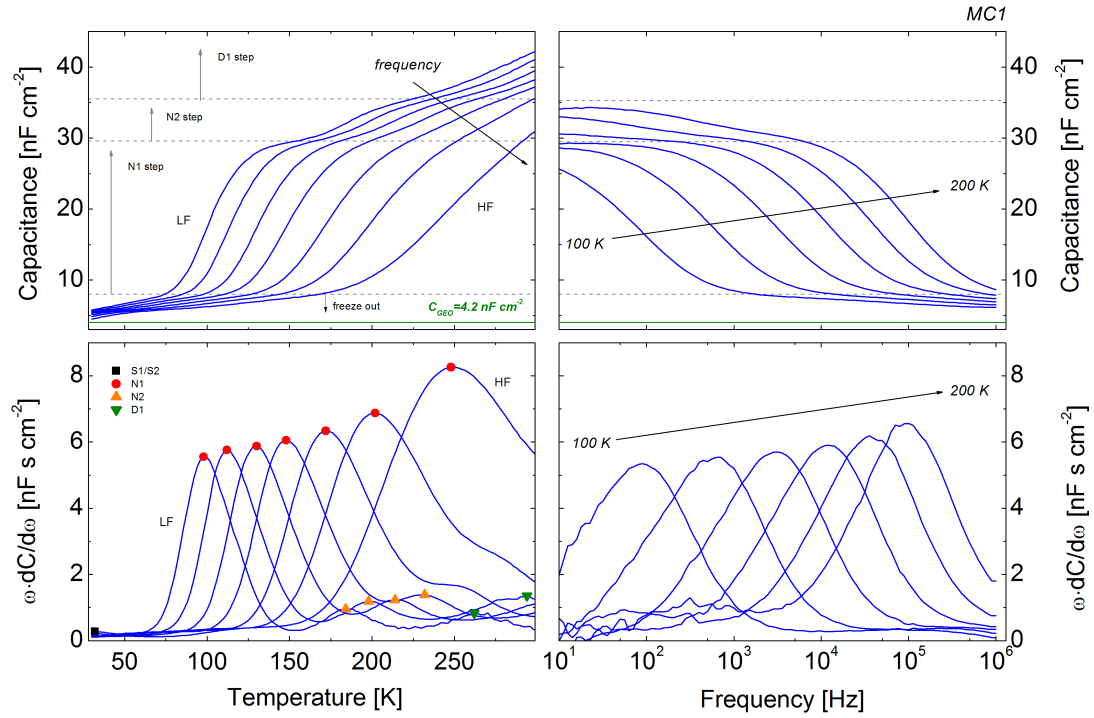


Abbildung 5.2.: Exemplarisch: Die Solarzellenkapazität (oben) und ihre erste Ableitung nach der Frequenz (unten) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz (LF - low frequency, HF - high frequency). Im Verlauf der $C(f,T)$ -Abhängigkeit können vier Stufen identifiziert werden: Ausfrieren der Ladungsträger (freeze out), N1, N2 und D1.

Mit $M_{C,V}$ wird die Anzahl der äquivalenten Minima im Leitungsband bzw. der äquivalenten Maxima im Valenzband bezeichnet, $m_{n,p}^*$ steht für die effektive Masse der Ladungsträger. Die thermische Geschwindigkeit wächst mit $T^{1/2}$, so dass das Produkt vor dem Exponenten in (5.1) unter der Voraussetzung eines von der Temperatur unabhängigen Einfangquerschnittes durch $\xi_0 T^2$ ersetzt werden kann, wobei ξ_0 als temperaturunabhängiger Faktor eingeht. Nach dem Logarithmieren nimmt die Gleichung 5.1 folgende Gestalt an:

$$\ln \frac{\omega_0}{T^2} = \ln \xi_0 - \frac{E_a}{k_B T}. \quad (5.3)$$

Die in der Praxis beobachteten Parameter E_a und ξ_0 unterliegen mitunter einer starken Streuung. Insbesondere für die in fast allen Chalkopyriten beobachtete N1-Signatur wird in unterschiedlichen Veröffentlichungen die Aktivierungsenergie zwischen wenigen 10 meV bis über 200 meV angegeben [32, 107–109]. R. Herberholz *et al.* zeigten, dass der Vorfaktor ξ_0 in (5.3) und die Aktivierungsenergie wie folgt miteinander verbunden sind (Meyer-Neldel-Gesetz) [107]:

$$\xi_0 = \xi_{00} \exp\left(\frac{E_a}{E_0}\right) \quad (5.4)$$

Hierbei stehen E_0 für eine charakteristische Energie und ξ_{00} für einen temperaturunabhängigen Vorfaktor, die für den physikalischen Ursprung des Zustands auszeichnend sind. Die Überprüfung der Gültigkeit von Gleichung (5.4) für die in unterschiedlichen Proben beobachteten Störstellenparameter ermöglicht somit eine Feststellung, ob es sich dabei um dieselbe Störstelle handelt. Liegen die für die an unterschiedlichen Proben beobachteten Wertepaare E_a und ξ_0 auf einer Geraden im Arrheniusplot, wird angenommen dass die entsprechenden Störstellen denselben chemischen Ursprung haben [110, 111].

Die bei unterschiedlichen Temperaturen beobachteten Emissionsraten ergeben in der semilogarithmischen Auftragung von ω/T^2 gegen $1/T$ eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie der Störstelle berechnet werden kann (Abb. 5.3). Der Achsenabschnitt entspricht dem Vorfaktor ξ_0 und enthält Informationen über den Einfangquerschnitt der Störstellen, für dessen Bestimmung jedoch die Kenntnis über den Störstellentyp, die effektive Masse von Elektronen bzw. Löchern, die effektiven Zustandsdichten und die Anzahl der äquivalenten Minima im Leitungsband bzw. Maxima im Valenzband vorausgesetzt ist. Die semilogarithmische Darstellung von ω/T^2 gegen $1/T$ wird im Folgenden als modifizierter Arrheniusplot bezeichnet.

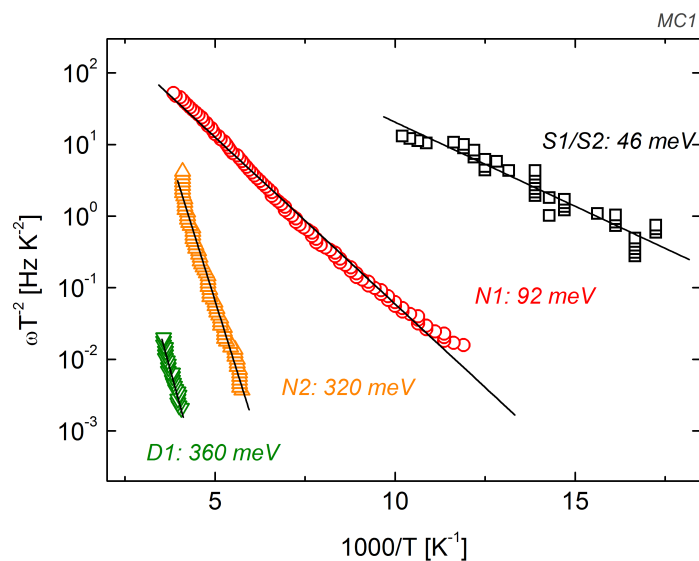


Abbildung 5.3.: Modifizierter Arrheniusplot für die aus den Maxima in $\omega dC(\omega, T)/d\omega$ (Abb. 5.2) ermittelten Emissionsraten. Die Steigung ist proportional zur Aktivierungsenergie, und der Abschnitt der Ordinate entspricht dem Vorfaktor ξ_0 .

Die energetische Verteilung geladener Zustände in der Bandlücke wird aus dem Verlauf des $C(\omega)$ -Spektrums abgeleitet. In der Näherung eines linearen Bandverlaufs im Bereich der De-

tektion ergibt sich die Störstellenkonzentration in der Bandlücke wie folgt [103].

$$N_t(E_\omega) = -\frac{V_d^2}{w[q_e V_d - (E_{fp\infty} - E_\omega)]} \frac{dC}{d\omega} \frac{\omega}{k_B T}. \quad (5.5)$$

Hierbei stehen V_d für das Diffusionspotenzial und w - für die Weite der RLZ, welche aus CV-Messungen beobachtet werden. $E_{fp\infty}$ steht für die Lage der Fermienergie bezüglich des Valenzbandes auf der p dotierten Seite. Die energetische Lage in der Bandlücke E_ω wird für die maximale Frequenz berechnet, bei der der Zustand umgeladen werden kann.

$$E_\omega = k_B T \ln \left(\frac{\xi_0 T^2}{\omega} \right) \quad (5.6)$$

Mögliche Fehlerquellen bei der Bestimmung der Störstellenkonzentration sind eine hohe Defektdichte im quasi-neutralen Gebiet, die eine zusätzliche Kapazität erzeugen, ein hoher Serienwiderstand [65] oder die Annahme der linearen Bänder [103].

AS-Messungen an den untersuchten Solarzellen wurden in einem Kontaktgaskryostaten unter He-Atmosphäre (0.2 bar) durchgeführt. Die Kapazitätsspektren wurden im Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 1 MHz und bei Temperaturen zwischen 30 K und 330 K mit einem Solartron SI 1260A Impedance/Gain-phase Analyzer im CR-Modus (parallel geschalteten Widerstand und Kapazität) aufgenommen. Messungen erfolgten im Dunkeln und ohne Spannungsbias, die Amplitude der ac -Spannung betrug 30 mV. Vor den Messungen wurden Solarzellen für eine Stunde im Dunkeln bei 330 K gehalten, um sie in einen relaxierten Referenzzustand zu versetzen und den Einfluss der Metastabilitäten zu minimieren. Letzteres Verfahren wird von vielen Arbeitsgruppen für defektspektroskopische Untersuchungen eingesetzt. Somit ist eine Vergleichbarkeit der experimentellen Randbedingungen gegeben, um eigene Ergebnisse mit Literaturdaten zu korrelieren.

5.1.2. Transientenspektroskopie tiefer Störstellen (DLTS)

AS eignet sich primär zur Charakterisierung flacher Zustände, tiefere Störstellen können dagegen aufgrund der Limitierung der maximalen Temperatur bzw. der minimalen Frequenz im Experiment nicht immer aufgelöst werden (für sehr kleine Frequenzen folgen sehr lange Messzeiten und damit Ungenauigkeit). Zur Beobachtung tiefer Störstellen wird DLTS¹ eingesetzt - eine in den 70ern von D. V. Lang entwickelte Methode [112]. Das Messprinzip basiert auf der Änderung der Störstellenbesetzung durch einen Spannungspuls und der Beobachtung der zeitlichen Kapazitätsänderung während der Relaxation in das Gleichgewicht. Im

¹Deep Level Transient Spectroscopy

Ausgangszustand wird die Solarzelle unter einer negativen Spannung V_R gehalten, die Umladung der Störstellen erfolgt mit dem Spannungspuls ΔV . Umladung der Majoritätenstörstellen wird durch eine Reduktion der negativen Spannung ($V_R + \Delta V < 0$ (Majoritätenpuls) stimuliert, die Injektion der Minoritäten erfolgt mit einem Injektionspuls ($V_R + \Delta V > 0$). Nach dem Spannungspuls kehrt die Kapazität auf ihren ursprünglichen Wert C_0 zurück. Für eine diskrete, homogen verteilte Störstelle wird dabei angenommen, dass die Kapazität einen exponentiellen Zeitverlauf aufweist [106]:

$$C(t) = C_0 \left[1 - \frac{N_t}{2(N_A - N_D)} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (5.7)$$

Hierbei wird mit C_0 die Kapazität der Solarzelle im Ausgangszustand (bei V_R), mit N_t die Konzentration der Störstellen und mit $(N_A - N_D)$ die Nettodotierung bezeichnet. Die charakteristische Zeitkonstante τ entspricht dem Kehrwert der Emissionsrate. Das für die Auswertung verwendete DLTS-Signal $S(\Delta t)$ ist definiert als Kapazitätsdifferenz zu unterschiedlichen Zeitpunkten normiert auf C_0 :

$$S(\Delta t) = \frac{C(t_1) - C(t_2)}{C_0} \quad (5.8)$$

Die Zeitdifferenz $\Delta t = (t_2 - t_1)$ wird als Emissionsfenster bezeichnet. Das DLTS-Signal wird maximal, wenn die Emissionsrate im Emissionsfenster liegt $e_{n,p} = \Delta t^{-1}$ (Abb. 5.4). Die bei unterschiedlichen Temperaturen beobachteten Emissionsraten $e_{n,p}$ ermöglichen die Bestimmung der Aktivierungsenergie sowie des Vorfaktors ξ_0 der Störstelle gemäß Gleichung (5.1).

Das Vorzeichen des DLTS-Signals hängt davon ab, ob die Besetzung der Störstelle mit Elektronen durch den Puls ansteigt oder sinkt. Eine Erhöhung der Konzentration von Minoritäten führt zu einer Reduktion der RLZ-Weite und somit zu einem Anstieg der Kapazität. Bei einem Injektionspuls wird die Elektronenkonzentration erhöht, wodurch die Solarzellenkapazität ansteigt und nach dem Abschalten des Pulses zum ursprünglichen Wert zurückkehrt. Dabei wird ein positives DLTS-Signal beobachtet. Bei einem Majoritätenpuls wird die Elektronenkonzentration durch den Puls reduziert, und das DLTS-Signal ist entsprechend negativ.

Für eine hinreichend lange Zeit t nach dem Puls kann der Exponent in der Gleichung (5.7) gleich eins angenommen werden. Damit ergibt sich der Ausdruck für die Bestimmung der Störstellenkonzentration N_t aus der Änderung der Kapazität.

$$N_t = \frac{2\Delta C}{C_0} (N_A - N_D) \quad (5.9)$$

Mögliche Fehlerquellen sind dabei eine nicht vollständige Umladung der Zustände durch den Puls und eine hohe Defektkonzentration. Zu kurze Pulsdauern Δt_p oder zu niedrige V_R - bzw. ΔV -Werte können dazu führen, dass die Störstellen in der RLZ nicht vollständig umgeladen werden, wodurch die aus dem DLTS-Signal ermittelten Konzentrationen unterschätzt

sein können [113]. Gleichung (5.9) gilt für Materialien mit geringer Dichte der Störstellen, wenn die Raumladung primär durch die Dotierung entsteht.

Zur Extraktion der charakteristischen Zeitkonstante τ wird ein von D.V. Lang entwickelter Ansatz von Signalfiltern verwendet [112]. Das DLTS-Signal ergibt sich durch Multiplikation der Transiente mit einer Gewichtungsfunktion und entsprechendem Gewichtungsfaktor. Der einfachste Fall ist der Double Boxcar Filter, dessen Gewichtungsfunktion aus zwei Deltafunktionen $\delta(t_1) - \delta(t_2)$ besteht, und dessen Gewichtungsfaktor gleich eins ist (Abb. 5.4). Die im Experiment untersuchten Proben weisen typischerweise eine Kapazität in der Größenordnung von wenigen 100 pF auf und die detektierte Kapazitätsänderung liegt im Bereich von wenigen pF . Die Kapazitätstransienten sind dabei sehr anfällig gegen Störungen und weisen ein relativ schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf. Um den Einfluss des Rauschens zu minimieren, wurde in dieser Arbeit die Auswertung mit dem Lock-in Filter durchgeführt, welcher aus zwei Rechteck-Gewichtungsfunktionen besteht, und dessen Gewichtungsfaktor 0.398 beträgt [114].

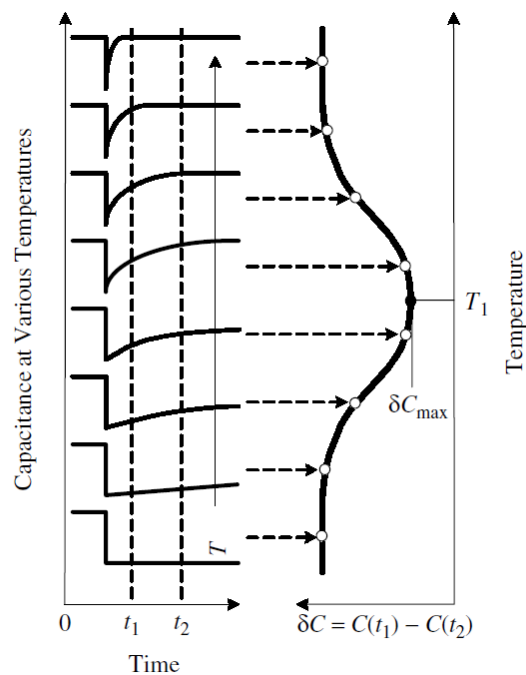


Abbildung 5.4.: Kapazitätstransienten bei unterschiedlichen Temperaturen und Extraktion des DLTS-Signals mittels Double Boxcar Filter. Bild aus [106].

Der experimentelle DLTS-Aufbau besteht aus einer Boonton Pro Nova 7200 Kapazitätsmessbrücke und einem Agilent 81104A Pulsgenerator. Messungen wurden in einem Kontaktgaskryostaten unter He Atmosphäre durchgeführt (0.2 bar). Die Konditionierung der Proben erfolgte durch das Heizen bei 330 K im Dunkeln für eine Stunde.

5.2. Defektzusammensetzung

Bei den untersuchten Solarzellen konnten mittels AS und DLTS bis zu sieben Signaturen beobachtet werden, welche als Defektzustände interpretiert werden können, da die beobachteten Emissionsraten auf Geraden im modifizierten Arrheniusplot liegen (Tabelle 5.1, Abb. 5.5). Zunächst werden die allgemeinen Merkmale und die typischen E_A -Werte erläutert. Die detaillierte Beschreibung der Signaturen sowie die Diskussion über eine mögliche Zuordnung zu Defektzuständen folgt in den nächsten Abschnitten. Die Aktivierungsenergien für verschiedene Proben können entsprechend Gleichung (5.4) variieren und sind teilweise aufgrund von niedrigem Signal und/oder Überlagerung verschiedener Signaturen nicht eindeutig bestimmbar, womit die Streuung der E_A -Werte begründet wird. Im modifizierten Arrheniusplot lassen sich die flachen S1-, S2- und N1-Zustände durch ihre spezifische Lage identifizieren (Abb. 5.5). Bei tieferen Zuständen ist eine Identifizierung anhand des DLTS-Spektrums möglich.

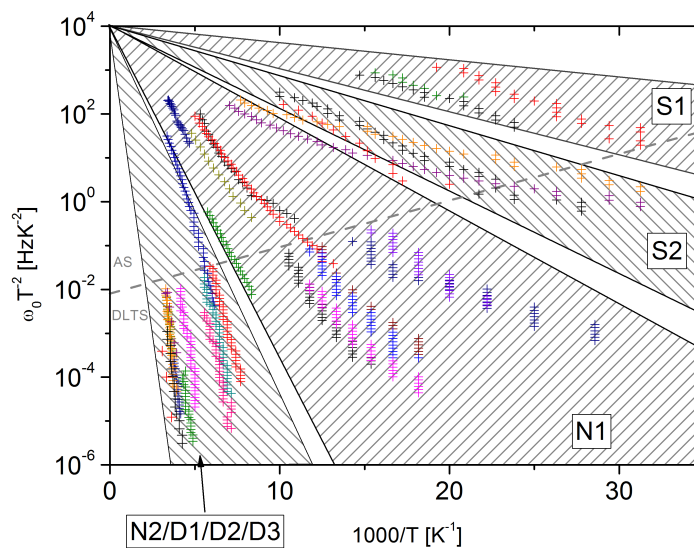


Abbildung 5.5.: Die Lage unterschiedlicher Signaturen im modifizierten Arrheniusplot. Die Datenpunkte wurden mittels AS und DLTS an unterschiedlichen Proben bestimmt. Die ungefähre Grenze zwischen den Detektionsbereichen der beiden Messmethoden ist durch eine graue Linie dargestellt.

Die Abhängigkeit der Solarzellenkapazität von der Temperatur zeigte in ihrem Verlauf bis zu fünf diskrete Beiträge zur Raumladungskapazität (Stufen). Eine bis zwei flache Signaturen (S1, S2 - vom englischen *shallow*) mit $10 < E_a < 70 \text{ meV}$ werden bei tiefen Temperaturen und hohen Frequenzen beobachtet, wenn sich die Solarzellenkapazität ihrem geometrischen Wert ($C_{geo} \approx 4 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ für $\epsilon = 11.7$ und $d_{CIGS} \approx 2.5 \text{ } \mu\text{m}$) nähert. In Abb. 5.2 ist der Kapa-

Tabelle 5.1.: Die beobachteten Defektsignaturen in CIGS-Solarzellen mit ihren typischen Aktivierungsenergien, dem Defekttyp und der Prozessierung.

Signatur	E_a [mV]	Typ	Prozessierung
S1	10-70	unbekannt	Pilot & Labor
S2	10-70	Donator (?)	Pilot & Labor
N1	20-200	Donator	Pilot & Labor
N2	280-340	Akzeptor	Pilot
D1	450-600	Akzeptor	Pilot
D2	500-650	Donator	Pilot & Labor
D3	>600	Akzeptor	Pilot & Labor

zititätsbereich, in dem diese Signaturen auftreten, als 'freeze out' gekennzeichnet. Die N1²-Stufe war bei allen untersuchten Solarzellen deutlich erkennbar. Die Aktivierungsenergie der N1-Signatur wurde abhängig von der Probe zwischen ca. 20 meV und 200 meV beobachtet. Abhängig von der Probe konnten in den $C(\omega, T)$ -Spektren zusätzlich bis zu zwei weitere Signaturen N2 und D1/D2³ (vom englischen *deep*) aufgelöst werden.

