

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Solarzellen und Schottky-Kontakte auf Basis von Cu(In,Ga)Se₂	4
2.1	Herstellung und Eigenschaften der Cu(In,Ga)Se ₂ -Absorberschicht	4
2.2	Aufbau der ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen	6
2.3	Banddiagramm der Solarzelle und des Schottky-Kontaktes	7
3	Defektphysik von Cu(In,Ga)Se₂	10
3.1	Das Phasendiagramm von CuInSe ₂	11
3.2	Intrinsische Defekte in Cu(In,Ga)Se ₂	13
3.3	Extrinsische Defekte in Cu(In,Ga)Se ₂	16
3.4	Spektroskopisch detektierte Defekte	18
3.4.1	Ergebnisse an Einkristallen	18
3.4.2	Ergebnisse an Dünnschichtsolarzellen	19
3.4.3	Metastabilitäten in Cu(In,Ga)Se ₂	21
4	Meßmethoden und Versuchsanordnungen	24
4.1	Quantenausbeute	25
4.2	Kapazitive Methoden	27
4.2.1	Physikalische Grundlagen	27
4.2.2	Admittanzspektroskopie	33
4.2.3	Deep-Level Transient Spectroscopy	38
5	Ergebnisse	53
5.1	Admittanzmessungen zur Qualitätskontrolle	53
5.1.1	Vorgehensweise	54
5.1.2	Resultate	61
5.2	Ladungstransport in Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen	68
5.2.1	Ladungsträgersammlung in Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen	69
5.2.2	Spektroskopie flacher Übergänge	83
5.2.3	Spektroskopie tiefer Übergänge	98

6 Zusammenfassung	104
Literaturverzeichnis	109
A Gütefaktor Q der Solarzellen	121
B Daten für die Simulation mit SCAPS-1D	123

Kapitel 1

Einleitung

1998 war das Jahr, in dem ein seit Jahren propagierter, vielversprechender Kandidat für Photovoltaikanwendungen erstmals als kommerzielles Produkt angeboten wurde: Dünnschichtsolarzellen auf Basis des quaternären Halbleitermaterials $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (Siemens Solar GmbH, 1998). In den nächsten Jahren wird sich also zeigen, ob dieses Material die Erwartungen in Bezug auf Verlässlichkeit, Langzeitstabilität und Wirtschaftlichkeit erfüllen kann. Auch wenn seit mehr als zwei Jahrzehnten intensiv an diesem Material, speziell im Hinblick auf Anwendung in der Photovoltaik geforscht wird, so sind doch einige wesentliche physikalische Zusammenhänge nicht oder nur in Ansätzen verstanden. Dies liegt zum einen daran, daß dieses Material schnell hohe Wirkungsgrade ermöglichte, und daher zunächst der Schwerpunkt der Forschung auf der *Technologie* lag. So wurde schon im Jahr 1982 ein Wirkungsgrad $\eta = 10.2\%$, (Mickelsen & Chen, 1982) erreicht. Das mangelnde physikalische Verständnis liegt zum anderen aber auch daran, daß dieses Materialsystem sehr komplex ist und es daher schwierig ist bekannte Methoden und Modelle aus der *Festkörperphysik* hierauf zu übertragen. Fest steht allerdings, daß das Wirkungsgradpotential auch im Vergleich zum realisierten Spitzenwirkungsgrad $\eta = 18.8\%$ (Contreras *et al.*, 1999) noch nicht ausgeschöpft ist. Es scheint daher durchaus lohnend das physikalische Verständnis über dieses Material auf den gleichen Stand wie das technologische Verständnis zu bringen, um dadurch gleichzeitig das mögliche Potential besser auszuschöpfen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, daß sich das Risiko für die Investitionen zur Produktion von neuartigen Solarzellen durch systematische Forschung und damit besserem Verständnis minimieren läßt.

Ziel dieser Arbeit war es, Methoden aus der Halbleiterphysik auf dieses Probensystem anzuwenden und weiterzuentwickeln. Diese Methoden sollen einerseits als Qualitätskontrolle während der Herstellung der Solarzellen dienen, aber andererseits auch zum physikalischen Verständnis beitragen. In dieser Arbeit werden zur Untersuchung der Defekte und des Ladungstransports in Solarzellen auf Basis

des Halbleiters $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ folgende Methoden angewendet:

1. Admittanz-Spektroskopie: AS
2. Deep-Level Transient Spectroscopy: DLTS
3. Quantenausbeute-Messungen: QE.

Die ersten beiden Methoden sind kapazitive Techniken, die den Umstand ausnutzen, daß Defekte im Halbleiter zur Kapazität der untersuchten Probe beitragen. Die Quantenausbeute ist eine elektro-optische Technik, mit der die Lichtabsorptions- und Ladungsträgereinsammeleigenschaften der Solarzelle in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts bestimmt werden können. Alle drei Methoden werden in vielen Bereichen der Halbleiterphysik, und insbesondere im Bereich der Photovoltaik, zur Charakterisierung eingesetzt. Bei polykristallinen Systemen wie Dünnschicht solarzellen bereitet die Interpretation einzelner Meßergebnisse jedoch häufig Schwierigkeiten. Daher ist es unerlässlich, komplizierte Probensysteme wie $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschicht solarzellen mit mehreren Meßmethoden zu untersuchen, um die physikalischen Vorgänge beim Ladungstransport durch diese polykristallinen Heterostrukturen besser zu verstehen.

In dieser Arbeit werde ich zunächst kurz auf die Herstellung und den Aufbau der $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschicht solarzellen eingehen, um das Probensystem vorzustellen. Da vor allem der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorber selbst Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit ist, werde ich im Kapitel 3 dessen Defektphysik diskutieren. Im Gegensatz zum Silizium, das in der Mikroelektronik verwendet wird und bei dem man, bis auf die gezielte Dotierung, eigentlich jeden Defekt vermeiden will, ist man bei dem Material $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ teilweise auf die Defekte angewiesen. So sind zum Beispiel intrinsische Defekte für die Dotierung dieses Materials verantwortlich, das sich nicht wie Silizium durch Zugabe von Dotierstoffen (wie Bor oder Phosphor) extrinsisch dotieren läßt. Auf der anderen Seite muß man diese intrinsischen Defekte jedoch kontrollieren können, um auch die Eigenschaften der Solarzelle zu optimieren. Teil dieses Kapitels sind auch die bisherigen Arbeiten, sowohl an Einkristallen als auch an polykristallinen Dünnschichten mit einem besonderen Schwerpunkt auf den durch Hall-Messungen, DLTS und Admittanzspektroskopie identifizierten Defekten. Ich werde die bisher gefundenen Ergebnisse etwas ausführlicher behandeln, da die detektierten Defekte in oft sehr unterschiedlich präparierten Proben mit verschiedener Vorbehandlung nachgewiesen wurden. Ein direkter Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit identifizierten Defekten ist also nicht immer erlaubt. Im Kapitel 4 werde ich die drei Meßmethoden und die dazugehörigen Versuchsanordnungen beschreiben. Gegenstand dieses Kapitels sind auch einige grundlegende Überlegungen,

inwiefern sich Defekte auf die stationäre und zeitabhängige Kapazität der Proben auswirken, die ja durch die Admittanzspektroskopie bzw. DLTS gemessen wird. Auch dieses Kapitel ist etwas umfangreicher, da man bei der Anwendung dieser Methoden auf komplexe Probensysteme sorgfältig arbeiten muß, um keinen Fehlinterpretationen zu erliegen. Daher werde ich hier auch auf spezielle DLTS-Methoden, wie Laplace-DLTS, eingehen, die eine genauere Charakterisierung der Defekte erlauben. Diese Kapitel der vorliegenden Arbeit bereiten die Grundlage zum Verständnis der Meßergebnisse und zur Einordnung in bisher gefundene Resultate. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5 diskutiert. Daß die Admittanzspektroskopie zur Qualitätskontrolle von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen geeignet ist, wird in Abschnitt 5.1 gezeigt. Um das Verständnis des Ladungstransports in diesen Heterostrukturen besser zu verstehen, werden im darauf folgenden Abschnitt die Quantenausbeutemessungen dargestellt und mit Simulationsrechnungen verglichen. Die Abschnitte 5.2.2 und 5.2.3 beschäftigen sich mit der genaueren Untersuchung der in der Admittanzspektroskopie gefundenen Defekte mit verschiedenen DLTS-Experimenten. In der Zusammenfassung erfolgt eine Darlegung der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Ergebnisse und die Verknüpfung mit den bisher gefundenen Resultaten.

Kapitel 2

Solarzellen und Schottky-Kontakte auf Basis von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

Gegenstand dieser Arbeit ist die elektrische *Charakterisierung* von Solarzellen und Schottky-Kontakten auf Basis des Halbleiters $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$. Zunächst ist es allerdings wichtig, einen Blick auf die *Herstellung* und den Aufbau der untersuchten Proben zu werfen, da Variationen in der Herstellung, beispielsweise die Zugabe von Natrium im Herstellungsprozeß zu starken Änderungen der Solarzeleigenschaften führen können (Probst *et al.*, 1996) (Kronik *et al.*, 1998).

2.1 Herstellung und Eigenschaften der $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschicht

Zur Familie der Chalkopyrite, die zur Herstellung von Dünnschicht solarzellen genutzt werden, gehören neben CuInSe_2 auch CuGaSe_2 , CuGaS_2 und CuInS_2 . In Abbildung 2.1 ist der Bandabstand E_G für diese Chalkopyrite über der dazugehörigen Gitterkonstanten a aufgetragen. Der schraffierte Teil kennzeichnet den Bereich, der durch Legierungen dieser Verbindungen zugänglich ist. Der mögliche Bandabstand reicht von 1.04 eV für reines CuInSe_2 bis zu 2.41 eV für reines CuGaS_2 . Ein für Solarzellen optimales Absorbermaterial hat einen Bandabstand von 1.4 eV (Shockley & Queisser, 1961). In Tabelle 2.1 sind die bisher erreichten maximalen Wirkungsgraddaten für die verschiedenen Chalkopyritabsorber im Vergleich zur Weltrekordzelle aus kristallinem Silizium gezeigt. Gut ist hier zu erkennen, daß mit Erhöhung der Bandlücke einerseits eine Erhöhung der Leerlaufspannung, andererseits eine Erniedrigung des Kurzschlußstromes einhergeht. In der Photovoltaik wird der Kurzschlußstrom immer flächenbezogen

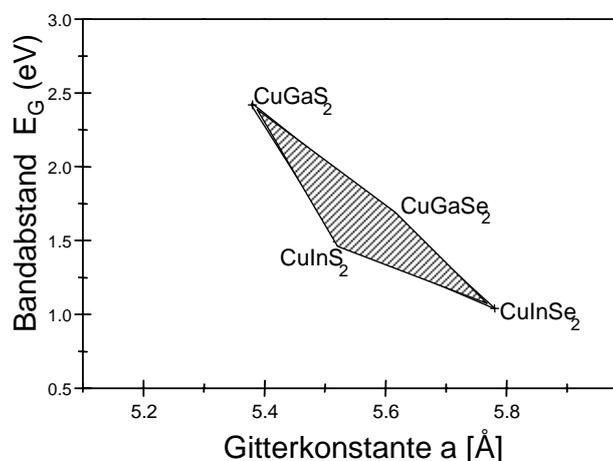


Abbildung 2.1: Gezeigt ist der Bandabstand über der Gitterkonstanten a der Chalkopyrite CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuGaS_2 und CuInS_2 und der dazugehörigen Legierungen.

angegeben. Es ist aber unüblich von einer Stromdichte zu reden. Im folgenden ist mit Kurzschlußstrom immer die flächenbezogene Größe gemeint.

