Charakterisierung des metastabilen Verhaltens der Chalkopyritdünnschichtsolarzellen mit der zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie

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

von Herrn **Viktor Gerliz** (Dipl.-Phys.)
geboren am 21.12.1982
in Mitschurina (Kasachstan).

Gutachter:	**Prof. Dr. Jürgen Parisi**
Zweitgutachter:	**PD. Dr. Holger Borchert**
Tag der Disputation:	02.11.2015

Oldenburg, den 25. Januar 2016

Anmerkung: In Abstimmung mit dem Erstgutachter dieser Arbeit und in Anlehnung an die veröffentlichten Ergebnisse wurden die Graphen sowie Abbildungen in englischer Sprache angefertigt.

... für meine Verlobte Marina
und unsere Tochter Sophia Marie

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Rekombinationskinetik des metastabilen Verhaltens an Cu (In, Ga) Se_2-Dünnschichtsolarzellen -und Absorbern (CIGSe) mit der zeitaufgelösten Photolumineszenz (TRPL) studiert.
Für die Umsetzung der Messmethode zur Messung der strahlenden Rekombination der Minoritätsladungsträger konnte der Versuchsaufbau auf Basis der Methode der Einzelphotonenzählung (TCSPC) in Betrieb genommen und für den Einsatz an verwendeten Proben optimiert werden. Einleitend fanden umfangreiche technische Untersuchungen statt sowie eine detaillierte Parameterstudie zur statistischen Feststellung der belastbaren Systematik der Zellparameter, die zur sicheren Interpretation der TRPL-Messergebnisse beigetragen hat.
Für die Studien des Abklingverhaltens des Photolumineszenzsignals wurde an CIGSe-Proben eine zeitlich variierende Konditionierung durchgeführt, um ein Probensatz mit unterschiedlich ausgeprägten metastabilen Zuständen zu erzeugen. Durch das Beleuchten bei einer bestimmten Temperatur konnte eine signifikante Variation der Zellwirkungsgrades der CIGSe-Dünnschichtsolarzellen erreicht werden. Die Erwärmung der Proben im Dunkeln reduziert diesen Effekt, der mehr oder weniger reversibel ist. Starke Indizien für eine Beleuchtungs-induzierte Veränderung der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger für CIGSe-Solarzellen konnten beobachtet werden. Darüber hinaus zeigen die Zellen nicht nur den bekannten Anstieg der Leerlaufspannung, sondern auch eine Reduzierung der Stromsammeleffizienz, bestätigt durch die Abnahme der spektralen Quanteneffizienz für Wellenlängenbereich zwischen 650 nm bis ins nah-infrarot. Teilweise kann dies der Erhöhung der Dotierungsdichte durch eine reduzierte Raumladungszonenweite zugeschrieben werden, wie Kapazitäts-Spannungs-Messungen belegen.
Unter dem Aspekt der Ergebnisse wurde die Hypothese aufgeworfen, dass die Verminderung des Photostroms als Konsequenz der verkürzten Diffusionslänge resultiert. Da die Diffusionslänge sich proportional zur mittleren Lebensdauer der Überschussladungsträger verhält, wurde zur Überprüfung der Annahme, das Abklingverhalten mit der zeitaufgelöste Photolumineszenz bei unterschiedlichen Photonendichten analysiert. Im Abklingverhalten des PL-Signals konnten deutliche Unterschiede im Rekombinationsverhalten zwischen den eingrenzenden Zuständen beobachtet werden. Die analytische Betrachtung anhand der experimentellen TRPL-Ergebnisse wies darauf hin, dass die dominierenden optischen Übergänge nach der Präparation bei allen Proben generell dieselben bleiben, aber sich die Depopulationsstatistik der Minoritätsladungsträger je nach dem metastabilen Zustand stark ändert. Der Grund dafür lag in der unterschiedlichen Spannweite der Störstellenkonzentration und der Aktivierungsenergie nach der durchgeführten Konditionierung, die ursächlich für das Abklingen der optisch generierten Minoritätsladungsträger in den vorliegenden Proben verantwortlich ist.

Abstract

Current work focuses on the investigation of the recombination kinetics of the metastable behavior in Cu (In, Ga) Se_2-based thin film solar cells (CIGSe) by time-resolved photoluminescence spectroscopy (TRPL).
Since the photoluminescence of semiconductors is a direct monitor of the radiative recombination of the minority carriers, the general methodology of TRPL with time-correlated single photon counting (TCSPC) technique was optimized and applied for the photovoltaic samples studied. Prior to the experimental work package and analysis of the results obtained, an attention has been paid to the technical requirements and statistical evaluation within the scope of the TRPL parameter investigation.
In order to observe an influence of the metastable states on the photoluminescence decays a set of the CIGSe based samples with variable metastable states was prepared. Using the light soaking procedure at certain temperature the performance of CIGSe thin flm solar cells increases. The long-term dark annealing of devices reduces this effect appears to be more or less reversible.
The results obtained indicate a strong influence of the light soaking on the minority charge carrier diffusion length in CIGSe thin film solar cells. Applying illumination induced procedure the cells demonstrate not only a metastable increase of the open circuit voltage, but also a metastable reduction of current collection efficiency. The last one has been confirmed by decrease of the spectral quantum efficiency in the wavelength range between 650 nm and near-infrared. Partly, such as phenomenon observed can be attributed to an increase of doping density caused due to reduction of the space charge region width.
It is reasonable to except an impact of both light soaking and dark annealing procedures on the recombination dynamics of the minority carriers. We supposed that a drop of the photocurrent during to light soaking procedure is a direct consequence of the shorter diffusion length of the minority charge carriers. Since the diffusion length is proportional to the average lifetime of the excess charge carriers, the TRPL approach was used to verify the assumption done above. The analysis of the TRPL decays points out that the dominant optical transitions for the treated samples remain generally the same. However, applied light soaking and dark annealing significantly change the depopulation statistics of the minority carrier. It has been shown that both light soaking and annealing processes change the concentration of the trap states and activation energies and, consequently, influence on the charge carrier recombination processes.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **5**
2.1 Dünnschichtsolarzelle Cu(In,Ga)Se_2 5
2.1.1 pn-Übergang 5
2.1.2 Chalkopyritstruktur der Absorber 8
2.1.3 Elektronische Bandstruktur 9
2.1.4 Aufbau der Dünnschichtsolarzelle 10
2.1.5 Metastabiles Verhalten der Solarzellen 12
2.2 Photolumineszenz 15
2.2.1 Ratenbilanzgleichung 17
2.3 Elektronische Übergänge in Halbleitern 17
2.3.1 Rekombination über Bandkanten 18
2.3.2 Störstellenrekombination 21
2.3.2.1 Strahlende Rekombination über flache Störstellen 22
2.3.2.2 Nicht-strahlende Rekombination über tiefe Störstellen . . . 25

3 Technische Umsetzung und experimentelle Architektur **29**
3.1 Methode der zeit-aufgelöste Photolumineszenz 29
3.1.1 Laseranordnung zur Realisierung der Pulsanregung 29
3.1.2 Farbstofflaser 30
3.1.3 Cavity-dumping 31
3.2 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung 32
3.2.1 Geometrische Strahlführung und Signaldetektion 34
3.2.2 Zeitabhängige apparative Verbreiterung 35
3.2.3 Messung der zeitlichen apparativen Verbreiterung 37
3.2.4 Bestimmung der synthetischen Transferfunktion 38
3.2.5 Vorgaben und Kriterien zur Kontrolle der Messparameter 40
3.2.6 Messung der Pulsbreite des FLS 43
3.2.7 Bestimmung der Bestrahlungsstärke des Farbstofflasersystems . . . 44
3.3 Messung der quasi-stationären Photolumineszenz 45

4 Elektrooptische Charakterisierung an metastabilen Zellen **49**
4.1 Beschreibung der durchgeführten Methoden 49
4.1.1 Bestimmung der effektiven Dotierkonzentration 49

4.1.2 Strom-Spannungs-Charakteristik 51
4.1.3 Externe Quanteneffizienz 54
4.2 Probenpräparation 56
4.3 Messung der Dotierkonzentration 58
4.3.1 Ergebnisse nach der Konditionierung 58
4.4 Messung der jV-Kennlinien 60
4.4.1 Ergebnisse nach der Konditionierung 61
4.5 Messung der externen Quantenausbeute 62
4.5.1 Ergebnisse nach der Konditionierung 62
4.6 Zusammenfassung der Basischarakterisierung 64

5 Auswertung der TRPL-Messungen 67
5.1 Kurzer Überblick über den Stand der Literatur 67
5.2 Bewertung der Versuchskenngrößen 70
5.2.1 Nummerische Datenanalyse 71
5.2.2 Modellierung mit strahlender/bimolekularer Rekombination 73
5.2.3 Modellierung mit multiexponentieller Funktion 74
5.2.4 Leistungsabhängigkeit 77
5.2.5 Einfluss der CdS-Schicht 79
5.2.6 Spannungsabhängigkeit der TRPL 82
5.2.7 Weitere Einflussfaktoren 85
5.3 Zusammenfassung des Einflusses der Versuchskenngrößen 88

6 Transiente Photolumineszenz an metastabilen Proben 91
6.1 Vorcharakterisierung der Proben 91
6.2 Ergebnisse nach der Konditionierung 93
6.2.1 Absorber mit CdS-Pufferschicht 94
6.2.2 Vollständige Zellen 97
6.3 Ergebnisse bei der gleichen relativen Anregung 99
6.4 Modellierung der TRPL-Ergebnisse nach der Konditionierung 101
6.4.1 Rekombinationspfade 101
6.4.2 Erklärungsmodell der Störstellen-Rekombination 103
6.4.2.1 Parametervariation 106
6.5 Abklingdynamik im Vergleich zu Solarzellenkenngrößen 109
6.6 Zusammenfassung der transienten PL an metastabilen Proben 114

7 Zusammenfassung und Ausblick 117

Literaturverzeichnis 122

A. Lock-In-Thermographie 134

B. Messergebnisse der Basischarakterisierung an konditionierten Zellen 139

C. Einige Ergebnisse der Einflussfaktoren auf die TRPL-Messungen 141

D. Vollständige Ergebnisse der TRPL an konditionierten Proben 143

Erklärung 148

Danksagung 149

Lebenslauf 150

1 Einleitung

Die weltweite Produktion kommerziell leistungsfähiger Solarmodule und damit die installierte Gesamtleistung der Photovoltaikanlagen hat in der letzten Dekade stark zugenommen (von ca. 5 GW in 2005 auf >180 GW in 2015) [130]. Seit der Jahrhundertwende führt der rasante Zuwachs um mehr als zwei Größenordnungen [38] konsequenterweise auch zur Kostensenkung, derzeit 8.7 ct/kWh in Deutschland (zum Vergleich: 2005 waren es 43 ct/kWh) [63]. Die Gesetzmäßigkeit dürfte sich auch weiterhin fortsetzen, sofern die technologische Weiterentwicklung stetig voranschreitet. Wird die kumulierte, installierte Leistung verdoppelt, weist dieser Trend auf eine Preisreduktion von 20 % hin, bei gleichzeitiger Verteuerung der nuklearen Energiegewinnung [130]. Damit bleibt die solare Stromerzeugung nach wie vor auch gegenüber den konventionellen Energieträgern konkurrenzfähig.

Den Löwenanteil (ca. 90 % Marktanteil 2013) und damit die höchste Marktrelevanz bildet das kristalline Silizium [130]. Hier profitiert die Technologie von jahrelanger Entwicklung, die bereits jetzt nahezu das gesamte Potential der Strahlungswandlung terrestrisch installierter Solarmodule ausnutzt. Ein wesentlicher Punkt der stabilen Marktposition bildet jedoch das unerschöpfliche Vorkommen des Siliziums (Sand) auf dem Planeten. Nichtsdestotrotz ist die Herstellung hochreiner Halbleiter aus diesem Material sehr energieaufwendig. Darüber hinaus benötigt man beim Silizium, aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften, vergleichsweise viel Material bzw. entsprechend dicke (bis 300 μm) Schichten, um das Sonnenspektrum vollständig auszunutzen. Alternativen bilden die sogenannten Verbindungshalbleiter, die unverändert konkurrenzfähig bleiben. Die Dünnschichtmodule aus $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGSe) sind in erster Linie durch fortgeschrittene Entwicklung und ihre Leistungsfähigkeit interessant. Hier ergeben sich die meisten Vorteile aufgrund der Materialeinsparung und den vergleichsweise niedrigeren Produktionskosten im industriellen Maßstab, wenn man die terrestrischen Modul-Spitzenwirkungsgrade der Dünnschichttechnologie mit einer Fläche von mehr als 500 cm^2 betrachtet (ca. η=17.5 % [21]). Damit hängt die Dünnschichttechnologie der weit verbreiteten Siliziumtechnologie (ca. η=22.9 % [21]) ca. 10 Jahre nach.
Durch ihre komplexe Zusammensetzung aus mehreren Elementen stößt die Entwicklung der Module in der Dünnschichtphotovoltaik oft an ihre Grenzen hinsichtlich der Vorhersagbarkeit verschiedener physikalischer und chemischer Effekte. Diese bilden aber die Grundlage für die gezielte Manipulation der Halbleiter, sowohl in der Produktion als auch in der Forschung. Jedoch machen sie auch teilweise die Stärke dieser Technologie aus, weil deren elektrische Stabilität eine flexible Größe ist. D.h. das Material ist äußerst anpassungsfähig,

weil es auf diverse äußere Änderungen *dynamisch* reagiert [23] und leistungsfähig bleibt [40]. Einer dieser Effekte führt zur Änderung der elektrischen Eigenschaften (metastabiles Verhalten), wenn die Solarzellen vorher bestrahlt werden. Insgesamt führt das lichtinduzierte metastabile Verhalten zur Verbesserung des Wirkungsgrads unter Betriebsbedingung (AM1.5). Der Prozess ist unter anderem durch thermische Belastung des Materials in dunkler Umgebung umkehrbar. Auch die jüngsten Studien [76, 16, 49, 42, 12, 124] konnten keine umfassenden Erklärungsansätze der beobachteten Effekte und zur genauen Ursachen dieser Prozesse liefern. Vor allem die Zuordnung entweder einem Grenzflächen oder einem Volumeneffekt ist ein kontroverser Gegenstand aktueller Forschung. Um ein homogeneres Bild der Mechanismen zu erarbeiten und eine komplettere Grundlage zum besseren Verständnis zu bieten, knüpft die vorliegende Arbeit an dieser Stelle an.

Als Hauptmethode zur Untersuchung des metastabilen Verhaltens an CIGSe-Solarzellen wurde im Rahmen folgender Studie die Methode der transienten Photolumineszenz aufgebaut und weiterentwickelt. Dabei wird die zu charakterisierende Probe mit einem Laserpuls optisch angeregt und die Strahlungsemission zeitlich aufgenommen. Die zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie erlaubt somit eine kontaktlose Analyse halbleitender Materialien. Insbesondere lässt sich damit die Messung der Relaxation elektronischer Zustände im Festkörper erfassen. Das zeitliche Abklingen der Photolumineszenz ist eine charakteristische Größe dieser Dynamik. Aus der Abklingkonstante τ des Signals können grundlegende Informationen über Ladungstransport und Rekombinationsmechanismen gewonnen werden. Einige Studien konnten darüber hinaus eine Korrelation mit den Solarzellenkenngrößen ableiten [66, 43, 91]. Die exakte Bestimmung der Abklingkonstanten in Dünnschichtsolarzellen ($Cu(In,Ga)Se_2$) und eine Zuordnung zu den jeweiligen physikalischen Prozessen konnte experimentell noch nicht detailliert geklärt werden. Die Herausforderung dieser Experimente besteht vor allem in der enormen Schwierigkeit die Ergebnisse zu interpretieren und die Leistungs-limitierenden, dynamischen Prozesse mit den elektronischen Kenngrößen der Solarzellen eindeutig zu verknüpfen.

Die Untersuchungen dieser Arbeit lassen sich in zwei Bereiche aufteilen. Zum einen muss eine detaillierte Bewertung der benutzten Messmethode erfolgen, um fundierte Aussagen über die gewonnene Kenngrößen zu machen. Diese Ansätze sind im Allgemeinen auch auf andere Materialien wie zum Beispiel CIS, CdTe, Kesterite übertragbar. Zum anderen wird die Anwendung der zeitaufgelösten Photolumineszenz an präparierten Proben durchgeführt, die ein metastabiles Verhalten zeigen. Dazu werden licht-induzierte Änderungen physikalischer Eigenschaften hinsichtlich des Abklingverhaltens nach einer Pulsanregung studiert. Das Ziel dieser Arbeit ist es also, sowohl die Anwendung der Messmethode im genannten Zusammenhang zu verstehen als auch über die opto-elektronischen Eigenschaften von $Cu(In,Ga)Se_2$ neue Erkenntnisse zu erlangen. Es existieren bis hierhin keine vergleichbaren Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Minoritätsladungsträgerdynamik in metastabilen Zuständen der Dünnschichtsolarzellen, womit die vorliegenden Arbeit motiviert wird. Der Aufbau der Arbeit gliedert sich wie folgt:

i) **Theoretische Grundlagen:**
Der erste Teil führt die theoretischen Grundlagen ein, die für das Verständnis der Funktionsweise der Solarzellen wichtig sind. Anknüpfend dazu wird der Aufbau und die Struktur der Chalkopyrite erläutert und auf der Basis von $Cu(In,Ga)Se_2$-Solarzellen die bekannten Metastabilitätsphänomene diskutiert. Abschließend wird vorwiegend die Photolumineszenz sowie die Mechanismen der Rekombinationsdynamik besprochen.

ii) **Experimentelle Umsetzung:**
Im zweiten Teil der Arbeit werden der Aufbau zur Durchführung der PL-Experimente und die Methode der Photonenzählung detailliert vorgestellt.

iii) **Basischarakterisierung:**
In diesem Kapitel wird die Konditionierung der Proben für die Studien erläutert. Anschließend erfolgt die Basischarakteriserung an metastabilen Zustände der Solarzellen.

iv) **Bewertung der TCSPC-Methode:**
Eine akkurate Kontrolle der experimentellen Routine ist für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse notwendig, da die Ergebnisse dadurch entscheidend beeinflusst werden können. Dazu wurden umfangreiche Parameterstudien zu der Beeinflussung der experimentellen Ergebnisse durchgeführt. Es geht also um die Fragestellung: Wie kann man sinnvoll messen und was muss dabei beachtet werden? Damit lässt sich für das hier untersuchte Zellsystem anhand der durchgeführten Untersuchungen eine umfassende Abschätzung der notwendigen Randbedingungen ableiten.

v) **Zeitaufgelöste Photolumineszenz:**
Das vorletzte Kapitel der Arbeit bezieht sich gänzlich auf die Untersuchung der zeitaufgelösten Photolumineszenz. Dabei werden wichtige Unterschiede der untersuchten Proben (ZnO/CdS/Absorber, CdS/Absorber) aufgezeigt. Insbesondere liegt das Augenmerk auf der Diskussion der Zerfallskinetik des Photolumineszenzsignals und dem signifikanten Einfluss des metastabilen Verhaltens auf das Abklingverhalten. Die gewonnenen Ergebnisse werden modelliert und einige Erklärungsansätze zur Ursache der Änderung der Abklingdynamik konkretisiert. Insbesondere werden Zusammenhänge zwischen den Solarzellenkenngrößen und Abklingkonstanten betrachtet und mögliche Interpretationen bezüglich der Wechselwirkungen der metastabilen Zustände und der Zerfallskinetik erarbeitet.

vi) **Zusammenfassung und Ausblick:**
Abschließend erfolgt die Zusammenfassung der Kernaussagen und die Darstellung vertiefender Fragen sowie der Ausblick für weitere Untersuchungen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden wichtige, theoretische Aspekte für das Verständnis der vorliegenden Arbeit zusammengefasst. Dabei werden im ersten Teil die Funktionsweise und der Schichtaufbau einer Solarzelle im Allgemeinen thematisiert. Der zweite Teil der theoretischen Behandlung befasst sich eingehend mit der Photolumineszenz und einigen Mechanismen, insbesondere den Rekombinationsvorgängen und verschiedenen Arten der strahlenden Übergänge.

2.1 Dünnschichtsolarzelle Cu(In,Ga)Se_2

2.1.1 pn-Übergang

Werden zwei unterschiedlich dotierte Halbleiter in Kontakt gebracht, entsteht ein sogenannter pn-Übergang (Abbildung 2.1.1). Aufgrund der Kontaktierung der Materialien bilden sich an der Grenzfläche von dem Konzentrationsunterschied und von dem elektrischen Feld abhängigen, treibenden Kräfte. Die freien Ladungen – im Weiteren als Elektronen und die entsprechenden „freien“ Zustände mit entgegen gerichteter Ladung als Löcher[1] bezeichnet – diffundieren jeweils in das entgegengesetzte Gebiet (Elektronen/Löcher in n/p-Gebiet). Der Diffusionsstrom j_{diff} ist proportional zum Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c_{n,p}}{\partial x}$ der unterschiedlichen Ladungen und lässt sich mit dem *Fickschen Gesetz* beschreiben

$$j_{diff} = -D_{n,p}\frac{\partial c_{n,p}}{\partial x}, \tag{2.1.1}$$

welcher sich über die Materialkonstante $D_{n,p}$ (Diffusionskoeffizient) und der *Einstein-Relation* mit der Beweglichkeit $\mu_{n,p}$ verknüpfen lässt

$$D_{n,p} = \mu_{n,p}\frac{k_B T}{e}. \tag{2.1.2}$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und e die Elementarladung sind. Die geladenen, ortsfesten Atomrümpfe (ionisierte Akzeptoren/Donatoren N_A/N_D im p/n-

[1] Diese besitzen entsprechend ihrer Definition eine positive Ladung. Dabei handelt es sich durch fehlende Elektronen in der Gitterstruktur erzeugte „Fehlstellen“. Diese beweglichen Quasi-Ladungsträger unterliegen der Fermi-Statistik und sind für die Beschreibung der Physik in Halbleitern unverzichtbar.

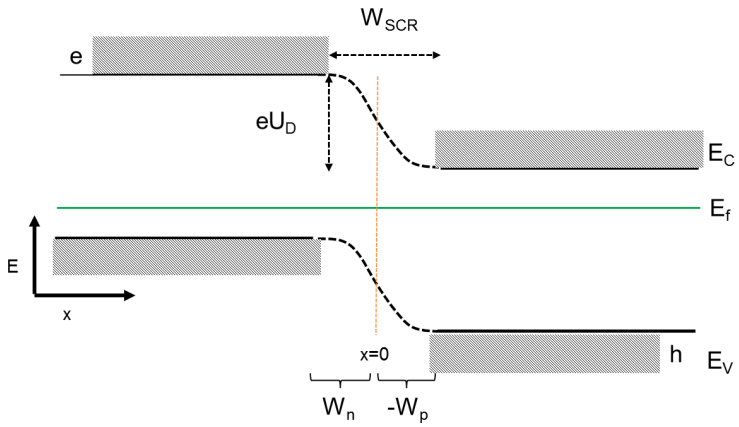


Abbildung 2.1.1: Schematische Darstellung eines unbeleuchteten pn-Übergangs.

Gebiet) bleiben zurück und bilden ein elektrisches Feld. Die elektrostatische Potentialdifferenz wirkt der Diffusion entgegen und limitiert die konzentrationsabhängige Bewegung der jeweiligen Teilchensorte. Es entsteht eine *quasi-neutrale*[2] Verarmungszone. Die sogenannte Raumladungszone (SCR[3]) enthält nur eine geringe Konzentration der freien Ladungsträgern, in der ein konstantes elektrochemisches Potential [56] vorherrscht. Der Bereich an der pn-Grenzfläche ist der fundamentale Antrieb für die Energieumwandlung.

Die Fermi-Energien der Ladungsträger besitzen einen charakteristischen Abstand von dem jeweiligen Band $k_B T \ln(N_{C/V}/N_{D/A})$ und gleichen sich nach der Kontaktierung an (thermodynamisches Gleichgewicht). Dabei ist $N_{C/V}$ die Zustandsdichte und $N_{D/A}$ die Dotierkonzentration der jeweiligen Bänder. Die Potentialstufe eU_D (s. Abbildung 2.1.1) lässt sich mit Hilfe der Fermi-Energien der jeweiligen Ladungsträger wie folgt angeben

$$eU_D = k_B T \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right). \tag{2.1.3}$$

Sie entspricht der Diffusionsspannung V_{bi}. Die Kraft F des elektrischen Feldes in der Raumladungszone als Quotient aus V_{bi} und deren Weite W_{SCR} wirkt dem völligen Ausgleich der Ladungsträgerkonzentration entgegen. Im realistischen Fall für $T \neq 0$ werden thermisch generierte Ladungsträger in der Raumladungszone getrennt. Der resultierende Stromfluss der Ladungen im Feld wird als Driftstrom (u.a. auch Sperrsättigungsstrom j_0) bezeichnet. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind Diffusions- und des Driftströme ausgeglichen. Das heißt ohne äußere Antriebskraft fließt kein Strom.

Der Zusammenhang zwischen dem elektrostatischen Potential ϕ und der Ladungsträgerkonzentration ρ wird durch die *Poisson-Gleichung*[56] beschrieben

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0}. \tag{2.1.4}$$

[2]Dieses Gebiet wird nahezu ausschließlich durch ortsfeste Ladungen dominiert.
[3]SCR - aus dem engl.: space charge region

Hier ist ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und ϵ die entsprechende Permittivität des Materials. Unter der Annahme vollständig ionisierter Ladungen sowie $N_A \gg N_D$ und p≫n für einen p-Halbleiter (*depletion approximation* [52]) wird die Gleichung 2.1.4 zweifach über W_{SCR} integriert und die Raumladungszonenweite ermittelt

$$W_{SCR} \cong \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN_A}V_{bi}}. \tag{2.1.5}$$

Bei extern angelegter Spannung V wird diese Beziehung und die elektrische Potentialdifferenz $\Delta\phi$ im pn-Übergang spannungsabhängig, so dass die Gleichung 2.1.5 wie folgt modifiziert werden muss

$$W_{SCR} \cong \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN_A}(V_{bi} - V)}. \tag{2.1.6}$$

Dabei werden grundsätzlich zwei Fälle unterschieden. Durchlassrichtung – wenn die Kontaktierung zu den entsprechenden Halbleiterschichten gleiche Polung aufweist. In diesem Fall werden Ladungen injiziert, die das elektrische Feld der Ionenrümpfe abschirmen und damit die Weiter der Raumladungszone verkleinern. Die Rekombination findet hauptsächlich im Bereich des pn-Übergangs statt. Ein Halbleiter ist in Sperrrichtung kontaktiert, wenn die Schichten entgegen ihrer Ladung gepolt sind. In diesem Fall werden Ladungen von der Raumladungszone und somit von der Grenzfläche weg fließen. Es findet eine sehr geringe Rekombination thermisch generierter Minoritäten statt, die dem Sperrsättigungsstrom j_0 entspricht.
Bei Beleuchtung des pn-Übergangs werden zusätzlich Ladungen durch Absorption von Strahlung generiert. Es handelt sich um die Überschussladungsträgerdichten $\Delta n/\Delta p$ der jeweiligen energetischen Bänder. Die Aufspaltung des Ferminiveaus in Quasi-Fermi-Energien $E_{Fn/p}$ der jeweiligen Ladungsträgersorte am pn-Übergang definiert das maximale Konversionsvermögen des Halbleiters und beschreibt lokal die elektro-chemische Energie des Elektronen-Loch-Paares.
Da Dünnschichtsolarzellen an der Grenzfläche verschiedene Halbleiterarten besitzen, ist die Bezeichnung als Heteroübergang üblich. Der Unterschied zum idealen pn-Übergang liegt in Diskontinuitäten (Offsets) der Ferminiveaus, die durch unterschiedliche Bandlücken und Elektronenaffinitäten der jeweiligen Schichten entstehen.
Durch den Potentialunterschied werden die erzeugten Ladungsträger getrennt und in die jeweiligen Gebiete transportiert. Der ortsabhängige Gesamtstrom setzt sich dabei aus beiden Teilchensorten $j_{ges} = j_n + j_p$ zusammen.

Der Photostrom j_{ph} fließt bei einem in Durchlassrichtung gepolten Heteroübergang entgegen dem Diodenstrom und muss subtrahiert werden. Die entsprechende Beschreibung der Größen wird durch *Shockley-Gleichung* ausgedrückt [56]

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1\right] - j_{ph}. \tag{2.1.7}$$

Werden Ladungsträger innerhalb ihrer mittleren, charakteristischen Diffusionslänge $L_{n,p}$[4] zur Raumladungszone generiert, tragen sie zum Gesamtstrom bei, der durch die Hellkenn-

[4] Sie beschreibt die charakteristische Länge der Ladungsträger bevor diese rekombinieren.

linie der Solarzelle beschrieben wird. Nach Gleichung 2.1.7 ergibt sich die Dunkelkennlinie somit, wenn die Diodenkennlinie um den Photostrom j_{ph} korrigiert wird. Die Leerlaufspannung V_{OC} beschreibt den Arbeitspunkt der Solarzellen, wenn kein Nettostrom mehr fließt. Der Stromfluss, wenn keine externe Spannung am Heteroübergang anliegt, wird der Kurzschlussstrom j_{SC} genannt (s. Abbildung 4.1.2 in Kapitel 4.1.2).

Unter der Beachtung der Generationsrate G, wenn zusätzliche Ladungsträger durch externe Anregung zur Verfügung gestellt werden, der aktiven Fläche der Diode A, der Weite der Raumladungszone W_{SCR} sowie der Diffusionslänge der jeweiligen Ladungsträgergruppe lässt sich der Gesamtphotostrom j_{ph} wie folgt beschreiben

$$j_{ph} = eAG(L_n + L_p + W_{SCR}). \tag{2.1.8}$$

Nach Gleichung 2.1.8 tragen nur die Ladungen zum Photostrom bei, die entweder unmittelbar in der Raumladungszone oder in einem maximalen Abstand innerhalb der charakteristischen Diffusionslänge entfernt, generiert werden. Die Wahrscheinlichkeit nach [20] für den Beitrag zum Photostrom nimmt exponentiell von den Kanten der Raumladungszone W_{SCR} ins Volumen ab. In der Raumladungszone wird die Wahrscheinlichkeit von hundert Prozent angenommen. Das Abklingen dieser Wahrscheinlichkeit mit dem Ort besitzt einen charakteristischen Wert, der als Diffusionslänge definiert wird [56].
Mit dem in der Gleichung 2.1.2 definierten Diffusionskoeffizienten $D_{n,p}$ lässt sich die charakteristische Diffusionslänge $L_{n,p}$ mit der Lebensdauer der Minoritäten $\tau_{n,p}$ direkt verknüpfen

$$L_{n,p} = \sqrt{D_{n,p}\tau_{n,p}}. \tag{2.1.9}$$

Eine hohe Lebensdauer photogenerierter Ladungsträger ist somit einer der elementaren Schlüsselfaktoren für die Produktion hoch-effizienter Chalkopyrit-Solarzellen und bedarf einer gesonderten Betrachtung.

2.1.2 Chalkopyritstruktur der Absorber

Die Atome der ternären Chalkopyrite $CuGaSe_2$ und $CuInSe_2$ kristallisieren in einer tetragonalen, raumzentrierten Struktur und bilden die Raumgruppe I42d. Das Übergitter weist eine periodisch abwechselnde Struktur einer Zinkblende (ZnS) auf, deren Stapelebenen alternierend durch Kupfer und Indium besetzt werden [7]. Bei quaternären Chalkopyriten wird in einer beliebigen Stöchiometrie partiell Indium durch Gallium (In→Ga) substituiert, wobei bei der Bildung der Mischkristalle die Gitterstruktur erhalten bleibt.
Durch die Elemente der Hauptgruppen I (Cu), II (Ga,In) und VI (S,Se) ergibt sich eine mittlere Anzahl der Valenzelektronen von vier. Im ternären System liegt das Verhältnis (c/a) der Gitterparameter bei ca. 2 und bildet eine tetragonale Einheitszelle, die besonders geringe Spannungen im Material während der Wachstumsphase verursacht [1]. Die Abweichung von $c/a = 2$ ist ein direktes Maß der optischen Anisotropie [39] dieser Materialien. Durch Konstituentenaustausch lässt sich das Verhältnis beeinflussen. Kleinere Ionenradien von Galium führen zur geringfügigen Verringerung der Coulomb-Wechselwirkung und

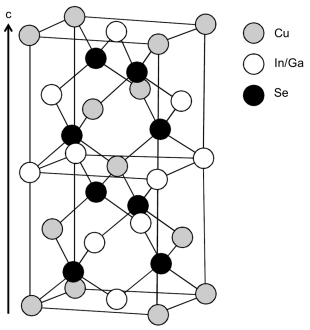


Abbildung 2.1.2: Darstellung der Chalkopyritstruktur [75].

damit der Bindungsenergie zwischen den Atomen. Diese Änderung resultiert in einer nahezu linearen Vergrößerung des Bandabstandes des Valenz- und Leitungsbandes zwischen $CuInSe_2$ von ca. 1 eV und $CuGaSe_2$ von ca. 1.7 eV.

Durch die Änderungen der chemische Zusammensetzung der inhärenten Elemente oder Konstituentenaustausch (z.B. Indium durch Gallium oder Selen durch Schwefel) variiert die Bandlücke des Absorbers von der Grenzfläche bis hin zum Volumenhalbleiter. Die verwendeten Elemente führen zu einer veränderten Gitterkonstante des Verbindungshalbleiters und bewirken eine Variation der Überlappung der äußeren Atomorbitale. Mit *first principle*-Berechnungen zeigt [127], dass z.B. durch Zugabe von Ga lediglich nur der Verlauf der Leitungsbandkante angehoben wird. Anderseits führt die Zugabe von Schwefel zur energetischen Absenkung der Valenzbandkante. Die rechnerische Angabe einer Bandlücke wie in Gleichung 2.1.10 mit $Cu(In_{1-y}Ga_y)Se_2$ [3] ist hilfreich. In vielen Fällen ergibt sich aber nur ein Schätzwert, da solche Beziehungen oft in einer empirischen Studie ihren Ursprung besitzen:

$$E_{g,CIGS} = 1.010 + 0.626y - 0.167y(1-y). \tag{2.1.10}$$

Allgemein profitiert die Herstellung der Chalkopyrite von der hohen Toleranz bezüglich chemischer Abweichung vom Idealverhältnis, wodurch hohe Variabilität ermöglicht wird. Die höchste Effizienz liefern Solarzellen deren Ga/(Ga+In)-Verhältnis im Bereich 0.3-0.35 liegt. Die Bandlücke liegt damit um $E_g \cong 1.15 \pm 0.02\,\text{eV}$.

2.1.3 Elektronische Bandstruktur

In Abbildung 2.1.3 ist eine schematische Darstellung des Banddiagramms einer ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2-Schichtzusammensetzung im thermischen Gleichgewicht dargestellt. Es fällt deutlich auf, dass erhebliche Diskontinuitäten der Energiebänder an Grenzfläche einzelner Funktionsschichten auftreten. Sie entstehen durch unterschiedliche Bandlücken und Elektronenaffinitäten inhärenter Materialien und können einen starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der fertigen Zelle haben. Die Barriere (-300meV) im Valenzband an der Grenzfläche zwischen dem Absorber und dem CdS-Puffer kann den

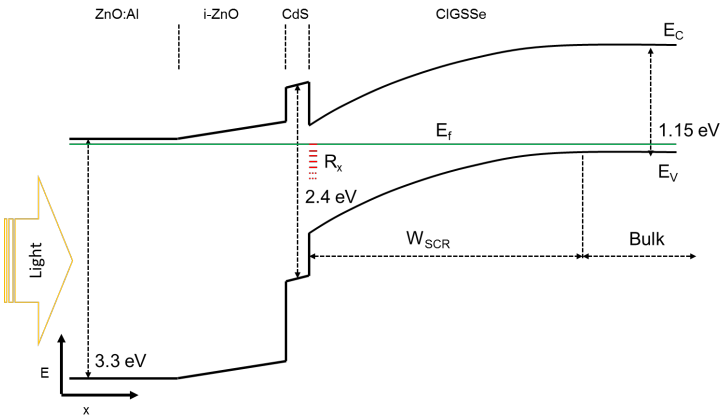


Abbildung 2.1.3: Schematische Darstellung des Banddiagramms einer bei diesen Untersuchungen verwendeten CIGSe-Dünnschichtsolarzelle, mit E_C-Leitungsband, E_V-Valenzband, E_f-der Fermi-Energie im Gleichgewicht, R_x-Rekombinationszentren an der Grenzfläche, W_{SCR}-Raumladungszone und der entsprechender Schichtzusammensetzung.

Transport photogenerierter Minoritätsladungsträger signifikant beeinflussen [134, 103]. Zusätzlich sind in der Abbildung 2.1.3 Grenzflächenzustände R_x gekennzeichnet. Für optische Analysemethoden sind diese von außerordentlicher Relevanz, da sie die Lebensdauer der Minoritäten limitieren. Vor allem tief liegende Defekte, die als Rekombinationszentren dienen, wirken sich negativ auf die Effizienz der finalisierten Solarzellen aus. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung beider Materialien an der Grenzfläche handelt es sich bei Chalkopyritsolarzellen um einen sogenannten Heteroübergang.

2.1.4 Aufbau der Dünnschichtsolarzelle

Abbildung 2.1.4 stellt schematisch einzelne Funktionsschichten des Verbindungshalbleiters $Cu(In,Ga)Se_2$ dar. Die oberste leitfähige Oxidschicht ist ein Halbleiter (ZnO) und hat die

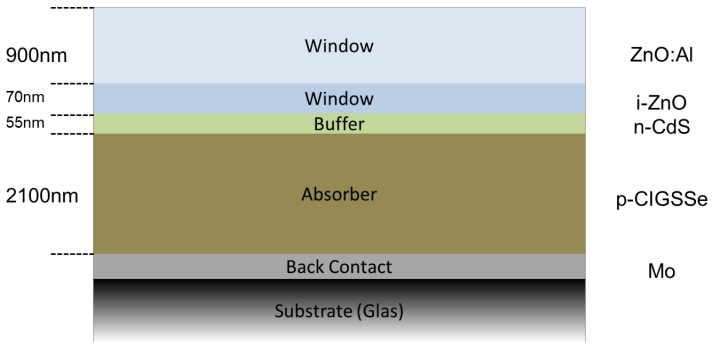


Abbildung 2.1.4: Schematische Darstellung der Schichtstruktur einer bei diesen Untersuchungen verwendeten $Cu(In,Ga)Se_2$-Dünnschichtsolarzelle.

Funktion eines Frontkontakts. Die energetische Bandlücke dieses Materials liegt bei ca. 3.3 eV. Damit ist dieses für den größten Teil des sichtbaren Sonnenspektrums transparent, wobei die Absorptionskante bei ca. $\lambda_{ZnO} = 370\,\text{nm}$ liegt. Wie in Abbildung 2.1.4 dargestellt, besteht der Frontkontakt aus zwei Arten des Oxids - dem Aluminium-dotierten ZnO:Al -und dem intrinsischen i-ZnO. Ersterer ist ein degenerierter Halbleiter mit einer sehr starken n-Dotierung $> 10^{19} cm^{-3}$. Das i-ZnO ist nominell undotiert aber geringfügig leitend, wobei dessen Rolle weitestgehend ungeklärt ist. Vermutlich bildet die intrinsische ZnO-Schicht eine Diffusionsbarriere für das Aluminium in Al:ZnO [96]. Darüber hinaus zeigen Untersuchungen von *Rau et al.* in [86], dass die intrinsische undotierte Oxidschicht in Kombination mit der Pufferschicht CdS einen positiven Effekt auf die Leerlaufspannung hat, in dem sie präventiv gegen elektrische Inhomogenitäten wirkt und den Serienwiderstand minimiert.

Die CdS-Schicht bildet mit dem Absorber den Heterokontakt. Die Formierungsmechanismen sind jedoch nicht vollständig geklärt. In [83, 65] wird die passivierende Eigenschaft der Pufferschicht auf die Grenzfläche zwischen CdS und dem Absorber bestätigt. Insbesondere erweist sich dies als nützlich, wenn Absorbereigenschaften untersucht werden. Aufbringen von CdS erhöht die Langzeitstabilität der Schichten [65]. Darüber hinaus beobachtet man die Glättung der Absorberoberfläche sowie einen besseren Schutz vor mechanischer Einwirkung [86].
Viel wichtiger für die Optimierung der Grenzfläche zwischen dem Absorber und dem CdS wird der Prozess der Aufbringung der Pufferschicht selbst sein. Die reduktive Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs mit der Oberfläche wird minimiert, wodurch sich die Bandanpassung durch vermehrte positive Ladung an der Grenzschicht verbessert. Durch die Migration des Cd und die Besetzung von Kupfervakanzen V_{Cu} in der obersten Schicht des Absorbers entsteht eine Cu-arme Oberfläche, welche die Wiederherstellung der Typinversion unterstützt [84]. *Kronik et al.* [45] diskutieren die positive Wirkung der Pufferschicht durch Passivierung der auf den Korngrenzen auftretenden Se-Vakanzen. Dadurch wird die effektive Dotierung angehoben, Rekombinationszentren verringert und der Ladungstransport zwischen den Körnern verbessert. In [26] sind alternative Puffer (ZnSe, InSe) und deren Wirkung auf die leistungsbestimmende Kenngrößen der Dünnschichtsolarzellen zusammengefasst. Im Allgemeinen ändert die Pufferschicht die physikalischer Eigenschaften der Absorber entscheidend und bei den meisten höchst-effizienten Dünnschichtsolarzellen $Cu(In, Ga)Se_2$ wird dafür CdS eingesetzt.

Bedingt durch einen hohen Absorptionskoeffizienten $\alpha < 10^5 \dot{\text{c}}\text{m}^{-2}$ wird der sichtbare Bereich der Sonnenstrahlung in der Absorberschicht nahezu vollständig absorbiert. Durch Photoabsorption werden die generierten Ladungsträger durch den pn-Übergang und den aus dem chemischen Potential resultierenden Potentialunterschied getrennt und zu den Kontakten getrieben. In [113] wird mit dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts ein funktionaler Zusammenhang zwischen dem maximalen Wirkungsgrad und der Bandlücke des Halbleiters analytisch bestimmt. Der maximale Ertrag liegt im terrestrischen Operationsbetrieb bei einem definierten Einstrahlungswinkel bei $E_{g,optimum} \cong 1.3\,\text{eV}$. Technologisch bedingt lässt sich eine hohe Variation im Bereich (0.7-1.7) eV [128] gut erreichen.

Ein hoher Absorptionskoeffizient der Chalkopyritabsorber ermöglicht bedeutende Materialeinsparungen bei der Herstellung der CIGSe-Dünnschichtsolarzellen, deren typischen Schichtdicken im Bereich weniger Mikrometer (1-3) μm liegen. Für die nötige mechanische Stabilität fertiger Module werden Träger aus Glas verwendet. Darüber hinaus werden alternative Möglichkeiten aus Polyimidfolien [82] entwickelt.

Molybdän dient als ohmscher Rückkontakt, welcher durch die Abscheidung auf dem Glassubstrat angebracht wird. Es wird eine gesteigerte Adhäsion der Absorberschicht auf dem Rückkontakt sowie Rückkontaktpassivierung durch eine aus der Abscheidung des Absorbers auf Molybdän bzw. Selenisierung resultierende $MoSe_2$-Schicht erreicht [125].

Alle nachfolgenden Untersuchungen wurden an industriell hergestellten Dünnschichtsolarzellen der Struktur ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2/Mo durchgeführt - hergestellt im mehrstufigen Koevaporationsprozess durch Manz CIGS Technology GmbH [73, 80]. Diese weisen einen linearen chemischen Ga-Gehalt - Gradienten auf, wodurch die Bandlücke zum Rückkontakt einen linearen Anstieg aufweist. Der gemessene Wert des Emissionsmaximums der spektralen Photolumineszenz liegt bei ca. $E_g \cong 1.18 \pm 0.02eV$.

2.1.5 Metastabiles Verhalten der Solarzellen

Geht der Charakterisierung der Dünnschichtsolarzellen eine Beleuchtung mit 1000 W/m^2 (AM1.5) voran, zeigen sie metastabile Veränderungen, die sich auf die elektronischen Kenngrößen auswirken. Dieser Effekt wird lichtinduzierte Metastabilität (LS[5]) genannt. Insbesondere werden durch das LS im Vergleich zu unbehandelten Proben die Dotierkonzentration sowie die Leerlaufspannung merklich erhöht, was in einem verbesserten Zellwirkungsgrad resultiert.
Erstmals wurde diese Zustandsänderung im Anstieg der gemessenen Leerlaufspannung [95] der CdS/$CuInSe_2$-Zellen nach der kontinuierlichen Lichtbehandlung unter offenen Klemmen beobachtet. Darüber hinaus wurde eine erhöhte Kapazität [9, 14] der Raumladungszone und damit eine höhere Dotierkonzentration ermittelt. Neben lichtinduzierten Änderungen führte das Dunkellagern der Solarzelle unter Belastung bei positiver Polung zum gleichen Effekt der Kapazitätssteigerung der Raumladungszone [32]. Rückwärtspolung der Zelle anderseits verursacht eine Migration der positiven Kupferionen von der Grenzfläche weg [70] und führt zur Verringerung deren Kapazität. Dies ist möglich, weil Kupferionen in CIGS bei Raumtemperatur eine genügend hohe Diffusionskonstante (10^{-13} bis 10^{-10} cm^{-2}/s) aufweisen [23]. Spätere Untersuchungen von *Meyer et al.* [68] weisen darauf hin, dass der Anstieg der Leerlaufspannung auch nach dem LS unter Kurzschlussbedingungen beobachtet werden kann. Studien der metastabilen Zustandsänderung bei unterschiedlichen Wellenlängen und anlegen einer Spannung zeigen Änderungen der Strom-Spannungs-Charakteristik, deren Größe und Verlauf mit dem jeweiligen Anregungsspektrum skaliert [129]. Die Ergebnisse an Zellen suggerierten, dass die metastabilen Effekte ihren Ursprung

[5] aus dem engl.: light soaking

vermutlich in der Grenzschicht zwischen dem Absorber und dem CdS-Puffer haben. Aufgrund der Akkumulation der im CdS-Puffer generierten, positiven Ladungsträger erfolgt eine Inversion dieser Grenzfläche und eine Abnahme der Grenzflächenrekombination [95]. Im Laufe der Suche nach Erklärungsansätzen beschränkte sich die Analyse des metastabilen Verhalten nicht nur auf vollständige Zellen, sondern wurde auch an reinen Absorbern [67, 87] untersucht. Mit dem Ergebnis erhöhter Leitfähigkeit wurde dieser Effekt als persistente Änderung der Photoleitfähigkeit (PPC[6]) und somit als eine intrinsische Eigenschaft des Absorbermaterials beschrieben. Diese Annahme konnte von *Heath et al.* in [27, 28] anhand von Messungen der ortsabhängigen Kapazität im Absorber unterstützt werden.

In den meisten Fällen wird zwischen zwei Vorgehensweisen unterschieden um die Effekte des metastabilen Verhaltens zu induzieren - Beleuchtung mit weißem Licht und die Polung der Zellen in Sperrrichtung. Darüber hinaus [87] wird die Weißlichtbehandlung auch in den blauen (<550 nm) und roten Bereiche unterteilt. In der vorliegenden Studie geht es hauptsächlich um die Konditionierung mit Weißlicht (AM1.5-Spektrum). Im Folgenden werden daher einige, nur licht-induzierte Interpretationen erwähnt.
Strahlung der Wellenlängen <550 wird nahezu vollständig in den ersten beiden Schichten ZnO und CdS reflektiert oder absorbiert. Nach dem *surface defect layer model* von *Niemegeers et al.*, veröffentlicht in [74], ist nach dem LS eine hohe Konzentration negativer Defekte in der Pufferschicht zu beobachten. Dieser Zustand kann durch Absorption des blauen Lichts reduziert werden, in dem Löcher durch die negativen Defekte eingefangen werden und diese teilweise neutralisieren. Dieser optische Prozess führt folglich zu einer verringerten Grenzflächenkapazität. Ein gegenteiliger Trend zeigt sich, wenn die Zellen mit rotem Licht bestrahlt werden [68, 133]. Optisch generierten Elektronen führen zu einer metastabilen Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration im Absorber, was zum Anstieg der Grenzflächenkapazität führt. Dieser Effekt verringert die Ausdehnung der Raumladungszone und lässt damit insgesamt die Rekombination [68] abfallen. Sofern die Rekombinationspfade primär in der Raumladungszone liegen, führt dadurch die erhöhte Leerlaufspannung zur Verbesserung der Zelleffizienz [86]. Die gleiche modellhafte Erklärung für den Anstieg der Leerlaufspannung wurde in [48] für DX-Zentren[7] in AlGaAs geführt. Später wurden anhand von Berechnungen von [50] gezeigt, dass durch Einfang von Elektronen flache Störstellen zu in der Bandlücke tiefen Defekten (In_{Cu}-Indium auf Kupfervakanzen) umgewandelt werden und die Akzeptorkonzentration erhöhen [14].

Ausgehend von der obigen Diskussion lassen sich einige allgemein anerkannte Modelle zur Erklärung der beobachteten metastabilen Effekte angeben. Die benannten Prozesse werden dabei mehr oder weniger vollständig beschrieben. Das bekannteste und gleichzeitig das vielseitigste Modell geht von einer amphoteren[8] Defektverteilung aus. Seinen Ursprung hat das Modell in der publizierten Interpretation der DLTS[9]-Messungen von

[6] aus dem engl.: persistent photo conductivity

[7] aus dem engl.: deep donor levels

[8] www.duden.de: griechisch-neulateinisch, „jeder von beiden; zwitterhaft“ [abgerufen am 28.08.2015] unter http://www.duden.de/rechtschreibung/amphoter

[9] Deep-Level-Transient-Spectroscopy. Mit Hilfe der Kapazitätstransientenmessung können Defekte in Solarzellen untersucht werden. Durch Variation des Spannungssignals in Sperr- und Vorwärtsrichtung

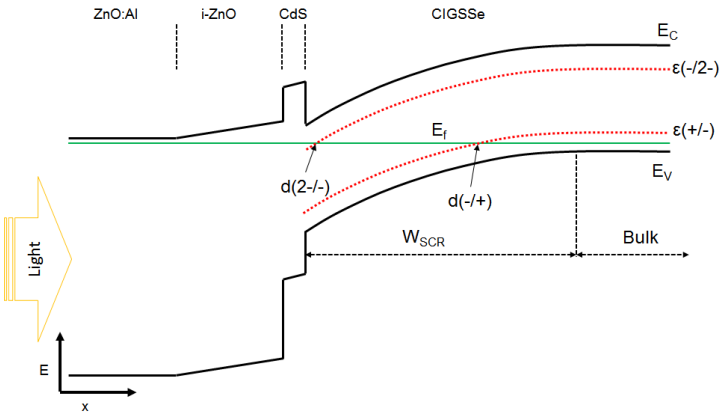


Abbildung 2.1.5: Schematische Darstellung der Interpretation eines amphoteren Defektmodells im Banddiagramm nach [49]. Mit d werden die Schnittpunkte des Defektkomplex mit der Fermi-Energie E_f im unbeleuchteten Zustand bezeichnet. Für $d < d(-/+)$ liegt der Defektkomplex als Akzeptorkonfiguration vor, während für $d > d(-/+)$ die Donatorkonfiguration dominiert. Sehr nahe an der Grenzfläche kann sogar ein zweifach negativer Ladungszustand vorherrschen.

Igalson et al. [35]. In $CuInSe_2$-Solarzellen wurden im DLTS-Signal zwei Beiträge der lokalisierten Zustände identifiziert - ein flacher Donator ($E_{a,1}$=100 meV) und ein tieferer Akzeptor ($E_{a,2}$=260 meV) im Volumenmaterial. Wurden zusätzliche Elektronen injiziert, änderte sich das Verhältnis der beiden Beiträge um einen Faktor 2 mit einer Abnahme der Donatorkonzentration und einer Zunahme der Akzeptorkonzentration. Die Folgerung dieser Beobachtung stützte sich auf die Tatsache, dass zwei Elektronen eine Reaktion induzieren und somit einen Übergang vom Donator zum Akzeptor verursachen. Als Interpretation wurde angenommen, dass beide Zustände ihren Ursprung im selben Defekt haben, welcher je nach Situation unterschiedliche Ladungszustände aufweist. Die flache Donatorkonfiguration wurde dem sogenannten $N1$-Beitrag im DLTS-Signal zugeordnet. Jedoch wurde von *Burgelman et al.* in [9] gezeigt, dass die Zuordnung nicht eindeutig und darüber hinaus nicht intrinsischer Natur ist [101]. Daher reichen die Interpretationen des Ursprungs des $N1$-Beitrags von einem Grenzflächen- [31] über Volumendefekt [27] bis zum Rückkontaktbeitrag [13] oder dem Ausfrieren der Ladungsträgermobilität [89]. Die Koexistenz beider Zustände für alle Konditionierungsmethoden fasst das Modell von *Lany et al.* in [49] nach DFT-Berechnungen anhand von $CuInSe_2$ und $CuGaSe_2$ zusammen. Hierin wird der Defekt der Selenvakanz V_{Se} als flacher Donator zu einem Defektkomplex ($V_{Se} - V_{Cu}$) erweitert. Die lokal stabile Konfiguration wird allein durch die Lage des Ferminiveuas bestimmt (s. Abbildung 2.1.5). Im relaxierten Zustand (nach der Dunkellagerung bei hoher Temperatur) liegt ($V_{Se} - V_{Cu}$) im Volumen des Absorbers als Donator vor, weil hier das Ferminiveau sehr nah an der Valenzbandkante liegt. Werden dem System Elektronen (Beleuchtung bei hoher Temperatur) zur Verfügung gestellt, findet eine

können Störstellen be- und entladen werden. Infolgedessen ändert sich die Grenzflächenkapazität. Je nach der Temperatur und Aktivierungsenergie der Störstellen kehrt die Kapazität in ihren Ursprungszustand zurück. Aus der Amplitude der Transienten kann die Konzentration der Störstellen bestimmt werden.

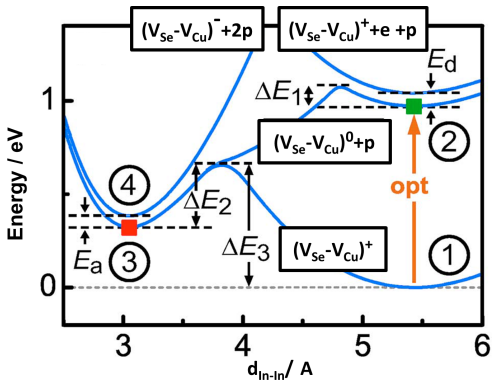


Abbildung 2.1.6: Schematische Darstellung der Übergänge des Defektkomplexes $(V_{Se} - V_{Cu})$ in unterschiedliche geladene Zustände, relativ zur initialen Startkonfiguration $(V_{Se} - V_{Cu})^+$ in CIS nach [49]. Der grüne und der rote Quadrate notieren den $In - In$-Abstand in der Akzeptor -bzw. Donatorkonfiguration in Angström.

Donator-Akzeptor-Transformation statt, wodurch die Dotierkonzentration und somit die Kapazität der Solarzelle ansteigen. Die vorliegende Reaktion ist thermisch aktiviert und lässt sich in drei Schritten zusammenfassen (s. Abbildung 2.1.6). Durch Elektroneninjektion wird der energetische Zustand des Donatorkomplexes $(V_{Se} - V_{Cu})^+$ angehoben (1→2). Bei thermischer Aktivierung und simultaner Gitterrelaxation findet ein Übergang zum Akzeptor statt (2→3). Ein zweites Elektron wird aufgenommen bzw. ein Loch an das Valenzband abgegeben $(V_{Se} - V_{Cu})^0 \rightarrow (V_{Se} - V_{Cu})^-$ und es entsteht ein flacher Akzeptor (3→4). Als Folge der Reaktion wird die p-Dotierung erhöht. Die Umkehrreaktion ist nur thermisch aktiviert und weil eine höhere energetische Barriere überwunden werden muss, ist der Verlauf deutlich langsamer. Weil der Umkehrprozess zusätzliche Löcher benötigt, sinkt die effektive Dotierung. Beide Konfigurationen zeigen während dieser Studien metastabiles Verhalten bei Raumtemperatur über mehrere Monate.

2.2 Photolumineszenz

Bei der Photolumineszenz handelt es sich um ein Prozess, bei dem elektronischen Zustände nach der Anregung mit Photonen unter Strahlungsemission ihren energetischen Zustand wieder verringern. Im p-Halbleiter werden durch Bestrahlung somit Elektronen ins Leitungsband E_C angeregt, die mit den beliebigen Löchern im Valenzband E_V strahlend rekombinieren können. Der energetische Unterschied der Bänder ist charakteristisch für die spektrale Verteilung der Emission und damit für das vorliegende Material.
Im thermischen Gleichgewicht ohne äußere Anregung ist die Rekombinationsrate der jeweiligen Ladungsträger gleich deren Generationsrate. In diesem Fall werden genauso viele Elektronen aufgrund thermischer Fluktuationen ins Leitungsband angeregt, wie durch die Rekombination ins Valenzband übergehen. Wegen der Ladungsneutralität gilt $n_0 = p_0$, wobei n_0 der Konzentration der Elektronen und p_0 der Konzentration der Löcher ent-

spricht. Die jeweiligen Ladungsträgerkonzentrationen ergeben sich zu

$$n_0 = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \text{ für Elektronen und} \tag{2.2.1a}$$

$$p_0 = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \text{ für Löcher.} \tag{2.2.1b}$$

Die Fermi-Energie der Ladungsträger im Fall $n_0 = p_0$ lässt sich dann folgendermaßen angeben:

$$E_F = \frac{1}{2}(E_V + E_C) + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_p^*}{m_e^*} \tag{2.2.2}$$

mit m_p^* bzw. m_e^* als effektive Masse der Löcher bzw. Elektronen [5]. Mit $E_F = \frac{1}{2}(E_V + E_C)$ ergibt sich die Position von E_F für intrinsische Halbleiter in der Mitte der Bandlücke.

Wird das System durch Bestrahlung aus dem Gleichgewichtszustand ausgelenkt, ändern sich die Ladungsträgerkonzentrationen. Wird angenommen, dass die anregende elektromagnetische Strahlung ein breites Spektrum besitzt, so gelangen viele Elektronen in weitaus höhere Zustände als die Bandlücke des Halbleiters vorgibt. Diese Elektronen thermalisieren jedoch sehr schnell ($< 10^{-12}$ s) aufgrund von Elektron-Phonon-Wechselwirkung und geben die Energiedifferenz zwischen ihrer Anregung und der Leitungsbandkante E_C in Form von Phononen an das umgebende Kristallgitter ab.
Die Gesamtkonzentration $n = \Delta n + n_0$ der Ladungsträger wird wie folgt definiert:

$$\Delta n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_{F,n}}{k_B T}\right) \text{ für Elektronen und} \tag{2.2.3a}$$

$$\Delta p = N_V \exp\left(-\frac{E_{F,p} - E_V}{k_B T}\right) \text{ für Löcher,} \tag{2.2.3b}$$

mit der zusätzlichen Überschussladungsträgerkonzentrationen Δn bzw. Δp. Dabei gibt $E_{F,n}$ und $E_{F,p}$ das Quasi-Fermi-Niveau der Ladungsträger an. Das Produkt der Elektronen und Löcher gilt dann:

$$np = n_i^2 \exp(\frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{k_B T}) \tag{2.2.4}$$

Der Zusammenhang $E_{F,n} - E_{F,p}$ wird als das chemische Potential des Elektronen-Loch-Paar-Systems bezeichnet. Für das thermische Gleichgewicht ergibt sich $E_{F,n} - E_{F,p} = 0$ und daraus $np = n_i^2$.