DLTS-Spektren weisen typischerweise ein Maximum bei Temperaturen bis 100 K auf, welches der N1-Signatur zugeordnet wird (Abb. 5.8). Mit höheren Temperaturen konnten im DLTS-Verlauf bis zu zwei Majoritätensignaturen (N2, D1) beobachtet werden, deren E_a -Werte jeweils mit denen für N2 und D1 aus AS-Messungen bestimmten Aktivierungsenergien übereinstimmen. Ein Maximum im DLTS-Signal um 300 K, welches für alle untersuchten Proben erkannt werden konnte, wird als D2 bezeichnet. Die Aktivierungsenergie von D2 konnte aufgrund der niedrigeren Amplitude nicht immer und nur mit einer hohen Messunsicherheit bestimmt werden. Für Temperaturen oberhalb von 300 K wird das DLTS-Signal der meisten Proben negativ (Ausnahme PC3, Abb. 5.8), wobei die lokalen Minima D3 nur bei wenigen Proben aufgelöst werden konnten. Im bei DLTS untersuchten Temperatur- und Frequenz- bzw. Emissionsfensterbereich wurden die Signaturen S1 und S2 in der Regel nicht beobachtet, daher konnte der Störstellentyp nicht bestimmt werden. Nur bei der Solarzelle PC3 konnte neben N1 eine weitere flache Minoritätensignatur nachgewiesen werden (Abb. 5.8).

In Abb. 5.6 sind die Aktivierungsenergien der an unterschiedlichen Solarzellen beobachteten Signaturen dargestellt. Alle nachgewiesenen Zustände konnten unabhängig vom Puffermaterial beobachtet werden und deuten daher auf Defektzustände in der Absorberschicht hin. Mit Ausnahme von LI1 konnten die Signaturen N2 und D1 nur bei Solarzellen, die ganz oder teilweise in der Pilotanlage hergestellt wurden, nachgewiesen werden. Mit Hilfe der Proben

²Später wird gezeigt, dass es sich bei N1 und N2 um die in der Literatur häufig zitierten Zustände handelt.

³Diese Bezeichnung deutet auf eine mögliche Zuordnung sowohl zu D1 als auch zu D2 hin.

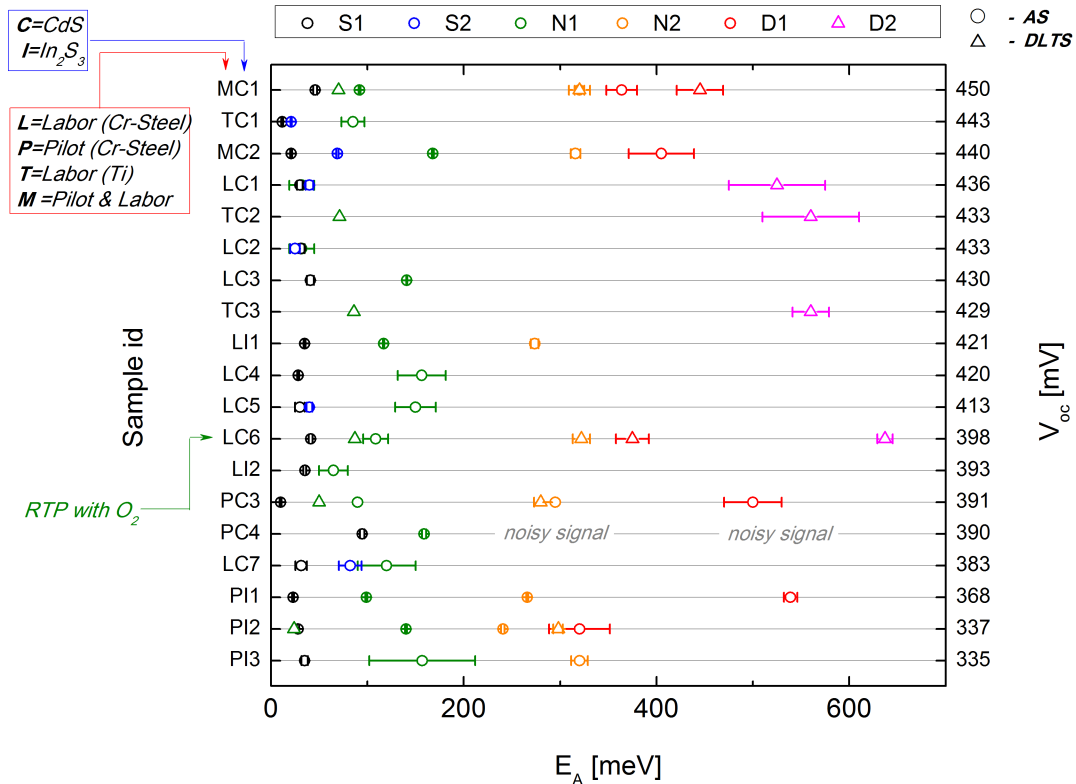


Abbildung 5.6.: Die Aktivierungsenergien der mittels AS (Kreissymbole) und DLTS (Dreiecksymbole) beobachteten Signaturen in unterschiedlichen Solarzellen. Die Anordnung der Proben entspricht steigender V_{oc} , die auf der rechten Achse angegeben ist. Die Besonderheiten der Proben wie das Puffer- und das Substratmaterial sowie der Herstellungsprozess sind aus der Bezeichnung auf der linken Achse zu entnehmen. Die Zuordnung der aus AS beobachteten D1-Signaturen ist nicht immer eindeutig, da dabei der Defekttyp nicht bestimmt werden konnte.

MC1 und MC2 wurde festgestellt, dass die Defekte N2 und D1 während des RTP-Prozesses in der Pilotanlage entstehen (Abschnitt 5.4). Diese Solarzellen wurden bis auf den RTP-Schritt, welcher in der Pilotanlage erfolgte, komplett im Labor prozessiert.

5.2.1. Die Signaturen S1 und S2

Die Signaturen S1 und S2 wurden bei hohen Frequenzen und tiefen Temperaturen in $C(\omega, T)$ -Spektren beobachtet (Abb. 5.7). Die Werte für E_a und ξ_0 liegen zwischen 10 meV und 70 meV bzw. 10^3 HzK^{-2} und 10^6 HzK^{-2} . Es konnte dabei keine offensichtliche Korrelation zwischen ξ_0 und E_a entsprechend dem Meyer-Neldel-Gesetz festgestellt werden, was mit der Ungenauigkeit bei der Bestimmung von E_a und ξ_0 begründet wird. Die Identifikation

der S1- und S2-Maxima in der Ableitung $\omega dC/d\omega$ ist erschwert durch eine niedrige Amplitude und durch die Überlagerung mit den anderen Signaturen. Eine klare Auflösung der S1- und S2-Signaturen konnte nur bei wenigen Solarzellen gleichzeitig erreicht werden, in den meisten Experimenten wurde in den $C(\omega)$ - bzw. $C(T)$ -Spektren nur eine einzige Stufe für $T < 100\text{ K}$ beobachtet. Es ist dabei nicht auszuschließen, dass diese Stufe aus einer Überlagerung der S1- und S2-Signaturen entsteht. Für die Fälle, wo eine einzige flache Signatur beobachtet wurde, wird diese nachfolgend als S1/S2 bezeichnet.

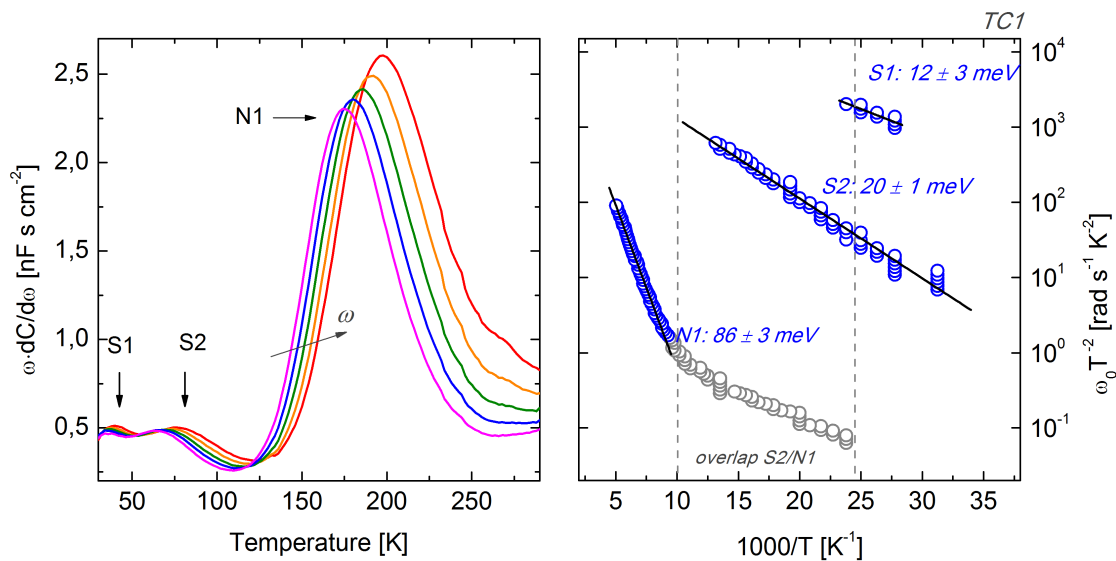


Abbildung 5.7.: Signaturen S1, S2 und N1 in der Ableitung $\omega dC/d\omega$. Rechts sind die Emissionsraten im Arrheniusplot und die daraus ermittelten Aktivierungsenergien dargestellt. Das Abknicken der N1-Signatur ist mit der Überlagerung der S2- und N1-Maxima zu erklären. Die grau maskierten Punkte wurden bei der Berechnung von E_a nicht berücksichtigt. Der Fehler entspricht der Standardabweichung aus der Anpassung.

Die Signaturen S1 und S2 wurden im bei DLTS-Messungen verwendeten Temperatur- bzw. Frequenzbereich in der Regel nicht beobachtet, weshalb der Defekttyp nicht bestimmt werden konnte. Bei einer Messung wurde ein positives DLTS-Signal bei 30 K beobachtet (Abb. 5.8), welches jedoch aufgrund einer niedrigen Amplitude sowie einer geringen Anzahl der Messpunkte nicht ausgewertet werden konnte. Die Präsenz eines Minoritätensignals deutet darauf hin, dass eine der beiden Signaturen - wahrscheinlich die tiefere S2 - einem Donatorzustand zugeordnet werden kann. Dieses Ergebnis konnte allerdings nicht statistisch bekräftigt werden.

Aus dem Vergleich der beobachteten E_A -Werte mit den theoretisch berechneten Ionisationsenergien der intrinsischen Defekte können die Donator- und Akzeptorzustände E_{D1} , E_{D2} ,

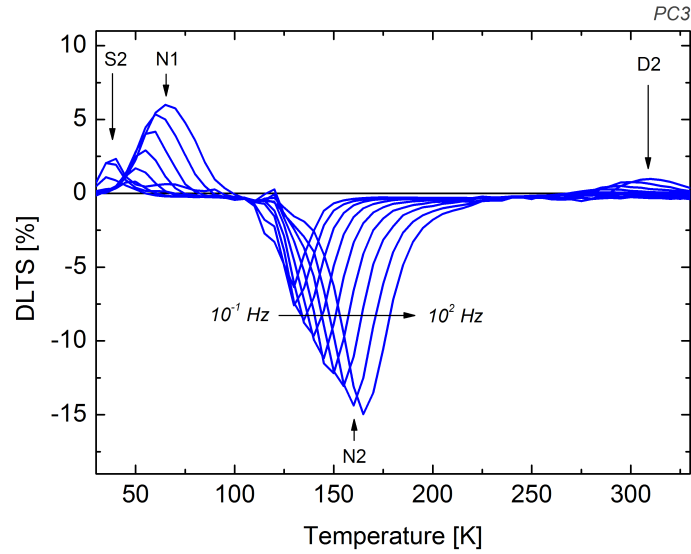


Abbildung 5.8.: DLTS-Signal der Solarzelle PC3 beobachtet nach dem Majoritätenpuls ($V_R = 0.4 \text{ V}$, $\Delta V = 0.3 \text{ V}$, $\Delta t_p = 0.1 \text{ s}$) für verschiedene Zeitfenster. Zu erkennen sind die Minoritätensignaturen S2, N1 und D2, sowie die Majoritätensignatur N2.

E_{A1} , E_{A2} als mögliche Kandidaten für S1 und S2 betrachtet werden [20]. In der Literatur wurden die Aktivierungsenergien für D1 und A1, die durch optische und elektrische Messungen an unterschiedlich präparierten CuInSe₂-Proben beobachtet wurden, im Bereich 5-43 meV (E_{D1}) und 16-54 meV (E_{A1}) berichtet [20]. Sowohl E_{D1} als auch E_{A1} konnten unabhängig von dem Dotiertyp von CuInSe₂ und teilweise gleichzeitig detektiert werden (Tabelle 5.2). Der Akzeptorzustand E_{A1} wird in der Literatur der Kupfervakanz V_{Cu} zugeordnet, und die experimentell beobachteten Ionisationsenergien liegen nah an dem durch DFT berechneten Wert. Die Beobachtung eines flachen Akzeptors durch AS ist allerdings fragwürdig, da sich die Fermi-Energie und das Defektniveau nicht kreuzen, und daher die Störstellenemission nicht direkt stimuliert wird. Der flache Donatorzustand E_{D1} wurde in den älteren Veröffentlichungen durch V_{Se} oder In_{Cu} erklärt [115–117]. Die Rechnungen von Zhang *et al.* zeigten, dass die In_{Cu} -Fehlbesetzung einen tieferen Donatorzustand bei $E_C - E_t = 220 \text{ meV}$ (0/+) bzw. $E_C - E_t = 320 \text{ meV}$ (+/2+) erzeugt [20]. Die Zustände E_{D2} und E_{A2} können ebenfalls mit den Defektkomplexen $(In_{Cu}+V_{Cu})$ bzw. $(Cu_{In}+Cu_i)$, welche niedrige Aktivierungsenergien aufweisen, argumentiert werden. Die Präsenz des letzteren Defektkomplexes ist jedoch in einer Cu-armen CIGS-Phase weniger wahrscheinlich. Die plausible Zuordnung für S2 ist V_{Se} , welche zusammen mit V_{Cu} den für das metastabile Verhalten von CIGS verantwortlichen Defektkomplex bildet [118]. Die bekannten Metastabilitäten konnten auch bei den untersuchten Zellen nachgewiesen werden, werden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.

Tabelle 5.2.: Aktivierungsenergien in meV für flache Defektzustände in CuInSe_2 aus der Literatur.

E_{D1}	E_{A1}	Dotiertyp	Experiment	Ref.
10	35	p	elektrische Messungen	[119]
26	30	n	Absorption	[115]
16	30	n und p	Hall-Messungen	[120]
43	17	p	PL	[121]
40	30	p	DFT Rechnungen für V_{Se} und V_{Cu}	[20]

Der häufige Nachweis flacher Zustände von unterschiedlichen Arbeitsgruppen (in unterschiedlichen CIGS-Proben) deutet darauf hin, dass diesen Zuständen mit hoher Wahrscheinlichkeit intrinsische Defekte zugrunde liegen, welche auch für S1 und S2 verantwortlich sein können. Wegen des unbekanntem Defekttyps von S1 und S2 und einer relativ starken Streuung der beobachteten E_a -Werte ist keine eindeutige Zuweisung zu intrinsischen Defekten anhand der in [20] berechneten Aktivierungsenergien möglich. Die Präsenz von V_{Cu} ist wahrscheinlich, da die CIGS-Schichten Cu-arm sind. Die S2-Signatur kann entweder der Selenvakanz V_{Se} oder dem $(\text{In}_{\text{Cu}}+V_{\text{Cu}})$ Komplex zugewiesen werden.

5.2.2. Die N1-Signatur

Eine deutlich ausgeprägte N1-Stufe wurde in den $C(\omega, T)$ -Spektren aller untersuchten Solarzellen beobachtet. Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Bereich zwischen wenigen 10 meV bis 200 meV. Aufgrund des oft auftretenden nichtlinearen Verlaufs der N1-Signatur im modifizierten Arrheniusplot sind die E_a -Werte stark fehlerbehaftet. Die Ursache für die Nichtlinearität kann das Überlappen mehrerer Signaturen sein. In Abb. 5.9 ist exemplarisch gezeigt, dass der $\omega dC/d\omega$ -Verlauf durch eine Superposition von drei Gaußkurven nachgebildet werden kann, obwohl das Spektrum nur zwei Maxima aufweist. Bei mehreren Proben wurde beobachtet, dass das Abknicken der N1-Signatur im Bereich des Überlappens mit einer flachen S2-Signatur erfolgt (Abb. 5.7, 5.3 und 5.13). Die Überlagerung der Störstellensignale im $C(\omega, T)$ -Spektrum ist stärker für energetisch nah liegende Störstellen ausgeprägt, daher tritt ein solches Abknicken bei N1-Signaturen mit einem niedrigen E_a -Wert (< 100 meV) auf. Für tiefere N1-Zustände mit $E_a > 100$ meV wurde eine bessere Linearität im modifizierten Arrheniusplot beobachtet (Abb. 5.10 für $E_a = 162$ meV), da die N1- und S2- bzw. S1/S2-Maxima im $\omega dC/d\omega$ -Verlauf weiter von einander entfernt sind und sich gegenseitig weniger beeinflussen. Die vom Überlappen betroffenen Messpunkte (Abknicken) werden bei der Bestimmung der E_a nicht berücksichtigt und sind in Abbildungen in grau dargestellt.

Eine breite Streuung der E_a -Werte sowie die Nichtlinearität der N1-Signatur sind aus der Literatur bekannt und werden oft mit der räumlichen Lokalisierung des Defektzustandes an der Grenzfläche zwischen dem Absorber und Puffer begründet [29, 53, 109]. Der nichtlineare Verlauf der Signatur kann in Verbindung mit diesem Modell durch thermisch unterstütztes Tunneln erklärt werden [122]. Eine alternative Interpretation wurde von U. Reislöhner *et al.* vorgeschlagen und basiert auf der Annahme der sprunghaften Leitfähigkeit (*hopping*) im CIGS [31]. Die N1-Stufe in AS-Spektren resultiert danach nicht durch die Antwort von Defektzuständen auf das *ac*-Signal, sondern durch das Ausfrieren der Majoritäten, welche bei niedrigen Temperaturen innerhalb der *ac*-Periode nicht "hüpfen" können. Die charakteristische Zeit für den Sprungvorgang weist eine andere Abhängigkeit von der Temperatur auf, als die Störstellenemission, nämlich: $\tau^{-1} = \omega \propto T^{-1/2} \exp(B \cdot T^{-1/4})$ mit $B = \text{const.}$ In der Auftragung $\ln(\omega T^{1/2})$ gegen $T^{1/4}$ wurde in [31] eine bessere Linearität der N1-Signatur beobachtet.

Bei den DLTS-Messungen wurde N1 - im Einklang mit der Literatur [29, 30, 104] - als Minoritätensignal zwischen 50 K und 100 K beobachtet (Abb. 5.10). Die daraus bestimmten Aktivierungsenergien liegen bei mehreren Proben relativ nah an den aus AS ermittelten Werten (Abb. 5.5 - TC2, MC1, LC6, PC3). Die Übereinstimmung der beobachteten Emissionsraten aus AS und DLTS kann dabei wegen der Abhängigkeit des DLTS-Signals und somit der Störstellencharakteristika von den Pulsparametern nicht erwartet werden [29].

Die Besonderheit der N1-Signatur ist eine Verschiebung ihrer Aktivierungsenergie zu höheren Werten durch Heizen im Dunkeln unter Luftatmosphäre bei offenen Klemmen. Um die Konformität der hier verwendeten N1-Bezeichnung mit der Literatur durch die Beobachtung dieses Effekts zu überprüfen, wurden die Solarzellen LC2 und TC2 bzw. TC1 vor und nach dem Heizen (eine Stunde bei 80 °C im Dunkeln bei offenen Klemmen) charakterisiert. Die AS-Messung der Probe TC2 vor dem Heizen liegt nicht vor, daher wird die Messung der Probe TC2 nach dem Heizen mit der Messung der Probe TC1 verglichen. Da die Solarzellen TC1 und TC2 von derselben Ronde stammen und ähnliche Kenngrößen aufweisen (Tabelle 5.3), ist anzunehmen, dass die Defektcharakteristika ebenfalls ähnlich sind.

Für die Solarzelle LC2 wurden mittels AS vor und nach dem Heizen zwei Signaturen beobachtet (Abb. 5.9), wobei jeweils eine von denen als Überlagerung (N1/S2 bzw. S1/S2) zu interpretieren ist. Die Aktivierungsenergie der N1-Signatur erhöhte sich durch das Heizen von 25 meV auf 101 meV. Die Signaturen S1,S2 und N1 konnten mittels AS ebenfalls für Solarzelle TC1 beobachtet werden (Abb 5.7). Die Aktivierungsenergie der N1-Signatur wurde bei 86 meV bestimmt. Nach dem Heizen wurde die E_a der N1 Signatur der Probe TC2 bei 162 meV ermittelt (Abb. 5.10). Unter der Annahme, dass die Defektzusammensetzung bzw. -charakteristika der von einer Ronde stammenden Solarzellen TC1 und TC2 vor dem Heizen

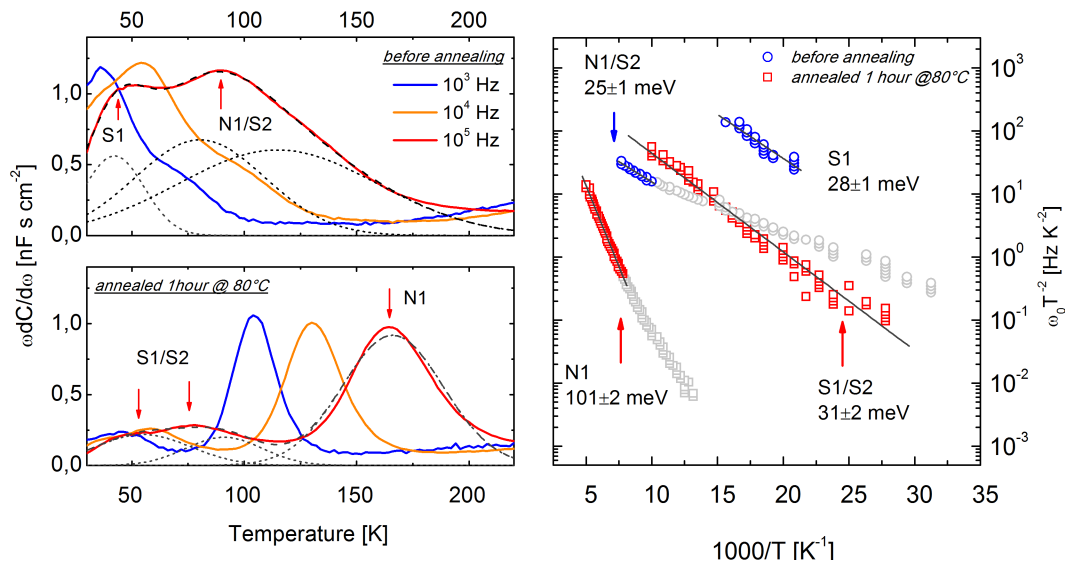


Abbildung 5.9.: Die mit AS beobachteten Zustandssignaturen der Probe LC2 vor und nach dem Heizen für 1 Stunde bei 80°C unter Luftatmosphäre. Der Verlauf der $\omega dC/d\omega$ -Spektren deutet auf eine Überlagerung von drei Signalen (S1, S2 und N1) hin (exemplarisch sind drei Gaußfunktionen dargestellt, deren Superposition die Form der jeweils bei 100 kHz gemessenen Kurven nachbildet). Die Aktivierungsenergie der N1-Signatur erhöhte sich durch das Heizen von 25 meV auf 101 meV.

identisch waren, kann auf eine Erhöhung der E_a der N1-Signatur durch Heizen geschlossen werden.