Von den vielen Möglichkeiten Cu(In,Ga)Se_2 herzustellen, haben sich in den letzten Jahren zwei durchgesetzt: 1. Das Koverdampfen, d.h. das gleichzeitige Verdampfen der Einzelelemente auf ein ca. 550° C heißes Substrat aus Glas und Molybdän-Rückelektrode und 2. das aufeinanderfolgende Aufbringen der Elemente in Einzelschichten auf ein kaltes Substrat und das darauffolgende schnelle Aufheizen mit RTP (Rapid Thermal Processing). Die Selenisierung erfolgt dabei während des Aufheizens in einer H_2Se -Atmosphäre, in Se -Atmosphäre oder auch unter Inertgas, wenn das Se schon in die Schichten eingebracht ist. Mit der ersten Methode wurde der Weltrekord von 18,8% (Contreras *et al.*, 1999) im Labormaßstab erreicht.

Beiden Herstellungsmethoden ist gemeinsam, daß sie in einer polykristallinen Halbleiterschicht mit einer Dicke von 1-2 μm resultieren, wobei die Einzelkörner etwa 1 μm groß sind. Näheres zum Wachstumsprozeß der Absorberschicht findet sich im Kapitel 3.1. Wir werden sehen, daß der genaue Ablauf des Wachstumsprozesses die Defekte im Absorbermaterial und damit die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle stark beeinflussen.

Die bei uns untersuchten Proben wurden mit der zweiten Methode bei Siemens Solar in München hergestellt. Näheres zu diesem Herstellungsprozeß findet sich in (Probst *et al.*, 1996). Dabei war das $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ -Verhältnis etwa 15%. Allerdings ist das Gallium nicht homogen über die Schicht verteilt, sondern hauptsächlich am Rückkontakt angereichert, wie SIMS-Messungen (secondary ion

Tabelle 2.1: Wirkungsgrad η , Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlußstrom j_{SC} , Füllfaktor FF , Bandlücke E_G und Referenzen für verschiedene Chalkopyrit-Solarzellen im Vergleich zur Weltrekord-Solarzelle aus Silizium.

Material	η [%]	V_{OC} [mV]	j_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	E_G [eV]	Ref.
Si	24.4	696	42.0	83.6	1.15	(Zhao <i>et al.</i> , 1998)
CuInSe ₂	15.4	515	41.2	72.6	1.04	(Stolt <i>et al.</i> , 1993)
Cu(In,Ga)Se ₂	18.8	678	35.2	78.7	1.10	(Contreras <i>et al.</i> , 1999)
CuInS ₂	11.1	728	21.2	70.9	1.57	(Klaer <i>et al.</i> , 1998)
CuGaSe ₂	8.3	861	14.2	67.9	1.68	(Nadenau <i>et al.</i> , 1997)

mass spectroscopy) ergaben (Riedl, 1998b). Das bedeutet, daß das Material im vorderen Bereich fast reinem CuInSe₂ (CIS) entspricht.

2.2 Aufbau der ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Solarzellen auf Basis von Cu(In,Ga)Se₂-Absorbern werden im allgemeinen auf Glassubstrate aufgebracht. Für die hier untersuchten Solarzellen wird zunächst auf eine Glasplatte eine Na-Diffusionsbarriere aus SiO_x, Al₂O₃ oder Si_xN_y aufgebracht, um den Na-Gehalt der Absorberschicht besser kontrollieren zu können (Probst *et al.*, 1995). Natrium wird in Form einer Na-Verbindung – z.B. Na₂Se (Holz *et al.*, 1994) – in den Absorber eingebracht. Darauffolgend wird eine etwa 1 μ m dicke Rückelektrode aus Molybdän aufgedampft. Anschließend wird die oben beschriebene Prozessierung des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers, also das Aufbringen der Einzelelemente und anschließendes Aufheizen im RTP-Prozeß, durchgeführt.

Auf diese p-leitende Absorberschicht wird in einem naßchemischen Prozeß eine etwa 30nm bis 50nm dicke Pufferschicht aus CdS (n-leitend, Bandlücke $E_G = 2.4$ eV) aufgebracht. Es werden zwar große Anstrengungen unternommen, das Cadmium durch nicht toxische Materialien zu ersetzen (Hariskos *et al.*, 1994) (Kushiya *et al.*, 1996) (Okamoto *et al.*, 1996) (Engelhardt *et al.*, 1999), allerdings sind die Spitzenwirkungsgrade bisher nur mit naßchemisch aufgetragenen CdS als Puffer erreicht worden. Als transparente Frontelektrode wird zunächst eine ca. 100 nm dicke Schicht aus intrinsischem i-ZnO aufgebracht und darauf dann eine

stark (mit Aluminium) n-dotierte ZnO-Schicht ($E_G = 3.3$ eV). Das geschieht mittels Sputtern oder MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition). Diese Schicht ist 1-2 μm dick. Die Rolle der intrinsischen Schicht ist bis jetzt noch nicht völlig geklärt, aber vermutlich ist sie nötig, um ein Diffundieren des Dotierstoffs Aluminium in den Absorber zu verhindern. Bei den Laborzellen wird zur besseren Kontaktierung zusätzlich ein Frontgitter aus Cr/Al aufgedampft.

Abbildung 2.2 a) zeigt schematisch den Aufbau der Solarzelle. In Abb. 2.2 b) sieht man eine REM-Aufnahme (Raster-Elektronen-Mikroskop) des Querschnitts einer im RTP-Verfahren hergestellten Solarzelle. Deutlich ist in dieser Abbildung die polykristalline Struktur des Absorbermaterials zu erkennen. Man sieht auch, daß die Struktur in der Nähe des Mo-Rückkontaktes feinkörniger ist als am Übergang zum CdS, wo sich der p-n-Übergang ausbildet. Die Einzelkörner sind also nicht vom Mo-Rückkontakt bis zur Pufferschicht durchgängig, es gibt somit auch zwischen Front- und Rückelektrode Korngrenzen, die Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften nehmen können. Die morphologischen Eigenschaften sind vom Na-Anteil bei der Herstellung abhängig. Je weniger Natrium vorhanden ist, desto feinkörniger wird der Absorber (Probst *et al.*, 1995) (Probst *et al.*, 1996).

Zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Schottkykontakte wurde auf die Absorberschicht statt CdS und ZnO eine dünne Cr-Schicht als Haftvermittler, und darauf eine ca. 500nm dicke Al-Elektrode aufgedampft.

2.3 Banddiagramm der Solarzelle und des Schottky-Kontaktes

Zum prinzipiellen Verständnis des elektrischen Transports in ZnO/CdS/-Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen ist es hilfreich, einen Blick auf das Banddiagramm dieses Hetero-p-n-Kontaktes zu werfen. Abbildung 2.3 zeigt den energetischen Verlauf der Leitungs- bzw. Valenzbandkanten (E_L bzw. E_V). Weiterhin eingetragen sind hier das Fermi-niveau E_F , das eingebaute Potential V_{bi} , sowie die Angaben der Schichtdicken und der Energielücken der verwendeten Halbleitermaterialien.

Für ein besseres Verständnis des Ladungstransports sind lichtgenerierte Elektronen (-) und Löcher (+), sowie deren Driftrichtung im Kurzschlußfall eingezeichnet. Die Abkürzung RLZ steht für die Raumladungszone, die sich aufgrund der nur sehr dünnen CdS-Schicht und der sehr hochdotierten ZnO-Schicht (typische Leitfähigkeit $\sigma = 2 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) (Rau & Schock, 1999) hauptsächlich im Cu(In,Ga)Se₂-Absorber ausbildet. Die Abkürzung NZ steht für Neutrale Zone des Absorbermaterials, in der kein elektrisches Feld vorliegt. Die Materialbezeichnungen CIS und CIGS werden als Abkürzung für die korrekte Schreibweise CuInSe₂ bzw. Cu(In,Ga)Se₂ häufig verwendet. Die positive Leitungsbanddiskontinuität

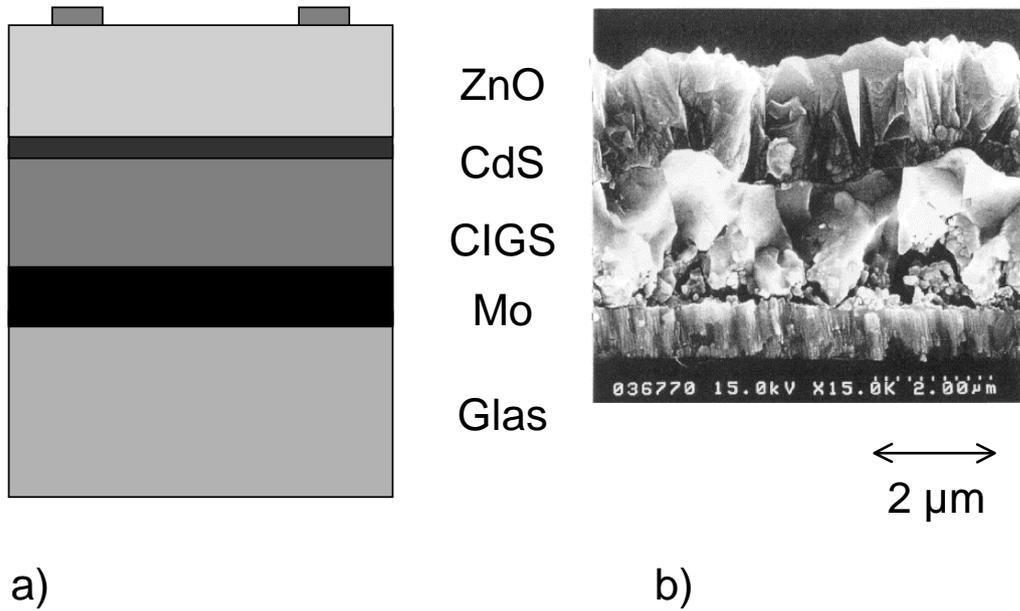


Abbildung 2.2: a) Schematischer Aufbau und Schichtstruktur der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle und b) REM-Bild eines Querschnitts entlang einer Bruchkante der Solarzelle (Riedl, 1998a)

zwischen dem CIGS-Absorber und dem CdS-Puffer $\Delta E_L^{CdS} - \Delta E_L^{CIGS}$ beruht auf Messungen in Ref. (Klein *et al.*, 1997) und theoretischen Berechnungen in Refs. (Wei & Zunger, 1993) (Niemegeers *et al.*, 1995).

Bei den untersuchten Schottky-Kontakten werden das CdS und das ZnO durch eine Metallelektrode aus Cr/Al ersetzt. Dies führt zu einem sehr ähnlichen, aber leicht vereinfachten Banddiagramm, wie man es in Abb. 2.4 findet.