2.2.1 Ratenbilanzgleichung

Das Bestreben der angeregten Zustände aufgrund der Instabilität die vorhandene Energie an das System abzugeben und einen energetisch niedrigeren Zustand zu besetzten ist ein kontinuierlicher Prozess in einem Festkörper. Der Prozess der Erzeugung von Elektronen und Löchern und dessen Rekombination lassen sich mathematisch als eine Bilanzgleichung der Rekombinations -bzw. Generationsraten im Orts-und Zeitgeschehen definieren - die sogenannte Kontinuitätsgleichung. Werden die Elektronenraten bilanziert für den Fall, dass die Generation nicht mehr stattfindet, so lässt sich der Prozess folgendermaßen formulieren [2]:

$$\frac{\partial \Delta n(r,t)}{\partial t} = D_n \nabla \Delta n - \frac{\Delta n(r,t)}{\tau} \tag{2.2.5}$$

wobei τ die charakteristische Abklingzeit der Überschussladungen und D die Diffusivität repräsentieren. Mit Hilfe der Separation der Variablen $\Delta n(r,t) = f(t)g(r)$, lässt die Gleichung 2.2.5 in räumliche und zeitliche Variablen aufteilen.

$$\frac{1}{f(t)}\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} = D\frac{\nabla^2 g(r)}{g(r)} = C \tag{2.2.6}$$

mit C als einer Konstanten. Der Term auf der linken Seite der Gleichung 2.2.6 ist eine zeitabhängige Funktion und kann für $C = 0$ als

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} \tag{2.2.7}$$

geschrieben werden. Der Rekombinationstherm stellt einen linearen Ansatz für die Rekombinationsrate. Dabei beschreibt τ die mittlere Lebensdauer der jeweiligen Spezies der Ladungsträger bevor diese rekombinieren.

2.3 Elektronische Übergänge in Halbleitern

Neben der allgemeinen Betrachtung, wie sie im Kapitel 2.2 stattgefunden hat, laufen in der Realität viele Prozesse parallel ab. Im einzelnen unterscheiden sich die Rekombinationsprozesse erheblich von einander. Man unterscheidet intrinsische Rekombination, die auch im idealen, defektfreien Material auftritt, wie z.B. Band-Band-Rekombination und Auger-Rekombination, von der Rekombination über Defektzustände oder Störstellen in der Bandlücke [51]. Insbesondere aber nicht-strahlende Rekombination stellt einen limitierenden Faktor für die Leistungsfähigkeit des Materials in Bezug auf die Verwendung als Absorber in einer Solarzelle dar.
In der Abbildung 2.3.1 sind alle für diese Studie relevanten Prozesse exemplarisch skizziert. Dabei bezeichnet a) die Generation der Ladungsträger. Neben Band-Band-Übergängen (b) sind insbesondere in dieser Arbeit wichtige Klasse der Rekombination eingezeichnet, die durch Defekte oder Verunreinigungen des Halbleiters entstehen c), d) und e). Zu den

strahlungslosen Übergängen gehören tief in der Bandlücke liegende Rekombinationszentren f). Theoretische Beschreibung dieser Art der Rekombination - Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH) genannt - wurde zunächst von [114] und [24] durchgeführt. Dazu gehört auch der Auger-Prozess g). Die dabei frei werdende Energie wird an ein weiteres Elektron abgegeben, welches eine zusätzliche Anregung im Leitungsband erfährt und danach strahlungslos in den Grundzustand rekombiniert. Effekte, die während dieser Studien nicht direkt beobachtet oder quantifiziert werden konnten, wie Exziton-Übergänge oder Auger-Rekombination, werden nicht ausführlich behandelt.

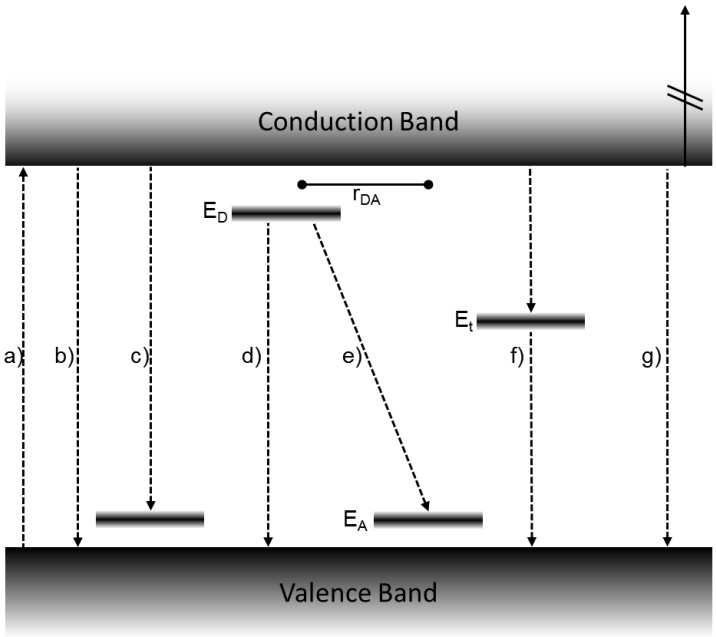


Abbildung 2.3.1: *Schematische Darstellung der fundamentalen Übergänge in einem Halbleiter: a) Generation, b) Band-Band-Rekombination / Exzitonlumineszenz, c) d) Störstellenübergänge (E_A-Akzeptor, E_D-Donator), e) Donator-Akzeptor-Übergang, f) Übergang über ein Rekombinationszentrum g) Auger-Rekombination.*

2.3.1 Rekombination über Bandkanten

Im thermischen und chemischen Gleichgewicht sind Prozesse der Generation und der Rekombination in einem intrinsischen Halbleiter durch das Massenwirkungsgesetz [131] verknüpft. In einem p-Halbleiter führt eine zusätzliche Anregung dazu, dass die Überschussladungsträgerdichte sich additiv $n = (n_0 + \Delta n)$ aus thermisch -und photogenerierten Ladungen zusammensetzt. Die Wahrscheinlichkeit für die Vernichtung eines Elektron-Loch-Paares ist proportional zur ihrer Dichte in dem jeweiligen Band und repräsentiert

die Rekombinationsrate

$$R_{BB} = -\frac{dn}{dt} = Bnp. \tag{2.3.1}$$

Das negative Vorzeichen gibt die Abnahme der Ladungsträgerdichte nach einer initialen Anregung an und B entspricht dem strahlenden Rekombinationskoeffizienten, der für Chalkopyritsolarzellen im Bereich $(10^{-9} - 10^{-11})\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{s}$ liegt [128]. Gleichung 2.3.1 wird bimolekulare Ratengleichung genannt.
Mit der Gesamtkonzentration der jeweiligen Ladungsträger führt die Ratengleichung auf folgenden Zusammenhang

$$R_{BB} \propto -\frac{dn}{dt} = B(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p). \tag{2.3.2}$$

Die Gleichung 2.3.2 unterscheidet zwei Fälle – im sogenannten Niederanregungsfall ist die Überschussladungsträgerdichte Δn deutlich geringer als die Dichte der Majoritäten bzw. der Dotierkonzentration N_D und im Hochanregungsfall ist die Bedingung $\Delta n \gg N_D$ gegeben. Führt man mit der Approximation $n_0 \approx N_D$ sowie $p_0 \approx N_A$ die Berechnung fort und setzt voraus, dass $n_0 \Delta p$ wegen der Bedingung $n_0 \ll N_A, \Delta n$ vernachlässigbar ist, ergibt sich für die Rekombination folgender Zusammenhang

$$R_{BB} = B(N_A \Delta n + \Delta n^2). \tag{2.3.3}$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die externe Beleuchtung ausgeschaltet und die Konzentration angeregter Überschussladungen geht in den Ursprungszustand zurück ($\Delta n \to n_0$). Für einen p-Halbleiter ergibt sich somit eine Differentialgleichung, deren Lösung von der Zeit t abhängt

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -B(N_A \Delta n(t) + \Delta n(t)^2). \tag{2.3.4}$$

Die allgemeine Lösung der Gleichung 2.3.4 lautet nach [2]

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta n_0 \exp(-t/\tau_R)}{1 + \frac{\Delta n_0}{N_A}(1 - \exp(-t/\tau_R))} \tag{2.3.5}$$

wobei $\Delta n_0 = n(t = 0)$ und $\tau_R \equiv (BN_A)^{-1}$ die strahlende Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ist. Gleichung 2.3.5 beschreibt generell den Prozess der strahlenden Rekombination. Ausgehend von Gleichung 2.3.4 lassen sich nun die zwei Fälle der Niedrig- und Hochanregung diskutieren. Ersterer lässt sich schreiben als

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -BN_A \Delta n(t), \tag{2.3.6}$$

deren Lösung eine einfache Exponentialfunktion ist

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau_R). \tag{2.3.7}$$

Die strahlende Lebensdauer τ_R ist in diesem Fall eine zeitlich konstante Größe und unabhängig von der Dichte der Ladungsträger. Bei Hochanregung führt die Integration der rechten Seite der Gleichung 2.3.5 auf die allgemeine Beschreibung

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta n_0}{1 + BN_A t} = \frac{\Delta n_0}{1 + t/\tau}. \tag{2.3.8}$$

Definiert man die relative Anregung I_0 für $t = 0$ als das Verhältnis der Überschussminoritätsladungsträgerdichte Δn_0 und der Dotierkonzentration N_A

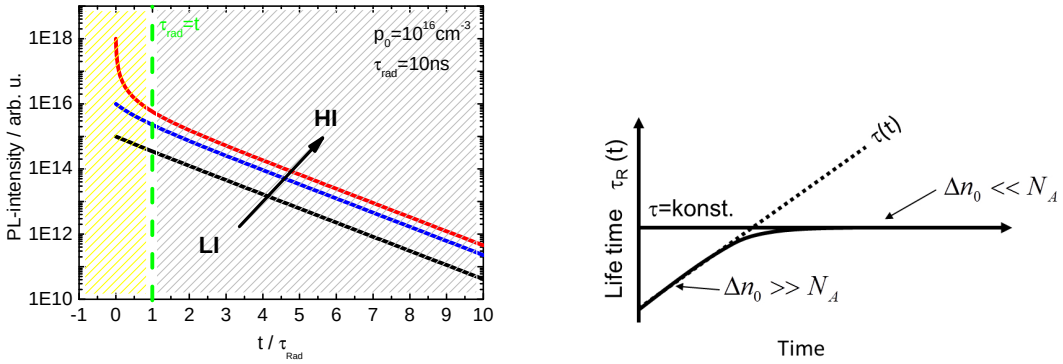
$$I_0 \equiv \frac{\Delta n_0}{N_A}, \tag{2.3.9}$$

kann Gleichung 2.3.5 nach [2] wie folgt formuliert werden

$$I_{PL}(t) = \frac{I_0 \exp(-t/\tau_R)}{1 + I_0(1 - \exp(-t/\tau_R))}. \tag{2.3.10}$$

Für die strahlende Lebensdauer $\tau_R := (2B\Delta n_0)^{-1} + t^{-2}$ ergibt sich für die Abklingdynamik $\tau_R \gg t$ in diesem Fall eine nicht-exponentielle Abhängigkeit (s. Abbildung 2.3.2). Der Wert für die Lebensdauer vergrößert sich so lange, bis die Teilchenkonzentration die Größenordnung der Dotierkonzentration erreicht. Darunter stellt sich wieder eine konstante Abhängigkeit ein und die strahlende Rekombination verhält sich dem Niederanregungsfall entsprechend. Im Hochanregungsfall lässt sich damit ein fester Wert für Lebensdauer nicht eindeutig angeben, weil sie keine konstante Größe ist.

Die Majoritätendichte nimmt mit derselben konstanten Rate ab wie die Minoritätendichte. Im Niederanregungsfall jedoch rekombiniert nur ein relativ geringer Teil der Majoritätsladungsträger durch Rekombination, wodurch ihre mittlere Lebensdauer $\tau_{maj} \gg \tau_{min}$ viel länger ist. Für die meisten praktischen Anwendungen wird daher die Lebensdauer der Majoritätsladungsträger als unendlich lang angenommen.



(a) (b)

Abbildung 2.3.2: (a) Schematische Darstellung des Abklingverhaltens der PL bei strahlender Rekombination von Niedrig- zu Hochanregung. (b) Zeitkonstante als Funktion der Zeit für Niedrig- und Hochanregung nach [105].

Die gemessene Intensität der strahlenden Rekombination ist proportional zum Produkt aus Elektronen und Löchern. Skaliert man die aus dem Experiment ermittelte Photolumineszenzausbeute Y_{PL} über der zunehmenden Anregungsdichte, erwartet man im Falle der strahlenden Rekombination bei logarithmischer Auftragung einen superlinearen Funktionsverlauf mit der Steigung $\gamma = 2$:

$$Y_{PL} \propto np \propto n^2. \tag{2.3.11}$$

Der Exponent γ wird als *Rose*-Proportionalitätsfaktor bezeichnet [93] und kann Aufschlüsse über die Art der Rekombination geben.
Bei steigender Anregungsleistung wird das Spektrum der BB-Rekombination auf der hochenergetischen Flanke breiter, da aufgrund der Besetzungswahrscheinlichkeit zunächst energetisch tiefe und allmählich höhere Zustände besetzt werden. Bei vollständiger Sättigung der Rekombinationspfade über Störstellen nimmt die relative Intensität der BB-Übergänge zu.

2.3.2 Störstellenrekombination

Die Rekombination über Defekte oder Störstellen kann ein wichtiger Verlustmechanismus in Solarzellen und ihre Unterdrückung von entscheidender Bedeutung bei der Optimierung von Zelleffizienzen sein. Die Rekombination hängt insbesondere von den lokalen Ladungsträgerdichten ab und die Rekombinationsrate variiert somit mit dem Betriebszustand (Beleuchtung, Strom, Spannung und Temperatur) [51]. Der Unterschied zwischen einem strahlenden und einem nicht-strahlenden Rekombinationsprozess hängt von der Tiefe der beteiligten Störstelle in der Bandlücke ab. Im Gegensatz zu Rekombination über flache Störstellen, können bei Rekombinationszentren (s. Abbildung 2.3.3) gefangene Ladungsträger nicht wieder reemittiert werden. Sie rekombinieren anschließend unter der Abgabe der Energie an die umgebende Kristallstruktur in Form von Phononen[10] [105]. Diese Art der Rekombination läuft nicht-strahlend ab.

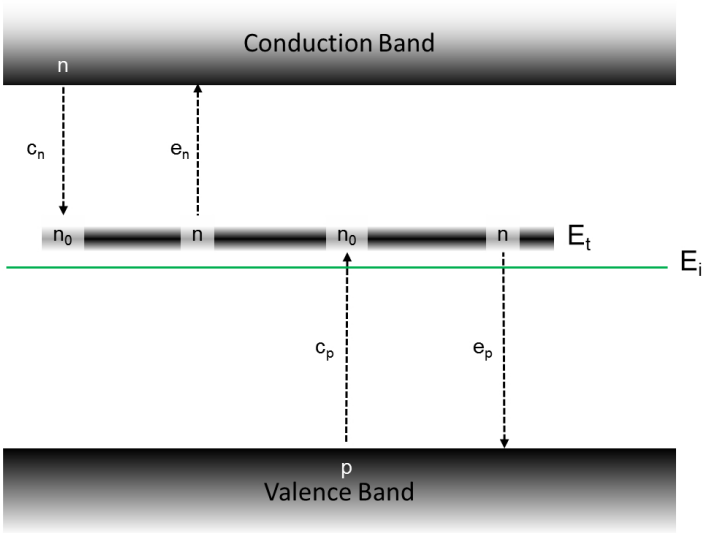


Abbildung 2.3.3: *Schematische Darstellung der Übergangsprozesse der SRH-Rekombination mit Einfangs- und Emissionsraten.*

[10] Phononen sind den Gitterschwingungen zugeordnete Quantenzustände.

2.3.2.1 Strahlende Rekombination über flache Störstellen

In Materialien mit Defektstellen, Versetzungen, Verunreinigungen und deren möglichen Kombinationen existieren zusätzliche Energiezustände in der Bandlücke. Folglich können Übergänge unter Beteiligung von freien Ladungsträgern (z.B. Elektronen im Leitungsband) und gebundenen Ladungsträgern (z.B. ionisierte Akzeptoren) erfolgen. Erste Berechnungen der Emission unter Beteiligung genannter Energiezustände wurden von [11] durchgeführt. Flache Störstellen (FB[11]) besitzen eine hohe Wahrscheinlichkeit, die eingefangenen Ladungsträger wieder thermisch zu reemittieren. Oft werden daher diese Übergänge erst bei tiefen Temperaturen $E_{D,A} < k_B T$ beobachtet. Die abgestrahlte Energiedifferenz entspricht der Bindungsenergie $E_{D,A}$ unter Beteiligung der jeweiligen Störstellensorte und wird definiert als

$$h\nu = E_g - E_{D,A}. \tag{2.3.12}$$

$E_{D,A}$ lässt sich mit Hilfe temperaturabhängiger Messungen der PL-Ausbeute ermitteln als

$$Y_{PL,FB}(T) = \frac{Y_{PL}(T=0)}{1 + C\exp(-\Delta E_{D,A}/k_B T)}, \tag{2.3.13}$$

wobei C eine temperaturabhängige Konstante ist. Wegen thermischer Ionisierung nimmt die Photolumineszenzausbeute $Y_{PL,FB}$ des FB-Übergang mit steigender Temperatur ab. Lassen sich einzelne Emissionsbanden der FB-Übergänge neben der BB-Rekombination beobachten, so wird die FB-Ausbeute im Spektrum anteilig reduziert. Die Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverteilung lässt sich als Produkt der Besetzungswahrscheinlichkeit nach *Fermi-Dirac-Statistik* und der jeweiligen Zustandsdichten der Bänder angeben. Die Lösung unterscheidet zwei Grenzfälle und für Zustände innerhalb der Bandlücke E_g ergibt sich nach [11] mit der thermischen Verteilung der Elektronen im Leitungsband $exp(-h\nu - E_g + E_A)$ für Leitungsband-Akzeptor-Übergänge der Ausdruck

$$h\nu = E_g - E_A + k_B T/2. \tag{2.3.14}$$

Aus Gleichung 2.3.14 ist ersichtlich, dass für hohe Temperatur sich das PL-Spektrum unter Beteiligung von Störstellen verbreitert. Analoge Überlegungen gelten auch für Übergänge vom Donator zum Valenzband [99].

Die Reemissionswahrscheinlichkeit [10] sinkt erheblich mit der energetischen Tiefe dieser Störstellen. Im Grenzfall, wenn die Störstelle in der Mitte der Bandlücke liegt erfolgt nicht-strahlende Rekombination.
Die Ratengleichungen für Elektronen und Löcher der FB-Übergänge sind gegeben durch

$$\frac{dn}{dt} = -c_n(N_t - n_t) + e_n n_t \text{ für Elektronen und} \tag{2.3.15a}$$

$$\frac{dp}{dt} = e_p(N_t - n_t) - c_p n_t \text{ für Löcher,} \tag{2.3.15b}$$

[11] FB - aus dem engl.: free to bound

charakterisiert durch Emissions- und Einfangrate der jeweiligen Ladungsträger $e_{n,p}$ und $c_{n,p}$, wobei N_t die Dichte der beteiligten Störstellen ist und n_t die Dichte der besetzten Zustände. Der dominierende Konkurrenzprozess zwischen BB -und FB-Rekombination hängt also von diesen Größen ab. Nach [79] ist die Einfangsrate $c_{n,p}$ als das Produkt aus der jeweiligen Teilchendichte n, p, dem Einfangsquerschnitt $\sigma_{n,p}$ und der mittleren thermischen Geschwindigkeit $v_{th} = (k_B T/2m^*_{n,p}\pi)^{1/2}$ definiert

$$c_{n,p} = \sigma_{n,p}(n,p)v_{th}. \tag{2.3.16}$$

Setzt man die beiden oberen Beziehungen in die Gleichung 2.3.4 ein, so führt die Lösung zum Rekombinationskoeffizienten für Störstellenübergänge von der Form

$$B_{FB} = \frac{\sigma_{n,p}v_{th}N_t}{\sigma_n v_{th,n}\left\{n + n_i \exp\left[\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right]\right\} + \sigma_p v_{th,p}\left\{p + n_i \exp\left[\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right]\right\}}, \tag{2.3.17}$$

wobei n_i die intrinsischen Dichte der Ladungsträger ist. Für den Niederanregungsfall und einen p-leitenden Halbleiter vereinfacht sich die Gleichung 2.3.17 zu

$$B = \frac{\sigma_{n,p}v_{th}N_t}{p_0}. \tag{2.3.18}$$

Die Lebensdauer eines Störstellen-induzierten Übergangs ist somit definiert als

$$\tau_{FB} = \frac{1}{\sigma_{n,p}v_{th}N_t}. \tag{2.3.19}$$

Bei einer sehr hohen Einfangswahrscheinlichkeit und geringer Reemission, z.B. bei niedriger Temperatur, werden die Ladungsträger überwiegend über Störstellen rekombinieren. Oder anders ausgedrückt: die Donator-Akzeptor-Übergänge dominieren das Lumineszenzverhalten. Bei hohen Temperaturen koexistieren beide Prozesse der BB- und Störstellenrekombination. Die Trennung beider Prozesse und somit Bestimmung einer einzelnen konstanten Lebensdauer wird dadurch erheblich erschwert. *Orton & Blood* [79] haben im Buch „The electrical characterization of semiconductors: measurement of minority carrier properties“ eine mögiche Strategie zur Unterscheidung beider Prozesse nach einer Messung der TRPL vorgeschlagen, sofern die gemessene Abklingdynamik das Verhalten suggeriert, d.h. zwei Abklingbereiche in der Zeitdomäne existieren. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 6.4.2 ausführlich behandelt.

Aufgrund der Beteiligung eines freien und eines gebundenen Ladungsträgers lässt sich die Rekombinationsrate der FB-Übergänge vereinfacht angeben als

$$R_{FB} \propto (n,p)N_{D,A}. \tag{2.3.20}$$

Nach Gleichung 2.3.20 wird eine lineare $\gamma \cong 1$ Abhängigkeit der PL-Ausbeute $y_{PL} \propto P_L^{\gamma}$ erwartet. Im Gegensatz zu FB-Rekombination erfolgt bei Donor-Akzeptor-Paarübergängen

(DAP) die Rekombination unter Beteilgung von zwei flachen energetischen Zustände in der Bandlücke. Die abgestrahlte Energiedifferenz DAP-Übergängen wird definiert [53] als

$$h\nu(r) = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{DA}}, \tag{2.3.21}$$

wobei E_A, E_D die Energie des Akzeptors bzw. Donators ist. Der letzte Term in der Gleichung 2.3.21 entspricht der Coulombwechselwirkung mit dem typischen Abstand r_{DA} beteiligter, ionisierter Paare. Der mittlere Abstand zwischen ionisierten Akzeptoren und Donatoren variiert in realen Halbleitern, wodurch das DAP-Spektrum eine diskrete Struktur aufweisen sollte. Dieses Verhalten konnte experimentell jedoch nicht beobachtet werden. Die Gesamtheit der diskreten Emissionsbanden einzelner Übergänge führt insgesamt zu einem breiten DAP-Spektrum. Durch große räumliche Verteilung von r_{DA} überlappen die elektronischen Wellenfunktionen. Die Größe des Überlapps beeinflusst direkt die charakteristische Lebensdauer der DAP-Übergänge. Die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination ist für Paare mit kleinem r_{DA} größer. Dies führt einerseits dazu, dass nach der optischen Anregung die mittlere Lebensdauer aller DAP-Übergänge ein ausgeprägtes nicht-exponentielles Verhalten mit zunehmender Dauer t zeigt und anderseits, dass nach der nach Gleichung 2.3.21 die Emissionsenergie eine Rotverschiebung erfährt. Dieser Effekt kann mit der beschriebenen Apparatur nicht erfasst werden. Ausführliche Berechnungen für zeitabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten zufällig verteilter DA-Paare in Halbleitern wurden in [123] durchgeführt.
Bei steigender Photonendichte werden zunächst DA-Paare mit großem räumlichen Abstand besetzt, weil in diesem Fall die Lebensdauer länger ist [99]. Die Verschiebung erfolgt zu höheren Energien. Dieser Effekt saturiert aufgrund der Sättigung für sehr hohe Anregungsleistung. Anderseits wird eine Rotverschiebung für höhere Temperatur beobachtet, weil die Lebensdauer für hohe Werte von r_{DA} und somit die Reemissionswahrscheinlichkeit der Ladungsträger aus diesen Zuständen steigt. Die Ausbeute des Lumineszenzsignals nimmt dabei ab.
Betrachtet man die Rekombinationsrate der DAP-Übergänge, so setzt sich diese aus dem Produkt der Dichten der jeweiligen Zustände zusammen

$$R_{DA} \propto N_A N_D. \tag{2.3.22}$$

Es ist ersichtlich, dass keine definierte Abhängigkeit der Rekombinationsrate von der eingestrahlten Laserleistung P_L existiert. In den meisten Fällen wird jedoch eine sublineare Relation mit einem Wert von $\gamma < 1$ beboachtet [135].

2.3.2.2 Nicht-strahlende Rekombination über tiefe Störstellen

Die Wechselwirkung der beteiligten Prozesse der SRH-Rekombination ist in der Abbildung 2.3.3 exemplarisch dargestellt. Die Prozesse lassen sich analog zur FB-Rekombination[12] beschreiben, wie diese im Kapitel 2.3.2.1 in Gleichung 2.3.15a dargestellt sind. Kombiniert man die Gleichung 2.3.3, die die Auslenkung aus dem Gleichgewicht beschreibt sowie Gleichung 2.3.17 für die Übergangswahrscheinlichkeit unter Beteiligung der Störstellen im Falle eines p-Halbleiters, so lässt sich die SRH-Rekombinationsrate wie folgt ausdrücken

$$R_{SRH} = \frac{\sigma_{n,p} v_{th,n,p} N_t (N_A \Delta n + \Delta n^2)}{\sigma_n v_{th,n} \left\{ n + n_i \exp\left[\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right] \right\} + \sigma_p v_{th,p} \left\{ p + n_i \exp\left[\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right] \right\}}. \tag{2.3.23}$$

Die Rekombination ist maximal, wenn der Abstandsbetrag $E_t - E_i$ Null ist - also das Störstellenniveau E_t ungefähr in der Mitte der Bandlücke E_i liegt und umgekehrt. Hiermit ist auch seine Klassifikation als Störstelle oder Rekombinationszentrum festgelegt. Eine Trennung dieser Energiebereiche wird durch das Demarkationsniveau definiert. Die detaillierte Beschreibung des Demarkationsniveaus zwischen beiden Rekombinationsarten wurde von [94] durchgeführt. Eine Vereinfachung der Darstellung in Gleichung 2.3.23 erreicht man unter der Berücksichtigung des Produkts $\sigma_{n,p} v_{th} N_t$. Wird die SRH-Lebensdauer wie folgt definiert

$$\tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_t} \text{ für Elektronen sowie} \tag{2.3.24a}$$

$$\tau_p = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_t} \text{ für Löcher} \tag{2.3.24b}$$

und die intrinsische Dichte viel kleiner als die Dotierdichte angenommen, ergibt sich

$$B = \frac{N_A \Delta n + \Delta n^2}{\tau_p \Delta n + \tau_n (N_A + \Delta_n)}. \tag{2.3.25}$$

Wie auch in Kapitel 2.3.1 existieren in diesem Fall zwei asymptotischen Grenzfälle, der Nieder- und Hochanregung. Ersterer führt mit der Annahme $\Delta n \ll N_a$ zur Lösung

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 \exp(-t/\tau_n) \tag{2.3.26}$$

und Zweiterer mit $\Delta n \gg N_a$ zu

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 \exp(-t/\tau_n + \tau_p). \tag{2.3.27}$$

Im Niederanregungsfall ist die Überschussladungsträgerdichte im Vergleich zur Konzentration der Majoritäten sehr klein. Im Falle eines p-Halbleiters werden Elektronen durch die Rekombinationszentren eingefangen, welche ihren nominellen Ladungszustand von positiv geladen N_+ zu neutral N_0 ändern. Die Summe aller Zustände setzt sich somit zusammen zu $N_t = N_+ + N^0$, wobei $N_0 \ll N_+$ ist. Dies wird durch die hohe Anzahl der Majoritäten

[12] SRH-Rekombination ist ein nicht-strahlender Sonderfall der strahlenden Störstellenrekombination.

wieder neutralisiert, in dem vorhandene Löcher im Valenzband mit den eingefangenen Elektronen rekombinieren. Dieser Prozess ist hauptsächlich abhängig von der Dichte N_t der tiefen Zustände, sowie vom Einfangsquerschnitt σ_n der Elektronen und dominiert die Lebensdauer der photogenerierten Minoritäten, wie es in der Gleichung 2.3.26 gezeigt ist.

Bei hoher optischen Anregung ist die initiale Auslenkung aus dem Gleichgewicht sehr hoch, so dass die Störstellen größtenteils gesättigt werden und sich die Bedingung $N_+ \cong N_0$ einstellt. Die Lebensdauer der Minoritäten wird dadurch maximal, weil die SRH-Rekombinationrate minimiert wird. Dieser Prozess wird von Einfangsquerschnitten der Löcher und der Elektronen bestimmt (s. Gleichung 2.3.23). Beide Prozesse sind in der Abbildung 2.3.4 für einen p-Halbleiter exemplarisch veranschaulicht. Eine ausführliche Behandlung der Auswirkung unterschiedlicher, experimenteller Bedingungen auf die SRH-Rekombination ist in [2, 61] und [58] zusammengefasst. Die Abklingdauer ist im Hochanregungsfall maximal und setzt sich somit für hohe Dichten aus der Summe der Lebensdauern der Löcher und Elektronen zusammen (s. Gleichung 2.3.27).
Wenn die Nettoüberschussladungsträgerdichte abgesunken ist, folgt ein zweiter exponentieller Verlauf mit kurzer Abklingkonstante, bestimmt durch die SRH-Lebensdauer der Minoritäten(s. Gleichung 2.3.26). Der Übergang zwischen beiden Domänen für $\Delta n \cong N_A$ weist eine nicht-exponentielle Abhängigkeit auf. Damit verhält sich die SRH-Lebensdauer gerade umgekehrt zur strahlenden Lebensdauer, welche für hohe Anregungsdichte ihr Minimum hat und für niedrige Anregung konstant ist (s. Abbildung 2.3.2).

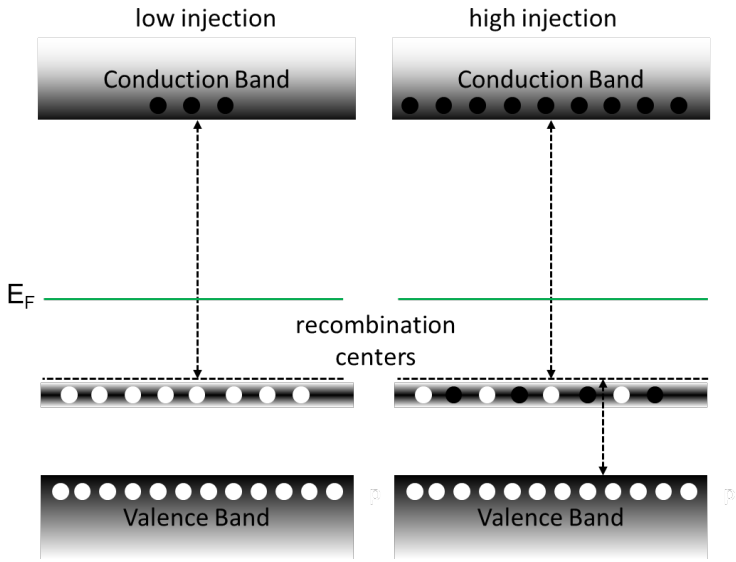


Abbildung 2.3.4: *Schematische Darstellung der Übergangsprozesse der SRH-Rekombination für verschiedene Anregungsleistungen [60].*

Ein weiterer effektiver Prozess nicht-strahlender Rekombination kann durch nicht gesättigte Bindungen an Halbleiterober- oder Grenzflächen verursacht werden. Durch Störung

der Periodizität des Kristallgitters [112, 122] - welche eine Grundvoraussetzung besprochener Bändermodelle bildet - entstehen auf der Oberfläche oder Kristallversetzungen sich nicht an der chemischen Bindungen beteiligenden Atomorbitale. Die Energieorbitale fehlender Nachbaratome, genannt *dangling bonds*[13], bilden Energiezustände in der verbotenen Bandlücke. Sie wirken als effektive Rekombinationszentren und können sich abhängig von ihrem Ladungszustand wie Akzeptoren oder Donatoren verhalten. Weiterhin können diese Zustände neue atomare Strukturen unter sich selbst bilden, mit Hilfe der Nachbaratome oder auch durch atmosphärische Adsorption und Rekonstruktion der Oberflächenstruktur. Dadurch kann der energetische Zustand der Oberfläche als Ganzes beliebig komplex werden. Im Allgemeinen wird zwischen der Ober- und Grenzflächeneffekte unterschieden. Erste Arbeiten zu Grenzflächenrekombination gehen ursprünglich auf *Bardeen, J.* in [4] zurück. Dort wurde bestätigt, dass die Transportmechanismen der Minoritätsladungsträger mehr durch die Zustände der Grenzflächen selbst beeinflusst werden als durch die Potentialbarriere der kontaktierten Halbleiterschichten.

Der Ausdruck für die Oberflächenekombination [2] lässt sich in analoger Weise zur SRH-Rekombination nach Gleichung 2.3.25 berechnen. Die Defektdichte N_t und die Überschussladungsträgerdichte Δn werden durch die Konzentration der Oberflächenzustände N_{st} und die Überschussladungsträgerdichte an der Oberfläche Δn_s ersetzt

$$R_s = \frac{N_A \Delta n_s + \Delta n_s^2}{\Delta n_s / S_p + (N_A + \Delta n_s) / S_n}, \tag{2.3.28}$$

wobei $S_{n,p} = N_{st} v_{th,n,p} \sigma_{n,p}$ die Rekombinationsgeschwindigkeit der jeweiligen Spezies der Ladungsträger ist. Ferner lassen sich auch hier zwei Grenzfälle für Niedrig- und Hochanregung angeben. Ersterer führt mit $R_s = \Delta n_s S_n$ zur Lösung

$$\Delta n(t) = \Delta n(t = 0) exp(-S_n t). \tag{2.3.29}$$

Im Hochanregungsfall wird die Oberflächenrekombination von beiden Ladungsträgern dominiert $R_s = \frac{S_n S_p}{S_n + S_p} \Delta n_s$ und führt zur Gleichung

$$\Delta n(t) = \Delta n(t = 0) exp\left(\frac{-S_n S_p}{S_n + S_p} t\right). \tag{2.3.30}$$

Es lassen wie bei SRH-Rekombination dieselben Effekte für beide Anregungen erkennen. Die Oberflächenrekombination nimmt mit steigender, initialer Überschussladungsträgerdichte ab, was durch Sättigungseffekte erklärt werden kann.
Um die Messungen der effektiven Lebensdauer der Minoritäten möglichst genau erfassen zu können, ist es also wichtig diesen Effekt klein gegenüber Volumeneffekten zu halten. Dies geschieht durch Passivierung der Oberfläche[14].

[13] dangling aus dem engl.: baumelnd

[14] Für Silizium existieren zahlreiche Untersuchungen, die die Effekte der Passivierung auf die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit betrachten. Verschiedene Methoden, wie die Feldeffektpassivierung oder Passivierung durch die Oxidmatrix des Siliziums selbst, führen zu verschiedenen Ergebnissen. In [105] wird erwähnt, dass bei reiner Siliziumoberfläche die Werte von S sich im Bereich von einigen 10^6 cm/s einpendeln und durch die Passivierung mit SiO_2 bei ca. $S = 100$ cm/s stabilisiert werden können.

3 Technische Umsetzung und experimentelle Architektur

Die wesentlichen Aspekte dieses Kapitels beschreiben die Eigenschaften und Zusammenhänge der im Laufe dieser Arbeit aufgebauten optischen Analysemethode. Insbesondere liegt der Schwerpunkt auf der Methode der zeit-korrelierten Einzelphotonenzählung, die zur Bestimmung des zeitlichen Abfalls der Photolumineszenzstrahlung nach einer Pulsanregung benutzt wird. Das verwendete Lasersystem und die Erzeugung der Pulszuganregung im ps-Bereich werden zunächst ausführlich dargelegt. Anschließend erfolgt ein Umriss über die hohe Variabilität des Systems sowie ausführliche Diskussion zur apparativen Einflussfaktoren. Kriterien zur Kontrolle und Überwachung des benutzten Systems während der jeweiligen Durchführung der Experimente entscheidend beeinflussen können, werden im Detail besprochen. Anschließend wird die Erweiterung der genutzten Anordnungen für Messung der spektral aufgelösten Photolumineszenz erklärt.

3.1 Methode der zeit-aufgelöste Photolumineszenz

3.1.1 Laseranordnung zur Realisierung der Pulsanregung

In Abbildung 3.1.1 ist schematisch Aufbau der Apparatur zur Messung zeitaufgelöster Photolumineszenz dargestellt. Als Anregungsquelle dient ein Farbstofflaser-System (FLS - Spectra-Physics, Model 375) mit zwei Komponenten. Die Pumpquelle ist ein modengekoppelter und mit einem Lithium-Niob-Oxid-Kristall[1] (LBO) frequenz-verdoppelten Nd:YAG-Laser (Spectra Physics Vanguard 532-2000 [121]). Die zweite Komponente ist ein Farbstofflaser. Mit einer Wellenlänge von λ=532 nm erfolgt synchrones optisches Pumpen des Farbstoffs 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM [117]) mit ca. ≈80 MHz. Der Emissionsbereich des Farbstoffs liegt je nach benutzter Lösung im Bereich 595-690 nm [116], der mit Hilfe eines Wellenlängeselektors[2] bei einer Wellenlänge von 650 nm fest ausgekoppelt und im Weiteren nicht verändert wird. Die Repetitionsrate des Pulszugs kann mit einem akkusto-optischen Cavity Dumper (CD)

[1] Auch bezeichnet als Lithiumniobat ($LiNbO_3$).

[2] Der Wellenlängenselektor ist ein technisches Element des Farbstofflasers und ist nicht in der Abbildung dargestellt. Die Filterfunktion basiert auf dem physikalischen Effekt der Doppelbrechung.

reduziert werden, um das Messfenster zwischen Anregungspulsen zu erhöhen[3]. Die Synchronisation des Pumplasers und des Cavity-Dumpers erfolgt mit einem Radiofrequenzgenerator (Camac CD 5000 - RFGen) der über eine Messdiode (RD) die Taktfrequenz des Pumplasers erfasst. Die Pulsform des FLS wird mit einem Autokorrelator (Spectra-Physics, Model 409) während der Messung überwacht. Die Pulsbreite (FWHM[4]) beträgt ca. 7±2 ps. Die Photonendichte ohne Abschwächung durch optische Neutraldichtefilter bei einer Repetitionsrate von 2 MHz und einer Laserfleckfläche von 2.94 mm^2 lag im Bereich von ϕ_{ph}=8×10^{11} cm^{-2} was einer Energiedichte von ca. ϵ_P=120 nJ cm^{-2} entspricht

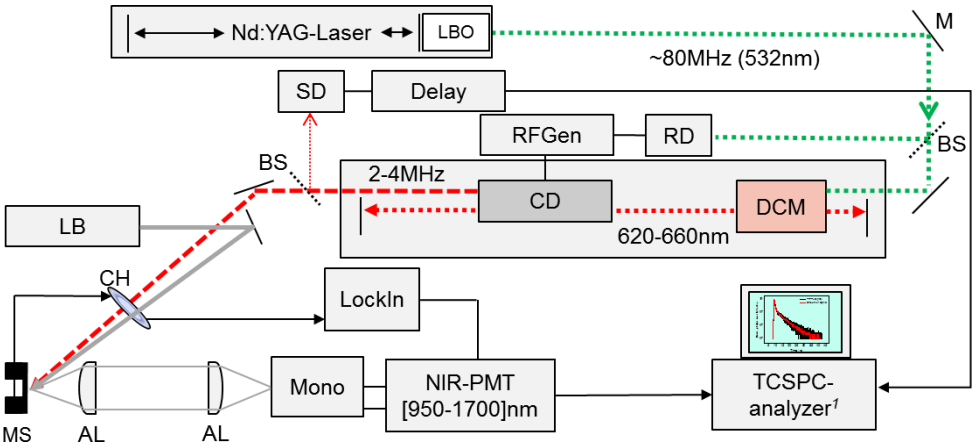


Abbildung 3.1.1: Schematische Darstellung zur Messung der TR-PL/PL. M - Spiegel, LBO - Lithiumniobat, SD - Stoppdiode, BS - Strahlteiler, RD - Referenzdiode, RFGen - Radiofrequenzgenerator, CD - Cavity-Dumper, DCM - Farbstoff, LB - Lichtbias, CH - Chopper, MS - motorisierter Probenhalter, AL - Achromatlinse, NIR-PMT - Photonenvervielfacher für den nahinfraroten Bereich.

3.1.2 Farbstofflaser

Das eingesetzte Farbstofflasersystem ist ein in sich geschlossener Kreislauf eines flüssigen, optisch aktiven Mediums, welches in einer organischen Flüssigkeit gelöst ist. Mit einer Pumpe wird die entsprechende Farbstofflösung ein freier, laminarer Flüssigkeitsstrahl erzeugt. Der auf den laminaren Abschnitt des Freistrahls im Farbstofflaser fokussierte Pumpstrahl hat eine mittlere Leistung von 600 mW. Dieser wird im gelösten Farbstoff absorbiert und regt die Farbstoffmoleküle zur Fluoreszenz an. Die Verstärkung der emittierten Strahlung des Farbstoffs wird mit einer Spiegelanordnung im Resonatorraum des FLS realisiert. Der stehende Strahl im Resonator passiert den Flüssigkeitsstrahl und stimuliert die durch den Pumplaser angeregten Farbstoffmoleküle zur Emission[5]. Die Umsetzung der

[3]Bei allen weiteren Messungen wird die Wiederholungsfrequenz des FLS auf 2 MHz eingestellt
[4]aus dem engl.: full width at half maximum
[5]detaillierte Beschreibung des Funktionsprinzips ist in [44] und [117] zu entnehmen.

Pumpleistung im Farbstoff liegt bei ca. 67%. Die Ausgangsform des verstärkten Strahls genügt der Grundform der TEM_{00}[6] mit vertikaler Polarisation. Die Modenkopplung der Pumpquelle auf einen Farbstofflaser mit gleicher Resonatorlänge wird synchrones, optisches Pumpen genannt [92].
Die Wellenlängenselektion wird durch einen Lyotfilter [117] innerhalb des Resonatorraums erreicht, welches das Prinzip der Doppelbrechung[7] nutzt. Das synchrone optische Pumpen erlaubt die direkte Übertragung der Pulszugbreite vom Pumplaser zum FLS [33]. Die angegebene Breite des Pulszugs des frequenz-verdoppelten Nd:YAG-Lasers liegt bei ca. 7 ps [121]. Messungen des Pulszugs des FLS zeigen eine ähnliche Breite des Anregungspulszugs, die je nach Bedingungen im Labor leicht variiert und im Laufe der Experimente überwacht werden muss. Das Messfenster zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen reduziert sich bei einer zur Pumpquelle synchronen Wiederholrate von ca. 80 MHz auf etwa 12.5 ps. Typische Relaxationsdauern von Dünnschichtsolarzellen $Cu(In,Ga)Se_2$ in den Ausgangszustand nach einer initialen Photoanregung liegen erfahrungsgemäß[8] im Bereich <1ns bis >400ns. Um also sicherzustellen, dass die PL zwischen zwei Photoanregungen vollständig abgeklungen ist, muss die Repetitionsrate des FLS gesenkt werden.

3.1.3 Cavity-dumping

Die nahezu stufenlose Absenkung der Wiederholrate ist eine weitere Besonderheit synchron gepumpter Farbstofflasersysteme (vgl. [44]). Das Prinzip wird *cavity dumping* genannt. Die Wirkung basiert auf einer besonderen Form der Gütemodulation, wodurch auch die Pulsfolgefrequenz geregelt werden kann. Ein *cavity dumper* wird anstelle eines Auskopplungspiegels im Resonatorraum integriert (vgl. Abbildung 3.1.1). Es handelt sich dabei um aktive Komponente, welche auf dem Grundprinzip des akusto-optischen Modulators basiert. Ein Radiofrequenzgenerator erfasst über eine Messdiode (RD) die Taktfrequenz des Pumplasers und synchronisiert diese mit dem *cavity dumper*. Je nach Taktfrequenz kann damit jeder Puls beim n-ten Umlauf aus dem Resonator ausgekoppelt werden, während der verbleibende Anteil im Resonator zur Energiespeicherung verbleibt. Die Zugrunde liegende Methode beruht auf einer akusto-optisch modulierten Bragg-Zelle. Der Radiofrequenzgenerator treibt ein Piezokristall an. Dieser ist fest mit der Bragg-Zelle verbunden und erzeugt durch Ultraschall im Kristallgitter der Zelle eine Modulation der Kristallebenen. Die ständige Änderung der Lage der Kristallebenen induziert eine permanente Änderung des Reflexionswinkels und somit eine Modulation des Brechungsindex. Die Wirkung dieser Modulation gleicht einem Beugungsgitter. Synchron zu der Pumpumlauffrequenz und zu dem RFGen-Puls wird die Güte des Resonators für einen kurzen Zeitabschnitt Δt stark herabgesetzt wird, d.h. die Braggreflexion erreicht. Dadurch kann die gesamte gespeicherte Resonatorenergie vollständig ausgekoppelt [22, 118] werden.

[6] Bedingt durch den zylindrischen Querschnitt des Lasers unterliegt die Intensitätsverteilung des Strahlprofils im Idealfall der Gaußverteilung [44].
[7] Birefringent Filter Model 573
[8] [81, 110, 109, 43, 78, 65, 97, 107]

Der Vorteil zu üblicherweise verwendeten Systemen mit Güteschaltern liegt in der Pulsenergie, die verglichen mit dem Prinzip des *cavity dumpers* bis auf den Faktor 35 darunter liegt [92]. Bei dem beschriebenen Prinzip handelt es sich um ein geschlossenes System, d.h. der cavity dumper ist fest im Resonator fixiert. Im Normalfall werden folglich auch Rauschsignale sowie schwache Moden verstärkt ausgekoppelt. Diese entstehen unter anderem durch veränderte Emissionseigenschaften des eingesetzten Farbstoffs infolge der Degradation. Zusätzliche Transversalmoden, die aufgrund gestörter Zylindersymmetrie des Resonators durch zusätzliche Bauelemente entstehen können sich zudem mit im Idealfall erwarteten Gauß-Profil (TEM_{00}) überlagern. Die Summe der Störungen kann zu einer Verbreiterung des ursprünglichen Pulszugs im Vergleich zur synchronen Pumpquelle führen [92]. In der vorliegenden experimentellen Architektur ließ sich jedoch keine nennenswerte Verbreiterung des Pulses feststellen. Beide Teilsysteme sowohl Pumpquelle als auch der synchron gepumpte Farbstofflaser weisen etwa die gleiche Halbwertsbreiten von ca. 7 ps auf. Die explizite Abhängigkeit der Repetitionsrate auf die Abklingdynamik der PL angeregter Solarzellen wurde nicht betrachtet.

3.2 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Der zeitliche Verlauf des abklingenden PL-Signals wird mit Hilfe eines kommerziellen TCSPC-Moduls[9] ausgewertet. Das Funktionsprinzip der TCSPC[10]-Methode ist in Abbildung 3.2.1 veranschaulicht. Die Messung basiert auf der statistischen Erfassung einer

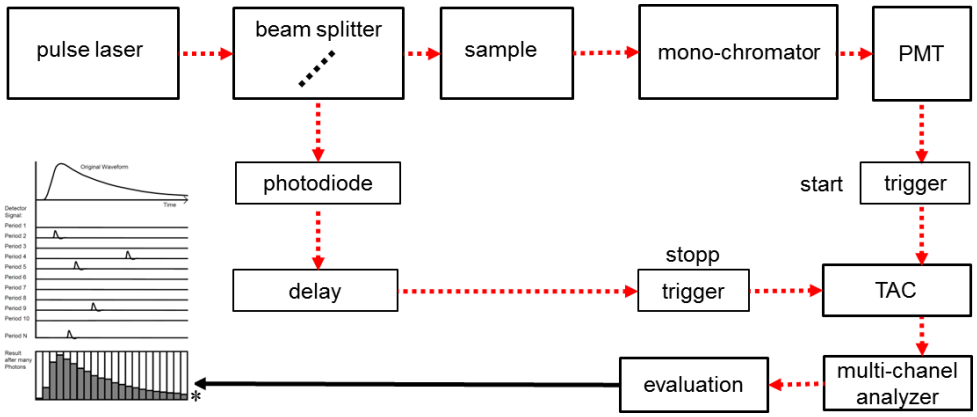


Abbildung 3.2.1: Schematische Darstellung der TCSPC-Methode (*[6]).

großen Anzahl an unabhängigen Ereignissen. Das Grundprinzip beruht darauf, pro Anregungspuls nur ein Photon zu messen. Das mittlere zeitliche Verhalten eines makroskopischen Zustands lässt durch die Musterfunktion beschreiben, die entweder ein mikroskopischer Zustand über einen hinreichend langen Zeitraum beschreibt (Zeitmittelwert)

[9] SPC150 von Becker&Hickl GmbH
[10] aus dem engl.: Time Correlated Single Photon Counting

oder alle möglichen mikroskopischen Zustände zu einen bestimmten Zeitpunkt (Scharmittel). Anders ausgedrückt verhält sich die Abklingdynamik einer großen Anzahl nicht wechselwirkender Teilchen, statistisch genauso wie ein einzelnes Teilchen. Die diesem Ablauf zugrunde liegenden statistischen Zusammenhänge basieren auf dem Ergodentheorem. Dieses Messprinzip wurde von einer Reihe der Autoren beschrieben. Zur Übersicht dient das Standardwerk *O'Connor und Phillips* aus dem Jahr 1984 [77].
Für die Messung solcher statistisch-unabhängiger Ereignisse, wird die Strahlführung des Lasers zwischen der Probe und der Stoppdiode (SD) mit Hilfe des Strahlteilers (BS) aufgeteilt. Jeder Laserpuls generiert in der Stoppdiode ein Signal, welches über eine elektronische Verzögerungsstrecke (Delay) zur TCSPC-Karte geleitet wird. Dadurch wird für jedes durch den Laser erzeugtes PL-Signal ein entsprechendes, zeitlich synchrones Stoppsignal zur Verfügung gestellt. Der Pulszug regt das Probenmaterial zur Photolumineszenz an. Die Emission der PL wird auf den Eingangspalt des Monochromators fokussiert und nach der Wellenlängenselektion im Monochromator vom Detektor registriert. Das so erzeugte Detektorsignal startet die definierte Aufladung eines Kondensators im Zeit-Amplituden-Konverter (TAC[11]). Die im TAC zeitlich-generierte, lineare Spannungsrampe wird durch das Signal der Stoppdiode gestoppt. Die Verzögerung des Stoppsignals durch den Delay kann variabel angepasst werden. Die TAC-Zyklen sollen immer zu einem konstanten Zeitpunkt stoppen, wenn ein Triggersignal am Detektor generiert wird und eine Zählung startet. Ferner muss die Verschiebung so angepasst werden, dass ein voller Abklingprozess erfasst wird und zwei aufeinanderfolgende Ereignisse nicht im selben Zeitfenster erscheinen. In der Abbildung 3.2.2 ist die Methode des sogenannten *reverse triggering* dargestellt.

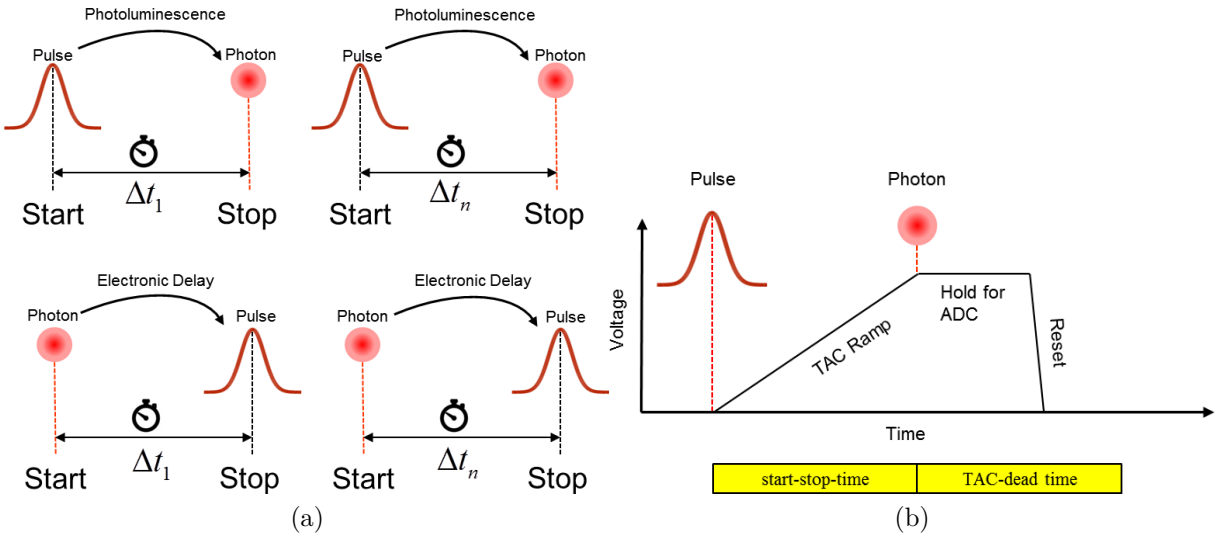


Abbildung 3.2.2: Exemplarische Veranschaulichung der inversen Messung sowie schematische Darstellung des Messprinzips mit der Zeit-Spannungs-Rampe (Idee zur Darstellung aus [126]). (a) Konventionelles (oben) und inverses Triggern (unten) (b) TAC-Prinzip

[11] aus dem engl.: time to amplitude-converter

Der Vorteil liegt darin, dass zu jedem registrierten Photon ein entsprechendes Stoppsignal vorliegt. Jedes durch ein Photolumineszenzphoton ausgelöste Messintervall braucht eine Zeit um durch die Elektronik abgearbeitet zu werden und verursacht somit die entsprechende Totzeit in der kein weiteres Photon registriert werden kann. Beim herkömmlichen Triggern durch die Diode, würde jeder Laserpuls die Spannungsrampe im TAC starten, unabhängig davon ob der Detektor ein Photon aus der PL registriert oder nicht. Die Detektionsrate würde der Wiederholrate des Lasers entsprechen. Dies hätte einen entschiedenen Nachteil, dass jeder Puls die Messung startet, aber nicht bei jeder Messung kann ein Photon detektiert[12] werden. Jede gestartete Messung verursacht aber trotzdem eine Verzögerung der Elektronik. Das inverse Triggern stellt sicher, dass nur am Detektor registrierte Photonen ein Messintervall starten, welches durch die Stoppdiode beendet wird. Zusammen mit der Repetitionsrate und dem Delay wird die Startzeit des jeweiligen Photons bestimmt. Mit dieser Methode werden also unnötige Starts vermieden und dadurch die SNR-Dynamik[13] verbessert.
Die einzelnen Werte der TAC-Spannungsamplitude werden in einem 4096-Kanal Schieberegister gespeichert. Für jede Wiederholung eines bestimmten Spannungswerts wird das Schieberegister um eins erhöht. Die hinreichend große Zahl der Pulse liefert eine ausreichend hohe Anzahl an registrierten Ereignissen[14] (s. Abbildung 3.2.1). Entsprechend der zeitabhängigen Häufigkeit der vom Detektor registrierten Photonen kommt es zu einem Histogramm des Abklingverhaltens der von der Probe emittierten Strahlung. Die Einhüllende des Histogramms definiert eine genaue zeitliche Abklingdynamik des photogenerierten Ensembles bei einer gepulsten Photoanregung.

3.2.1 Geometrische Strahlführung und Signaldetektion

Wie in Abbildung 3.2.1 dargestellt, wird der Laserstrahl über ein Spiegelsystem (M) zur Probe gelenkt, wobei ein Teil des Strahls auf die sensitive Fläche einer Stoppdiode (SD) ausgekoppelt wird. Die Probe wird auf einer (X-Y-Z) beweglichen Einheit (MS) fixiert und unter einem Winkel von ca. 45° bestrahlt. Darüber hinaus können Solarzellen elektrisch kontaktiert werden. Die Fläche des Laserflecks auf der Probe wurde mit einem Profilometer bestimmt. Der Anregungsfleck hat aufgrund der schrägen Einstrahlung eine elliptisch geformte Fläche von ca. A$\approx 3\,mm^2$ dargestellt in der Abbildung 3.2.3b. Die Stabilität der Anregungsleistung der gepulsten Quelle wurde über einen Zeitraum von mehr als 60 min. ($\gg$ Messzeit) kontinuierlich überprüft. Diese schwankt im Mittel um 1 % (s. Abbildung 3.2.3a). Die durch den Laserpuls in der Probe erzeugte Lumineszenz wird mittels eines Achromat-Linsensystems (AL) durch einen Kantenfilter auf den Eingangsspalt eines Einfachmonochromators abgebildet. Um eine bestmögliche Dynamik des SNR-Verhältnisses

[12] Einige Kriterien für die Erfassung der Photonen sind in Kapitel 3.2.5 zusammengefasst. Diese können entweder digital durch die entsprechende Software oder an der Messhardware verändert werden.

[13] aus dem engl.: signal-to-noise ratio

[14] Im Schnitt werden bei einer vollständigen Messung des Abklingvorgangs je nach Bedarf zwischen 10^5 und 10^7 Einzelereignisse detektiert (s. Abbildung 3.2.1 (*)). Die sogenannte Sammelzeit kann zwischen einigen Sekunden und Stunden variieren.