In DLTS-Messungen wurde die N1-Signatur der Solarzelle TC2 vor dem Heizen als Minoritätensignal um 80 K beobachtet werden (Abb. 5.10), aus dem eine E_a von 70 meV berechnet wurde (Abb. 5.9). Nach dem Heizen wurde eine Verschiebung des entsprechenden DLTS-Peaks zu höheren Temperaturen und eine deutliche E_a -Erhöhung auf 98 meV festgestellt. DLTS-Signal die Probe LC2 weist vor dem Heizen keine N1-Signatur auf. Der Grund hierfür kann der geringe E_a -Wert sein, welcher mit AS bei 25 meV ermittelt wurde, so dass der N1-Signal im bei DLTS verwendeten Temperatur- bzw. Emissionsfensterbereich nicht beobachtet werden kann. Ein leichter Anstieg des DLTS-Signals um 30 K kann als die Schulter des N1-Peaks interpretiert werden (besser zu erkennen in Abb. 5.12). Nach dem Heizen wurde mit DLTS ein Minoritätensignal bei 60 K beobachtet, die daraus ermittelte Aktivierungsenergie liegt bei 26 meV. Eine Verschiebung des DLTS-Peaks zu höheren Temperaturen und eine Erhöhung der E_a ist anhand der oben dargestellten AS-Ergebnissen zu erwarten (Abb. 5.9).

Die aus der Literatur bekannten Besonderheiten von N1, nämlich: Nichtlinearität im modifizierten Arrheniusplot, Streuung der E_a -Werte und E_a -Verschiebung durch Heizen sowie

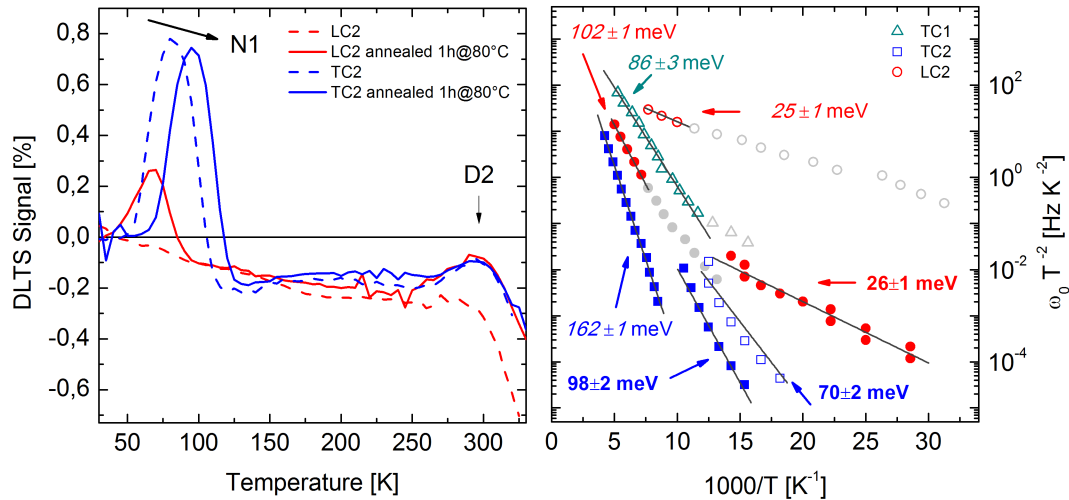


Abbildung 5.10.: Links: DLTS-Signale der Solarzellen TC2 und LC2 vor (gestrichelte Linien) und nach dem Heizen (durchgezogene Linien) beobachtet mit einem Injektionspuls ($V_R = 0.4$ V, $\Delta V = 0.5$ V, $\Delta t_p = 0.1$ s) bei 96.6 Hz. Die N1-Signatur der Probe LC2 konnte vor dem Heizen aufgrund der niedrigen E_A nicht beobachtet werden. Rechts: Modifizierter Arrheniusplot mit den N1-Signaturen der Proben LC2, TC1 und TC2 (die letzten beiden stammen von derselben Ronde), die mit AS und DLTS beobachtet wurden. Die leeren und gefüllten Symbole entsprechen dem Zustand vor bzw. nach dem Heizen, jede Solarzelle ist mit den eigenen Symbolform und Farbe dargestellt. Die aus AS bzw. DLTS ermittelten E_A -Werte sind neben den entsprechenden Signaturen mit Kursiv- bzw. Fettschrift angegeben. Für eine bessere Übersichtlichkeit ist abhängig von der Signatur jeder fünfte bis jeder dreizehnte Messpunkt gezeigt.

Auftreten als Minoritätensignal in DLTS, treffen für die beobachtete N1-Signatur zu. Daraus wird geschlossen, dass die verwendete Bezeichnung mit der Literatur konform ist.

5.2.3. Die N2-Signatur

Nach der N1-Stufe weisen $C(\omega, T)$ -Spektren einen Anstieg der Kapazität zu niedrigeren Frequenzen bzw. höheren Temperaturen auf. Bei den Solarzellen aus der Pilotanlage konnten dabei im $\omega dC/d\omega$ -Verlauf bis zu zwei lokale Maxima aufgelöst werden (Abb. 5.2). Das Maximum, welches einem Zustand mit der niedrigeren E_a zwischen 280 eV und 340 eV entspricht, wird als N2 bezeichnet (die Überprüfung der Konformität der N2-Bezeichnung mit der Literatur erfolgt im Abschnitt 5.2.5). Aus komplementären DLTS-Messungen wird N2 als eine Majoritätensignatur zwischen 150 K und 200 K beobachtet (Abb. 5.8). Bei Solarzellen aus dem Laborprozess wurde die N2-Signatur nicht beobachtet, aus dem Verlauf der $C(\omega, T)$ -

Spektren sowie der Form des DLTS-Signals kann jedoch die Präsenz tieferer geladener Zustände in der Bandlücke vermutet werden. Die Kapazität der Solarzelle steigt für höhere T bzw. niedrigere ω nach dem N1-Plateau, auch wenn dabei keine Wendepunkte beobachtet werden. In Abwesenheit geladener Zustände in der Bandlücke wird jedoch erwartet, dass die Kapazität der Solarzelle temperaturunabhängig ist. Das DLTS-Signal von Laborzellen liegt im negativen Bereich zwischen ca. 100 K und 250 K, wobei keine definierten Minima festgestellt werden konnten (Abb. 5.10). Ein negatives DLTS-Signal entsteht bei einer nicht exponentiellen Abhängigkeit der Kapazitätstransienten, welche aus der Antwort energetisch und räumlich eng liegender Störstellen resultieren kann. Solche Majoritätenstörstellen, nämlich N2 und D1, deren Aktivierungsenergien bei ca. 300 meV und 400 meV liegen, konnten bei den Pilotproben nachgewiesen werden. Negative DLTS-Signale wurde von anderen Gruppen bei Solarzellen mit 12.5 % Effizienz beobachtet, wobei dies bei Proben mit höherem Wirkungsgrad nicht der Fall war [123].

Das N2-Signal wird in der Literatur als Volumendefekt mit der $E_a > 200$ meV beschrieben [29, 53, 85, 104, 109]. Die Präsenz des N2-Zustands in CIGS-Solarzellen ist bekannt für eine Minderung der V_{oc} [25, 124–126] (der Einfluss der N2-Konzentration auf die V_{oc} wird im Abschnitt 5.5 untersucht). Der Ursprung des N2-Zustands ist bisher nicht eindeutig geklärt worden, da die Signatur sowohl durch eine Alterung (*damp heat*) [104, 127] als auch durch die Bestrahlung mit Protonen entstehen kann [128]. Eine Interpretation als intrinsischer Defekt wäre ebenfalls möglich, da laut DFT-Rechnungen durch Cu_{In} ein Donatorzustand mit $E_a = 270$ meV erzeugt wird [20].

5.2.4. Die Signaturen D1, D2 und D3

Die $C(\omega, T)$ -Spektren der in der Pilotanlage hergestellten Solarzellen weisen eine Stufe für $T > 250$ K auf, die als D1 bezeichnet wird (Abb. 5.2). Die beobachteten Aktivierungsenergien liegen zwischen 320 meV und 400 meV. In DLTS-Spektren zeigt sich die D1-Signatur als ein Majoritätensignal zwischen 200 K und 250 K (Abb. 5.14). Die aus DLTS beobachteten Aktivierungsenergien liegen bei 400 ± 50 meV. Bei den Solarzellen aus dem Laborprozess konnte die D1-Signatur nicht beobachtet werden, jedoch kann ihre Präsenz aufgrund des negativen DLTS-Signals in diesem Temperaturbereich (Abb. 5.10) nicht ausgeschlossen werden. Die Existenz von Akzeptorzuständen in der Bandlücke mit $E_a = 300$ meV und $E_a = 400$ meV in Solarzellen mit galvanisch hergestellten Absorberschichten wurde in [14] gezeigt. Eine Majoritätensignatur in DLTS um 250 K konnte in Al-CIGS Schottky Dioden und in CIGS-Solarzellen auf Glassubstrat beobachtet werden [116, 129, 130]. Die Interpretation von D1 ist im Rahmen der intrinsischen Defekte möglich als Indium-Vakanz V_{In} , die einen Akzeptorzustand mit $E_a = 400$ meV erzeugt [20].

Die D2-Signatur zeigt sich in DLTS-Spektren als Minoritätensignal zwischen 250 K und 310 K (Abb. 5.14). Bei den Solarzellen aus dem Laborprozess wurde D2 teilweise als lokales Maximum im negativen Bereich beobachtet (Abb. 5.10). Der Grund hierfür ist möglicherweise eine Überlagerung mit dem negativen DLTS-Signal, welches durch energetisch und räumlich eng liegende Majoritätenstörstellen entsteht. Die Aktivierungsenergien für D2 wurden zwischen 500 meV und 700 meV beobachtet. Diese breite Streuung der Werte resultiert aus einer niedrigen Amplitude des D2-Peaks. Eine Minoritätensignatur im DLTS-Diagramm bei 300 K wurde auch in CIGS-Solarzellen von anderen Arbeitsgruppen beobachtet [104, 123]. In der Veröffentlichung von M. Igalson *et al.* ist die D2-Signatur (dort als N3 bezeichnet) durch einen Alterungstest entstanden, und wurde durch O_{Se} erklärt [104].

Bei Temperaturen oberhalb von 300 K wird das DLTS-Signal negativ, wobei bei einigen Solarzellen lokale Minima (D3) aufgelöst werden konnten (Abb. 5.12 und 5.13). Die beobachteten Aktivierungsenergien liegen zwischen 0.7 eV und 1 eV. Aufgrund der Begrenzung für die maximale Temperatur für den experimentellen Aufbau konnten nur wenige Messpunkte (ω, T) detektiert werden. Daher sind die E_a -Werte stark fehlerbehaftet, wodurch hier keine weiterführende Analyse der D3-Signatur möglich ist. Ein negatives DLTS-Signal für $T > 300$ K wurde von anderen Forschungsgruppen für aus unterschiedlichen Prozessen stammenden CIGS-Solarzellen sowie CIGS-Schottky Kontakten beobachtet [104, 116, 123, 129, 130].

5.2.5. Meyer-Neldel-Abhängigkeit der Störstellenparameter

Die Meyer-Neldel-Analyse ermöglicht eine Feststellung, ob die in verschiedenen Proben nachgewiesenen Defektzustände zu ähnlichen Aktivierungsenergien einen gemeinsamen physikalisch-chemischen Ursprung besitzen. Zusätzlich kann die Konformität der Bezeichnungen N1 und N2 durch den Vergleich mit den veröffentlichten Daten überprüft werden.

In Abb. 5.11 ist die Abhängigkeit des Präexponentialfaktors ξ_0 (aus Gleichung (5.4)) von der E_a der Signaturen S1/S2, N1, N2, D1 und D2 in semilogarithmischer Auftragung dargestellt. Die gefüllten Symbole stellen die Kenndaten der mit AS in verschiedenen Proben nachgewiesenen Defektzustände dar. Die Farbe der Symbole deutet einen gemeinsamen Ursprung der nachgewiesenen Zustände an. Die starke Streuung der Punkte (insbesondere N1) kann durch die Überlagerung verschiedener Signaturen zustande kommen, wodurch E_a und ξ_0 beeinflusst werden. Daher sind die Daten der Grafik eher als Punktwolken zu betrachten. Die an den Solarzellen TC2 und LC2 beobachteten N1-Parameter vor und nach dem Heizen sind in dunkel-grüner Farbe dargestellt, wobei die Pfeile die Veränderung in E_a markieren. Die Verschiebung der Punkte innerhalb der Punktwolke deutet darauf hin, dass durch das Heizen

keine neuen Defektzustände erzeugt wurden. Aus der unterschiedlichen Lage der Punktwolken S1/S2, N1, N2 und D1 in Abb. 5.11 kann geschlossen werden, dass die entsprechenden Zustände unterschiedliche chemische Ursprünge haben.

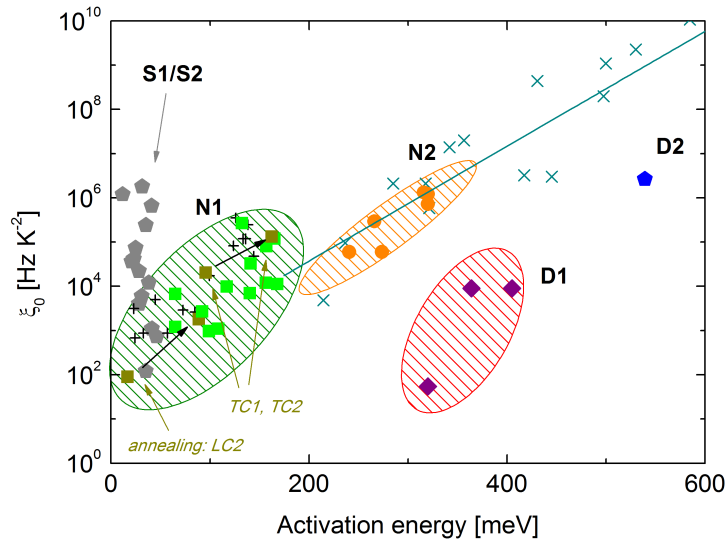


Abbildung 5.11.: Die Abhängigkeit des exponentiellen Vorfaktors ξ_0 von der Aktivierungsenergie E_a für die mit AS beobachteten Signaturen S1, S2, N1, N2, D1 und D2 nach dem Meyer-Neldel-Gesetz (Gl. (5.4)). Die Pfeile zeigen die Veränderung von E_a^{N1} durch das Heizen. Zum Vergleich sind Literaturdaten für N1 und N2 aus [109] (Kreuzsymbole) dargestellt.

Die charakteristische Energie E_0 für N1 und N2 beträgt $26 \pm 8 \text{ meV}$ und $37 \pm 10 \text{ meV}$, wobei der Fehler der Standardabweichung entspricht. Der E_0 -Wert für der N1-Signatur stimmt innerhalb des Fehlers mit den Literaturwerten um 30 meV überein [107–110]. Zum Vergleich sind in Abb. 5.11 die Störstellenparameter für N1 und N2 aus [109] dargestellt (Kreuze). Die mit AS beobachteten Parameter der N1-Störstellen bilden zusammen mit den Literaturwerten eine Punktwolke (grün schattiert). Die mit AS beobachteten N2-Parameter (orange Punkte) liegen auf der in [109] ermittelten Geraden (hell-blaue Linie), wobei die charakteristische Energie E_0 innerhalb der Standardabweichung übereinstimmt (Literaturwert $E_0 = 30 \pm 4 \text{ meV}$). Daraus kann geschlossen werden, dass die hier verwendete Bezeichnung N1 und N2 mit der Literatur konform ist. Für die Signaturen S1/S2 und D1 konnte die charakteristische Energie E_0 aufgrund der starken Streuung bzw. der geringen Anzahl der beobachteten Punkte nicht zuverlässig bestimmt werden.

5.3. Einfluss des Substratmaterials auf die Defektzusammensetzung

Aus der Literatur ist bekannt, dass Eisen tiefe Zustände in der Bandlücke von CIGS mit $E_a > 300 \text{ mV}$ erzeugt [40, 42, 44]. Derart tiefe Defekte können, sofern in der RLZ vorhanden, Rekombinationszentren darstellen, welche die V_{oc} beträchtlich reduzieren können. Für den hier betrachteten Zellaufbau ist es daher naheliegend, das verwendete Stahlsubstrat als mögliche Ursache für die Störstellen zu untersuchen. Aktivierungsenergien von über 300 meV wurden bei den Signaturen N2, D1, D2 und D3 beobachtet, daher ist festzustellen, ob ihr Auftreten substratabhängig ist. Zur Überprüfung, ob die Zustände N2, D1, D2 und D3 durch Eisendiffusion hervorgerufen werden, wurde die Defektzusammensetzung an Proben auf Ti-Folien untersucht. Die Ergebnisse wurden zum Teil veröffentlicht in [131, 132].

Tabelle 5.3.: Ergebnisse der Grundcharakterisierung (STC IV, EQE, IV-T) von Solarzellen auf Stahl- und Ti-Substrat im Überblick. Die Aktivierungsenergien wurden mit Hilfe der Gleichungen (3.1) und (3.2) berechnet entsprechend dem Index.

Substrat	Probe	J_{sc} mA/cm^2	V_{oc} mV	FF %	η %	E_g eV	$E_a^{(3.1)}$ eV	$E_a^{(3.2)}$ eV
Cr-Stahl	LC1	34.5	436	69	10.5	0.98	1.05	1.03
	LC2	34.6	433	70	10.5	0.98	1.02	1.01
Ti Folie	TC1	34.0	443	67	10.0	0.98	1.01	0.99
	TC2	32.7	433	68	9.7	0.98	1.00	0.97
	TC3	33.2	429	67	9.6	0.98	1.05	1.03

Die bezüglich dieser Fragestellung untersuchten Solarzellen wurden im Labor hergestellt, und ihre Kenngrößen sowie die relevanten Parameter sind in der Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Proben auf Cr-Stahl bzw. Ti-Substraten stammen jeweils von einer Ronde. Die optische Bandlücke wurde aus QE und die Aktivierungsenergie des Sättigungsstroms aus IV-T-Messungen bestimmt. Die Solarzellen auf Ti- und Cr-Stahlsubstraten zeigen Effizienzen um 10 % und weisen eine vergleichbare Nettodotierung im unteren 10^{15} cm^{-3} -Bereich (Abb. 3.7) und eine optische Bandlücke von 0.98 eV auf. Die optische Bandlücke liegt knapp unterhalb der Aktivierungsenergie des Sättigungsstroms, die mit Hilfe der Gleichungen (3.1) und (3.2) bestimmt wurde, woraus die SRH-Rekombination als dominanter Verlustmechanismus angenommen werden kann.

In Abb. 5.12 sind die DLTS-Signale für Solarzellen auf Ti- und Cr-Stahlsubstraten dargestellt, die nach einem Injektionspuls ($V_R = 0.4 \text{ V}$, $\Delta V = 0.5 \text{ V}$, $\Delta t = 0.1 \text{ s}$) in unterschiedlichen Zeitfenstern beobachtet wurden. Bei der Probe auf Ti-Folie wurde das Minoritätensignal zwischen 50 K und 100 K als N1 identifiziert. Die N1-Signatur konnte bei den Solar-

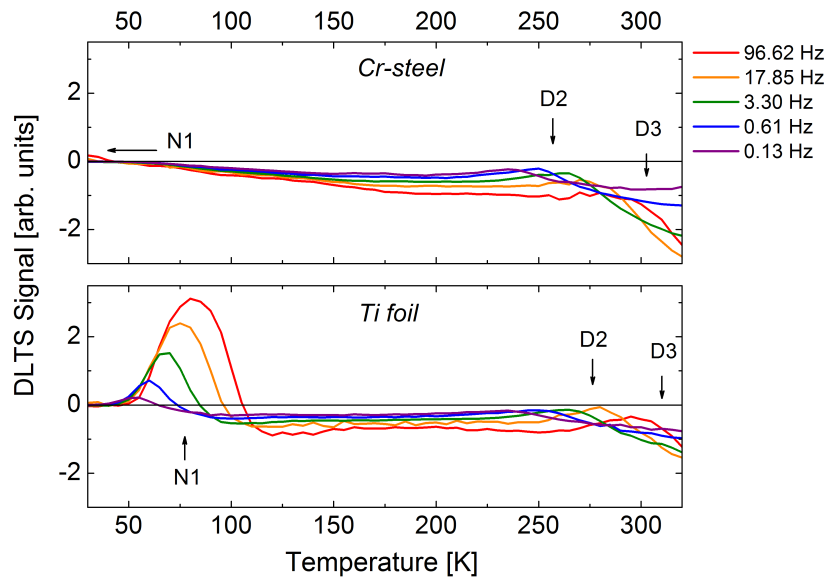


Abbildung 5.12.: DLTS-Diagramm nach dem Injektionspuls ($V_R = -0.4 \text{ V}$, $\Delta V = 0.5 \text{ V}$, $\Delta t_p = 0.1 \text{ s}$) für verschiedene Emissionsratenfenster gemessen an Solarzellen auf Cr-Stahl- und Ti-Substraten.

zellen auf Cr-Stahlsubstrat erst nach dem Heizen beobachtet werden (Abb. 5.10), da die entsprechenden Emissionsraten jenseits der DLTS-Detektionsgrenze liegen (Abschnitt 5.2.2). Der leichte Anstieg des DLTS-Signals um 30 K kann als eine Schulter der N1-Signatur interpretiert werden. Für die beiden Zellsysteme verläuft das DLTS-Signal im negativen Bereich für $T > 100 \text{ K}$. Der Grund hierfür kann ein Überlappen der Majoritätensignaturen N2 und D1 sein, welche möglicherweise aufgrund einer relativ niedrigen Konzentration nicht aufgelöst werden können. Im weiteren Verlauf des DLTS-Signals sind lokale Maxima zwischen 250 K und 300 K (D2) und Minima für $T > 300 \text{ K}$ (D3) zu sehen. Majoritäten-DLTS-Messungen ($V_R = 0.4 \text{ V}$, $\Delta V = 0.3 \text{ V}$, $\Delta t_p = 0.1 \text{ s}$) ergaben ebenfalls dieselben Signaturen sowie ein negatives DLTS-Signal für $T > 100 \text{ K}$.