Untersuchungen an Schottky-Kontakten sind daher interessant, weil sie das komplexe System etwas vereinfachen, da die beiden Schichten CdS und ZnO wegfallen. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie groß die Barriere ϕ_B^p bei Verwendung von Aluminium auf p-CIGS ist, läßt sich folgende theoretische Formel anwenden (Werner & Rau, 1994)

$$\phi_B^p = E_G - \phi_B^n, \quad (2.1)$$

und damit

$$\phi_B^p = E_G - (W_M - \chi_H), \quad (2.2)$$

wobei ϕ_B^n die Barrierenhöhe auf einem n-leitenden Halbleitermaterial, W_M die Austrittsarbeit des Metalles, E_G die Bandlücke und χ_H die Elektronenaffinität des Halbleiters sind. Mit Literaturwerten (Landolt-Börnstein, 1955) ($E_G = 1.1\text{eV}$,

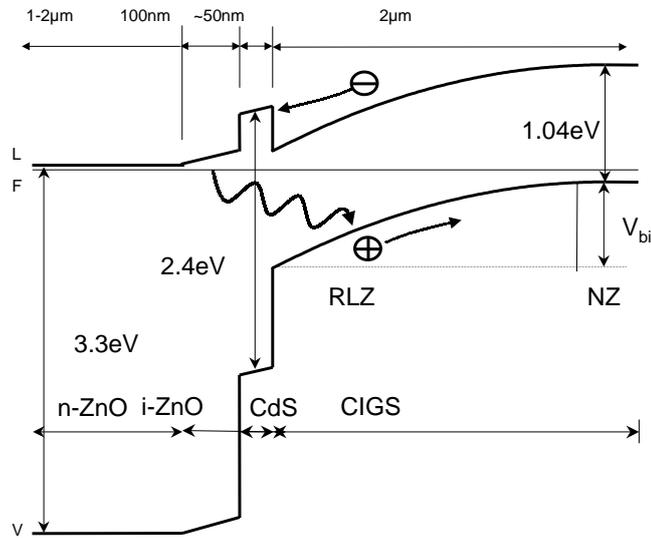


Abbildung 2.3: Banddiagramm einer ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle. Die Größen E_L , E_V und E_F bezeichnen die Kanten des Leitungs- und Valenzbandes und das Fermi-niveau. Die Raumladungszone wird mit RLZ abgekürzt und NZ steht für die neutrale Zone, in der kein Feld herrscht.

$\chi_H = 4.3 \text{ eV}$ für CuInSe₂, und $W_M = 4.4 \text{ eV}$ für Al) berechnet sich die theoretische Barrierenhöhe für einen Al/CuInSe₂-Kontakt zu $\phi_B^p = 1 \text{ eV}$. Experimentelle Untersuchungen ergeben häufig etwas niedrigere Werte. Bei den von uns hergestellten Schottkykontakten kann die Barriere durch Strom-Spannungskennlinien (siehe dazu (Rau & Schock, 1999)) und spannungsabhängige Kapazitätsmessungen mit der Mott-Schottky-Methode zwischen $\phi_B^p = 0.6$ bis 0.9 eV abgeschätzt werden (Rhoderick & Williams, 1988).

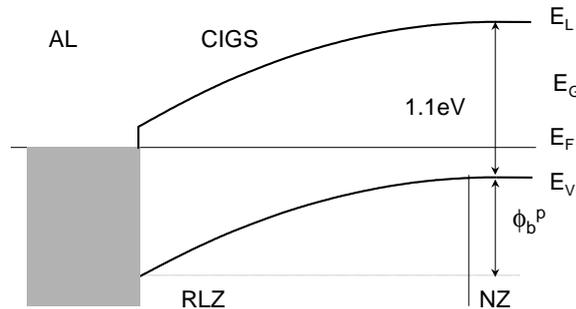


Abbildung 2.4: Banddiagramm eines Al/CIGS-Schottky-Kontaktes.

Kapitel 3

Defektphysik von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

Für die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern spielen Verunreinigungen (sog. extrinsische Defekte) oder Fehler im Kristallgitter ohne Fremdatome (sog. intrinsische Defekte) eine entscheidende Rolle. *Intrinsische* Defekte entstehen in einem ansonsten perfekten Kristallgitter bei endlicher Temperatur schon aus thermodynamischen Gründen. Die Anzahl von Kristalldefekten, die herstellungsbedingt auftreten, also durch die Kinetik des Filmwachstums, ist in der Regel wesentlich höher. Hierbei handelt es sich nicht nur um Punktdefekte (wie Zwischengitteratome oder Vakanzen) sondern auch um Liniendefekte (Versetzungen, Stapelfehler), Flächendefekte (Korngrenzen) oder dreidimensionale Defekte (Phasenausscheidungen). *Extrinsische* Defekte können absichtlich in das Material eingebaut werden (z.B. zur Dotierung oder Kompensation) oder unabsichtlich während der Herstellung eingebracht werden (z.B. Metallverunreinigungen durch das Tiegelmaterial beim Aufdampfen).

Diese Defekte können sich entweder günstig auswirken – z.B. als zusätzliche Dotierung (energetisch flache Defekte) – aber auch sehr ungünstig, als Rekombinationszentren (vor allem tiefe Defekte). Defekte wirken sich bei Halbleitern, die in der Photovoltaik zum Einsatz kommen, direkt auf den Wirkungsgrad aus. So reduzieren tiefe Defekte durch verstärkte Rekombination die Leerlaufspannung. Mangelnde Dotierung kann dazu führen, daß der Serienwiderstand der Solarzelle zu groß wird und sich damit Kurzschlußstrom und Füllfaktor verschlechtern. Um also die Wirkungsgrade bei Solarzellen zu optimieren, ist es essentiell, Defekte mit physikalischen Methoden zu detektieren, zu lokalisieren und ihre physikalische Ursache zu erkennen. Nur dann kann man den Herstellungsprozeß so beeinflussen, daß die Defekte entweder vermieden werden (im Falle tiefer Defekte) oder zur Verbesserung der Solarzelle erzeugt werden (z.B. zusätzliche Dotierung durch flache Defekte).

Das nun folgende Kapitel verfolgt zwei Ziele. Zum einen soll der Stand der Forschung über das Verständnis der Defekte in CuInSe_2 bzw. $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ so

aufgearbeitet werden, daß ein Vergleich der in der vorliegenden Abhandlung erarbeiteten Ergebnisse mit schon bekannten Resultaten möglich ist. Zum anderen soll dieses Kapitel einen umfassenden Überblick über den Stand der Forschung geben, da dieses Materialsystem komplex ist und die bisherigen Ergebnisse daher vielfältig und teilweise widersprüchlich sind. Zu diesem Materialsystem gibt es noch keine Tabellen über die möglichen Defekte, wie dies bei Silizium der Fall ist. Man muß also *von vorne anfangen*, und ich beginne diese Kapitel mit einem Abschnitt über die neusten Erkenntnisse über das Phasendiagramm von CIS. Denn dieses Phasendiagramm legt die Grundlage zum Verständnis der Defekte in CIS. Darauf folgend beschäftige ich mich mit den möglichen intrinsischen Defekten im CIS, wie sie theoretisch berechnet, und in Einkristallen durch Hall-Messungen nachgewiesen worden sind. Ein kleiner Abschnitt beschäftigt sich mit möglichen extrinsischen Defekten in CIS. Die darauf folgenden Abschnitte über in anderen Arbeiten, spektroskopisch detektierten Defekten habe ich relativ detailliert ausgeführt, und nicht einfach in einer Tabelle zusammengefasst. Dies ist nötig, weil die zugrunde liegenden Probensysteme und Vorbehandlungen der Proben oft sehr unterschiedlich waren. Um eben Vergleichbarkeit zu gewährleisten, ist gerade das Wissen über die Vorbehandlung sehr wichtig, wie ich im letzten Abschnitt über Metastabilitäten in diesem Material diskutieren werde.

3.1 Das Phasendiagramm von CuInSe_2

Das Halbleitermaterial CuInSe_2 ist ein ungewöhnliches Material, denn seine Defektphysik sorgt dafür, daß es bezüglich der Herstellung und seiner Anwendung als Absorbermaterial in der Photovoltaik eine Reihe von ungewöhnlichen Eigenschaften hat:

1. Das Material zeigt eine große Toleranz gegenüber Abweichungen von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung.
2. CuInSe_2 läßt sich durch Eigendefekte bei geeigneten Wachstumsbedingungen dotieren.
3. Die meisten strukturellen Defekte verhalten sich elektrisch "gutmütig", d.h. man kann auch mit sehr defektreichem Material gute Solarzellen herstellen.

Grundlage der Defektphysik ist das Phasendiagramm des ternären Systems. Es legt fest, in welchem Temperaturbereich verschiedene Phasen existieren können. Je nach Prozeßführung bei der Herstellung kann man die Wachstumsbedingungen und damit die Phasenzusammensetzung des CuInSe_2 -Absorbers beeinflussen. Diese Phasenzusammensetzung bestimmt schließlich den Defekthaushalt

und legt die elektrischen Eigenschaften des Absorbers fest. Abbildung 3.1 macht diesen Zusammenhang deutlich.

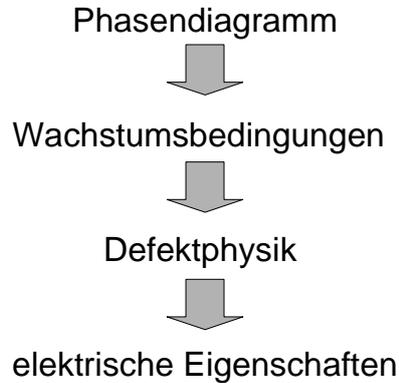


Abbildung 3.1: Schema zur Verdeutlichung des Zusammenhangs von Phasendiagramm, Wachstumsbedingungen, Defektphysik und den elektrischen Eigenschaften.

Durch die Forschung der letzten Jahre ist das Verständnis der Abläufe während des Filmwachstums stark gewachsen. CIGS, das für Photovoltaik-Anwendungen geeignet ist, muß leicht In-reich sein. Das mögliche Prozeßfenster ist in Bezug auf die Stöchiometrie erstaunlich groß. So können aus Absorbern mit einer Variation des $(\text{In}+\text{Ga})/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Cu})$ -Verhältnisses von 52 % bis 64 % Solarzellen mit Wirkungsgraden über 14 % hergestellt werden, solange bei der Herstellung genügend Natrium vorhanden ist (Ruckh *et al.*, 1996). In (Haalboom *et al.*, 1998) wurden Untersuchungen zum Phasendiagramm des ternären Systems Cu-In-Se gemacht. Abbildung 3.2 zeigt das Phasendiagramm dieses Systems entlang des quasibinären Schnittes In_2Se_3 - Cu_2Se . In dem für das Wachstum der Dünnschichten relevanten Temperaturbereich ($< 600^\circ\text{C}$) treten im wesentlichen vier Phasen auf: die stöchiometrische α -Phase des CuInSe_2 , eine β -Phase aus CuIn_3Se_5 und eine Raumtemperatur- bzw. Hochtemperaturmodifikation der sogenannten sekundären Cu_2Se -Phase.

Erstaunlicherweise zeigt das Phasendiagramm, daß schon bei der stöchiometrischen Zusammensetzung mit einem Cu/In-Verhältnis von 25 % die sekundäre Cu_2Se -Phase zu finden ist. Diese sekundäre Phase spielt beim Wachstum der polykristallinen Filme eine wichtige Rolle als Flußmittel (Klenk *et al.*, 1993) und sorgt dafür, daß die Korngröße von Cu-reichem Material in der Regel größer ist als die von In-reichem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Da jedoch in Cu-reichen Filmen Ausscheidungen von Cu_2Se zurückbleiben, ist dieses Material für die Photovoltaik ungeeignet.

Der Existenzbereich des einphasigen CuInSe₂ auf der In-reichen Seite ist beschränkt durch das Auftreten der $CuIn_3Se_5(\beta)$ -Phase, so daß der einphasige Bereich bei niedrigen Temperaturen (vgl. Abb. 3.2) erstaunlich gering ist. Die Zugabe von Natrium und/oder Gallium erweitert jedoch den Existenzbereich der α -Phase auf der In-reichen Seite des Phasendiagramms beträchtlich (Haalboom *et al.*, 1998) (Herberholz *et al.*, 1999).