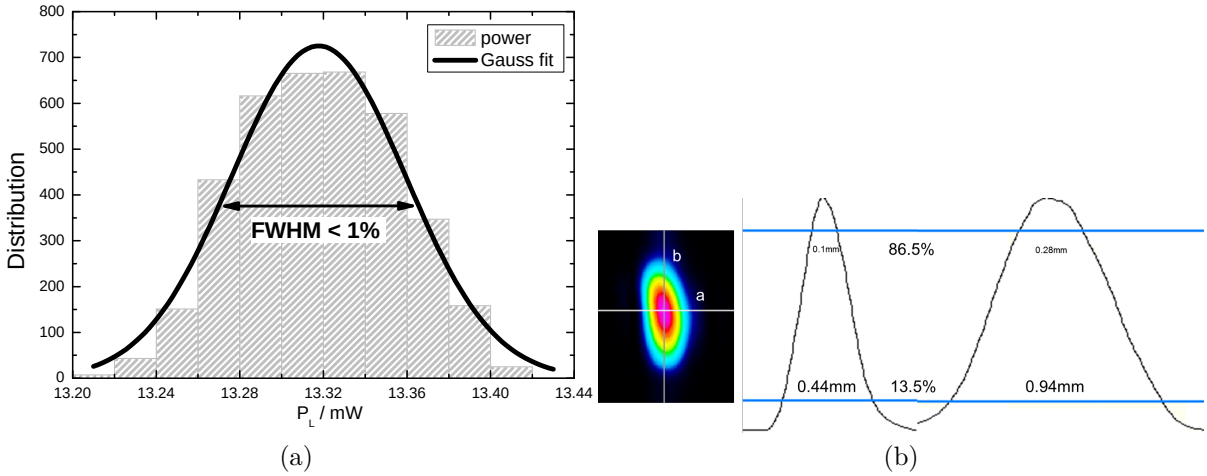


Abbildung 3.2.3: (a) Zeitliche Schwankung der Stabilität des FLS sowie die Daten des Anregungsflecks gemessen mit einem Profilometer mit jeweils der Breitachse a) und der Längsachse b). (b) Profil des Anregungsflecks und die dazugehörigen Zahlenwerten zur Bestimmung der Anregungsfläche.

zu erhalten und um eine definierte spektrale Auflösung zu gewährleisten, verfügen der Eingang sowie der Ausgang des Monochromators über manuell regelbare Spalte. Für ein bestmögliches Signal-Rausch-Verhältnis bei ausreichend geringen spektralen Auflösungsvermögen (ca. 15 nm) hat sich für weitere Messungen die Breite des Eingangs- und Ausgangsspalts des Monochromators von 1 mm bewährt.
Für die Erfassung der PL im NIR-Bereich dient ein Peltier-gekühltes NIR[15]-PMT[16]-Modul (Hamamatsu H10330-75) mit einer spektralen Breite von 950 bis 1700 nm.

3.2.2 Zeitabhängige apparative Verbreiterung

Der Verlauf der Abklingdynamik $y_{PL}(t)$ nach einer gepulsten Photoanregung ist ein Ergebnis der Faltung des tatsächlichen Signalverlaufs $S(t)$ mit der Systemantwortfunktion $f_{TF}(t)$ (IRF[17])

$$y_{PL}(t) = (S * f_{TF})(t) = \int dt' S(t') f_{TF}(t - t'). \tag{3.2.1}$$

Dieser Ansatz gilt nur im Falle einer kontinuierlichen Verteilung der berechneten Daten. Diskretisierte Signale mit äquidistanten Abschnitten k und einer gewissen Breite Δt werden mit einer Faltungssumme approximiert. In [47] wird dafür eine quantisierte

[15] aus dem engl.: near infra-red
[16] aus dem engl.: photo multiplier tube
[17] aus dem engl.: instrumental response function - im Weiteren als zeitabhängige Transferfunktion $f_{TF}(t)$ bezeichnet

Beschreibung ($y_{PL}(t) \rightarrow y_{PL}(t_k)$) von Zählereignissen vorgeschlagen.

$$y_{PL}(t_k) = \sum_{t=0}^{t=t_k} S(t_k) f_{TF}(t - t_k) \Delta t. \tag{3.2.2}$$

Die Funktion $y_{PL}(t_k)$ über alle gezählten, äquidistanten Zeitabschnitte t_k mit unterschiedlichen Intensitäten $S(t_k)$ ergibt das Histogramm der Zählereignisse. Im asymptotischen Fall Δt=0 geht die Summe in Gleichung 3.2.1 über.
Durch die Apparatefunktion kann die Einhüllende der TR-PL-Messung über die Zeit verzerrt werden. Dies fällt vor allem stark ins Gewicht, wenn die Abklingdauern der PL-Signale im Bereich der Halbwertsbreite (FWHM) der Transferfunktion liegen. Verschiedene Quellen geben abweichende Empfehlungen ab, wann die Entfaltung eingesetzt werden muss.

- [77] besteht darauf, aus jeder Messung die Transferfunktion zu entfalten. Es muss erwähnt werden, dass die genannte Literatur vor mehr als 30 Jahren verfasst wurde. Diese Empfehlung basiert auf Messungen mit veralteten Messsystemen, deren apparative Verbreiterung durch Einsatz von langsamen Anregungsquellen mit FWHM $\geq$1 ns deutlich über den jetzigen lagen.

- [47] gibt keine quantitative Orientierung für die Anwendung der Gleichung 3.2.2 an. Angaben dieser Quelle fassen die Problemlösung in einer ausgedehnten Variante zusammen. Es werden einige Punkte parallel diskutiert und anhand statistischer Untersuchungen untermauert. So ist die Meinung des Autors, dass vor allem kurze Transienten am Anfang der Messkurve durch die Faltungssumme stark beeinflusst werden können sowie Zeitabschnitte am Ende der Abklingkurve, die mit dem Rauschen überlagert sind. Hieraus folgt die Aussage, dass die Entfaltung eine zwingende Maßnahme für diejenigen Materialien notwendig ist, deren Abklingdynamik im Bereich der zeitabhängigen Transferfunktion liegt. Andere Möglichkeiten lassen sich nicht ableiten bzw. werden offen gelassen.

- Die Entwickler des verwendeten TCSPC-Moduls laut [6] beschränken sich auf die Angabe, dass die Form der Lumineszenz-Abklingkurve sich nur im Bereich der Transferfunktion ändert. D.h. wenn die Messung um einige 100 ps die Transferfunktion an der abfallenden Flanke überschreitet, hat diese keinen messbaren -oder ausrechenbaren Einfluss für den weiteren Verlauf des Signals und ist somit vernachlässigbar.

Insbesondere ist die Messung der Apparatefunktion für Detektion im nah-infraroten Bereich durch das Fehlen entsprechender Medien, die in diesem Wellenlängenbereich emittieren und gleichzeitig eine entsprechend schnelle Abklingdynamik aufweisen als sehr aufwendig. Im Allgemeinen wird daher in der Literatur, die sich mit physikalischen Problemen in diesem Spektralbereich beschäftigt auf die Entfaltung der Transferfunktion verzichtet, da keine entsprechenden Daten existieren.
Demgegenüber finden die meisten Betrachtungen bei wissenschaftlichen Arbeiten im Bereich der chemischen sowie biophysikalischen Forschung, dem Ursprung der Anwendung

der korrelierten Einzelphotonenzählung, im sichtbaren Spektralbereich statt. Hier dominieren größtenteils sehr schnelle Prozesse im sub-nanosekunden Bereich. Weiterhin existieren viele Möglichkeiten bzw. Medien, solche apparativen Einflüsse, über einen breiten Spektralbereich zu erfassen. In diesem Forschungsbereich ist die Transformation der Daten mit Hilfe der Entfaltung der Apparatefunktion aus den gemessenen Daten eine notwendige Maßnahme. Mehr zu diesem Thema, insbesondere zu der letztgenannten Anwendungen, ist der Quelle [47] zu entnehmen.

3.2.3 Messung der zeitlichen apparativen Verbreiterung

Die Verbreiterung der Transferfunktion wird maßgeblich durch die detektierte Wellenlänge beeinflusst. Bedingt durch das dispersive Medium des Monochromators müssen einzelne Wellenlängen des PL-Signals unterschiedliche optische Wege durchlaufen. Um diesen Effekt zu minimieren, können sphärische sowie chromatische Aberrationen durch Einsatz von Sammellinsen hoher Güte signifikant reduziert werden - wenn auch nicht gänzlich vermieden. Weiterhin hängt die Transferfunktion von den Parametereinstellungen des TCSPC-Moduls ab, wie TAC, CFD, SYNC, ADC, beschrieben im Kapitel 3.2.5. Sämtliche dieser Einstellungen müssen bei den Messungen der TR-PL beibehalten werden. Darüber hinaus spielt die Verstärkung des Detektors sowie die über die Zeit leicht schwankende Eigenschaften des FLS, wie Pulsbreite sowie die Wellenlänge eine geringfügige Rolle. Autoren in [6] erwähnen, dass für die Auswertung der Transferfunktion identische Kanalnummer sowie -breite zwischen der Messung der PL und der Apparatefunktion benutzt werden müssen. Ferner konnte keine direkte Wirkung der Filter, Strahlteiler, Variation der Anregungsleistung sowie Sammelparameter auf die Verbreiterung der $T_{PL}(t)$ beobachtet werden. Spektral aufgelöstes Verhalten des Systems auf die Messung wurde nicht durchgeführt[18]. Es existiert nur eine einzelne Messung des Anregungspulses, dem nichtverdoppelten Anteil der Wellenlänge des Nd:YAG-Pumplasers[19] bei λ_{exc}=1064 nm. Die Verbreiterung durch die Apparatur bei der Detektionswellenlänge λ_{det} = 1064 nm beträgt im hier verwendeten Aufbau ≈200 ps. Finden Messungen in diesem Spektralbereich statt, so kann Gleichung 3.2.2 angewendet werden. Da die optischen Wege der Lumineszenzstrahlung gleich bleiben und das dispersive Medium keine unstetigen Sprünge aufweist, wird eine kontinuierliche Änderung der Systemantwortfunktion erwartet. Wie stark sich die Verbreiterung spektral ändert, lässt sich jedoch nicht vorhersagen. In der Abbildung 3.2.4 ist die Messung der Transferfunktion für das beschriebene System dargestellt. Als Vergleich wird die simulierte Gauß-Verteilung des eingekoppelten Pulses mit einer Halbwertsbreite von FWHM≈ 100 ps gezeigt. Deutlich ist eine Verbreiterung zwischen dem

[18]Das Problem lag an der Auswahl der lumineszierenden Medien mit dem entsprechenden Zerfallsverhalten. Die bedeutet Abklingzeiten im ps-Bereich bei verschiedenen Wellenlängen im nah-infraroten Bereich und einer Anregungswellenlänge von λ=650 nm.

[19]Die Messung entstand aus dem vorangegangenen System mit einer Pulsbreite von ca. 95 ps [120]. Die gleiche Messung bei dem beschriebenen System stellt sich durch die verschweißte Cavity des Lasers als impraktikabel dar. Jedoch erwartet man eine ähnlich dimensionierte Systemantwort bei kleinerer Halbwertsbreite des Pulses, da die optischen Wege sowie der PMT unverändert sind.

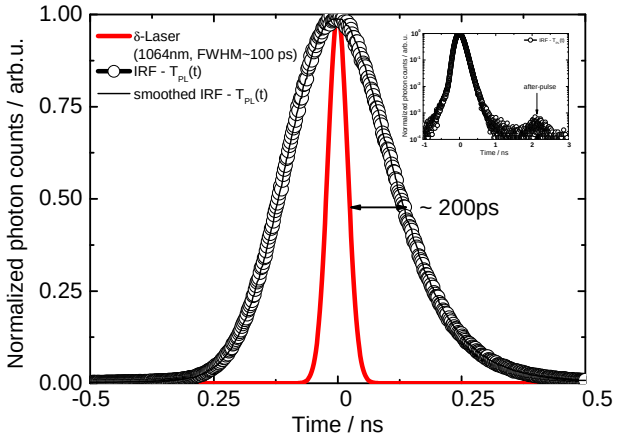


Abbildung 3.2.4: Darstellung der Transferfunktion $T_{PL}(t)$ im Vergleich zum Anregungspuls der nicht-verdoppeltem Anteil der Wellenlänge des Nd:YAG-Pumplasers bei λ_{exc}=1064 nm. TAC-Parameter: Range 50 ns, Gain 6, Kanalbreite 2.04 ps. CFD-Parameter: LimitLow 300 mV, Amplitudennullpunktdurchgang 0 mV. SYNCH-Parameter: Schwellenspannung 96 mV. ADC: Auflösung bei 4096, Zählereignisse 2000 s^{-1}

idealen Fall und der tatsächlichen Messung zu sehen. Darüber hinaus ist ein zweites Maximum, in der Abbildung 3.2.4 im kleinen Bild, in den gemessenen Daten nach ca. 2 ns zu sehen. Dabei handelt es sich um das sogenannte Störpulsen[20], das durch gestreute Sekundärelektronen zwischen den Dynoden des PMT verursacht wird. Die Intensitäten unterscheiden sich zwischen dem Primär -und dem Sekundärpuls um mehr als 3 Größenordnungen. Es wird davon ausgegangen, dass keine negativen Effekte durch Störpulse in der Messung entstehen. Zumal die Relaxationseffekte untersuchter Proben der Solarzellen auf deutlich längeren Zeitskalen ablaufen. Näheres zur Entstehung solcher Effekte ist in [6] zu entnehmen.

3.2.4 Bestimmung der synthetischen Transferfunktion

Wie oben beschrieben erweist sich die experimentelle Bestimmung der apparativen Verbreiterung als aufwendig und kann zu einem hohen systematischen Fehler führen. Zusätzlich zur Schwierigkeiten bei der Messung der Transferfunktion können verschiedene Faktoren, wie z.B. der Rauschpegel, sich tendenziell nachteilig auf die Entfaltung nach Gleichung 3.2.2 auswirken. Daraus resultierend kann die Berechnung die Messergebnissen deutlich mehr verzerren als gar keine Korrektur (vgl. Abbildung 3.2.5). In der Abbildung 3.2.5 ist deutlich zu sehen, wie verschiedene Bedingungen die Faltungssumme verfälschen können. Die oberen Bilder zeigen das Messsignal (schwarz) und die Systemantwortfunk-

[20] Dieser Effekt wird in der englischen Literatur *after-pulsing* genannt

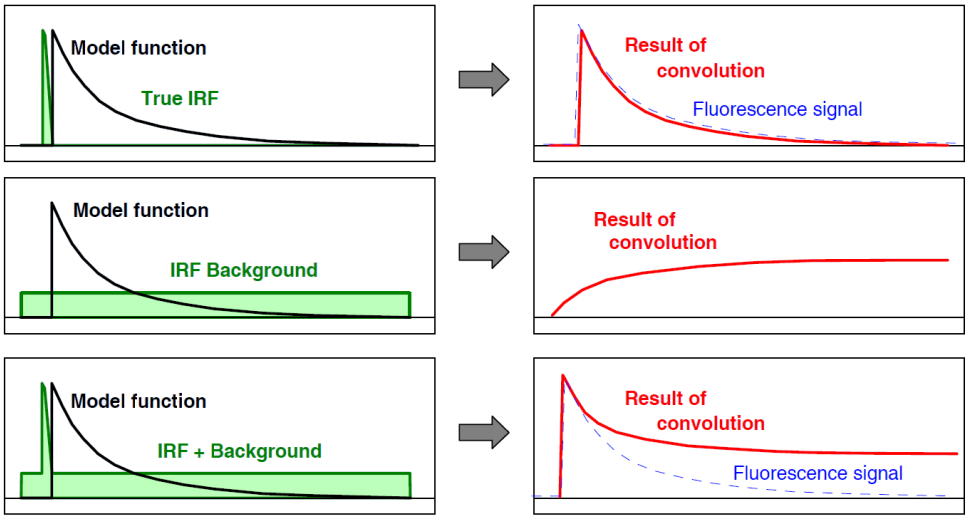
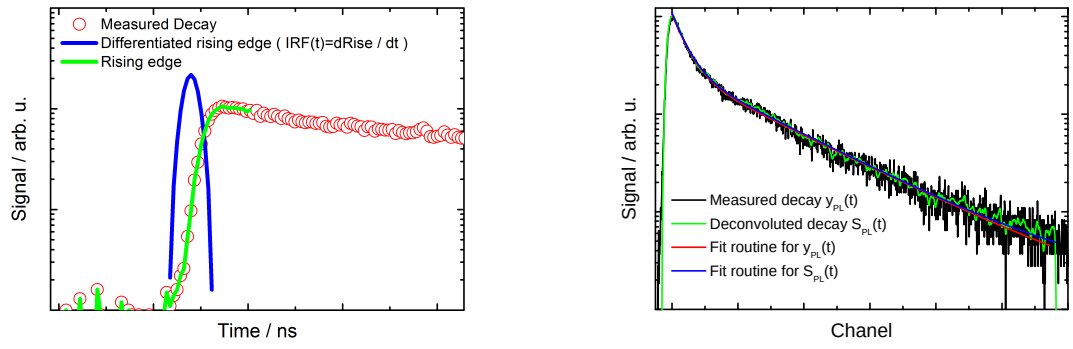


Abbildung 3.2.5: Exemplarische Darstellung des Einflusses einer ungeeigneten Systemantwortfunktion auf die Messungen der TR-PL aus [6].

tion (grün) sowie das Ergebnis der Entfaltung. Hier ist sichtbar, dass eine relativ zur Abklingzeit der Messung kurze Transferfunktion keinen nennenswerten Einfluss auf die tatsächliche Abklingdynamik aufweist. Wird in die Operation nun ein hoher Rauschpegel addiert, kann eine vernachlässigbare Größe aus einem niedrigen Rauschpegel, zu einer starken Verzerrung führen (die unteren Bilder). Insbesondere macht sich dieser Einfluss bei der verlängerten Flanke der Abklingkurve bemerkbar. Hier gleichen die gezählten Ereignisse zwischen dem synchronisierten Signal und dem unsynchronisierten Rauschen. Die gleichmäßige Verteilung über alle Kanäle führt zur einen starken Gewichtung und dadurch zu einem hohen Unsicherheitsfaktor bei der Berechnung der Faltungssumme.
Eine deutlich einfachere und auch praktikablere Methode wird in der Anleitung [6] des benutzten TCSPC-Moduls vorgeschlagen. Sofern das Abklingverhalten gegenüber der Transferfunktion $T_{PL}(t)$ lang ist, spiegelt die Anstiegsflanke die apparative Größe integrativ wider. Wird eine Ableitung dieses Bereichs $dRise/dt$ gebildet, so entspricht das Ergebnis näherungsweise der sogenannten synthetischen Systemantwortfunktion. Das Vorgehen ist in Abbildung 3.2.6a am Beispiel einer realen Messungen dargestellt. Das Resultat entspricht der experimentell gemessenen Transferfunktion. Je nach Messung variiert die berechnete Halbwertsbreite $FWHM_T = 200 \pm 20\,ps$. In der Abbildung 3.2.6b ist der Einfluss der Faltungssumme auf die experimentelle Daten dargestellt. Deutlich ist zu sehen, dass für das vorliegenden Abklingverhalten industriell gefertigter Dünnschichtsolarzellen Cu(In,Ga)Se_2 kein nennenswerter Vorteil zu nicht gefaltetem Signal bestimmt werden kann. Die Abweichungen liegen im Schnitt bei ca. 4%, was unter gegebenen Bedingungen[21] unter der experimentellen Genauigkeit liegt. Dieses Resultat wird auch in [6] bestätigt, womit eine synthetische Signalantwortfunktion für die Korrektur langer Abklingkurven als ausreichend klassifiziert wird. Auch wenn das Grundrauschen aus der

[21] Die Parameterstudie in der Aussagen über die Messgenauigkeit der Aufbaus gemacht werden, ist im Forschungsbericht [19] veröffentlicht.



(a) (b)

Abbildung 3.2.6: (a) Graphische Darstellung zur Bestimmung der synthetischen Systemantwortfunktion $T_{PL}(t)$. (b) Ergebnis der Entfaltung nach Gleichung 3.2.2.

Umgebung vollständig unterdrückt ist, können Störpulse (vgl. Abbildung 3.2.4) höherer Ordnung[22] auftauchen und durch Superposition des „offsets“ mit der eigentlichen Messung die Faltungssumme stark verfälschen. Dennoch muss erwähnt werden, dass bei kurzen Abklingkonstanten im Bereich der $T_{PL}(t)$, eine Entfaltung mit einer gemessenen Apparatefunktion notwendig[23] ist.

3.2.5 Vorgaben und Kriterien zur Kontrolle der Messparameter

Mit Hilfe der einstellbaren Parameter des TCSPC-Moduls lässt sich der Einfluss einzelner Störfaktoren effektiv reduzieren, wie z.B. Hintergrundrauschens. In den folgenden Kapiteln werden einige Ansätze erklärt.

Pile-Up

Die Messelektronik benötigt eine gewisse Zeit um ein Zählereignis zu bearbeiten. In dieser Zeit muss sichergestellt werden, dass kein weiteres z.B. ein verzögertes Photon den Detektor erreicht. Dieses ist für die Messung verloren und kann eine Unterbestimmung der langsamen Zerfallskomponente verursachen [92]. Die Wahrscheinlichkeit der Bevorzugung früher Photonen steigt mit der Photonendichte und wird *Pile-Up*-Effekt genannt. Dieser

[22] Dies ist nie auszuschließen. Daher wird immer empfohlen, sofern eine gemessene Transferfunktion benutzt wird, diese vor jeder Messung zu bestimmen [6].

[23] Alle Studien, die hier zusammengefasst sind, wurden an industriell gefertigten Dünnschichtsolarzellen $Cu(In,Ga)Se_2$ durchgeführt. Die PL-Signale klingen in Zeitbereichen von über 100 ns ab, so dass aus unserer Sicht keine Entfaltung notwendig erscheint.

Effekt hat zur Folge, dass die tatsächliche Abklingdynamik durch Zählung nur „früher“ Photonen verzerrt wird und somit schneller erscheint oder teilweise nicht-lineare Effekte verursacht. Zwar ließe sich diese Verzerrung teilweise mathematisch herausrechnen, jedoch bleibt ein Aspekt der Unsicherheit erhalten, der vor allem von experimentellen Bedingungen abhängt.
Zur Vorbeugung wird die von der Bestrahlungsstärke der Probe abhängige Zählrate mit Hilfe optischer Neutraldichtefilter herabgesetzt. Bei einer hinreichend niedrigen Zählrate im Vergleich zur Anregungsfrequenz unterliegt die TCSPC-Methode der *Poisson-Verteilung* [77]. Es wird eine maximale Zählrate von 0.001% oder darunter empfohlen. Der Hersteller des TCSPC-Moduls [6] gibt für die Zählrate 0.1% bis 0.01% der Wiederholrate des Lasers ein festes Orientierungsintervall an. Bei einer Wiederholrate von 2 MHz während aller Studien wurde die Anzahl der Zählereignissen von 2000 s^{-1} nicht überschritten. Eine mögliche Verzerrung durch zu Pile-Up kann somit vollständig ausgeschlossen sein.

Constant Fraction Descriminator - CFD

Für eine fehlerfreie Zählung der detektierten Photonen muss aus dem gemessenen Signal ein zeitlich unabhängiges Startkriterium gewonnen werden. Bei jeder Messung der Differenz zwischen Anregungspuls und Zählereignis unterliegt das Messsignal natürlicher Zeit -sowie Amplitudenschwankung. Wird ein gaußförmiger elektrischer Puls als Zählereignis angenommen, so führt eine zufällige Verstärkung der Einzelphotonen im Detektor [6] zur zeitlichen Fluktuation der Signalstärke. Konstanter Schwellenwert der Signalausgangsspannung kann also nicht zur Zuordnung der zeitlichen Differenz zwischen der Anregung und der Detektion benutzt werden. Mit einem *Constant Fraction Descriminator - CFD* wird das Problem gelöst. Dazu wird das Eingangssignal in zwei Teilpulse geteilt, von denen einer zeitlich verzögert und invertiert wird. Die zusammengeführte Summe der Teilsignale weist eine minimierte zeitliche Fluktuation im Amplitudennullpunktdurchgang (ZCL[24]) auf. Die zeitliche Schwankung aufgrund verschiedener Signalamplituden wird also elektronisch im Kreuzungspunkt beider Teilpulse temporär stabilisiert (s. Abbildung 3.2.7). Darüber hinaus werden mit dieser Methode Rauschsignale aus der Umgebung sowie Hintergrundpulse des Detektors gefiltert. Ein CFD wird für Detektion -und Referenzsignale eingesetzt. Die Signalschwankungen hängen nur noch von der natürlichen zeitlichen Fluktuation der Anregungsquelle ab.

[24] aus dem engl.: zerro cross level

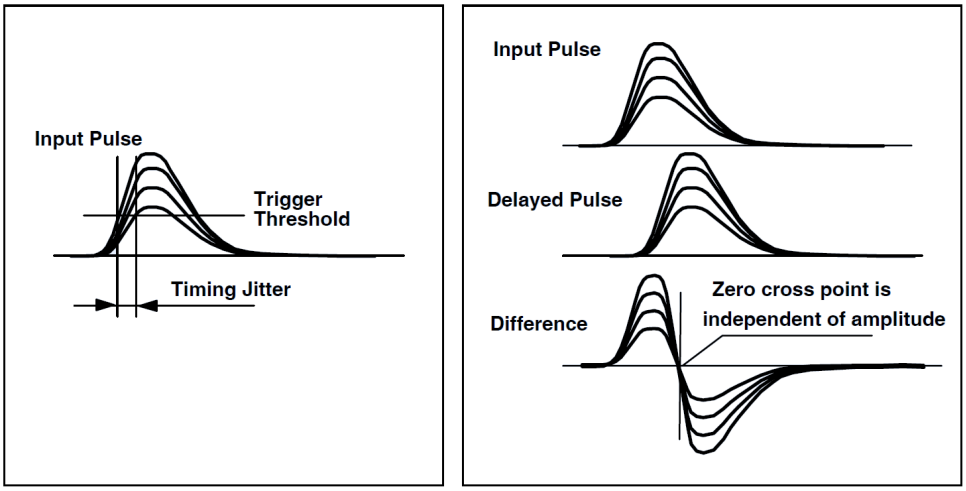


Abbildung 3.2.7: Exemplarische Darstellung des Triggerns mit dem CFD sowie mit Hilfe der Anstiegsflanke des gepulsten Signals aus [6].

Limit-Low

Lässt sich die Hintergrundbeleuchtung während der Messung nicht vollständig vermeiden, kann deren Einfluss digital eingegrenzt werden. Die Schwellenspannung für das Detektieren des zeitlich zufällig verteilten Photonenstromes muss so eingestellt werden, dass ein günstiger Signal-Rausch-Abstand vorliegt. Wird dieses Limit zu niedrig eingestellt, erhöht sich zwar das Messsignal aber auch das Rauschen am Detektor erheblich. Bei zu hohen Limits wird das Rauschen minimiert aber auch PL-Signale bei kleinen Anregungsdichten sind dann nicht mehr messbar, wodurch die nutzbare Dynamik der Messung deutlich reduziert wird. Eine gute Orientierung wird beim blockierten Laser und offenen Detektor erreicht[25]. Wenn die Zählrate bei einigen wenigen Ereignissen pro Sekunde liegt, dann ist die TCSPC-Karte richtig für die jeweiligen Bedingungen eingestellt.

Rauschpegel

Wird die angelegten Betriebsspannung an den Dynoden des PMT's erhöht, steigt die Empfindlichkeit des Detektors an. Gleichermaßen wird sowohl das Messsignal als auch das unspezifische Rauschen verstärkt. Dieser Störgröße ist unmittelbar abhängig vom thermischen Detektrorauschen, von der Umgebungsbeleuchtung sowie der Messelektronik. Ein Optimum der Betriebsspannung ist erreicht, wenn die Signalempfindlichkeit maximal und der Rauschpegel niedrig ist. Dieser Wert wurde bei U_B=-800 V ermittelt und über die durchgeführte Versuchsreihe nicht verändert. Dennoch lässt sich das Rauschen

[25]Mit Hilfe dieser Einstellung kann auch bei Tageslicht gemessen werden. Grundsätzlich wird das Programm an diejenige Situation angepasst, bei welcher die Messung stattfindet. Sie muss vor jedem Experiment überprüft werden.

nicht vollständig vermeiden und erzeugt in jedem Kanal des TAC eine Überlagerung mit der gemessenen Abklingdynamik. Die zusätzlicher Zählung variiert zwar über alle Kanäle leicht, lässt sich aber vereinfacht als ein konstanter Rauchpegel interpretieren [6]. Sofern keine zeitliche Abhängigkeit besteht, kann in der mathematische Modellierung der Relaxationskinetik angeregter Ladungsträger als eine Summe aus dem Rauschpegel selbst und dem jeweiligen Model beschreiben. Exemplarisch ist in der folgenden Gleichung diese Überlagerung anhand eines multiexponentiellen Models dargestellt

$$y_{PL}(t) = y_0 + \sum_{i=1}^{n} A_i \exp(-t/\tau_i), \tag{3.2.3}$$

wobei τ_i die Abklingkonstante mit der jeweiligen Komponente A_i und y_0 der konstante Rauschpegel ist.

3.2.6 Messung der Pulsbreite des FLS

Mit ca. 7 ps ist die mittlere Halbwertsbreite des Pulszugs entscheidend zu kurz für eine elektronische Erfassung. Der wesentliche Aspekt der Messung von optischen Signalen auf der ps-Skala basiert auf dem Prinzip des Laufzeitunterschieds. Unter der Annahme der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit im Medium werden mit Hilfe der opto-elektronischen Messung optische Wegdifferenzen in Zeitunterschiede umgewandelt.
Dabei wird der ankommende Strahl in zwei identische Teilstrahlen reeller momentaner Intensität $I_{0,i}$ aufgeteilt, wobei einer davon in einer variablen Teilstrecke optisch verzögert wird. Beide Teilstrahlen werden in einem nichtlinearen Kristall wieder zusammengeführt und die zweite harmonische Summenfrequenz erzeugt

$$I_k(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_1(t) I_2(t+\tau) dt \tag{3.2.4}$$

wobei τ die Verzögerungszeit ist. Voraussetzung für die Gl.3.2.4 ist eine räumliche und zeitliche Korrelation beider Teilstrahlen. Bei gaußförmig-angenommener Intensitätsverteilung beider Teilstrahlen weicht die gemessene Autokorrelation um einen Faktor $\sqrt{2}$ von der tatsächlichen Halbwertbreite ab [119], so dass gilt

$$\frac{A_{mess}}{\sqrt{2}} = A_{real} \tag{3.2.5}$$

Das Verfahren dient nicht nur der Messung der Halbwertbreite, sondern ist überaus wichtig für die korrekte Justierung des FLS-Aufbau sowie der Überwachung des Verhaltens während langer Messreihen. Insbesondere thermische Ausdehnung der apparativen Komponenten kann die Resonatorlänge entscheidend verändern und die Pulsbreite beeinflussen, wodurch besonders die mittlere Anregungsleistung stark variieren kann. Dadurch verändert sich die Form der dargestellten Autokorrelation [26]. Die Resonatorlänge ist justierbar und die dargestellte Pulsform dient lediglich zur Sichtprüfung optimaler Einstellung.

[26] Oft wird das Signal der Autokorrelation zeitlich breiter und instabil

3.2.7 Bestimmung der Bestrahlungsstärke des Farbstofflasersystems

Für die Vergleichbarkeit verschiedener Messungen ist die genaue Kenntnis der Photonenflüsse Φ notwendig. Das verwendete Lasersystem wird durch folgende Kenndaten klassifiziert:

- Repetitionsrate der Lichtpulse f [Hz]
- mittlere Leistung des Lasers P_{Laser} [mW]
- Fläche des Anregungsflecks A [cm^2]
- Wellenlänge λ_{Laser} [nm]

Der messbare Dynamikbereich der mittleren Laserleistung während der vorliegenden Untersuchungen an Cu(In,Ga)Se_2-Materialien liegt im Bereich $(2.5 \times 10^{-3} \leq P_{Laser} \leq 14)$ mW, wobei die maximale Bestrahlungsstärke durch die maximale mittlere Leistung des FLS's limitiert ist. Die Photonendichte pro Puls ist somit als eine Funktion der Kenndaten gegeben durch

$$\Phi(\lambda, f, A, P) = \frac{P_{Laser}\lambda_{Laser}}{Afhc}, \tag{3.2.6}$$

wobei h das *Plancksche* Wirkungsquantum ist. Dem entsprechend liegt die an der Probe nutzbare Photonendichte im Intervall $0.3 \times 10^{11} \leq P_{Laser} \leq 7.8 \times 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Die initiale Überschussminoritätsladungsträgerdichte Δn_0 lässt sich unter der Annahme, dass der Absorptionskoeffizient α bekannt ist und die Generation instantan[27] verläuft, wie folgt bestimmen

$$\Delta n_0 = \frac{\Phi(\lambda, f, A, P)}{d_\alpha} \tag{3.2.7}$$

Dabei entspricht d_α der Tiefe, bei der nach dem *Lambert-Beer*-Gesetz, die Minoritätsladungsträgerdichte auf 1/e der anfänglichen Konzentration in der aktiven Schicht abgefallen ist. Als Funktion der Wellenlänge wird ein Absorptionskoeffizient von $\alpha = 8 \times 10^4$ angenommen [62]. In Fortführung des Zahlenbeispiels ergibt sich eine Überschussminoritätsladungsträgerdichte von $\Delta n_0 = 4.8 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ an der Grenzfläche bei einer Einstrahlung mit P_{Laser}=1 mW. Die Minoritätsladungsträgerdichte bei einer nichtmonochromatischen Bestrahlung mit 1000W/m^2, was einem genormten Sonnenspektrum AM1.5G (STC-Standard Test Conditions) entspricht, bei offenen Klemmen[28] liegt bei

[27] Dies ist notwendig, da sonst Prozesse wie Diffusion und Drift einsetzen und das Abklingen des Signals beeinflussen. Mit $FWHM_{Laser}$=7 ps ist die Anregung um drei Größenordnungen schneller als die erwartete Relaxation optisch generierter Ladungsträger ins Valenzband, womit die Annahme einer instantanen Generation gerechtfertigt ist [2, 54].

[28] Die TR-PL Messungen wurden unter den Bedingungen der offenen Klemmenspannung durchgeführt.

einigen $10^{13}\,\mathrm{cm}^{-3}$ an der Grenzfläche [29]. Für die quasi-monochromatische Anregung[30] liegt die Anzahl bei etwa $2 \times 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Der Quotient aus der Minoritätsladungsträgerdichte des Lasers bei einer Laserleistung von 1 mW und des AM1.5G-Spektrums ergibt nun eine grobe Abschätzung für die Einstrahlungsleistung. Somit herrscht bei dieser Bedingung in der Solarzelle eine Minoritätsladungsträgerdichte, die einer Konzentration $4.8 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}/4 \times 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-3}$ von ca. 120 Sonnen entspricht.

3.3 Messung der quasi-stationären Photolumineszenz

Die wellenlängenaufgelöste PL wird im gleichen Aufbau gemessen (s. Abbildung 3.2.1. Dazu wird das PL-Signal am Ausgang des Detektors durch einen Lock-In-Verstärker gefiltert. Ein Chopper (CH) moduliert die Anregungsquelle mit einer festen Frequenz und dient als Referenzsignal. Das FLS wird als quasi-CW-Laser eingesetzt, dessen Wiederholrate mit f=2 MHz viel größer als die eingestellte Chopperfrequenz von einigen hundert Hertz ist. Darüber hinaus kann in die geometrische Anordnung der optischen Komponenten ein kontinuierliche Anregungsquelle (LB) eingebaut werden (vgl. Abbildung 3.2.1). Damit kann entweder die Anregungswellenlänge bei der Messung der PL variiert oder eine Hintergrundbeleuchtung bei der Messung der PL oder der TR-PL über den Anregungsfleck gelegt werden. Damit lässt sich eine zusätzliche Generation der Überschussladungsträger realisieren, die z.B. einer genormten Bestrahlungsstärke entspricht.
Die in dieser Anordnung maximal-einstellbare Photonenflussdichte der CW-Anregung der Wellenlänge λ_{CW}=660 nm liegt bei ca. ϕ_{ph}=$3\times10^{18}\,s^{-1}\,cm^{-3}$. Der kleinste Wert bei dem eine Photoemission der Probe messbar ist, hängt von dem Probenmaterial ab.
Die Photolumineszenz wird durch das spektrale Abtasten des Emissionsbereichs aufgenommen. Je nach Signalausbeute wird ein fester Integrationswert am Loch-In-Verstärker eingestellt und das Signal wellenlängenabhängig gemessen.

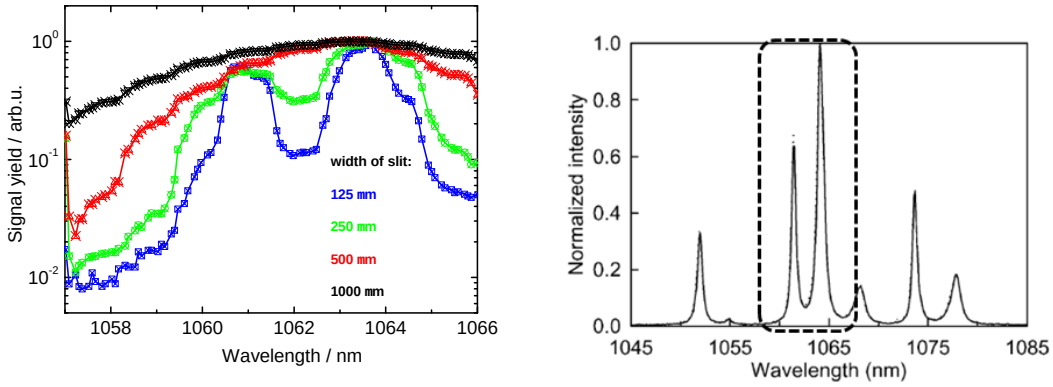
Spektrale Detektionsbreite

Wie oben erwähnt, hängt die Messdauer von der Intensität des PL-Signals ab. Zum einen kann die Signalstärke durch Anwendung höherer Photonenflussdichten verbessert werden, wodurch der Pile-Up-Effekt eintreten kann. Zum zweiten wird durch die Steigerung der spektralen Breite des aufgenommenen PL-Emissionsmaximums während der TR-PL-Messung die Sammeleffizienz von Photonen durch den Monochromator (bei stärkerer spektraler Mittelung) verbessert. Ferner lässt sich die Signalausbeute auch mit Hilfe der Einstellungen der TCSPC-Karte verbessern, wie z.B. durch die Absenkung Schwellen-

[29] Instituts-interne elektrische Simulationen mit SCAPS für das benutzte Zellensystem zeigen, dass die Minoritätsladungsträgerdichte bei angelegter Spannung zwischen $10^{10}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und $10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$ variiert. Noch kleiner fällt die Schwankung im Arbeitspunkt maximaler Leistung aus.

[30] Hier wurde ein Teil des Spektrums zwischen 640 nm und 660 nm zur Simulation benutzt.

spannung des Limit-Low, was jedoch zum hohen Rauschpegel führen kann.
Eine einfachere Methode, die deutlich mehr Kontrolle erlaubt, ist die Regelung der einfallenden Lichtmenge durch einen variablen Eintrittsspalt des Monochromators. Das polychromatische Licht wird mit Hilfe eines optischen Gitters spektral zerlegt und in gewünschter Wellenlänge auf den Austrittsspalt abgebildet. Das Beugungsbild überstreicht die Austrittsöffnung und durch die variable Einstellung der Spaltbreite wird somit die spektrale Breite des aufgenommenen Signals gesteuert. In Abbildung 3.3.1 ist das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit der Austrittsspalteinstellung anhand der Emissionsbanden eines Nd:YAG-Kristalls gezeigt. Zur Bestimmung des Auflösungsverhaltens wurde ein Nd:YAG-Kristall mit einem Festkörperlaser der Wellenlänge λ_{exc}=780 nm zur Emission angeregt und das Fluoreszenzsignal bei variabler Spalteinstellung mit einem Monochromator spektral aufgenommen. Zum Vergleich sind in Abbildung 3.3.1b die Emissionsbanden aus der Literatur herangezogen worden [55]. Der aufgenommene Bereich in der Abbildung 3.3.1a ist durch gestrichelte Linien markiert. Es zeigt sich, dass die beiden Peaks für Spaltbreiten von d_{spalt} >500 μm nicht mehr aufgelöst werden können. Die spektrale Unschärfe lässt sich in diesem Fall auf ca. 10 nm abschätzen. Die für weitere Experimente gewählte



(a) (b)

Abbildung 3.3.1: Messung der spektralen Auflösung des Monochromators in Abhängigkeit der Breite des Ausgangsspalts (a) Emissionslinien eines Nd:YAG-Kristalls als Funktion der Wellenlänge (b) Aus [55] entnommene Messung der Emissionslinien eines Nd:YAG-Kristalls als Referenz.

Spaltbreite von 1 mm ergibt sich aus dem Kompromiss zwischen der Signalstärke und der spektralen Auflösung. Eine spektrale Auflösung von weniger als 10 nm ergibt für die Messungen der TRPL als auch der PL keinen signifikanten Vorteil. Eine kleinere spektrale Auflösung geht mit einen reduzierten Spaltbreite einher und würde den experimentellen Dynamikbereich stark eingrenzen, insbesondere bei kleiner Anregungsdichte.

Spektrale Kalibration

Der Messaufbau wurde vor der Durchführung der Experimente spektral bei bekannter Temperatur mit einer Halogenlampe kalibriert. Die Kalibrierung ermöglicht im Weiteren die Transformation des gemessenen Signals zur eindeutigen Photonenflussverteilung über der detektierten Photonenenergie.

$$S_{PL} = f_{TF} \times Y_{PL} \Longleftrightarrow Y_{PL} \cong S_{PL}/f_{TF} \tag{3.3.1}$$

$S_{PL}(\lambda)$ ist dabei das gemessene Signal, $Y_{PL}(\lambda)$ die tatsächliche PL-Ausbeute und $f_{TF}(\lambda)$ die ermittelte Transferfunktion (TF). In Abbildung 3.3.2 ist eine exemplarische Darstellung der spektralen Korrektur eines PL-Signals mit der Transferfunktion $f_{TF}(\lambda)$ im Vergleich zur nicht-korrigierten Messung gezeigt. Es ist ein Versatz des PL-Maximums von ca. 5 meV zu sehen. Eine etwas höhere Abweichung ergibt sich in der hochenergetischen Flanke des PL-Spektrums. Im Allgemeinen lässt sich jedoch für weitere experimentelle Arbeit ein zu vernachlässigender, apparativer Effekt feststellen.
Die Anordnung zur Ermittlung der Emissionsspektren ist spektral kalibriert. Die Signalausbeute entspricht also nicht dem tatsächlichen, absoluten Photonenstrom $\phi_{ph}(s, A, E, \Theta)$, sondern repräsentiert lediglich die spektrale Verteilung der PL nach einer Photoanregung[31]. Die Bestimmung der maximalen Ausbeute bei einer bestimmten Wellenlänge dient unter anderem für Messungen der TR-PL, die immer im Maximum des Signals stattfinden.

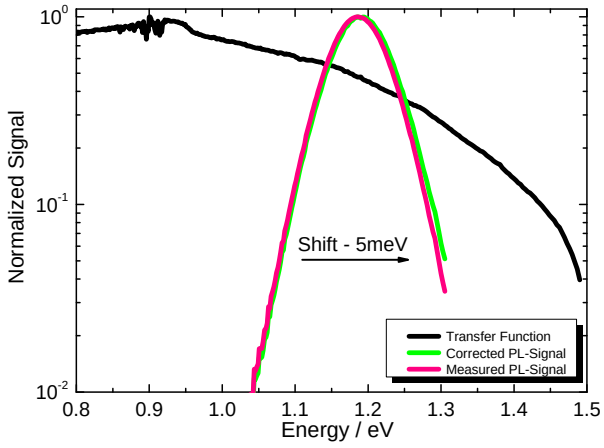


Abbildung 3.3.2: Darstellung der spektralen Korrektur des PL-Emissionsspektrum einer $Cu(In,Ga)Se_2$-Solarzelle

[31] Nähere Informationen zur Interpretation der PL-Messung wird in folgenden Kapiteln behandelt.

4 Elektrooptische Charakterisierung an metastabilen Zellen

Durch dauerhafte Bestrahlung bei hoher Temperatur lassen sich physikalische Eigenschaften der Cu(In,Ga)Se_2-Solarzellen ändern. Die Beleuchtung fungiert dabei als eine äußere Störung, die das Material in einen metastabilen, elektronisch angeregten Zustand überführt. Die genauen Ursachen dieses Prozesses sind nicht eindeutig geklärt. In diesem Kapitel werden solche licht-induzierten Prozesse an thermisch belasteten Cu(In,Ga)Se_2-Solarzellen betrachtet. Dieses Kapitel beginnt mit der detaillierten Erklärung der verwendeten Untersuchungsmethoden. Anschließend erfolgt eine kurze Erklärung zur Präparation der Proben hinsichtlich der Erzeugung der metastabilen Zustände für die experimentellen Umsetzungen. Der Schwerpunkt liegt vor allem in den opto-elektronischen Messungen der Zellen und der Ermittlung der Kenngrößen, welche die Änderungen der Merkmale dokumentieren. Am Ende erfolgt ein Diskussion und anschließend die Identifikation möglicher Ursachen der beobachteten metastabilen Effekte in den industriell hergestellten Solarzellen.

4.1 Beschreibung der durchgeführten Methoden

Die Basiskenngrößen des elektrooptischen Verhaltens einer Solarzelle können mittels spannungsabhängigen Impedanzmessung (Im Weiteren als CV-Messung[1] genannt.), Strom-Spannungs-Messungen (jV) unter Beleuchtung und Messungen der externen Quantenausbeute (EQE) ermittelt werden. Nachfolgend sollen die Methoden im Einzelnen vorgestellt werden.

4.1.1 Bestimmung der effektiven Dotierkonzentration

Um die Dotierkonzentration N_A eines Halbleiters zu bestimmen bedarf es einer Vereinfachung des Model einer Solarzelle. Die Raumladungszone wird dabei wie ein Kondensator mit einer experimentell zugänglichen Kapazität behandelt. Durch die angelegte Spannung kann die Weite der Raumladungszone variiert werden, was eine Änderung der Kapazität

[1] aus dem engl.: capacitance voltage - CV

zur Folge hat. Die Weite der Raumladungszone hängt wiederum von der Dotierkonzentration N_A und der Diffusionsspannung V_{bi} ab (s. Gleichung 2.1.5 in Kapitel 2.1.1).
Zur Ermittlung der frequenzabhängigen Impedanz wird eine mit Kontakten bedampfte Chalkopyritsolrazelle bei Raumtemperatur elektrisch in einer 4-Punkt-Anordnung kontaktiert. Das Signal wird mit einem Impedanzanalysator *HP 4194A* bei fester Frequenz $f = 100\,\text{kHz}$ und einer zusätzlichen Wechselspannung von $V_{ac} = 30\,\text{mV}$ aufgenommen. Das gemessene Signal entspricht einer komplexen Impedanz Z, die unter anderem die Phasenverschiebung zwischen der angelegten Spannung und dem resultierenden Strom beschreibt. Mit Hilfe folgender Gleichung lässt sich die Kapazität C_p bestimmen

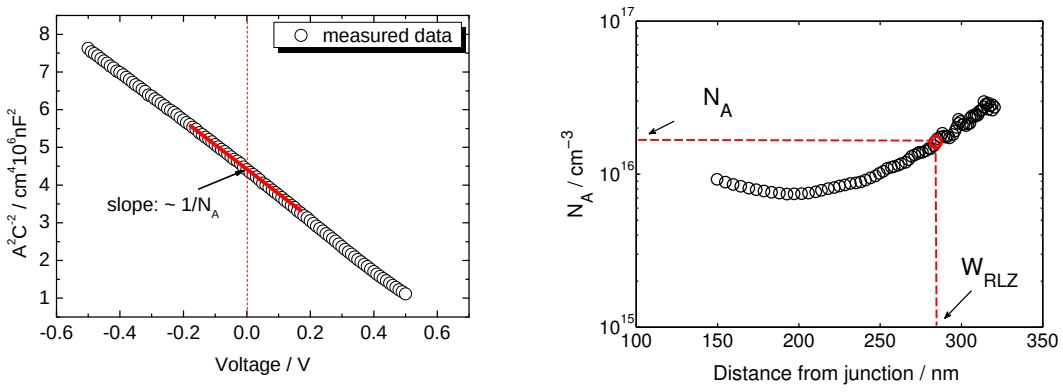
$$Z(\omega) = \frac{1}{1/R_p(\omega) + 1/i\omega C_p(\omega)}. \tag{4.1.1}$$

Bei der sogenannten Kleinsignal-Modulation wird die Kapazität am Rand der Raumladungszone ermittelt. Die apparativen Einflüsse, wie Kapazitäten der verwendeten Verkabelung oder hohe Serienwiderstände R_s können zu verfälschten Messergebnisse führen. Nach [106] lassen sich solche Abweichungen der Messwerte bei einer Signalfrequenz f <300 kHz minimieren und sind dann für die Analyse vernachlässigbar klein.
Bei der CV-Messung wird die Asymmetrie n^+p des Halbleiterübergangs ausgenutzt. Ein extern angelegtes Spannungssignal V versetzt den Halbleiterübergang in einen mit der Diffusionsspannung V_{bi} überlagerten Zustand, in dem die Spannung hauptsächlich in der p-Seite abfällt. Die Änderung des Gleichgewichtszustands in Sperrrichtung induziert eine Änderung der Kapazität C und demzufolge eine Ausdehnung der Raumladungszone W_{RLZ} . Damit führt dieser Zusammenhang in analoger Weise wie Gleichung 2.1.6 zum formalen Abhängigkeit zwischen der Kapazität der Raumladungszone und der Dotierdichte

$$\left(\frac{A}{C}\right)^2 = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e N_A}(V_{bi} - V), \tag{4.1.2}$$

wobei N_A der Dotierkonzentration in der Raumladungszone entspricht. Die Darstellung des abgetasteten Kapazitätssignals mit einer variablen Spannung von (-0.5V<V<+0.5)[2] wird *Mott-Schottky-Darstellung* genannt. Der Kehrwert der Steigung der flächenabhängigen quadrierten Kapazität der Raumladungszone über dem Spannungswert der Abszisse bei $V = 0$ führt zur effektiven Dotierkonzentration N_A, sofern die Funktion näherungsweise eine Geradengleichung beschreibt.
Abbildung 4.1.1 zeigt eine exemplarische Auswertung der Messdaten der Kapazitäts-Spannungs-Messung. In der Abbildung 4.1.1a ist die *Mott-Schottky-Darstellung* zu sehen. Die entsprechende Berechnung des Dotierdichteprofils ist in 4.1.1b dargestellt.

[2] Das Messintervall muss bei bestimmten experimentellen Gegebenheiten verändert werden. Dies hängt hauptsächlich von der Konditionierung der Proben ab. Je nach dem momentanen Zustand des metastabilen Effekts, können zu hohe Spannungswerte in Sperrrichtung diesen Effekt neutralisieren.

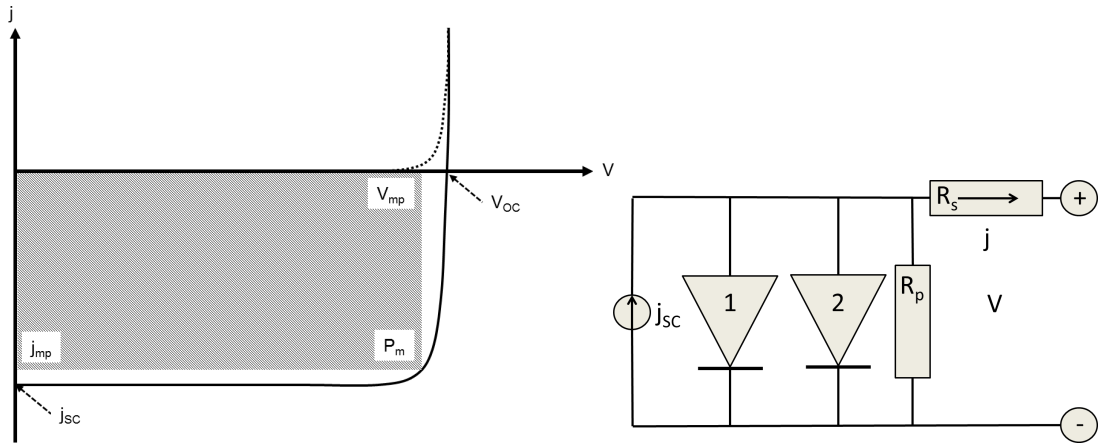


(a) (b)

Abbildung 4.1.1: Exemplarische Darstellung der Auswertung der Kapazitäts-Spannungs-Messung (a) *Mott-Schottky-Plott* nach Gleichung 4.1.2 (b) Ermittlung der jeweiligen Dotierkonzentration

4.1.2 Strom-Spannungs-Charakteristik

Zur Beschreibung grundlegender Größen einer Solarzelle bedarf es einer modellhaften Vereinfachung, die alle wichtigen Prozesse beinhaltet. Eine dazu hinreichende Beschreibung repräsentiert das 2-Diodenmodel, wie in Abbildung 4.1.2b dargestellt. Dabei fasst die erste Diode die idealen Eigenschaften zusammen und in der zweiten Diode werden die Abweichungen vom idealen Verhalten gebündelt. Das Ersatzschaltbild fasst Serien-



(a) (b)

Abbildung 4.1.2: (a) Schematische Darstellung wichtiger Kenngrößen einer Diodenkennlinie bei Beleuchtung und im Dunkeln (punktiert). (b) Ersatzschaltbild des 2-Diodenmodells nach [56] mit dem Rekombinationsstrom im quasineutralen Gebiet ($\propto \exp(eV/k_BT)$) sowie im Bereich der Raumladungszone ($\propto \exp(eV/2k_BT)$).

und Parallelwiderstände R_s, R_p einer realen Diode zusammen. Diese entstehen z.B. durch Kontaktwiderstände des Metall-Halbleiter-Übergangs, ohmschen Widerstände der Kontaktierung oder intrinsische Widerstände einzelner Funktionsschichten. Dazu zählen auch Widerstände aufgrund der Kriechströme oder parasitäre Strompfade entlang der Kanten der Solarzelle sowie lokale Störungen des p-n-Übergangs[3]. Die Diode beschreibt den Heteroübergang selbst und wird durch den Sperrsättigungsstrom j_0 und den Diodenfaktor κ charakterisiert. Die Stromquelle j_{ph} entspricht dem durch Strahlungsabsorption generierten, spannungsabhängigen Photostrom. Die Strom-Spannungsabhängigkeit lässt sich durch die sogenannte Dioden-Gleichung beschreiben [56]

$$j_{diode}(V) = j_0 \left(\exp\left(\frac{eV}{\kappa k_B T} - 1 \right) \right). \tag{4.1.3}$$

Ausgehend von der Gleichung 2.1.7 lässt sich die Leerlaufspannung allgemein angeben als

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{j_{ph}}{j_0} + 1 \right). \tag{4.1.4}$$

Die exemplarische Darstellung in der Abbildung 4.1.2a zeigt einige wichtige Kenngrößen der jV-Messung. Wie die einzelnen Größen zusammenhängen, wird in Kapitel 2.1.1 erklärt. Der Füllfaktor (FF) einer Solarzelle wird definiert als das Verhältnis der Flächen einer jV-Kennlinie. Die Flächen werden aufgespannt durch die Koordinaten j_{MP} und V_{MP} der maximalen Leistung P_m sowie durch die Koordinaten der Leerlaufspannung V_{OC} und der Kurzschlussstromdichte J_{SC}

$$FF = \frac{P_m}{V_{OC} j_{SC}} = \frac{V_{MP} j_{MP}}{V_{OC} j_{SC}}. \tag{4.1.5}$$

Der Füllfaktor nimmt dabei Werte immer kleiner 1 ein. Die Effizienz η lässt sich aus dem Quotienten der elektrischen und optischen Leistungen ermitteln

$$\eta = \frac{P_{elek.}}{P_{opt.}} = \frac{P_m}{P_{opt.}}. \tag{4.1.6}$$

Die Verlustmechanismen können anhand dieser Kenngrößen gut diskutiert werden. Einer der wesentlichen Begrenzungsfaktoren der Strahlungskonversion liegt in der Beschränkung die eintreffende Strahlung vollständig zu absorbieren. Diese Mechanismen sind im Kapitel 2.2 zusammengefasst. Ein weiterer Verlustfaktor bildet die Rekombination. Ausführliche Beschreibungen dieser Effekte sind in Kapitel 2.3 zu finden. Die beiden Verlustfaktoren sind einer der Gründe, warum die maximal mögliche Leerlaufspannung E_g/e nicht erreicht werden kann [30].
Der Zusammenhang zwischen Leerlaufspannung und der Rekombinationsrate kann für einen p-Halbleiter mit Hilfe der Definition der Sperrsättigungsstromdichte und der Diffusionslänge beschrieben werden [56]

$$j_0 = \frac{e A n_p D_n}{L_n}, \tag{4.1.7}$$

[3] Diese können die Ergebnisse der TRPL-Messungen an vollständigen Zellen mit ZnO-Schicht erhebliche beeinflussen.

wobei n_p der Elektronendichte im p-Gebiet entspricht. Mit der Gleichung 2.1.9 kann die Diffusionslänge durch die Lebensdauer ersetzt werden

$$j_0 = \frac{eAn_p\sqrt{D_n}}{\sqrt{\tau_n}}. \tag{4.1.8}$$

Verkürzt sich τ_n drastisch in einem p-Halbleiter, so bewirkt dies eine Erhöhung der Sperrsättigungsstromdichte (auch Rekombinationsstrom genannt) j_0 und nach Gleichung 4.1.4 eine Verminderung der Leerlaufspannung. Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, limitieren insbesondere Rekombinationszentren durch nicht-strahlende Prozesse die Solarzellenleistung enorm. In der Abbildung 4.1.2b sind zwei Dioden dargestellt, welche für sich jeweils unterschiedliche Strompfade darstellen – in der Raumladungszone und im Volumen des Halbleiters. Die Gesamtheit aller Sperrsättigungsströme setzt sich additiv zusammen $j_0 = j_{0,1} + j_{0,2}$. Dabei werden auch der Einfluss der Grenzflächen (Korngrenzen) und ohmsche Widerstände der Kontaktierung in die Rechnungen mit einbezogen.
Die Begrenzung der Kurzschlussstromdichte resultiert im Wesentlichen aus den optischen Verlusten der eingestrahlten Leistung d.h. bedingt durch den Absorptionskoeffizienten, die Absorberdicke oder auch durch hohe Reflexion an der Oberfläche bzw. internen Reflexionen einer Solarzelle. Eine kurze Lebensdauer τ_n der Minoritätsladungsträger kann zudem zur Absenkung der Sammelwahrscheinlichkeit tief im Absorber führen und den Strom begrenzen (s. Gleichung 2.1.9).
Parasitäre Widerstände können den Zellwirkungsgrad und somit den Füllfaktor merklich reduzieren. Der Parallelwiderstand R_P beeinflusst unter anderem die Leerlaufspannung und der Serienwiderstand R_S den Kurzschlussstrom. Um die Einflüsse der parasitären Widerstände zu erfassen, muss die Gleichung 2.1.7 erweitert werden

$$j = j_0 \left[exp(\frac{e(U + jR_S)}{\kappa k_B T}) - 1 \right] - j_{ph} - \frac{(U + jR_S)}{R_P}, \tag{4.1.9}$$

wobei κ den Idealitätsfaktor mit den Werten zwischen 1 und 2 beschreibt. Bei $\kappa \approx 1$ dominiert primär die Rekombination im quasi-neutralen Bereich des Absorbers[43]. Bei Werten $1 < \kappa \leq 2$ überwiegt die Rekombination in der Raumladungszone, wie sie auch bei Dünnschichtsolarzellen zu erwarten ist [85]. Beide Möglichkeiten sind schematisch in der Abbildung 4.1.2b durch zwei Dioden (1, 2) veranschaulicht. Für gewöhnlich weicht der Idealitätsfaktor von dem erwarteten Idealwert von 1 ab. Dünnschichtsolarzellen höchster Effizienz haben die Werte $\kappa < 1.5$ [37, 90], was auf weniger Leistungs-begrenzende Rekombinationspfade über flache Störstellen in der Raumladungszone hindeutet. Werte bei $\kappa \approx 2$ weisen auf primäre limitierende Rekombination über tiefe Störstellen hin. Nähere Betrachtungen der Abhängigkeit des Idealitätsfaktors von unterschiedlichen experimentellen Bedingungen wurden in den Studien [71, 84, 100] und [25] durchgeführt.
Der Idealitätsfaktor κ und die Sperrsättigungsstromdichte J_0 lassen sich aus der halblogarithmischen Auftragung der jV-Kennlinie bestimmen. Die Steigung der Kennlinie einer Solarzelle entspricht dem Idealitätsfaktor und der Schnittpunkt der Geradengleichung mit der Strom-Achse dem Sperrsättigungsstrom wider (s. Abbildung 4.1.3).