Tabelle 5.4.: Aktivierungsenergien in meV der mit AS (fett) und DLTS beobachteten Signaturen

Substrat	Probe	Signaturnummer				
		S1	S2	N1	D2	D3
Cr-Stahl	LC1	30		40	-	600
	LC2	30		25	525	600
Ti-Folie	TC1	12	21	85	-	-
	TC2	-	-	70	-	560
	TC3	-	-	75	-	560

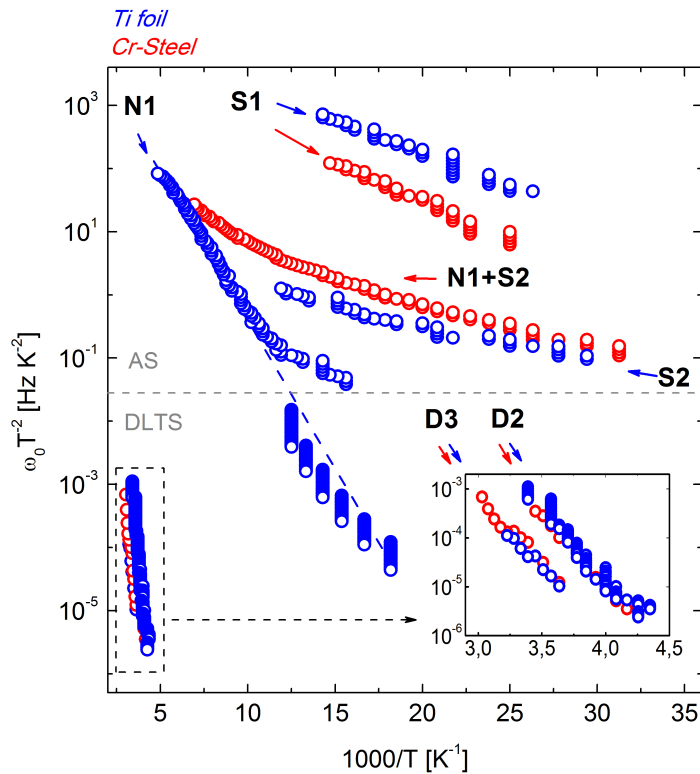


Abbildung 5.13.: Modifizierter Arrheniusplot für Emissionsraten der Solarzellen auf Cr-Stahl und Ti-Substraten bestimmt aus AS und DLTS.

Mit AS wurden bei den Solarzellen auf Ti- bzw. Cr-Stahl-Substraten drei bzw. zwei Signaturen beobachtet. Die daraus ermittelten Aktivierungsenergien sind in der Tabelle 5.4 zusammengefasst. Ein Vergleich der relativen Lage der Signaturen im modifizierten Arrheniusplot (Abb. 5.13) legt nahe, dass die beide Solarzellen flache Zustände S1 und S2 aufweisen und eine N1-Signatur nur bei der Probe auf Ti-Substrat vorliegt. Die Präsenz des N1-Zustands wurde jedoch für die beiden Zellsysteme durch die Beobachtung einer E_a -Verschiebung durch Heizen festgestellt (Abb. 5.9). Daher wird auf eine Überlagerung der Antworten von N1 und S2 bei der Probe auf Cr-Stahl-Substrat geschlossen, die unter anderem die Nichtlinearität der Signatur N1+S2 bei höheren Temperaturen (linke obere Ecke) erklärt.

Unabhängig vom Substratmaterial wurden bei den untersuchten Proben die gleichen Signaturen S1, S2, N1, D2 und D3 beobachtet. Das DLTS-Signal beider Zellsysteme verläuft im negativen Bereich für $T > 120 \text{ K}$ und kann mit einer gleichzeitigen Antwort energetisch nah liegender Majoritätszustände (z.B. N2 und D1) argumentiert werden. Die Amplitude des DLTS-Signals beider Proben ist vergleichbar für $T > 120 \text{ K}$ (Abb. 5.10), daher kann geschlos-

sen werden, dass diese Majoritätenzustände in den beiden Zellsystemen in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen und somit nicht durch das Substratmaterial beeinflusst sind. Damit kann die Eisendiffusion aus dem Stahlsubstrat als mögliche Defektquelle in den untersuchten Solarzellen ausgeschlossen werden.

5.4. Einfluss von Sauerstoff auf die Defektzusammensetzung

Sauerstoff ist ein Element der Gruppe VI des Periodensystems und kann anstelle der Se-Atome in die CIGS-Kristallstruktur eingebaut werden. Aus der Literatur ist einerseits bekannt, dass die Absättigung der Selenvakanzen $2V_{\text{Se}} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_{\text{Se}}$ an den Korngrenzen eine Erhöhung der V_{oc} hervorrufen kann [52, 53]. Andererseits zeigen DFT-Rechnungen, dass im Kristallvolumen O_{Se} einen geladenen Zustand in der Bandlückenmitte erzeugt, welcher als Rekombinationszentrum wirken kann [37]. Während der Herstellung der hier untersuchten Solarzellen werden die Bänder bzw. die Ronden mehrmals der Luftatmosphäre ausgesetzt (z.B. während der galvanischen Abscheidung oder nach dem RTP-Prozess). Außerdem kann bei den Pilotproben ein verstärkter Einbau von Sauerstoff in den Absorber während des RTP-Prozesses erfolgen, da die Vakuumbedingungen dort im Vergleich zum Laborprozess schlechter sind. Daher wird Sauerstoff als mögliche Ursache für die Zustände N2 und D1, die in den Pilotproben beobachtet werden (Abb. 5.6), betrachtet.

Zur Untersuchung, wie der RTP-Prozess der Pilotlinie die Defektzusammensetzung beeinflusst, wurden die Proben MC1 und MC2 hergestellt. Diese wurden bis auf den RTP-Schritt, welcher in der Pilotanlage erfolgte, im Labor prozessiert. Im Gegensatz zu den Solarzellen, die vollständig im Labor prozessiert wurden, konnten bei diesen Proben durch AS- und DLTS-Messungen die Signaturen N2 und D1 beobachtet werden (Abb. 5.2, 5.6). Das Auftreten dieser Signaturen führt jedoch nicht zu einer Reduktion in der V_{oc} , was mit einer geringen Konzentration der Störstellen begründet wird (Abschnitt 5.5).

Zur Überprüfung, ob Sauerstoff tatsächlich für das Auftreten dieser Zustände verantwortlich ist, wurde die Solarzelle LC6 im Laborprozess hergestellt, wobei der RTP-Schritt unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre erfolgte. Im DLTS-Spektrum dieser Probe wurden vier Signaturen identifiziert: N1, N2, D1 und D2 (Abb. 5.14). Die Majoritätensignaturen N2 und D1 treten als Minima um ca. 160 K und 220 K auf. Ihre Präsenz im DLTS-Diagramm bestätigt die Vermutung, dass das negative DLTS-Signal der Laborproben (Abb. 5.12) aus dem Überlappen energetisch nah liegender Störstellen entsteht. Aufgrund des Überlappens können die E_a -Werte verfälscht sein. Die Minoritätensignatur D2 ist im Vergleich zu den anderen Laborproben ebenfalls deutlich stärker ausgeprägt, wobei ihre Aktivierungsenergie nah an dem theoretisch berechneten Übergang von O_{Se} ($0/-$) mit $E_a = 0.67 \text{ eV}$ liegt. Ein ähnlicher Verlauf

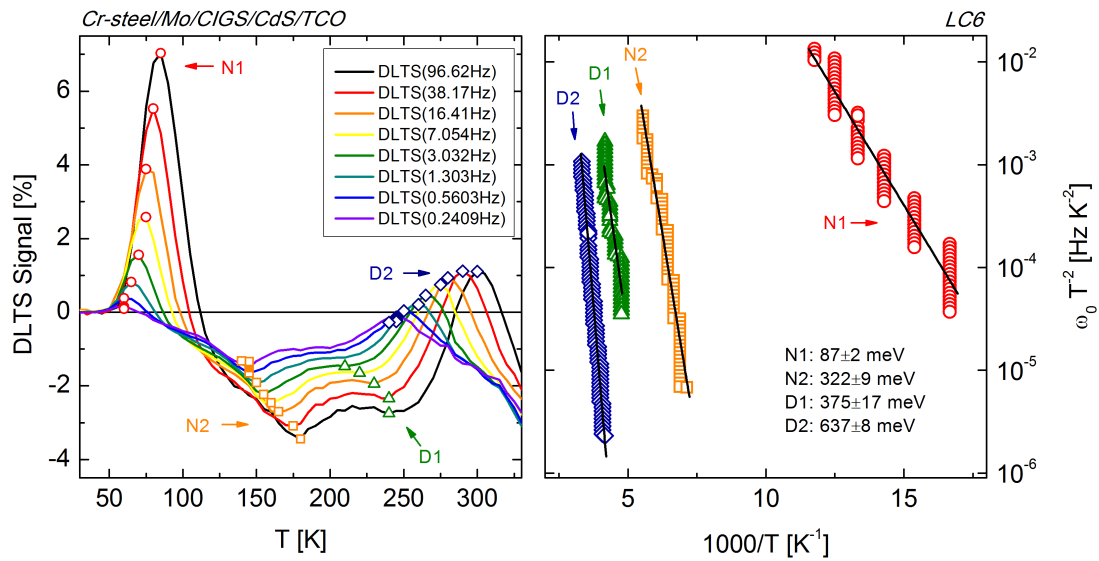


Abbildung 5.14.: Links: Das DLTS-Signal der Solarzelle LC6 nach dem Injektionspuls ($V_R = 0.4 \text{ V}$, $\Delta V = 0.5 \text{ V}$, $\Delta t = 0.1 \text{ s}$) weist vier Signaturen auf: N1, N2, D1 und D2. Rechts: Aus DLTS ermittelte Emissionsraten im modifizierten Arrheniusplot mit den entsprechenden Aktivierungsenergien.

des DLTS-Signals wurde von M. Igalson *et al.* nach einem Alterungstest beobachtet [104], dabei wurden zwei Signaturen N2 und D2 (N3) und ein negatives DLTS-Signal zwischen 200 K und 270 K (hier als D1 identifiziert) beobachtet. Durch die Präsenz von Sauerstoff während des RTP-Prozesses und während des erwähnten Alterungstests wird die Defektzusammensetzung auf die gleiche Weise beeinflusst: es entstehen die Defektzustände N2, D1 und D2 bzw. die Amplitude der entsprechenden Signaturen im DLTS wird größer, was auf einen Anstieg der Defektkonzentration hindeutet. In beiden Fällen ist es plausibel, die Entstehung der Defekte bzw. den Anstieg ihrer Konzentration mit dem Einbau von Sauerstoff zu erklären.

5.5. Beitrag der Defekte zur Reduktion der V_{oc}

Mittels AS- und DLTS-Messungen der Solarzellen wurden sieben Signaturen identifiziert, die als Defektzustände in der Bandlücke interpretiert werden können. Der Einfluss der flachen Zustände S1 und S2 kann abhängig vom Defekttyp, welcher hier nicht eindeutig identifiziert werden konnte, unterschiedlich sein. Akzeptorzustände tragen zu einer Erhöhung der Nettodotierung und somit des eingebauten Potenzials bei, welches die obere Grenze der V_{oc} limitiert. Flache Donatorzustände können bei hohen Konzentrationen die Dotierung kompensieren, und somit zu einer Reduktion der Leerlaufspannung führen. Unter der Annah-

me, dass die S1-Signatur durch die V_{Cu} entsteht, ist sie vorteilhaft für die Solarzellen. Die S2-Signatur wird als eine Minoritätenstörstelle (vermutlich V_{Se}) interpretiert, welche die Dotierung kompensiert und daher unerwünscht ist. Das Gleiche gilt auch für die N1-Signatur, falls diese als Defektzustand interpretiert wird. Die tiefen Zustände N2, D1, D2 und D3 können zu Verlusten in der V_{oc} durch SRH-Rekombination beitragen, da die Rekombinationswahrscheinlichkeit desto höher ist, umso näher das energetische Niveau der Störstelle an der Bandlückenmitte liegt. Die tiefen Zustände N2 und D1 wurden bei den Proben nachgewiesen, die komplett oder teilweise (RTP) in der Pilotanlage prozessiert wurden. Die Präsenz dieser Zustände wird ebenfalls für die Laborproben vermutet, da ihr DLTS-Signal für $T > 100 K$ im negativen Bereich verläuft, und mit dem Überlappen der N2- und D1-Signaturen qualitativ erklärt werden kann. Auch bei den Proben mit höherer Leerlaufspannung ($> 440 mV$) konnten diese Zustände beobachtet werden (Abb. 5.14), daher werden im Folgenden zur Analyse des Beitrags der Störstellen zur Reduktion der V_{oc} die Störstellenkonzentrationen miteinander verglichen.

In Abb. 5.15 sind die Zustandsdichten in der Bandlücke für eine Auswahl der Solarzellen mit unterschiedlichen V_{oc} in der Näherung linearer Bänder (Gleichung 5.5) dargestellt. Damit die Dichteverteilung der Zustände in der Bandlücke bezüglich der energetischen Lage des Defekts korrekt dargestellt ist, wurden die Defektprofile für jede Signatur mit den entsprechenden E_a und ξ_0 berechnet. Dies entspricht der Näherung eines einzigen diskreten Defektzustandes. Für die gemeinsame Darstellung wurden die Defektprofile in den Bereichen der lokalen Minima des N_t -Peaks abgeschnitten. Die Defektprofile wurden aus je fünf $\omega \cdot dC(T)/d(\omega)$ -Kurven pro Signatur gebildet, die den gesamten Frequenzbereich abdecken, in dem die entsprechenden Maxima auftreten. Für die Abschätzung der Defektkonzentration wurden folgende Werte angenommen: $E_{Fp\infty} = E_V + 0.2 eV$, $V_d = 0.6 V$, $w = 0.3 \mu m$. Da die AS keine Identifikation des Defekttyps ermöglicht, können die tiefen Zustände der Solarzellen PC3 und PI1, PI2 nicht eindeutig als D1 identifiziert werden. Die beobachteten E_a -Werte um $500 meV$ würden eine Zuordnung zu der Minoritätensignatur D2 zulassen (deshalb sind sie als D1/D2 bezeichnet). Die Verteilung der Zustände in der Bandlücke kann mit einer Gauß-Funktion beschrieben werden. Die Parameter der Anpassungskurven sind in der Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die Störstellenkonzentration N_t wurde durch die Integration der Fitkurve berechnet. Dieser Wert kann allerdings aufgrund der Überlagerung gleichzeitig aktiver Defekte überschätzt sein, da dadurch die Breite der AS-Stufe und somit die Verteilungsbreite beeinflusst wird. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Korrelation der V_{oc} mit dem Maximalwert N_t^{max} untersucht.

Es ist deutlich zu erkennen, dass das Auftreten der N2- und D1/D2-Signaturen in hoher Konzentration ($N_t^{max} > 10^{16} cm^{-3}$) sich in einer Reduktion der Leerlaufspannung widerspiegelt. Bei Laborproben mit einem CdS-Puffer, welche typischerweise eine $V_{oc} > 430 mV$ aufweisen,

konnten in AS-Messungen nur flache Signaturen S1, S2 und N1 beobachtet werden (Abb. 5.6). Für die Proben mit einer V_{oc} unterhalb von 430 mV wurden die tiefen Zustände N2 und teilweise D1/D2 aufgelöst. Der Anstieg der Konzentration der tiefen Störstellen korreliert dabei mit der Reduktion der Leerlaufspannung der Solarzelle. Die Proben aus der Pilotanlage weisen im Vergleich zu denen aus dem Laborprozess eine fünf- bis zehnfach höhere Konzentration der N2- und D1/D2-Zustände auf.

Bei den Pilotproben wurde in DLTS-Diagrammen im Einklang mit AS-Messungen eine deutlich ausgeprägte N2-Signatur beobachtet (Abb. 5.16). Die Präsenz von Majoritätenstörstellen (N2 und D1) in den Laborzellen kann nur vermutet werden, da ihr DLTS-Signal für $T > 120\text{ K}$ im negativen Bereich verläuft, wobei ihre Konzentrationen deutlich niedriger im Vergleich zu den Pilotproben anzunehmen sind. Das DLTS-Signal der Solarzelle LC6, die unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre getempert (RTP) wurde, weist die Signaturen N2, D1 und D2 auf (Abb. 5.14). Damit besteht zunächst ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Präsenz tiefer Störstellen und der Reduktion der V_{oc} . Eine quantitative Analyse der Störstellenkonzentration aus den DLTS-Messungen ist für die untersuchten Solarzellen durch eine relativ hohe Dichte der geladenen Zustände in der Bandlücke erschwert. Gleichung (5.9) gilt nur für Materialien mit einer geringen Defektdichte ($N_t \ll N_A$), bei denen die Raumladung durch die Dotierung bestimmt wird. Diese Bedingung ist bei den hier betrachteten Proben nicht erfüllt, da die mit AS beobachteten Störstellenkonzentrationen teilweise im Bereich der Nettodotierung liegen (Abb. 5.15). Durch den Einsatz der Gleichung (5.9) würden sich Werte in der Größenordnung von 1 % der Nettodotierung, die bei einigen 10^{15} cm^{-3} liegt, ergeben. Zudem ist die Höhe des DLTS-Peaks abhängig von den Pulsparametern, daher ist hier die Bestimmung der Absolutwerte für N_t mit großen Unsicherheiten behaftet und kann nur qualitativ im Falle identischer Messparameter verglichen werden.

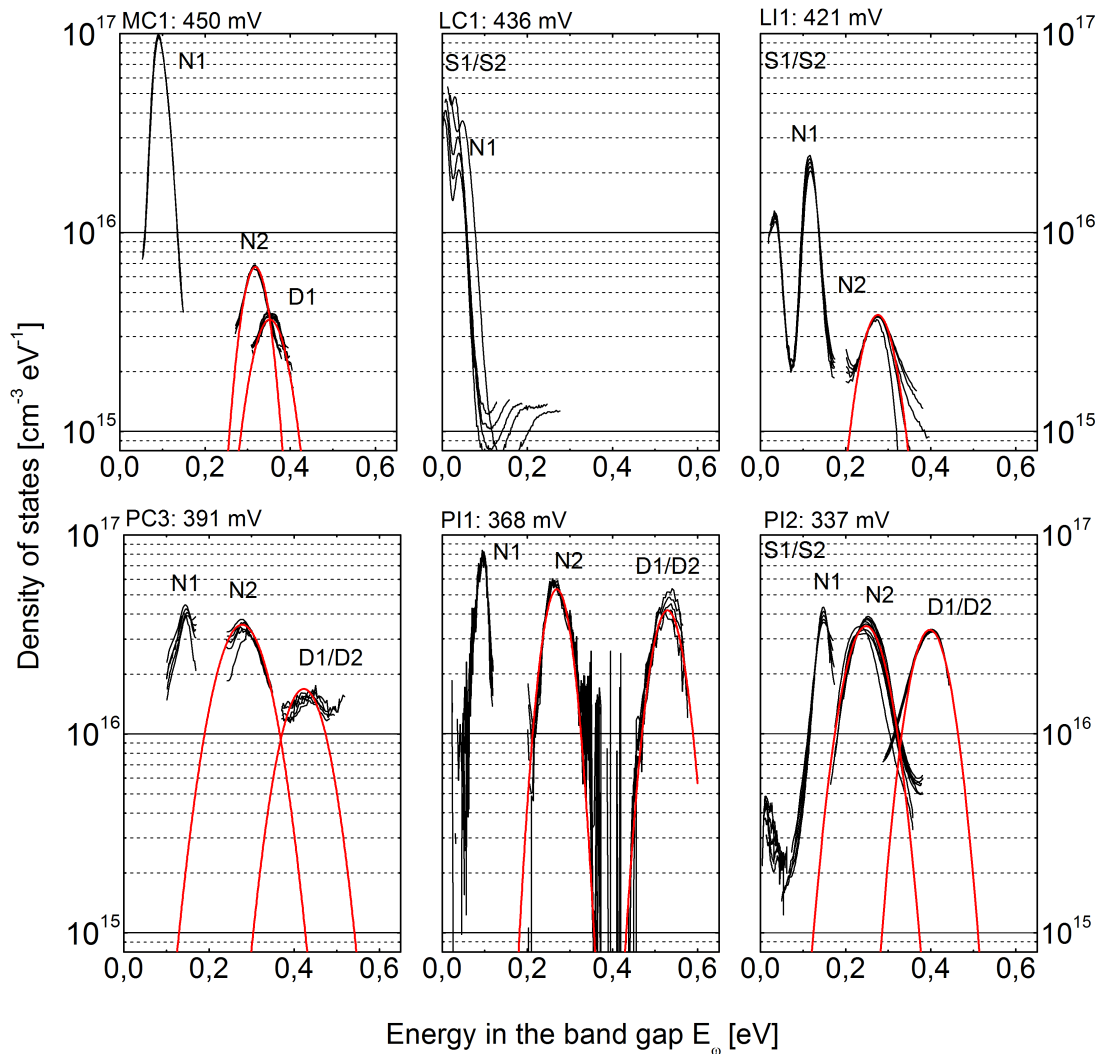


Abbildung 5.15.: Aus AS berechnete Zustandsdichten in der Bandlücke für Solarzellen mit unterschiedlicher Leerlaufspannung. Das Auftreten bzw. der Anstieg der Konzentration der tiefen Zustände N1, D1, D2 korreliert mit einer Reduktion der V_{oc} .