Aus den Untersuchungen des Phasendiagramms folgt also schon, daß die Zugabe von Natrium, mit der ich mich im Laufe der Arbeit intensiver auseinandersetzen werde, einen grundlegenden Einfluß auf die strukturellen Eigenschaften des Materials hat. Die naheliegende Frage nach den Auswirkungen von anderen Elementen der ersten Hauptgruppe, z.B. Kalium oder Cäsium, wurde unter anderem in (Contreras *et al.*, 1997) untersucht. Allerdings wurden dadurch keine besseren Ergebnisse als diejenigen mit Natrium erzielt. Die positive Wirkung von Natrium gilt insbesondere auch für Material, das durch RTP hergestellt wurde. Hier scheint es, daß die kontrollierte Zugabe von Natrium erst Material mit vernünftigen photovoltaischen Eigenschaften ermöglicht (Holz *et al.*, 1994). Neuere Untersuchungen mittels differentieller Thermoanalyse (Wolf *et al.*, 1998) zeigen, daß Natrium direkt die Kinetik des Kristallbildungsprozesses beeinflusst.

Bemerkenswerterweise sind Solarzellen auf Basis von einkristallinen CuInSe₂-Absorbern in der Regel schlechter als Solarzellen aus polykristallinem CuInSe₂ (Al-Quaraini & Champness, 1997), und das obwohl in den von uns untersuchten Proben eine Vielzahl von Defekten auftraten. Alle Schichten sind polykristallin und auch senkrecht zur Schichtabfolge inhomogen (vgl. Abb. 2.2(b)). Oft bilden sich zusätzliche Phasen, z.B. Defektkomplexe aus den Cu-armen β -Phasen CuIn₃Se₅ oder auch CuIn₅Se₈.

3.2 Intrinsische Defekte in Cu(In,Ga)Se₂

Schon 1983 wurden erste Anstrengungen unternommen, Übergangs- und Bildungsenergien der intrinsischen Defekte in CuInSe₂ zu berechnen (Neumann, 1983). In Tabelle 3.2 sind die gefundenen Werte eingetragen. Dabei steht V für vacancy, also für eine Fehlstelle, der Index i steht für interstitial, also für ein Zwischengitteratom, und Cu_{In} steht beispielsweise für ein Kupferatom auf einem Indiumplatz. Die ebenso in diese Tabelle eingetragenen, fettgedruckten Werte stammen aus neueren Arbeiten (Zhang *et al.*, 1998).

Seit längerem ist bekannt, daß Cu-armes Material, das mit erhöhtem Se-Partialdruck hergestellt wird, p-leitend ist. Cu-reiches Material mit Se-Defizit dagegen ist eher n-leitend (Migliorato *et al.*, 1975) (Noufi *et al.*, 1984). Dies legt nahe, daß die Selen-Fehlstelle V_{Se} hauptsächlich zur n-Dotierung und damit in p-leitendem Material zur Kompensation beiträgt. Die Kupfer-Fehlstelle V_{Cu} ist

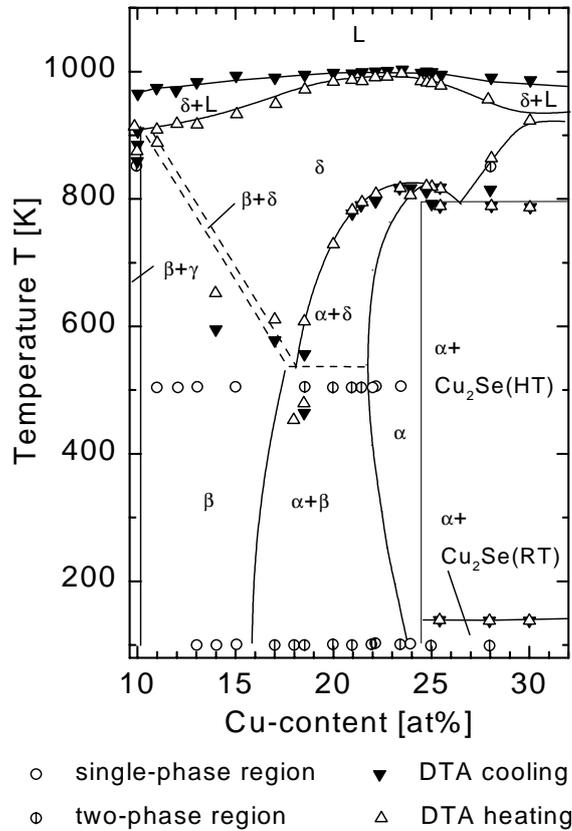


Abbildung 3.2: Phasendiagramm von CuInSe₂ entlang des quasi-binären Schnittes In₂Se₃-Cu₂Se im Bereich von 10 bis 32 at.% Cu. In dem für das Wachstum der Dünnschichten relevanten Bereich (< 600°C) treten vier Phasen auf: die stöchiometrische α -Phase, eine β -Phase (CuIn₃Se₅), und eine Raumtemperatur-, bzw. Hochtemperaturmodifikation der sekundären Cu₂Se-Phase (Haalboom *et al.*, 1998).

vermutlich maßgeblich verantwortlich für die p-Dotierung. Interessant ist, daß mit den Berechnungen in (Zhang *et al.*, 1998) für eine Reihe von Störstellen sehr geringe, teilweise sogar negative Bildungsenergien gefunden wurden. Dies bedeutet, daß sich große Mengen dieser Defekte bei geringer Wärmezufuhr oder sogar im thermischen Gleichgewicht ausbilden können. Letzteres könnte die starke Tendenz von CuInSe₂, selbstkompensierend zu sein in der Weise erklären, daß sich die Dotierung von CuInSe₂ nur schlecht durch äußere Dotierstoffe beeinflussen läßt. Weiterhin wurde in (Zhang *et al.*, 1998) herausgefunden, daß Defektkomplexe, z.B. (2V_{Cu},In_{Cu}), (Cu_{In},In_{Cu}) und (Cu_i,In_{Cu}), teilweise noch geringere Bildungsenergien haben als die Einzeldefekte. Interessanterweise können z.B.

aus ($2V_{Cu}, In_{Cu}$) durch regelmäßige Anordnung dieser Defektpaare die Defektphasen $CuIn_3Se_5$ oder $CuIn_5Se_8$ gebildet werden. Diese Phasen werden auch als geordnete Defektverbindungen (ODC-ordered defect compound) bezeichnet (Zhang *et al.*, 1998).

In (Wei *et al.*, 1998) werden die Auswirkungen der Zugabe von Ga auf die elektronischen, strukturellen und defektbezogenen Eigenschaften untersucht. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß sich die Zugabe von Gallium nur wenig auf die Bildungsenergien der Akzeptorzustände, aber deutlich auf die Bildungsenergie der Donatorzustände auswirkt. Letztere steigt mit zunehmendem Ga-Gehalt an. Eine Interpretation für die erhöhte Leitfähigkeit von Ga-haltigem Material könnte also die geringere Kompensation durch Donatorzustände sein (Rau & Schock, 1999). Die Übergangsenergie, also die energetische Tiefe von Akzeptoren in CuGaSe₂ ist kleiner als in CuInSe₂. Hingegen ist die energetische Tiefe des donatorartigen Ga_{Cu}-Defekts deutlich größer als der entsprechende In_{Cu}-Defekt im CuInSe₂ (-0.49 eV statt -0.25 eV für den Übergang von neutraler zu positiver Ladung bzw. -0.69 eV statt -0.34 eV für den Übergang der einfach positiven Ionisierung zur zweifach positiven Ionisierung).

Zu den intrinsischen Effekten in reinem CuInSe₂ bzw. CuGaSe₂ kommt die Tatsache, daß die untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Proben Mischsysteme sind, d.h. es können erstens mehr Effekte gleichzeitig auftreten und zweitens zusätzliche Defekte entstehen. Daher sind die angegebenen Zahlenwerte mit Vorsicht zu betrachten was ihren absoluten Wert angeht, besonders wenn man sie mit realen Probensystemen vergleicht. Dennoch können Sie ein Anhaltspunkt bei der Interpretation der experimentellen Daten sein.

Gerade in den Arbeiten von Neumann *et al.* (1978) finden sich schon Ende der siebziger Jahre Untersuchungen an CIS-Einkristallen, bei denen die Autoren durch Hall-Messungen für verschiedene Akzeptoren und Donatoren Aktivierungsenergien messen. Hier finden sich auch Angaben zu den vermuteten Defekten, die die Autoren mit den jeweiligen Wachstumsbedingungen (z.B. Se-Mangel bei der Herstellung) und den Ergebnissen ihrer Berechnungen nach Tabelle 3.2 begründen (Neumann *et al.*, 1978) (Neumann *et al.*, 1981) (Neumann *et al.*, 1983). Von großem Interesse sind auch die Arbeiten von Wolf *et al.* (1997), die im Rahmen des Forsol-Forschungsverbundes CIS-Einkristalle hergestellt und diese mit Hall-Messungen charakterisiert haben. Die Autoren postulieren für ihre CIS-Einkristalle ein zwei-Akzeptor- ein-Donatormodell (Wolf *et al.*, 1997).

In (Schroeder *et al.*, 1998) finden sich Untersuchungen an epitaktisch gewachsenen Cu(In_(1-x)Ga_x)Se₂-Dünnschichten mit einer Variation des Ga-Gehaltes von $x = 0.03$ bis 1. Die Charakterisierung geschah ebenfalls mit Hilfe von Hall-Messungen. Die quantitativen Ergebnisse der oben angesprochenen Arbeiten und einiger anderer finden sich in Tabelle 3.2.

Tabelle 3.1: Die zwölf intrinsischen Defekte von CuInSe₂ und ihre Übergangsenergien (Abstand des Leitungs- bzw. Valenzbandes zum Donator- bzw. Akzeptorzustand). δE bezeichnet die Bildungsenergien für die intrinsischen Defekte. V steht für vacancy, also für eine entsprechende Fehlstelle, der Index i steht für interstitial, also ein Zwischengitteratom und Cu_{In} steht beispielsweise für ein Kupferatom auf einem Indiumplatz. Diese Tabelle stammt aus (Rau & Schock, 1999). Die ursprünglichen Daten stammen aus (Zhang *et al.*, 1998) (fettgedruckt) und (Neumann, 1983)(normale Schrift).

a) kovalente, b) ionische Bindung

Defekte (Übergangsenergien und Bildungsenergien in eV)												
Übergang	V_{Cu}	V_{In}	V_{Se}	Cu_i	In_i	Se_i	In_{Cu}	Cu_{In}	Se_{Cu}	Cu_{Se}	Se_{In}	In_{Se}
(-/0)	0.03	0.17						0.29				
	0.03	0.04	0.04 ^a			0.07		0.05		0.13	0.08	
(-/2-)		0.41						0.58				
(2-/3-)		0.67										
(0/+)				0.2			0.25					
			0.11 ^b	0.08	0.07		0.04		0.06			0.09
(+/2+)							0.34					
δE	0.60	3.04		2.88			3.34	1.54				
	2.9	2.8	2.6	4.4	9.1	22.4	1.4	1.5	7.5	7.5	5.5	5.0