Zur Bestimmung wesentlicher Kenngrößen wie Leerlaufspannung V_{OC}, Kurzschlussstromdichte J_{SC} sowie Rekombinationsverluste, wird das Verhalten des Stroms j auf die an-

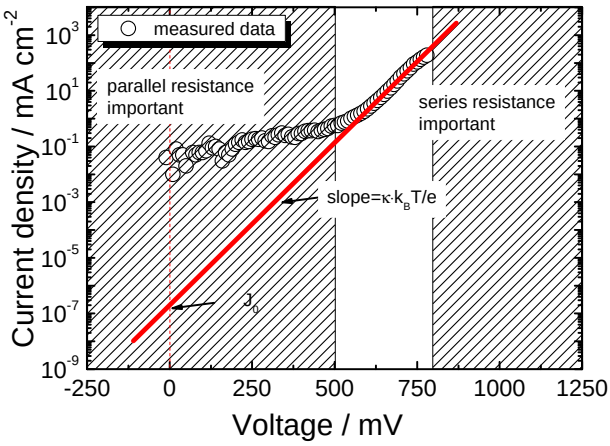


Abbildung 4.1.3: Schematische Darstellung der Auswertung der jV-Kennlinie zur Bestimmung der Sperrsättigungsstromdichte sowie des Idealitätsfaktors.

gelegte Spannung V an einer kontaktierten Solarzelle untersucht. Die Messung wird als jV-Charakteristik und das gemessene Verhalten als jV-Kennlinie bezeichnet. Für gewöhnlich wird dabei die Fläche der zu vermessenden Solarzelle berücksichtigt und das ermittelte Stromverhalten als eine Stromdichte J angegeben. Zur Messung wird das genormte Sonnenspektrum AM1.5 einer definierten Strahlleistung pro Fläche mit einem definierten Spektrum herangezogen, welches die wichtigsten atmosphärischen Eigenschaften berücksichtigt. Die terrestrische Bestrahlung wurde als eine Norm eingeführt und dient weltweiter Vergleichbarkeit produzierter Materialien. Unter sogenannten *standardisierten Testbedingungen - STC*[4] wurden alle Messungen durchgeführt. Die Bestrahlungsdichte entsprach dabei $P_{AM1.5} \cong 100\,\mathrm{mW/\,cm^2}$ ≅Sonne bei einer Temperatur von T=(25±1) °C. Das Strom-Spannungsverhalten der Chalkopyritsolarzelle unter Last wird mit einer Vier-Punkt-Messung mittels einer Spannungsquelle simuliert.

4.1.3 Externe Quanteneffizienz

Die spektrale Antwort oder die externe Quanteneffizienz EQE ist definiert als Verhältnis der eingestrahlten Leistung durch den Photonenstrom und der durch die Solarzelle umgesetzten elektrischen Leistung. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, wie effektiv durch die einfallende Strahlung Elektronen-Loch-Paare erzeugt werden.
Zuvor wird der Aufbau kalibriert und die Photonenflussdichte mit der Referenzprobe bestimmt. Die Solarzelle wird kontaktiert und der generierte Strom durch die Bestrahlung mit einer Strahlungsquelle gemessen. Der Anregungsstrahl wird mit einem Monochromator spektral zerlegt und die Quanteneffizienz als Funktionen der Photonenenergie im relevanten Spektralbereich (im Bereich zwischen 300 nm und 1200 nm) gemessen. Die Anzahl

[4] aus dem engl.: standard test conditions

der gemessenen Ladungsträger ergibt sich aus dem Quotient der spektralen Photostromdichte und der eingestrahlten Strahlungsleistungsdichte

$$EQE(\lambda) = \frac{hcJ_{SC}(\lambda)}{\lambda e P(\lambda)}. \tag{4.1.10}$$

Die Gesamtkurzschlussstromdichte lässt sich integrativ aus der EQE des gesamten Spektrums wie folgt berechnen

$$J_{SC} = e \int \frac{\lambda EQE}{hc} P_{AM1.5} d\lambda. \tag{4.1.11}$$

Jedoch treten in Solarzellen gewisse Verluste auf, die die Effizienz spektral begrenzen (max. 33 %) und zu einem typischen QE-Spektrum wie in Abbildung 4.1.4 führen. Aufgrund

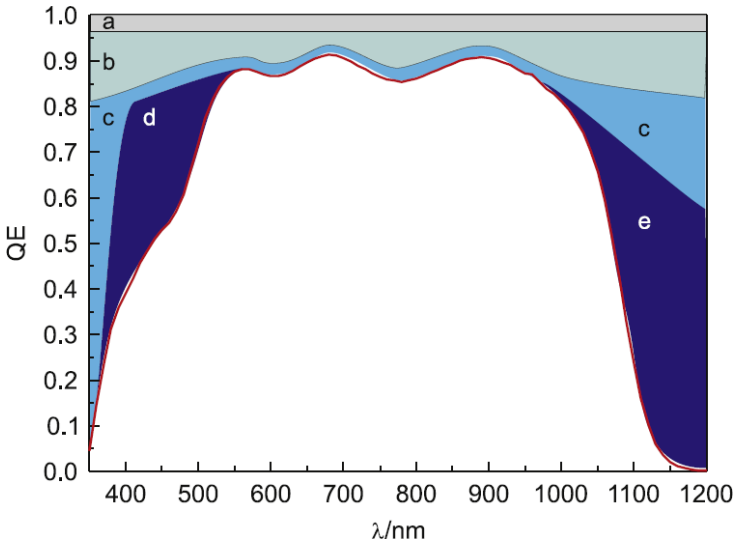


Abbildung 4.1.4: Quanteneffizienz einer typischen CIGSe-Solarzellen mit den unterschiedlichen Bereichen aufgrund der: a) Abschattung, b) Oberflächenreflexion, c) Absorption in der Fensterschicht (ZnO), d) Absorption in der Pufferschicht (CdS), Sammelverluste und nicht vollständige Absorption aus [115].

der Kontaktierungsmaske werden die Solarzellen abgeschattet. Der Effekt ist von Fläche der Kontakte abhängig und führt zu einer relativen Absenkung der Quanteneffizienz im Bereich von (2-4) % (Bereich - a). Aufgrund der Reflexion an den Fensterschichten wird die Quanteneffizienz des gesamten Spektrums um ca. 10 %-Punkte reduziert (Bereich b). Die Verluste durch die parasitäre Absorption in der Fensterschicht bei hohen Energien (über 3.4 eV) und im infraroten Bereich aufgrund der freien Ladungsträgerabsorption führen zur EQE-Abnahme im Bereichen c). Zusätzlich erfolgt die Absorption in der Pufferschicht, was zu einer Abnahme im Bereich d) (350 nm $< \lambda_{ph} <$ 550 nm) führt [41]. Aufgrund einer verminderten Sammeleffizienz, welche als das Produkt aus Diffusionslänge und der Weite der Raumladungszone definiert ist, sowie einer geringen Absorberdicke entstehen Verluste im Bereich d). Insgesamt wird durch die Summe aller Verlustmechanismen die

Anzahl die dem Halbleiter zur Verfügung stehende Photonen verringert, was zu einer Limitierung des Photostroms führt. Nicht-strahlende SRH-Rekombination, z.B. aufgrund der Grenzflächenrekombination der kristallinen Struktur des Absorbers und damit hoher Sperrsättigungsstrom beeinflusst hauptsächlich die Leerlaufspannung [115].

4.2 Probenpräparation

Für die experimentelle Bestimmung des Einflusses des metastabilen Verhaltens auf die Dünnschichtsolarzellen wurden jeweils 6 Proben der Struktur CdS/Cu(In,Ga)Se_2/Mo und der Struktur ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2/Mo präpariert[5] (s. Abbildung 2.1.4). Für eine Vorauswahl der zu untersuchenden Zellen muss jeweils eine Eingangsprüfung mit der Lock-In-Thermographie vorgenommen werden, um die möglichen Kurzschlüsse bzw. Zellen mit einem stark abweichenden Diodenverhalten auszuschließen. Eine detaillierte Darstellung dieser Messmethode ist dem Anhang 7 zusammengefasst.

Die Eingangsprüfung der im Folgenden verwendeten Dünnschichtsolarzellen mit der Lock-In-Thermographie ist in der Abbildung 4.2.1 dargestellt. Bis auf X- zeigen keine Zellen Auffälligkeiten (Shunt) und können für die Studien benutzt werden. Die Basischarakterisierung zeigte bei Zelle Y- einen stark abweichenden Parallelwiderstand. Diese wurde aus der Messung herausgenommen. Die Zelle K diente zur Kontrolle als Zeugenzelle. Somit ergeben sich 6 Zellen für die Durchführung der Metastabilitätsstudie. Grundsätzlich gibt

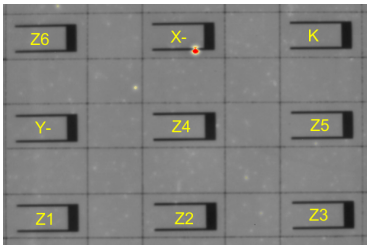


Abbildung 4.2.1: *LIT-Kartierung verwendeter Dünnschichtsolarzellen für die Untersuchungen des metastabilen Verhaltens.*

es zwei Zustände, die mit folgenden Konditionierungen erreicht werden:

a) Proben im Dunkeln bei $T = 90\,°C$ für 15 h (DA) und

b) Proben unter Beleuchtung (AM1.5g) bei $T = 90\,°C$ für 9 h (LS).

Die Heizleistung der Heizplatte (Torrey Pines Scientifc) wird mit einem Platin-Messwiderstand (Pt100) reguliert. Dieser ist auf einer zu den untersuchten Solarzellen der baugleichen Probe auf der der Heizplatte fixiert. Die Abweichung der Temperatur zwischen

[5] Näheres zum Herstellungsprozess findet man in [73, 80]

der Dummyprobe und der Heizung schwankt beim Heizen im Mittel um $\Delta T \approx 2\,°C$.
Vor der Konditionierung a) werden zunächst alle Proben in den definierten Zustand überführt (Vorkonditionierung). Anschließend werden fünf Proben für verschiedene Dauern auf der Heizplatte platziert (s. Abbildung 4.2.2). Je nach Dauer der Konditionierung werden die jeweiligen Proben nach und nach entnommen. Die Probe, die am längsten unter Beleuchtung thermisch belastet wird, verweilt 9h bei T=90°C in der Präparation. Die sechste Probe wird nicht beleuchtet und bleibt somit im Zustand der Vorkonditionierung. Die zweite Konditionierung b) geht vom angeregten Zustand aus. Um zu gewährleisten, dass jede Probe identische Belichtungszeit hat, werden diese unterschiedlich lang vorkonditioniert (s. Abbildung 4.2.2). Die Summe aus der Konditionierungszeit und der Vorkonditionierungszeit bildet die Dauer der Konditionierung (LS=540min.). Damit haben alle Proben die selbe Gesamtbeleuchtungszeit. Weiterhin werden verbliebenen fünf Proben jetzt in einer dunklen Umgebung für verschiedene Zeiten, maximal 15h, konditioniert. Man hat also zwei Probenserien, die von unterschiedlichen Zuständen ausgehen: Messreihe a) (DA→LS) und Messreihe b) (LS→DA). In der Tabelle 4.2.1 sind die einzel-

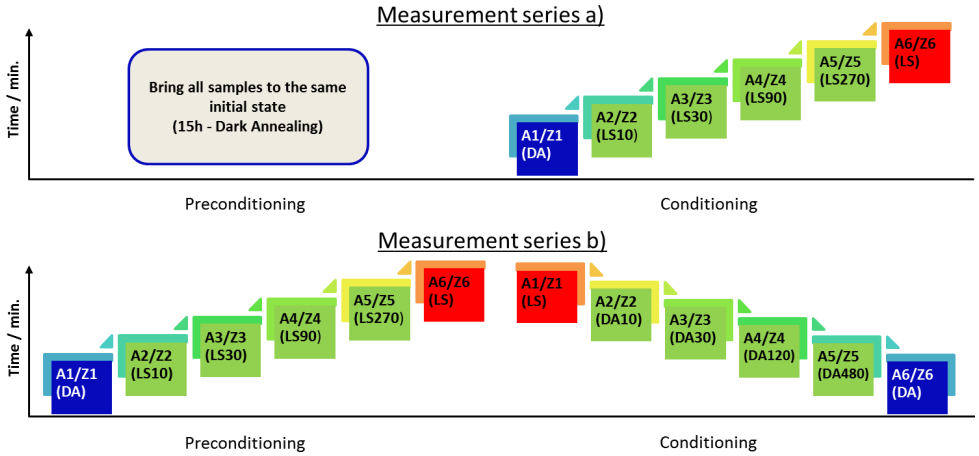


Abbildung 4.2.2: Exemplarische Darstellung der durchgeführten Konditionierung für beide Messreihen

nen Schritte der Konditionierung detailliert zusammengefasst. Wie schon erwähnt, geht der Beleuchtungsprozedur die Vorkonditionierung aller Proben im Dunkeln für 15 h bei $T = 90\,°C$ voran und umgekehrt für die thermische Belastung eine Vorkonditionierung aller Proben für 9 h bei der gleichen Temperatur. Folglich werden in beiden Konditionierungsreihen zwei identisch behandelte Proben aufgrund ihrer „Vorgeschichte“ generiert, die gleiche Zustände aufweisen: in der Tabelle 4.2.1 mit Farben blau - DA-Probe, die nur im Dunkeln gelagert worden ist und rot - LS-Probe, die nur unter Beleuchtung konditioniert wurde. Die Farbgebung wird im Weiteren, sofern nicht anderweitig vermerkt, für die Darstellung aller Messungen und die Diskussionen verwendet.

Tabelle 4.2.1: Konditionierung der Proben unter verschiedenen Bedienungen. Abkürzung „Z“ steht für die Zelle und „A“ für den Absorber.

	Vorkonditionierung Dunkel 15h@$T = 90°$C	Vorkonditionierung Hell 9h@$T = 90°$C
Probe	Dauer der Beleuchtung/min. ($100\,\mathrm{mW\,cm^{-2}}$ bei $T = 90\,°$C) a)	Dauer der Dunkellagerung/min. (bei $T = 90\,°$C) b)
Z6/A6	540 (LS)	900 (DA)
Z5/A5	270	480
Z4/A4	90	120
Z3/A3	30	30
Z2/A2	10	10
Z1/A1	(DA)	0 (LS)

4.3 Messung der Dotierkonzentration

Bevor die Konditionierung der Proben eingeleitet wird, muss der initiale Zustand der Dünnschichtsolarzellen zunächst untersucht werden. In der Tabelle 4.3.1 sind die Werte der mittleren Dotierkonzentration $\overline{N}_A$ sowie der Weite der Raumladungszone $\overline{W}_{SCR}$ zusammengefasst.

Tabelle 4.3.1: Mittlere Dotierdichte $\overline{N}_A$, mittlere Weite der Raumladungszone $\overline{W}_{SCR}$ sowie die mittlere Gesamtfläche der verwendeten Solarzellen ohne Vorkonditionierung

$\overline{N}_A \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm^{-3}}$	$\overline{W}_{SCR}$/nm
1.5±0.1	293±8

4.3.1 Ergebnisse nach der Konditionierung

Wie im Kapitel zuvor beschrieben, wird nun die Dotierdichte aller präparierten Solarzellen untersucht. Die Dotierprofile der jeweiligen Messung sind in der Abbildung 4.3.1 dargestellt. Die ermittelten nummerischen Werte der CV-Messung werden zusätzlich in der Tabelle B.2 und Balkendiagrammen in der Abbildung 4.3.2 zusammengefasst.

Es ist ein deutlicher Anstieg der Dotierkonzentration N_A nach der LS-Prozedur zu erkennen. Beide Zustände unterscheiden sich um etwa eine Größenordnung, DA=$3.0 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und LS=$3.4 \times 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ im Fall a) sowie DA=$3.8 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und LS=$4.9 \times 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ im Fall b). Dem gleichen Trend unterliegt auch die ermittelte Weite der Raumladungszone für verschiedene Zustände. Für beide Extremalzustände streut W_{SCR} bis zu einem Faktor 3. Im Allgemeinen zeigt sich eine hinreichend gute Reversibilität der Zustandsänderung, weil mit der zweiten Messreihe b) zwar die selbe Tendenz zu sehen ist aber die Werte nicht vollständig reproduziert werden können.
Aufgrund der höheren Dotierung wird wegen

$$eV_{OC} \leq E_{F,n} - E_{F,p} = kT_B \ln \left\{ \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right\} \tag{4.3.1}$$

eine Steigerung der Leerlaufspannung im LS-Fall erwartet. Mit den ermittelten Dotierkonzentration N_A, der Majoritätendichte $N_D = 1.75 \times 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration von $n_i^2 = 6 \times 10^{17}$ aus [41] kann ein Anstieg der Leerlaufspannung von $\Delta V_{OC,Theo} \cong 70\,\mathrm{mV}$ prognostiziert werden. Die entsprechende Auswertung der jV-Charakteristik an gleichen Proben (Z1-Z6) wird im folgenden Kapitel 4.1.2 gezeigt. In der Abbildung 4.3.2 sind die absoluten Werte der Weite der Raumladungszone sowie der

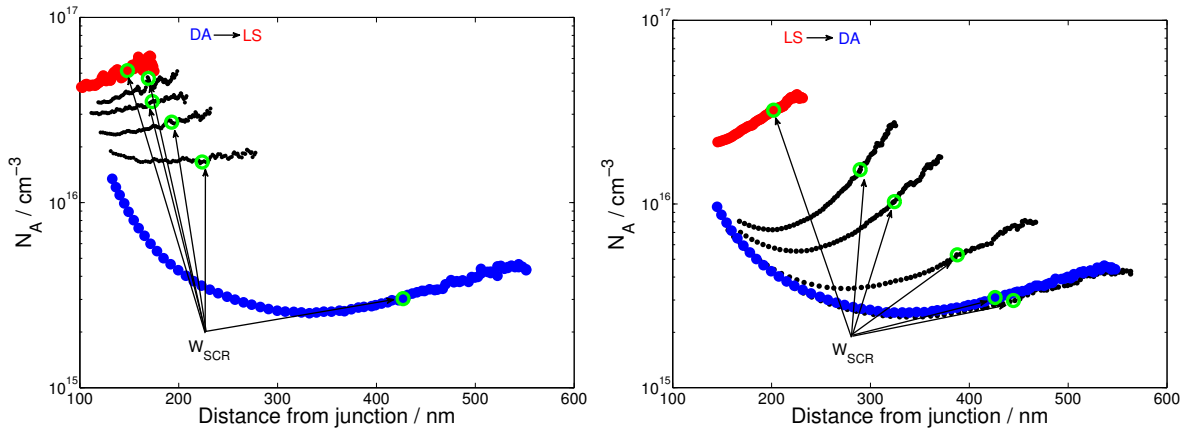


Abbildung 4.3.1: Darstellung der Kapazitäts-Spannungs-Messung der konditionierten Solarzellen (a) Konditionierung bei thermischer Belastung unter Beleuchtung. (b) Konditionierung bei thermischer Belastung im Dunkeln.

Dotierdichte als Balkendiagramm dargestellt. Hier lässt sich die durch Konditionierung induzierte Dynamik der Dotierkonzentration gut veranschaulichen.

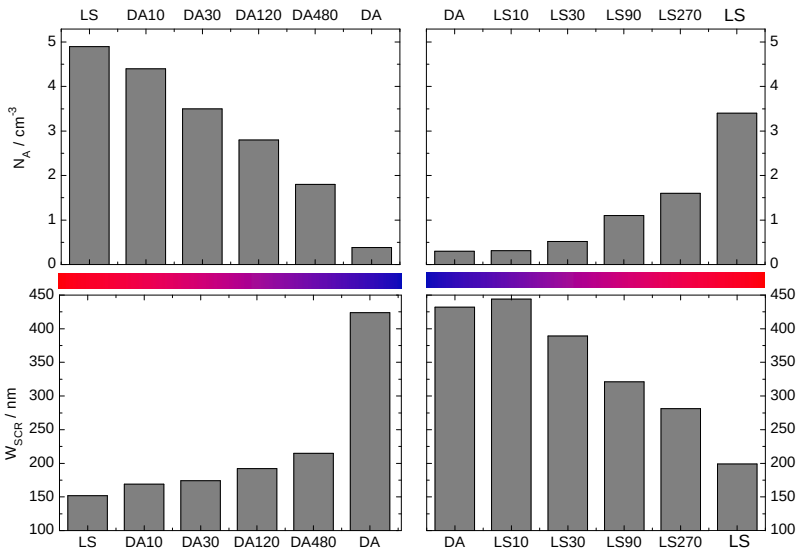


Abbildung 4.3.2: Darstellung der ermittelten Dotierkonzentration sowie der Weite der Raumladungszone in Abhängigkeit von der Konditionierungsdauer.

4.4 Messung der jV-Kennlinien

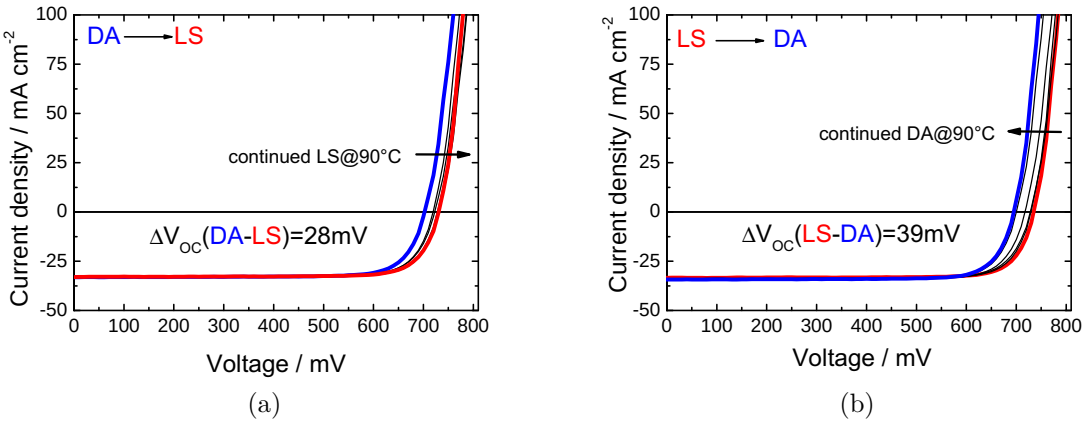
Die Kenngrößen des Zustands der industriell gefertigten Dünnschichtsolarzellen nach der Prozessierung sind in der Tabelle 4.4.1 zusammengefasst. Die grobe Spannweite der Zellfläche liegt zum größten Teil in der Bestimmung der Fläche der Kontaktfinger, welche abzüglich von der Gesamtfläche die optisch aktive Fläche ergibt. Beim Bedampfen der Kontaktierung kommt es aufgrund eines schrägen Einfallswinkels des Dampfstroms und der Rastermaske zu leichten Abschattungseffekten. Daraus ergibt sich eine verhältnismäßig große Abweichung der Flächen der Kontaktfinger relativ zur Position einzelner Solarzellen auf dem Substrat, die sich in einer maximalen Spannweite der Streuung von $A^R = 0.028\,\mathrm{cm}^2$ niederschlägt

Tabelle 4.4.1: Mittlere, initiale Kenngrößen aus der jV-Messung verwendeter Solarzellen sowie die Spannweite A^R der optisch aktiven Fläche der verwendeten Solarzellen ohne Vorkonditionierung

$\overline{V}_{OC}/\mathrm{mV}$	$\overline{J}_{SC}/\mathrm{mA\,cm^{-2}}$	$\overline{\kappa}$	$\overline{J}_0/\mu\,\mathrm{A\,cm^{-2}}$
729±3	32.9±0.6	2.0±0.1	39±26

4.4.1 Ergebnisse nach der Konditionierung

In Abbildung 4.4.1 sind die Strom-Spannungskennlinien für sechs konditionierte CIGSe-Solarzellen für beide Messreihen dargestellt. Die daraus ermittelten Werte sind in der Tabelle B.3 zusammengefasst. Wie im vorigen Kapitel 4.3.1 diskutiert, zeigt die Leerlaufspannung V_{OC} einen signifikanten Anstieg nach der dauerhaften Beleuchtung bei thermischer Belastung bei nominell gleichem Absorber. Der Unterschied zwischen zwei Zuständen nach der Vorkonditionierung, DA und LS, liegt bei $\Delta V_{OC,DA\rightarrow LS} = 28\,\mathrm{mV}$ und bei $\Delta V_{OC,LS\rightarrow DA} = 39\,\mathrm{mV}$. Die hohe Abweichung zwischen den Messreihen von $\Delta V_{OC} = 11\,\mathrm{mV}$ ist jedoch nicht gänzlich klar. Möglicherweise hat die mehrmalige Konditionierung einen negativen Effekt auf die Reversibilität [104]. Insgesamt liegt die ermittelte Leerlaufspannung $V_{OC,Mess}$ in beiden Messreihen unter dem theoretisch erwarteten Wert $\Delta V_{OC,Theo} = 70\,\mathrm{mV}$ (s. Kapitel 4.3.1). Der Kurzschlussstrom zeigt eine Streuung ohne



(a) (b)

Abbildung 4.4.1: Darstellung der jV-Charakteristik konditionierter Solarzellen. (a) Konditionierung bei thermischer Belastung unter Beleuchtung. (b) Konditionierung bei thermischer Belastung in dunkler Umgebung.

Vorzugsrichtung (s. Abbildung 4.4.2).
Während der Studie wurde festgestellt, dass der benutzte Solarsimulator im AM1.5 Spektrum einige spektrale Spitzen zeigt, die Einfluss auf die Ergebnisse haben. Der hohe systematische Fehler durch die Abweichung von der AM1.5-Bestrahlung führt dazu, dass der Kurzschlussstrom in diesem Fall deutlich höher ausfällt als bei der tatsächlichen genormten Anregung erwartet. Berücksichtigt man die Streuung der aktiven Zellfläche $0.63 \pm 0.03\,\mathrm{cm}^2$, so kommt es zu einer Streuung der Stromdichte J um bis 4.5% aufgrund der unterschiedlichen Abschattungsverluste (s. Tabelle tab-iv-mid).
Die Sperrsättigungsstromdichte J_0 sowie der Idealitätsfaktor κ zeigen keine eindeutige Tendenz.

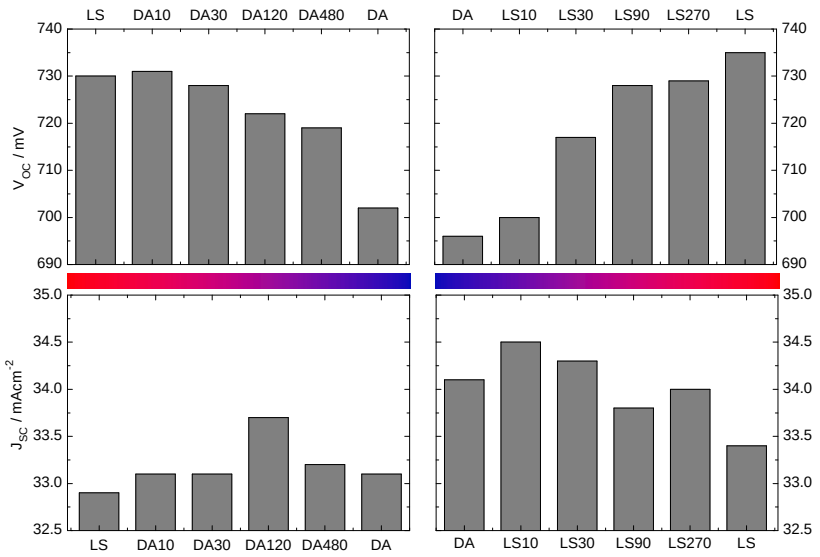


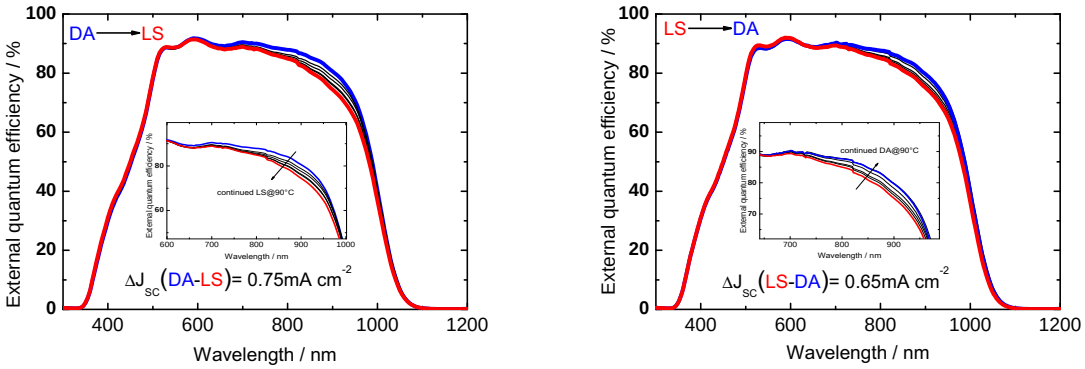
Abbildung 4.4.2: Darstellung der ermittelten Werte der Leerlaufspannung sowie des Kurzschlussstroms.

4.5 Messung der externen Quantenausbeute

Auch die EQE-Messung wird zunächst an allen Proben ohne Behandlung durchgeführt. Zur Berechnung der Stromdichte wurde das Normspektrum AM1.5 herangezogen. Insgesamt zeigt sich ein stabiles Verhalten der Zellen unter beschriebenen Bedingungen mit einem im Vergleich zur der jV-Messung ($\overline{J}_{SC,jV} = 32.9 \pm 0.6\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$ s. Tabelle 4.4.1) kleineren Wert des Kurzschlussstroms $\overline{J}_{SC,EQE} = 29.6 \pm 0.1\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$. Auch die Standardabweichung des Mittelwerts der Kurzschlussstromdichte $J_{SC,EQE}$ ist deutlich kleiner als bei den jV-Kennlinien. Zum späteren Vergleichen des Stroms mit anderen ermittelten Kenngrößen (z.B.aus der Abklingdynamik) werden daher die Ergebnisse der EQE-Untersuchung herangezogen.

4.5.1 Ergebnisse nach der Konditionierung

Die Abbildung 4.5.1 zeigt die Ergebnisse der EQE-Messungen beider Messreihen (DA→LS und LS→DA). Die ermittelten Werte aus den Spektren sind in der Tabelle B.4 zusammengefasst. Aus dem spektralen Verhalten der Solarzellen ist ersichtlich, dass das lichtinduzierte metastabile Verhalten der Zellen einen signifikanten nachteiligen Einfluss auf das Stromverhalten bei monochromatischer Bestrahlung hat.



(a) (b)

Abbildung 4.5.1: Darstellung der externen Quantenausbeute konditionierter Solarzellen (a) Konditionierung bei thermischer Belastung unter Beleuchtung. (b) Konditionierung bei thermischer Belastung in dunkler Umgebung.

Hier zeigen sich Einbußen in der Quanteneffizienz in NIR-Bereich, im Gegenteil zum positiven Effekt aus der höheren Dotierkonzentration sowie dem Anstieg der Leerlaufspannung beim AM1.5-Spektrum. Die abfallende Form des EQE-Spektrum ab 650 nm belegt insgesamt einen Verlust der Sammeleffizienz nach der Lichtbehandlung bei thermischer Belastung, weil insbesondere der restliche Verlauf der Messkurven kongruent zu DA ist. Die berechnete Kurzschlussstromdichte $J_{SC,EQE}$ für alle konditionierten Zellen ist in einem Balkendiagramm zur Verdeutlichung des Effekts in Abbildung 4.5.2 gezeigt. Mittelwertewert

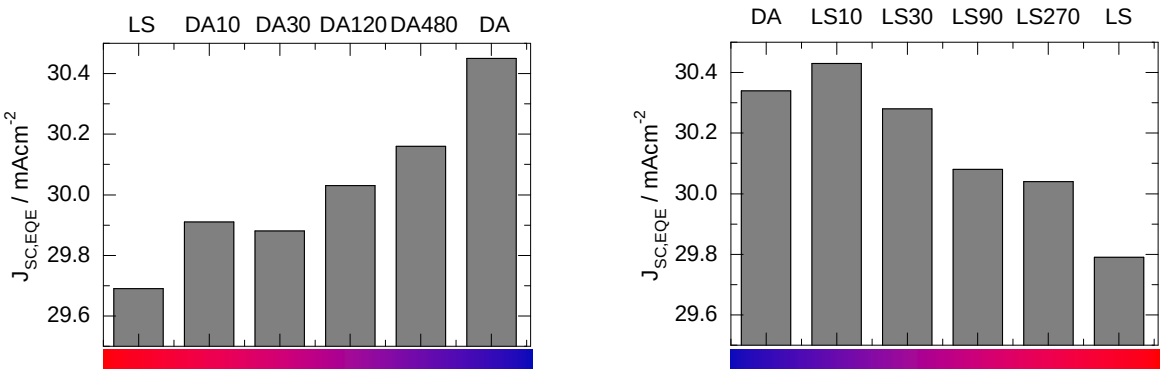


Abbildung 4.5.2: Darstellung der ermittelten Werte der Kurzschlussstromdichte aus den EQE-Messungen der verwendeten Solarzellen nach der Konditionierung.

aus den Messungen ohne Konditionierung ($\overline{J}_{SC,EQE} = 29.62 \pm 0.1\,\mathrm{mA\,cm^{-2}}$) und die Ergebnisse der metastabilen Proben nach der Dunkellagerung zeigen eine Variation der Kurzschlussstromdichte $J_{SC,EQE}$. Hiermit ergibt eine ähnliche Tendenz zwischen den unbehandelten Proben und den Proben, die unter Beleuchtung konditioniert werden. Genau

wie in den Messungen zuvor hat die Konditionierung der Zellen folglich einen merklichen Einfluss auf das physikalische Verhalten der untersuchten Solarzellen.

Abbildung 4.5.3 zeigt exemplarisch die Gegenüberstellung der EQE-Messung mit der Hintergrundbeleuchtung für beide Fälle. Der Abfall des Photostroms bei LS-Zellen ist mit zusätzliche Photoanregung weniger ausgeprägt, während die DA-Zellen davon unbeeinflusst bleiben. Einerseits lässt sich damit belegen, dass es zu einem Sättigungseffekt kommt, der bei monochromatischer Beleuchtung nicht auftritt. Anderseits motiviert die Messung die Gegenüberstellung des Kurzschlussstroms aus der EQE-Messung mit der Abklingdynamik, um die damit beobachteten Effekte besser einzuordnen, weil auch die TRPL-Messungen bei bei einer festen Wellenlängen durchgeführt werden.

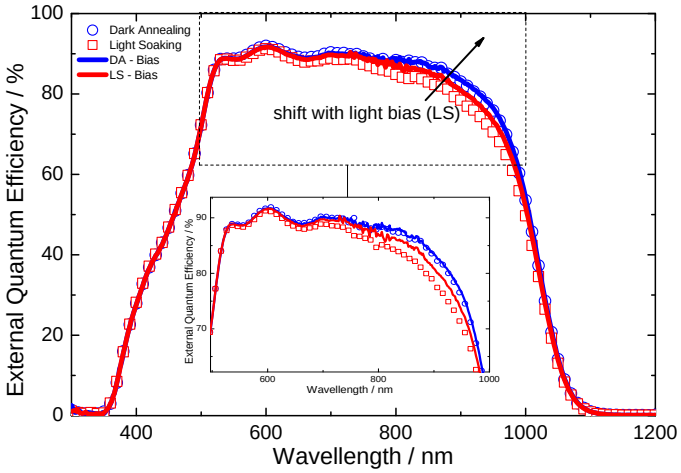


Abbildung 4.5.3: Exemplarische Darstellung der externen Quantenausbeute konditionierter Solarzellen für beide Zustände mit und ohne Hintergrundbeleuchtung.

4.6 Zusammenfassung der Basischarakterisierung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Basischarakterisierung (CV, IV, EQE) der untersuchten Dünnschichtsolarzellen Cu(In,Ga)Se_2 beschrieben. In der Tabelle 4.6.1 sind die ermittelten Größen zur Übersicht dargestellt.
Die Ergebnisse zeigen eindeutige tendenzielle Veränderungen der physikalischen Eigenschaften infolge der Konditionierung. Der lichtinduzierte Effekt führt zu einer signifikanten Anhebung der Dotierkonzentration N_A um eine Größenordnung. Damit einhergehend reduziert sich die gemessene Weite der Raumladungszone W_{SCR}.
Der mit der Gleichung 4.3.1 anfangs erwartete Anstieg der Leerlaufspannung V_{OC} im LS-Fall konnte beobachtet werden. Hier zeigt sich eine zunächst nicht zu erklärende Abweichung von der theoretischen Erwartung. Die um den Betrag des Photostroms korrigierten Hellkennlinien lieferten für den LS-Fall dabei eine deutlich niedrigere Sperrsätti-

Tabelle 4.6.1: Ermittelte Kenngrößen aus der Basischarakterisierung für Solarzellen aus der Prozessierung sowie jeweils für beide Endzustände - LS und DA.

	Status-quo	LS		DA
$\overline{N}_A \times 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$	1.5 ± 0.1	4.2 ± 0.8	$>$	0.3 ± 0.1
$\overline{W}_{SCR}/\mathrm{nm}$	293 ± 8	176 ± 24	$<$	423.5 ± 0.5
$\overline{V}_{OC}/\mathrm{mV}$	729 ± 3	732.5 ± 2.5	$>$	699 ± 3
$\overline{\kappa}$	2 ± 0.1	1.5	$\sim$	1.5 ± 0.1
$\overline{J}_0/\mathrm{nA\,cm}^{-2}$	3850 ± 2600	120.5 ± 7.5	$<$	271 ± 128
$\overline{J}_{SC,EQE}/\mathrm{mA\,cm}^{-2}$	29.6 ± 0.1	29.8 ± 0.1	$<$	30.4 ± 0.1

gungsstromdichte J_0 sowie eine höhere Leerlaufspannung als im DA-Fall. Somit impliziert dieser Zusammenhang nach Gleichung 4.1.7 eine höhere Lebensdauer der Minoritätsladungsträger [43] τ_n im LS-Fall. Die Idealitätsfaktoren zeigen für beide Zustände in etwa die gleichen Werte $\overline{\kappa}_{LS} \approx \overline{\kappa}_{DA} \approx 1.5 < 2$ (s. Tabelle 4.6.1). Wie in Kapitel 4.1.2 erwähnt, deutet dieser Zusammenhang vermutlich auf die Rekombination vorwiegend über flache Störstellen in der Raumladungszone hin. Allerdings lässt sich anhand der Sperrsättigungsstromdichte sowie der Idealitätsfaktoren zunächst keine eindeutige Aussage über die Lebensdauer optisch generierter Ladungsträger ableiten.
EQE-Messungen zeigen jedoch, dass im LS-Fall die Sammelwahrscheinlichkeit ab ca. λ=650 nm sinkt. Damit ergibt sich eine deutlich reduzierte Kurzschlussstromdichte $J_{SC,EQE}$ der Solarzellen im LS-Fall bei einer monochromatischen Anregung. Dies kann zwei Gründe haben. Erstens hängt die Einsammelwahrscheinlichkeit von der Weite der Raumladungszone ab, die außerhalb dieses Verarmungsgebiets exponentiell mit dem Ort in den Volumenhalbleiter abfällt. Verkleinert sich W_{RLZ}, z.B. durch Anhebung der Dotierkonzentration, wie die ermittelten Werte nach der Behandlung im Fall a) zeigen, können nicht alle Ladungsträger zum Strom beitragen. Simulationen in [17] belegen aber, dass dieser Effekt die gemessene Absenkung der Kurzschlussstromdichte nicht vollständig reproduziert bzw. die Unterschiede bei Variation der Weite der Raumladungszone marginal sind. Ein weiterer Grund für die Stromabnahme wäre eine Verkürzung der Diffusionslänge L_n der Minoritätsladungsträger. Mit der Beziehung 2.1.9 resultiert dies in der kürzeren Lebensdauer der Minoritätsladungsträger bei konstantem Diffusionskoeffizienten. Dieser Zusammenhang wird in den nächsten Kapiteln untersucht.

5 Auswertung der zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Kriterien zur Bewertung der transienten Photolumineszenzuntersuchungen vorgestellt. Einleitend erfolgt ein Überblick bisheriger Ergebnisse aus der referierten Literatur im Bereich der TRPL an Verbindungshalbleitern. Es zeigt sich, dass insbesondere die Einordnung der ermittelten Zeitkonstanten aus den gemessenen Daten mit der abweichenden experimentellen Umsetzung einhergeht. Dies erschwert die Interpretation und Vergleichbarkeit der Werte. Darauffolgend werden die eingesetzten Modelle zur Extraktion der Abklingkonstanten beleuchtet und die Bewertungsstrategie erklärt. Um die korrekte Durchführung der Experimente zu gewährleisten ist eine umfassende Kenntnis des untersuchten Materials sowie des eingesetzten Messsystems notwendig. Diese Voruntersuchung wird an eine Parameterstudie [19] angelehnt und anhand einiger Beispiele aus dem untersuchten Probensystem ausführlich erklärt.

5.1 Kurzer Überblick über den Stand der Literatur

PL an halbleitenden Schichten

In den ersten Ergebnisse der zeitaufgelösten PL auf dem Gebiet direkter GaAs-Halbleiter wurde die Lebensdauer generierter Überschussladungsträger im Bereich von einigen Nanosekunden identifiziert. Die erstmals von *Hwang C. J.* [34] gemessene Abklingdauer optisch erzeugter Ladungsträger von 20 ns zeigte eine inverse Abhängigkeit von der Konzentration der Majoritäten im Material. Es folgten zahlreiche Untersuchungen der Ladungsträgerdynamik - insbesondere auf dem Gebiet der GaAs-Doppelheterostrukturen[1]. Die bei weitem ausführlichste und oft zitierte Arbeit wurde anschließend von *Ahrenkiel R. K.* verfasst [2] und zählt bis heute zu den Standardwerken im Bereich der Theorie der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger in Halbleitern.
Die Schwierigkeit liegt insbesondere in der Interpretation der gemessenen Abklingform des Signals. Aufgrund der starken Krümmung des zeitlichen PL-Signals lässt sich das Abklingverhalten bei vielen Experimenten nicht eindeutig einem physikalischen Mechanismus zuordnen.

[1] Eine Ausführliche Beschreibung zu DH-Strukturen findet man in [72] oder [54]

TRPL auf Cu(In,Ga)Se_2

Erste Untersuchungen der Photolumineszenz an Verbindungshalbleitern ($CuInSe_2$) wurden von *Migliorato et al.* [69] und Yu P. W. [132] Mitte der siebziger Jahre durchgeführt Es wurde festgestellt, dass die strahlende Rekombination - vor allem bei niedrigen Temperaturen - durch die eingebauten Akzeptoren bzw. Donatoren dominiert. Darüber hinaus konnte eine große Streuung der Ergebnisse der PL beobachtet werden. Die untereinander abweichenden Messungen wurden auf die entstandenen Defekte in Bandlücke zurückgeführt. Diese resultieren hauptsächlich durch die Variation der Kristallstöchiometrie während der Produktion der untersuchten Halbleiter. In [109] wird der Einfluss der Repetitionsrate des Lasers auf die Ergebnisse untersucht. Die Ergebnisse zeigen eine signifikante Abhängigkeit der Abklingform von der Wiederholungsfrequenz mit Sättigungseffekten bei Solarzellen. Diese äußern sich vor allem durch deutlich längere Abklingdauer des PL-Signals. Dadurch schlussfolgern die Autoren eine Redefinition der Raumladungszone bei hoher Repetitionsrate. Der Effekt ist, dass das Vermögen der Ladungstrennung in diesem Fall abnimmt. Ferner diskutieren die Autoren eigene Messungen an passivierten Proben, die ein deutlich kürzeres Abklingverhalten aufweisen als vollständige Zellen. Ein gegenläufiger Trend zeigt sich in der vorliegenden Studie sowie in neuesten Arbeiten von *Metzger et al.*.
Die Resultate des Abklingverhaltens in [97] bilden die laterale Homogenität der Zelle ab. Messungen der μ-ortsaufgelösten[2] und absolut kalibrierten PL auf den Zellen zeigen eindeutig Bereiche mit niedriger und hoher Solarzelleneffizienz. Helle Bereiche mit höherer PL-Ausbeute aufgrund der Quasi-Ferminiveau-Aufspaltung und damit höherer Leerlaufspannung gemäß Gleichung 4.3.1, liefern dabei vergleichsweise lange Lebensdauern. Ähnliche Ergebnisse sind in [78] zuvor an Zellen unterschiedlicher Güte gezeigt worden. Messungen mit einem Anregungsfleck im Bereich der Korngrößen können aber zu einer starken Variation der Ergebnisse führen und die Interpretationen erschweren.
In [82] und [15] sind starke Einflüsse des Natriums auf die Abklingdynamik beobachtet worden. Dieser wird entweder während des Fertigungsprozesses zugesetzt oder kann aus dem Glassubstrat diffundieren. Beide Publikationen zeigen jedoch gegenläufige Ergebnisse.
Chen et al. zeigen in ihrer Studie Abklingkonstanten anhand von CIGS-Proben, die im Bereich einiger *ps* liegen. Solche kurzen Zeitkonstanten wurden bei dem hier verwendeten Zellsystem nicht gemessen. Jedoch liegen in dieser Arbeit hohe Anregungsdichten[3] oberhalb einiger mJ/cm^2 vor. Die Ergebnisse repräsentieren vermutlich bimolekulare Rekombination.
Eine weitere Studie [46] befasst sich mit einer alternativen Analyse der TRPL-Daten, die ihren Ursprung in der *Weibull-Statistik* hat. Die Autoren gehen von sogenannten Sprung-

[2] Hier wird ein möglichst kleiner Anregungsfleck angestrebt um die Solarzellenoberfläche abzutasten und lokal in jedem Abtastpunkt das PL-Signal aufzunehmen.

[3] Anregungsdichten der vorliegenden Studien liegen zum Vergleich in Bereichen einiger nJ/cm^2.

prozessen[4] innerhalb des Defektbandes aus, welche letztendlich zur strahlenden Rekombination, Reemission ins Leitungsband oder zur nicht-strahlenden Rekombination führen. Die Beschreibung des Abklingverhaltens mit gestreckten Exponentialfunktionen enthält einen Streckungsfaktor β. Die Anzahl der Sprungprozesse kann durch diesen indirekt beschrieben werden und klassifiziert das Abklingverhalten. Für ein lineares Verhalten ergibt sich β=1, was mit der Wellenfunktion erster Ordnung übereinstimmt. Zeigt das Abklingverhalten eine stark nicht-lineare Form n-ter Ordnung, so sinkt der Exponent β<1. Je kleiner β ist, desto mehr parallele Prozesse sind in die Rekombination involviert sind. Diese Art der Analyse wird insbesondere in der zeitaufgelösten Fluoreszenzkinetik von im Fluid gelösten Partikeln angewendet, da hier Sprungprozesse eine entscheidende Rolle spielen.
In den aktuellen Arbeiten von *Maiberg et al.* ([57, 58, 59]) werden neue Konzepte zur Beschreibung der physikalischen Vorgänge in Solarzellen bei konstanter sowie bei gepulster Anregung erarbeitet. Im Wesentlichen ähneln sie den Interpretationen existierender Arbeiten. Insbesondere zeigt sich, dass aus den Messungen an vorgespannten Zellen die Lebensdauer des Volumenhalbleiters abgeleitet werden kann. Darüber hinaus lassen sich die Ergebnisse an Zellen eindeutiger zuordnen, wenn generierte Ladungsträger elektrisch abgeführt werden.

Standardisierte Methode zur Bewertung der TRPL-Ergebnisse

Bei der zeitaufgelösten Photolumineszenz existieren einige analytische Lösungen, die die vollständige Physik hinter der Ladungsträgerdynamik beschreiben[2].
Aufgrund der Komplexität der Einzelprozesse selbst, betrachtet aus dem Kontext einer integrativen Messung und zum anderen aufgrund der Dynamik dieser Prozesse, gibt es nur einige mathematische Methoden zur vollständigen Beschreibung experimenteller Ergebnisse. Insbesondere stellt die implizite Dynamik ein große Herausforderung dar, weil hier diese Einzelprozesse einander beeinflussen, wenn die optisch angeregten Ladungsträger mit der Zeit abgebaut werden.
Diese globale Dynamik hängt wiederum von experimentellen Parametern ab, welche zum Teil in den Kapiteln 3 und 2 besprochen wurden und zum anderen auch von materialspezifischen Kenngrößen, welche nicht voneinander getrennt werden können. So führt dies meistens gezwungenermaßen zu einer Fülle von Freiheitsgraden eines Modells, die zwar durch verschiedene mathematische Konstrukte aber auch physikalische Überlegungen vereinfacht werden aber nicht der vollständige Beschreibung des Problems genügen.
Oft können diese Modelle nicht bei experimentellen Untersuchungen verwendet werden, da die hohe Dynamik von experimentellen Bedingungen zu neuen theoretischen Problemen führt, die die Konvergenz solcher Modelle verhindern. So hat sich eine standardisierte Betrachtung der PL-Dynamik etabliert. Dazu werden experimentelle Untersuchungen mit einfachen Modellen ausgewertet, um zunächst einen Zugang zu Abklingkoeffizienten zu ermöglichen [97, 82, 46]. Die zugrunde liegende Datenerhebung wird anhand von Solarzel-

[4] hopping aus dem engl.: hüpfen

lenkenngrößen diskutiert und gegebenenfalls mit zusätzlichen Experimenten vervollständigt. Daraus wird ein physikalisches Modell entwickelt.
Auch in dieser experimentellen Arbeit wird ein solcher Vergleich der PL-Daten mit der Basischarakterisierung aus dem vorigen Kapitel angestrebt, um das metastabile Verhalten der Solarzellen näher zu beleuchten. Dazu werden die mit der TRPL ermittelten Daten mit einem multiexponentiellen Ansatz ausgewertet. Die Ergebnisse werden unter dem Aspekt durchgeführter Basischarakterisierung verglichen. Bevor aber die PL-Dynamik untersucht werden kann, muss aber eine verlässliche Bewertung der Messanordnung (TCSPC), wie sie in der Abbildung 5.1.1 exemplarisch dargestellt ist, an den vorliegenden Absorbern und Solarzellen stattfinden.

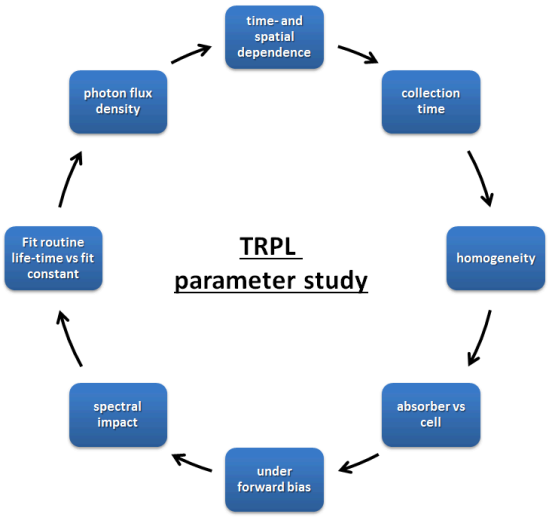


Abbildung 5.1.1: Exemplarische Darstellung der Parameterstudie nach [19].

5.2 Bewertung der Versuchskenngrößen

Für die Anwendung der TR-PL sowie für die Bewertung des Abklingverhaltens ist es wichtig, die durch unterschiedliche bzw. schwankende Versuchsbedingungen verursachte Streuung der Abklingkonstanten bewerten zu können (s. Abbildung 5.1.1). Eine Voruntersuchung dazu wurde im technischen Bericht in [19] und in [18] veröffentlicht. Einzelne anwendungstechnische Aspekte daraus sind schon in Kapitel 3 eingeflossen. Nachfolgend sollen kurz einige relevante Erkenntnisse dieser Untersuchung vorgestellt werden. Insbesondere werden hier jene Befunde angesprochen, die für eine erfolgreiche und genaue experimentelle Umsetzung der TCSPC-Anwendung für Dünnschichtsolarzellen notwendig sind sowie eine quantitative Abschätzung systematischer Fehler der Methode erlauben.
Für die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sind zwei Faktoren von entscheidender Bedeutung: Zum einen müssen die Messungen bei zeitlich stabilen Messbedingungen durchgeführt werden und zum anderen muss bewertet werden können, ob kleine Schwankungen

in der Lage des Anregungsortes die Messung stark beeinflussen. Die Lage des Anregungsspots bei Zellen befand sich bei den nachfolgend diskutierten Untersuchungen stets in der Mitte zwischen 2 Kontaktfingern (Position der Nummerierung der Zellen in Abbildung 4.2.1).
Als weiteres wichtiges Ergebnis zeigt sich, dass lokale Defekte auf der Probe, die sogenannten Kurzschlüsse, eine starke Wirkung auf die Dynamik des angeregten Ladungsträgerensembles haben. Durch einen Kurzschluss können die erzeugten Ladungsträger sehr schnell abfließen und erzeugen lateral eine starke, radial ausgedehnte Senke für Überschussladungsträger. Solche lokalen Kurzschlüsse müssen vor der Messung der TRPL erfasst werden. Ferner müssen für den zuverlässigen Einsatz der TRPL auf Dünnschichtsolarzellen vorher umfangreiche Untersuchgen, wie in der Abbildung 5.1.1 an unterschiedlichen Absorbern und Solarzellen vorgenommen werden, um den Vertrauensbereich der Methode zielgerichtet und statistisch gesichert abgrenzen zu können. Um die Daten so akkurat wie möglich interpretieren zu können, werden folgende Kriterien beachtet:

- Anpassung der Photonendichte an die Dotierkonzentration ($\phi_{ph} \gg N_A$ für Zellen, $\phi_{ph} \ll N_A$ für Absorber)
- Zuordnung der Abklingdomänen aus dem ganzen Bereich des Abklingsignals
- Variation der lateralen Homogenität des Materials (Untersuchung der Kurzschlüsse)
- Zwischen passivierten und nicht-passivierten Absorbern unterscheiden
- Zwischen vollständigen Zellen und Absorbern unterscheiden
- Unterschiede zwischen einer kontaktieren und nicht-kontaktierten Zelle erfassen
- Die Ergebnisse müssen zeitlich reproduzierbar sein (nicht-passivierte Proben ausgenommen)
- Die experimentellen Kenngrößen müssen über die ganze Studie konstant sein (Einfluss der Versuchskenngrößen)

5.2.1 Nummerische Datenanalyse

Da es bei den vorliegenden Studien primär um die Anwendung der TCSPC-Messmethode geht, werden experimentelle Ergebnisse der Abklingdynamik anhand einfacher Modelle beschrieben.
Um die Güte eines Modells zu quantifizieren, also ein Maß wie „nah“ der zu variierende Parametersatz p der gemessenen Abklingfunktion $y_{PL}(k)$ kommt, wird oft die sogenannte

Summe der gewichteten Abstandsquadrate χ^2 betrachtet

$$\chi^2 = \sum_k \frac{y_{PL}(k) - y_{Fit}(k)}{\sigma(k)}, \tag{5.2.1}$$

wobei k die Kanalnummer im Schieberegister des TACs ist und $\sigma(k)$ der Standardabweichung sowie $y_{Fit}(k)$ dem Wert der Ausgleichsfunktion im jeweiligen Kanal entsprechen. Da die Zählereignisse [6] einer Poissonverteilung $\sigma(k) = \sqrt{y_{PL}(k)}$ unterliegen und Gleichung 5.2.1 von der Anzahl der Datenpunkte N abhängt, lässt sich die Summe der gewichteten Abstandsquadrate wie folgt normieren [47]

$$\chi^2_{red} = \frac{\chi^2}{N - p}. \tag{5.2.2}$$

Gleichung 5.2.2 wird als das *reduzierte* χ^2 bezeichnet. Der Abstand $N - p$ bestimmt dabei die Anzahl der Freiheitsgrade einer Anpassung.
Die beste Anpassung einer Ausgleichskurve nach Variation der Parameter p wird durch das minimierte $\chi^2_{red} \approx 1$ repräsentiert. Werte $\chi^2_{red} > 1$ stehen für eine schlechte Anpassung und $\chi^2_{red} < 1$ für eine unrealistisch gute Anpassung. Die Beurteilung der Güte einer Ausgleichsfunktion während der Anpassung lässt sich neben dem reduzierten χ^2 auch anhand der gewichteten Residuen R überwachen

$$R = \frac{y_{PL}(k) - y_{Fit}(k)}{\sigma(k)}. \tag{5.2.3}$$

Bei einer befriedigenden Anpassung sind die Residuen R über alle Kanäle gleichmäßig verteilt. Zeigt sich eine Systematik darin, z.B. durch eine einseitige Verteilung oder gar eine Modulation im R, so ist die Ausgleichsfunktion falsch gewählt d.h. das vorliegende Problem beschreibt die Messdaten unvollständig. Eine ausführliche Beschreibung solcher Problematiken ist in [47], [77] oder [88] zusammengefasst.
Um eine vertrauenswürdige Bestimmung der Abklingkonstanten in nachfolgenden Analysen zu erreichen, werden sowohl das χ^2_{rad} als auch die Residuen R herangezogen[5]. Es ergibt sich jedoch stets eine gewisse Unsicherheit, da die Ausgleichsfunktion durch die Wahl der Startparameter beeinflusst werden kann. Im Einzelfall können größere Abweichungen in den Abklingkonstanten ermittelt werden, als augenscheinliche Unterschiede zwischen den gemessenen Kurven erwarten lassen. Es wird grundsätzlich empfohlen, den Konfidenzbereich der Kurvenanpassung durch statistische Absicherung oder Einführung zusätzlicher Kontrollparameter zu prüfen oder eine physikalisch vertretbare Begründung für die benutzte Ausgleichsfunktion zu finden. Wird eine gute Anpassung erreicht, z.B. durch eine bi- oder triexponentielle Ausgleichsfunktion, muss nicht zwingend der Abklingprozessvorgang durch zwei oder drei Prozesse ablaufen und umgekehrt [47].

[5] Dazu wurde eine Routine in der Programmierumgebung MATLAB entwickelt, die das gewählte Modell bei sinnvollen Startparametern an die gemessenen Daten anpasst und den Parametersatz variiert. Das χ^2_{red} wird dabei automatisch mittels geeigneter Algorithmen minimiert.