5. Elektronische Defektzustände in CIGS-Solarzellen

Tabelle 5.5.: Parameter der angepassten Gauß-Funktion für die Verteilung der Zustände N2 und D1 bzw. D1/D2 in der Bandlücke und die totale Störstellenkonzentration N_t .

Probe	V_{oc} meV	Signatur	E_a^{Peak} meV	FWHM meV	N_t^{max} 10^{15} cm^{-3}	N_t 10^{14} cm^{-3}
LI1	421	N2	276	94	3.9	3.9
MC1	420	N2	318	73	6.7	5.2
		D1	352	98	3.7	3.8
PC3	391	N2	280	118	36	45
		D1/D2	430	153	14	23
PI1	368	N2	269	73	53	41
		D1/D2	529	83	42	37
PI2	337	N2	248	110	35	41
		D1/D2	398	100	33	35

Die in Abb. 5.16 dargestellten DLTS-Diagramme wurden mit denselben Pulsparametern beobachtet, so dass der Einfluss des Pulses auf die Umladung der Defekte in erster Näherung als gleich angenommen werden kann. Die DLTS-Amplitude der N2-Signatur korreliert dabei mit den aus AS beobachteten Störstellenkonzentrationen. Aus der Höhe der N2-Signatur der Proben PC3 und PI2 kann im Einklang mit den AS-Ergebnissen auf eine vergleichbare Defektdichte geschlossen werden. Ihre DLTS-Amplituden der N2-Signatur ist ungefähr um einen Faktor 9 höher als die der MC1 Probe. Das Verhältnis der aus der AS berechneten Zustandsdichten liegt bei 8.5. Aus der Proportionalität der DLTS-Amplitude zu der aus der AS bestimmten N2-Konzentration kann diese für die Laborproben abgeschätzt werden, bei denen ein negatives DLTS-Signal ohne definiertes Minimum beobachtet wurde. Das Verhältnis der Amplitude des N2-Peaks der Probe PC3 zu der DLTS-Amplitude der Solarzellen aus dem Laborprozess liegt bei 15, woraus sich eine maximale Defektdichte N_t^{max} von $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ergibt.

Der Zusammenhang zwischen Verlusten in der Leerlaufspannung aufgrund der SRH-Rekombination in der RLZ und der Störstellenkonzentration ist gegeben durch [63]:

$$\Delta V_{oc} = \frac{E_g}{q_e} - V_{oc} \propto \ln(N_t). \quad (5.10)$$

In Abb. 5.17 ist die Korrelation der N2-Peak-Konzentration (blaue Symbole, linke Achse) sowie der DLTS-Amplitude (rote Symbole, rechte Achse) mit den Verlusten in der Leerlaufspannung dargestellt. Die Bandlücke wurde gleich 1.02 eV angenommen. Die Skalierung der rechten Achse ist so gewählt, dass die Punkte, welche die DLTS-Amplitude und die Störstellenkonzentration der Proben MC1 und PC3 darstellen, übereinander liegen. Für die Laborproben ist eine Tendenz zu einer höheren Reduktion in der V_{oc} mit steigender N2-Konzentration

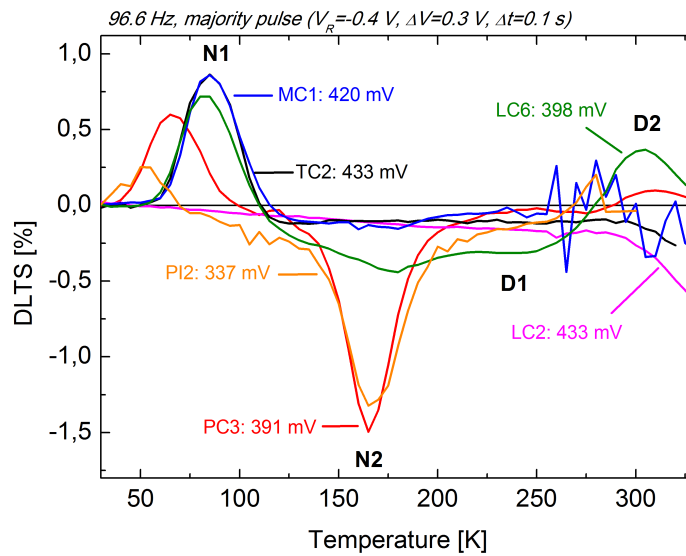


Abbildung 5.16.: DLTS-Signal nach dem Majoritätenpuls für Solarzellen mit unterschiedlicher V_{oc} .

zu erkennen (schwarze Linie). Bei den Pilotproben mit In_2S_3 -Puffer wurde eine relativ hohe Konzentration tieferer Zustände D1/D2 beobachtet, die zur SRH-Rekombination beitragen können. Außerdem wurde für diese Proben durch IV-T Messungen die Grenzflächenrekombination als dominanter Verlustmechanismus identifiziert. Die Reduktion in der V_{oc} kann daher bei diesen Proben nicht allein auf die Präsenz der N2-Störstelle zurückgeführt werden. Eine quantitative Abschätzung der anteiligen Verluste durch die Präsenz der tiefen Störstellen D1/D2 und die Grenzflächenrekombination ist hier jedoch nicht möglich.

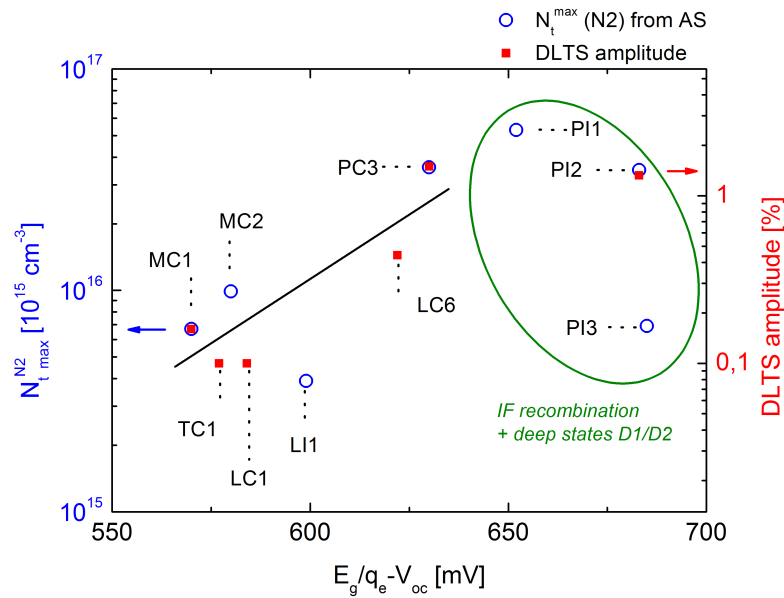


Abbildung 5.17.: Aus der AS ermittelte maximale Konzentration des N2-Defekts (Kreise) sowie die Amplitude der N2-Signatur bzw. die des negativen Signals bei 170 K in DLTS-Spektren nach einem Majoritätspuls ($V_R = 0.4 \text{ V}$, $\Delta V = 0.3 \text{ V}$, $\Delta t = 0.1 \text{ s}$) in Abhängigkeit von der Reduktion der V_{oc} . Die Skalierung der rechten Achse wurde so gewählt, dass die Punkte für Solarzellen MC1 und PC3 übereinander liegen. Für die Solarzellen mit In_2In_3 aus dem Pilotprozess wurden tiefere Zustände in der Bandlücke und eine erhöhte Grenzflächenrekombination festgestellt, welche zusätzlich einen Abfall in der V_{oc} bewirken können.

5.6. Kapitelzusammenfassung

In den untersuchten Solarzellen konnten unabhängig vom Puffermaterial (CdS oder In_2S_3) mittels AS und DLTS sieben Signaturen (S1, S2, N1, N2, D1, D2, D3) beobachtet werden, welche als Defektzustände im CIGS interpretiert werden können. Die Defektzusammensetzung ist unabhängig vom Substratmaterial (Ti, Cr-Stahl), daher konnte Eisen als Quelle für Störstellen im betrachteten Zellsystem ausgeschlossen werden. Die flachen Störstellen S1 und S2 weisen eine Aktivierungsenergie bis 70 meV auf (meistens zwischen 10 meV und 30 meV) und sind wahrscheinlich intrinsischer Natur, da die gleichzeitige Präsenz solcher Zustände an unterschiedlich präparierten CIGS-Proben in der Literatur berichtet wurde. Mögliche Zuordnungen sind dabei die Vakanzen V_{Cu} und V_{Se} . Diese Defekte bzw. die hieraus gebildeten, multivalenten und amphotären Divakanz-Defektkomplexe werden in der Literatur als die Ursache für das allgemein beobachtete metastabile Verhalten der CIGS-Solarzellen betrachtet. Bei allen untersuchten Proben konnte eine N1-Signatur identifiziert werden, wobei ihr Ursprung nicht geklärt werden konnte. Durch den Vergleich der Störstellenparameter E_a und ξ_0 mit den Literaturdaten wurde gezeigt, dass die hier verwendeten Bezeichnungen N1

und N2 konform mit der Literatur sind. Tiefe Zustände in der Bandlücke N2, D1, D2 und D3 unterstützen die SRH-Rekombination und führen zu einer Reduktion in der V_{oc} . Es konnte eine Abhängigkeit der Dichte der N2-Zustände und den Verlusten in der Leerlaufspannung bei den Laborproben beobachtet werden. Obwohl bei den Laborproben die N2-Signatur nicht aufgelöst werden konnte, kann aus dem negativen DLTS-Signal über eine Konzentration im unteren Bereich von 10^{14} cm^{-3} geschlossen werden. Eine quantitative Analyse der Rolle der tiefen Störstellen D1, D2 und D3 konnte nicht durchgeführt werden. Die Gründe hierfür sind: eine geringe Anzahl der Experimente, in denen die Signaturen beobachtet wurden, das Überlappen mehrerer Signaturen und eine niedrige Amplitude der entsprechenden Signale. Die Defektanalyse, die an einer unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre getemperten (RTP) Probe durchgeführt wurde, zeigte eine höhere Konzentration von N2, D1 und D2. Die beobachteten E_a -Werte der D2-Signatur liegen nah an dem theoretisch berechneten Wert für O_{Se} , wodurch diese Zuordnung mit hoher Wahrscheinlichkeit erfolgen kann. Defekte, die durch den Einbau von Sauerstoff im CIGS erzeugt werden (N2, D1, D2), können eine signifikante Reduktion in der Leerlaufspannung der Solarzelle bewirken. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einbau während des RTP-Prozesses erfolgen kann, dabei ist nicht klar, ob dies auch in den anderen Herstellungsschritten möglich ist. Ist dies der Fall, so können die Solarzellen, deren Absorberschichten in einem vakuumfreien Verfahren hergestellt wurden, grundsätzlich eine niedrigere Leerlaufspannung im Vergleich zu denen in Vakuumtechnologien prozessierten aufweisen. Weitere Untersuchungen sind daher notwendig, um das Potenzial der galvanischen Abscheidung (und eventuell anderer vakuumfreier Technologien) zur Herstellung von hocheffizienten Solarzellen zu überprüfen.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine systematische Analyse elektrischer Verluste in industriell gefertigten Chalkopyritsolarzellen mit galvanisch hergestelltem Absorber auf flexiblen Metallsubstraten durchgeführt. Die Wirkungsgrade der untersuchten Proben fallen im Vergleich zu Solarzellen mit unter Vakuum prozessierten Absorbern deutlich geringer aus und unterliegen teilweise einer starken Streuung. Diese Verluste entstehen im Wesentlichen durch eine relativ niedrige und teils schlecht reproduzierbare Leerlaufspannung sowie durch Leistungsverluste, die durch Anomalien der Generatorkennlinie verursacht werden. Während die letzteren Leistungsverluste durch prozessbedingt variierende Injektions- bzw. Extraktionsbarrieren am Heterokontakt verursacht werden, kommt der Identifizierung der für die V_{oc} -Reduktion verantwortlichen Mechanismen eine zentrale Rolle zu. Die Schaffung eines physikalischen Grundverständnisses dieser V_{oc} -Verluste ist eine notwendige Voraussetzung für die Optimierung und Überführung der betrachteten Prozesstechnologie in die Pilotproduktion.

Der methodische Ansatz zur Untersuchung der V_{oc} -Verluste ist in Abb. 6.1 schematisch dargestellt. Verluste in der Leerlaufspannung können aufgrund von Rekombination über Defektzustände, die an Grenzflächen oder im Halbleitervolumen vorliegen, oder aufgrund von chemischen bzw. elektrostatischen Schwankungen in den Energiebändern auftreten. Zur Analyse der Verluste, welche durch defektinduzierte Rekombination entstehen, wurde der dominierende Rekombinationspfad mittels temperaturabhängiger Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien unter variabler Beleuchtung (IV-T) identifiziert. Der Nachweis und die Charakterisierung elektrisch aktiver Zustände in der Bandlücke erfolgte mittels Admittanzspektroskopie und der transienten Störstellenspektroskopie (DLTS). Der Ursprung der nachgewiesenen Zustände wurde durch Messungen der Solarzellen aus unterschiedlichen Prozessanlagen (Laborprozess, Pilotprozess) sowie mit Variationen des Puffer- (CdS , In_2S_3) und des Substratmaterials (Cr-Stahl, Ti) sowie des Sauerstoffgehalts in der Atmosphäre während der Hochtemperatureselenisierung untersucht. Zur Erfassung der Fluktuationen in der Bandstruktur wurde die orts aufgelöste (auf Submikrometerskala) Photolumineszenz eingesetzt, die eine Messung der lokalen Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus als Maß für die lokal erreichbare Leerlaufspannung ermöglicht. Der Einfluss dieser lateralen Fluktuationen der Absorberqualität zur Reduktion der V_{oc} wurde mit Hilfe eines Multidiodeneinsatzes simuliert.

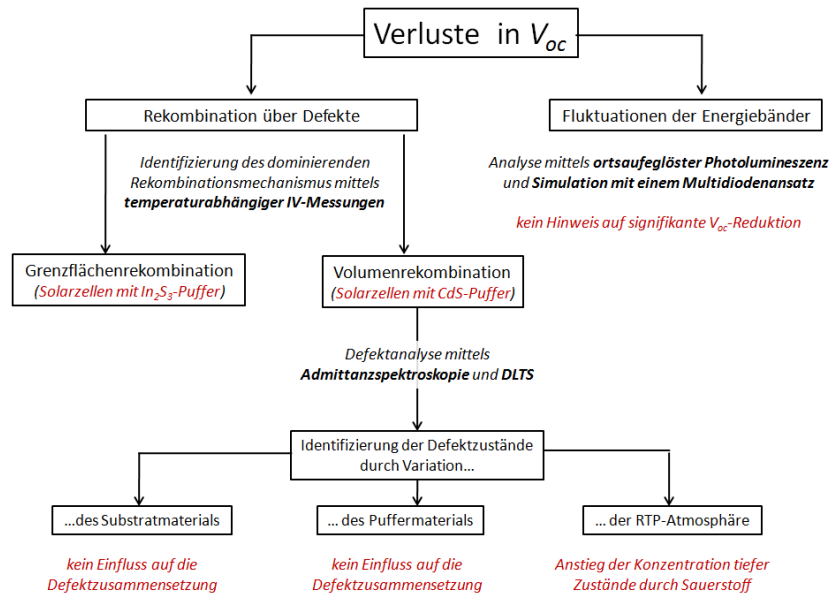


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung des methodischen Ansatzes. Die zielführenden Untersuchungen sowie die Schlüsselergebnisse sind durch fette Schrift bzw. rote Schrift hervorgehoben.

Der Füllfaktor und die Leerlaufspannung der untersuchten Proben mit einem In_2S_3 -Puffer fallen im Vergleich zu denen mit einem CdS-Puffer durch starke Streuung auf. Zudem weisen die IV-Kennlinien dieser Solarzellen teilweise Anomalien der Diodenkennlinie bereits bei Raumtemperatur auf. Die Analyse der Aktivierungsenergie des Rekombinationsstroms (ermittelt aus IV-T) ergab, dass die Leerlaufspannung von Proben mit einem In_2S_3 -Puffer überwiegend durch Oberflächenrekombination am Heterokontakt limitiert ist. Die anomalen IV-Kennlinienverläufe wurden mit einem erweiterten, wenn auch mathematisch überbestimmten, Ersatzschaltbild simuliert, bei dem eine Transportbarriere in der Bandstruktur am Heteroübergang berücksichtigt wurde. Eine solche Barriere kann durch veränderte chemische Eigenschaften des In_2S_3 (z.B. durch Einbindung von Na oder O) entstehen und wird als eine wesentliche Ursache für V_{oc} -Reduktion für dieses Zellsystem vermutet. Zur Überprüfung dieser Vermutung ist eine hochauflösende chemische Analyse des Heteroübergangs gekoppelt mit einer Charakterisierung der lokalen Bandanpassung notwendig, die im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt werden konnte.

Laterale Schwankungen der Absorberqualität wurden mittels ortsaufgelösten Photolumineszenz für je eine Probe aus dem Labor- bzw. Pilotprozess exemplarisch charakterisiert. Zur Bewertung des Beitrags dieser Inhomogenitäten zur V_{oc} -Reduktion wurde eine Simulation nach dem Multidiodenmodell von P. Grabitz erstellt. Der mit der Simulation abgeschätzte Einfluss der lateralen Schwankungen auf die integrale V_{oc} der entsprechenden Solarzellen

fällt jedoch gering aus, so dass diese Materialeigenschaft als nicht limitierend erachtet werden kann. Der Unterschied in der PL-Amplitude der beiden Proben deutete dagegen auf eine unterschiedlich stark ausgeprägte nichtstrahlende Rekombination.

Für Solarzellen mit einem CdS-Puffer wurde Störstellenrekombination in der Raumladungszone als limitierender Mechanismus festgestellt, da die Aktivierungsenergie des Rekombinationsstroms mit der optischen Bandlücke des Absorbers übereinstimmt. Zur Untersuchung elektrisch aktiver Defektzustände wurden Admittanzspektroskopie und DLTS eingesetzt, wobei bis zu sieben Defektsignaturen (S1, S2, N1, N2, D1, D2, D3) identifiziert wurden. Die flachen Zustände S1 und S2 mit einer Aktivierungsenergie von wenigen 10 meV wurden als Vakanzen V_{Cu} und V_{Se} interpretiert. Die Präsenz dieser Defekte in unterschiedlichen CIGS-Proben wird häufig in der Literatur zitiert, und der amphotere Defektkomplex ($V_{Cu}+V_{Se}$) wird als Ursache für allgemein beobachtetes metastabiles Verhalten der CIGS-Solarzellen betrachtet. Die Aktivierungsenergie des N1-Zustands wurde zwischen wenigen 10 meV und 200 meV ermittelt. Es konnten außerdem die für N1-Defekt typischen Merkmale beobachtet werden: eine Nichtlinearität im modifizierten Arrheniusplot (die mit dem Überlappen verschiedener Signaturen erklärt wurde) und eine Verschiebung der Aktivierungsenergie zu höheren Werten durch Heizen im Dunkeln unter Luftatmosphäre bei offenen Klemmen. Die Majoritätenstörstelle N2 mit E_a um 300 meV konnte vorwiegend bei den Solarzellen aus der Pilotanlage nachgewiesen werden. Es wurde diesbezüglich ein Zusammenhang zwischen der N2-Konzentration und der Reduktion der Leerlaufspannung festgestellt. Die Konformität der Bezeichnungen N1 und N2 mit der Literatur wurde durch die Meyer-Neldel-Analyse gezeigt. Der Einfluss tiefer Defekte D1 ($E_a \approx 400$ meV), D2 ($E_a \approx 600$ meV) und D3 ($E_a > 600$ meV) zur V_{oc} -Reduktion konnte aufgrund der meist niedrigen Konzentration dieser Zustände nicht ausreichend untersucht werden.

Als Quelle für tiefe Störstellen mit $E_a > 300$ meV, die eine erhebliche V_{oc} -Reduktion hervorrufen können, wurden Eindiffusion von Eisen aus dem Stahlsubstrat und Sauerstoffeinbau während der Selenisierung betrachtet. Bei den Solarzellen aus dem Laborprozess, welche auf Ti- und Cr-Stahl-Substraten hergestellt wurden, wurde eine identische Defektzusammensetzung nachgewiesen, woraus eine Eindiffusion von Eisenionen in die Absorberschicht ausgeschlossen werden konnte. Bei der Probe, für welche der Selenisierungsschritt (RTP) unter einer sauerstoffkontaminierten Atmosphäre erfolgte, wurde eine erhöhte Konzentration tiefer Zustände N2, D1 und D2 festgestellt. Der D2-Zustand wird entsprechend und unter Berücksichtigung der Rechnungen von Zhang *et al.* als O_{Se} interpretiert. Damit wurde gezeigt, dass Sauerstoff, der während der Rekristallisation des Absorbers in das Material eingebaut wird, einen entscheidenden Einfluss auf die Rekombinationsdynamik (N2) und somit auf die Leerlaufspannung nehmen kann. Für eine Wirkungsgradsteigerung der untersuchten Solarzellen ist eine Verbesserung der atmosphärischen Bedingungen in der verwendeten RTP-Kammer

und eine entsprechende Übertragung der Prozessführung auf den Pilotprozess notwendig. Entsprechend ist zu prüfen, ob der Sauerstoffeinbau auch während der anderen Produktionsschritten, die unter Luftatmosphäre stattfinden, erfolgen kann.