3.3 Extrinsische Defekte in Cu(In,Ga)Se₂

Im Kapitel 2 wurde schon auf die Rolle des Natriums beim Wachstum der Absorberschicht hingewiesen. Unumstritten ist, daß es die Qualität der Solarzellen deutlich erhöht, bzw. daß ohne Natrium die Herstellung von guten Solarzellen aus Cu(In,Ga)Se₂ gar nicht möglich ist. Was allerdings die genaue mikroskopische Ursache für diese Qualitätssteigerung ist, wird immer noch heftig und teilweise widersprüchlich diskutiert. Auf alle Fälle wirkt sich das Natrium erstens auf die Struktur des Materials aus und zweitens verändern sich auch die elektrischen Eigenschaften. Es gibt einige Hinweise, daß das Natrium, nachdem es seinen Dienst während des Filmwachstums geleistet hat, sich zu einem großen Teil an der Oberfläche des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers wiederfindet, auf der dann die CdS-Schicht aufgeschieden wird (Niles *et al.*, 1997) (Bodegard *et al.*, 1994). Sicher ist aber auch, daß sich das Natrium ebenfalls im Absorbermaterial und dort in

den Körnern verstärkt in den Korngrenzen einbaut. Die Arbeiten (Niles *et al.*, 1997) und (Niles *et al.*, 1999) beinhalten nicht nur ausgezeichnete experimentelle Ergebnisse, sondern geben auch einen guten Überblick über die bisherigen Annahmen über die Rolle und die Lokalisation des Natriums bei bzw. nach der Herstellung. Ich möchte hier nur die Ergebnisse herausgreifen, in denen das Natrium direkte Defekte im Cu(In,Ga)Se₂-Absorber erzeugt. So kommen die Autoren in (Niles *et al.*, 1997) aufgrund ihrer experimentellen Untersuchungen mit XPS (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) zu dem Schluß, daß sich das Natrium an Selen bindet, und sich somit auf In- bzw. Ga-Plätzen befinden müßte. Es entstehen also Na_{In}- bzw. Na_{Ga}-Defekte. Derartige Defekte wirken nach Ansicht der Autoren als akzeptorartige Störstellen. Diese Behauptung stimmt überein mit dem Ergebnis aus (Rau *et al.*, 1998b), daß das Natrium zu einer zusätzlichen Dotierung führt. In (Niles *et al.*, 1999) werden Untersuchungen mit räumlich hochauflösender Feld-Effekt-Auger-Elektronenspektroskopie gemacht. Es konnte deutlich gezeigt werden, daß sich das Natrium fast ausschließlich an den Korngrenzen wiederfindet. Die Ursache für die positive Rolle des Natriums für die Solarzelleneigenschaften ist nach Ansicht der Autoren mehr in ihrer Wirkung an den Korngrenzen zu finden.

In einer weiteren aktuellen Arbeit (Kronik *et al.*, 1998) beschreiben die Autoren den positiven Effekt des Natriums in seiner katalytischen Wirkung auf die Oxidation und damit die Passivierung der Korngrenzen. Dies sei hier erwähnt, da durch den Sauerstoff noch ein weiteres Element hinzukommt, das nötig ist, um gute Solarzellen herzustellen (Tuttle *et al.*, 1996). Es wird vermutet, daß der positive Effekt der Oxidation in einer Passivierung der Se-Defekte durch In-O-Bindungen besteht (Kronik *et al.*, 1998).

Weitere Elemente, die sich in den CIGS-Absorber einbauen und damit Defekte erzeugen können, sind die Atome aus der Pufferschicht. Man darf nicht vergessen, daß die CdS-Schicht in einem naßchemischen Prozeß (also aus der Lösung) aufgebracht wird. Ein zweiter wichtiger Punkt ist die durch die feinkristalline, körnige Struktur des CIGS gegebene große Oberfläche der Absorberschicht. In der Literatur gibt es sowohl Hinweise auf den Einbau des Schwefels (Kushiya *et al.*, 1997a) in die CIGS-Schicht, als auch auf den Einbau des Cadmiums (Wada *et al.*, 1998) (Ramanathan *et al.*, 1998). Vermutlich werden diese Elemente nur sehr nahe der Grenzfläche in den Absorber eingebaut. Die Grenzfläche ist wiederum für den Transport der Ladungsträger aus der Solarzelle und damit für den Wirkungsgrad von höchster Bedeutung.

Es wurden bereits Versuche unternommen, CIS extrinsisch zu dotieren. Auch wenn dies sehr schwierig ist, wurde in (Migliorato *et al.*, 1975) gezeigt, daß die Zugabe von Zink oder Cadmium flache Donatoren erzeugt. In (Neumann *et al.*, 1981) stellen die Autoren die These auf, daß Eisenverunreinigungen einen tiefen Akzeptor ($\Delta E = 400$ meV) bilden können, indem sich ein Fe²⁺-Ion auf einen

In-Platz setzt.

Die letzten Abschnitte haben sich mit möglichen intrinsischen und extrinsischen Defekten von CIS bzw. CIGS befaßt. Im nächsten Abschnitt werde ich konkret die bisherige Anwendung der Meßmethoden Deep-Level Transient Spectroscopy (DLTS) und Admittanzspektroskopie sowohl bei Einkristallsystemen, als auch bei Dünnschichtsolarzellen darstellen.

3.4 Spektroskopisch detektierte Defekte

Ich möchte die bisherigen Ergebnisse von Admittanzspektroskopie- und DLTS-Messungen zunächst chronologisch kurz darstellen. Dabei werde ich zuerst die Resultate von Messungen an Einkristallsystemen und dann die Resultate an polykristallinen Dünnschichtsolarzellen diskutieren. Wo nicht anders erwähnt, wurden die Untersuchungen mit DLTS vorgenommen.

3.4.1 Ergebnisse an Einkristallen

Die Autoren von (Li & Shih, 1983) befaßten sich mit Schottky-Kontakten, aber auch mit CIS-p-n-Kontakten. Sie fanden für die Al/p-CIS-Schottky-Kontakte zwei Majoritätsstörstellen ($\Delta E = 520$ meV und $\Delta E = 186$ meV). Für den p-n-Übergang wurde eine Störstelle für Elektronen mit einer Tiefe $\Delta E = 182$ meV gefunden. Ebenfalls eine Elektronenstörstelle wurde für den Au/n-CIS-Schottkykontakt detektiert ($\Delta E = 335$ meV).

In der Arbeit (Hanak *et al.*, 1989) wurden Untersuchungen an CdZnS/p-CIS-Heterokontakten gemacht. Die Kapazitätstransienten wurden direkt mit Hilfe eines doppeltexponentiellen Fits (vgl. Kap. 4) ausgewertet. Dadurch konnten zwei tiefe Majoritätsstörstellen ($\Delta E = 423$ meV und 498 meV) identifiziert werden.

Grundlage der Arbeiten in (Abou-Elfotouh *et al.*, 1990) waren die Schottky-Kontakte Al/p-CIS, Au/n-CIS und ein (Cd,Zn)S/p-CIS-Heterokontakt. Für den Heterokontakt wurden zwei tiefe Majoritätsstörstellen identifiziert ($\Delta E = 234$ meV und 481 meV). Der Al/p-CIS-Schottkykontakt wies eine Majoritätsstörstelle auf ($\Delta E = 166$ meV). Für die Schottkykontakte auf n-CIS waren ein flacher und ein tiefer Defekt Ergebnis der Untersuchungen ($\Delta E = 105$ meV und 365 meV). Ich möchte bei dieser Arbeit anmerken, daß die Autoren möglicherweise den Überblick über ihre Proben verloren haben, denn in (Moutinho *et al.*, 1993) werden die Arrheniusdarstellungen, die zu einer Aktivierungsenergie von $\Delta E = 234$ meV und 481 meV führten und die in obiger Arbeit noch dem Heterokontakt zugeordnet werden, plötzlich einem Al/p-CIS Schottky-Kontakt zugeordnet.

In (Bakry & Elnaggar, 1996) wurden acht Al/CIS-Schottky-Kontakte untersucht. Die Autoren fanden acht verschiedene Aktivierungsenergien. Es wurde der Versuch unternommen, diese den in (Neumann *et al.*, 1981) vorgeschlagenen Defekten zuzuordnen. So ordnen die Autoren eine Störstelle mit $\Delta E = 87$ meV dem In_{Se} -Defekt zu. Der In_{Cu} -Defekt wird für eine Störstelle mit $\Delta E = 39$ meV verantwortlich gemacht und die Kupfervakanz V_{Cu} soll einen Defekt mit $\Delta E = 30$ meV erzeugen.

Die Reduzierung von Defekten durch Tempern unter Ar-Atmosphäre war Gegenstand der Untersuchung von (Lam *et al.*, 1996) und (Lam *et al.*, 1998). Dabei wurden ZnO/CdS/CIS-Heterokontakte untersucht. Für die getemperten Kontakte wurden eine tiefe Majoritätenstörstelle mit $\Delta E = 0.32$ eV und eine Minoritätenstörstelle mit $\Delta E = 0.55$ eV identifiziert.

Die bisherigen Untersuchungen an Einkristallen ergeben also kein einheitliches Bild. Offensichtlich sind die Defekte extrem von den Herstellungsbedingungen abhängig und schwer zu reproduzieren. Insbesondere ist die direkte Zuordnung der gemessenen Defekte zu mikroskopischen Defekten kaum möglich.

3.4.2 Ergebnisse an Dünnschichtsolarzellen

Die ersten Untersuchungen an CIS-Dünnschichtsolarzellen wurden an (Cd,Zn)S/CIGS-Heterostrukturen gemacht. Erst später versuchte man, die CdS-Schicht ($E_G = 2.4$ eV) möglichst dünn zu machen und die Frontelektrode durch einen Halbleiter mit einer größeren Bandlücke (ZnO, $E_G = 3.3$ eV) zu ersetzen, um den Kurzschlußstrom zu erhöhen. Die Untersuchungen an einer (Cd,Zn)S/ZnO-Heterostruktur in (Ahrenkiel, 1986) führten zu dem Ergebnis, daß im Cu-armen CIS zwei Minoritätendefekte mit $\Delta E = 39$ meV und $\Delta E = 78$ meV existieren, die allerdings durch Ausheizen an Luft verschwinden. Außerdem wurden bei dieser Heterostruktur Grenzflächendefekte durch Photokapazitätsmessungen gefunden. Zum damaligen Zeitpunkt wurde die Rekombination über Grenzflächen als der dominierende Rekombinationsmechanismus angesehen (vgl. z.B. auch (Ruberto & Rothwarf, 1987)).

Die Autoren von (Christoforou *et al.*, 1989) finden in einem CdS/CIS-Heterokontakt eine sehr tiefe Majoritätsstörstelle, bei der sich das DLTS-Signal nur mit einer energetischen Verteilung ($\Delta E = 0.7 \pm 0.05$ eV) erklären läßt. Weiterhin finden die Autoren eine Minoritätenstörstelle mit $\Delta E = 0.35$ eV, die allerdings keine energetische Verteilung hat. Die Autoren ziehen zudem die Ergebnisse von (Ahrenkiel, 1986) in Zweifel. Nach ihrer Auswertung der Daten von Ahrenkiel *et al.* (1986) bestimmen sie Aktivierungsenergien von 130 meV und 90 meV statt 39 meV und 78 meV.

Mit Hilfe der Admittanzspektroskopie konnten (Santamaria *et al.*, 1989) für stöchiometrische, bzw. leicht In-reiche Absorber einer CdS/CIS-Solarzelle eine

flache Minoritätenstörstelle nachweisen ($\Delta E = 80$ meV).

In (Abou-Elfotouh *et al.*, 1991) werden die Ergebnisse an Einkristallsystemen aus (Abou-Elfotouh *et al.*, 1990) (s.o.) noch einmal aufgegriffen und mit Ergebnissen von einer (Cd/Zn)S/CIS-Dünnschichtsolarzelle verglichen. Allerdings läßt sich auch hier keine Korrelation der beiden Ergebnisse feststellen, denn das DLTS-Spektrum für die Solarzelle ergibt nur eine sehr tiefe Majoritätenstörstelle mit $\Delta E = 530$ meV. Diese Störstelle wurde zudem erst nach einem zusätzlichen Ausheizschritt detektiert.