5.2.2 Modellierung mit strahlender/bimolekularer Rekombination

Der Prozess der strahlenden Rekombination ist in Kapitel 2.3.1 ausführlich beschrieben. Zur Beschreibung der Form gemessener Kurven an Absorbern wird die Gleichung 2.3.10 herangezogen. Dieses Modell ist jedoch im Einsatz bei experimentellen Daten sehr beschränkt, da die Abklingformen in den meisten Fällen eine starke bzw. ungleichmäßige Krümmung aufweisen (Kapitel 6). Dies führt dazu, dass der Kurvenverlauf gut modelliert werden kann aber die zu variierende Anzahl der Parameter zu groß gewählt werden muss und dadurch die physikalische Interpretation erschwert wird. Vergleicht man die berechneten Abklingkurven in der Abbildung 2.3.2 so ist der Abklingkoeffizient τ für hohe Anregungen nicht konstant und beschreibt eine gekrümmte Funktion mit einer zeitlichen Abhängigkeit $\tau(t)$, sofern $N_A \ll \Delta n_0$ gegeben ist. Wie nachfolgende Studien beweisen, ist dieses Verhalten auch für kleine Anregungsdichten zu beobachten, wenn $N_A \gg \Delta n_0$ vorliegt. In der Abbildung 5.2.1 sind drei verschiedene Abklingkurven für variable Photonendichten Φ_0 gezeigt. Die Photonendichte wurde so angepasst, dass unterschiedlich hohe relative Anregung nach Gleichung 2.3.9 erzeugt wurden. Für den jeweiligen expe-

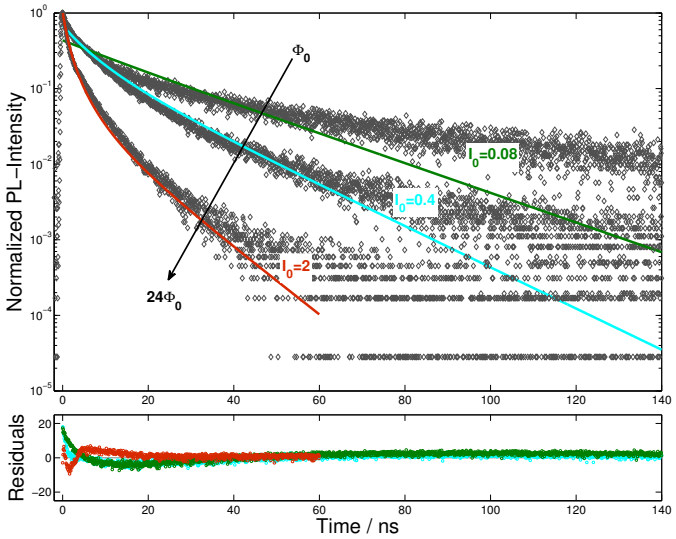


Abbildung 5.2.1: Exemplarische Darstellung des Abklingverhaltens untersuchter Absorber mit CdS-Pufferschicht bei variabler Photonenflussdichte modelliert mit strahlender Rekombination nach Gleichung 2.3.10. Die Dotierkonzentration der Proben liegt bei ca. $N_A = 1.5 \times 10^{16}$. Die entsprechende relative Anregung I_0 ist neben der jeweiligen Ausgleichsfunktion vermerkt.

rimentellen Verlauf des Signals wurde nach Gleichung 2.3.10 das Model angepasst. Eine tendenzielle Übereinstimmung des Verlaufs zwischen theoretischen sowie experimentellen Kurven ist nur für die höchste Anregungsleistung zu beobachten. Jedoch zeigen die Residuen sowie das $\chi^2_{rad} \geq 5$, dass auch in diesem Fall die Anpassung nur augenscheinlich befriedigend ist und das Modell nicht vollständig bzw. passend ist. Im Weiteren werden Messungen an Absorbern nur für kleine Photonendichten betrachtet (Niederanregungsfall:

s. Kapitel 2.3.1 und 5.2.4), weil hier ein lineares Verhalten erwartet wird und bimolekulare Rekombination ausgeschlossen werden kann.
Darüber hinaus findet in Solarzellen nach der Ladungsträgergeneration eine Ladungsträgerseparation statt, die die Abklingdynamik entscheidend beeinflusst. Hier sind die einzelnen Zeitdomänen zudem scharf voneinander getrennt (s. Kapitel 5.2.3). In diesem Fall lässt sich der Ansatz der strahlenden Rekombination nicht ohne Berücksichtigung interner Felder am Heteroübergang anwenden. Bis heute gibt es aber keine zum Volumenmaterial äquivalente Bestimmung der Lebensdauer der Minoritäten auf vollständigen Solarzellen, die auf einer analytischen Lösung basiert.
Um die experimentellen Daten auswerten zu können, bedarf es eines weiteren Ansatzes. Dieser wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

5.2.3 Modellierung mit multiexponentieller Funktion

Ist die Art der Rekombination nicht bekannt, wird für die Auswertung der Daten der zeitabhängigen Photolumineszenzmessung die sogenannte multiexponentielle Ausgleichsfunktion 3.2.3 herangezogen, um die Abklingkoeffizienten τ_i zu bestimmen. Diese Methode ist besonders vorteilhaft für beliebige Anregungsdichten, weil damit ein breites Spektrum des Kurvenverläufe approximiert werden kann. Darüber hinaus, wenn über das untersuchte System wenig Information bekannt ist sowie zunächst nur die Analyse des Abklingverhaltens in bestimmter Abhängigkeit beleuchtet wird, um ein Vergleich der vorliegenden Daten anzustreben. Die Abklingkoeffizienten τ_i beinhalten Information über das zeitliche Verhalten des Signals und die jeweiligen Vorfaktoren a_i repräsentieren den dazugehörigen prozentualen Anteil des i-ten Rekombinationspfads[6]. Die Gesamtfläche unter der Abklingkurve wird wie folgt gebildet

$$\int_0^\infty y_{PL}(t) = \sum_i^n \tau_i a_i. \tag{5.2.4}$$

Die Einhüllende der Fläche beschreibt die zeitliche Intensitätsabnahme des Signals. Zusammen mit der Zeit bis zum vollständigen Abklingen bildet die Fläche unter der Abklingform die Gesamtintensität nach der optischen Anregung[7]. Daher erscheint die mittlere Intensität des Signals bei schnellen Relaxationsprozessen niedriger. Der Erwartungswert gibt die mittlere Zeit an, die die zur Zeit t=0 erzeugten Ladungsträger überdauern, bevor sie strahlend rekombinieren

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^\infty t y_{PL}(t) dt}{\int_0^\infty y_{PL}(t) dt} = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_i^2 a_i}{\sum_{i=1}^n \tau_i a_i} \equiv \tau_m. \tag{5.2.5}$$

Für einen Mischzustand, d.h. wenn das PL-Signal aus einer Summe sich gegenseitig beeinflussender Prozesse wie FB-, SRH- oder BB-Übergänge besteht, kann darüber hinaus

[6] Bei der Auswertung wird dabei die Gesamtamplitude des Signals betrachtet d.h. das Maximum der Zählrate, die der Photolumineszenzausbeute bei gepulster Anregung entspricht. Die Zählrate wird unter Berücksichtigung der Abschwächung des Signals mit einem Neutraldichtefilter hochgerechnet.

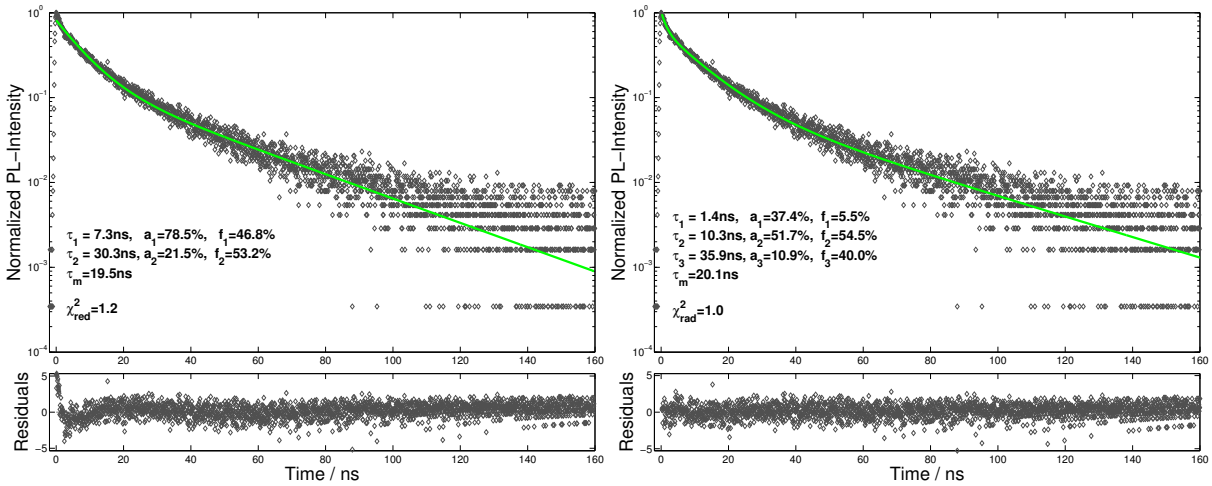
[7] Die Gesamtzählrate wird zusätzlich auf die entsprechende Zähldauer normiert. Die Multiplikation mit Abklingkoeffizienten liefert die zur stationären PL proportionale Signalausbeute pro Sekunde [47].

die anteilige Intensität bestimmt werden

$$f_i = \frac{\tau_i a_i}{\sum_j \tau_j a_j}. \tag{5.2.6}$$

f_i repräsentiert den anteiligen Beitrag jedes ermittelten Übergangs i zum Photolumineszenzsignal. Multiplikation mit den Abklingkoeffizienten und Aufsummieren über alle i beschreibt somit den „Erwartungswert“ τ_m des abklingenden Signals aus Gleichung 5.2.5. Das multi-exponentielle Modell ist wahrscheinlich die mächtigste Methode zur Beschreibung der Relaxationsprozesse in beliebigen Systemen. Damit können nahezu alle Formen, sofern sie exponentiell abklingen, wiedergegeben werden - unabhängig von der Komplexität der physikalischen Prozesse. Bei komplexen Systemen, wie z.B. einer Solarzelle, ist aber die physikalische Interpretation einzelner Prozesse oft erschwert oder nur qualitativ möglich. Für die Studien der Abklingdynamik der hier untersuchten Zellen und der Analyse der daraus resultierenden Tendenzen wird diese Methode angewendet.

In der Abbildung 5.2.2 ist die Darstellung nach Gleichung 3.2.3 für $n = 2$ und $n = 3$ für zeitaufgelöste Messungen anhand eines unbehandelten Absorbers im Niederanregungsfall zusammengefasst. Scheinbar lässt sich das Abklingverhalten mit beiden Funktion gut abbilden. Betrachtet man jedoch das χ^2_{red} fallen leichte Unterschiede auf, wobei für $n = 3$



(a) (b)

Abbildung 5.2.2: Darstellung der Modellierung der zeitaufgelösten Messung anhand von Absorbern mit einem multi-exponentiellen Ansatz nach Gleichung 3.2.3: (a) biexponentieller Ansatz für $n = 2$ (b) triexponentieller Ansatz für $n = 3$. a beschreibt dabei die Amplitude des jeweiligen Abklingbereichs und f die anteilige Intensität.

die Modellierung der Messdaten genauer ist. Die Verteilung der Residuen gibt ein deutlich besseres Abbild wieder. Während der triexponentielle Ansatz eine gleichmäßige Verteilung der Residuen liefert, zeigt sich beim biexponentiellen Ansatz eine signifikante Modulation

und in den ersten 10 ns sogar eine einseitige Verschiebung. Daraus lässt sich folgern, dass zur Bewertung der tatsächliche Modellgüte, die Bedingung eines $\chi^2_{red} \approx 1$ als nur hinreichend klassifiziert werden kann. Um die Sicherheit, aber auch die physikalische Plausibilität, des gewählten Modells zu gewährleisten, müssen auch die Residuen als notwendige Bedingung betrachtet werden.
Das Abklingverhalten in der Abbildung 5.2.2 wird hauptsächlich von zwei Prozessen dominiert, da die anteiligen Intensitäten in der gleichen Größenordnung liegen. Jedoch existiert auch ein sehr schneller Prozess mit $\tau_1 = 1.4$ ns (f_1=5.5 %), der zur Gesamtausbeute des Signals $y_{PL}(t)$ nur sehr wenig beiträgt. Das Abklingverhalten lässt sich mit dem Ansatz zweier Abklingfunktionen (Gleichung 3.2.3 für $n = 2$) aufgrund von hohem χ^2_{red} und den fluktuierenden Residuen R unzureichend modellieren. Obwohl die Prozesse mit einer biexpontentiellen Funktion unvollständig erfasst werden, streuen beiden Werte nur geringfügig voneinander. Da es sich um eine Messung im Niederanregungsfall handelt, kann die bimolekulare Rekombination ausgeschlossen werden. Die Amplituden a_i sind ungleichmäßig verteilt. Der dominante Prozess läuft zwischen 10 ns und 50 ns ab, mit der Amplitude a_2 und der anteiligen Intensität f_2 bei ca. 50 %. Die letzten beiden Zeitdomänen bestimmen das zeitlich gemittelte PL-Signal. Für Zellen in der Abbildung 5.2.3 ist Modellierung

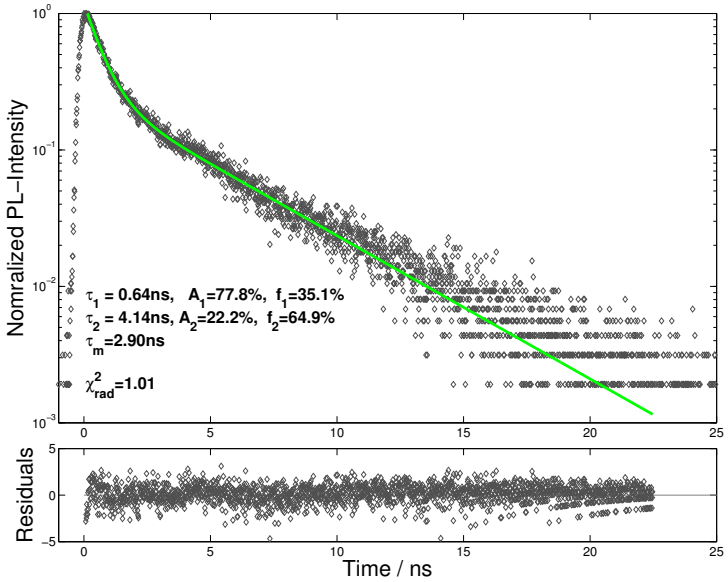


Abbildung 5.2.3: Darstellung der Modellierung der zeitaufgelösten Messung anhand von Zellen mit einem multi-exponentiellen Ansatz nach Gleichung 3.2.3 für $n = 2$.

aufgrund zwei eindeutiger Zerfallsprozesse einfacher. Eine biexponentielle Ausgleichsfunktion beschreibt den gesamten Abklingverlauf zufriedenstellend. Dies spiegelt sich sowohl im χ^2_{red} als auch in der Verteilung der Residuen wider. Insgesamt sind die ermittelten Abklingkonstanten bei Zellen deutlich kürzer (vergleiche die Zeitachse). Die Amplituden a_i zeigen, dass das gemessene Signal der PL schon nach ca. 0.64 ns (τ_1) fast vollständig (≈ 80 %) abgeklungen ist. Die anteilige Intensität ist bei τ_2 mit 65 % deutlich höher. Das zeitliche PL-Abklingverhalten wird also durch die zweite Komponente bestimmt. Limitiert wird aber die Intensität der zeitlich integrierten PL durch τ_1.

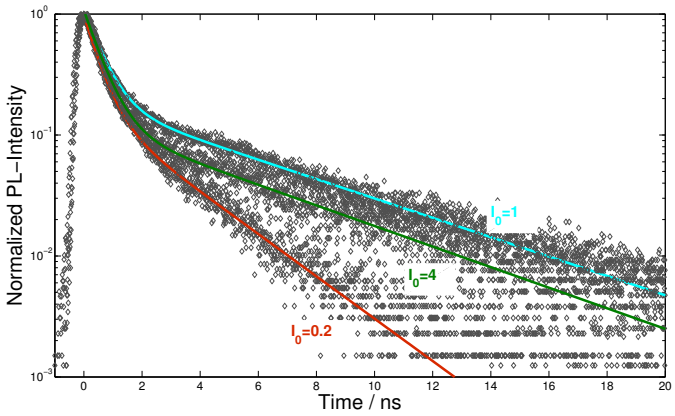
5.2.4 Leistungsabhängigkeit

Die Photonendichte Φ ist eine Größe, die das Abklingverhalten der TRPL-Messungen und damit die Ergebnisse am meisten beeinflusst. In den Abbildungen 5.2.1 und 5.2.4 sind die PL-Transienten eines ausgewählten Absorbers sowie einer Zelle aus der untersuchten Produktionslinie in Abhängigkeit von der Photonenflussdichte gezeigt. Die Photonendichte wurde dabei zwischen $\Phi(\lambda, A, P, f) = 3 \times 10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$ (gekennzeichnet als Φ_0) und $\Phi(\lambda, A, P, f) = 7 \times 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$ (gekennzeichnet als $24\Phi_0$) variiert. Dies entspricht auch dem maximal möglichen Messbereich für die vorliegenden Experimente. Die entsprechende relative Anregung I_0 ist in den Graphiken notiert. Die Dotierkonzentration der Proben liegt bei ca. $N_A = 1.5 \times 10^{16}\,cm^{-3}$.
Der Absorber zeigt bei sinkender Anregungsleistung die erwartete Tendenz mit steigenden mittleren Zerfallskonstanten (s. Abbildung 2.3.2a in Kapitel 2.3.1). Ein Saturieren des Abklingverlaufs konnte aufgrund zu kleiner PL-Ausbeute nicht ermittelt werden. Um für die weiteren Untersuchungen eine möglichst verlässliche Interpretation zu erarbeiten, wurden folgende Kriterien für die Auswahl der Anregungsleistung betrachtet. Für Messungen der CdS-passivierten Absorber wurde (wenn nicht anders bezeichnet) im Folgenden eine niedrige Photonendichte Φ_0 verwendet. Damit ist gewährleistet, dass der im Kapitel 2.3.1 definierte Niederanregungsfall vorliegt. Bei Gleichheit der Größen Φ und N_A wird von moderater Anregung gesprochen.

Bei TRPL-Messungen an Zellen spielt die Ladungsträgerseparation am Heteroübergang eine entscheidende Rolle. Ladungsträger werden aufgrund der Wellenlänge des Lasers[8] vorwiegend in der Raumladungszone erzeugt (s. Abbildung 2.1.3). Bei einer genügend hohen Generationsrate[9] wird das interne Feld der Raumladungszone durch die erzeugten Ladungsträger temporär abgeschirmt bzw. die Bandverläufe neudefiniert [64, 65]. Drifteffekte und somit Separation der Ladungen werden in diesem Fall unterbunden und die Bewegung der Ladungsträger erfolgt nur durch die Diffusion. Das Rekombinationsverhalten entspricht dem in einem Volumenhalbleiter. Das Material verhält sich wie ein reiner Absorber mit vergleichbaren Zeitkonstanten für das Abklingen der Lumineszenz [58, 66]. Für eine kleine Anregungsleistung $I_0 \leq 1$ wird die Rekombination durch die lokale Trennung der Ladungsträger in der Raumladungszone mit signifikantem Einfluss durch Drifteffekte dominiert, welche vom internen Feld und der Mobilität der Ladungsträger abhängen. Nach der Generation findet eine räumliche Trennung beider Ladungsträgersorten statt. Das Signal zeigt ein typisch kurzes Abklingverhalten mit schwacher PL-Ausbeute.
Eine hohe Repetitionsrate der Anregung führt zur permanenten Erzeugung der Ladungs-

[8] Nach *Lambert-Beer* beträgt die Eindringtiefe 1/e bei λ=650 nm ca. 120 nm bei einem Absorptionskoeffizient von $\alpha = 8 \times 10^4$ [62].

[9] In [58] erfolgt bei der Simulation die Generation im Hochanregungsbereich. Die Pulsenergie ist um drei Größenordnungen höher im Vergleich zu der Dotierkonzentration. In diesem Fall liegt die initiale Anregung $> I_0$=1000 (vgl. Kapitel 2.3). Darüber hinaus limitiert die Auger -und strahlende Rekombinationen [65] in diesem Fall die Lebensdauer der Überschussladungsträger.



ht]

Abbildung 5.2.4: Exemplarische Darstellung des Abklingverhaltens untersuchter Zellen bei variabler Photonenflussdichte mit einer biexponentiellen Ausgleichsfunktion.

träger. Da diese nicht abfließen,[10] akkumulieren sie aufgrund der räumlichen Separation an den Kanten der Raumladungszone. Es baut sich eine gegen das elektrische Feld des Heteroübergangs gerichtete Photospannung auf. Der Konzentrationsgradient der Elektronen führt dazu, dass ein gewisser Anteil in den quasi-neutralen Bereich durch die Raumladungszone gelangt und dort mit den verbliebenen Löchern rekombiniert. In diesem Fall dominiert weder die Diffusion noch Drift – beiden Mechanismen sind ausgeglichen. Fortwährend findet diese verzögerte Rekombination der restlichen Minoritätsladungsträger statt, die das Abklingen der zweiten Zeitdomäne verursacht. Das PL-Signal klingt mit einer deutlich langsameren Zeitkonstante τ_2 ab. Je höher die Photonendichte ist, desto kleiner ist die Ladungstrennung und somit können mehr Ladungsträger rekombinieren. Der Erwartungswert der Lebensdauer und die PL-Ausbeute steigen.
Diese Effekte müssen in die Interpretation einfließen, um die Abklingdynamik aus den gemessenen TRPL-Kurven zu verstehen. Insgesamt zeigen Zellen meist ein deutliches zwei- bis dreistufiges Abklingen [58, 2], mit einer schnellen Zeit τ_1 und zwei nachfolgenden Zeitdomänen, bei denen jeweils die Rekombinationsrate immer mit der Zeit abnimmt. Wie in der Abbildung 5.2.4 dargestellt, findet dieser Übergang ($\tau_1 \rightarrow \tau_2$) nahezu abrupt statt. In diesen Studien konnten bei allen Messungen nur zwei Zeitdomänen beobachtet werden. Die Ergebnisse in der Abbildung 5.2.4 belegen, dass dieser Verlauf mit den theoretischen Überlegungen übereinstimmt. Für kleine Anregung sind beide Zeitdomänen kürzer, wodurch auch insgesamt die mittlere Abklingdauerdauer sinkt. Bei steigender Anregungsleistung sind die Abklingkonstanten im zweiten Bereich mit $\tau_{2,I_0=1}$=5.43 ns und $\tau_{2,I_0=4}$=5.11 ns ähnlich. Die Amplituden a_2 der jeweiligen Abklingbereiche ($\tau_1 \rightarrow \tau_2$) verschieben sich leicht und verursachen ein leicht niedrigeres τ_m für die höchste Photonendichte.
Alle weiteren Messungen an Zellen werden aufgrund der Ladungstrennung und zur Abschirmung des Feldes in der Verarmungszone im Hochanregungsfall ($15\Phi_0$ und $24\Phi_0$) durchgeführt. Die Beeinflussung durch Fluktuationen der Anregungsleistung kann auf Basis der zuvor durchgeführten Untersuchungen als gering betrachtet werden, da die übli-

[10] Messungen wurden bei offenen Klemmen durchgeführt.

Tabelle 5.2.1: Ermittelte Abklingkoeffizienten in Abhängigkeit von der Photonendichte an einer Zelle nach Gleichung 3.2.3 für $n = 2$

	χ^2_{red}	τ_1/ns	τ_2/ns	a_1/%	a_2/%	f_1/%	f_2/%	τ_m /ns	$\sum a_i\tau_i$
I_0=0.2	1	0.5	3.8	82.6	17.4	47.8	52.2	1.5	3
I_0=1	1.2	0.6	3.8	83.4	16.6	34.4	65.6	3.8	102
I_0=4	1.1	0.6	5.1	88.3	11.7	45.4	54.6	3	386

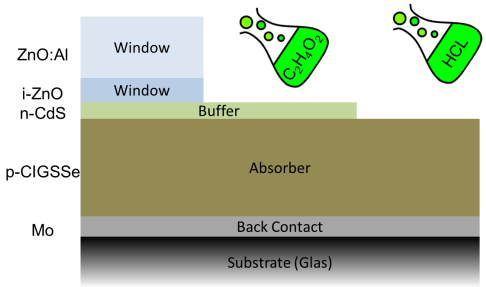
chen Schwankungen eines vergleichbaren Lasersystems erfahrungsgemäß bei <2 % liegen. Dies führt bei passender Wahl der Laserleistung zu einem vernachlässigbaren Einfluss auf das Abklingverhalten.

5.2.5 Einfluss der CdS-Schicht

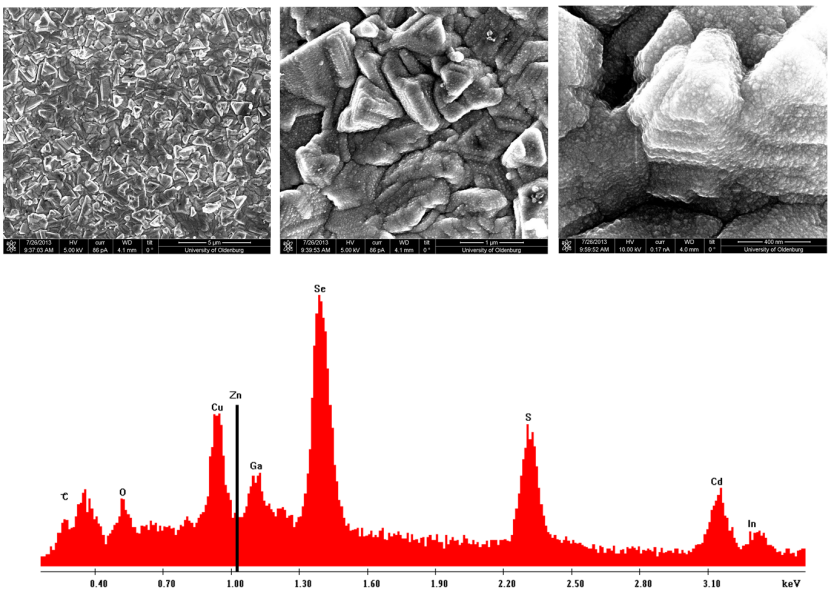
Damit keine Degradation des Absorbers durch den Einfluss von Sauerstoff einsetzt, wird die passivierende Wirkung der CdS-Pufferschicht ausgenutzt (vgl. [65]). Um den schnellen Degradierungseffekt ohne CdS-Schicht anhand von TRPL-Messungen zu veranschaulichen wird probeweise die komplette Fensterschicht (ZnO:Al/i-ZnO) sowie die Pufferschicht (CdS) mit einer 5%-Salzsäure-Lösung (HCl) entfernt.
Um nur die ZnO-Schicht zu entfernen, werden die Zellen mit 5%-Essigsäure-Lösung ($C_2H_4O_2$) für 3 min. behandelt (s. Abbildung 5.2.5a). Zwecks Überprüfung des Ätzerfolges wurden Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie energiedispersiver Elektronenspektroskopie (EDX) an mit der Essigsäure-Lösung geätzten und vollständigen Proben durchgeführt. In der Abbildung 5.2.5b sind exemplarisch EDX-Spektrum und REM-Aufnahmen der Zellen nach dem Ätzschritt dargestellt. Die Messung zeigt eine vollständige Entfernung der ZnO-Schicht, angedeutet durch einen schwarzen Balken im Spektrum. Nach dem Ätzen ist kein Zink- und nur wenig Sauerstoffsignal detektierbar, welches vermutlich durch atmosphärische Verunreinigungen nach und während der Ätzprozesses zustande gekommen ist. Die Elemente wie Kadmium (Cd)- und Schwefel (S) sind gut nachweisbar.

Im Gegensatz zum reinen Absorber wird durch CdS die Oberfläche passiviert[11] und eine degradierende Reaktion durch z.B. Luftfeuchtigkeit und atmosphärischen Sauerstoff reduziert. Nach gängiger Expertenmeinung (vgl. [65]) hat die verbliebene CdS-Schicht keinen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften sowie die Rekombinationsdynamik des Absorbers.
Ein reiner Absorber zeigt innerhalb einiger Minuten an Luft ausgeprägte reaktive De-

[11] Eine plausible Erklärung wäre die Bildung einer Oxidschicht bei nackten Absorbern, die die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit stark erhöht. Jedoch kann die passivierende Wirkung von CdS auf die Oberfläche durch die TRPL-Messungen weder eindeutig belegt noch dadurch verworfen werden [66].



(a)



(b)

Abbildung 5.2.5: Exemplarische Darstellung der Schichtstruktur einer geätzten Dünnschichtsolarzelle Cu(In,Ga)Se_2 sowie die EDX-Untersuchung der Oberflächen. (a) Ätzen mit verschiedene Säure-Lösungen ($C_2H_4O_2$-Essigsäure, HCl-Salzsäure). (b) REM- und EDX-Messungen der geätzten Oberfläche mit einer 5%-Essigsäure-Lösung.

gradation, wodurch sich seine opto-elektronischen Eigenschaften stark ändern. In der Abbildung 5.2.6 sind jeweils drei Messungen der TRPL an passivierten sowie an nicht-passivierten Proben für unterschiedliche Lagerdauer[12] bei einer Photonendichte von $3\Phi_0$ gezeigt. Die entsprechenden Fitkoeffizienten sind in der Tabelle C.5 im Anhang zusammengefasst. Die Abbildung 5.2.6 zeigt einen signifikanten Unterschied im Abklingverhalten

[12]Lagerung erfolgt in einer N_2-Atmosphäre (Flowbox)

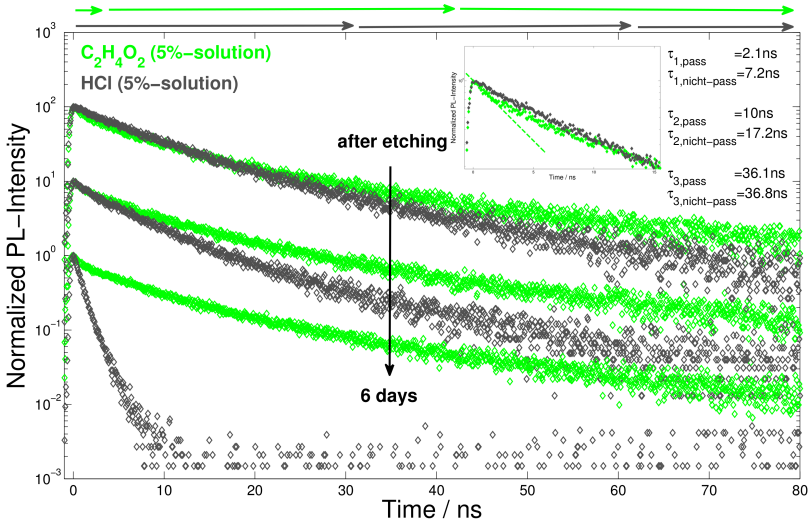


Abbildung 5.2.6: Unterschied im Abklingverhalten nach der Entfernung der ZnO-Schicht ($C_2H_4O_2$) und der ZnO/CdS-Schicht (HCl) für variable Lagerzeit (direkt nach dem Entfernen, nach 60 min. und 6 Tage) unter N_2-Bedingungen. Die Abklingverläufe sind zwecks Übersichtlichkeit auf der Ordinate versetzt dargestellt. Abschnitte mit unterschiedlichen Abklingkonstanten sind über der Graphik mit Pfeilen angedeutet. In der eingeschobenen Graphik auf der rechten Seite der Abbildung sind die ersten 15 ns der Abklingkurven (HCl und $C_2H_4O_2$) direkt nach der Säurebehandlung dargestellt.

zwischen passivierten und nicht-passivierten Absorbern. Während die Messungen direkt nach dem Ätzen noch eine ähnliche Tendenz zeigen, ist der Verlauf des zeitlichen Signals 6 Tage nach der HCl-Behandlung deutlich kürzer.
Die starke Degradation der Oberfläche bei nicht passivierten Proben tritt jedoch erst später ein. Dies belegt auch die höhere PL-Ausbeute eines reinen Absorbers. Bei einer signifikant starken Oberflächenrekombination (s. Kapitel 2.3.2.2) wäre die nicht-strahlenden Rekombination aufgrund Rekombinationszentren in der Bandlücke dominant, wodurch die PL-Ausbeute stark abnähme. Das heißt die Oberflächenzustände limitieren zumindest in den ersten Minuten (ca. 2 min.) nach der Entfernung der ZnO/CdS-Schicht nicht die Lebensdauer der Ladungsträger. Dieser Effekt setzt viel später ein, was auch die ermittelten Koeffizienten in der Tabelle C.5 beweisen (τ_m und $\sum a_i\tau_i$). Bei dominanter Rekombination über Oberflächendefekte wäre die PL-Ausbeute in diesem Fall deutlich geringer.
Nach der $C_2H_4O_2$-Behandlung ist insbesondere am Anfang der Kurve (0-3 ns) eine Spitze im Abklingverhalten erkennbar[13] (s. eingeschobene Graphik rechts in der Abbildung 5.2.6). Nach dem ersten schnellen Abfall folgt der zweite Bereich mit $\tau_{2,pass} < \tau_{1,nicht-passiviert}$. Anschließend folgt die dritte Zeitdomäne τ_3 mit vergleichbaren Koeffizienten, aber deutlich unterschiedlichen Komponenten f_3. In der Abbildung 5.2.6 sind sie als Pfeile jeweils für die Komponente 1-3 von links nach rechts eingezeichnet.

[13]Nach der HCl-Lösung ist keine Spitze zu sehen (s. Tabelle C.5) - hier ist das Abklingverhalten 30 ns lang streng monoexponentiell.

Das gleiche Verhalten zwischen beiden Probensorten wurde auch in [66] beobachtet. Der Ursprung dieser leichten Variation der Abklingkoeffizienten ist nicht eindeutig geklärt. Die ausgeprägte Spitze bei CdS-passivierten Proben hat ihren Ursprung möglicherweise in einer Grenzschicht zwischen dem CdS und dem Absorber selbst und der damit einhergehender Ladungstrennung [57], die die schnelle Abklingzeit τ_1 in der ersten Zeitdomäne verursacht. Darüber hinaus werden durch die passivierende CdS-Schicht die Absorbereigenschaften hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität positiv verändert (keine Degradation), wodurch das Abklingverhalten stabil bleibt. Detaillierte Untersuchungen dieses Effekts auf die TRPL-Ergebnisse sind bis dahin nicht bekannt. Weil keine eindeutige Beziehung zu deren Ursprung hergestellt werden kann, wird im Weiteren die erste Zeitdomäne nicht ausführlich betrachtet. Zur Ermittlung der effektiven Lebensdauer τ_m wird sie jedoch herangezogen, da sie das PL-Signal mitbeeinflusst.

Insgesamt zeigen CdS-passivierte Proben ein stabiles Langzeitverhalten (s. Kapitel 5.2.7 und Tabelle 5.2.3 sowie C.6). Aufgrund der zeitlichen Ausdehnung der Studie (mehr als 18 Monate) des metastabilen Verhaltens der Solarzellen, werden zu weiteren Untersuchung der Absorbereigenschaften nur passivierte Proben (CdS/CIGSe: im Weiteren als Absorber bezeichnet) herangezogen.

5.2.6 Spannungsabhängigkeit der TRPL

Die Ladungstrennung am Heteroübergang reduziert bei kleiner Photonendichte das PL-Signal sehr stark. Für eine hohe Dotierkonzentration und somit ein starkes internes Feld erfolgt bei vergleichsweise kleiner Anregung die Separation sehr schnell und induziert ein schnelles Abklingen (s. Abbildung 5.2.4). Um diesen Effekt zu umgehen, kann die Diffusionsspannung durch eine extern angelegte Spannung in Vorwärtsrichtung gemindert werden und die Trennung der generierten Ladungsträger unterbinden, wie in der Abbildung 5.2.7 exemplarisch dargestellt. Dieser Effekt hat zur Folge, dass sowohl die PL-Ausbeute

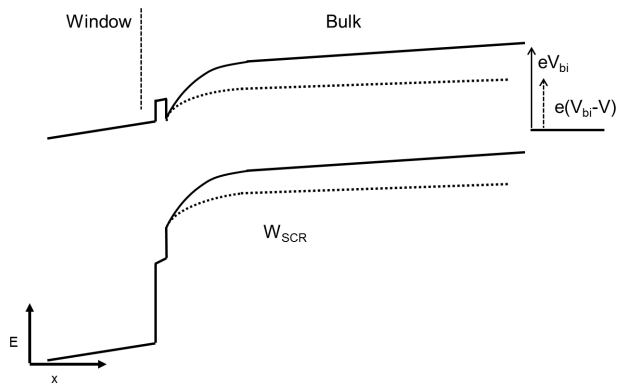
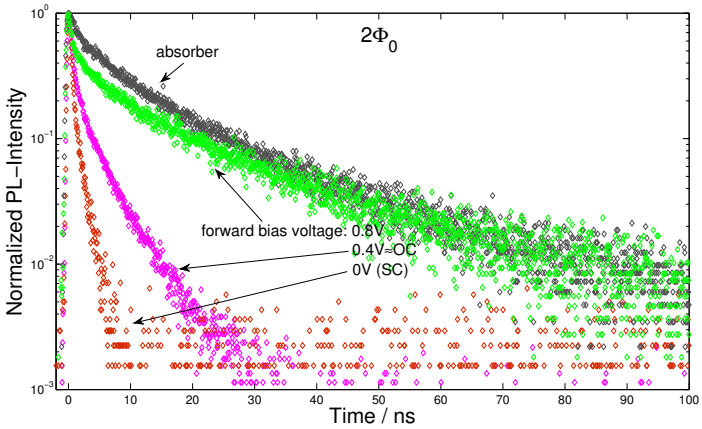
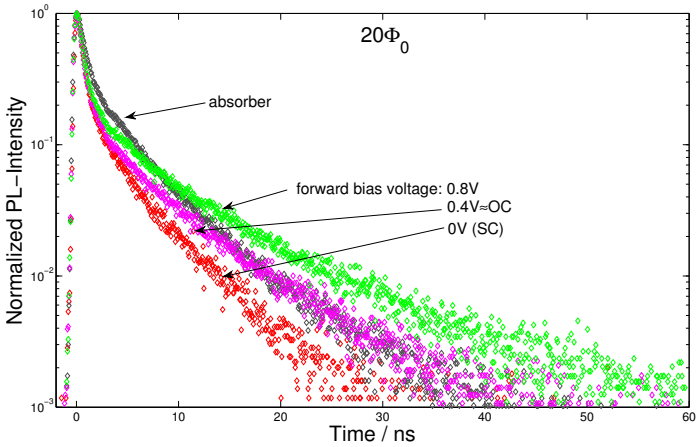


Abbildung 5.2.7: Schematische Darstellung des Banddiagramms im Kurzschlussfall (durchgezogene Linie) und mit angelegter Spannung V (gepunktete Linie).

als auch die Abklingdauer steigen [65, 57, 58, 2, 79, 108]. In der Abbildung 5.2.8 ist das zeitliche Verhalten des PL-Signals bei einer gepulsten Anregung bei angelegter Spannung jeweils für Hoch- und Niederanregungsfall dargestellt. Als Vergleich wurde ein Absorber in die Darstellung aufgenommen. Alle ermittelten Koeffizienten sind in der Tabelle 5.2.2 zusammengefasst. Abbildung 5.2.8a zeigt die Messungen bei niedriger Photonendichte $2\Phi_0$.



(a)



(b)

Abbildung 5.2.8: Einfluss auf die Abklingdynamik einer vorgespannten Zelle unter variablen Photonendichten. (a) Niederanregung (b) Hochanregung

Es sind deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen zu sehen. Während im Kurzschlussfall (0 V) das Abklingverhalten sehr kurz ist, nähert sich bei angelegter Spannung von 0.8 V das Ergebnis tendenziell dem eines Absorbers. Dabei ist die Differenz nur im ersten Bereich des Abklingens (bis 15 ns) signifikant und wird zum Ende des Verlaufs marginal. Auch die relativen Amplituden a_1 zeigen, dass bei Zellen die Abklingdynamik am Anfang etwas dominanter ist als beim Absorber, wo der zweite Zeitbereich den Zerfall bestimmt. Ebenso stimmen die ermittelten Koeffizienten in Tabelle 5.2.2 nä-

herungsweise gut überein. Auffällig ist insbesondere, dass die mittlere Abklingdauer bei beiden Messungen nahezu gleich sind, bei unterschiedlich hoher zeitlich gemittelter integraler PL-Ausbeute: was entweder auf die leicht unterschiedliche Anregungsleistung oder reduzierte nicht-strahlende Rekombination bei der Zelle zurückgeführt werden kann.
Im Kurzschlussfall bestätigt sich, dass bei Abführung der Ladungsträger durch Kontaktieren der Zelle, die Ladungsträger getrennt werden und das zeitlich gemitteltes PL-Signal sowie die strahlende Rekombination reduziert werden. Hier wird die vorhin erwähnte Akkumulation (s. Kapitel 5.2.4) nicht erreicht und die verzögerte Rekombination mit der zweite Zeitdomäne wird vermieden. Bei kleiner angelegter Spannung von 0.4 V entspricht die Abklingdynamik für beide Anregungen in etwa der Messung der TRPL an einer Zelle mit offenen Klemmen. Abbildung 5.2.8b zeigt die Messungen bei hoher Photonendichte

Tabelle 5.2.2: Ermittelte Koeffizienten aus dem Messung des zeitlichen Verhaltens der PL-Intensität mit und ohne extern angelegten Vorwärtsspannung. Werte in den Klammern in den ersten zwei Spalten dienen dem direkten Vergleich, weil das Abklingverhalten im OC und bei 0.4 V ähnlich ist.

	OC-2Φ_0 (0.4 V)	OC-20Φ_0 (0.4 V)	SC-2Φ_0 0 V	SC-20Φ_0 0 V	2Φ_0 0.8 V	20Φ_0 0.8 V	2Φ_0 A1	20Φ_0-A1 A1
χ^2_{red}	2(1.1)	2.8(1)	1.4	1.7	1.1	1.3	1.1	1.1
τ_1/ns	0.6(0.5)	0.8(0.5)	0.5	0.6	0.8	0.4	1.3	0.6
τ_2/ns	4.6(2.8)	8.7(2.9)	1.8	4.9	7.7	3.7	9.3	3.9
τ_3/ns	(6.9)	(9)			28.2	13.6	31.5	9.9
a_1/%	79.8(71.4)	85(79.4)	85	86.8	50.7	83	31.4	69.7
a_2/%	20.2(20.6)	15(13.8)	15	13.2	32.9	12	51.3	26.1
a_3/%	(8)	(6.8)			16.4	4	14.6	4.2
f_1/%	33.9(21.4)	34.3(28.2)	59.2	43.9	5.2	25	4.6	23.9
f_2/%	66.1(38.9)	65.7(28.3)	40.8	56.1	33.5	33	48.6	53.9
f_3/%	(37)	(43.6)			61.3	42	46.7	4.4
τ_m /ns	3.2(3.8)	6(4.9)	1	3	19.9	7	19.3	8.6
$\sum a_i\tau_i$	39(41)	1800(1554)	5	1090	117	2276	26	12800

20Φ_0. Im Vergleich zu den Ergebnissen bei niedriger Intensität zeigt eine Zelle mit extern angelegter Spannung einen tendenziellen Effekt wie ein Absorber. Während die nicht kontaktierte Zelle bei hoher Leistung eine längere Abklingdynamik zeigt (s. Tabelle 5.2.1), reduziert sich hier die mittlere Abklingdauer bei hoher Photonendichte von $\tau_m \approx 20$ ns auf $\tau_m = 7$ ns. Wie erwartet taucht bei 0 V in diesem Fall die zweite Zeitdomäne auf. Aufgrund der hohen Generationsrate werden nicht alle Ladungsträger getrennt und es

kommt vermehrt zu verzögerter Rekombination. Das führt zur Verschiebung des Signals mehr in die zweite Zeitdomäne, wodurch τ_m insgesamt höher ausfällt.

Zusammenfassend lässt sich hier eine eindeutige Aussage treffen. Werden Zellen unter Vorwärtsspannung gemessen, ändern sich die Bandverläufe dahingehend, dass Ladungstrennung unterbunden wird und die Zelle sich wie ein Absorber verhält. Die mittlere Lebensdauer angeregter Ladungsträger bei Niederanregung gleicht näherungsweise der im reinen Absorber mit $\tau_m \approx 20\,\mathrm{ns}$ ($\tau_m \approx 9\,\mathrm{ns}$ bei Hochanregung). Anders als bei nicht kontaktierten Zellen kann in diesem Fall mit geringen Photonendichten gemessen werden, um die Effekte der bimolekularen Rekombination auszuschließen. Das kann unter anderem zu einer zuverlässigeren Interpretation der Daten führen [59], weil auf die chemische Behandlung der Proben zur Abtragung der ZnO-Fensterschicht verzichtet werden kann.

5.2.7 Weitere Einflussfaktoren

Zeitliche Reproduzierbarkeit
Zur Überprüfung der zeitlichen Reproduzierbarkeit wurden Messungen (über 6 Monate) bei identischen experimentellen Bedingungen auf den gleichen Stellen auf der Probe (Absorber und Zelle) mehrmals wiederholt. Auf die graphische Darstellung der Abklingkurven wird verzichtet, da aufgrund geringer Unterschiede keine signifikanten Merkmale sichtbar sind. Das gesamte System wurde zwischen den Messungen heruntergefahren und für jede Messung neu gestartet. Die Abschätzung enthält somit alle apparativen Schwankungen sowie die relative Unsicherheit aus der Auswertung fehlerbehafteter Größen. Die Absolutwerte sind in der Tabelle C.6 zusammengefasst.
Es zeigen sich wie erwartet einige Unterschiede in den ermittelten Abklingkonstanten. Jedoch ist der geringe Einfluss der zeitlichen Abhängigkeit sehr zufriedenstellend und liegt bei den letzten zwei Komponenten (τ_2 und τ_3) unter 7 %. In der ersten Zeitdomäne ist die Standardabweichung mit ca. 20 % größer. Trotz der relativ breiten Schwankung am Anfang kann die Streuung von Messwerten bei Wiederholungsmessungen an Proben mit vergleichbarer Lebensdauer als unkritisch bewertet werden (s. Kapitel 5.2.5). Messungen an Zellen zeigen insgesamt eine deutlich niedrigere Unsicherheit, die unter 3 % liegt. Für Proben aus anderem Produktionen muss eine erneute Prüfung der Schwankungsintervalle erfolgen.

Ortsabhängige Reproduzierbarkeit
Für diese Untersuchungen wurde auf dem 10 x 10 cm^2 großen Dünnschichtsolarmodul PL-Transienten bestimmt. Die Messung ist im Kapitel 6.1 für 6 Zellen und 6 Absorber gezeigt. Die aus den Verläufen gemittelten Schwankungen der Abklingkoeffizienten (s. Tabelle 6.1.1) lagen in diesem Fall in den ersten 5 ns bei ca. 14 % und in im letzten Abschnitt für zwei letzten Zeitkomponenten unter 12 %. Bei Zellen schwankt die Unsicherheit über dem Ort um weniger als 5%. Eine deutliche Abhängigkeit der Abklingkonstanten von der lateralen Position war nicht festzustellen. Somit kann auch die laterale Reproduzierbarkeit der Messung als befriedigend betrachtet werden. Jedoch ist das ein stark probenabhän-

Tabelle 5.2.3: Relative Fehler der Ausgleichskoeffizienten zur zeitlichen und ortsabhängigen Untersuchungen anhand von Absorbern und Zellen.

	Ort		Zeit	
	Absorber	Zelle	Absorber	Zelle
$\Delta\tau_1$ / %	14	2	20	1.7
$\Delta\tau_2$ / %	12	2.6	7	3.4
$\Delta\tau_3$ / %	10		5	
Δa_1 / %	14	1	18	<1
Δa_2 / %	9	6	10	7.7
Δa_3 / %	22		19	

giges Ergebnis und muss bei Untersuchungen anderer Probensysteme nochmal bestimmt werden.

Detektionswellenlänge
Hier wurde das Abklingverhalten der zeitabhängigen PL bei einer konstanten spektralen Auflösung (s. Kapitel 3.2.1) in Abhängigkeit des detektierten Spektralbereichs relativ zum PL-Maximum untersucht, wie in der Abbildung 5.2.9 dargestellt.

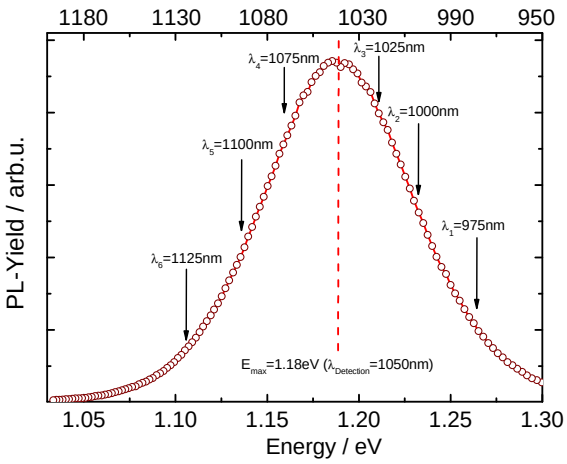
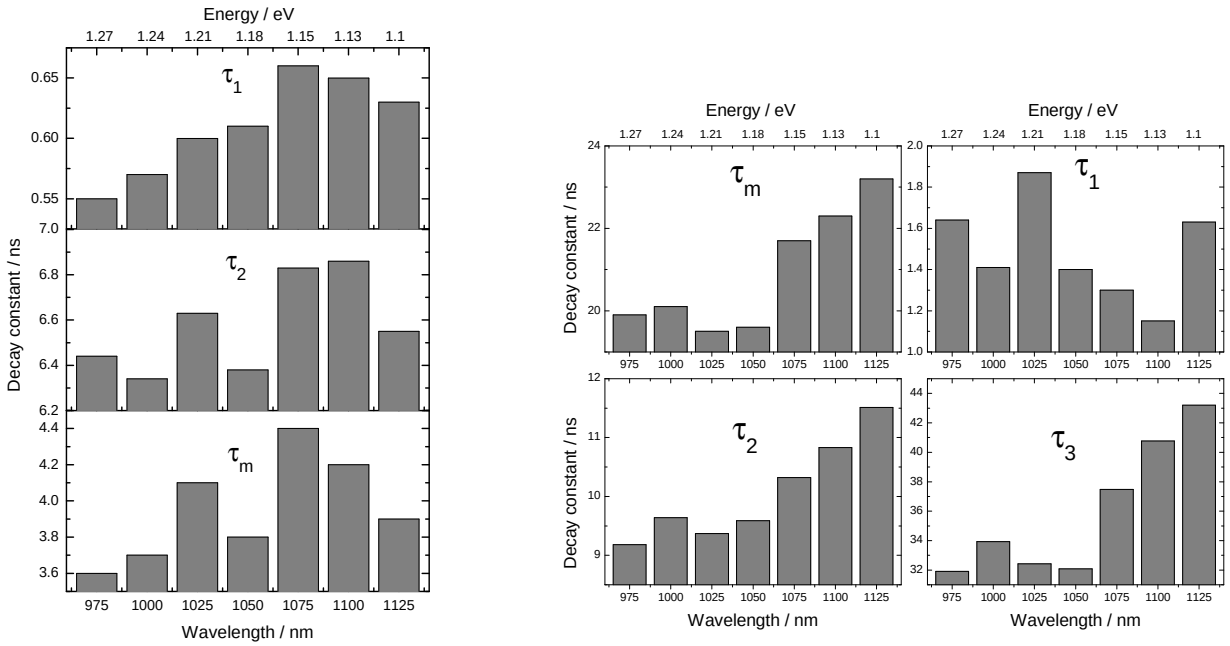


Abbildung 5.2.9: TRPL-Messungen entlang des PL-Spektrums.

Dabei wird ein transientes Signal zunächst im Maximum aufgenommen und drei weitere Messungen werden auf der hoch- und niederenergetischen Flanke - jeweils 25 nm spektral versetzt - des PL-Emissionsspektrums gemessen. Alle Messungen wurden bei $2\Phi_0$ durchgeführt. Eine deutliche Abhängigkeit des Abklingverhaltens von der gewählten Detektions-

wellenlänge ist nicht festzustellen. In der Abbildung 5.2.10 sind die Abklingkoeffizienten für unterschiedliche Wellenlängen zusammengefasst. Eine leichte Tendenz zur längeren mittleren Abklingdauer photogenerierter Ladungsträger ist bei niedrigeren Energien zu sehen. Dies wird insbesondere durch die letzten beiden Zeitdomänen $\tau_{2,3}$ verursacht.
Spekulativ kann daraus folgende Abhängigkeit abgeleitet werden: Unter der Annahme von zwei Rekombinationspfaden, wie dem BB -und dem Störstellenübergang, kann die Abklingdauer durch zweiteren verlängert werden. Bei spektral begrenzter Detektion (wie diese hier stattfindet) werden bei niedrigen Energien hauptsächlich diejenigen Photonen erfasst, die aus den flachen Störstellen unter den Bandkanten des untersuchten Halbleiters rekombinieren. Dies führt zum Schluss, dass die Störstellenrekombination das Abklingverhalten verlängert. Dominiert insgesamt dieser Prozess bei der Photolumineszenz, kann dadurch eine Missinterpretation der gemessenen Lebensdauer der Minoritätsladungsträger erfolgen. Die Streuung des Mittelwerts der Abklingkonstante τ_m liegt im Bereich von



(a) (b)

Abbildung 5.2.10: Abklingkoeffizienten in Abhängigkeit der detektierten Wellenlänge. (a) Zelle (b) Absorber mit CdS-Pufferschicht

10 %. Die restlichen Komponenten (a_i, f_i) streuen nur geringfügig (s. Tabelle C.7 im Anhang. Sofern alle weiteren Messungen bei einer scharfen, spektralen Einstellung stattfinden (<25 nm), ist der verursachte Fehler als unkritisch zu bewerten. Bei Messungen mit einem integrierten Spektrum (Monochromator in 0-Ordnung oder mit einem Kantenfilter für alle Wellenlängen z.B. ab >1000 nm) muss hier eine genaue Untersuchung erfolgen, wie sich der beobachtete Trend mit variablen Messbedingungen ändert.

5.3 Zusammenfassung des Einflusses der Versuchskenngrößen

Die Auswertung der Messungen kann auf verschiedene Arten vorgenommen werden. Für dieses Probensystem hat sich als die am besten geeignete Strategie zur Erfassung wichtiger Kenngrößen die in Kapitel 5.2.1 detailliert beschriebene Methode eines multiexponentiellen Fitansatzes ergeben. Das Abklingverhalten lässt sich unter Vorbehalt mit einer multiexponentieller Funktion ($n = 3$ bei Absorbern und $n = 2$ bei Zellen) gut beschreiben. Der Grad der Fitfunktion muss minimal gewählt werden und dennoch ein gute Anpassung liefern[14]. In dem Fall kann die so gewonnene Information aus der Gesamtheit aller Ergebnisse physikalisch interpretiert werden.

Der bestimmende Einfluss der Versuchskenngrößen auf das transiente Verhalten der PL liegt in der Anregungsintensität. Dieser Parameter muss für eine Messung so konstant wie möglich gehalten werden und sollte grundsätzlich für die spätere Bewertung der Transienten mitprotokolliert werden. Für die gezeigten Leistungsschwankungen des hier verwendeten Systems werden diese nicht zu Fehlinterpretationen der Ergebnisse führen. Die Photonenflussdichte muss so gewählt werden, dass bei Messungen am Absorber stets Niederanregung und an nicht kontaktierten Zellen möglichst Hochanregung herrscht. Bei Ersterem verhalten sich nach der Theorie die Überschussladungsträger linear mit der Zeit. Bei Zweiterem wird bei Zellen dadurch der Einfluss der Ladungsträgerseparation als störender Faktor minimiert.
Die chemische Abtragung der ZnO/CdS-Schicht führt zur signifikanten Degradation des Materials. Aus diesem Grund werden für Untersuchungen in langen Studien nur mit CdS passivierte Proben herangezogen. Durch die Entfernung der Fensterschicht haben sich die Abklingkonstanten im Vergleich zu den Ergebnissen an fertigen Zellen vergrößert. Ein solches Verhalten ist in der Literatur schon dokumentiert worden.
Um die chemische Behandlung zu umgehen, können Zellen unter angelegter Vorwärtsspannung gemessen werden. Damit kann ein ähnliches Abklingverhalten wie im Absorber simuliert werden. Für Studien des metastabilen Verhaltens wird diese Methode jedoch nicht angewendet, weil nicht gänzlich geklärt ist, ob die metastabilen Effekte unter Spannungslast und gleichzeitiger Beleuchtung nicht beeinflusst werden. Die Messungen haben darüber hinaus belegt, dass das Abklingverhalten bei Zellen mit offenen Klemmen maßgeblich durch die Ladungstrennung bestimmt wird. Wird die Diffusionspannung extern neutralisiert, nähern sich die Ergebnisse tendenziell denen eines Absorbers.

Die zeitliche und laterale Reproduzierbarkeit der Messmethode stellt bei dem untersuchten Probenmaterial keine wesentliche Einschränkung der Aussagekraft dar. Somit ist eine entscheidende Voraussetzung für die Qualifikation der TRPL für Langzeitstudien erfüllt. Diese Schwankung muss je nach Probenpaket vor dem bestimmungsgemäßen Einsatz er-

[14] Mit einer multiexponentiellen Funktion n-ten Grades ließe sich nahezu jede Form eines exponentielles Abklingens bestimmen. Je höher aber die Anzahl gewählter Funktionen, desto schwieriger lassen sich einzelne Abklingkonstanten einem physikalischen Mechanismus zuordnen.

fasst und zur der Bewertung der Messergebnisse herangezogen werden. Ein signifikanter Einfluss der exakten Detektionswellenlänge auf das Messergebnis konnte nicht festgestellt werden. Die spektrale Abhängigkeit ist bei scharfer, spektraler Aufnahme der TCSPC-Messung vernachlässigbar klein. Sollte jedoch das ganze Spektrum für die Messung der TRPL herangezogen werden, müssen für einen zuverlässigen Einsatz vorher umfangreiche Untersuchgen an unterschiedlichen Absorbern und Solarzellen vorgenommen werden, um den Vertrauensbereich der Methode zielgerichtet und statistisch gesichert abgrenzen zu können.

Ein weiterer Effekt kann das Abklingverhalten deutlich verändern. So führen Kurzschlüsse zu deutlich kleinen Mittelwerten der Lebensdauer. Diese können eindeutig durch die transiente PL identifiziert werden. Zur Eingangsprüfung und zur Bewertung des Materials sowie zur Vermeidung dadurch hervorgerufener Fehlinterpretationen sind ILIT-Messungen zwingend notwendig.

Für das hier untersuchte Zellsystem lässt sich anhand der durchgeführten Untersuchungen eine vorläufige Abschätzung der notwendigen Randbedingungen ableiten. Diese Abschätzung wird in den Studien des metastabilen Verhaltens berücksichtigt, um die dadurch hervorgerufene Änderung der Materialeigenschaften eindeutig durch TRPL-Messungen zu klassifizieren.

6 Transiente Photolumineszenz an metastabilen Proben

Dieser Teil der Arbeit befasst sich mit den TRPL-Ergebnissen an metastabilen Absorbern mit Pufferschicht (CdS/Cu(In,Ga)Se_2) sowie an vollständigen CIGSe-Dünnschichtsolarzellen. Dabei werden die konditionierten Proben bei unterschiedlichen Anregungsdichten bei einer optischen Pulsanregung untersucht und die Abklingdynamik näher beleuchtet. Anschließend erfolgt die Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich ermittelter Abklingkoeffizienten sowie eine Diskussion zum Erklärungsmodel und eine Gegenüberstellung mit den Ergebnissen der Basischarakterisierung.

6.1 Vorcharakterisierung der Proben

Zur Bestimmung der spektralen Verteilung des PL-Signals werden Zellen mit einem CW-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 660\,\mathrm{nm}$ bei einer Photonenflussdichte von $\Phi(\lambda, A, P)$=$4\times10^{17}\,\mathrm{cm}^{-2}\mathrm{s}^{-1}$ angeregt. Die gemessenen Spektren sind in der Abbildung 6.1.1 zusammengefasst.