Literaturverzeichnis

- [1] M. B. Schaffer, "Toward a viable nuclear waste disposal program," *Energy Policy*, vol. 39, pp. 1382–1388, Mar. 2011.
- [2] S. Shafiee and E. Topal, "When will fossil fuel reserves be diminished?," *Energy Policy*, vol. 37, pp. 181–189, Jan. 2009.
- [3] AEE, "Der Strommix in Deutschland im Jahr 2011," 2012.
- [4] EPIA, "Market Report 2011," 2012.
- [5] EPIA, "Solar Generation 6," tech. rep., 2011.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 39)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, pp. 12–20, Jan. 2012.
- [7] C. Wadia, a. P. Alivisatos, and D. M. Kammen, "Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment.," *Environmental science & technology*, vol. 43, pp. 2072–7, Mar. 2009.
- [8] R. Scheer and H. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics*. 2011.
- [9] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, pp. 894–897, Nov. 2011.
- [10] J. F. Guillemoles, P. Cowache, S. Massaccesi, L. Thouin, S. Sanchez, D. Lincot, and J. Vedel, "Solar cells with improved efficiency based on electrodeposited copper indium diselenide thin films," *Advanced Materials*, vol. 6, pp. 379–381, May 1994.
- [11] A. Kampmann, V. Sittering, and J. Rechid, "Large area electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂," *Thin Solid Films*, vol. 362, pp. 309–313, 2000.
- [12] R. N. Bhattacharya and A. M. Fernandez, "CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-Based Photovoltaic Cells From Electrodeposited Precursor Films," *MRS Proceedings*, vol. 668, pp. 1–6, Mar. 2001.

- [13] A. Kampmann, J. Rechid, S. Wulff, R. Mihhailova, R. Thyen, and A. Lossin, "Low cost processing of CIGS solar cells on flexible metal substrates," in *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, vol. 0, (Paris), 2004.
- [14] D. Guimard, N. Bodereau, and J. Kurdi, "Efficient Cu(In, Ga)Se₂ Based Solar Cells Prepared by Electrodeposition," *Proceedings of MRS Spring Meeting*, vol. 763, pp. 6–11, 2003.
- [15] W. Hörig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann, and G. Kühn, "The optical properties of CuInSe₂ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 48, pp. 67–72, Jan. 1978.
- [16] M. Bär, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, S. Lindner, M. C. Lux-Steiner, C.-H. Fischer, T. P. Niesen, and F. Karg, "Determination of the band gap depth profile of the pentenary Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_ySe_{1-y})₂ chalcopyrite from its composition gradient," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 7, p. 3857, 2004.
- [17] T. Dullweber, O. Lundberg, J. Malmström, M. Bodegård, L. Stolt, U. Rau, H. Schock, and J. Werner, "Back surface band gap gradings in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 11–13, May 2001.
- [18] T. Dullweber, G. Hanna, W. Shams-Kolahi, A. Schwartzlander, M. Contreras, R. Noufi, and H. Schock, "Study of the effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se₂," *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 478–481, Feb. 2000.
- [19] A. Luque, *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley, 2010.
- [20] S. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, "Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 9642–9656, Apr. 1998.
- [21] A. Virtuani, E. Lotter, M. Powalla, U. Rau, J. H. Werner, and M. Acciarri, "Influence of Cu content on electronic transport and shunting behavior of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 1, p. 014906, 2006.
- [22] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, and S. K. Deb, "Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂," *Applied Physics Letters*, vol. 45, no. 6, p. 668, 1984.
- [23] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. W. Schock, "Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 6, p. 2902, 1993.
- [24] Z. Zhang, X. Tang, U. Lemmer, W. Witte, O. Kiowski, M. Powalla, and H. Hölscher, "Analysis of untreated cross sections of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with varying Ga content using Kelvin probe force microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 4, p. 042111, 2011.

- [25] H. W. Schock and U. Rau, "The role of structural properties and defects for the performance of Cu-chalcopyrite-based thin-film solar cells," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 308-310, pp. 1081–1085, Dec. 2001.
- [26] D. Liao and A. Rockett, "Cu depletion at the CuInSe₂ surface," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 17, p. 2829, 2003.
- [27] O. Cojocaru-Mirédin, P. Choi, R. Wuerz, and D. Raabe, "Atomic-scale characterization of the CdS/CuInSe₂ interface in thin-film solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 10, p. 103504, 2011.
- [28] S. Lany and A. Zunger, "Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells caused by the (V_{Se}-V_{Cu}) vacancy complex," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 11, p. 113725, 2006.
- [29] R. Herberholz, M. Igalson, and H. W. Schock, "Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 1, p. 318, 1998.
- [30] M. Igalson and M. Edoff, "Compensating donors in Cu(In,Ga)Se₂ absorbers of solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480-481, pp. 322–326, June 2005.
- [31] U. Reislöhner, H. Metzner, and C. Ronning, "Hopping Conduction Observed in Thermal Admittance Spectroscopy," *Physical Review Letters*, vol. 104, pp. 2–5, June 2010.
- [32] T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C. a. Kaufmann, and H.-W. Schock, "Interpretation of admittance, capacitance-voltage, and current-voltage signatures in Cu(In,Ga)S₂ thin film solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 3, p. 034509, 2010.
- [33] J. Lauwaert, S. Khelifi, K. Decock, M. Burgelman, and H. Vrielinck, "Signature of a back contact barrier in DLTS spectra," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 6, p. 063721, 2011.
- [34] J. Lauwaert, L. Callens, S. Khelifi, K. Decock, M. Burgelman, A. Chirila, F. Pianezzi, S. Buecheler, A. N. Tiwari, and H. Vrielinck, "About RC-like contacts in deep level transient spectroscopy and Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, pp. n/a–n/a, Feb. 2012.
- [35] U. Reislöhner and C. Ronning, "Maxwell-Wagner polarization in Cu(In,Ga)(S,Se)₂," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 25, p. 252111, 2012.
- [36] S. Siebentritt, "What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells?," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 1471–1476, June 2011.

- [37] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, "Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe_2 ," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 10, p. 7214, 1999.
- [38] L. Kronik, D. Cahen, and H. W. Schock, "Effects of Sodium on Polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ and Its Solar Cell Performance," *Advanced Materials*, vol. 10, pp. 31–36, Jan. 1998.
- [39] U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, J. Rimmasch, and F. Karg, "Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ solar cells," *Solid State Communications*, vol. 107, pp. 59–63, May 1998.
- [40] R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogin, and O. Yazdani-Assl, "CIGS thin-film solar cells on steel substrates," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2415–2418, Feb. 2009.
- [41] N. A. Stolwijk, S. Obeidi, J. Bastek, R. Wuerz, and A. Eicke, "Fe diffusion in polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ layers for thin-film solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 24, p. 244101, 2010.
- [42] T. Eisenbarth, R. Caballero, C. A. Kaufmann, A. Eicke, and T. Unold, "Influence of iron on defect concentrations and device performance for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells on stainless steel substrates," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, pp. 568–574, Aug. 2012.
- [43] P. Blosch, A. Chirila, F. Pianezzi, S. Seyrling, P. Rossbach, S. Bucheler, S. Nishiwaki, and A. N. Tiwari, "Comparative study of different back contact designs for high efficiency CIGS solar cells on stainless steel foils," in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 000761–000761, IEEE, June 2011.
- [44] F. Pianezzi, A. Chirilă, P. Blösch, S. Seyrling, S. Buecheler, L. Kranz, C. Fella, and A. N. Tiwari, "Electronic properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, pp. 253–259, May 2012.
- [45] D. Abou-Ras, R. Caballero, C. a. Kaufmann, M. Nichterwitz, K. Sakurai, S. Schorr, T. Unold, and H. W. Schock, "Impact of the Ga concentration on the microstructure of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 2, pp. 135–137, June 2008.
- [46] R. Baier, D. Abou-Ras, T. Rissom, M. C. Lux-Steiner, and S. Sadewasser, "Symmetry-dependence of electronic grain boundary properties in polycrystalline CuInSe_2 thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 17, p. 172102, 2011.

- [47] Y. Yan, C.-S. Jiang, R. Noufi, S.-H. Wei, H. Moutinho, and M. Al-Jassim, "Electrically Benign Behavior of Grain Boundaries in Polycrystalline CuInSe₂ Films," *Physical Review Letters*, vol. 99, pp. 2–5, Dec. 2007.
- [48] Y. Yan, K. Jones, C. Jiang, X. Wu, R. Noufi, and M. Al-Jassim, "Understanding the defect physics in polycrystalline photovoltaic materials," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 401-402, pp. 25–32, Dec. 2007.
- [49] C.-S. Jiang, R. Noufi, J. a. AbuShama, K. Ramanathan, H. R. Moutinho, J. Pankow, and M. M. Al-Jassim, "Local built-in potential on grain boundary of Cu(In,Ga)Se₂ thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 18, p. 3477, 2004.
- [50] C. Persson and A. Zunger, "Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe₂: The Existence of a Hole Barrier," *Physical Review Letters*, vol. 91, pp. 1–4, Dec. 2003.
- [51] D. Abou-Ras, B. Schaffer, M. Schaffer, S. Schmidt, R. Caballero, and T. Unold, "Direct Insight into Grain Boundary Reconstruction in Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ with Atomic Resolution," *Physical Review Letters*, vol. 108, pp. 1–5, Feb. 2012.
- [52] D. Cahen and R. Noufi, "Surface passivation of polycrystalline, chalcogenide based photovoltaic cells," *Solar Cells*, vol. 30, pp. 53–59, May 1991.
- [53] 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," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 1, p. 497, 1999.
- [54] O. Cojocaru-Mirédin, P.-P. Choi, D. Abou-Ras, S. S. Schmidt, R. Caballero, and D. Raa-be, "Characterization of Grain Boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ Films Using Atom-Probe Tomography," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 1, pp. 207–212, Oct. 2011.
- [55] F. Kessler and D. Rudmann, "Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules," *Solar Energy*, vol. 77, pp. 685–695, Dec. 2004.
- [56] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, and T. Negami, "Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 118–122, May 2001.
- [57] D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla, "Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules," *Thin Solid Films*, vol. 480-481, pp. 99–109, June 2005.
- [58] K. Hiepkö, J. Bastek, R. Schlesiger, G. Schmitz, R. Wuerz, and N. A. Stolwijk, "Diffusion and incorporation of Cd in solar-grade Cu(In,Ga)Se₂ layers," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 23, p. 234101, 2011.

- [59] D. Liao and A. Rockett, "Cd doping at the CuInSe₂/CdS heterojunction," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 11, p. 9380, 2003.
- [60] R. Scheer, L. Messmann-Vera, R. Klenk, and H.-W. Schock, "On the role of non-doped ZnO in CIGSe solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, pp. n/a–n/a, Nov. 2011.
- [61] N. A. Allsop, A. Schönmann, H.-J. Muffler, M. Bär, M. C. Lux-Steiner, and C.-H. Fischer, "Spray-ILGAR indium sulfide buffers for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 13, pp. 607–616, Nov. 2005.
- [62] S.-H. Wei and A. Zunger, "Band offsets at the CdS/CuInSe₂ heterojunction," *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 18, p. 2549, 1993.
- [63] U. Rau and H. Schock, "Electronic properties of Cu (In, Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 69, no. 2, pp. 131–147, 1999.
- [64] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, p. 510, 1961.
- [65] S. S. Hegedus and W. N. Shafarman, "Thin-film solar cells: device measurements and analysis," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, pp. 155–176, Mar. 2004.
- [66] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, and R. Noufi, "SHORT COMMUNICATION: ACCELERATED PUBLICATION: Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 13, pp. 209–216, May 2005.
- [67] R. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium," *Physical Review*, vol. 87, pp. 387–387, July 1952.
- [68] W. Shockley and W. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," *Physical Review*, vol. 87, pp. 835–842, Sept. 1952.
- [69] U. Rau, "Tunneling-enhanced recombination in Cu(In, Ga)Se₂ heterojunction solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 1, p. 111, 1999.
- [70] R. Scheer, "Activation energy of heterojunction diode currents in the limit of interface recombination," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 10, p. 104505, 2009.
- [71] J. H. Werner, J. Mattheis, and U. Rau, "Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se₂," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 399–409, June 2005.

- [72] T. Walter, R. Herberholz, and H.-W. Schock, "Distribution of Defects in Polycrystalline Chalcopyrite Thin Films," *Solid State Phenomena*, vol. 51-52, pp. 309–316, 1996.
- [73] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K.-O. Velthaus, and H.-W. Schock, "ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance," *Applied Physics Letters*, vol. 62, no. 6, p. 597, 1993.
- [74] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, and D. Lincot, "High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 11, pp. 437–443, Nov. 2003.
- [75] D. Abou-Ras, D. Rudmann, G. Kostorz, S. Spiering, M. Powalla, and a. N. Tiwari, "Microstructural and chemical studies of interfaces between Cu(In,Ga)Se₂ and In₂S₃ layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 8, p. 084908, 2005.
- [76] D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Strohm, H.-W. Schock, and A. N. Tiwari, "Interfacial layer formations between Cu(In,Ga)Se₂ and In_xS_y layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 12, p. 123512, 2005.
- [77] M. Bär, N. Allsop, I. Lauermann, and C.-H. Fischer, "Deposition of In₂S₃ on Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film solar cell absorbers by spray ion layer gas reaction: Evidence of strong interfacial diffusion," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 13, p. 132118, 2007.
- [78] N. Barreau, C. Deudon, A. Lafond, S. Gall, and J. Kessler, "A study of bulk Na_xCu_{1-x}In₅S₈ and its impact on the Cu(In,Ga)Se₂/In₂S₃ interface of solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, pp. 1840–1848, July 2006.
- [79] N. Barreau, J. Bernede, S. Marsillac, and A. Mokrani, "Study of low temperature elaborated tailored optical band gap β -In₂S_{3-3x}O_{3x} thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 235, pp. 439–449, Feb. 2002.
- [80] N. Barreau, S. Marsillac, J. C. Bernede, and L. Assmann, "Evolution of the band structure of β -In₂S_{3-3x}O_{3x} buffer layer with its oxygen content," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 9, p. 5456, 2003.
- [81] N. Barreau, "Study of the new β -In₂S₃ containing Na thin films. Part II: Optical and electrical characterization of thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 241, pp. 51–56, May 2002.
- [82] C. Guillot-Deudon, S. Harel, A. Mokrani, A. Lafond, N. Barreau, V. Fernandez, and J. Kessler, "Electronic structure of Na_xCu_{1-x}In₅S₈ compounds: X-ray photoemission

- spectroscopy study and band structure calculations," *Physical Review B*, vol. 78, Dec. 2008.
- [83] N. Barreau, "Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics," *Solar Energy*, vol. 83, pp. 363–371, Mar. 2009.
- [84] T. Meyer, M. Schmidt, R. Harney, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, M. Schmitt, and U. Rau, "Metastable changes of the electrical transport properties of Cu(In,Ga)Se₂," in *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*, pp. 371–374, IEEE.
- [85] P. Zabierowski, U. Rau, and M. Igalson, "Classification of metastabilities in the electrical characteristics of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 147–150, May 2001.
- [86] H. Neumann, "Optical properties and electronic band structure of CuInSe₂," *Solar Cells*, vol. 16, pp. 317–333, Jan. 1986.
- [87] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman, "Bulk and metastable defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films using drive-level capacitance profiling," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 3, p. 1000, 2004.
- [88] M. Cwil, M. Igalson, P. Zabierowski, and S. Siebentritt, "Charge and doping distributions by capacitance profiling in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 6, p. 063701, 2008.
- [89] J. V. Li, A. F. Halverson, O. V. Sulima, S. Bansal, J. M. Burst, T. M. Barnes, T. a. Gessert, and D. H. Levi, "Theoretical analysis of effects of deep level, back contact, and absorber thickness on capacitance–voltage profiling of CdTe thin-film solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 100, pp. 126–131, May 2012.
- [90] R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, S. Paetel, S. Efimenko, and C. Schlegel, "CIGS thin-film solar cells and modules on enamelled steel substrates," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 100, pp. 132–137, May 2012.
- [91] G. H. Bauer, "Wide-Gap Chalcopyrites," ch. 8, Springer, 2006.
- [92] T. Jürgens, L. Gütay, and G. Bauer, "Photoluminescence, open circuit voltage, and photocurrents in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with lateral submicron resolution," *Thin Solid Films*, vol. 511-512, pp. 678–683, July 2006.
- [93] L. Gütay and G. Bauer, "Spectrally resolved photoluminescence studies on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with lateral submicron resolution," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 6212–6216, May 2007.

-
- [94] L. Gütay, R. Pomraenke, C. Lienau, and G. H. Bauer, "Subwavelength inhomogeneities in Cu(In,Ga)Se₂ thin films revealed by near-field scanning optical microscopy," *physica status solidi (a)*, vol. 206, pp. 1005–1008, May 2009.
- [95] L. Gütay and G. Bauer, "Local fluctuations of absorber properties of Cu(In,Ga)Se₂ by sub-micron resolved PL towards "real life" conditions," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2222–2225, Feb. 2009.
- [96] L. Gütay, C. Lienau, and G. H. Bauer, "Subgrain size inhomogeneities in the luminescence spectra of thin film chalcopyrites," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 5, p. 052110, 2010.
- [97] F. Heidemann, R. Brüggemann, and G. H. Bauer, "The correlation between local defect absorbance and quasi-Fermi level splitting in CuInS₂ from photoluminescence," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 145103, Apr. 2010.
- [98] J. K. Larsen, L. Gütay, Y. Aida, and S. Siebentritt, "Spatial variations of optoelectronic properties in single crystalline CuGaSe₂ thin films studied by photoluminescence," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 7332–7336, Aug. 2011.
- [99] L. Gütay, *Konfokale Photolumineszenz von Cu(In,Ga)Se₂*. PhD thesis, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, 2008.
- [100] L. Gütay and G. H. Bauer, "Non-uniformities of opto-electronic properties in Cu(In,Ga)Se₂ thin films and their influence on cell performance studied with confocal photoluminescence," in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000874–000877, IEEE, June 2009.
- [101] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*. Heidelberg; Berlin: Spektrum, Akademischer Verlag, 2. auflage ed., 2000.
- [102] P. O. Grabitz, U. Rau, and J. H. Werner, "Modeling of spatially inhomogeneous solar cells by a multi-diode approach," *physica status solidi (a)*, vol. 202, pp. 2920–2927, Dec. 2005.
- [103] T. Walter, R. Herberholz, C. Müller, and H. W. Schock, "Determination of defect distributions from admittance measurements and application to Cu(In,Ga)Se₂ based heterojunctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 8, p. 4411, 1996.
- [104] M. Igalson, M. Wimbor, and J. Wennerberg, "The change of the electronic properties of CIGS devices induced by the 'damp heat' treatment," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 320–324, Feb. 2002.

- [105] J. V. Li, S. W. Johnston, X. Li, D. S. Albin, T. A. Gessert, and D. H. Levi, "Discussion of some "trap signatures" observed by admittance spectroscopy in CdTe thin-film solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 6, p. 064501, 2010.
- [106] D. K. Schröder, *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [107] R. Herberholz, T. Walter, C. Müller, T. Friedlmeier, H. W. Schock, M. Saad, M. C. Lux-Steiner, and V. Alberts, "Meyer-Neldel behavior of deep level parameters in heterojunctions to Cu(In,Ga)(S,Se)₂," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 19, p. 2888, 1996.
- [108] J. A. M. AbuShama, S. W. Johnston, R. S. Crandall, and R. Noufi, "Meyer-Neldel rule and the influence of entropy on capture cross-section determination in Cu(In,Ga)Se₂," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 12, p. 123502, 2005.
- [109] Z. Djebbour, a. Darga, a. Migandubois, D. Mencaraglia, N. Naghavi, J. Guillemoles, and D. Lincot, "Admittance spectroscopy of cadmium free CIGS solar cells heterointerfaces," *Thin Solid Films*, vol. 511-512, pp. 320–324, July 2006.
- [110] V. Mertens, *Capacitance spectroscopy on copper indium diselenide based solar cells*. PhD thesis, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, 2005.
- [111] A. Krysztopa, M. Igalson, L. Gutay, J. Larsen, and Y. Aida, "Defect signatures in copper gallium diselenide," in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 144–148, June 2011.
- [112] D. V. Lang, "Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 7, p. 3023, 1974.
- [113] E. Simoen, P. Clauws, and J. Vennik, "The determination of deep level concentrations in high resistivity semiconductors by DLTS, with special reference to germanium," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 18, pp. 2041–2058, Oct. 1985.
- [114] 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," *Measurement Science and Technology*, vol. 9, pp. 477–484, Mar. 1998.
- [115] C. Rincón and C. Bellabarba, "Optical properties of copper indium diselenide near the fundamental absorption edge," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 7160–7163, May 1986.
- [116] F. Abou-Elfotouh, H. Moutinho, A. Bakry, T. Coutts, and L. Kazmerski, "Characterization of the defect levels in copper indium diselenide," *Solar Cells*, vol. 30, pp. 151–160, May 1991.

- [117] A. Bakry and A. Elnaggar, "Study of deep levels in Schottky/CuInSe₂ single-crystal devices by deep-level transient spectroscopy measurements," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 7, pp. 191–192, June 1996.
- [118] S. Lany and A. Zunger, "Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors," *Physical Review B*, vol. 72, pp. 1–13, July 2005.
- [119] H. Neumann, E. Nowak, and G. Kühn, "Impurity States in CuInSe₂," *Kristall und Technik*, vol. 16, no. 12, pp. 1369–1376, 1981.
- [120] T. Irie, S. Endo, and S. Kimura, "Electrical Properties of p- and n-Type CuInSe₂ Single Crystals," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18, pp. 1303–1310, July 1979.
- [121] W. Shen, S. Shen, Y. Chang, W. Tang, L. Yip, W. Lam, and I. Shih, "Photoluminescence studies of CuInSe₂," *Infrared Physics & Technology*, vol. 37, pp. 509–512, June 1996.
- [122] P. Zabierowski and M. Igalson, "Thermally assisted tunnelling in Cu(In,Ga)Se₂-based photovoltaic devices," *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 268–272, Feb. 2000.
- [123] R. Bhattacharya, A. Balcioglu, and K. Ramanathan, "Deep-level transient spectroscopy (DLTS) of CdS/CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based solar cells prepared from electroplated and auto-plated precursors, and by physical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 384, pp. 65–68, Mar. 2001.
- [124] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, and H. Schock, "Open Circuit Voltage Limitations in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Thin-Film Solar Cells - Dependence on Alloy Composition," *physica status solidi (a)*, vol. 179, pp. R7–R8, May 2000.
- [125] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, and H. Schock, "Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se₂," *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 71–73, May 2001.
- [126] U. Rau, M. Schmidt, A. Jasenek, G. Hanna, and H. Schock, "Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells and the role of defects for the device performance," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, pp. 137–143, Mar. 2001.
- [127] M. Schmidt, D. Braunger, R. Schäffler, H. Schock, and U. Rau, "Influence of damp heat on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 283–287, Feb. 2000.
- [128] A. Jasenek and U. Rau, "Defect generation in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells by high-energy electron and proton irradiation," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 2, p. 650, 2001.