Admittanzspektroskopie an CdS/CIS-Dünnschichtsolarzellen ergab in (Striffler & Bates, 1998) eine dominante Majoritätsstörstelle mit einem Abstand vom Valenzband von $\Delta E = 270$ meV. Allerdings war hier der Wirkungsgrad der untersuchten Solarzellen mit $\eta = 2\% - 3\%$ sehr gering.

In (Kuranouchi & Konagai, 1995) waren ZnO/CdS/CIS-Dünnschichtsolarzellen Gegenstand der Untersuchung. Für Absorber, die durch Flüssigphasen-Selenisierung hergestellt wurden, konnten flachere Majoritätsstörstellen detektiert ($\Delta E = 78$ meV bis 186 meV) werden, für Absorber, die durch Gasphasen-Selenisierung hergestellt wurden ($\Delta E = 160$ meV bis 226 meV).

In (Igalson & Stolt, 1997) wurden ZnO/CdS/CIGS-Dünnschichtsolarzellen untersucht. Die gefundenen Minoritätenstörstellen werden von den Autoren als Grenzflächenzustände interpretiert. Die energetische Tiefe der Störstellen muß also demnach als Abstand der Leitungsbandkante vom Fermi-niveau interpretiert werden. Als Zahlenwerte wurden Energiedifferenzen von $\Delta E = 84$ meV bis $\Delta E = 180$ meV gefunden. Allerdings sind diese Werte abhängig von der Vorbehandlung der Probe.

Durch Messung des differentiellen Leitwertes bei der Admittanzspektroskopie konnte in (Rau *et al.*, 1996) an ZnO/CdS/CIGS-Dünnschichtsolarzellen ein flacher Defekt ($\Delta E = 75$ meV) gemessen werden, der mit dem Na-Gehalt des Absorbers korreliert ist. Auch hier ist die Tiefe dieses Zustandes abhängig von der Vorbehandlung. Aufgrund der dortigen Experimente wird der Defekt als akzeptorartig interpretiert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es bisher sehr wenige Ergebnisse gibt, die untereinander gut zusammen passen. Insbesondere müssen die absoluten Zahlenwerte mit Vorsicht betrachtet werden, wenn man die Ergebnisse quantitativ vergleichen will, da sehr oft, vor allem natürlich bei älteren Veröffentlichungen, das Phänomen der Metastabilitäten im CIS noch nicht in die Betrachtungen einbezogen wurde. Diese Metastabilitäten können je nach Defekt die gemessenen Aktivierungsenergien selbst in CIS-Einkristallen drastisch beeinflussen (Seifert *et al.*, 1998), so daß ein quantitativer Vergleich mit theoretischen Berechnungen sehr schwierig wird. Allerdings scheint eine Majoritätenstörstelle mit einer Tiefe von 250 meV bis 300 meV häufig, und in verschiedenen CIGS-Systemen

vorzukommen (Igalson *et al.*, 1995), (Herberholz, 1998b), (Walter *et al.*, 1996).

Das momentane Verständnis der verschiedenen Metastabilitätsmechanismen im CIGS ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

3.4.3 Metastabilitäten in Cu(In,Ga)Se_2

Lichtinduzierte Veränderungen der elektrischen Eigenschaften sind bei Solarzellen ein besonders kritisches Phänomen. Bei Solarzellen aus amorphem Silizium zum Beispiel kommt es durch den sogenannten Staebler-Wronski-Effekt zu einem signifikanten Absinken der Leerlaufspannung unter Beleuchtung (Staebler & Wronski, 1977). Die Degradation unter Beleuchtung ist eine inhärente Eigenschaft von amorphem Silizium und hat die technologische Entwicklung des Materials deutlich behindert. Auch bei Solarzellen auf Basis des Halbleiters Cu(In,Ga)Se_2 werden sehr oft Veränderungen der Leerlaufspannung unter Beleuchtung gemessen (vgl. z.B. (Ruberto & Rothwarf, 1987), (Sasala & Sites, 1993) oder (Meyer, 1999)). Beruhigend dabei ist, daß die Leerlaufspannung unter Beleuchtung ansteigt, oft verbunden mit einer Erhöhung des Füllfaktors, sodaß der Wirkungsgrad der Solarzelle unter Beleuchtung ansteigt (Rau *et al.*, 1998c). Der Effekt ist teilweise so groß, daß das sogenannte *light-soaking* mittlerweile angewendet wird, um den Wirkungsgrad der Solarzelle zu erhöhen (Kushiya *et al.*, 1997b), (Toyosawa & Tanaka, 1997). Allerdings ist dieser Effekt reversibel, d.h. durch Temperaturerhöhung läßt sich die Leerlaufspannung, und damit der Wirkungsgrad wieder erniedrigen. Diese reversible, bzw. metastabile Veränderung der Leerlaufspannung ist verbunden mit einer reversiblen Veränderung der kapazitiven Eigenschaften und der elektrischen Eigenschaften (vgl. z.B. (Schmitt, 1998) (Engelhardt *et al.*, 1998b) (Meyer, 1999)). Während man bei CdS/CIS-Solarzellen häufig die CdS/CIS-Grenzfläche als Ursache für diese Phänomene betrachtete (Ruberto & Rothwarf, 1987), erhärtet sich heute immer mehr die Meinung, es handele sich um eine Eigenschaft des CIGS-Absorbers (Igalson & Schock, 1996) (Meyer, 1999).

Für einen Effekt im CIGS-Absorbermaterial spricht auch, daß sowohl in polykristallinen Filmen, als auch in CIS-Einkristallen persistente Photoleitung, also eine lichtinduzierte Leitfähigkeitserhöhung, die Stunden und Tage nach dem Abschalten des Lichts bestehen bleibt (Seifert *et al.*, 1998). Der Begriff persistente Photoleitung hat sich eingebürgert, obwohl man strenggenommen die Leitfähigkeit des Materials untersucht. Das Phänomen der persistenten Photoleitung läßt sich sehr gut mit den anderen beobachteten reversiblen Phänomenen über eine Gitterrelaxation (im engl. *large lattice relaxation*, LLR) verbinden (Meyer, 1999): durch den persistenten Einfang von Elektronen in einen LLR-Defekt wird die freie Löcherdichte erhöht, was die persistente Photoleitung erklärt. Gleichzeitig kommt es durch die gefangenen Elektronen zu einer erhöhten negativen Raumladungsdichte. Dies verändert den Potentialverlauf in der Raum-

ladungszone so, daß die Raumladungszone verkleinert wird und die Kapazität des Heterokontaktes vergrößert wird. Durch die Verkleinerung der Raumladungszone wird die Shockley-Read-Hall-Rekombination (Shockley & Read., 1952) (Hall, 1952) über tiefe Defekte vermindert und damit die Leerlaufspannung erhöht.

Einen etwas anderen Ansatz verfolgen die Autoren in (Dirnstorfer *et al.*, 1998), die ein Potentialfluktuationsmodell vorschlagen, das die Ergebnisse ihrer Photoluminiszenzmessungen an In-reichen CIGS-Schichten und Solarzellen erklärt. Ein solches Modell könnte prinzipiell auch metastabile Effekte erklären (Meyer, 1999).

Weiterhin gibt es Hinweise darauf, daß Cu-Ionen im Halbleiter migrieren können (Cahen & Chernyak, 1997). So machen die Autoren in (Nádaždy *et al.*, 1998) DLTS-Messungen an p-CIS-Schottkykontakten, die bei 490 K in Rückwärtsrichtung vorgespannt sind. Dadurch kommt es zum Verschwinden einer Löcherstörstelle mit einem Abstand von 260 meV vom Valenzband. Gleichzeitig entsteht eine neue Löcherstörstelle mit $\Delta E = 490 \text{ meV}$. Durch Anlegen einer Vorwärtsspannung bei der gleichen Temperatur läßt sich dieser Effekt teilweise rückgängig machen. Nach Meinung der Autoren ist die Ursache für die 260 meV tiefe Löcherstörstelle der Defekt Cu_{In} (vgl. Tab. 3.2). Auch wenn 490K im Vergleich zu den Betriebstemperaturen schon recht hoch ist, ist trotzdem nicht völlig auszuschließen, daß dieser Effekt im täglichen Betrieb sich bemerkbar macht. Allerdings muß dieser Effekt nicht schädlich sein, wie in (Rau *et al.*, 1998c) postuliert, sondern könnte geradezu der Grund für die exzellente Beständigkeit der Solarzellen gegen harte Strahlung sein, wie man sie beim Einsatz im Weltraum vorfindet (Schock, 1998).

Es ist also zu diesem Zeitpunkt nicht völlig geklärt, wie die Bildung des ZnO/CdS/CIGS-Heterokontaktes und die genauen mikroskopischen Vorgänge zusammenhängen. Bisher gibt es eine Fülle von Einzelinformationen, die sich noch nicht so recht zu einem einheitlichen klaren Bild zusammenfügen lassen. Metaphorisch gesprochen gibt es viele Mosaiksteinchen, und in dem Mosaik sind auch schon erste, durchaus deutliche Strukturen zu erkennen. Doch ein Effekt verhindert, daß die Strukturen einfach zu einem Bild erweitert werden können: Das Material Cu(In,Ga)Se₂ zeigt metastabile Effekte, d.h. die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle verändern sich unter Beleuchtung und bei Temperaturbehandlung selbst innerhalb der für die reale Anwendung typischen Größen (Lichtleistung einige mW/cm² und Temperaturen um 50°C). Mit unserer Metapher gesprochen: das Bild bewegt sich!

Tabelle 3.2: Diese Tabelle zeigt die Ergebnisse von bisher gefundenen, vermutlich intrinsischen Defekten in CIS- und CIGS-Einkristallen. Die Untersuchungen geschahen mittels Hall-Messungen. ΔE bezeichnet den Abstand des Donator bzw. Akzeptor-Zustandes vom Valenz- bzw. Leitungsband. Teilweise angegeben sind die von den Autoren vermuteten Defekte.

Probensystem	Art	ΔE	Defekt	Ref.
n-CIS	Donator	220meV		(Neumann <i>et al.</i> , 1978)
n-CIS	Donator	10meV	V_{Se}	(Neumann <i>et al.</i> , 1981)
n-CIS	Akzeptor	35meV	V_{In}	(Neumann <i>et al.</i> , 1981)
n-CIS	Akzeptor	100meV	Se_i	(Neumann <i>et al.</i> , 1981)
n-CIS	Donator	80meV		(Neumann <i>et al.</i> , 1983)
p-CIS	Akzeptor	20meV		(Irie <i>et al.</i> , 1979)
p-CIS	Akzeptor	28meV		(Irie <i>et al.</i> , 1979)
n-CIS	Donator	12meV		(Irie <i>et al.</i> , 1979)
n-CIS	Donator	180meV		(Irie <i>et al.</i> , 1979)
p-CIS	Akzeptor	220-300meV		(Wolf <i>et al.</i> , 1997)
p-CIS	Akzeptor	70-90meV		(Wolf <i>et al.</i> , 1997)
p-CIS	Donator	?		(Wolf <i>et al.</i> , 1997)
p-Cu(In ₈₅ ,Ga ₁₅)Se ₂	Akzeptor	39meV		(Schroeder <i>et al.</i> , 1998)
p-Cu(In ₈₅ ,Ga ₁₅)Se ₂	Akzeptor	150meV		(Schroeder <i>et al.</i> , 1998)

Kapitel 4

Meßmethoden und Versuchsanordnungen

Eine sehr naheliegende Untersuchungsmethode für Solarzellen, die ja nicht nur ein physikalisch interessantes Probensystem darstellen, sondern letztendlich der Strahlungswandlung, also der Umwandlung von optischer in elektrische Energie dienen, ist die Messung der Quantenausbeute. Bei dieser Messung wird die Anzahl der eingesammelten Ladungsträger in Abhängigkeit von der Wellenlänge der eingestrahlten Photonen bestimmt. Die elektronische Struktur des Bauelements sowie sein Charakter als elektronisch sperrender Heteroübergang legen als komplementäre Methoden kapazitive Messungen wie Admittanzspektroskopie und DLTS nahe. Kapazitive Spektroskopie sperrender Übergänge nutzt die Tatsache, daß ihre Raumladungszone in erster Näherung einen Plattenkondensator darstellt. Zusätzlich kann das Laden und Entladen elektrischer Defekte in der Raumladungszone zur Kapazität beitragen. Die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit dieses Lade- und Entladevorgangs werden zur Spektroskopie dieser Defekte benutzt. Die Admittanzspektroskopie wird schon seit längerer Zeit in unserer Arbeitsgruppe erfolgreich angewandt (Schmitt, 1998) (Meyer, 1999). Das Spektrum der kapazitiven Methoden in unserer Arbeitsgruppe wurde im Rahmen dieser Dissertation um die Methode der Deep-Level Transient Spectroscopy (DLTS) erweitert.