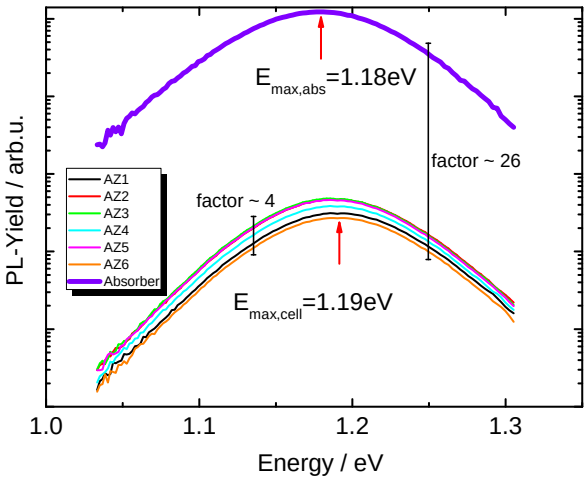
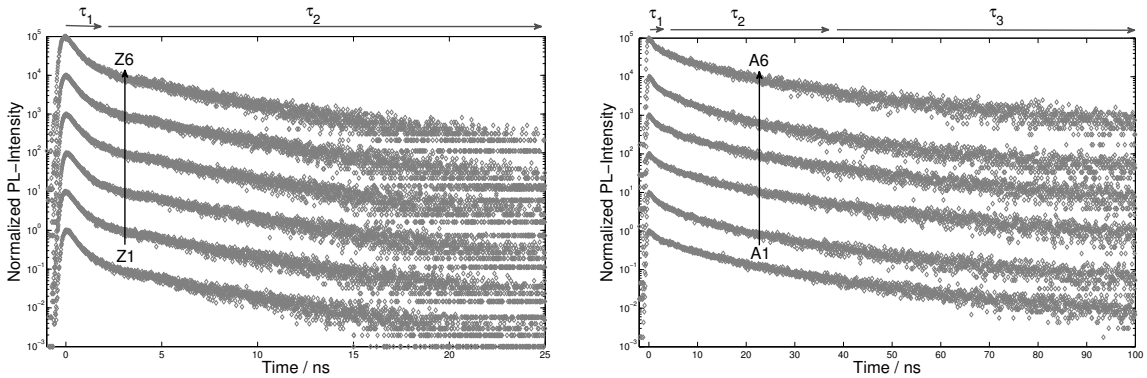


Abbildung 6.1.1: Wellenlängenaufgelöste Photolumineszenz der untersuchten Zellen vor der Konditionierung.

Der Verlauf des PL-Signals der untersuchten Proben zeigt eine geringfügige spektrale Streuung. Das mittlere PL-Maximum des Signals liegt bei E_{max}=1.185 eV. Die integrierte PL-Ausbeute bei einer kontinuierlichen Anregung variiert um bis zu einen Faktor 5. Weitere Messungen der TRPL, sowohl für die Absorber als auch für die Zellen, werden im jeweiligen PL-Maximum (E_{max}) des Signals aufgenommen. Die spektrale Breite des aufgenommenen Intervalls beträgt aufgrund der experimentellen Anordnung ca. 15 nm (s. Kapitel 3.3). Die in der Abbildung 6.1.1 vorliegende Streuung des PL-Maximums von ΔE_{max}=10 meV (ca. 9nm) liegt damit im apparativen Toleranzbereich. Darüber hinaus wurde im vorigen Kapitel 5.2.7 gezeigt, dass der Einfluss der spektralen Variation auf die Abklingdynamik erst bei einem spektralen Versatz von $\Delta\lambda_{max}$=25 nm zu höheren Wellenlängen deutlich zunimmt (s. Abbildung 5.2.10). Die Entfernung der ZnO-Fensterschicht hat keinen Einfluss auf diesen Wert. Der Unterschied liegt hauptsächlich in der PL-Ausbeute. Aufgrund der fehlenden Ladungstrennung können mehr Ladungsträger strahlend rekombinieren und tragen somit zum besseren Signal-Rausch-Verhältnis bei.

In der Abbildung 6.1.2 sind die Messungen der TRPL der untersuchten Zellen (6.1.2a) im Hochanregungsfall bei 15Φ_0 sowie der Absorber (6.1.2b) jeweils ohne Konditionierung im Niederanregungsfall[1] bei Φ_0 gezeigt. Die daraus gewonnenen, mittleren Parameter sind in der Tabelle 6.1.1 zusammengefasst. Insgesamt zeigt das TRPL-Signal der Zellen



(a) (b)

Abbildung 6.1.2: (a) Vorcharakterisierung der Zellen im Hochanregungsfall sowie (b) der Absorber im Niederanregungsfall. In beiden Abbildungen oberhalb der Grafikbox sind die Zeitdomänen gekennzeichnet. Die Pfeile zeigen die Bereiche der entsprechenden Komponente. Die Abklingverläufe wurden zwecks Übersicht jeweils um eine Größenordnung nach oben versetzt.

ein typisches biexponentielles Abklingen. Die erste Zeitdomäne hat eine vergleichsweise kurze Zeitkonstante mit 0.5 ns gefolgt von einer längeren mit 4.6 ns. Anhand der relativen Amplituden ist ersichtlich, dass das PL-Signal innerhalb der ersten Zeitdomäne zu 85 %

[1] Diese Photonendichte entspricht zufälligerweise exakt dem Wert der auch in [66] als Niederanregungsfall bezeichnet wird.

Tabelle 6.1.1: Mittelwerte der Parameter sowie die Standardabweichung aus der TRPL an geätzten Absorbern ermittelt mit der Ausgleichsfunktion nach Gleichung 3.2.3 für $n = 3$ im Niederanregungsfall sowie an finalisierten Zellen im Hochanregungsfall für $n = 2$.

				Zellen			
$\overline{\tau}_1$/ns	0.5±0.01	$\overline{a}_1$/%	85.2±0.9	$\overline{f}_1$/%	40.6±1.7	$\overline{\tau}_m$/ns	2.9±0.1
$\overline{\tau}_2$/ns	4.6±0.1	$\overline{a}_2$/%	14.9±0.9	$\overline{f}_2$/%	59.4±1.7	$\overline{\sum} a_i\tau_i$	309±42
						$\overline{\chi}^2_{red}$	1.1±0.04
				Absorber			
$\overline{\tau}_1$/ns	1.3±0.2	$\overline{a}_1$/%	44.8±6.3	$\overline{f}_1$/%	7.6±2	$\overline{\tau}_m$/ns	18.3±2
$\overline{\tau}_2$/ns	8.5±1	$\overline{a}_2$/%	43.6±4.0	$\overline{f}_2$/%	46.9±2.8	$\overline{\sum} a_i\tau_i$	22.5±2.8
$\overline{\tau}_3$/ns	31.3±3.2	$\overline{a}_3$/%	11.6±2.6	$\overline{f}_3$/%	45.4±3.7	$\overline{\chi}^2_{red}$	1.05±0.04

abgeklungen ist. Die anteilige Intensität beider Zeitbereiche tendiert mit dem Faktor 1.5 zum längeren Abklingen. Die mittlere Abklingdauer photogenerierter Ladungsträger liegt mit $\tau_m = 2.9\,\text{ns}$ erwartungsgemäß im Vergleich zu den der Absorber sehr niedrig. Die zeitlich mittlere PL-Ausbeute bei Zellen ist vermutlich durch die Photonendichte um einen Faktor 14 höher als die bei Absorbern.

Beim Absorber erfolgt das Abklingen des PL-Signals in drei Zeitdomänen. Anders als bei Zellen klingt das PL-Signal erst nach ca. 8.5 ns zu 90 % ab. Die anteilige Intensitäten belegen, dass das Abklingverhalten deutlich von zwei späten Prozessen τ_2 und τ_3 dominiert wird, womit diese auch zum größten Teil zur Lumineszenz beitragen. Nach der Ladungsträgergeneration erfolgt zunächst ein schnelles Abklingen mit $\tau_1 = 1.3\,\text{ns}$ ($f_1 = 7.6\%$), gefolgt vom dominanten Effekt mit einer mittleren Zerfallsrate und einem sekundären Effekt mit einer langsamen Zerfallsrate.

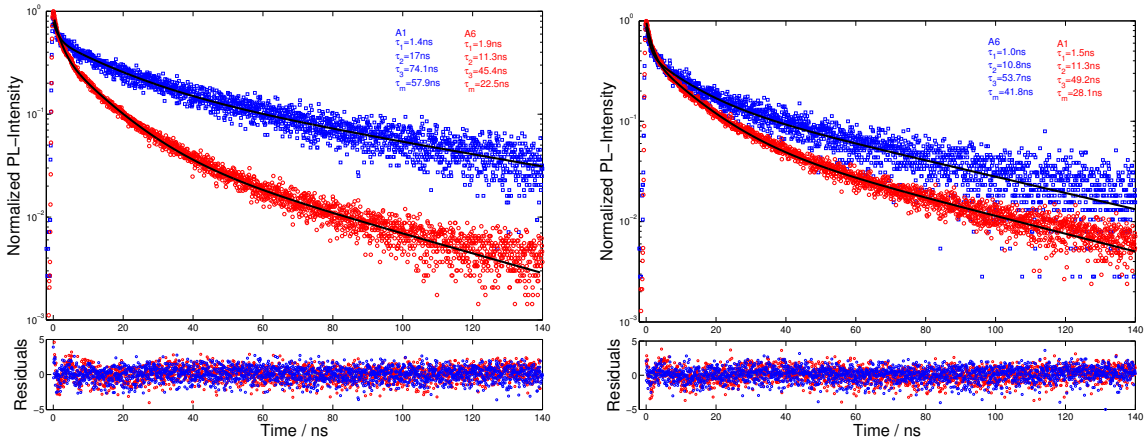
6.2 Ergebnisse nach der Konditionierung

In diesem Kapitel werden der Übersicht halber nur die Abklingkurven der eingrenzenden Zustände nach LS und DA betrachtet. In den Abbildungen 6.2.1 und 6.2.3 sind die gemessenen Transienten für konditionierte Absorber sowie CIGSe-Solarzellen für beide Messreihen dargestellt. Die Darstellung der mittleren Abklingdauer aus beiden Messreihen für alle sechs Zellen und Absorber ist als Balkendiagramm in den Abbildungen 6.2.4 und 6.2.2 gezeigt. Die ermittelten Werte an metastabilen Proben aus der ganzen Studie sind in den Tabellen 6.2.1 (Absorber im Niederanregungsfall) und 6.2.2 (Zellen im Hochanregungsfall) zusammengefasst.
Übersichtlichkeit halber werden die PL-Abklingkurven aller Absorber sowie Solarzellen

in den Anhang D verschoben. Zur Vervollständigung der Studienergebnisse sind die ausgewerteten Ergebnisse der Zellen im Niederanregungsfall in der Abbildung D.7 bzw. der Tabelle D.8 und der Absorber im Hochanregungsfall in der Abbildung D.9 bzw. D.9 ebenfalls im Anhang D beigefügt.

6.2.1 Absorber mit CdS-Pufferschicht

Das Abklingverhalten des PL-Signals an Absorbern (CdS/Cu(In,Ga)Se_2/Mo/Glas) zeigt signifikante Unterschiede zwischen der präparierten Proben unter Beleuchtung (LS) und in dunkler Umgebung (DA) beim nominell gleichen Material. Die Differenz in der mittleren Abklingdauer $\Delta\tau_{m,(DA-LS)}$ angeregter Ladungsträger zwischen der Probe DA und LS liegt in der Messreihe a) bei $\Delta\tau_{m,(LS-DA)} \approx 35\,\text{ns}$ und in der Messreihe b) bei $\Delta\tau_{m,(DA-LS)} \approx 14\,\text{ns}$. Wie auch nach der Basischarakterisierung (IV, CV) in Kapiteln 4.4.1 und 4.3.1 zeigt sich eine hohe Abweichung zwischen den Messreihen von $\Delta\tau_{m,(a-b)} = 20\,\text{ns}$. Alle Transi-



(a) (b)

Abbildung 6.2.1: Abklingverhalten der Absorber nach der Konditionierung im Niederanregungsfall mit einem triexponentiellen Fit mit n=3 nach Gl. 3.2.3. (a) Konditionierung unter Beleuchtung - Messreihe a)) (b) Konditionierung im Dunkeln - Messreihe b)

enten zeigen eine stark ausgeprägte Krümmung im Abklingverhalten. Unter dem Aspekt der unterschiedlichen Dotierkonzentration der einzelnen Proben finden TRPL-Messungen der LS-Reihe bei einer relativen Anregung von ca. $I_0 = (0.05 - 0.07)$ und der DA-Reihe von ca. $I_0 = (0.5 - 0.7)$ statt (vgl. Kapitel 2.3). Beide Messreihen erfüllen damit die Bedingung des Niederanregungsfalls $\Delta n \ll N_A$.[2] Somit wird die bimolekulare Rekombination ausgeschlossen (s. Abbildung 2.3.2).

[2]Im DA-Fall ist das Verhältnis der Größen grenzwertig. Unter Vorbehalt kann hier auch von moderater Anregung gesprochen werden. Vergleicht man die Darstellung in der Abbildung 2.3.2a, so ist die Krümmung der abfallenden Intensität in diesem Bereich marginal.

In der Abbildung 6.2.2 ist die graphische Zusammenfassung extrahierter Abklingkoeffizienten durch Balkendiagramme dargestellt. Die ausgewerteten Ergebnisse sind in der Tabelle 6.2.1 für beide Messreihe zusammengefasst. Wie das unterschiedliche Abklingverhalten zwischen beiden Messreihen bei der gleichen Konditionierung zustande kommt ist nicht gänzlich klar. Es zeigt sich ein tendenzieller Verlauf mit deutlich schnellerer zeitlicher Abnahme des TRPL-Signals im LS-Fall in beiden Messreihen, wie an der mittleren Abklingdauer τ_m in der Abbildung 6.2.2) dargestellt ist.
Während die Zerfallskomponenten a_i bei DA-Proben ein gleichmäßiges Abklingen des PL-Signals zeigen, wird bei LS-Proben die Verteilung von den ersten beiden (a_1 und a_2) dominiert (vgl. Tabelle 6.2.1). Die anteilige Intensität (f_i) hat in beiden Fällen einen vergleichbaren Trend. Das Abklingen des PL-Signals bei Proben im DA-Zustand wird deutlich von der dritten Zeitdomäne τ_3 ($f_3 \approx 70\,\%$) dominiert. Wohingegen im LS-Fall die letzten beiden Zeitdomänen gleiche Verteilung zeigen. Die zeitlich integrierte PL ($\sum a_i \tau_i$) ist

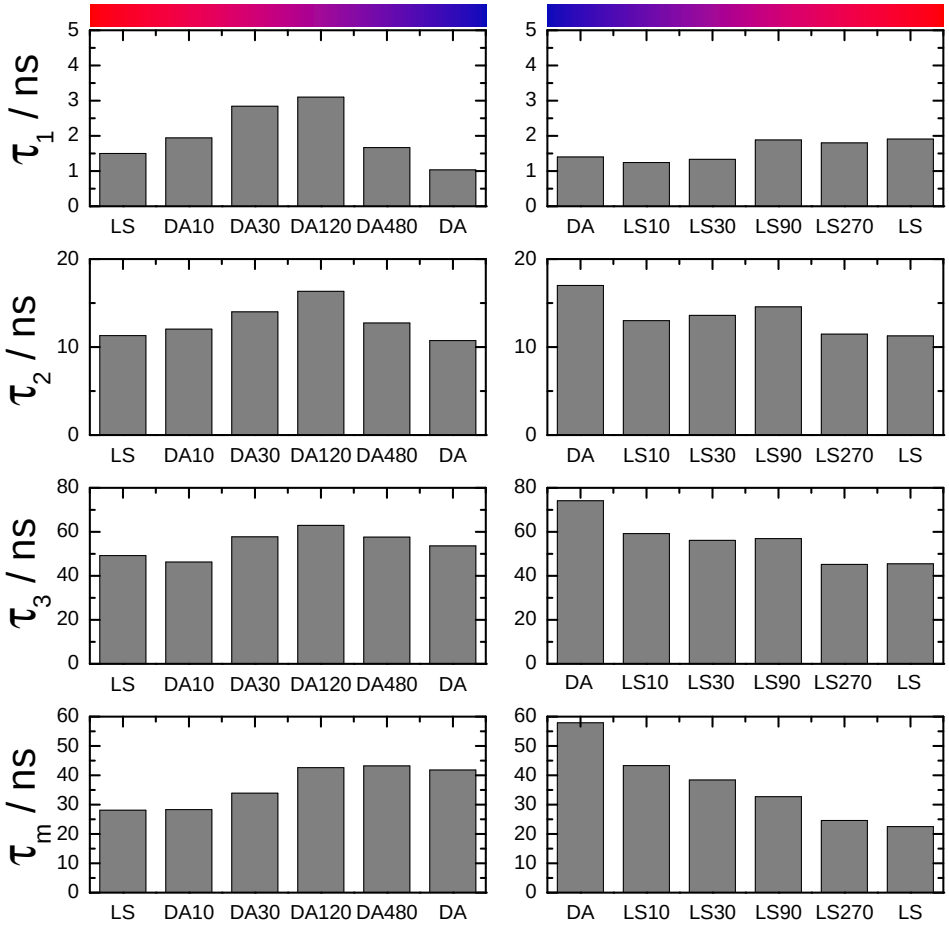


Abbildung 6.2.2: Darstellung der ermittelten Koeffizienten der Abklingdauer bei Absorbern im Niederanregungsfall für beide Messreihen. Der Balken über der Graphik hat dabei eine gradierte Farbkodierung von blau (DA) nach rot (LS) entsprechend dem jeweiligen Zustand der Probe.

nach der Beleuchtung deutlich um einen Faktor 4-9 erhöht. Obwohl die relative Anregung um einen Faktor 10 niedriger ist, zeigen TRPL-Messungen in diesem Fall eine deutlich höhere strahlende Rekombination mit kürzeren Transienten. Hier zeigt sich also ein Widerspruch zwischen der kurzen Lebensdauer und der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus (s. Gleichung 4.3.1) bzw. höheren Leerlaufspannung [66] im LS-Fall ($\Delta V_{OC} \approx 30\,\mathrm{mV}$). Die TRPL-Messungen Die mittlere Abklingdauer generierter Ladungsträger τ_m als auch die zeitlich integrierte PL zeigen zwischen beiden Messreihen einen gegenläufigen Trend. Wie

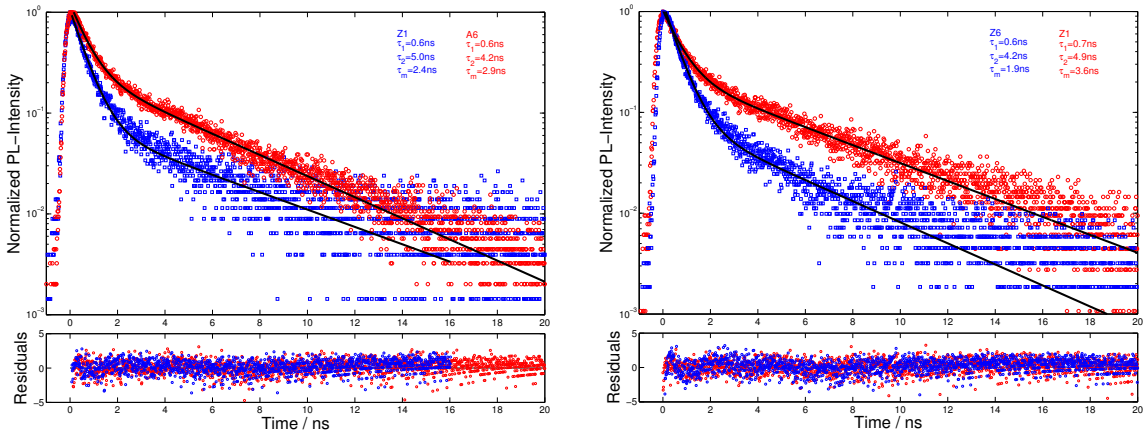
Tabelle 6.2.1: Abklingkoeffizienten aus der TRPL-Daten an konditionierten Absorbern im Niederanregungsfall ermittelt mit der Ausgleichsfunktion nach Gleichung 3.2.3 (Absorber n=3) für beide Messreihen.

	A6	A5	A4	A3	A2	A1	A6	A5	A4	A3	A2	A1
	a)						b)					
χ^2_{red}	1.1	1.3	1.2	1	1.1	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2
τ_1/ns	1.9	1.8	1.9	1.3	1.2	1.4	1.0	1.7	3.1	2.8	1.9	1.5
τ_2/ns	11.3	11.5	14.6	13.6	13.0	17	10.8	12.8	16.3	14.0	12.0	11.3
τ_3/ns	45.4	45.2	57.0	56.1	59.1	74.1	53.7	57.6	63	51.8	46.3	49.2
a_1/%	53.9	53.1	52.2	48.5	47.0	32.7	46.1	36.0	41.6	42.0	49.4	54.3
a_2/%	39.2	38.4	38.3	36.6	35.5	41.2	33.3	41.5	40.8	41.4	38.5	36.9
a_3/%	6.8	8.6	9.5	14.9	17.5	26.1	20.6	22.5	17.6	16.6	12.1	8.8
f_1/%	12.0	10.4	8.2	4.6	3.8	1.7	3.1	3.2	6.8	7.7	8.6	8.7
f_2/%	51.7	47.8	46.5	35.6	29.7	26.1	23.7	28.0	35.0	37.3	41.4	44.8
f_3/%	36.3	41.9	45.3	59.8	66.6	72.2	73.2	68.8	58.2	55.1	50.0	46.5
τ_m /ns	22.5	24.6	32.7	38.4	43.3	57.9	41.8	43.2	42.6	33.9	28.3	28.1
$\sum a_i\tau_i$	52	50	36	22	20	13	9	24	33	43	59	88

die Konditionierung der Proben die Ergebnisse beeinflusst, zeichnet sich deutlich anhand der EQE-Spektren (s. Kapitel 4.5). Im LS-Fall ist Quanteneffizienz ab 650 nm signifikant niedriger, wodurch der daraus ermittelte Kurzschlussstrom kleiner ausfällt. Dieser Effekt korreliert auch mit der kürzeren Lebensdauer in TRPL-Messungen. Im DA-Fall ist die Quanteneffizienz und daraus berechnete Kurzschlussstrom $j_{SC,EQE}$ höher, was durch längeres Abklingverhalten repräsentiert wird. Damit lässt sich den empirisch ermittelten Abklingkoeffizienten eine physikalische Bedeutung zuordnen. Es lässt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Kurzschlussstrom und der Lebensdauer feststellen. Sinkt die Minoritätslebensdauer, reduziert sich die Diffusionslänge $L_{n,p}$ nach Gleichung 2.1.9. Damit verursacht die Veränderung der Diffusionslänge die Änderung im Strom.

6.2.2 Vollständige Zellen

In der Abbildung 6.2.3 sind Abklingkurven der konditionierten CIGSe-Solarzellen für beide Messreihen im Hochanregungsfall dargestellt. Die Abklingdynamik zeigt ein für vollständige Zellen typisches biexponentielles Verhalten mit einer schnellen und einer langsamen Zeitdomäne. Sowohl im DA als auch im LS-Fall ist die Abklingform des PL-Signals vergleichbar. In der Abbildung 6.2.4 ist die graphische Zusammenfassung extrahierter



(a) (b)

Abbildung 6.2.3: Abklingverhalten der Zellen nach der Konditionierung im Hochanregungsfall mit einem biexponentiellen Fit mit n=2 nach Gl. 3.2.3. (a) Konditionierung unter Beleuchtung - Messreihe a) (b) Konditionierung im Dunkeln - Messreihe b)

Abklingkoeffizienten durch Balkendiagramme dargestellt. Die ausgewerteten Ergebnisse sind in der Tabelle 6.2.2 für beide Messreihe zusammengefasst. Die ermittelte mittlere Abklingdauer ist für DA-Zellen niedriger als für LS-Zellen. Hier wird durch vergleichsweise hohen Werte der Komponenten a_i der erste Abklingkoeffizient höher gewichtet. Der Vergleich von τ_m für alle Zellen zeigt, dass in den Zwischenzuständen (DA30 und LS270) die höchsten Werte gemessen werden. Verantwortlich für diese Tendenz ist in diesem Fall ein längeres Abklingverhalten im zweiten Bereich. Vermutlich stellt sich ein optimales Verhältnis aus der eingestrahlten Photonendichte und der Weite der Raumladungszone bzw. der Diffusionsspannung ein. Im DA-Fall liegt die Dotierkonzentration unter der gegebenen Photonendichte (resultierendes $I_{0,DA} \approx 10$), so dass die bimolekulare Rekombination das Abklingverhalten vermutlich verkürzt. Im LS-Fall (resultierendes $I_{0,LS} \approx 1$), findet aufgrund der hohen Dotierkonzentration und damit einer starken Bandverbiegung eine schnelle Ladungsseparation statt, wodurch eine schnelle zeitliche Abnahme des PL-Signals herrührt (s. Kapitel 5.2.4 und [59]). In beiden Fällen wird die Lebensdauer der Überschussminoritätsladungsträger vermindert. Jedoch lässt sich damit die bis zum Faktor zwei höhere zeitlich gemittelte PL-Ausbeute im LS-Fall bei niedrigerer relativer Anregung nicht erklären.

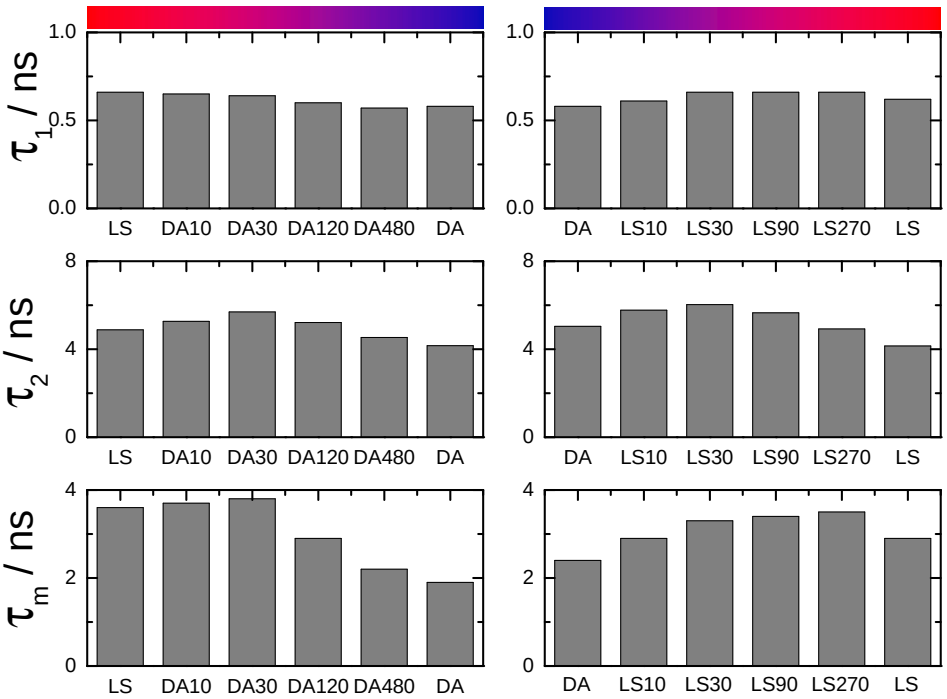


Abbildung 6.2.4: Darstellung der ermittelten Koeffizienten der Abklingdauer bei Zellen im Hochanregungsfall für beide Messreihen. Der Balken über der Graphik hat dabei eine gradierte Farbkodierung von blau (DA) nach rot (LS) entsprechend dem jeweiligen Zustand der Probe.

Mit dem Absorptionskoeffizient von $\alpha = 8 \times 10^4$ [62] und der vorliegenden Anregungswellenlänge λ_{Laser}=650 nm liegt die Tiefe d_α , bei der nach dem *Lambert-Beer*-Gesetz die Minoritätsladungsträgerdichte auf 1/e der anfänglichen Konzentration in der aktiven Schicht abgefallen ist, bei ca. 120 nm. Hiermit erfolgt die Generation bei beiden Messreihen innerhalb der Raumladungszone ($\overline{W}_{SCR,LS} = 293$ nm und $\overline{W}_{SCR,DA} = 423$ nm s. Kapitel 4.6.1). Bei Betrachtung einer Abnahme der Konzentration der Überschussladungsträger auf ca. 1% nach ca. 550 nm erfolgt bei LS-Zellen die Anregung auch im quasi-neutralen Bereich. Unter dieser Annahme kann die Mehrzahl generierter Ladungsträger ins Volumen des Halbleiters diffundieren. Es erfolgt keine Ladungstrennung, wodurch die mittlere Lebensdauer steigt. Ergänzend zur höheren Wahrscheinlich der strahlenden Rekombination im Volumen bei LS-Zellen und aufgrund höherer Dotierkonzentration kann dieser Effekt zur höheren PL-Ausbeute[54] (f_2) trotz der geringeren relativen Anregung I_0 beitragen. Dies zeigt auch die anteilige Intensität, die im LS-Fall überwiegend im zweiten Abklingbereich und im DA-Fall primär im ersten Abklingbereich liegt. Damit unterscheiden sich die Mechanismen zwischen den eingrenzenden Zuständen (LS und DA), die hauptsächlich für Rekombinationsdynamik der Überschussladungsträger verantwortlich sind.

Die Ursache dafür liegt in den physikalischen Eigenschaften aufgrund der Präparation der Proben und damit in unterschiedlichen, relativen Startbedingungen ($I_{0,DA} \neq I_{0,LS} \Longleftrightarrow N_{A,DA} \neq N_{A,LS}$) bei gleicher Photonendichte. Unter der Annahme der Störstellenrekom-

bination wird der limitierende Effekt der Lebensdauer im LS-Fall, der die Diffusionslänge beeinflusst, vermutlich durch hohe Anregung und damit Störstellensättigung reduziert. Es lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Kurzschlussstrom und der Lebensdauer bei gegebener Anregungsdichte feststellen. Ähnliche Überlegungen lassen sich

Tabelle 6.2.2: Abklingkoeffizienten aus der TRPL-Daten an konditionierten Zellen im Hochanregungsfall ermittelt mit der Ausgleichsfunktion nach Gleichung 3.2.3 (Absorber n=2) für beide Messreihen.

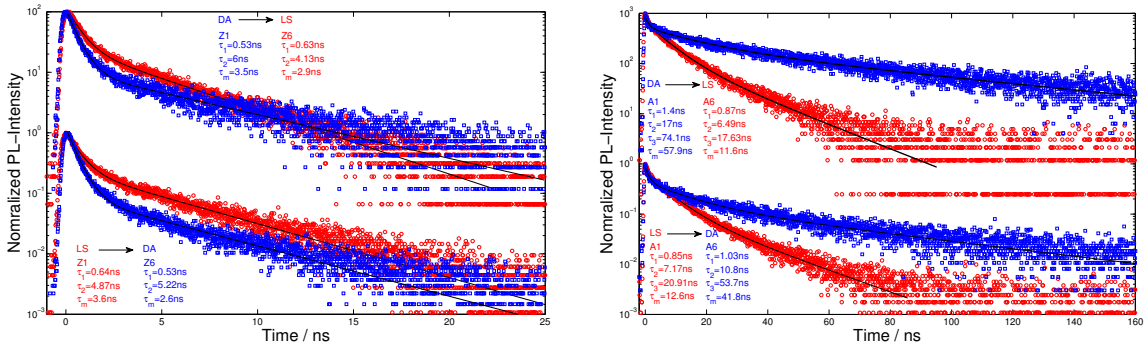
	Z6	Z5	Z4	Z3	Z2	Z1	Z6	Z5	Z4	Z3	Z2	Z1
	a)						b)					
χ^2_{red}	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0
τ_1/ns	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7
τ_2/ns	4.2	4.9	5.7	6.0	5.8	5.0	4.2	4.5	5.2	5.7	5.3	4.9
a_1/%	78.3	78.1	87.7	90.3	92.5	92.4	92.5	92	89.8	84.2	80.8	76.3
a_2/%	21.7	21.9	12.3	9.7	7.5	7.6	7.5	8	10.2	15.8	19.2	23.7
f_1/%	35.1	32.4	45.6	50.4	56.5	58.3	63.2	59.1	50.3	37.4	34.2	30.4
f_2/%	64.9	67.6	54.4	49.9	43.5	41.7	36.8	40.9	49.7	62.6	65.8	69.6
τ_m /ns	2.9	3.5	3.4	3.3	2.9	2.4	1.9	2.2	2.9	3.8	3.7	3.6
$\sum A_i\tau_i$	291	180	363	277	264	205	322	301	374	560	621	677

auch für Zellen im Niederanregungsbereich (s. Abbildungen D.7 und D.8 sowie Tabelle D.8 im Anhand D) darlegen. Beide Abklingkurven der Zellen (LS und DA) verhalten sich tendenziell gleich zu denen der passivierten Absorber, d.h. die Werte der mittleren Abklingdauer τ_m sind hier deutlich kleiner für LS-Zellen. In guter Übereinstimmung mit den oben genannten Annahmen zur verkürzten Diffusionslänge können die Ergebnisse der TRPL-Messungen an konditionierten Zellen bei niedriger Photonendichte gedeutet werden. Wie auch im Hochanregungsbereich ist die PL-Ausbeute im LS-Fall etwas erhöht. Hier fällt der Unterschied jedoch aufgrund kleiner Anregung marginal aus.

6.3 Ergebnisse bei der gleichen relativen Anregung

Generell lassen sich TRPL-Ergebnisse der konditionierten Proben untereinander schwer vergleichen, weil die Dotierkonzentration vom DA zu LS um mehr als eine Größenordnung steigt ($\overline{N}_{A,LS}1.5 \times 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und $\overline{N}_{A,DA}0.3 \times 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$). Wie in den vorigen Kapiteln 6.2.2 und 6.2.1 gezeigt, führt dies bei konstanter Photonendichte dazu, dass in

jedem TRPL-Experiment während der Messreihe unterschiedliche Rahmenbedingungen vorherrschen. In diesem Kapitel werden die TRPL-Daten bei unterschiedlicher Photonendichte verglichen. Da sich die Dotierkonzentration der eingrenzenden Zustände stark unterscheidet, lässt sich bei entsprechend angepasster Anregungsleistung ein Vergleich der Ergebnisse bei gleicher relativen Anregung I_0 und damit gleichen Rahmenbedingungen erzielen. In der Abbildung 6.3.1 sind die TRPL-Abklingkurven für eine moderate[3] Anregung $I_0 = 0.75 \pm 0.2$ für beiden Messreihen sowohl für Absorber als auch CIGSe-Zellen dargestellt.



(a) (b)

Abbildung 6.3.1: (a) Abklingverhalten der Zellen sowie (b) der Absorber nach der Konditionierung bei der gleichen relativen Anregung $I_0 = 0.75 \pm 0.2$, abhängig vom Konditionierungszustand.

Bei Zellen fällt der Unterschied zwischen DA und LS sehr gering aus. Der Abklingverlauf variiert im Wesentlichen nur in der Art bzw. in der Lage des Übergangs von der ersten in die zweite Zeitdomäne. Damit liegt der charakteristische Unterschied in der Amplitude a_i des Übergangs. In beiden Messreihen zeigt zudem die DA-Probe ein kürzeres τ_1 und eine etwas längere Abklingdynamik im zweiten Bereich τ_2. Aufgrund deutlich unterschiedlicher Amplituden gestaltet sich der Vergleich der mittleren Abklingdauer als schwierig, da keine klare Tendenz zu beobachten ist. Der zeitlich spätere Übergang von $\tau_1 \rightarrow \tau_2$ im DA-Fall spiegelt die Separation der generierten Ladungsträger wieder. Durch eine weit in den Absorber ausgedehnte Raumladungszone W_{SCR} werden nahezu alle Ladungsträger getrennt. Während bei LS-Zellen das Signal nur zu 70 % in der ersten Zeitdomäne abgeklungen ist, sind bei DA-Zellen fast alle Ladungsträger (ca. 90 %) innerhalb von τ_1 getrennt. Die Rekombination im Volumen des Halbleiters erfolgt mit geringerer Wahrscheinlichkeit. Dies kann unter anderem neben der geringeren Dotierkonzentration zur niedrigeren PL-Ausbeute an Zellen beitragen. Andersrum führt eine Weit ausgedehnte Raumladungszone dazu, dass alle Ladungsträger zum Photostrom beitragen. Dies spiegelt die positive Eigenschaft aus der Behandlung der Proben, wie sie bei der EQE-Messung (s. Kapitel 4.5.1) an DA-Solarzellen beobachtet wurde.

[3]Diese ist aufgrund der geringen PL-Ausbeute im DA Fall nach unten begrenzt.

Bei Absorbern gestaltet sich die Interpretation deutlich einfacher. In diesem Fall ist die Wirkung der veränderten Eigenschaften des Materials nach der Konditionierung signifikant ausgeprägt. Ebenfalls wie bei Zellen ist die erste Zeitdomäne im DA-Fall τ_1 kürzer. Das spricht für die weniger effektive Ladungstrennung durch die CdS-Schicht induzierte Raumladungszone. Die beiden anderen Abschnitte der Abklingkurve klingen im DA-Fall langsamer ab als im bei LS-Absorbern. Die Aufteilung der anteiligen Intensität und damit der PL-Signalausbeute des jeweiligen Abklingbereichs unterscheiden sich grundsätzlich. Proben nach der Beleuchtung zeigen eine relativ ausgeglichene anteilige Intensität in den letzten beiden Bereichen, d.h. das PL-Signal wird primär im letzten Bereich des Abklingens generiert. Bei DA-Absorbern dominiert die letzte Zeitdomäne mit mehr als f_3=70 %. Insgesamt ist auch bei den gleichen Rahmenbedingungen das Abklingverhalten im LS-Fall deutlich kürzer.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die bisher gezeigten Unterschiede in Kapiteln 6.2.2 und 6.2.1 in der Abklingdynamik der eingrenzenden Zustände auch bei der gleichen relativen Anregung dieselbe Tendenz zeigen. Das heißt, dass die beobachteten Effekte hauptsächlich durch die Konditionierung hervorgerufen werden. Um einen möglichen Erklärungsansatz der variierenden Abklingdynamik an metastabilen Proben zu erarbeiten, wird nachfolgend ein analytisches Modell der Störstellenrekombination vorgestellt und die experimentellen Messergebnisse bei der gleichen relativen Anregung approximiert.

6.4 Modellierung der TRPL-Ergebnisse nach der Konditionierung

In diesem Kapitel wird die Abklingdynamik anhand der TRPL-Ergebnisse an metastabilen Zuständen nach der Konditionierung modelliert. Die Ergebnisse werden mit einem analytischen Ansatz der Störstellenrekombination approximiert und eine Variation des Parametersatzes durchgeführt. Anschließend werden die gewonnen Erkenntnisse diskutiert und die zugrunde liegenden Mechanismen der Rekombinationsdynamik der metastabilen Zustände an den hier vorliegenden CIGSe-Solarzellen eingegrenzt.

6.4.1 Rekombinationspfade

Das Rekombinationsverhalten der untersuchten Proben lässt sich anhand der Abhängigkeit der PL-Ausbeute von der Photonendichte charakterisieren. Diese Messung bildet die Basis der Photolumineszenzspektroskopie, da sie im wesentlichen Aufschluss über die primären Rekombinationspfade gibt. Die dazu verwendete Größe wird *Rose-Faktor* γ genannt (s. Kapitel 2.2). Dabei wird die PL der jeweiligen Probe bei variabler Photonendichte gemessen und die PL-Ausbeute über der Laserleistung doppel-logarithmisch aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgerade der Datenpunkte liefert γ. In der Abbil-

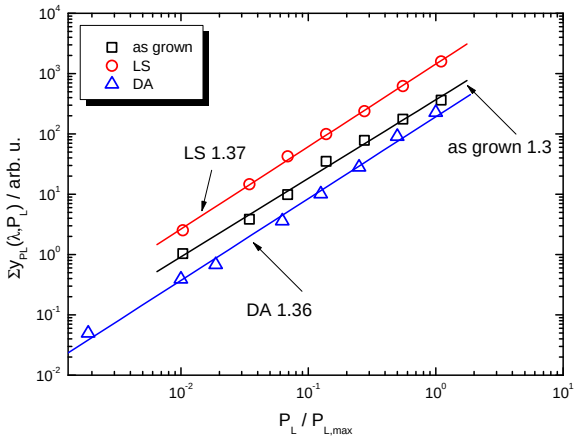


Abbildung 6.4.1: Leistungsabhängigkeit der PL-Ausbeute aller Proben (nicht-konditionierte Proben, DA und LS). Die Zahlenwerte in der Graphik repräsentieren die jeweilige Steigung (γ) der Datenpunkte.

dung 6.4.1 ist eine solche Auftragung für konditionierte und nicht-konditionierte Proben aus den durchgeführten Studien dargestellt. Bis auf die PL-Ausbeute, unterscheidet sich das Rekombinationsverhalten zwischen einzelnen Konditionierungen kaum. Alle drei Messungen zeigen einen ähnlichen, superlinearen Verlauf über der Photonendichte mit dem Koeffizienten $\gamma \propto 1.35$ [93]. Wie in Kapitel 2.2 schon diskutiert, handelt es sich bei der gemessenen Intensität aller Proben vermutlich um den sogenannten Mischzustand (γ=2 bei BB-Übergang und γ=1 bei FB-Übergang), d.h. BB-Übergänge unter Beteiligung von Störstellen. Eine genauere Klassifikation ist unter diesen Umstände jedoch nicht möglich, da die gezeigten Messungen keine Verschiebung [111, 135] des PL-Maximums zeigen[4] und auch keine zusätzlichen Banden im PL-Spektrum auftauchen. DAP-Übergänge lassen sich aber mit hoher Sicherheit ausschließen, weil in diesem Fall ein sub-lineares Verhalten der PL in Abhängigkeit von der Photonendichte erwartet wird.
Allgemein lässt sich aber resümieren, dass der Ursprung der Photolumineszenz und somit das Rekombinationsverhalten der Überschussladungsträger bei allen Proben gleich ist. Sofern eine Änderung der Materialeigenschaften im Laufe der Konditionierung vorliegt, beeinflusst diese nicht das Verhalten der Ladungsträger generell. Das heißt, dass weder zusätzliche Rekombinationspfade generiert, noch die bestehenden terminiert werden. Da aber die TRPL-Messungen einen deutlichen Effekt im Abklingverhalten auf die vorliegenden Proben belegen, kann vorab gefolgert werden, dass die Wahrscheinlichkeit der Interaktion der generierten Ladungsträgern mit den diskutierten Pfaden sich signifikant je nach Konditionierungszustand ändert.

[4]Hier können temperaturabhängige Messungen mehr Aufschluss über primäre Rekombinationspfade geben.

6.4.2 Erklärungsmodell der Störstellen-Rekombination

Die strahlende BB-Rekombination ist proportional zu der Dichte der generierten Überschussladungsträger (s. Kapitel 2.3). Damit gibt das TRPL-Signal im Idealfall unmittelbar die Abbaustatistik dieser Ladungen Δn, wenn die Beleuchtung ausgeschaltet wird. Wie aber schon in Kapitel 2.3.2.1 erwähnt, kann die strahlende Rekombination durch Störstellenübergänge beeinflusst werden. In Kapitel 6.4.1 wurde zudem diskutiert, dass das Rekombinationsverhalten der untersuchten Proben generell mehrere strahlende Übergänge umfasst. Um dieses Verhalten näher zu beleuchten, wird ein einfacher analytischer Modellansatz eines in der Bandlücke vorhandenen Störstellenübergangs nach *Orton et al.*[79] S.19 diskutiert, um die gemessenen Daten analytisch zu approximieren.
Der genaue Mechanismus der Störstellenrekombination ist in der Abbildung 2.3.1 schematisch dargestellt. Während der Rekombination werden Elektronen im p-Halbleiter in der Störstelle eingefangen und müssen wieder in das Leitungsband reemittiert werden, um strahlend mit Löchern im Valenzband zu rekombinieren. Die Wahrscheinlichkeit der Reemission ist abhängig von der energetischen Tiefe E_a der Störstelle sowie der Störstellendichte N_t. Für Störstellen in der Mitte der Bandlücke $E_g/2$ erfolgt die Rekombination nicht-strahlend (SRH-Rekombination). Aus der Definition der flachen Stöstellenübergänge folgt, dass der Einfang von Löchern dabei vernachlässigbar klein ist und es wird nur Elektronendepopulation betrachtet. Darüber hinaus wird der Niederanregungsfall gefordert, da bei hohen Elektronendichten die Störstellen gesättigt werden. Der gesamte Rekombinationsprozess kann durch die Gleichungen

$$\frac{dn}{dt} = -c_n(N_t - n_t) + e_n n_t - Bpn + G, \tag{6.4.1}$$

$$\frac{dn_t}{dt} = c_n(N_t - n_t) - e_n n_t, \tag{6.4.2}$$

$$\frac{dn}{dt} = Bpn + G \tag{6.4.3}$$

vollständig beschrieben werden, wobei G als Generationsterm (s. Größendefinition in Kapitel 2.3) fungiert.
Um die Gleichungen für eine allgemeine Lösung des Problems zu kombinieren, bedarf es einiger Vereinfachungen für reale Systeme. Unter experimentellen Bedingungen muss die durch Elektronen okkupierte Störstellendichte n_t kleiner als die gesamte Störstellendichte N_t sein, mit $n_t \ll N_t$ und damit $n_t^0/N_t \ll 1$, wobei $n_t^0 := n_t(t = 0)$. Mit dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts folgt dann

$$\frac{n_t^0}{N_t} = \frac{n_0}{N_C \exp(-\frac{E_C - E_t}{kT}) + n_0} \tag{6.4.4}$$

und beschreibt die initiale, anteilige Besetzung der Störstellen im Vergleich zur Dichte der freien Elektronen n^0 zur Zeit $t = 0$. Setzt man in die Gleichung 6.4.4 für $N_C = 2.2 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ aus [41] und für die Störstellentiefe $E_C - E_t = E_a$=100 meV ein, so folgt

dass $n^0 \ll 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ist[5]. Dies ist in den meisten Experimenten ein realistischer Wert und entspricht dem Niederanregungsfall oder bei einer hohen Dotierung der moderaten Anregung. Damit lässt sich das Produkt $c_n(N_t - n_t)$ in Gleichungen 6.4.1 und 6.4.2 vereinfachen und die zeitabhängige Differentialgleichung für die freien Ladungsträger n mit $G = 0$ bilden

$$\frac{d^2n}{dt^2} + \alpha\frac{dn}{dt} + \beta n = 0. \tag{6.4.5}$$

Dabei repräsentieren $\alpha = e_n + N_t\sigma_n \langle v_n \rangle + Bp_0$ und $\beta = e_n Bp_0$. Unter der Annahme, dass die BB-Rekombinationsrate größer ist als die Einfangrate durch die Störstelle, d.h. $Bp_0 \ll e_n, N_t\sigma_n \langle \nu_n \rangle$, lautet die Lösung dieser Gleichung wie folgt:

$$n \approx n_0 \left[\frac{\tau_n}{\tau_c} e^{-t/\tau_e} + e^{-t/\tau_n}\right], \tag{6.4.6}$$

wobei $(BN_A)^{-1}{=}\tau_n$ die Lebensdauer der Elektronen, $e_n^{-1}{=}\tau_e$ die Dauer der Emission aus der Störstelle und $(N_t\sigma_n \langle \nu_n \rangle)^{-1}{=}\tau_c$ die Einfangdauer in der Störstelle sind. Die Gleichung 6.4.6 beschriebt dabei zwei Abklingbereiche - mit den Zeitkonstanten τ_n und τ_e. Der erste Bereich der Abklingdynamik entspricht der Lebensdauer der Überschussladungsträger τ_n. Im zweiten Bereich findet die um die Einfangsdauer τ_c verlängerte Rekombination unter Beteiligung der Störstelle τ_e. Das Verhältnis der beiden Zeitdomänen und damit den Zeitpunkt t des Übergangs im Abklingen des Signals von τ_n nach τ_e wird damit durch τ_c bestimmt. Um die drei charakteristische Größen für das Abklingen des Signals abzuleiten, wurden die Messdaten bei der gleichen relativen Anregung I_0 approximiert (s. Abbildung 6.4.2). Alle ermittelten Daten sind in der Tabelle 6.4.1 zusammengefasst.

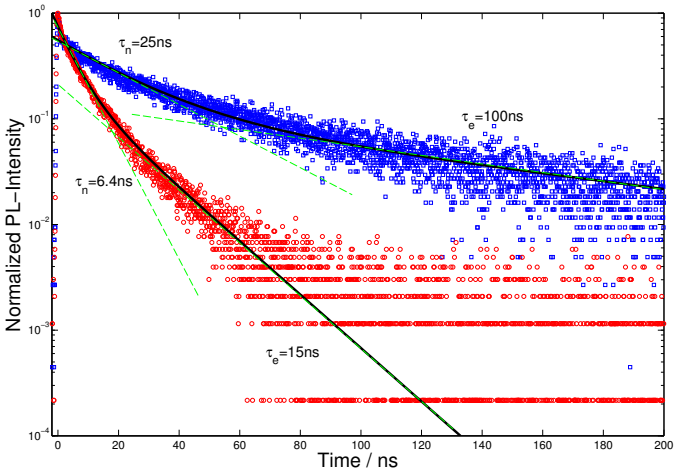


Abbildung 6.4.2: Modellierung der TRPL-Daten bei gleicher Anregung mit flachen Störstellenübergängen für Messreihe a) mit Gleichung 6.4.6. Zur Kalkulation wurden folgenden Materialkonstanten angenommen: $\sigma_n = 10^{-15}$, $\langle \nu_n \rangle = 10^7$.

[5]Hier werden die Ergebnisse bei gleicher relativen Anregung modelliert. Für DA-Zustand ergibt sich somit ein $n^{0,DA} = 10^{15}$ und für LS-Zustand $n^{0,DA} = 10^{16}$. In beiden Fällen ist die geforderte Bedienung erfüllt.

In der Studie [17] konnte mit Hilfe der temperaturabhängigen Admittanzspektroskopie anhand konditionierter Proben die Defektlandschaft abgebildet werden. Die Messung hat ergeben, dass in beiden Fällen (LS&DA) zwei Defekte existieren. Nach dem DA konnten zwei Aktivierungsenergien der Defekte mit $E_{a,1} = 119\,\text{meV}$ und $E_{a,2} = 227\,\text{meV}$ identifiziert werden. Im LS-Fall hat sich lediglich das erste Signal zu $E_{a,1} = 94\,\text{meV}$ verschoben. Vermutlich wird das zweite Signal durch die breite Verteilung des ersten Signals im LS-Fall überdeckt. Die Defektdichte des zweiten Signals im DA-Fall betrug $N_{t,2} \approx 1 \times 10^{14}\,\text{cm}^{-3}$. Unter der Annahme, dass der tiefe Defekt in beiden Fällen keinen Versatz zeigt [17], wurde in weiteren Untersuchungen nur der flache Defekt betrachtet und als eine durch die Konditionierung variable Schlüsselgröße definiert. Die Defektdichte N_t der beiden flachen Defekte liegt bei $N_{t,DA} = 4.5 \times 10^{14}\,\text{cm}^{-3}$ und $N_{t,LS} = 1.4 \times 10^{15}\,\text{cm}^{-3}$.

Tabelle 6.4.1: Ermittelte Koeffizienten für die Modellierung der TRPL-Daten mit Störstellenrekombination anhand der Absorber mit Gleichung 6.4.6.

	Light Soaking	Dark Annealing
Messwerte		
$N_A \times 10^{16}$ / cm^{-3}	4.90	0.38
$N_t \times 10^{15}$ / cm^{-3}	1.50	0.45
E_a / meV	94	119
Fitparameter		
$\langle v_n \rangle$ cms^{-1}	10^7	
σ_n / cm^2	10^{-15}	
$B \times 10^{-9}$ / cm^{-3}s^{-1}	4.80	16.60
$E_{a,approx}$ / meV	150	200
Ergebnisse der Approximation		
τ_n / ns	6.4	25.0
τ_e / ns	15	100
τ_c / ns	71	220

Die approximierten Werte zeigen für $E_{a,aprox}$ zwar die gleiche Tendenz zwischen den beiden Zuständen LS und DA, weichen aber absolut von den gemessenen Koeffizienten E_a deutlich ab. Ein Grund für dieser Streuung könnte in der Breite der Verteilung der Störstellen in der Bandlücke sein sowie die Streuung der Messwerte zwischen unterschiedlichen Proben. Hier ließe sich durch geeignete statistische Datenerhebung über mehrere Proben ein Konfidenzintervall der Größen ermitteln, um genaue Aussagen über die mögliche Streuung der Messwerte zu treffen. Unter dem Aspekt gleicher Tendenz kann jedoch die Richtigkeit des Modells angenommen werden. Diese Annahme wird durch die Betrachtung der Störstellendichte N_t unterstützt. Die Messung der Defektdichte N_t im LS-Fall zeigt

deutlich höheren Wert als im DA-Zustand. Durch die hohe Konzentration der Störstellen in der Bandlücke kann das Elektronenensemble im p-Halbleiter stark beeinflusst werden, wodurch die mittlere Depopulationsrate der generierten Ladungsträger effektiver als für niedrige Defektdichte abläuft und ein schnelleres Abklingen des TRPL-Signals erklärt. Dieser Zusammenhang ist auch mit dem Modell gut abgebildet.

Für die Zellen kann das beschriebene Modell nicht verwendet werden. Zum einen existiert kein analytisches Modell, welches die Ladungsträgerstatistik hinsichtlich der strahlenden Rekombination in Zellen physikalisch vollständig beschreibt. Und zum zweiten ist es möglich, dass die besprochenen Effekte durch die Ladungstrennung am Heteroübergang zu anderen Schlüssen führen. Aus diesen Gründen wird nachfolgend (Kapitel 6.5) versucht, aus den gemessenen Materialeigenschaften an Absorbern, das Verhalten bezüglich vollständiger Solarzellen abzuleiten.

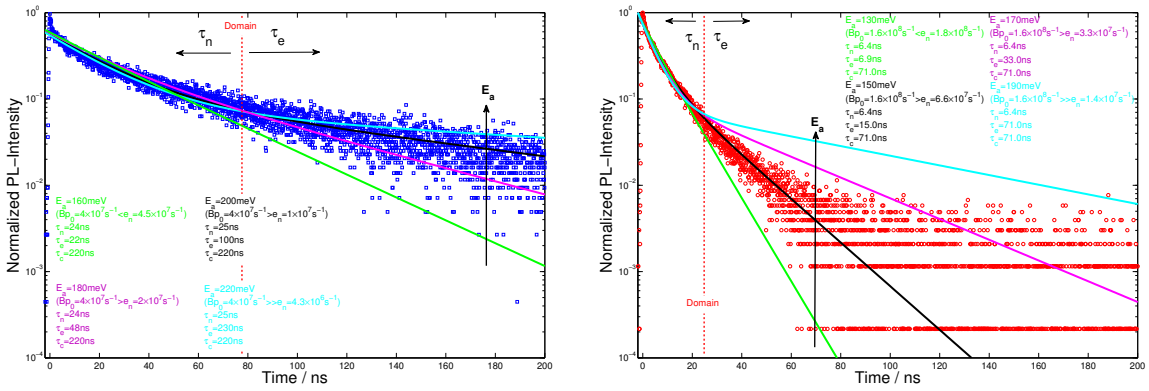
6.4.2.1 Parametervariation

Ausgehend vom Modell der Störstellenübergänge lässt sich eine Parametervariation diskutieren. In den Abbildungen 6.4.3 und 6.4.4 ist für jeweils DA -und LS-Fall die Variation der Größen E_a und N_t dargestellt.

Aktivierungsenergie

In der Abbildung 6.4.3 wird nur die Aktivierungsenergie variiert und alle anderen Größen konstant gehalten. Insbesondere wird durch die konstante Störstellendichte ($N_{t,DA} = 4.5 \times 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und $N_{t,LS} = 1.4 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ aus [17]) die Einfangdauer der Ladungsträger in der Störstelle $\tau_c = (N_t \sigma_n \langle \nu_n \rangle)^{-1}$ nicht verändert ($\tau_{c,DA} = 220\,\mathrm{ns}$ und $\tau_{c,LS} = 71\,\mathrm{ns}$). Dies führt dazu, dass die modellierte Abklingdynamik nur von der Aktivierungsenergie abhängt. Die Ergebnisse der Parametervariation sind in den Graphen in unterschiedliche Farben eingeteilt.
Wie in der Abbildung 6.4.3 zu sehen ist, beeinflusst E_a die Abklingdynamik insgesamt im letzten Zeitbereich τ_e. In diesem Fall wird die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_n nur durch den ersten Zeitbereich bis $t \approx 80\,\mathrm{ns}$ (DA) und $t \approx 25\,\mathrm{ns}$ (LS) repräsentiert. Der Übergang von τ_n nach τ_e ist sowohl für LS als auch für DA für alle Variationen der Aktivierungsenergie gleich und verschiebt sich nicht. Die zweite Zeitdomäne mit τ_e wird durch die Rekombination über Störstellen ausgedrückt. Für kleine Werte von $E_a < 160\,\mathrm{meV}$ im DA-Fall und $E_a < 130\,\mathrm{meV}$ im LS-Fall gleichen sich die Rekombinationsraten an und beide Verläufe klingen monoexponentiell mit τ_n ab. Unter diesen Umständen gilt die Annahme $Bp_0 \ll e_n, N_t \sigma_n \langle \nu_n \rangle$ (BB-Rekombination ist größer als die Einfangrate der Störstelle) aus dem Kapitel 6.4.2 nicht mehr und die Gleichung 6.4.5 lässt sich nicht analytisch lösen, wodurch das Modell in Gleichung 6.4.6 in diesem Fall ungültig wird.
Für tiefe Störstellen wird durch die relativ kleine Reemissionswahrscheinlichkeit der Ladungsträger ins Leitungsband, die Rekombination in die Sättigung getrieben. Das Abklingen mit τ_e im zweiten Bereich wird mit steigender Defekttiefe mit niedrigerer Rate

vollzogen und flacht für lange Zeiten t im DA-Fall sogar vollständig ab. Für die Aktivierungsenergie $E_{a,DA} > 220\,\text{meV}$ bzw. $E_{a,LS} > 71\,\text{meV}$ ist die Emissionsrate der Ladungsträger aus der Störstelle kleiner als die Einfangsrate in die Störstelle, d.h. in diesem Fall ist $\tau_e > \tau_c$. Die Wahrscheinlichkeit, dass die eingefangenen Minoritäten ins Leitungsband reemittiert werden, sinkt. Die strahlende Rekombination der Überschussladungsträgerdichte wird hauptsächlich durch die Störstellenemission beeinflusst und die mittlere Abklingdauer des PL-Signals steigt. Dies belegen auch steigende Werte der Emissionsdauer $\tau_e = 22\,\text{ns}$ bis zu $\tau_e = 230\,\text{ns}$ (DA) und $\tau_e = 6.9\,\text{ns}$ bis zu $\tau_e = 71\,\text{ns}$ (LS) für tiefe Störstellen. Weil auch die Wahrscheinlichkeit nicht-strahlender Rekombination mit der Tiefe der Störstelle steigt (SRH), wird die strahlende Rekombination für $E_a > 220\,\text{meV}$ (DA) bzw. $E_a > 190\,\text{meV}$ (LS) durch tiefe Störstellen limitiert und das PL-Signal klingt über wenige Größenordnungen ab. Allgemein wird die Lebensdauer der Minoritäten τ_n durch die Tiefe



(a) (b)

Abbildung 6.4.3: Parametervariation der Modellierung der TRPL-Daten bei der gleichen relativen Anregung $I_0 = 0.75 \pm 0.2$ mit flachen Störstellenübergängen mit variabler Aktivierungsenergie für DA- und LS-Fall mit Gleichung 6.4.6. Die rote gestrichelte Linie symbolisiert unterschiedliche Zeitdomänen mit den jeweiligen Übergangsraten mit den Abklingkoeffizienten τ_n und τ_e. Die Fitparameter sind in den Graphiken für jede Variation angegeben. Zur Veranschaulichung sind die experimentellen Abklingverläufe mit dem schon aus der Abbildung 6.4.2 approximierten Modell (schwarz) gezeigt. (a) Aktivierungsenergie wird variiert: E_a=(160→220) meV ($N_{t,DA} = 4.5 \times 10^{14}\,\text{cm}^{-3}$). (b) Aktivierungsenergie wird variiert: E_a=(130→190) meV ($N_{t,LS} = 1.4 \times 10^{15}\,\text{cm}^{-3}$).

der Störstelle aber nicht effektiv beeinflusst. Hier wird erstens die Limitierung der strahlenden Rekombination durch kleinere Reemissionwahrscheinlichkeit erreicht und zweitens die mittlere Abklingdauer verlängert. Für kleine Aktivierungsenergie werden die meisten Ladungsträger ins Leitungsband reemittiert und es findet strahlende BB-Rekombination statt.