- [129] L. Kerr, S. S. Li, S. Johnston, T. Anderson, O. Crisalle, W. Kim, J. Abushama, and R. Noufi, "Investigation of defect properties in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by deep-level transient spectroscopy," *Solid-State Electronics*, vol. 48, pp. 1579–1586, Sept. 2004.
- [130] I.-H. Choi, C.-H. Choi, and J.-W. Lee, "Deep centers in a CuInGaSe₂/CdS/ZnO:B solar cell," *physica status solidi (a)*, vol. 209, pp. 1192–1197, June 2012.
- [131] A. Werth, J. Ohland, J. Parisi, I. Riedel, and J. Rechid, "CuIn(Ga)Se₂ based thin film solar cells with electrodeposited absorber on flexible steel foils," in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 001375–001379, IEEE, June 2011.
- [132] I. Riedel, A. Werth, J. Neerken, J. Ohland, J. Parisi, and J. Rechid, "Defects in Chalcopyrite Thin Film Solar Cells with Electroplated CuInSe₂ Absorber," in *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 2904 – 2907.
- [133] S. Demtsu and J. Sites, "Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 510, pp. 320–324, July 2006.
- [134] R. Caballero, C. a. Kaufmann, T. Eisenbarth, A. Grimm, I. Lauermann, T. Unold, R. Klenk, and H. W. Schock, "Influence of Na on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on polyimide substrates at low temperature: Impact on the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 9, p. 092104, 2010.
- [135] M. Köntges, *Beleuchtungsabhängiger Ladungstransport durch tiefe kompensierende Störstellen in CdTe- und Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen*. PhD thesis, 2002.
- [136] M. Gloeckler, C. Jenkins, and J. Sites, "Explanation of Light/Dark Superposition Failure in CIGS Solar Cells," in *Material research society symposium proceedings*, vol. 763, pp. 231–236, 2003.
- [137] A. Pudov, J. Sites, M. Contreras, T. Nakada, and H. Schock, "CIGS J–V distortion in the absence of blue photons," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 273–278, June 2005.
- [138] I. L. Eisgruber, J. E. Granata, J. R. Sites, J. Hou, and J. Kessler, "Blue-photon modification of nonstandard diode barrier in CuInSe solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 53, pp. 367–377, 1998.
- [139] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, Inc, 2nd ed., 1981.
- [140] J. H. Werner and H. H. Güttler, "Barrier inhomogeneities at Schottky contacts," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 3, p. 1522, 1991.

- [141] G. Kron, T. Egerter, J. H. Werner, and U. Rau, "Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 3556–3564, Apr. 2003.
- [142] M. Igalson, A. Urbaniak, K. Macielak, M. Tomassini, N. Barreau, and S. Spiering, "Barriers for current transport in CIGS structures," in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 002727–002731, IEEE, June 2011.
- [143] A. Ortiz-Conde, M. Estrada, A. Cerdeira, F. Garcia Sanchez, and G. De Mercato, "Modeling real junctions by a series combination of two ideal diodes with parallel resistance and its parameter extraction," *Solid-State Electronics*, vol. 45, pp. 223–228, Feb. 2001.
- [144] A. Darga, D. Mencaraglia, Z. Djebbour, A. Migan Dubois, V. Bermúdez, J. Connolly, C. Ruiz, and J.-F. Guillemolles, "Analysis of electronic transport properties of thin film CuIn(S,Se)₂ solar cells based on electrodeposition," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 6999–7003, Aug. 2008.
- [145] E. Schlenker, V. Mertens, J. Parisi, R. Reineke-Koch, and M. Köntges, "Schottky contact analysis of photovoltaic chalcopyrite thin film absorbers," *Physics Letters A*, vol. 362, pp. 229–233, Feb. 2007.
- [146] U. Rau, M. Schmitt, J. Parisi, W. Riedl, and F. Karg, "Persistent photoconductivity in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunctions and thin films prepared by sequential deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 2, p. 223, 1998.

A. Anomalien in IV-Kennlinien

Hier wird ein erweitertes Ersatzschaltbild für CIGS-Solarzellen vorgestellt, das zu einer parametrischen Beschreibung der von Anomalien geprägte IV-Kennlinien eingesetzt werden kann. Die Diskontinuitäten in der Bandstruktur der CIGS-Heterokontaktsolarzellen stellen Potenzialbarrieren für den Stromtransport in der Injektions- sowie Extraktionsrichtung dar. Diese Barrieren werden in einem erweiterten Ersatzschaltbild durch zwei parallel geschaltete Dioden berücksichtigt, deren Durchlassrichtungen entgegengesetzt sind. Das vorgestellte Modell ermöglicht eine Parametrisierung der IV-Kennlinien, die häufig für CIGS-Solarzellen bei tiefen Temperaturen und unter Beleuchtung mit Rotlicht beobachtet werden.

A.1. Äquivalentes Ersatzschaltbild für nicht ideale IV-Kennlinien

Die Bandstruktur von CIGS-Solarzellen kann Potenzialbarrieren durch die Banddiskontinuitäten an den Grenzflächen zur Pufferschicht oder einen nicht ohmschen Kontakt zum Molybdän aufweisen, wobei der elektrische Transport beeinflusst wird. Dadurch können Anomalien in den IV-Kennlinien auftreten, die in Literatur als Rollover, Kink, 'S'-Form oder Doppeldiodenverhalten genannt werden. Mit Rollover wird das Abknicken der Kennlinie im ersten Quadranten bezeichnet, das typischerweise für CIGS- und CdTe-Solarzellen bei tiefen Temperaturen beobachtet wird. Als Ursache dafür wird oft eine Schottky-Barriere zwischen dem Absorber und dem Rückkontakt genannt [32, 105, 133]. Eine solche Barriere entsteht beispielsweise in Abwesenheit einer MoSe₂-Schicht an der Grenzfläche [56, 134]. Als Kink wird eine Limitierung des Stroms im ersten und im vierten Quadranten definiert, welche besonders häufig für Dünnschichtsolarzellen mit CdS-Puffer unter Rotlichtbeleuchtung auftritt [135–137]. CdS weist eine hohe Dichte von tiefen Akzeptorzuständen in der Bandlücke, welche durch die bei Lichtabsorption generierten Elektronen besetzt werden. Dies führt zu einem Anstieg der Nettodotierung im CdS und somit zu einer Reduktion der effektiven Barrierenhöhe am Heteroübergang [138].

Elektrischer Strom J_b über eine Potenzialbarriere ϕ_b wird in Abhängigkeit von der angelegten Spannung mit der Diodengleichung beschrieben. Die Sättigungsstromdichte J_0 ist dabei gegeben durch die thermionische Emission:

$$J_b = J_0 \left[\exp \left(\frac{q_e V}{nk_B T} \right) - 1 \right] = A^* T^2 \exp \left(-\frac{\phi_b}{k_B T} \right) \left[\exp \left(\frac{q_e V}{nk_B T} \right) - 1 \right] \quad (\text{A.1})$$

A. Anomalien in IV-Kennlinien

Hierbei steht A^* für die effektive Richardsonkonstante. Für ideales Elektronengas gilt $A^*=120 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$. Im CIGS können Elektronen nicht als solches betrachtet werden, da der elektrische Transport aufgrund einer hohen Defektdichte durch die Diffusionslänge der Ladungsträger limitiert ist. In diesem Fall kann A^* signifikant von dem theoretischen Wert nach unten abweichen [139]. Der Idealitätsfaktor kann aufgrund der Grenzflächenrekombination oder bei Schwankungen der Barrierenhöhe ϕ_b höher als eins sein [140].

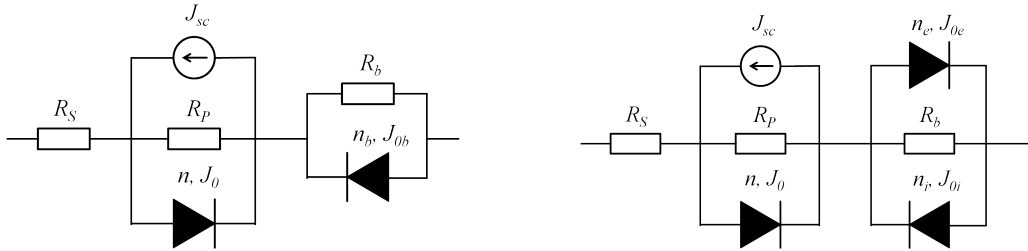


Abbildung A.1.: Ersatzschaltbilder zur Darstellung von IV Kennlinien mit Rollover (links) und Kink oder 'S'-Form (Rechts).

Zur Beschreibung einer IV-Kennlinie, die Anomalien aufgrund einer Diskontinuität in den Energiebändern bzw. einer Potenzialbarriere aufweist, muss das konventionelle Eindiodenmodell erweitert werden. Eine Barriere für injizierte Ladungsträgern (Rollover) wird in der Literatur mit einer in Serie geschalteten Diode modelliert, deren Durchlassrichtung entgegengesetzt der Diode des pn Überganges ist (Abb. A.1 links). In unterschiedlichen Variationen, welche die Platzierung der Widerstände im Ersatzschaltbild betreffen, fand dieser Ansatz eine Anwendung bei Farbstoff- [141], CdTe- [133] und CIGS-Solarzellen [32]. In den zwei letzteren Fällen wurde die Diode als eine Schottky-Barriere am Rückkontakt interpretiert. Charakteristisch für das in Abb. A.1 links dargestellte Ersatzschaltbild ist ein linearer Verlauf der IV-Kennlinie nach dem Abknicken im ersten Quadranten. Aus der Höhe des Knicks und der Steigung des linearen Bereiches können der Sättigungsstrom J_{0b} der blockierenden Diode und der Wert des Widerstandes R_b ermittelt werden [105, 133]. Eine Serie von IV-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglicht somit die Bestimmung die Barrierenhöhe ϕ_b und der effektiven Richardson-Konstante A^* mit Hilfe der Gleichung (A.1).

Durch Anomalien geprägte IV-Kennlinien können einen nichtlinearen Anstieg nach dem Abknicken im Injektionsbereich aufweisen. Ein solcher Verlauf wurde bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben sowie in anderen CIGS-Zellsystemen beobachtet [134, 142]. Für solche Kennlinien kann das Ersatzschaltbild in Abb. A.1 links offensichtlich nicht angewendet werden. Um einen nichtlinearen Anstieg des Injektionsstroms zu modellieren, wird das Ersatzschaltbild um eine Diode erweitert, deren Durchlassrichtung mit der der pn -Diode übereinstimmt (Abb. A.1 rechts). Das Konstrukt aus zwei Dioden kann für CIGS-Solarzellen mit

Banddiskontinuitäten an den Grenzflächen Absorber/Puffer und Fensterschicht/Puffer argumentiert werden, welche Barrieren für die Injektion und Extraktion von Elektronen darstellen (eine Spike-förmige Barriere durch die Pufferschicht). Mögliche Kurzschlüsse bei einer nicht geschlossenen Pufferschicht können durch einen parallel zu den Dioden geschalteten Widerstand R_b berücksichtigt werden. Bei der Präsenz mehrerer Potenzialbarrieren, z.B. bei an der Grenzfläche TCO/Puffer und am Rückkontakt für injizierten Ladungsträger, können diese trotzdem mit einer einzigen Diode dargestellt werden. Die Kennlinie von zwei (oder mehrerer) in Serie geschalteten Dioden kann näherungsweise mit einer effektiven Diodenkennlinie beschrieben werden [143]. Mit dem dem Zwei-Dioden-Konstrukt in Abb. A.1 rechts können somit alle Barrieren in der Bandstruktur berücksichtigt werden. Jede Diode repräsentiert eine effektive Barriere für die entsprechende Stromrichtung, wobei eine Lokalisierung der limitierenden Barriere nicht möglich ist.

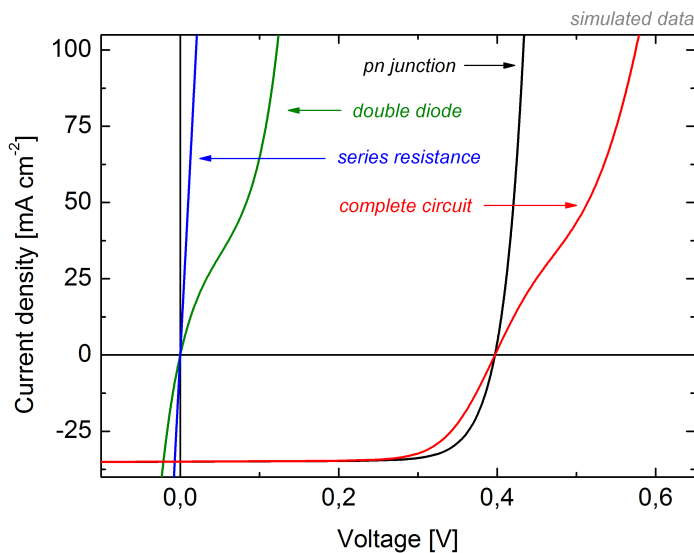


Abbildung A.2.: Die Strom-Spannungs-Charakteristik für das erweiterte Ersatzschaltbild setzt sich zusammen aus drei IV-Kennlinien: 1) des Serienwiderstands, 2) des pn -Übergangs und 3) des Zwei-Dioden-Konstrukts.

Nach den Kirchhoff'schen Regeln wird die an die Klemmen des betrachteten Ersatzschaltbildes angelegte Spannung zwischen den drei in Serie geschalteten Elementen verteilt: 1) Serienwiderstand, 2) pn -Übergang, 3) Zwei-Dioden-Konstrukt. Der Strom, der durch diese Elemente fließt, ist gleich und entspricht dem Gesamtstrom der Solarzelle. Die IV-Kennlinie setzt sich dabei aus den Strom-Spannungs-Charakteristiken der drei Elemente, die entlang der Spannungsachse addiert werden müssen, zusammen. In Abb. A.2 ist eine Beispiel-Kennlinie dargestellt, wobei die Barrieren für injizierte und generierte Ladungsträger unterschiedlich

hoch angenommen wurden. Der Verlauf der Beispielkurve entspricht qualitativ dem häufig beobachteten Verlauf der IV-Charakteristik von Chalkopyritsolarzellen bei tiefen Temperaturen: nach dem Abknicken im ersten Quadranten steigt der Strom superlinear mit der angelegten Spannung.

A.2. Mathematische Beschreibung nichtidealer IV-Kennlinien und Vorgehen beim Modellieren

Eine nicht lineare IV-Kennlinie ist charakteristisch für unterschiedliche Transportmechanismen: Schottky- (thermionische) Emission, Tunneltransport, Poole-Frenkel-Emission oder der durch raumladungsbegrenzte Ströme (*space charge limited current*) [139]. Für eine ZnO/CdS/CuInSe₂-Solarzelle kann eine Spike-förmige Barriere in der Bandstruktur anstelle der Pufferschicht angenommen werden. Aus dieser Sicht ist es plausibel den Stromtransport im Rahmen der thermionischen Emission zu betrachten. Der Poole-Frenkel-Emission tritt vorwiegend in Materialien mit geringer Ladungsträgerdichte auf, raumladungsbegrenzte Ströme sind charakteristisch für Materialien mit einer niedriger Beweglichkeit (z.B. organische Materialien), daher können diese Mechanismen vernachlässigt werden. Die Wahrscheinlichkeit für Tunnelvorgänge durch die CdS-Schicht ist aufgrund ihrer Dicke von nominell 50 nm als verschwindend gering anzusehen. Damit wird die Verwendung der Gleichung A.1 zur Beschreibung der IV-Charakteristik der zusätzlichen Dioden begründet. Im Falle einer Weiterentwicklung des vorgeschlagenen Modells, bedarf diese Annahme einer experimentellen Bestätigung.

Die IV-Kennlinie des erweiterten Ersatzschaltbildes ergibt sich aus folgenden Gleichungen: Transportgleichungen für den Serienwiderstand R_S

$$J = V_1/R_S, \quad (\text{A.2})$$

für die Diode des *pn*-Übergangs

$$J = J_{sc} + J_0 \left[\exp\left(\frac{q_e V_2}{n k_B T}\right) - 1 \right] + V_2/R_P, \quad (\text{A.3})$$

für das Zwei-Dioden-Konstrukt

$$J = J_{0e} \left[\exp\left(\frac{q_e V_3}{n_e k_B T}\right) - 1 \right] - J_{0i} \left[\exp\left(-\frac{q_e V_3}{n_i k_B T}\right) - 1 \right] + V_3/R_b, \quad (\text{A.4})$$

und die Kirchhoff'sche Regel

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \quad (\text{A.5})$$

Hierbei steht V für die an den Klemmen der Solarzelle angelegte Spannung. Die Transportgleichungen werden für den relevanten Strom- (-50 - 200 mA/cm^2 , -0.5 - 1.5 V) bzw. Spannungsbereich, in dem experimentelle Kennlinien beobachtet werden, gelöst, und anschließend die Spannungen V_1, V_2, V_3 für jeden Stromwert addiert, um die Höhe der angelegten Spannung V zu ermitteln.

Der Widerstand R_b beeinflusst hauptsächlich den Kennlinienverlauf in der Nähe des Wendepunkts. Die inverse Steigung der Kennlinie um den Wendepunkt kann als eine grobe Abschätzung des minimalen R_b -Werts betrachtet werden. Unter der Voraussetzung, dass R_b weder temperatur- noch beleuchtungsabhängig ist, können für solche Abschätzungen Kennlinien mit stark ausgeprägten Anomalien verwendet werden, die bei Rotlichtbeleuchtung beobachtet werden. Für die untersuchten Proben wurden R_b -Werte bei wenigen $10 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ abgeschätzt (z.B für die in Abb. A.4 dargestellte Kennlinien $R_b \approx 40 \text{ } \Omega\text{cm}^2$). Durch die Annahme $R_b = \infty$ erfolgt dabei keine signifikante Änderung der Kennlinie, und der unten definierte Wert des Korrelationskoeffizienten bleibt unverändert. Daher wird R_b in folgenden Beispielen als unendlich hoch angenommen.

Die Parametervariation erfolgte manuell, für die Beurteilung der Güte der Anpassungskurve wurde der Korrelationskoeffizient wie folgt definiert.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (J_{exp} - J_{fit})^2}{\Delta J^2} \quad (\text{A.6})$$

Mit J_{exp} und J_{fit} sind die experimentell beobachteten und die berechneten Stromdichten bei gegebener Spannung bezeichnet. ΔJ steht für die Differenz des maximalen und des minimalen beobachteten Stromwerte, die durch die Strombegrenzung (150 mA/cm^2) bzw. J_{sc} (35 mA/cm^2) gegeben sind. Im betrachteten Fall ist ΔJ als Normierungsfaktor anzusehen. Diese Normierung ist nicht optimal, da die Abweichungen bei höheren Stromwerten stärker gewichtet werden. Für eine subjektiv akzeptable Anpassung musste das Kriterium $R^2 \geq 0.9999$ erfüllt werden. Außerdem müssen dabei die Kenngrößen (J_{sc} , V_{oc} und FF) der gemessenen und der angepassten Kennlinien übereinstimmen.

Die Anpassungskurve wird definiert durch eine Vielzahl der Parameter: die Temperatur, der Parallel- und der Serienwiderstand sowie R_b , die Kurzschlussstromdichte, die Sättigungsstromdichte und der Idealitätsfaktor für jede von drei Dioden. Die Temperatur der Solarzelle wird als bekannt und konstant während der Messung vorausgesetzt. J_{sc} kann direkt aus der experimentellen IV-Kennlinie ausgelesen werden. Die inverse Steigung der IV-Kennlinie bei negativen Spannungswerten kann als R_p angenommen werden. Der Verlauf der IV-Charakteristik im ersten und im vierten Quadranten wird bestimmt durch die Parameter der drei Dioden und den R_S -Wert. Bei der Anpassung der IV-Kennlinien bei tiefen Temperaturen, kann R_S aus der Messung bei Raumtemperatur durch numerische Anpassung mit dem Ein-Diodenmodell oder nach der Methode von Hegedus [65] bestimmt werden. Dies gilt natürlich

nur, wenn die bei Raumtemperatur beobachtete Kennlinie keine Anomalien aufweist. Bei der Anwendung des erweiterten Ersatzschaltbildes auf IV-Kennlinien, die unter Rotlichtbeleuchtung beobachtet wurden, kann R_S aus der Messung mit Weißlicht abgeschätzt werden. Die Leerlaufspannung wird weder durch den R_S noch durch das Zwei-Dioden-Konstrukt beeinflusst. Damit können die möglichen Werte der Parameter J_0 und n erheblich eingeschränkt werden. Die Lage des Wendepunkts wird hauptsächlich durch die Kenngrößen des Zwei-Dioden-Konstrukts bestimmt.

Die Verwendung von drei Elementen mit nichtlinearer Strom-Spannungs-Charakteristik führt zu einer Unterbestimmtheit des Modells. Bei einer nicht optimierten und nicht automatisierten Anpassung können durchaus verschiedene Parametersätze zur selben Lösungen führen. Es ist z.B. eine gleichzeitige Variation des Idealitätsfaktors und der Sättigungsstromdichte jeder der drei Dioden möglich, wobei die Kennlinienform wenig beeinflusst wird. Für eine Abschätzung des Fehlers *aus Erfahrung* wurde eine Kennlinie mehrmals manuell mit unbekanntem Startparametern angepasst. Aus dem Unterschied der Endparameter wird der Fehler für den Idealitätsfaktor und $\ln(J_0)$ bei 10 % geschätzt.