Ich habe in Kapitel 3 ausführlich die Probleme bei der Bestimmung von Defekten in CIGS diskutiert. Zum einen sind viele Defekte möglich, zum anderen besteht das Problem der Metastabilität, d.h. die Defekte verändern die elektronischen Eigenschaften des Materials je nach Vorbehandlung (Wärme, Beleuchtung etc.). Die bisherigen Arbeiten ergeben oft widersprüchliche Interpretationen von ähnlichen Phänomenen. Ich sehe es daher als unerlässlich, komplexe Probensysteme mit mehreren komplementären Meßmethoden zu untersuchen, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Aus demselben Grund ist ein detailliertes Verständnis

der Meßmethoden nötig. Eine viel diskutierte Frage auf diesem Gebiet ist, ob ein Defekt nun von einer Störstelle an einer Grenzfläche herrührt, oder ob diese im Volumen des Absorbermaterials lokalisiert ist. Ich werde daher, nachdem ich die Standardmeßmethoden Quantenausbeute-Messungen, Admittanzspektroskopie und Majoritäten- bzw. Minoritäten-DLTS besprochen habe, auch auf spezielle Methoden eingehen. So erlaubt es die Reverse-DLTS auch, Grenzflächenzustände zu unterscheiden. Eine weitere wichtige Methode ist die der Laplace-DLTS, mit der es durch Anwendung einer inversen Laplace-Transformation möglich ist, auch energetisch benachbarte Störstellen spektroskopisch zu trennen. Dieses Kapitel soll also auch in die Anwendung dieser Methoden einführen.

4.1 Quantenausbeute

Methode Zur Bestimmung der Quantenausbeute wird die Solarzelle mit Licht verschiedener Wellenlänge λ bestrahlt und der resultierende Strom im Kurzschluß gemessen. Man bestimmt also die *spektrale Antwort* der Solarzelle $s(\lambda)$ mit der Einheit [A/Wm]. Die externe Quantenausbeute (EQE), d.h. die Anzahl der eingesammelten Elektron-Loch-Paare pro *eingefallenen* Photonen läßt sich dann folgendermaßen bestimmen,

$$EQE(\lambda) = s(\lambda) \frac{hc}{e\lambda}, \quad (4.1)$$

wobei e die Elementarladung, h das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Man unterscheidet von der externen die interne Quantenausbeute IQE, bei der die Reflexion $R(\lambda)$ berücksichtigt wird. Man setzt also die Anzahl der *eingedrungenen* Photonen ins Verhältnis zu den eingesammelten Ladungsträgern. Beide Größen stehen in einem einfachen Zusammenhang: $IQE = EQE/(1 - R)$.

Ein wichtiger Aspekt der Quantenausbeute ist, daß diese Messung eine Tiefenauflösung der Absorptions- und Einsammeleigenschaften der Solarzelle ermöglicht. Denn nach dem Beer-Lambert'schen Gesetz (Bergmann & Schäfer, 1978) dringt Licht einer bestimmten Wellenlänge λ je nach Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ des Halbleitermaterials unterschiedlich tief in die Probe ein:

$$\phi(\lambda, x) = \phi_0 \exp -(\alpha(\lambda)x). \quad (4.2)$$

Dabei ist x die Eindringtiefe und ϕ_0 die auftreffende Lichtintensität. Licht mit größeren Wellenlängen wird also tiefer im Halbleitermaterial absorbiert.

Meßaufbau Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau, wie er im Rahmen einer Diplomarbeit in unserer Arbeitsgruppe realisiert worden ist (Bornemann,

1997). Das Beleuchtungssystem besteht aus einer Xenon-Kurzbogenlampe, deren Spektrum bis in den ultravioletten Bereich ($< 300nm$) reicht, einer Halogenlampe, die insbesondere im roten bis infraroten Bereich eingesetzt wird, und einem Drehspeigel, mit dem wahlweise eine der beiden Lampen in den Strahlengang eingekoppelt werden kann.

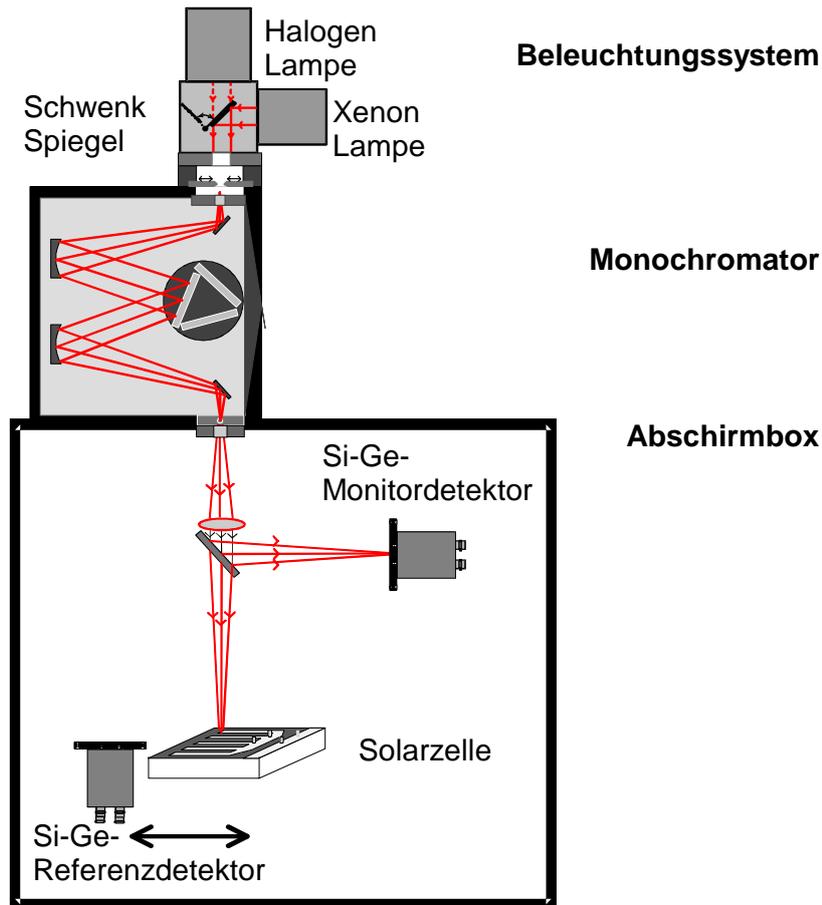


Abbildung 4.1: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Quantenausbeute nach (Bornemann, 1997)

Das Licht wird dabei periodisch moduliert, um Lock-In-Technik zu ermöglichen. Das weiße Licht wird in einem Monochromator spektral zerlegt. Um den vollen Wellenlängenbereich, in dem die Solarzellen aktiv sind, in einem Meßgang aufnehmen zu können, ist dieser Monochromator mit einer Wechsellvorrichtung für die Dispersionsgitter ausgestattet. Das monochromatische Licht tritt dann in einen Kasten ein, der das Umgebungslicht von der Probe abschirmt. Mit einer Linse wird das Licht auf die Solarzelle bzw. auf die Referenzdiode fokussiert.

Ein Strahlteiler lenkt einen Teil des Lichts auf eine Monitordiode, die kurzfristige Schwankungen in der Lichtintensität mitprotokollieren kann. Im ersten Teil der Messung wird die geeichte Referenzdiode in den Strahlengang eingefahren. Mit ihr wird die Anzahl der Photonen bei der jeweiligen Wellenlänge λ durch eine Messung des Kurzschlußstromes und Umrechnung nach der Eich-tabelle bestimmt. Im zweiten Teil der Messung wird die Solarzelle in den Strahlengang gefahren und der Kurzschlußstrom gemessen.

Sämtliche hier vorgestellten Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.2 Kapazitive Methoden

Im folgendem will ich die zentralen Punkte einer theoretischen Beschreibung der kapazitiven Meßmethode an sperrenden Halbleiterkontakten herausgreifen. Für eine weitergehende Behandlung sei z.B. auf das Lehrbuch (Schroder, 1990) verwiesen.

Ob nun eine Störstelle als Dotierung oder als Rekombinationszentrum wirkt, hängt von vielen Faktoren ab. Generell kann man sagen, daß, je näher das Energieniveau einer Störstelle bei der Bandmitte des Halbleiters liegt, desto eher tendiert sie dazu, als Rekombinationszentrum zu wirken. In jedem Fall kann eine solche Störstelle theoretisch von einem Elektron oder einem Loch besetzt sein. Schon 1952 haben Shockley, Read (Shockley & Read., 1952) und Hall (Hall, 1952) unabhängig voneinander eine statistische Beschreibung der Einfang- und Emissionsprozesse einer Störstelle gegeben. Bei Rekombination über tiefe Störstellen hat sich daher der Name Shockley-Read-Hall-Rekombination, oder kurz SRH-Rekombination eingebürgert. Im Lehrbuch (Schroder, 1990) findet sich eine gute Darstellung der mathematischen Beschreibung der Emissions- und Einfangprozesse und die Auswirkung auf die kapazitiven Meßmethoden. Die wesentlichen Aspekte zu diesem Thema möchte ich im folgenden Kapitel darstellen und die grundlegenden Gleichungen, die für die Admittanz und DLTS wichtig sind, herleiten.

4.2.1 Physikalische Grundlagen

Für die Shockley-Read-Hall-Rekombination der Ladungsträger über eine Störstelle mit der Energie E_T gibt es vier grundsätzliche Prozesse: den Einfang von Elektronen mit dem Einfangkoeffizienten c_n , den Einfang von Löchern mit c_p , die Emission von Elektronen mit dem Emissionskoeffizienten e_n , sowie die Emission von Löchern mit e_p . Daraus resultieren dann die Besetzungskonzentrationen für Elektronen, n_T , und für Löcher, p_T . Die Summe dieser beiden Größen

muß die gesamte Störstellenkonzentration ergeben: $N_T = n_T + p_T$. Abbildung 4.2 veranschaulicht diese Prozesse. Eine Abfolge der dort gezeigten Prozesse (a) und (c) entspricht einem Rekombinationsereignis, (b) und (d) einem Generationsereignis.