Defektdichte

In der Abbildung 6.4.4 wird nur die Defektdichte N_t variiert und alle anderen Größen konstant gehalten. Insbesondere wird durch die konstante Aktivierungsenergie ($E_{a,DA} = 200\,\text{meV}$ und $E_{a,LS} = 150\,\text{meV}$) die Dauer der Emission aus der Störstelle $e_n^{-1}{=}\tau_e$ nicht verändert ($\tau_{c,DA} = 100\,\text{ns}$ und $\tau_{c,LS} = 15\,\text{ns}$). Dies führt dazu, dass die modellierte Abklingdynamik nur von der Defektdichte abhängt. Die Ergebnisse der Parametervariation sind in den Graphen in unterschiedliche Farben eingeteilt. Bei der Variation der

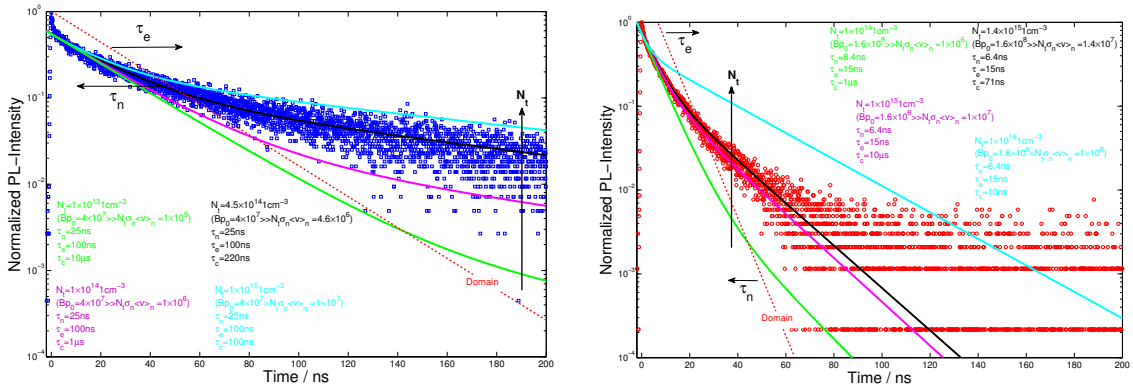


Abbildung 6.4.4: Parametervariation der Modellierung der TRPL-Daten bei gleicher Anregung mit flachen Störstellenübergängen mit der variablen Defektdichte für DA- und LS-Fall mit Gleichung 6.4.6. Die rote gestrichelte Linie symbolisiert unterschiedliche Zeitdomänen mit den jeweiligen Übergangsraten mit den Abklingkoeffizienten τ_n und τ_e. Die Fitparameter sind in den Graphiken für jede Variation angegeben. Zur Veranschaulichung sind die experimentellen Abklingverläufe mit den schon aus der Abbildung 6.4.2 approximierten Modell (schwarz) gezeigt. (a) Defektdichte wird variiert: $N_t = (1 \times 10^{13} \rightarrow 1 \times 10^{15})\,\text{cm}^{-3}$ ($E_a = 200\,\text{meV}$). (b) Defektdichte wird variiert: $N_t = (1 \times 10^{14} \rightarrow 1 \times 10^{16})\,\text{cm}^{-3}$ ($E_a = 150\,\text{meV}$).

Defektdichte N_t ist das Abklingverhalten ähnlich wie mit variabler Aktivierungsenergie. Zusätzlich zur Verlängerung der mittleren Abklingdynamik des gesamten Signals durch die steigende Emissionsdauer τ_e bei tiefen Störstellen, wird hier durch das Anheben der Defektdichte der Übergang auch zeitlich nach vorne zu kürzeren Zeiten t verschoben. Es ändert sich nicht nur die Amplitude des Abklingbereichs (vergleichbar mit der Amplitude a_i) sondern auch anteilig die Intensität (vergleichbar mit f_i).
Ist die Lebensdauer der Überschussladungsträger τ_n sehr niedrig und die Amplitude klein, kann sogar die Messung missinterpretiert werden und das Abklingen $\tau_n = \tau_e$ angenommen werden. Falls zusätzlich die Bedingung $Bp_0 \gg N_t\sigma_n \langle\nu_n\rangle$ eintritt, wenn die Defektdichte N_t hoch ist, lautet die Lösung der Differentialgleichung 6.4.5 wie folgt

$$n \approx n_0 e^{-t/\tau} \qquad \text{mit } \tau = \tau_n \left(\frac{\tau_e}{\tau_c}\right). \tag{6.4.7}$$

Die Verteilung der freien Elektronen im Leitungsband kommt ins Gleichgewicht in der Zeit $\tau_c \approx \tau_n$ (s. Abklingkurve für 1×10^{16}) cm^{-3} in der Abbildung 6.4.4b) und die Rekombination erfolgt nur mit einer Zeitkonstanten τ_1, die ein ganz anderes Verhalten als τ_n zeigt [79] zeigt. In diesem Fall ist die Einfangsrate in der Größenordnung der strahlenden BB-Rekombinationsrate. Da aber $\tau_e > \tau_c$ ist, wird das Abklingverhalten durch die Emissionsrate aus der Störstelle maßgeblich beeinflusst. Wird die Defektdichte weiterhin erhöht, klingt das Signal mit einer Abklingkonstante τ_e ab. Erfolgt die TRPL-Messung unter diesem Umständen, kann das Abklingverhalten missinterpretiert werden und die ermittelte Abklingkonstante fälschlicherweise als die Lebensdauer der Elektronen τ_n im p-Halbleiter bezeichnet.

6.5 Abklingdynamik im Vergleich zu Solarzellenkenngrößen

Im folgenden Kapitel werden alle Ergebnisse der durchgeführten Studien zum metastabilen Verhalten der Dünnschichtsolarzellen Cu(In,Ga)Se_2 sowie CdS-passivierten Absorbern gegenübergestellt. Insbesondere werden die Resultate der TRPL-Messungen und der Basischarakterisierung (jV, EQE) vergleichen. Die Ergebnisse werden anschließend diskutiert und mögliche Korrelationen besprochen.

Leerlaufspannung und Sperrsättigungsstrom

Der Zusammenhang zwischen der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger und der Leerlaufspannung kann mit der Gleichung 4.1.8 ausgedrückt werden. Zahlreiche Studien ([66, 43, 91, 78, 107]) konnten diese Korrelation auch experimentell belegen. In der Abbildung 6.5.1 sind die ausgewerteten Daten aus TRPL-Messungen aller Proben skaliert über der jeweiligen Leerlaufspannung der Solarzellen dargestellt. Die lineare Fehlerfortpflanzung für die Abklingkoeffizienten wurde mit in Kapitel 5 abgeschätzten Fehlern für a_i und τ_i durchgeführt [29].

Für hohe Leerlaufspannung saturiert jedoch die Lebensdauer τ_n [66, 107], weil eine Verlängerung der Minoritätslebensdauer bei höchsteffizienten Solarzellen (η>18 % und V_{OC}>750) keine nennenswerte Steigerung der Solarzelleneffizienz nach sich zieht. In diesem Fall erreicht die Diffusionslänge die Größenordnung der Absorberdicke, die die Leerlaufspannung limitiert. Die Proben in den vorliegenden Studien zeigen relativ hohe Effizienz(15 %<η<18 %), daher wird nur eine schwache Korrelation erwartet.
Die Abbildung 6.5.3a) zeigt die Ergebnisse anhand von Absorbern und die Abbildung 6.5.3b) anhand von Zellen. Alle Abklingkoeffizienten beim Absorber deuten einen abfallenden Trend mit steigender Leerlaufspannung an. Vor allem die mittlere Abklingdauer τ_m besitzt eine klare negative Korrelation mit V_{OC}. Abklingkoeffizienten aus den Messungen der TRPL an Zellen haben eine positive Korrelation gezeigt und bestätigen damit die Ergebnisse in erwähnten Studien. Ebenso sind die Ergebnisse des Abklingverhaltens

im Vergleich zur Sperrsättigungsstromdichte in der Abbildung 6.5.2 für den Absorber dargestellt.

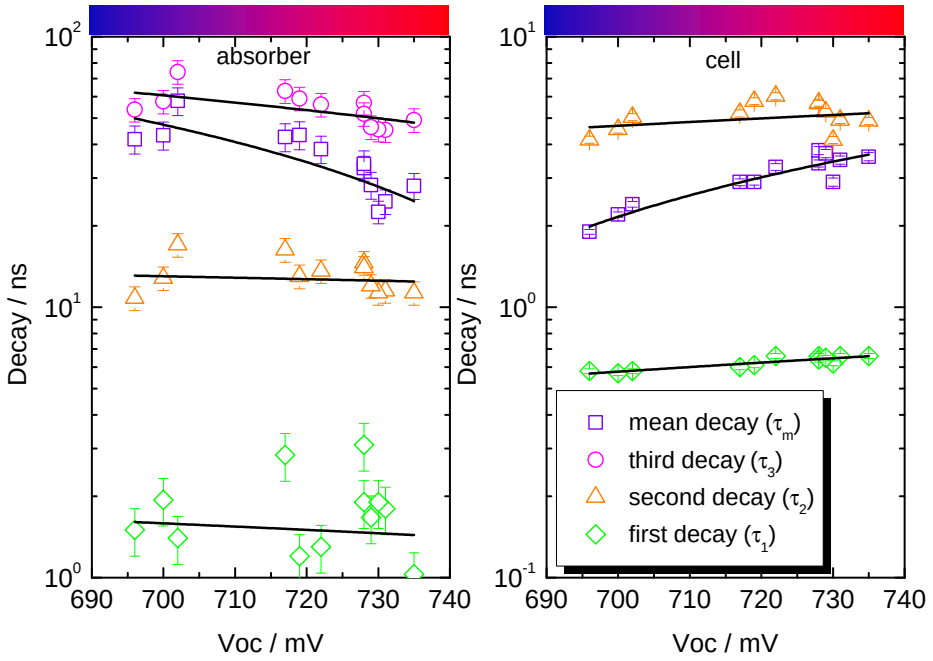


Abbildung 6.5.1: Gegenüberstellung der Leerlaufspannung V_{OC} mit den Abklingkoeffizienten aus der TRPL für konditionierte Absorber und Zellen. Die Abklingkoeffizienten wurden linear approximiert. Halblogarithmische Darstellung dient der Streckung stark überlappender Ergebnisse. Der Balken über der Graphik hat dabei eine gradierte Farbkodierung von blau (DA) nach rot (LS) entsprechend dem jeweiligen Zustand der Probe.

Die negative Korrelation der Absorber mit der Leerlaufspannung und dem Sperrsättigungsstrom liegt wie erwartet aufgrund der hohen Defektkonzentration nach dem LS [17] vor. Wie in Kapitel 6.4.2 ausführlich diskutiert, klingt das PL-Signal der Absorber aufgrund der Störstellenrekombination schneller im LS-Fall ab. Die Ergebnisse bestätigen die Richtigkeit des gewählten Modells für die Beschreibung der Abklingdynamik.

Da die Messungen der TRPL an Zellen im Hochanregungsfall stattfinden, spielt vermutlich der in Kapitel 6.4.2 diskutierte Rekombinationsprozess über Störstellen bei den Zellen wegen hoher Photonendichte eine nur untergeordnete Rolle. Wie in vorigen Kapiteln gezeigt ist, wird das Rekombinationsverhalten in allen Zuständen durch BB und FB-Übergänge dominiert. Tiefe Störstellen sowie eine hohe Defektdichte N_t können die Depopulationsstatistik der optisch generierten Ladungsträger stark beeinflussen [102]. Durch die hohe Photonendichte bei TRPL-Messungen an Zellen[6] können die Störstellen gesättigt wer-

[6]Messungen an Zellen wurden aufgrund der Ladungstrennung und damit einhergehender Limitierung der Rekombination im Hochanregungsbereich $15\Phi_0$ durchgeführt.

den. Wie in Kapitel 2.3.2.2 beschrieben, erfolgt dann die Rekombination an Solarzellen hauptsächlich über Bandkanten ab, wodurch es zu der positiven Korrelation mit der Leerlaufspannung[7] nach Gleichung 4.1.8 kommt. Das Abklingverhalten im Vergleich zur

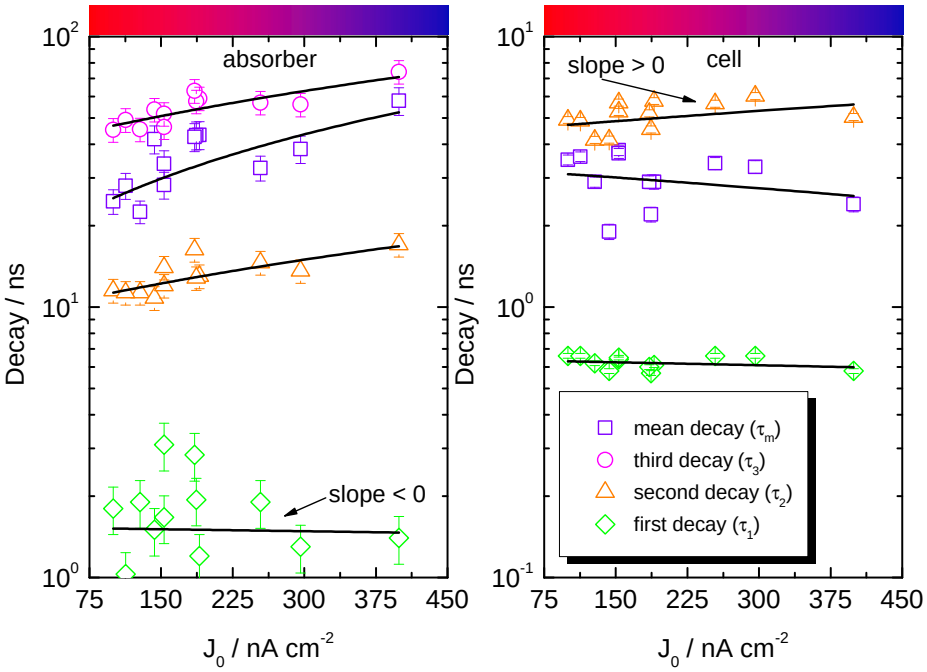


Abbildung 6.5.2: Gegenüberstellung der Sperrsättigungsstromdichte J_0 mit den Abklingkoeffizienten aus der TRPL für konditionierte Absorber und Zellen. Die Abklingkoeffizienten wurden linear approximiert. Halblogarithmische Darstellung dient der Streckung stark überlappender Ergebnisse. Der Balken über der Graphik hat dabei eine gradierte Farbkodierung von blau (DA) nach rot (LS) entsprechend dem jeweiligen Zustand der Probe.

Sperrsättigungsstromdichte in der Abbildung 6.5.2 zeigt eine leicht steigende Tendenz nur für τ_2 mit der DA-Konditionierung. Wie in Kapiteln 6.2.2 und 5.2.4 besprochen, liegt die Ursache für ein langsames Abklingen des PL-Signals der Solarzellen in der zweiten Zeitdomäne, in der Rekombination der Ladungsträger im quasi-neutralen Bereich bedingt durch die Diffusion. Die primär dominierenden Effekte der Ladungsträgerdynamik in diesem Bereich äquivalent zu denen der Absorber, die nach DA-Konditionierung ein deutlich längeres Abklingverhalten zeigen. Damit ergibt sich eine Proportionalität zwischen dem höheren Sperrsättigungsstrom und den Abklingkoeffizienten τ_2 für Zellen. Die mittlere Abklingdauer τ_m sowie τ_1 haben eine positive Proportionalität mit dem Performanceanstieg nach dem LS.

[7] Ein ähnliches Verhalten ist wahrscheinlich in der jV-Charakterisierung zu beobachten. Hier werden durch die Beleuchtung mit dem AM1.5g-Spektrum sämtliche Störstellen vermutlich gesättigt.

Kurzschlussstrom

Der Kurzschlussstrom $j_{SC,EQE}$ skaliert über den Abklingkoeffizienten ist in der Abbildung 6.5.3 dargestellt. Beim Absorber zeigt sich ein zu den EQE-Messungen in Kapitel 4.5.1 äquivalentes Verhalten. Insbesondere die mittlere Abklingdauer τ_m sowie die Abklingkonstante τ_3 zeigen einen starken Anstieg zum DA-Zustand an. Eine höhere mittlere Lebensdauer führt also zur Verbesserung der Materialeigenschaften hinsichtlich der Transporteigenschaften. Bis auf die mittlere Lebensdauer zeigen auch Zellen tendenziell die gleichen Ergebnisse. Durch die hohe Photonendichte wird hier der nachteilige Effekt auf den Stromtransport reduziert. Die Messungen der TRPL im Hochanregungsbereich an Zellen repräsentieren also zum größten Teil nur die Verbesserung der Materialeigenschaften, die durch erhöhte Dotierung erreicht werden. Zusammenfassend lässt sich zunächst keine belastbare

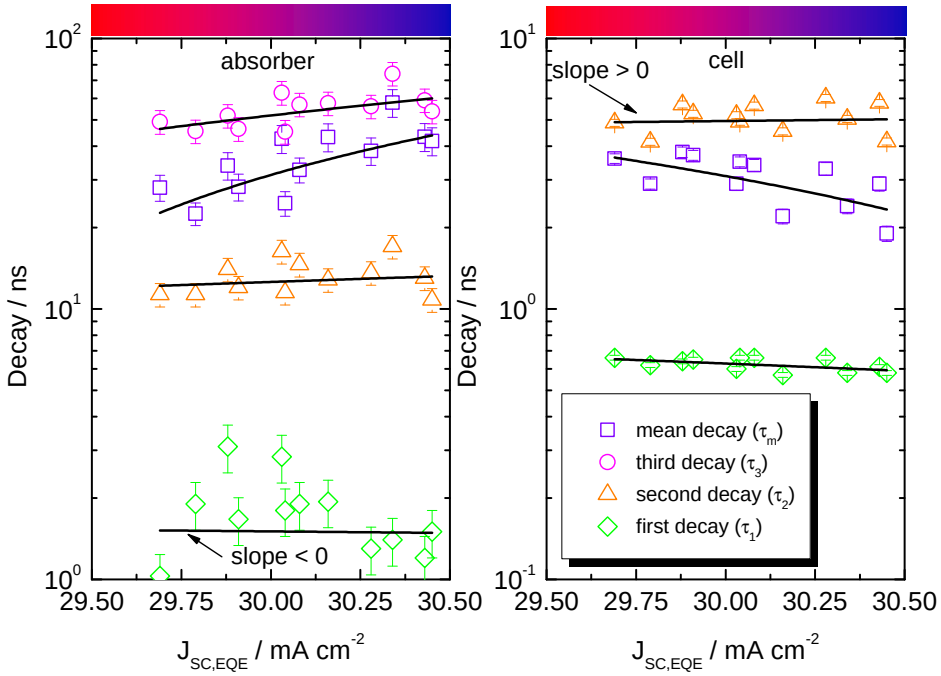


Abbildung 6.5.3: Gegenüberstellung des Kurzschlussstroms $j_{SC,EQE}$ mit den Abklingkoeffizienten aus der TRPL für konditionierte Absorber und Zellen. Die Abklingkoeffizienten wurden linear approximiert. Halblogarithmische Darstellung dient der Streckung stark überlappender Ergebnisse. Der Balken über der Graphik hat dabei eine gradierte Farbkodierung von blau (DA) nach rot (LS) entsprechend dem jeweiligen Zustand der Probe.

Systematik der Zellparameter im Hinblick auf die transiente PL-Signalabklingdauer funktionsfähiger Solarzellen bei Hochanregung sowie Absorber bei Niederanregung erkennen. Es ergeben sich bei diesem statistischen Umfang lediglich schwache Tendenzen.

Zeitlich integrierte Photonenzählung

Der Anstieg der Dotierkonzentration sowie die Verbesserung der Solarzellenperformance (jV-Charakteristik) nach LS-Behandlung konnte in Kapiteln 4.3.1 und 4.1.2 experimentell gezeigt werden. Folglich wird nach Gleichung 4.3.1 eine Steigerung der zeitlich integrierten PL-Ausbeute $\sum A_i \tau_i$ erwartet. In der Abbildung 6.5.4 ist die gesamte Auswertung der Ereigniszählung während der TRPL-Messungen bei gepulster Anregung für konditionierte Zellen und Absorber dargestellt. Insgesamt zeigen alle Proben eine höhere zeitlich integrierte PL-Ausbeute nach LS-Behandlung, die um bis zu einem Faktor 5 ansteigt. Die Zunahme der Konzentration der freien Ladungsträger N_A ($N_{A,LS}/N_{A,DA} \approx 12$) nach der LS-Konditionierung resultiert im Anstieg der Leerlaufspannung V_{OC}. Hierbei zeigt auch die Photonenzählung tendenziell das gleiche Verhalten. Generell lässt sich eine schwache

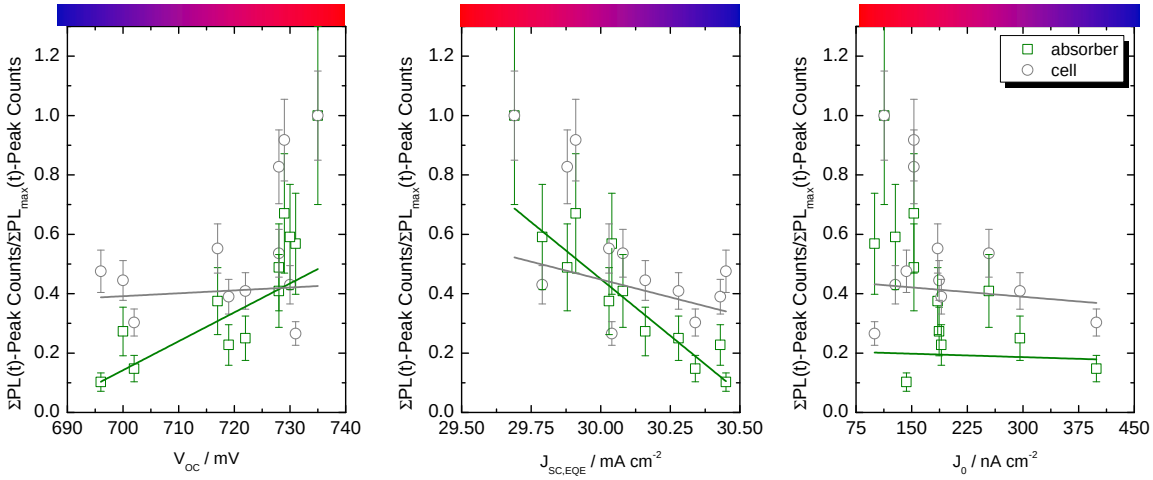


Abbildung 6.5.4: Gegenüberstellung der zeitlich integrierten Photolumineszenzausbeute $\sum_i \tau_i a_i$ nach gepulster Anregung für konditionierte Absorber und Zellen mit Solarzellenkenngrößen. Die Fehlerbalken repräsentieren die lineare Fehlerfortpflanzung für die Abklingkoeffizienten mit in Kapitel 5 abgeschätzten Fehlern für a_i und τ_i [29]. Der Balken über der Graphik hat dabei eine gradierte Farbkodierung von blau (DA) nach rot (LS) entsprechend dem jeweiligen Zustand der Probe.

Abhängigkeit zwischen der zeitlich integrierten PL-Ausbeute und den Solarzellenkenngrößen herstellen. Das Problem bei der Interpretation liegt vor allem in der Änderung der Materialeigenschaft hinsichtlich der durchgeführten Konditionierung. Allgemein profitieren die Proben von der dauerhaften Beleuchtung bei höheren Temperaturen aufgrund der Erhöhung der Dotierkonzentration N_A. Dies schlägt sich vor allem in der Performance nieder. Der Verlust der Sammeleffizienz beim Photostrom durch die Verschlechterung der Diffusionslänge nach Gleichung 2.1.9 aufgrund der verkürzten Abklingkonstanten im LS-Fall, wird durch die höhere Dotierkonzentration kompensiert. Bei der Untersuchung der jV-Charakteristik unter AM1.5-Bedingungen kommt eine breite, spektrale Anregung zum Tragen, die die oben genannten Effekte der Störstellenrekombination (s. Abbildung 4.5.3) stark vermindert und damit vernachlässigbar macht. Diese Kompensation führt insgesamt

zu einer Verbesserung der Zellparameter. Bei einer monochromatischen Anregung zeigen die Messungen aber signifikant bessere Transporteigenschaften des untersuchten Materials nach DA-Behandlung.

6.6 Zusammenfassung der transienten PL an metastabilen Proben

In diesem Kapitel wurde das PL-Abklingverhalten der untersuchten Dünnschichtsolarzellen Cu(In,Ga)Se_2 nach gepulster Anregung untersucht. Dazu wurden konditionierte Proben (s. Kapitel 4.2) verwendet, die ein metastabiles Verhalten zeigen. Die Messungen deuten auf deutlich kürzeren Mittelwert der Abklingkoeffizienten $\tau_{m,LS} \leq 23 < \tau_{m,DA} \leq 58\,\mathrm{ns}$ bei Absorbern im LS-Zustand hin.
Dieses Ergebnis hängt mit der in der EQE-Messung festgestellten niedrigeren Sammeleffizienz im Nahinfrarotbereich zusammen. Der Grund liegt in der Verkürzung der mittleren Abklingdauer der Minoritätsladungsträger und damit der Reduzierung der Diffusionslänge L_n nach Gleichung 2.1.9. Es lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der lichtinduzierten metastabilen Verhalten der hier untersuchten Solarzellen und den Transporteigenschaften und insbesondere dem Photostrom herstellen. Insgesamt wirkt sich damit dieser Effekt eher nachteilig auf die Solarzellenperformance bei einer monochromatischen Anregung ($\lambda = 650\,\mathrm{nm}$) aus.

Eine mögliche Ursache der geschilderten Resultate könnte in der veränderten Defektlandschaft liegen. Die Bestrahlung der Proben bei hoher Temperatur führt dazu, dass die Störstellendichte angehoben wird, wodurch die freien Ladungsträger effektiver strahlend rekombinieren und somit kürzere Abklingkoeffizienten zeigen. Um eine Interpretation die Ergebnisse der Abklingdynamik zu ermöglichen, wurde ein Modell vorgestellt, welches die Tiefenverteilung E_a und die Konzentration N_a der Störstellen erfasst und die davon abhängige Depopulationsstatistik der optisch generierten Minoritätsladungsträger beschreibt. Die gemessen Abklingkurven im Niederanregungsfall bzw. bei moderater Anregung lassen sich damit gut abbilden.
Die Variation der Parameter E_a und N_t hat gezeigt, dass der Rekombinationsprozess durch einfache Überlegungen beschrieben werden kann. Außerdem lässt sich damit die Verlässlichkeit der empirischen Analyse mit der multiexponentiellen Funktion (s. Kapitel 5.2.3) begründen und der Schwankungsbereich der Abklingkoeffizienten abschätzen. Jedoch ist bei geringer Kenntnis des Probensystems eine experimentelle *a priori* Vorhersage der Lebensdauer der Elektronen τ_n damit nicht möglich. Wie oben gezeigt, kann das Abklingverhalten missinterpretiert und die Abklingdauer unter falschen Annahmen der Lebensdauer τ_n zugeordnet werden. Zur genauen Ermittlung und Interpretation der Abklingkoeffizienten sind ausführliche experimentelle Maßnahmen nötig, um verlässliche Aussagen zu generieren. Darüber hinaus lässt sich die Charakterisierung des PL-Abklingverhaltens der vollständigen Solarzellen mit dem Modell nicht bewerkstelligen. Dazu muss dieses Modell

um einen pn-Übergang erweitert werden.

Anhand der mit dem multiexponentiellen Ansatz gewonnen Abklingkoeffizienten wurde ein Vergleich mit der grundlegenden Solarzellenkenngrößen (V_{OC}, J_{SC} und J_0) durchgeführt. Die TRPL-Messungen zeigen, dass die empirisch ermittelten Abklingkoeffizienten die physikalischen Eigenschaften der Abklingdynamik optisch generierter Minoritätsladungsträger und deren Rekombinationsverhalten gut wiedergeben. Eine kurze Lebensdauer τ_n der Minoritätsladungsträger führt zur Absenkung der Sammelwahrscheinlichkeit tief im Absorber durch eine kürzere Diffusionslänge und begrenzt den Kurzschlussstrom. Es ist dabei jedoch zu berücksichtigen, dass der Vergleich der Ergebnisse der Abklingdynamik und den elektronischen Eigenschaften nur bedingt möglich ist. Wie gezeigt wurde, kann die Gegenüberstellung der Daten bei monochromatischer und spektral breiter Anregung leicht zu Fehlinterpretationen verleiten. Dies führt dazu, dass zwischen den Leistungsparametern der einzelnen Zellen sowie den Absorbern und deren Abklingverhalten nur eine schwache Abhängigkeit gefunden werden konnte. Der in der Literatur gezeigte Zusammenhang lässt sich aus dieser Untersuchung nur unter Vorbehalt bestätigen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals mit der zeitaufgelösten Photolumineszenz das metastabile Verhalten an CIGSe-Dünnschichtsolarzellen -und Absorbern studiert. Für die Umsetzung der optischen Analysemethode zur Messung der strahlenden Rekombination der Minoritätsladungsträger konnte der Versuchsaufbau auf Basis der Methode der Einzelphotonenzählung in Betrieb genommen und für den Einsatz an verwendeten Proben optimiert werden. Für die Studien des Abklingverhaltens des Photolumineszenzsignals wurde an jeweils sechs Zellen sowie Absorbern eine zeitlich variierende Konditionierung durchgeführt, um ein Probensatz mit unterschiedlich ausgeprägten metastabilen Zuständen zu erzeugen. In der Spannbreite der Vorkonditionierungszustände konnten deutliche Unterschiede in der Grundcharakterisierung (CV, jV, EQE) beobachtet werden. Der Verlauf der spektralen Quanteneffizienz zeigte für Proben nach der dauerhaften Beleuchtung eine Abnahme in nah-infraroten Bereich. Unter dem Aspekt der Ergebnisse wurde die Hypothese aufgeworfen, dass die Verminderung des Photostroms als Konsequenz der verkürzten Diffusionslänge resultiert. Da die Diffusionslänge sich proportional zur mittleren Lebensdauer der Überschussladungsträger verhält, wurde zur Überprüfung der Annahme, das Abklingverhalten mit der zeitaufgelöste Photolumineszenz bei unterschiedlichen Photonendichten analysiert. Zur sicheren Interpretation der TRPL-Messergebnisse, erfolgte eine detaillierte Parameterstudie zur statistischen Feststellung der belastbaren Systematik der Zellparameter im Hinblick auf die transiente PL-Signalabklingdauer funktionsfähiger Solarzellen sowie Absorber. Im PL-Abklingverhalten konnten deutliche Unterschiede im Rekombinationsverhalten zwischen den eingrenzenden Zuständen beobachtet werden. Die analytische Betrachtung anhand der experimentellen TRPL-Ergebnisse wies darauf hin, dass die dominierenden optischen Übergänge nach der Präparation bei allen Proben generell dieselben bleiben, aber sich die Depopulationsstatistik der Minoritätsladungsträger je nach dem metastabilen Zustand stark ändert. Der Grund dafür lag in der unterschiedlichen Spannweite der Störstellenkonzentration und der Aktivierungsenergie nach der durchgeführten Konditionierung, die ursächlich für das Abklingen der optisch generierten Minoritätsladungsträger in den vorliegenden Proben verantwortlich ist.

Zur Analyse des metastabilen Verhaltens der CIGSe-Solarzellen und Absorber wurden jeweils sechs Solarzellen und sechs Absorber unter variablen Bedingungen konditioniert. Im Endergebnis waren zwei eingrenzenden Zustände erzeugt: während der dauerhaften Beleuchtung unter AM1.5 (LS) und der dauerhaften Lagerung im Dunkeln (DA) jeweils bei $T = 90\,°\mathrm{C}$. Der Übergang der festgestellten Änderung im Probensatz von LS nach DA verlief dynamisch.

Die Konditionierung der Proben führte zur eindeutigen tendenziellen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften. Während der Beleuchtung bei hoher Temperatur findet eine Transformation des Defektkomplexes ($V_{Se} - V_{Cu}$) statt, wodurch die Dotierkonzentration und somit die Kapazität der Solarzelle ansteigen [35]. Messungen der Raumladungskapazität an Solarzellen haben einen deutlichen Anstieg der $+N_A \approx 3.9 \times 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und damit einhergehend die reduzierte Weite der Raumladungszone $+W_{SCR} \approx 225\,\mathrm{nm}$ belegt [9, 68, 124, 14]. Die vorliegende Reaktion ist thermisch aktiviert während durch die Photoabsorption die zur Umwandlung des Donators in einen Akzeptor nötigen Elektronen injiziert werden [49]. Als Folge der Reaktion wurde die p-Dotierung erhöht. Aus der höheren Ladungsträgerdichte resultierend ergab sich eine höhere Leerlaufspannung $+V_{OC} \approx 30\,\mathrm{mV}$. Die Umkehrreaktion ist in diesem Fall ausschließlich thermisch aktiviert und läuft deutlich langsamer ab (9 h im LS und 15 h im DA). Weil der Rückprozess zusätzliche Löcher benötigt, sinkt die effektive Dotierung. Beide Konfigurationen zeigten während dieser Studien metastabiles Verhalten bei Raumtemperatur über mehr als zwölf Monate.
Insgesamt profitierte die Solarzellenperformance von der höheren Dotierkonzentration durch steigende Diffusionsspannung. Darüber hinaus haben Messungen der externen Quanteneffizienz gezeigt, dass die spektrale Quantenausbeute im nah-infraroten Bereich ab ca. 650 nm für Solarzellen im LS-Zustand abnimmt und zur Verringerung des Kurzschlussstroms führt -$J_{SC,EQE} = 0.75\,\mathrm{mA\,cm}^{-2}$. Dieser Effekt deutet zunächst darauf hin, dass durch die verringerte Raumladungszone aufgrund der höheren Dotierkonzentration insgesamt die Sammeleffizienz der Ladungsträger herabgesetzt wird. Studien in [17] zeigen jedoch, dass durch das metastabile Verhalten nach dem LS zusätzlich der Ladungstransport deutlich abnimmt. Der Grund für die Abnahme der Diffusionslänge liegt aber primär in der Verminderten mittleren Lebensdauer der Minoritätsladungsträger. Ferner wirken sich die vorliegenden Mechanismen zudem auch kompensierend hinsichtlich der Leerlaufspannung und begrenzen den erwarteten Anstieg von $+V_{OC} \approx 70\,\mathrm{mV}$ nach Gleichung 4.3.1. Um die These zu überprüfen wurde das Abklingverhalten an allen konditionierten Proben mit der zeitaufgelösten Photolumineszenz studiert.

Für die exakte Bestimmung der Abklingkonstanten musste eingangs eine detaillierte Bewertung der benutzten Messmethode erfolgen, um fundierte Aussagen über die gewonnene Kenngrößen zu machen. Für dieses Probensystem hat sich als die am besten geeignete Strategie zur Erfassung wichtiger Kenngrößen die in Kapitel 5.2.1 detailliert beschriebene Methode eines multiexponentiellen Fitansatzes ergeben. Dabei zeigen Solarzellen ein deutliches biexponentielles und Absorber ein triexponentielles Verhalten.
Der bestimmende Einfluss der Versuchskenngrößen auf das transiente Verhalten der PL liegt in der Anregungsintensität. Bei Zellen dominiert im wesentlichen im Hochanregungsfall die Ladungstrennung in der Raumladungszone das Abklingverhalten mit $\tau_1 < 1\,\mathrm{ns}$ gefolgt von einem zweiten langsameren Abfall des PL-Signals aufgrund der Diffusion im quasi-neutralen Bereich mit $1\,\mathrm{ns} < \tau_2 \leq 6\,\mathrm{ns}$. Im Niederanregungsfall erfolgt die Minoritätsladungsträgerseparation sehr effektiv, wodurch die strahlende Rekombination stark unterbunden wird und das PL-Signals schnell mit $\tau_1 < 1\,\mathrm{ns}$ abklingt. Um diese Effekte umzugehen, wurden die Messungen der TRPL an Zellen bei hohen Photonendichten

durchgeführt.
Bei allen in der Untersuchung vorliegenden Absorbern klingt die Photolumineszenz bei niedriger Photonendichte (s.Kapitel 2.3.1) mit drei Zeitkonstanten ab. Die erste Zeitdomäne $\tau_1 < 2\,\text{ns}$ wird vermutlich durch die passivierende CdS-Schicht beeinflusst. Für Langzeitstudien an Absorbern ist eine passivierte Oberfläche aber zwingend erforderlich. Bei reinen Absorbern degradiert die Oberfläche innerhalb weniger Minuten, wodurch die Abklingdynamik durch nicht-strahlende Rekombination dominiert wird. Jedoch zeigten die Ergebnisse, dass aufgrund der CdS-Schicht das Abklingverhalten zu geringfügigen Abweichung im Vergleich zu reinen Absorbern führt. Die Ursachen dafür konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Das restliche Abklingen des PL-Signals bei nicht konditionierten Absorbern erfolgt deutlich verzögerter mit $2 < \tau_2 < 10\,\text{ns}$ und $10\,\text{ns} < \tau_3 < 35\,\text{ns}$.
Insgesamt erwies sich die bei der Bewertung der TRPL-Methode festgestellte Fehlertoleranz sowohl aufgrund der proben-spezifischen Gegebenheiten als auch durch systematische Schwankungen, wie der Leistungsstabilität des Lasersystems, auch für Langzeitstudien als zufriedenstellend. Die Streuung der Abklingkonstanten abhängig vom Anregungsort lag bei Messungen an Absorbern bei (10-14) % bzw. an Zellen bei (2-3) %. Die Überprüfung der zeitlichen Schwankungsbreite der Ergebnisse lieferte eine Spanne von (5-20) % bei Absorbern und (1-4) % bei Zellen. Damit konnte mittels linearer Fehlerfortpflanzung für die Abklingkoeffizienten der resultierende Größtfehler ermittelt werden.

Die vorliegenden Studien des Abklingverhaltens an konditionierten Proben deuten darauf hin, dass ein Teil der metastabilen Mechanismen bei nominell gleichem Material das Rekombinationsverhalten und damit die Abklingdynamik deutlich verändert. Die Auswertung der mit der TRPL-Methodik gemessenen Kurvenverläufe bestätigte die Erwartung eines schnelleren Abfalls des PL-Signals nach dem LS im Vergleich zum DA-Zustand um bis zu -$\tau_m = 35\,\text{ns}$. Zur Interpretation der Ergebnisse wurde ein analytisches Modell der Rekombination diskutiert, welches ein in der Bandlücke liegendes Störstellenniveau beinhaltet. So führen Defekte in der Bandlücke zum Einfang der Ladungsträger. Als Schlüsselparameter für die Wirkung auf die Depopulationsstatistik der freien Ladungsträger wurden primär die Konzentration der Störstellen N_t sowie die Aktivierungsenergie E_a variiert. Die Analyse der TRPL-Ergebnisse an den konditionierten Absorbern belegt, dass die kurze PL-Signaldauer der LS-Proben maßgeblich durch hohe Störstellenkonzentration hervorgerufen wird, wobei LS-Proben ($N_{t,LS} = 1.4 \times 10^{15}\,\text{cm}^{-3}$) eine höhere Konzentration als der DA-Zustand zeigen.
Dem gegenüber zeigen DA-Absorber ein deutlich verzögertes Abklingverhalten, was durch die vergleichsweise niedrigere Konzentration der Defekte $N_{t,DA} = 4.5 \times 10^{14}\,\text{cm}^{-3}$ erklärt werden kann. Die höhere Aktivierungsenergie der DA-Proben ($E_{a,DA} = 119\,\text{meV}$) im Vergleich zu LS ($E_{a,1} = 94\,\text{meV}$) führt jedoch dazu, dass durch kleinere Reemissionswahrscheinlichkeit der freien Ladungsträger aus den tiefen Störstellen die zeitlich integrierte PL-Ausbeute im DA-Fall limitiert wird. Jedoch beschreibt das Erklärungsmodell das Verhalten im Absorber und nicht die elektronischen Verhältnisse der Zelle, die durch Effekte des PN-Überganges die zeitliche Dynamik der PL überlagern. Zudem lässt sich anhand dieses Modells nicht feststellen, ob die genannten Effekte mehr im Volumen des Halblei-

ters oder an der Grenzfläche angesiedelt sind.
Darüber hinaus erlaubt die Betrachtung des PL-Abklingverhaltens die Zuordnung der Abklingkoeffizienten physikalischen Mechanismen. Damit lässt sich die Verlässlichkeit der empirischen Analyse mit der multiexponentiellen Funktion (s. Kapitel 5.2.3) begründen. Zudem konnte festgestellt werden, dass der zweite Abklingbereich im zeitlichen PL-Signal der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_n zugeordnet werden kann. Der dritte Bereich τ_3 im PL-Abklingverhalten resultiert aus der Reemissionsdauer τ_e der Elektronen aus der Störstelle, wodurch das PL-Signal maßgeblich aufgrund der Einfangdauer τ_c beeinflusst wird. Die ermittelte Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im LS-Fall liegt damit bei $\tau_n \approx 7\,\text{ns}$ und die der DA-Absorber bei $\tau_n \approx 25\,\text{ns}$.

Mit der Diffusionskonstanten von $D_n = 1.55 cm^2 s^{-1}$ aus [17] lässt sich die Diffusionslänge für LS von $L_{n,LS} = 980\,\text{nm}$ und für DA von $L_{n,LS} = 1970\,\text{nm}$ ermitteln. Damit konnte mit der TRPL die eingangs prognostizierte Ursache des flachen Abfalls des niederenergetischen Flügels der EQE-Spektren aufgrund der Abnahme der Diffusionslänge als Grund der verkürzten Lebensdauer optisch generierter Minoritätsladungsträger nach dem LS bestätigt werden. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass diese Effekte auch den erwarteten Wert des V_{OC}-Anstiegs reduzieren. Somit lässt sich das in Kapitel 2.1.5 beschriebene und in der Abbildung 2.1.5 gezeigte Modell eines amphoteren Defektkomplexes nach [49] in Frage stellen oder zumindest als unvollständig klassifizieren. Die postulierten Thesen dieses Modells beschreiben zwar den Anstieg der Dotierkonzentration, vernachlässigen aber die signifikante Variation der Defektdichte sowie der Aktivierungsenergie und damit die starke Abnahme der Diffusionslänge nach Gleichung 2.1.9. Darüber hinaus belegen TRPL-Messungen an Absorbern sowie auch EQE-Messungen an Zellen, dass dieser Effekt vermutlich intrinsischen Materialeigenschaften zugeordnet werden kann und weniger Grenzflächeneffekten. Bei primär im Bereich der Grenzfläche induzierten Störstellenrekombination wäre die Abnahme im EQE-Spektrum nach dem LS wellenlängenunabhängig, d.h. die Quanteneffizienz würde spektral gleichmäßig stagnieren. Die zeitlich integrierte PL-Ausbeute würde ebenso mit der LS-Konditionierung geringer ausfallen. Die vollständige Beschreibung des metastabilen Verhaltens lässt sich aber in diesem Fall nicht ohne weiteres angeben, weil dessen Ursprung möglicherweise aus mehreren Mechanismen (z.B. Grenzfläche -**und** Volumeneffekt) herrührt und damit je nach Material bzw. Konditionierung auch unterschiedlich ausgeprägte Eigenschaften zeigt [23].

Einer dieser Mechanismen, die zu einer starken nicht-strahlenden Rekombination führt und die Materialeigenschaften hinsichtlich der Performance der hier vorliegenden Dünnschichtsolarzellen limitiert, kann auch in der erwähnten Grenzschicht zwischen dem Absorber und der CdS-Schicht liegen. Ähnliche Ergebnisse konnten bei der Analyse des Einflusses des Natriumgehalts (Na) im CIGS-Absorber beobachtet werden [82]. Hier wurde bei einem ebenfalls bei der Messung der Quanteneffizienz mit Zusatzbeleuchtung eine Abnahme der Sammeleffizienz des Photostroms für große Wellenlängen belegt. Wohingegen dieser Effekt bei Materialien mit hohem Na-Gehalt spektral unabhängig auftritt. Dabei zeigten die Studien, dass in diesem Fall zwar das gemessene Abklingverhalten zum kürzeren Erwartungswert der Lebensdauer tendiert, aber die Leerlaufspannung steigt und

es somit zu der negativen Korrelation zwischen diesen beiden Größen kommt. Vermutet wird, dass der Effekt zu der Änderung des Heteroübergangs führt, die mit der Diffusion des Natriums (insbesondere für hohen Temperaturen $\gg T = 90°C$) verknüpft werden kann. Dies lässt die Dotierkonzentration und somit die V_{OC} ansteigen. Ähnlich positive Wirkung auf die Zellperformance wurde in [36] und [98] beobachtet. Gleichzeitig mit hohem Na-Gehalt bilden sich vermehrt tiefe Defektzustände, welche zumindest für das Rekombinationsverhalten eine Konsequenz hätten, wie in Kapitel 2.3.2.2 angedeutet, die den Erwartungswert der Lebensdauer reduzieren.
In [15, 16] wird die Wirkung des Na auf die Grenzfläche CdS/CIGSe untersucht. Im Gegensatz zu der obigen Studie ([82]) wird dem Natrium hierbei eine passivierende Wirkung tiefer Defektzustände an der Grenzfläche CdS/Absorber zugeschrieben.

Anschließend wurden die ermittelten Abklingkoeffizienten aus den TRPL-Messungen an den Solarzellen und den Absorbern mit den Ergebnissen der Basischarakterisierung verglichen. Es konnten schwache Tendenzen entdeckt werden, die einen Zusammenhang zwischen den Abklingkoeffizienten τ_2 bei Solarzellen und der Leerlaufspannung und damit der Zellenperformance erlauben. Damit können diese Ergebnisse dazu beitragen die zeitaufgelöste Photolumineszenz als eine kontaktlose optische Analysemethode bezüglich dieser Korrelation weiter zu entwickeln und z. B. als ein Qualitätssicherungswerkzeug während der Produktion der Solarmodule zu etablieren. Die Konditionierung stellt eine Möglichkeit dar die Verhältnisse zu verändern ohne neue Zelle zu verwenden und sich damit ein Werkzeug zu verschaffen die Physik der Absorber besser zu verstehen. Für präzisere Untersuchungen des Rekombinationsverhaltens im Hinblick auf die Störstellenverteilung in der Bandlücke die Erweiterung der Methodik hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit sinnvoll. Für ein kompletteres Bild der vorliegenden Mechanismen empfiehlt sich zudem eine geschlossene Beschreibung und Modellierung der vorliegenden Mechanismen durch Simulationen, um das Potential der zeitaufgelösten Photolumineszenz vollständig auszuschöpfen.

Es lässt sich resümieren, dass die Zielsetzung der Arbeit erfüllt und sowohl die Anwendung der Messmethode gut nachvollziehbar verstanden als auch neue Erkenntnisse der optoelektronischen Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se2 gewonnen wurden. Insbesondere konnten neue Aspekte der Minoritätsladungsträgerdynamik in metastabilen Zuständen der Dünnschichtsolarzellen gefunden werden.

Literaturverzeichnis

[1] 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 $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$. *Physica Status Solidi–Rapid Research Letters*, 2(3):135–37, June 2008.

[2] R. K. Ahrenkiel. Minority-carrier Lifetime In III-V Semiconductors. *Minority Carriers In III-V Semiconductors: Physics and Applications*, 39:39–150, 1993.

[3] M. I. Alonso, M. Garriga, C. A. D. Rincon, E. Hernandez, and M. Leon. Optical functions of chalcopyrite $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ alloys. *Applied Physics A–Materials Science & Processing*, 74(5):659–664, May 2002.

[4] J. Bardeen. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Physical Review*, 71(10):717–727, 1947.

[5] G.H. Bauer. *Halbleiterphysik - Manuskript zur Vorlesung*. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2011.

[6] Wolfgang Becker. *The bh TCSPC Handbook*. Becker & Hickl GmbH, Becker & Hickl GmbH, Nahmitzer Damm 30, 12277 Berlin, Germany, 5rd edition, October 2012.

[7] A. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafs, and H. Aourag. Structural, electronic and optical calculations of $Cu(In,Ga)Se_2$ ternary chalcopyrites. *Physica Status Solidi B–Basic Solid State Physics*, 241(11):2516–2528, September 2004.

[8] Otwin Breitenstein, Wilhelm Warta, and Martin Langenkamp. *Lock-in Thermography: Basics and Use for Evaluating Electronic Devices and Materials*. Springer Verlag, 2 edition, 2010. ISBN 978-3-642-02416-0, e-ISBN 978-3-642-02417-7.

[9] M. Burgelman, F. Engelhardt, J. F. Guillemoles, R. Herberholz, M. Igalson, R. Klenk, M. Lampert, T. Meyer, V. Nadenau, A. Niemegeers, J. Parisi, U. Rau, H. W. Schock, M. Schmitt, O. Seifert, T. Walter, and S. Zott. Defects in $Cu(In,Ga)Se_2$ semiconductors and their role in the device performance of thin-film solar cells. *Progress In Photovoltaics*, 5(2):121–130, March 1997.

[10] W. P. Dumke. Optical Transitions Involving Impurities In Semiconductors. *Physical Review*, 132(5):1998–2002, 1963.

[11] D. M. Eagles. Optical Absorption and Recombination Radiation In Semiconductors Due To Transitions Between Hydrogen-like Acceptor Impurity Levels and the Conduction Band. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 16(1-2):76–83, 1960.

[12] T. Eisenbarth, R. Caballero, M. Nichterwitz, C. A. Kaufmann, H. W. Schock, and T. Unold. Characterization of metastabilities in cu(in,ga)se-2 thin-film solar cells by capacitance and current-voltage spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 110(9):094506, November 2011.

[13] Tobias Eisenbarth. *Identifikation von Defekten und Metastabilitäten in Cu(In,Ga)Se_2-Dünschichtsolarzellen.* PhD thesis, Freie Universität Berlin und Helmholtz-Zentrum Berlin, März 2010.

[14] F. Engelhardt, M. Schmidt, T. Meyer, O. Seifert, J. Parisi, and U. Rau. Metastable electrical transport in Cu(In,Ga)Se_2 thin films and ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2 heterostructures. *Physics Letters A*, 245(5):489–493, August 1998.

[15] P. T. Erslev, J. W. Lee, W. N. Shafarman, and J. D. Cohen. The influence of Na on metastable defect kinetics in CIGS materials. *Thin Solid Films*, 517(7):2277–2281, February 2009.

[16] P. T. Erslev, W. N. Shafarman, and J. D. Cohen. Metastable properties of Cu($In_{1-x}Ga_x$)Se_2 with and without sodium. *Applied Physics Letters*, 98(6):062105, February 2011.

[17] V. Gerliz, S. J. Heise, M. S. Hammer, J. Keller, J. Ohland, I. Riedel, and R. Schaeffler. Light induced changes in minority carrier diffusion length of Cu(In,Ga)Se_2 absorber material. *Physical Review A*, in progress, 2015.

[18] V. Gerliz, J. Ohland, D. Otteken, S. Heise, J. Neerken, J. Parisi, and I. Riedel. Time-resolved photoluminescence response of chalcopyrite thin films and solar cells: a parameter study. In *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC 2013). Proceedings*, pages 2402–8. WIP - Renewable Energies, Munich, Germany, 2013.

[19] V. Gerliz, J. Ohland, and I. Riedel. HT-CIGS Entwicklung von Cu(In,Ga)(Se,S)$_2$-Dünschichtsolarmodulen. Teilprojekt: Optische Analyse der Lebensdaeur von Minoritätsladungsträgern durch transiente Photolumineszenz. Technical report, Abteilung Energie- und Halbleiterforschung (EHF), Institut für Physik, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2013.

[20] M. A. Green. *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications.* 978-0138222703 / 0138222703. Prentice Hall, 1981.

[21] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress In Photovoltaics*, 23(1):1–9, January 2015.

[22] J. A. Gruetzmacher, M. A. Horn, B. N. Flanders, X. M. Shang, and N. F. Scherer. Gain-switched, all-acousto-optic, femtosecond pulse amplifier. *Review of Scientific Instruments*, 74(11):4961–4963, November 2003.

[23] J. F. Guillemoles, L. Kronik, D. Cahen, U. Rau, A. Jasenek, and H. W. Schock. Stability issues of Cu(In,Ga)Se_2-based solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(20):4849–4862, May 2000.

[24] R. N. Hall. Electron-hole Recombination In Germanium. *Physical Review*, 87(2):387–387, 1952.

[25] Z. Hameiri, K. McIntosh, and G. Q. Xu. Evaluation of recombination processes using the local ideality factor of carrier lifetime measurements. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117:251–258, October 2013.

[26] D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla. Buffer layers in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells and modules. *Thin Solid Films*, 480:99–109, June 2005.

[27] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman. Distinguishing metastable changes in bulk CIGS defect densities from interface effects. *Thin Solid Films*, 431:426–430, May 2003.

[28] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman. Bulk and metastable defects in $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ thin films using drive-level capacitance profiling. *Journal of Applied Physics*, 95(3):1000–1010, February 2004.

[29] Hempel. *Mathematische Grundlagen, Fehlerrechnung.* Universität Magdeburg, Mai 2015.

[30] C. H. Henry. Limiting Efficiencies of Ideal Single and Multiple Energy-gap Terrestrial Solar-cells. *Journal of Applied Physics*, 51(8):4494–4500, 1980.

[31] R. Herberholz, M. Igalson, and H. W. Schock. Distinction between bulk and interface states in $CuInSe_2$/Cd/ZnO by space charge spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 83(1):318–325, January 1998.

[32] R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Goedecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz, and D. Cahen. Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se_2. *The European Physical Journal Applied Physics*, 6:131–139, 1999.

[33] J. P. Heritage and R. K. Jain. Subpicosecond Pulses From A Tunable Cw Mode-locked Dye-laser. *Applied Physics Letters*, 32(2):101–103, 1978.

[34] C. J. Hwang. Doping Dependence of Hole Lifetime In Type GaAs. *Journal of Applied Physics*, 42(11):4408–&, 1971.

[35] M. Igalson and H. W. Schock. The metastable changes of the trap spectra of $CuInSe_2$-based photovoltaic devices. *Journal of Applied Physics*, 80(10):5765–5769, November 1996.

[36] S. Ishizuka, A. Yamada, M. M. Islam, H. Shibata, P. Fons, T. Sakurai, K. Akimoto, and S. Niki. Na-induced variations in the structural, optical, and electrical properties of $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 106(3):034908, August 2009.

[37] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla. New world record efficiency for $Cu(In,Ga)Se_2$ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress In Photovoltaics*, 19(7):894–897, November 2011.

[38] A. Jaeger-Waldau. PV Status Report 2013. Technical report, European Commission, DG Joint Research Centre, Institute for Energy and Transport, Renewable Energy Unit, Via Enrico Fermi 2749, TP 450, 21027, Ispra (VA), Italy, September 2013.

[39] J. E. Jaffe and A. Zunger. Anion Displacements and the Band-gap Anomaly In Ternary Abc_2 Chalcopyrite Semiconductors. *Physical Review B*, 27(8):5176–5179, 1983.

[40] B. J. Johnson and A. B. Ellis. A materials chemistry companion to general chemistry. *Proceedings. Frontiers in Education. Twenty-Third Annual Conference. Engineering Education: Renewing America's Technology (Cat. No.93CH3373-8)*, page IEEE; American Soc. Eng. Educ, 1993.

[41] Jan Keller. *Charakterisierung und Simulation von sequentiell prozessierten CIGSSe-Solarzellen mit chemisch gradierter Absorberschicht.* PhD thesis, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2012.

[42] H. Kempa, T. Rissom, U. Hlawatsch, M. Gaudig, F. Obereigner, C. A. Kaufmann, and R. Scheer. Metastability of solar cells based on evaporated chalcopyrite absorber layers prepared with varying selenium flux. *Thin Solid Films*, 535:340–342, May 2013.

[43] B. M. Keyes, P. Dippo, W. K. Metzger, J. AbuShama, and R. Noufi. Changes in the dominant recombination mechanisms of polycrystalline $Cu(In,Ga)Se_2$ occurring during growth. *Journal of Applied Physics*, 94(9):5584–5591, 2003.

[44] F. K. Kneubuehl and M. W. Sigrist. *Laser.* Number ISBN 978-3-8351-0145-6 in 1. Vieweg+Teubner GWV Fachverlage GmbH, 2008.

[45] L. Kronik, U. Rau, J. F. Guillemoles, D. Braunger, H. W. Schock, and D. Cahen. Interface redox engineering of $Cu(In,Ga)Se_2$-based solar cells: oxygen, sodium, and chemical bath effects. *Thin Solid Films*, 361:353–359, February 2000.

[46] D. Kuciauskas, A. Kanevce, J. N. Duenow, P. Dippo, M. Young, J. V. Li, D. H. Levi, and T. A. Gessert. Spectrally and time resolved photoluminescence analysis of the CdS/CdTe interface in thin-film photovoltaic solar cells. *Applied Physics Letters*, 102(17):173902, April 2013.

[47] Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* Springer Verlag, 3 edition, 2006.

[48] D. V. Lang and R. A. Logan. Large-lattice-relaxation Model For Persistent Photoconductivity In Compound Semiconductors. *Physical Review Letters*, 39(10):635–639, 1977.

[49] S. Lany and A. Zunger. Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se_2 based solar cells caused by the (V_{Se}-V_{Cu}) vacancy complex. *Journal of Applied Physics*, 100(11):113725, December 2006.

[50] S. Lany and A. Zunger. Intrinsic DX Centers in Ternary Chalcopyrite Semiconductors. *Physical Review Letters*, 100:016401–1–016401–4, January 2008.

[51] Caspar Leendertz. *Effizienzlimitierende Rekombinationsprozesse in amorph/kristallinen und polykristallinen Siliziumsolarzellen.* PhD thesis, Helmholtz-Zentrum Berlin, März 2012.

[52] M. Leibovitch, L. Kronik, E. Fefer, and Y. Shapira. Distinction Between Surface and Bulk States In Surface-photovoltage Spectroscopy. *Physical Review B*, 50(3):1739–1745, July 1994.

[53] R. C. C. Leite and A. E. Digiovan. Frequency Shift With Temperature As Evidence For Donor-acceptor Pair Recombination In Relatively Pure N-type GaAs. *Physical Review*, 153(3):841–843, 1967.