A.3. Anwendung für Rollover bei niedrigen Temperaturen

IV-Kennlinien der untersuchten Solarzellen weisen Anomalien bei niedrigen Temperaturen auf. Bei den Laborproben mit höheren Effizienzen (10%) konnte unabhängig vom Puffermaterial eine Reduktion des Injektionsstroms (Rollover) beobachtet werden. Die Temperatur, unterhalb deren die Kennlinie ein deutliches Abknicken im Injektionsbereich aufweist, ist unterschiedlich von Probe zur Probe und kann nicht mit einem Herstellungsmerkmal identifiziert werden. Der Verlauf der IV-Kennlinien von Pilotproben weist bei tiefen Temperaturen eine Reduktion des Injektions- und des Generationsstroms auf (kink). Bei den Proben mit In_2S_3 -Puffer mit niedrigeren Effizienzen wurde kink teilweise bei Raumtemperatur beobachtet (Abb. 3.2). In Abb. A.3 (links) sind die zwischen 130 K und 180 K gemessenen sowie die angepassten IV-Kennlinien der Solarzelle LC1 dargestellt. Messungen bei höheren Temperaturen werden aufgrund einer schwachen Ausprägung vom Rollover nicht betrachtet, da dabei die Modellparameter nicht mehr extrahiert werden konnten. Die IV-Charakteristik des Zwei-Dioden-Konstrukts verläuft bei höheren Temperaturen nahezu linear, wobei der Wendepunkt in der Kennlinie der Solarzelle nicht beobachtet wird und somit ein wichtiges Kriterium zur Parametereinschränkung wegfällt. Die Anpassungsparameter für die Dioden sind in der Tabelle A.1 zusammengefasst. Die übrigen Parameter wurden als unabhängig von der Temperatur angenommen ($J_{sc} = 45.3 \text{ mA/cm}^2$, $R_S = 0.62 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_P = 1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Der Wert des Serienwiderstands wurde durch eine numerische Anpassung mit dem Eindioden-

modell der bei 300 K gemessenen Kennlinie bestimmt. Der Wert des im letzten Abschnitt definierten R^2 -Koeffizienten beträgt für jede Anpassungskurve >0.9999 .

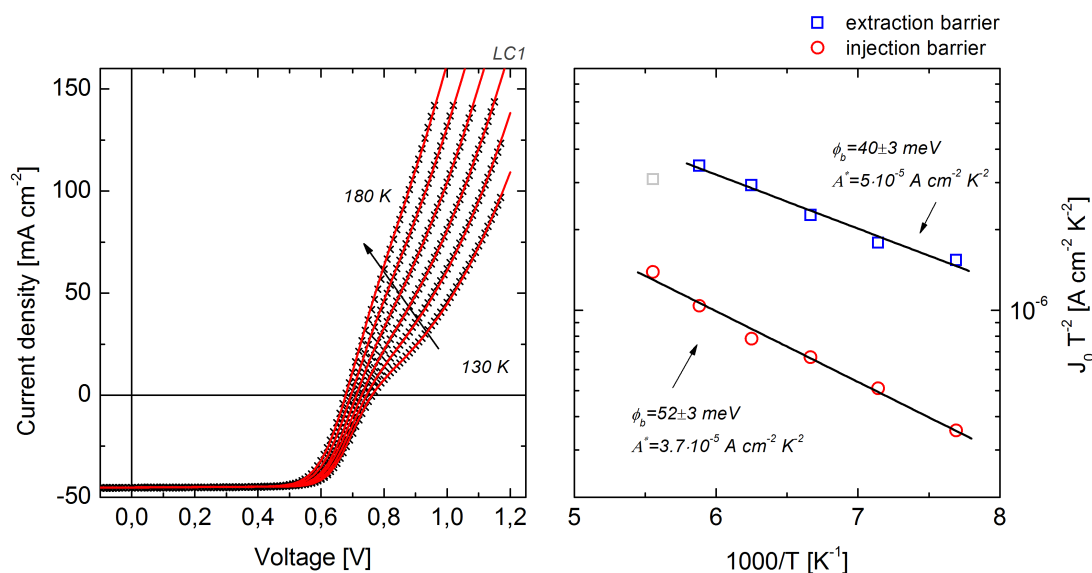


Abbildung A.3.: Links: Die gemessenen und nach dem erweiterten Ersatzschaltbild angepassten IV-Kennlinien der Solarzelle LC1 bei unterschiedlichen Temperaturen ($P_L \approx 130 \text{ mW/cm}^2$). Rechts: Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsstromdichte der Dioden, die Potenzialbarrieren für injizierte und extrahierte Ladungsträgern repräsentieren, kann im Rahmen der Schottky-Theorie erklärt werden.

Die durch die Anpassung extrahierten Werte für die Sättigungsstromdichte J_{0i} und J_{0e} liegen auf Geraden im modifizierten Arrheniusplot (Abb. A.3 rechts), und können im Rahmen der thermionischen Emission erklärt werden. Die Werte von J_{0e} konnten aus der Anpassung für $T > 170 \text{ K}$ nicht eindeutig extrahiert werden, da die Kennlinie durch eine Erhöhung von J_{0e} nicht beeinflusst wurde. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden wurden die effektiven Höhen der Potenzialbarrieren ϕ_b und die effektive Richardson-Konstante A^* extrahiert. Die A^* -Werte für CdTe Solarzellen, die mit Hilfe des in Abb. A.2 (links) Ersatzschaltbildes extrahiert wurden, liegen im Bereich $10^{-8} - 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ [105]. Die Höhe der Potenzialbarriere für injizierte Ladungsträger liegt nah an der aus AS beobachtete Aktivierungsenergie der N1-Signatur (40 meV für diese Probe¹), die unter anderem in Verbindung mit einer Rückkontaktbarriere diskutiert wird [32]. Es kann an diesem exemplarischen Beispiel selbstverständlich keine Aussage über eine Korrelation der Barrierenhöhe für injizierte Ladungsträger und E_a^{N1} getroffen werden. Es ist bekannt, dass die Ausprägung der Anomalien in den IV-Kennlinien qualitativ mit der Höhe von E_a^{N1} zusammenhängt [85].

¹bei der Anpassung für hohe Temperaturen, um den Einfluss des Überlappens mit S2 zu minimieren (Abb. 5.9)

A. Anomalien in IV-Kennlinien

Tabelle A.1.: Anpassungsparameter für die Dioden im erweiterten Ersatzschaltbild für die IV-Kennlinien der Solarzelle LC1 beobachtet zwischen 130 K und 180 K.

T [K]	J_0 [A · cm ⁻²]	n	J_{0e} [mA · cm ⁻²]	n_e	J_{0i} [mA · cm ⁻²]	n_i
130	$8.2 \cdot 10^{-13}$	2.75	26	18.5	6	2.5
140	$2.2 \cdot 10^{-12}$	2.60	35	17.5	10	2.5
150	$7.2 \cdot 10^{-12}$	2.50	51	17.5	15	2.5
160	$3.1 \cdot 10^{-11}$	2.45	75	17.5	20	2
170	$1.35 \cdot 10^{-10}$	2.42	>100	17	30	2.1
180	$5.4 \cdot 10^{-10}$	2.4	>100	13.5	45	1.8

Bei der Anpassung der experimentellen Kennlinien mussten Werte für Idealitätsfaktor $n > 2$ für die Diode, die den pn -Übergang darstellt, angenommen werden, damit der FF der gemessenen und der angepassten Kurve übereinstimmen. Solche n -Werte bei niedrigen Temperaturen können mit der tunnelunterstützten Rekombination argumentiert werden [69]. Die angepassten Werte n und J_0 zeigen qualitativ die aus Experimenten bekannte Abhängigkeit von der Temperatur: eine Reduktion von n und ein Anstieg der J_0 mit höheren T -Werten. Diese Tendenz kann auch für die Parameter der Dioden, die Barrieren für injizierte und generierte Ladungsträger darstellen, verfolgt werden. Für den Idealitätsfaktor n_e mussten bei der Anpassung anomal hohe Werte (von deutlich >10) angenommen werden, die hier nicht erklärt werden können. Im Rahmen der SRH-Theorie kann der Idealitätsfaktor nicht höher als zwei sein. Höhere Werte können aufgrund von Inhomogenitäten der Barrierenhöhe [140], der tunnelunterstützten Rekombination [69] oder bei einer Präsenz mehrerer Barrieren für die gegebene Stromrichtung (mehrere in Serie geschaltete Dioden) [143] beobachtet werden. In der Literatur wurde bisher die tunnelunterstützte Rekombination zur Erklärung der hohen n -Werte bei galvanisch hergestellten CIGS-Solarzellen [144] und bei Al/CIGS Schottky-Kontakten [145] eingesetzt. Aus zeitlichen Gründen kann hier keine weiterführende Analyse durchgeführt werden.

Das vorgestellte Modell ermöglicht eine Parametrisierung der nicht-idealen IV-Kennlinien, die typischerweise bei tiefen Temperaturen an CIGS-Solarzellen beobachtet werden. Das Auftreten und die Ausprägung vom Rollover kann dabei mit zwei effektiven Potenzialbarrieren für Injektion und Extraktion erklärt werden. Der Sättigungsstrom der Dioden, welche diese Barrieren repräsentieren, zeigt eine durch die thermionische Emission vorhergesagte Abhängigkeit von der Temperatur.

A.4. Anomalien in IV-Kennlinien unter Rotlichtbeleuchtung

IV-Kennlinien von Dünnschichtsolarzellen mit einem CdS-Puffer, die unter Rotlichtbeleuchtung ($h\nu > E_g^{CdS}$) aufgenommen wurden, weisen typischerweise eine Stromreduktion im ersten und im vierten Quadranten auf (*red kink*). Eine mögliche Ursache für das Auftreten dieser Anomalie ist eine hohe Dichte tieferer Akzeptorzustände im CdS, die durch den Einfang von photogenerierten Elektronen persistent neutralisiert werden. Dies führt zu einer Erhöhung der Nettodotierung des CdS, wobei sich der energetische Abstand zwischen dem Leitungsband und dem Fermi-Niveau reduziert. Dies führt zu einer Minderung der effektiven Barrierenhöhe für die Ladungsträger. Im Dunkeln relaxiert die Kennlinienform auf einer Zeitskala von mehrerer Stunden bis einigen Tagen. Daher hängt die Ausprägung der Anomalien in IV-Kennlinien von der Vorgeschichte der Solarzelle ab [138].

Die beschriebene Rotlicht-Anomalie wurde in Solarzellen mit In_2S_3 -Puffer nicht beobachtet, da dort ein solcher Mechanismus nicht vorliegt. Durch die Veränderung der Eigenschaften der Pufferschicht entsteht eine Potenzialbarriere, die den Stromfluss in beide Richtungen behindert und mit zwei parallel geschalteten Dioden mit entgegengesetzten Durchlassrichtungen modelliert werden kann. In Abb. A.4 sind die IV-Kennlinien einer Solarzelle dargestellt, die bei 300 K mit unter Weiß- sowie Rotlichtbeleuchtung aufgenommen wurden. Als Weißlichtquelle wurde eine Xe-Kurzbogenlampe verwendet, für die Experimente mit Rotlichtbeleuchtung wurde der kurzwellige Anteil des Spektrums mit einem Kantenfilter RG630 abgeschnitten. Die maximale Intensität des weißen Lichts im Experiment betrug ca. 800 W/cm^2 (ca. 620 W/cm^2 bei Rotlicht). Vor der Aufnahme der Kennlinien unter Rotlicht wurde die Probe durch eine mehrtägige Lagerung im Dunkeln bei Raumtemperatur relaxiert. Die unter Weißlichtbeleuchtung beobachtete Kennlinie wurde mit dem Eindiodenmodell angepasst. Die Anpassung der Kennlinien unter Rotlichtbeleuchtung erfolgte mit dem erweiterten Ersatzschaltbild. Die Parameter der angepassten Kurven sind in der Tabelle A.2 zusammengefasst.

Der Unterschied des J_{sc} bei den Messungen bei Weiß- bzw. Rotlichtbeleuchtung wird mit unterschiedlichen Generationsraten in den verschiedenen Beleuchtungssituationen erklärt. Der höhere R_S -Wert für die Kennlinien unter Weißlichtbeleuchtung kann mit dem Beitrag des Zwei-Dioden-Konstrukts erklärt werden. Die Kennlinie des letzteren verläuft bei kleineren Werten von ϕ_e und ϕ_i nahezu linear, wobei der Wendepunkt nicht beobachtet wird, und somit keine eindeutige Parametrisierung möglich ist. Die Dauer der Rotlichtbeleuchtung beeinflusst die Parameter des Zwei-Dioden-Konstrukts, woraus auf eine Minderung der effektiven Barrierenhöhe geschlossen werden kann. Dies kann qualitativ mit einer Veränderung in der Bandstruktur aufgrund einer Erhöhung der Nettodotierung im Absorber erklärt werden. Obwohl die Höhe der Diskontinuität am Heteroübergang unverändert bleibt, kann der

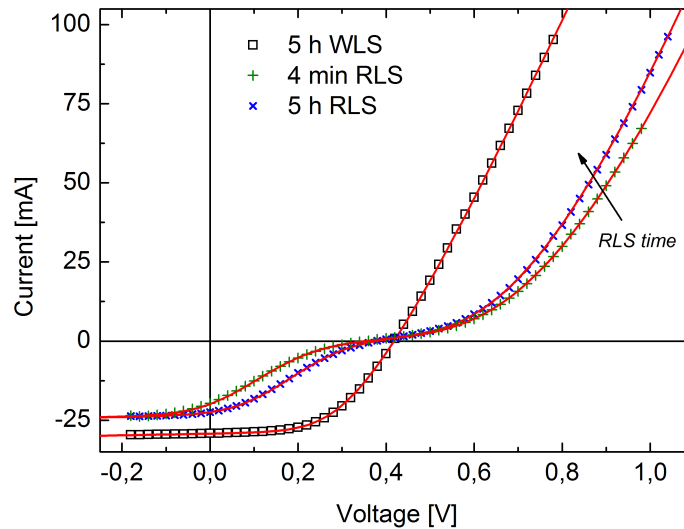


Abbildung A.4.: Gemessene und angepasste IV-Kennlinie einer Solarzelle mit CdS-Puffer bei 300 K: 1) nach 5 Stunden Beleuchtung mit Weißlicht (WLS), 2) nach 4 Minuten und 5 Stunden Beleuchtung mit Rotlicht (RLS, AM1.5 + Farbfilter RG630). Vor der Messung mit Rotlicht wurde die Solarzelle durch eine mehrtägige Lagerung im Dunkeln relaxiert..

Ladungstransport infolge eines steileren Verlaufs der Energiebänder verbessert werden. Der Anstieg der Nettodotierung im CIGS durch Lichtabsorption (Rotlicht-Metastabilität) wurde im Zusammenhang mit dem Effekt der persistenten Photoleitfähigkeit erklärt [146].

Anomalien in den IV-Kennlinien, die bei Solarzellen mit einem CdS-Puffer unter Rotlichtbeleuchtung beobachtet werden, zeigen einen ähnlichen Verlauf, wie die Kennlinien einzelner Solarzellen mit einem In_2S_3 -Puffer bei STC (Abb. 3.2). Als Ursache dafür kann eine hohe Potenzialbarriere anstelle der Pufferschicht betrachtet werden. Eine solche Barriere kann aufgrund einer Variation der chemischen Zusammensetzung der Pufferschicht, z.B. durch Beimischungen von Sauerstoff, entstehen [80].

Anomalien in IV-Kennlinien, die unter Rotlichtbeleuchtung auftreten, können mit dem erweiterten Ersatzschaltbild parametrisiert werden. Aus den Anpassungsparametern J_{0i} und J_{0e} kann bei bekanntem A^* die effektive Höhe der Potenzialbarrieren für beide Stromrichtungen bestimmt werden. Die physikalische Bedeutung der Idealitätsfaktoren n_i und n_e ist zunächst unklar. Mögliche Ursachen für die Werte $n_{i,e} > 1$ können Schwankungen der Barrierenhöhe ϕ_i bzw ϕ_e [140] oder die Präsenz mehrerer Potenzialbarrieren [143] (z.B. eine Banddiskontinuität durch CdS-Puffer und eine Schottky-Barriere am Rückkontakt für Injektion), die im betrachteten Modell unter einer einzigen effektiven Barriere erfasst werden.

Tabelle A.2.: Anpassungsparameter für die in Abb. A.4 dargestellten Kennlinien.

	5h WLS	4 min RLS	5h RLS
$J_{sc} [mA/cm^2]$	29.5	24.2	24.1
$R_S [\Omega \cdot cm^2]$	3.1	2.41	2.41
$R_P [\Omega \cdot cm^2]$	400	400	400
$J_0 [\mu A \cdot cm^{-2}]$	2.18	26	16
n	1.7	2	2
$J_{0i} [mA \cdot cm^{-2}]$	-	0.8	1.3
n_i	-	2.5	2.2
$J_{0e} [mA \cdot cm^{-2}]$	-	0.41	0.4
n_e	-	3	2.45

A.5. Kapitelzusammenfassung

Anomalien in IV-Kennlinien wurden bei tiefen Temperaturen (Rollover, Kink), unter Rotlichtbeleuchtung für die Solarzellen mit einem CdS-Puffer (Kink) und teilweise unter STC bei den Proben mit einem In_2S_3 -Puffer (Kink) beobachtet. Der Verlauf der experimentellen Kurven - insbesondere ein superlinearer Verlauf im Injektionsbereich nach dem Wendepunkt (1. Quadrant) - kann mit einem erweiterten Ersatzschaltbild modelliert werden. Letzteres besteht aus dem konventionellen Ersatzschaltbild, das mit einem antiparallelen Zwei-Dioden-Konstrukt in Serie geschaltet ist. Die Dioden repräsentieren dabei die effektiven Potenzialbarrieren für beide Stromrichtungen. Eine exemplarische Analyse der bei tiefen Temperaturen gemessenen IV-Kennlinien zeigte, dass die Abhängigkeit der Diodenparameter J_{0i} und J_{0e} von der Temperatur im Rahmen der thermionischen Emission betrachtet werden kann. Das erweiterte Ersatzschaltbild ermöglicht keine Lokalisierung (Rückkontakt, Puffer) der Barriere.

Das erweiterte Ersatzschaltbild beinhaltet drei nichtlineare Elemente, und die IV-Kennlinie wird durch insgesamt neun Parameter definiert, wobei nur zwei davon aus den experimentellen Daten ausgelesen werden können (R_P , J_{sc}). Dadurch ist das vorgestellte Modell unterbestimmt, und es können eventuell mehrere Lösungen für eine Kennlinie existieren. Der Fehler für die bestimmten Parameter n und J_0 für jede der drei Dioden wird bei 10% absolut geschätzt. Eine Anwendung des vorgestellten Modells zur Quantifizierung der Kennlinienanomalien bedarf einer optimierten Anpassungsroutine. Die Genauigkeit der aus der Anpassung ermittelten Parameter kann durch eine Erweiterung des Messbereichs in die Vorwärtsrichtung (höhere Spannungen bzw. Strombegrenzung) und eine höhere Dichte der Messpunkte (in der Nähe des Wendepunkts) erreicht werden. Der Einsatz des erweiterten Modells ermöglicht eine quantitative Charakterisierung der Kennlinienanomalien, welche einen

A. Anomalien in IV-Kennlinien

vergleichsweise einfachen Zugang zur Höhe interner Transportbarrieren in Heterokontaktsolarzellen ermöglichen kann.

B. Lebenslauf

Persönliche Daten

Anton Werth

geboren am 27. April 1982 in Protvino (Russische Föderation)

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1988-1999 Allgemeine Schulbildung in Protvino

Hochschulbildung

1999-2002 Physikstudium an der Lomonossow Universität Moskau (6 Semester, Studium nicht abgeschlossen wegen Auswanderung nach Deutschland als Spätaussiedler)

10/2003-03/2008 Physikstudium an der Martin Luther Universität Halle-Wittenberg (Diplomnote: gut); Diplomthema: *Selektive Ablation dünner dielektrischer Schichten von Siliziumoberflächen mit ultrakurzen Laserpulsen*

05/2008-10/2008 Wissenschaftliche Hilfskraft in der AG Nichtlineare Optik (Prof. Dr. H. Graener) an der Martin Luther Universität Halle-Wittenberg

02/2009-11/2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Dünnschichtphotovoltaik (Prof. Dr. Jürgen Parisi) der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg mit dem Ziel der Promotion

C. Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine andere als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Anton Werth

D. Veröffentlichungsliste

Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Konferenzbeiträgen veröffentlicht.

A. Werth, J. Ohland, J. Parisi, I. Riedel, and J. Rechid, "CuIn(Ga)Se₂ based thin film solar cells with electrodeposited absorber on flexible steel foils," in *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2011, pp. 001375–001379.

I. Riedel, A. Werth, J. Neerken, J. Ohland, J. Parisi, and J. Rechid, "Defects in Chalcopyrite Thin Film Solar Cells with Electroplated CuInSe₂ Absorber," in *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 2904 – 2907.

Anton Werth

E. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen den Personen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit durch Rat, Tat und moralische Unterstützung beigetragen haben. An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Jürgen Parisi dafür, dass ich unter seiner Leitung in der Abteilung EHF der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg promovieren durfte. Für eine großartige Betreuung meiner Arbeit sowohl auf wissenschaftlicher als auch auf menschlicher Ebenen danke ich Dr. Ingo Riegel, der trotz eines sehr eng gepackten Terminplaners immer Zeit für seine Doktoranden fand und durch fachliche Diskussionen, Anregungen und auch Kritiken unterstützen und motivieren konnte. Bei Dr. Jörg Ohland möchte ich mich vor allem für die zahlreichen Korrekturen der Protokolle der Arbeitstreffen, der Zwischenberichte und auch einiger Kapitel dieser Arbeit bedanken, die letzten Endes zu einer erheblichen Verbesserung meines Schreibstils führten. Ich danke Dr. Juan Rechid und anderen ehemaligen Mitarbeitern der Firma CIS-Solartechnik für die Offenheit während der Kooperation und sehr informative Diskussionen. Ich bedanke mich bei Janet Neerken für die Unterstützung im Labor und Korrekturlesen. Weiterhin danke ich vielen Mitarbeitern der EHF, die ich hier nicht persönlich nenne, für ein tolles Arbeitsklima und Hilfsbereitschaft. Zu guter Letzt ein großer Dank an meine Eltern und Familie für meine Erziehung und für die moralische Unterstützung während der Promotionszeit.