[54] Gergö LÃ¨tay. *Modellierung von III-V Solarzellen.* PhD thesis, Fraunhofer ISE, 2003.

[55] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A. A. Kaminskii, H. Yagi, and T. Yanagitani. Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics. *Applied Physics B-lasers and Optics*, 71(4):469–473, October 2000.

[56] A. Luque and S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, volume 2. Wiley, December 2010.

[57] M. Maiberg and R. Scheer. Theoretical study of time-resolved luminescence in semiconductors. I. Decay from the steady state. *Journal of Applied Physics*, 116(12):123710–12, September 2014.

[58] M. Maiberg and R. Scheer. Theoretical study of time-resolved luminescence in semiconductors. II. Pulsed excitation. *Journal of Applied Physics*, 116(12):123711–11, September 2014.

[59] M. Maiberg, C. Spindler, E. Jarzembowski, and R. Scheer. Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se_2-solar cells by voltage dependent time-resolved photoluminescence. *Thin Solid Films*, 582:379–382, 2015.

[60] D. C. Marvin, S. C. Moss, and L. F. Halle. Analysis of Transient Photoluminescence Measurements On GaAs and AlGaAs Double Heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 72(5):1970–1984, September 1992.

[61] D.C. Marvin, S.C. Moss, and L.F. Halle. Analysis of Transient Photoluminescence Measurements on GaAs ans AlGaAs Double Heterostructures. Technical report, Electronic Technology Center–Technology Operations, January 1993.

[62] J. Mattheis, J. H. Werner, and U. Rau. Finite mobility effects on the radiative efficiency limit of pn-junction solar cells. *Physical Review B*, 77(8):085203, February 2008.

[63] Johannes N. Mayer. Current and Future Cost of Photovoltaics. Long-term Scenarios for Market Development, System Prices and LCOE of Utility-Scale PV Systems (Study on behalf of Agora Energiewende). Technical Report 059/01-S-2015/EN, Fraunhofer ISE, Febraury 2015.

[64] W. K. Metzger, D. Albin, D. Levi, P. Sheldon, X. Li, B. M. Keyes, and R. K. Ahrenkiel. Time-resolved photoluminescence studies of CdTe solar cells. *Journal of Applied Physics*, 94(5):3549–3555, 2003.

[65] W. K. Metzger, I. L. Repins, and M. A. Contreras. Long lifetimes in high-efficiency Cu(In,Ga)Se_2 solar cells. *Applied Physics Letters*, 93(2):022110–1–3, 2008.

[66] W. K. Metzger, I. L. Repins, M. Romero, P. Dippo, M. Contreras, R. Noufi, and D. Levi. Recombination kinetics and stability in polycrystalline Cu(In,Ga)Se_2 solar cells. *Thin Solid Films*, 517(7):2360–2364, February 2009.

[67] T. Meyer, F. Engelhardt, J. Parisi, and U. Rau. Spectral dependence and Hall effect of persistent photoconductivity in polycrystalline Cu(In,Ga)Se_2 thin films. *Journal of Applied Physics*, 91(8):5093–5099, April 2002.

[68] T. Meyer, M. Schmidta, F. Engelhardt, J. Parisi, and U. Rau. A model for the open circuit voltage relaxation in Cu(In,Ga)Se_2 heterojunction solar cells. *The European Physical Journal Applied Physics*, 8:43–52, 1999.

[69] P. Migliorato, J. L. Shay, H. M. Kasper, and S. Wagner. Analysis of Electrical and Luminescent Properties of CulnSe$_2$. *Journal of Applied Physics*, 46(4):1777–1782, 1975.

[70] V. Nadazdy, M. Yakushev, E. H. Djebbar, A. E. Hill, and R. D. Tomlinson. Switching of deep levels in $CuInSe_2$ due to electric field-induced Cu ion migration. *Journal of Applied Physics*, 84(8):4322–4326, October 1998.

[71] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, and H. W. Schock. Electronic properties of $CuGaSe_2$-based heterojunction solar cells. Part I. Transport analysis. *Journal of Applied Physics*, 87(1):584–593, January 2000.

[72] R. J. Nelson and R. G. Sobers. Minority-carrier Lifetime and Internal Quantum Efficiency of Surface-free GaAs. *Journal of Applied Physics*, 49(12):6103–6108, 1978.

[73] N. Neugebohrn, M. S. Hammer, J. Neerken, J. Parisi, and I. Riedel. Analysis of the back contact properties of $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells employing the thermionic emission model. *Thin Solid Films*, 582:332–335, 2015.

[74] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos, and H. W. Schock. Model for electronic transport in cu(in,ga)se-2 solar cells. *Progress In Photovoltaics*, 6(6):407–421, November 1998.

[75] Amin Nowshad. Promises of $Cu(In,Ga)Se_2$ Thin Film Solar Cells from the Perspective of Material Properties, Fabrication Mathods and Current Research Challenges. *Journal of Applied Sciences*, 11 (3):401–410, 2011.

[76] F. Obereigner, N. Barreau, W. Witte, and R. Scheer. Open-circuit and doping transients of $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells with varying Ga content. *Journal of Applied Physics*, 117:055704, 2015.

[77] Desmond V. O'Connor and David Phillips. *Time-correlated Single Photon counting.* Academic Press, Inc., 1 edition, March 1984.

[78] B. Ohnesorge, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, W. Riedl, and F. H. Karg. Minority-carrier lifetime and efficiency of $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells. *Applied Physics Letters*, 73(9):1224–1226, 1998.

[79] J.W Orton and P. Blood. *The electrical characterization of semiconductors: measurement of minority carrier properties.* Academic Press, Inc., 1990. ISBN: 0-12-528625-2.

[80] M. Powalla, M. Cemernjak, J. Eberhardt, F. Kessler, R. Kniese, H. D. Mohring, and B. Dimmler. Large-area CIGS modules: Pilot line production and new developments. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(18-19):3158–3164, November 2006.

[81] K. Puech, S. Zott, K. Leo, M. Ruckh, and H. W. Schock. Determination of minority carrier lifetimes in $CuInSe_2$ thin films. *Applied Physics Letters*, 69(22):3375–3377, November 1996.

[82] S. Puttnins, S. Levcenco, K. Schwarzburg, G. Benndorf, F. Daume, A. Rahm, A. Braun, M. Grundmann, and T. Unold. Effect of sodium on material and device quality deposited $Cu(In,Ga)Se_2$. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:281–286, December 2013.

[83] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, and A. Duda. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/$CuInGaSe_2$ thin-film solar cells. *Progress In Photovoltaics*, 11(4):225–230, June 2003.

[84] 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)Se_2 films and devices. *Journal of Applied Physics*, 86(1):497–505, July 1999.

[85] U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, F. Engelhardt, and T. Meyer. Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 361:298–302, February 2000.

[86] U. Rau and M. Schmidt. Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2 solar cells aspects of heterojunction formation. *Thin Solid Films*, 387(1-2):141–146, May 2001.

[87] U. Rau, M. Schmitt, J. Parisi, W. Riedl, and F. Karg. Persistent photoconductivity in Cu(In,Ga)Se_2 heterojunctions and thin films prepared by sequential deposition. *Applied Physics Letters*, 73(2):223–225, July 1998.

[88] Stefan Rein. *Lifetime Spectroscopy. A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications.* Springer Verlag, 2005. ISBN-10 3-540-25303-3.

[89] U. Reislohner, H. Metzner, and C. Ronning. Hopping Conduction Observed in Thermal Admittance Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 104(22):226403, June 2010.

[90] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi. 19.9%-efficient ZnO/CdS/$CuInGaSe_2$ solar cell with 81.2% fill factor. *Progress In Photovoltaics*, 16(3):235–239, May 2008.

[91] I. L. Repins, W. K. Metzger, C. L. Perkins, J. V. Li, and M. A. Contreras. Correlation Between Measured Minority-Carrier Lifetime and Cu(In,Ga)Se_2 Device Performance. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 57(11):2957–2963, November 2010.

[92] Ingo Rimke. *Energie- und Ladungstransferkinetik in Photosystem II Kernkomplexen.* PhD thesis, Freie Universität Berlin, Oktober 1999.

[93] A. Rose. Recombination Processes In Insulators and Semiconductors. *Physical Review*, 97(2):322–333, 1955.

[94] Albert Rose. *Concepts in photoconductivity and allied problems.* Krieger; Revised edition, 1978. ISBN: 0882755684 / 978-0882755687.

[95] M. N. Ruberto and A. Rothwarf. Time-dependent Open-circuit Voltage In $CuInSe_2$/CdS Solar-cells – Theory and Experiment. *Journal of Applied Physics*, 61(9):4662–4669, May 1987.

[96] M. Ruckh, D. Harsikos, U. Ruhle, and H.W. Schock. Applications of ZnO in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells. *Photovoltaic Specialists Conference*, pages 825–828, 1996.

[97] Takeaki Sakurai, Keiki Taguchi, Muhammad Monirul Islam, Shogo Ishizuka, Akimasa Yamada, Koji Matsubara, Shigeru Niki, and Katsuhiro Akimoto. Time-Resolved Microphotoluminescence Study of Cu(In,Ga)Se_2. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(5), May 2011.

[98] P. M. P. Salome, A. Hultqvist, V. Fjallstrom, M. Edoff, B. Aitken, K. Vaidyanathan, K. Zhang, K. Fuller, and C. K. Williams. Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells With Varying Na Content Prepared on Nominally Alkali-Free Glass Substrates. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(2):852–858, April 2013.

[99] Joachim Sann. *Photolumineszenz gebundener Exzitonen in Zinkoxid*. PhD thesis, Physikalisches Institut Justus-Liebig-Universität Giessen, November 2008.

[100] R. Scheer. Activation energy of heterojunction diode currents in the limit of interface recombination. *Journal of Applied Physics*, 105(10):104505, May 2009.

[101] R. Scheer and H. W. Schock. *Chalcogenide Photovoltaics*. Wiley-VCH, 2011. ISBN: 978-3-527-31459-1.

[102] Roland Scheer, Alejandro Perez-Rodriguez, and Wyatt K. Metzger. Advanced diagnostic and control methods of processes and layers in CIGS solar cells and modules. *Progress In Photovoltaics*, 18(6):467–480, September 2010.

[103] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. W. Schock. Chalcopyrite Defect Chalcopyrite Heterojunctions On the Basis of $CuInSe_2$. *Journal of Applied Physics*, 73(6):2902–2909, March 1993.

[104] Johannes Schoneberg. Aufbau eines Experimentes zur zeitabhÃ¤ngigen Untersuchung der MetastabilitÃ¤t in Cu(In,Ga)Se_2-Solarzellen. Master's thesis, FakultÃ¤t fÃ¼r Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky UniversitÃ¤t Oldenburg, November 2013.

[105] E.F. Schubert and J. Jahns. *Optoelektronik 2: Baulelemente, strahlende und nichtstrahlende Rekombination (KE1)*. FernUniversität Hagen, 2007.

[106] J. H. Scofield. Effects of Series Resistance and Inductance On Solar-cell Admittance Measurements. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 37(2):217–233, May 1995.

[107] S. Shimakawa, K. Kitani, S. Hayashi, T. Satoh, Y. Hashimoto, Y. Takahashi, and T. Negami. Characterization of Cu(In,Ga)Se_2 thin films by time-resolved photoluminescence. *Physica Status Solidi A-applications and Materials Science*, 203(11):2630–2633, 2006.

[108] S. Shirakata. Photoluminescence characterization of photovoltaic effect in ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2 heterostructure. *Physica Status Solidi A-applications and Materials Science*, 210(7):1322–1327, July 2013.

[109] S. Shirakata and T. Nakada. Photoluminescence and time-resolved photoluminescence in Cu(In,Ga)Se_2 thin films and solar cells. *Physica Status Solidi C 6*, 5:1059–1062, 2009.

[110] Sho Shirakata and Tokio Nakada. Near-band-edge photoluminescnce in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1):219–222, January 2011.

[111] Sho Shirakata, Katsuhiko Ohkubo, Yasuyuki Ishii, and Tokio Nakada. Effects of CdS buffer layers on photoluminescence properties of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7):Japan Soc Appl Phys; IEEE; Nagoya Ind Sci Res Inst, June 2009.

[112] W. Shockley. On the surface states associated with a periodic potential. *Physical Review*, 56:317–323, August 1939.

[113] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–&, 1961.

[114] W. Shockley and W. T. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review*, 87(5):835–842, 1952.

[115] S. Siebentritt. What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6):1471–1476, June 2011.

[116] Sirah-Homepage. Dyes & Accessories / DCM, Januar 2015.

[117] Spectra-Physics. *CW Laser Dyes Manual*. Spectra-Physics Inc., 1979.

[118] Spectra-Physics. *Model 344S Cavity Dumper Manual*. Spectra-Physics Inc., 1979.

[119] Spectra-Physics. *Model 409 Autocorrelator*, 06 1980.

[120] Spectra-Physics. *Series 3000 Nd:YAG Laser System*, 2 edition, November 1986.

[121] Spectra-Physics. *Spectra Physics Vanguard 532-2000*, Februar 2014.

[122] I. G. Tamm. Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen. *Zeitschrift für Physik*, 76(11):849–850, 1932.

[123] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, and W.M. Augustyn. Kinetics of Radiative Recombination At Randomly Distributed Donors and Acceptors. *Physical Review*, 140(1A):A202–&, 1965.

[124] A. Urbaniak and M. Igalson. Creation and relaxation of light- and bias-induced metastabilities in Cu(In, Ga)Se_2. *Journal of Applied Physics*, 106(6):063720, September 2009.

[125] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, and T.s Negami. Characterization of the Cu(In,Ga)Se-2/Mo interface in CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1-2):118–122, May 2001.

[126] M. Wahl. *Time-Correlated Single Photon Counting*. PicoQuant GmbH, Rudower Chausee 29, 12489 Berlin, Germany, Technical Note edition, Juli 2014.

[127] S. H. Wei and A. Zunger. Band Offsets and Optical Bowings of Chalcopyrites and Zn-based IIVI Alloys. *Journal of Applied Physics*, 78(6):3846–3856, September 1995.

[128] J. H. Werner, J. Mattheis, and U. Rau. Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se_2. *Thin Solid Films*, 480:399–409, June 2005.

[129] D. Willett and Kuriyagawa. The effects of sweep rate, voltage bias and light soaking on the measurement of CIS-based solar cell characteristics. *IEEE*, 23:495–500, 1993.

[130] Harry Wirth. Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. Technical report, Fraunhofer ISE, Mai 2015.

[131] Peter Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag, 2 edition, 2000. ISBN: 3-8274-0598-X.

[132] P. W. Yu. Radiative Recombination In Melt-grown and Cd-implanted CulnSe$_2$. *Journal of Applied Physics*, 47(2):677–684, 1976.

[133] P. Zabierowski, U. Rau, and M. Igalson. Classification of metastabilities in the electrical characteristics of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2 solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1-2):147–150, May 2001.

[134] Z. H. Zhang, X. C. Tang, U. Lemmer, W. Witte, O. Kiowski, M. Powalla, and H. Holscher. Analysis of untreated cross sections of Cu(In,Ga)Se_2 thin-film solar cells with varying Ga content using Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 99(4):042111, July 2011.

[135] S. Zott, K. Leo, M. Ruckh, and H. W. Schock. Radiative recombination in $CuInSe_2$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 82(1):356–367, July 1997.

A1. Lock-In-Thermographie

Für eine Vorauswahl der zu untersuchenden Zellen muss jeweils eine Eingangsprüfung vorgenommen werden. Die I/D-LIT-Methode[1] ist als schnelles, bildgebendes Verfahren ein gutes Mittel zur Detektion und Lokalisierung von Auffälligkeiten wie z. B. Shunts[2], durchbrochene Kontaktfinger oder Beschädigungen durch Kontaktierungen. Solche Fehler können einen erheblichen Einfluss sowohl auf die Bestimmung der Solarzellenparameter als auch auf die Ergebnisse der TRPL haben [8]. Bei Messung unter Beleuchtung (I-LIT) werden die Zellen mit einer Anordnung von blauen und roten LED's angeregt und die Wärmeverteilungen auf der Probenoberfläche mit einer Wärmebildkamera sichtbar gemacht. Die auffälligen Bereiche mit einem hohen Wärmewert („HotSpots") können auf einen erhöhten Stromfluss durch lokale Kurzschlüsse zurückgeführt werden. Die Kurzschlüsse entstehen unter anderem aufgrund einer Verbindung von Front- mit dem Rückkontakt durch fehlerhaftes Ritzen der Zellen oder z. B. durch mechanische Beschädigung mehrerer Schichten. In der unbeleuchteten Variante (D-LIT), wird die Zelle durch Kontaktfinger elektrisch kontaktiert. Die Anregung der Probe geschieht durch ein gepulstes Spannungssignal.
In Abbildung A.1 sind die mit I-LIT aufgenommen Wärmeprofile von zwei untersuchten Zellen exemplarisch dargestellt. Es zeigt sich an einer Zelle in der Abbildung A.1b ein auffälliges Wärmezentrum unter dem Kontaktfinger, welches möglicherweise durch einen Shunt verursacht wird. Daneben können auch Unterschiede im Emissionsverhalten,

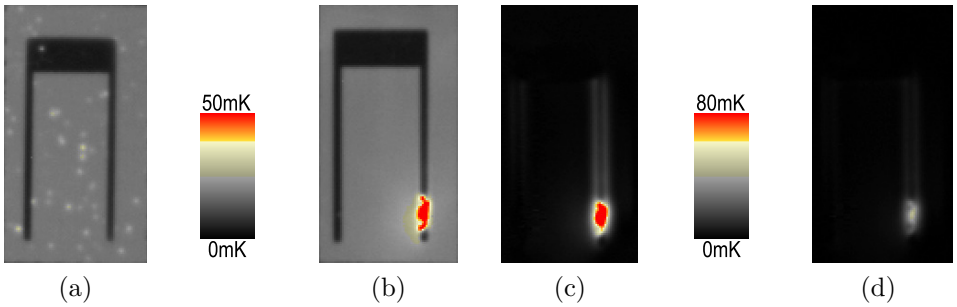


Abbildung A.1: Auswirkungen eines lokalen Kurzschlusses auf das Rekombinationsverhalten der elektrisch sowie optisch generierten Ladungsträger. (a) ILIT-Aufnahme einer nicht-kurzgeschlossenen Zelle als Referenz (b) ILIT-Aufnahme einer kurzgeschlossenen Zelle (c) DLIT-Aufnahme einer kurzgeschlossenen Zelle bei angelegter Vorwärtsspannung (d) DLIT-Aufnahme einer kurzgeschlossenen Zelle bei angelegter Rückwärtsspannung

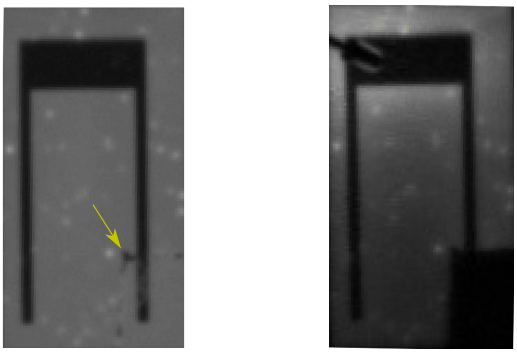
[1] I/D-LIT aus dem engl.: illuminated/dark lock-in thermography

[2] Das Wort „Shunt" kommt aus dem Englischen und beschriebt im weiteren Sinne eine ohmsche Verbindung zwischen der negativen und positiven Seite des pn-Übergangs also einen Kurzschluss. Genau genommen sind Shunts jedoch jede Art von lokalen Leckströmen, die die Solarzellenkenndaten negativ beeinflussen und sowohl ohmsches als auch diodenartiges Verhalten zeigen. Im Weiteren wird in dieser Arbeit jede lokale Stromdichte, die signifikant über der lateral mittleren Stromdichte einer untersuchten Solarzelle liegt, als Shunt bezeichnet.

aufgrund von Einschlüssen oder Verunreinigungen, Ursache für diese HotSpots sein. Im letzteren Fall muss dieser HotSpot nicht notwendigerweise einen negativen Einfluss auf die Zellleistung haben. Als Referenz ist in der Abbildung A.1a) die Aufnahme der I-LIT einer nicht-kurzgeschlossenen Zelle dargestellt. Der Temperaturunterschied zwischen der Zellenoberfläche und dem maximalen Wärmewert auf dem Shunt liegt bei $\Delta T \approx 50\,\mathrm{mK}$. Darüber hinaus wurde die geshuntete Zelle elektrisch (s. Abbildung A.1c und A.1d) mit vorwärts sowie rückwärts angelegter Spannung angeregt. Es ist eine auffällige Stelle auf dem Kontaktfinger zu erkennen, welche in der D-LIT klar hervorgehoben ist. Auch in diesen Fällen ist eine deutliche Temperaturdifferenz $\Delta T \approx 80\,\mathrm{mK}$ zwischen der Zelloberfläche und dem Kurzschluss erkennbar, welcher auf einen ohmschen Shunt hindeutet.

A2. Isolierung des kurzgeschlossenen Bereichs

Nachfolgend dieser Charakterisierung wurden die lokalisierten Kurzschlüsse durch mechanisches Ritzen mit einer Wolframnadel aus der Solarzelle isoliert und die Charakterisierung wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung A.2 zusammengefasst. Die Abbildung A.2a zeigt die I-LIT-Aufnahme einer Zelle mit einem isolierten Shunt, gekennzeichnet mit dem Pfeil sowie die D-LIT-Kartierung in der Abbildung A.2b der Zelle mit einer vorwärts angelegten Spannung. In der ILIT-Messung ist klar zu sehen, dass der Kurzschluss nicht mehr vorhanden ist. DLIT-Aufnahme zeigt eine aktive Zelle, mit einer um die Isolierung reduzierten Fläche. Darüber hinaus ist die Aktivität der Zelle nach dem Entfernen des Shunts bei angelegter Spannung signifikant höher als in der Abbildung A.1c bei gleicher Zelle.

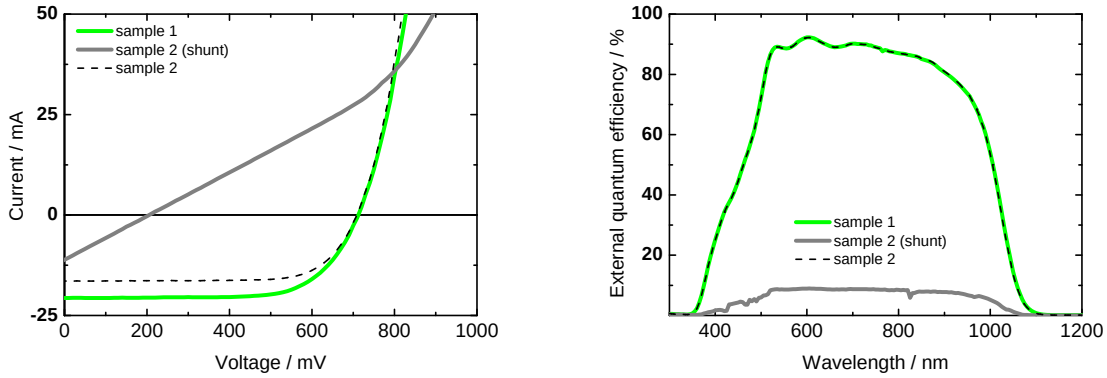


(a) (b)

Abbildung A.2: Darstellung der isolierten Shunts mit ILIT sowie DLIT mit vorwärts angelegter Spannung. (a) ILIT-Aufnahme sowie die Isolierung des Shunt aus der Abbildung A.1b mit dem Ritzen mit einer Wolframnadel, gekennzeichnet mit dem Pfeil. (b) In Vorwärtsrichtung angelegtes Spannungssignal an einer Zelle und die dazugehörige DLIT-Kartierung.

A3. Basischarakteristika mit Shunts

Dass es sich dabei um einen Kurzschluss handelt, ist aus dem Verlauf der zugehörigen IV-Kennlinie (s. Abbildung A.3a) klar ersichtlich. Diese Zelle hat einen sehr niedrigen Parallelwiderstand, was ein typischer Indikator für limitierende Kurzschlüsse ist.



(a) (b)

Abbildung A.3: Einfluss des Shunts auf die Strom-Spannung-Charakteristik sowie die externe Quanteneffizienz. Graue Linie zeigt jeweils die Messung mit einem Kurzschluss. Grüne sowie gestrichelte Linien zeigen jeweils eine voll-funktionierende Zelle. (a) jV-Messung (b) EQE-Messung

Zum Vergleich ist noch das Ergebnis der erwartungsgemäß funktionierenden Zelle[3] eingezeichnet. Die I/D-LIT Aufnahmen (jeweils oben) nach der Ritzung belegen, dass die Entfernung des Kurzschlusses erfolgreich war. Dies wird durch das Ergebnis der jV-Messung bestätigt. Die Zelle zeigt jetzt ein diodenartiges Verhalten mit einem zu der funktionierenden Zellen vergleichbaren Parallelwiderstand (s. Abbildung A.3a gestrichelte Linie). Aufgrund der verkleinerten aktiven Zellfläche ist aber der Strom etwas reduziert. In Abbildung A.3b sind die zugehörigen EQE-Messungen vor und nach der Manipulation zusammengefasst. Auch hier ist eine erfolgreiche Isolierung des Shunts erkennbar. Der Verlauf der Quantenausbeute ist bei der nicht-kurzgeschlossenen sowie der reparierten Zellen deckungsgleich, wohingegen die externe Quanteneffizienz der kurzgeschlossenen Zelle bei ca. 10% liegt.

[3]Dabei handelt es sich um eine Zelle aus dem gleichen Modul. Die Ergebnisse zwischen den Zellen sind aufgrund nahezu identischer Kenngrößen vergleichbar.

A4. Einfluss der Shunts auf das Abklingverhalten

Insbesondere lokale Kurzschlüsse haben eine nicht zu vernachlässigende Wirkung auf die Dynamik des angeregten Ladungsträgerensembles. Durch einen Kurzschluss können die erzeugten Ladungsträger sehr schnell lokal abfließen und erzeugen lateral eine starke, radial ausgedehnte Senke für Überschussladungsträger. Kurzgeschlossenen Zellen fielen bei der Messung der TRPL durch zum Teil deutlich niedrigere Abklingkonstanten als bei nicht kurzgeschlossenen Zellen eines Moduls auf. Hieraus kann ein kausaler Zusammenhang zwischen Kurzschluss und Abklingverhalten gefolgert werden. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Untersuchungen des Einflusses der Photonenflussdichte auf die TRPL-Charakteristik bei Solarzellen. Bei der Variation der Anregungsleistung wird im Niederanregungsfall ein Absinken der Abklingkonstanten beobachtet (s. Kapitel 5.2.4). Sinkt die Photonenflussdichte unter die Dotierkonzentration kann sogar ein Übergang vom biexponentiellen zum monoexponentiellen Verhalten beobachtet werden[4]. Durch einen Kurzschluss werde eine schnelle und deutliche Reduzierung der lokalen Ladungsträgerkonzentration hervorgerufen, welche insgesamt die Minoritätsüberschussladungsträgerdichte vermindert und zu einer Verkürzung der effektiven Lebensdauer führt.
Auf Basis der dargestellten Messungen in Abbildungen A.3 und A.2 können jetzt Auffälligkeiten der TRPL-Messungen bewertet werden. Auch die TRPL zeigt ein deutlich abweichendes Ergebnis auf Zellen mit einem Kurzschluss. Man erkennt vor dem Entfernen des Shunts ein kürzeres Abklingverhalten der fehlerhaften Zellen sowohl bei kleiner ($2\Phi_0$) als auch bei hoher ($15\Phi_0$) Anregungsleistung (s. Abbildung A.4). Nach dem Ausrit-

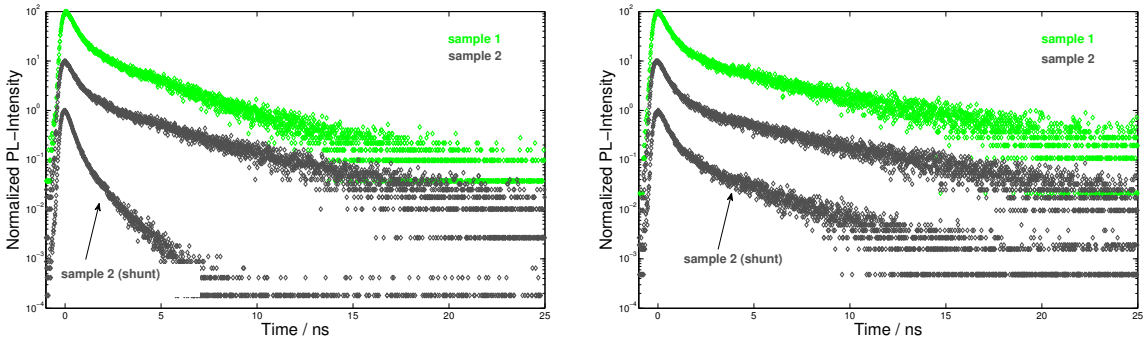


Abbildung A.4: Einfluss des Shunts auf die TRPL-Dynamik. (a) Niedrige Anregungsleistung (b) Hohe Anregungsleistung. Sample 1 und Sample 2 (shunt) bezeichnen dabei jeweils eine Zelle ohne und mit einem in der I-LIT lokalisierten Kurzschluss. Bei Sample 2 handelt es sich um die reparierte Zelle.

zen des Shunts bewegen sich alle Abklingkonstanten im selben Bereich. Die Abweichung in der zweite Abklingdomäne bei kleiner Anregungsdichte liegt für τ_2 bei ca. 20 % und

[4]Die Voruntersuchungen zu diesem Sachverhalt wurden im Rahmen einer Parameterstudie durchgeführt [18]

bei τ_m bei ca. 30 %. In diesem Leistungsbereich dominiert die Ladungstrennung am Heteroübergang. Kleine Konzentrationsunterschiede können einen großen Einfluss auf die TRPL-Ergebnisse zeigen. Im Allgemeinen zeigen Zellen immer laterale Inhomogenitäten (vgl. Abbildung A.1a), die die Ergebnisse beeinflussen können. Diese wurden aber nicht näher untersucht. Messungen bei hoher Anregungsdichte deuten darauf hin, dass in diesem Bereich dieser Einfluss nicht mehr vorhanden ist. Dies belegt auch die Untersuchung in der Abbildung A.4b. Die Abweichungen aller ermittelten Abklingkonstanten sind $< 4\,\%$ und liegen somit im Bereich der systematischen Streuung bedingt durch die apparativen Einflüsse. Damit ist der eingangs prognostizierte Zusammenhang zwischen lokalen Kurzschlüssen und der TRPL-Dynamik eindeutig belegt. Alle ermittelten Abklingkoeffizienten sind in der Tabelle A.1 zusammengefasst.

Tabelle A.1: Ermittelte Koeffizienten aus der Messung des Abklingverhaltens einer Zelle mit und ohne Shunt für Hoch- und Niederanregung.

	$2\Phi_0$	$15\Phi_0$	$2\Phi_0$	$15\Phi_0$	$2\Phi_0$	$15\Phi_0$
	Probe 1	Probe 1	Probe 2 (shunt)	Probe 2 (shunt)	Probe 2 (isoliert)	Probe 2 (isoliert)
χ^2_{red}	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	1.1
τ_1/ns	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5
τ_2/ns	3.1	4.9	1.1	2.8	3.8	4.9
a_1/%	83.7	87.8	86.7	85.8	81.9	86.7
a_2/%	16.3	12.2	13.3	14.2	18.1	13.3
f_1/%	44.3	44.3	66.1	49.6	38.6	41.6
f_2/%	55.7	55.7	33.9	50.4	61.4	58.4
τ_m /ns	1.9	3	0.6	1.7	2.5	3.1
$\sum a_i\tau_i$	14	412	9	203	12	376

B. Messergebnisse der Basischarakterisierung an konditionierten Zellen

Die folgenden Tabellen B.2, B.3 und B.4 beinhalten die ermittelten Werte der Basischarakterisierung an präparierten Zellen für beide Messreihen, die in den Kapiteln 4.3.1, 4.4.1 und 4.5.1 diskutiert wurde. Hierbei handelt es sich um die Ergebnisse der effektiven Dotierkonzentration, der Weite der Raumladungszone, der Strom-Spannungs-Charakteristik sowie der Kurzschlussstromdichte aus der Messung der externen Quanteneffizienz.

Tabelle B.2: Dotierdichten N_A sowie die jeweilige Weite der Raumladungszone W_{RLZ} der konditionierten Proben

	$N_A \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$	W_{RLZ}/nm		$N_A \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$	W_{RLZ}/nm
a)			b)		
LS	4.9	152	DA	0.3	423
LS270	4.4	169	DA480	0.3	444
LS90	3.5	174	DA120	0.5	389
LS30	2.8	192	DA30	1.1	321
LS10	1.8	215	DA10	1.6	281
DA	0.38	424	LS	3.4	199

Tabelle B.3: Elektronische Kenngrößen aus der jV-Messung konditionierter Proben

	V_{oc} mV	J_{sc} mAcm^{-2}	κ	J_0 nAcm^{-2}		V_{oc} mV	J_{sc} mAcm^{-2}	κ	J_0 nAcm^{-2}
a)					b)				
LS	730	32.9	1.5	128	DA	696	34.1	1.4	143
LS270	731	33.1	1.5	100	DA480	700	34.5	1.4	187
LS90	728	33.1	1.2	254	DA120	717	34.3	1.5	185
LS30	722	33.7	1.5	296	DA30	728	33.8	1.5	153
LS10	719	33.2	1.5	190	DA10	729	34	1.5	153
DA	702	33.1	1.5	399	LS	735	33.4	1.5	113

Tabelle B.4: Kurzschlussstromdichte aus der EQE-Messung vorkonditionierter Proben

	$J_{SC,EQE}$ mAcm^{-2}		$J_{SC,EQE}$ mAcm^{-2}
a)		b)	
LS	29.69	DA	30.34
LS270	29.91	DA480	30.43
LS90	29.88	DA120	30.28
LS30	30.03	DA30	30.08
LS10	30.16	DA10	30.04
DA	30.45	LS	29.79

C. Einige Ergebnisse der Einflussfaktoren auf die TRPL-Messungen

Die folgenden Ergebnisse wurden aus dem Haupttext entfernt und sind der Übersichtlichkeit halber im Anhang C zusammengefasst. Die Tabelle C.5 beinhalten die ermittelten Abklingkoeffizienten der reinen Absorber nach der Entfernung der ZnO/CdS-Schichten mit einer Salzsäurelösung (5%) sowie der passivierten Absorber nach der Entfernung der ZnO-Schicht mit einer Essigsäurelösung (5%) in Abhängigkeit von der Lagerdauer. Die vollständige Diskussion der Ergebnisse findet im Kapitel 5.2.5 statt.

Tabelle C.5: Unterschied im Abklingverhalten nach der Entfernung der ZnO-Schicht und der ZnO/CdS-Schicht ermittelt mit der Ausgleichsfunktion nach Gleichung 3.2.3 (n=3) für variable Lagerungszeit.

	nach 0 min.	nach 60 min.	nach 6 Tagen	nach 0 min.	nach 60 min.	nach 6 Tagen
	$C_2H_4O_2$			HCl		
χ^2_{red}	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
τ_1/ns	2.1	2.4	1.2	7.2	1.1	0.9
τ_2/ns	10	10.8	9.3	17.2	6.1	1.9
τ_3/ns	36.1	37.5	34	36.8	17.3	1.9
a_1/%	28.4	29.5	24.1	73.5	13	78.8
a_2/%	58.2	59.4	62	24.3	71.6	16.6
a_3/%	13.4	11.1	13.8	2.3	15.4	4.6
f_1/%	5.2	6.4	2.6	51.5	2	63.5
f_2/%	51.7	56.7	53.6	40.5	60.7	28.6
f_3/%	43.1	36.9	43.8	8.1	37.3	7.9
τ_m /ns	20.8	20.1	19.8	13.6	10.2	1.3
$\sum a_i\tau_i$	460	536	509	551	318	77

In den Tabellen C.6 und C.7 sind die Absolutwerte der zeitlichen Schwankung des Abklingverhaltens sowie die Auswertung der Abklingkoeffizienten in Abhängigkeit der spektralen Detektion anhand von Absorbern und vollständigen Zellen aus dem Kapitel 5.2.7 gezeigt.

Tabelle C.6: Absolute zeitliche Schwankung der ermittelten Abklingkoeffizienten

		$\overline{\tau}$/ns	$\overline{a}$/%	$\overline{f}$/%		
Zelle	1	0.6±0.1	90.4±0.7	47.9±2.7	τ_m	3.4±0.2
	2	6±0.2	9.6±0.7	52.1±2.7	$\sum A_i\tau_i$	926±46
Absorber	1	1.5±0.3	35.1±6.4	6.2±2.1	τ_m	17.9±1.62
	2	8.3±0.6	52.5±5.3	47.8±6	$\sum A_i\tau_i$	201±59
	3	32.9±1.5	11.5±2.2	46±6.2		

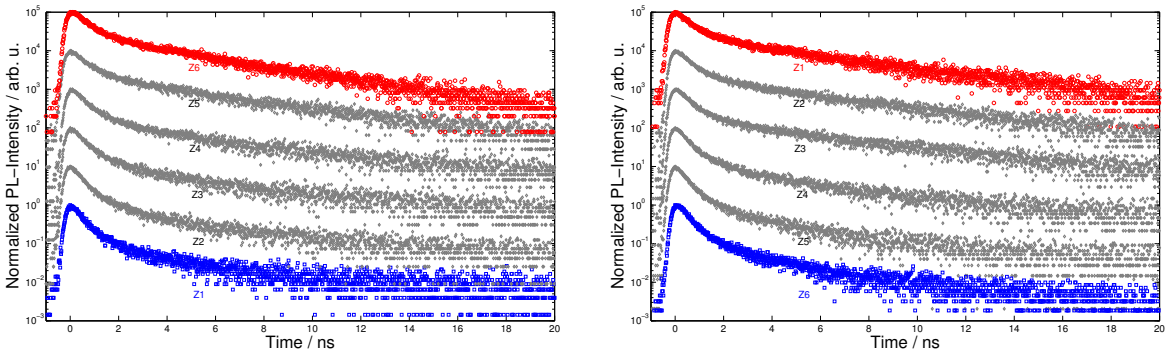
Tabelle C.7: Absolute spektrale Schwankung der ermittelten Abklingkoeffizienten. In Klammern sind die entsprechenden Werte für die Messung an einer Zelle notiert.

	975 nm	1000 nm	1025 nm	1050 nm	1075 nm	1100 nm	1125 nm
χ^2_{red}	1.1(1.5)	1.1(1.5)	1.0(1.2)	1.1(1.5)	1.1(1.3)	1.1(1.5)	1.0(1.6)
τ_1/ns	1.6(0.6)	1.4(0.6)	1.9(0.6)	1.4(0.6)	1.3(0.7)	1.2(0.7)	1.6(0.6)
τ_2/ns	9.2(6.4)	9.6(6.3)	9.4(6.6)	9.6(6.4)	10.3(6.8)	10.8(6.9)	11.5(6.6)
τ_3/ns	31.9	33.9	32.4	32.1	37.5	40.8	43.2
a_1/%	19.9(91.6)	23.1(90.3)	23.1(89)	30(89.2)	26.8(86.9)	31.5(89)	28.3(89.1)
a_2/%	62.5(8.4)	62.3(9.7)	61.2(11)	55(10.8)	60.1(13.1)	57.9(11)	61.1(10.9)
a_3/%	17.6	14.6	15.7	15	13.1	10.6	10.6
f_1/%	2.8(48.2)	2.9(45.4)	3.8(42.3)	4(44.2)	3(39)	3.3(43.4)	3.8(44.1)
f_2/%	49.2(51.8)	53.1(54.6)	50.9(57.7)	50.2(55.8)	54.1(61)	57.2(56.6)	58.2(55.9)
f_3/%	48	44	45.3	45.8	42.9	39.5	38
τ_m /ns	19.9(3.6)	20.1(3.7)	19.5(4.1)	19.6(3.8)	21.7(4.4)	22.3(4.2)	23.2(3.9)
$\sum A_i\tau_i$	42(8)	142(320)	336(324)	383(623)	239(288)	116(348)	35(185)

D. Vollständige Ergebnisse der TRPL an konditionierten Proben

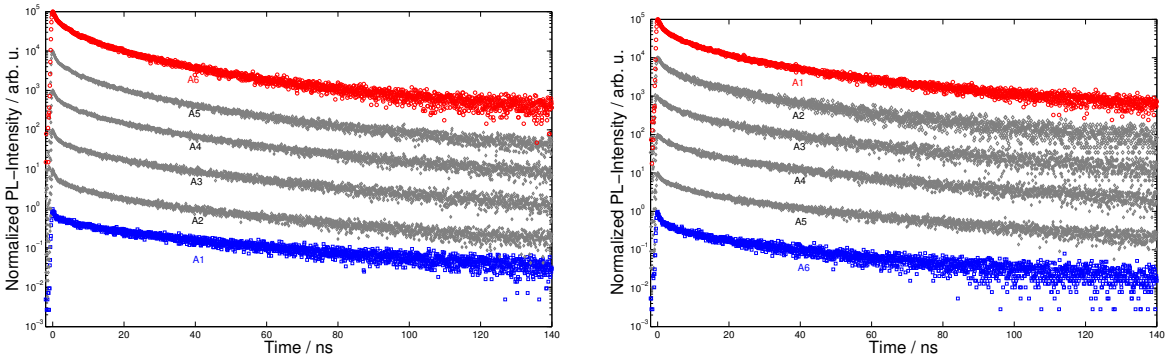
Zellen im Hochanregungsfall / Absorber im Niederanregungsfall

Abbildungen D.6 und D.5 zeigen alle durchgeführten TRPL-Messungen an konditionierten Absorbern im Niederanregungsfall und Zellen im Hochanregungsfall. Die aus dem Abklingverhalten ermittelten Koeffizienten für Absorber sind in der Tabelle 6.2.1 und für Zellen in der Tabelle 6.2.2 zusammengefasst. Die detaillierte Diskussion findet im Kapitel 6.2 statt.



(a) (b)

Abbildung D.5: Abklingverhalten der Zellen nach der Konditionierung im Hochanregungsfall. (a) Konditionierung unter Beleuchtung - Messreihe a) (b) Konditionierung im Dunkeln - Messreihe b)

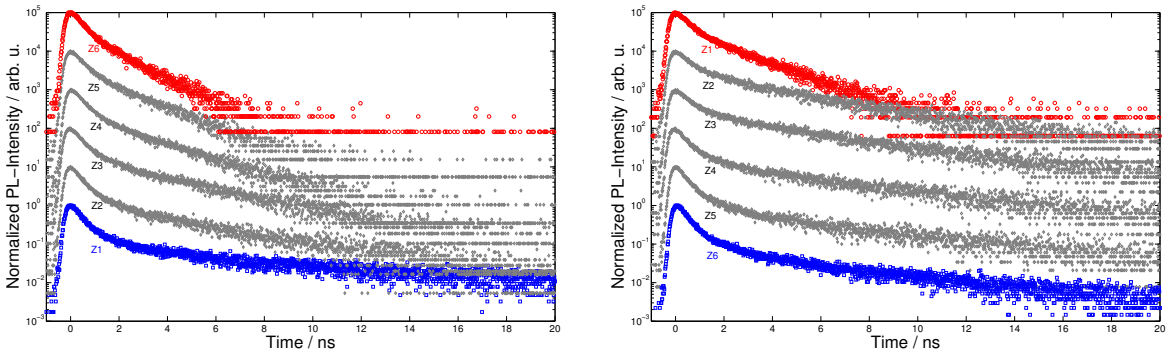


(a) (b)

Abbildung D.6: Abklingverhalten der Absorber nach der Konditionierung im Niederanregungsfall. (a) Konditionierung unter Beleuchtung - Messreihe a) (b) Konditionierung im Dunkeln - Messreihe b)

Zellen im Niederanregungsfall

Zur Vervollständigung der Studienergebnisse sind nachfolgend die ausgewerteten Ergebnisse der Absorber im Hochanregungsfall (Abbildung D.9) und Zellen im Niederanregungsfall (Abbildung D.7) zusammengefasst. Die aus den Abklingverläufen gewonnene Abklingkoeffizienten sind in der Tabelle D.8 für Zellen und in der Tabelle D.9 für Absorber erfasst. Zur Übersicht der tendentiellen Verläufe werden die Abklingkonstanten als Balkendiagramme für Zellen (Abbildung D.8) und für Absorber (Abbildung D.10) dargestellt.



(a) (b)

Abbildung D.7: Abklingverhalten der Zelle nach der Konditionierung im Niederanregungsfall. (a) Konditionierung unter Beleuchtung - Messreihe a) (b) Konditionierung im Dunkeln - Messreihe b)

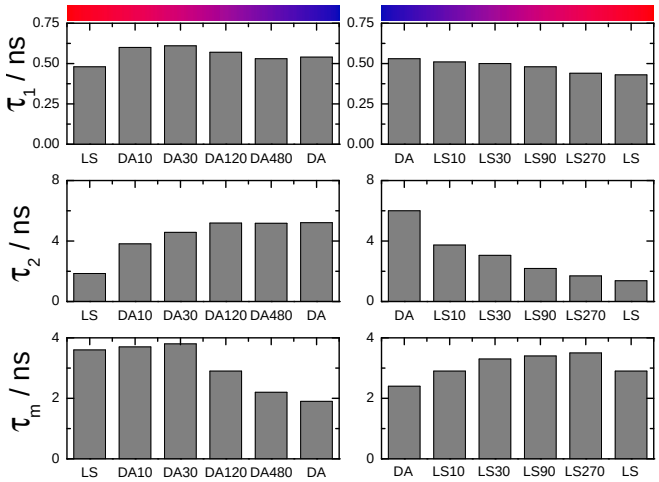
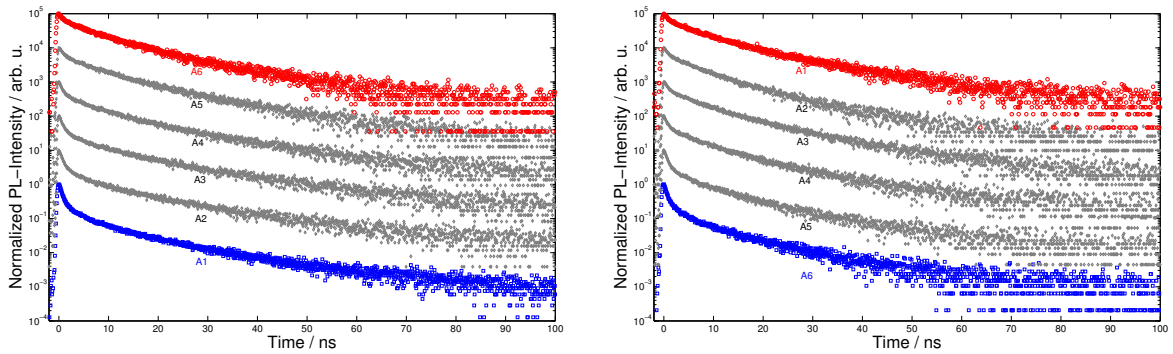


Abbildung D.8: Darstellung der ermittelten Koeffizienten der Abklingdauer bei Zellen im Niederanregungsfall für beide Messreihen. Der Balken über der Graphik hat dabei eine gradierte Farbkodierung von blau (DA) nach rot (LS) entsprechend dem jeweiligen Zustand der Probe.

Tabelle D.8: Abklingkoeffizienten aus der TRPL-Daten an konditionierten Zellen im Niederanregungsfall ermittelt mit der Ausgleichsfunktion nach Gleichung 3.2.3 (Absorber n=2) für beide Messreihen.

	Z6	Z5	Z4	Z3	Z2	Z1	Z6	Z5	Z4	Z3	Z2	Z1
	a)						b)					
χ^2_{red}	<1	1.5	1.1	1.0	1.0	1.1	1.2	1.1	1.0	<1	1.1	<1
τ_1/ns	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5
τ_2/ns	1.4	1.7	2.2	3.1	3.7	6	5.2	5.2	5.2	4.6	3.1	1.9
a_1/%	72.8	70.2	80.5	82.4	87.6	90.3	92.3	90.4	84.7	75.1	72.5	65.2
a_2/%	27.2	29.8	19.5	17.6	12.4	9.7	7.7	9.6	15.3	24.9	27.5	34.8
f_1/%	45.5	38.0	47.5	43.4	49.0	45.1	54.9	49.1	37.9	28.6	29.3	32.7
f_2/%	54.5	62.0	52.5	56.6	51.0	54.9	45.1	50.9	62.1	71.4	70.7	67.3
τ_m /ns	0.9	1.9	1.4	1.9	2.2	3.5	2.9	2.9	3.4	3.4	2.9	1.4
$\sum A_i\tau_i$	7	10	9	8	6	8	6	5	7	8	8	11

Absorber im Hochanregungsfall



(a) (b)

Abbildung D.9: Abklingverhalten der Absorber nach der Konditionierung im Hochanregungsfall. (a) Konditionierung unter Beleuchtung - Messreihe a) (b) Konditionierung im Dunkeln - Messreihe b)

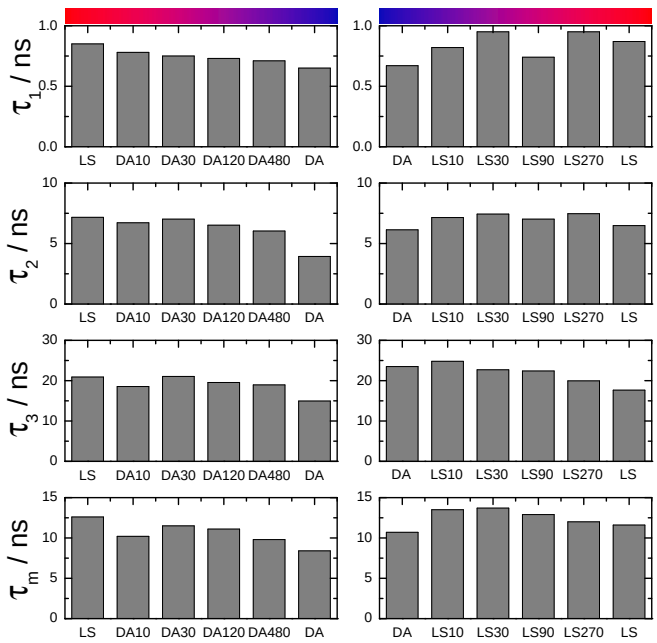


Abbildung D.10: Darstellung der ermittelten Koeffizienten der Abklingdauer bei Absorbern im Hochanregungsfall für beide Messreihen. Der Balken über der Graphik hat dabei eine gradierte Farbkodierung von blau (DA) nach rot (LS) entsprechend dem jeweiligen Zustand der Probe.

Tabelle D.9: Abklingkoeffizienten aus der TRPL-Daten an konditionierten Absorbern im Hochanregungsfall ermittelt mit der Ausgleichsfunktion nach Gleichung 3.2.3 (Absorber n=3) für beide Messreihen.

	A6	A5	A4	A3	A2	A1	A6	A5	A4	A3	A2	A1
	a)						b)					
χ^2_{red}	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.3	1.2	1.1	1.1	1.2	1.0	1.1
τ_1/ns	0.9	1.0	0.7	1.0	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.9
τ_2/ns	6.5	7.5	7.0	7.4	7.2	6.1	3.9	6.0	6.5	7.0	6.7	7.2
τ_3/ns	17.6	20.0	22.4	22.7	25.0	23.5	15.0	19.0	19.6	21.0	18.5	20.9
a_1/%	30.8	46.5	59.7	71.7	75.3	79.6	73.2	73.8	55.2	47.8	40.7	36.2
a_2/%	50.5	41.6	31.6	19.5	18.9	17	19.5	20.7	35.8	43.4	50.0	50.3
a_3/%	18.7	11.9	8.7	8.7	5.8	3.4	7.3	5.5	9.0	8.8	9.3	13.4
f_1/%	3.9	7.5	9.6	16.6	18.1	22.5	20.3	18.6	9.0	6.8	5.9	4.6
f_2/%	47.9	52.5	48.2	35.3	39.5	44.2	32.8	44.5	52.0	57.9	62.1	53.6
f_3/%	48.2	40.0	42.2	48.2	42.4	33.3	46.8	36.9	39.0	35.3	32	41.8
τ_m /ns	11.6	12	12.9	13.7	13.5	10.7	8.4	9.8	11.1	11.5	10.2	12.6
$\sum a_i \tau_i$	1864	2473	2970	2012	1905	2276	1193	1717	2293	3528	7065	5302

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg festgelegt sind, befolgt habe. Die Arbeit wurde weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegt. Zudem bestätige ich die inhaltliche sowie auch die formale Übereinstimmung der elektronischen und der gedruckten Fassung.

Oldenburg, den 25. Januar 2016 Unterschrift:

Danksagung

Zuallererst 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 während der ganzen Zeit sowohl auf wissenschaftlicher als auch auf persönlicher Ebene möchte ich mich bei Dr. Ingo Hammer-Riedel bedanken, der auch wenn es spät und eng wird, einen niemals im Stich lässt. Einen „cooleren“ Chef gibt es nicht. Spezieller Dank geht an meinen direkten Betreuer Dr. Jörg Ohland, der bis zu Letzt für alle möglichen Themen ein offenes Ohr hatte und immer seine Hilfe angeboten hat. Wenn es dann darauf ankam, widmete er sich der Sache akribisch und detailliert - insbesondere bei der Korrektur der Dissertation hat er wesentlich dazu beigetragen, dass dieser Text deutlich an Qualität gewonnen hat und erheblich zur Verbesserung meines Schreibstils geführt hat. Ich danke dir Jörg für die Menschlichkeit. Ebenso danke ich vom ganzen Herzen Dirk Otteken, für seine leichte und positive Art sowie seine fachlichen Kenntnisse im Labor. Ohne ihn wäre die technische Umsetzung nicht so weit fortgeschritten und hätte nur halb so viel Spaß gemacht. Danke Dirk für die tollen Mittwoche und das „rumdirken“. Nicht weniger wichtige Rolle bei der Bewältigung des Projekts - dementsprechend großes Dankeschön an ihn - hatte Dr. Stephan Heise. Seine Matlab-Kenntnisse erleichterten mir die Arbeit, seine Hilfe im Labor, an der Publikation und bei der Korrektur des Textes war umfassend und essentiell für das Weiterkommen. Dr. Maria Hammer danke ich für die unermüdliche Arbeit im Bereich der Simulationen und für die fruchtbaren Diskussionen während unserer „Meet your meta mates“-Runden.
Ich danke Ulf Mikolajczak, Matthias Macke und Janet Neerken für den reibungslosen technischen Ablauf im Uni-Alltag. Konstantin Kloppstech, Nils Könne, Sebastian Wilken und Nikolay Radychev danke ich für die motivierenden Gespräche an späten Abenden bei einem Kaffee über all die Jahre. Ich danke natürlich allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe LCP und EHF für die Offenheit sowie ein tolles Arbeitsklima und Hilfsbereitschaft.
Zu guter Letzt ein großer Dank an meine ganze Familie, besonders an meine Mutter für meine Erziehung, Verständnis in jeder Situation, für stetige Fürsorge, die mir ermöglicht hat diese Zeilen zu schreiben. Großer Dank geht an meine Schwiegereltern *in spe* für die Motivation, Rückhalt und jede Unterstützung. Und besonderer Dank geht an meine Verlobte Marina Mehl, die mir das allerbeste Geschenk gemacht hat - unsere Tochter Sophia Marie. Ihr danke ich für die Liebe, das Durchhalten während schwieriger Phasen, für die moralische Unterstützung und den täglichen Beistand während der Promotionszeit.

Lebenslauf

Zur Person

Viktor Gerliz
geboren am 21. Dezember 1982 in Mitschurina
Staatsangehörigkeit: deutsch
liiert (1 Kind)

Berufliche Tätigkeit

Seit 08/2015	Testingenieur in unbefristeter Anstellung

Promotion & Studium

11/2014 – 07/2015	Auf Arbeitssuche und wissenschaftlicher Mitarbeiter (geringfügig) im Rahmen der Elternzeit sowie der schriftlichen Abfassung der Dissertation
04/2011 – 10/2014	Promotion in angewandter Physik im Fachbereich der Energie- und Halbleiterforschung an der C. v. O. Universität Oldenburg
10/2004 – 03/2011	Studium der Physik an der C. v. O. Universität Oldenburg Abschluss: Diplom-Physiker Nebenfächer: Elektrotechnik-Informatik und Festkörperchemie

Studienbegleitende Tätigkeiten

2009 – 2011	Studentische Hilfskraft in der AG Halbleiterphysik/Strahlungswandlung und EWE Forschungszentrum für Energietechnologie e.V.

Schulbildung & Wehrdienst

2003 – 2004	Logistikbataillon in Lingen/Delmenhorst
2000 – 2003	Berufliches Gymnasium Technik in Oldenburg
1996 – 2000	Realschule am Flötenteich in Oldenburg
1990 – 1996	Mittelschule in Pawlodar in Kasachstan

VERÖFFENTLICHUNGEN

Artikel in Zeitschriften

• Gerliz et al. (2016), *Light induced changes in minority carrier diffusion length of Cu(In,Ga)Se_2 absorber material*, Physical Review A (gegenwärtig in Arbeit)

• Gerliz et al. (2013), *Time-Resolved Photoluminescence Response of Chalcopyrite Thin Films and Solar Cells: A Parameter Study*, EU-PVSEC-Proceedings (10.4229/28thEUPVSEC2013-3BV.6.30)

Projekt - HT-CIGS

• Gerliz et al. (2013), *Entwicklung von Cu(In,Ga)(Se,S)$_2$ - Dünnschichtsolarmodulen. Teilprojekt: Optische Analyse der Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern durch transiente Photolumineszenz* (10.2314/GBV:779721195), Technische Informationsbibliothek (TIB)

Als Koautor

• Meadows et al. (2014), *The Importance of Se Partial Pressure in the Laser Annealing of CuInSe$_2$ Electrodeposited Precursors*, Thin Solid Film (10.1016/j.tsf.2014.10.042)

• Sivakov et al. (2011), *Wet - Chemically Etched Silicon Nanowire Architectures: Formation and Properties*, intech: Nanowires - Fundamental Research (978-953-307-327-9)

• Voigt et al. (2010), *Photoluminescence of samples produced by Electroless Wet Chemical Etching: Between silicon nanowires and porous structures*
physica status solidi (a) (10.1002/pssa.201026520)

Konferenzbeiträge

• Gerliz et al. (2014), *Impact of light soaking and dark annealing on the electronic properties and transient photoluminescence of Cu(In,Ga)Se2 thin-flm photovoltaic solar cells and absorbers*, Annual Meeting of the DPG - Condensed Matter Section (Dresden)

• Gerliz et. al. (2014), *Transient photoluminescence investigations on meta-stable Cu(In,Ga)Se2 thin-film solar cells and absorbers*, Annual Meeting of the DPG - Condensed Matter Section (Dresden)

• Gerliz et al. (2013), *Time-Resolved Photoluminescence Response of Chalcopyrite Thin Films and Solar Cells: A Parameter Study*, EU-PVSEC (Paris)

• Gerliz et al. (2013), *Time-Resolved Photoluminescence Studies on Cu(In,Ga)Se_2 Thin Film Solar Cells*, Annual Meeting of the DPG - Condensed Matter Section (Regensburg)

• Gerliz et al. (2010), *Temperature Dependent Photoluminescence of Wet Chemically Etched Silicon Nanowires*, Annual Meeting of the DPG - Condensed Matter Section (Regensburg)

Oldenburg, 25. Januar 2016