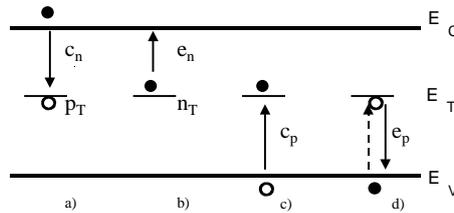


Abbildung 4.2: Schematisches Banddiagramm eines Halbleiters mit einem Störstellenenergieniveau E_T . a) Elektroneneinfang, b) Elektronenemission, c) Löchereinfang, d) Löcheremission (gestrichelt: entspricht einem Elektroneneinfang aus dem Valenzband)

Die Abkürzung G steht im folgenden für Generation von Ladungsträgern, die Abkürzung R steht für Rekombination. Für diese zeitabhängigen Prozesse lassen sich aufgrund einer statistischen Beschreibung Differentialgleichungen aufstellen. So entspricht die zeitliche Änderung der Elektronendichte durch ein Generations-Rekombinations-Ereignis (Fall (a) und (b))

$$\frac{dn}{dt}|_{G-R} = e_n n_T - c_n n p_T, \quad (4.3)$$

und entsprechend für die Löcher

$$\frac{dp}{dt}|_{G-R} = e_p p_T - c_p p n_T. \quad (4.4)$$

Der Einfangkoeffizient ist definiert als

$$c_n = \sigma_n v_{th}. \quad (4.5)$$

Dabei ist v_{th} die thermische Geschwindigkeit der Elektronen und σ_n der Einfangsquerschnitt für Elektronen. Anschaulich gesprochen entspricht dieses Produkt dem Volumen, das ein Elektron während einer bestimmten Zeit (aufgrund seiner thermischen Geschwindigkeit) durchstreift. Je größer dieses ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, von der Störstelle eingefangen zu werden. Um die zeitliche Veränderung der Besetzung der Störstelle zu berechnen, muß man nun beide Terme voneinander subtrahieren, und man erhält

$$\left. \frac{dn_T}{dt} \right|_{G-R} = \frac{dp}{dt} - \frac{dn}{dt} = (c_n n + e_p)(N_T - n_T) - (c_p p + e_n)n_T. \quad (4.6)$$

Im allgemeinen ist diese Differentialgleichung nichtlinear, da die Konzentrationen n und p der Elektronen und der Löcher selbst zeitabhängige Variablen sind. In zwei Fällen kann man diese nichtlineare Gleichung linearisieren:

1. Im Bereich der quasineutralen Zone sind n und p näherungsweise konstant.
2. Im Falle einer in Rückwärtsrichtung vorgespannten Diode sind n und p in der Raumladungszone sehr klein und können vernachlässigt werden.

Um die Grundlage für die bei uns angewandten kapazitiven Meßmethoden zu schaffen, lösen wir Gleichung (4.6) für den zweiten Fall, und erhalten für den zeitlichen Verlauf der Besetzungskonzentration für Elektronen

$$n_T(t) = n_T(0)e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{e_p + c_n n}{e_n + c_n n + e_p + c_p p} N_T (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \quad (4.7)$$

wobei $n_T(0)$ der Besetzungskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ entspricht, und $\tau = 1/(e_n + c_n n + e_p + c_p p)$ eine für die Störstelle charakteristische Zeit ist. Der Grenzwert für $t \rightarrow \infty$, also die Konzentration der Besetzung im stationären Zustand, wird zu

$$n_T = \frac{e_p + c_n n}{e_n + c_n n + e_p + c_p p} N_T. \quad (4.8)$$

Im folgenden möchte ich die Gleichungen für einen p-Halbleiter vereinfachen. In einem p-Halbleiter kann man die Elektronenkonzentration n vernachlässigen. Aus Gleichung (4.7) wird dann

$$n_T(t) = n_T(0)e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{e_p}{e_n + e_p + c_p p} N_T (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \quad (4.9)$$

mit $\tau = 1/(e_n + e_p + c_p p)$. Die Anzahl der besetzten Störstellen in der Probe ist auch abhängig von der angelegten Spannung.

Im Abschnitt 4.2.3 wird die DLTS noch genauer erklärt. Grundsätzlich wird bei dieser Meßmethode eine Rückwärtsspannung an die Probe angelegt, um die Raumladungszone zu vergrößern und damit die Ladungsträger aus den

Störstellen zu entleeren. Mit kurzen Spannungspulsen in Vorwärtsrichtung werden die Störstellen wieder mit Ladungsträgern gefüllt. Die darauf folgende Emission der Ladungsträger aus den Störstellen wird dann kapazitiv über die Weite der Raumladungszone detektiert. Wenn keine Spannung anliegt, sind die Störstellen nahezu alle besetzt, d.h. $n_T \approx N_T$. Im Falle einer angelegten Rückwärtsspannung (Fall 2, s.o.) ergibt sich die Besetzungskonzentration der Störstelle im stationären Zustand zu

$$n_T = \frac{e_p}{e_n + e_p} N_T. \quad (4.10)$$

Der zeitliche Verlauf während des Emissionsprozesses, wenn man die Elektronemission vernachlässigen kann, berechnet sich aus

$$n_T(t) = n_T(0)e^{\frac{-t}{\tau_e}} \approx N_T e^{\frac{-t}{\tau_e}}, \quad (4.11)$$

mit $\tau_e = 1/e_n$. Für den zeitlichen Verlauf des Einfangprozesses dagegen ergibt sich

$$n_T(t) = N_T - [N_T - n_T(0)]e^{\frac{-t}{\tau_c}}, \quad (4.12)$$

mit $\tau_c = 1/c_p p$.

Im folgenden sollen jetzt die grundsätzlichen Auswirkungen von Störstellen auf die Kapazität der Proben erläutert werden.

Auswirkungen auf die Probenkapazität

Die Störstelle im Halbleiter kann je nach Besetzung unterschiedliche Ladungszustände haben. Die Messung der Kapazität ist dabei ein gutes Hilfsmittel, um die Störstellen zu untersuchen. Für eine Schottky-Diode bzw. eine stark asymmetrische n⁺p-Diode ist die Kapazität pro Fläche

$$C = \sqrt{\frac{q\varepsilon_r\varepsilon_0}{2}} \sqrt{\frac{N_{RLZ}}{V_{bi} - V}} \quad (4.13)$$

wobei N_{RLZ} die Summe der effektiven Dotierkonzentration und der Konzentration der tiefen Störstellen in der Raumladungszone ist. Die Abkürzung q bezeichnet die Elementarladung und das Produkt $\varepsilon_r\varepsilon_0$ die Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials. Die von außen angelegte Spannung wird mit V bezeichnet, und V_{bi} steht für das sogenannte built-in-Potential. Ich werde im folgenden alle Kapazitäten flächenbezogen angeben und mit C bezeichnen.

Im allgemeinen ist N_{RLZ} zeitabhängig. Um nun tiefe Defekte zu charakterisieren, kann man entweder auf sogenannte stationäre Messungen zurückgreifen oder den zeitabhängigen Verlauf der Kapazität nach einem (elektrischen oder optischen) Anregungspuls aufnehmen und auswerten. Die Methode der Admittanz entspricht einer stationären Methode, während die DLTS eine transiente Methode

darstellt. Ziel beider Methoden ist es, zumindest den energetischen Abstand der Störstelle zum Valenz- bzw. Leitungsband zu bestimmen. Wichtig ist natürlich auch die Konzentration und die Art der Störstelle. Wir werden in den folgenden Kapiteln noch sehen, daß letzteres am einfachsten mit Hilfe der DLTS möglich ist. Für den allgemeinen zeitabhängigen Fall kann man Gleichung (4.13) für einen p-Halbleiter der Dotierkonzentration N_A folgendermaßen beschreiben:

$$C = \sqrt{\frac{q\varepsilon_r\varepsilon_0 N_A}{2(V_{bi} - V)}} \sqrt{1 - \frac{n_T(t)}{N_A}} \quad (4.14)$$

bzw.

$$C = C_0 \sqrt{1 - \frac{n_T(t)}{N_A}}. \quad (4.15)$$

Im Falle einer homogenen Besetzung der Störstelle innerhalb der Raumladungszone, und solange die Bedingung $N_T \ll N_A$ gilt, d.h. solange die Konzentration der Störstellen im Vergleich zur Grunddotierung klein ist, läßt sich diese Gleichung vereinfachen:

$$C = C_0 \left(1 - \frac{n_T(t)}{2N_A} \right) \quad (4.16)$$

Die Beschreibung von Störstellen mit Hilfe der Besetzungsstatistik nach SRH läßt sowohl den Einfang als auch die Emission von Elektronen und Löchern zu. Im p-Halbleiter sind die Elektronen natürlich die Minoritätsladungsträger und die Löcher die Majoritätsladungsträger.

Zeitlicher Verlauf der Probenkapazität

Um die Zeitkonstante für die Emission von Majoritäten zu bestimmen, muß man zunächst die Diode in Rückwärtsrichtung mit einer Spannung V_R vorspannen, um die Störstellen zu entleeren. Darauf folgend wird die Rückwärtsspannung auf einen Wert V_1 reduziert, und damit werden Ladungsträger in die Störstellen eingefangen. Legt man jetzt wieder die Rückwärtsspannung V_R an, werden die Majoritäten emittiert. Sie verändern damit die Raumladungszonenweite, und lassen sich so kapazitiv detektieren. Setzt man Gleichung (4.11) in Gleichung (4.16) ein, erhält man

$$C = C_0 \left(1 - \frac{n_T(0)}{2N_A} e^{\left(\frac{-t}{\tau_e}\right)} \right). \quad (4.17)$$

Die Raumladungszone ist also kurz nach dem Füllpuls am größten (und damit die Kapazität am kleinsten), und mit zunehmender Zeit wird durch die Majoritätenemission die Raumladungszone immer kleiner, und damit die Kapazität

immer größer. Das bedeutet, daß im Falle der Majoritätenemission die Kapazität nach dem Füllpuls ansteigt. Die physikalischen Informationen über die Störstelle, die ja eigentlich interessiert, sind dabei in der Emissionszeitkonstante τ_e enthalten. Unter der Berücksichtigung halbleiterphysikalischer Grundlagen, unter anderem des Prinzips der detaillierten Bilanz, findet man nach (Schroder, 1990) folgenden Ausdruck für die Emissionszeitkonstante:

$$\tau_e = \frac{e^{(\Delta E/kT)}}{\sigma_p v_{th} N_V}. \quad (4.18)$$

Dabei ist $\Delta E = E_V - E_T$. ΔE ist also der energetische Abstand der Störstelle vom Valenzband, T die Temperatur, k die Boltzmannkonstante, und N_V ist die effektive Zustandsdichte im Valenzband. Diese berechnet sich aus der effektiven Masse der Löcher, m_h , und dem Planck'schen Wirkungsquantum h zu

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (4.19)$$

Die thermische Geschwindigkeit der Löcher läßt sich ebenfalls durch die effektive Masse ausdrücken,

$$v_{th} = \sqrt{3kT/m_n}. \quad (4.20)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen läßt sich die Emissionszeitkonstante für einen temperaturunabhängigen Einfangquerschnitt σ_p wie folgt berechnen:

$$\tau_e T^2 = \frac{e^{\Delta E/kT}}{\gamma_p \sigma_p}. \quad (4.21)$$

Der Koeffizient γ_p ist dabei eine Materialkonstante, die nur von der effektiven Masse der Löcher im Valenzband, m_h , abhängt.

Um nun die Emissionszeitkonstante für Minoritätsladungsträger zu bestimmen, muß man, nachdem man die Diode wieder in Rückwärtsrichtung um V_R vorgespannt hat, einen Füllpuls auf die Diode geben, der diesmal über die Null hinaus geht ($V_1 > 0$), also Minoritätsladungsträger in die Raumladungszone injizieren. Im Gegensatz zur Emission von Majoritätsladungsträgern ist jetzt allerdings die Raumladungszone nach dem Füllpuls am kleinsten (und damit die Kapazität am größten). Durch die Emission der Minoritäten vergrößert sich nun die Raumladungszone, und man beobachtet jetzt einen zeitlichen Abfall der Kapazität. Für die Emissionszeitkonstante der Minoritäten gilt dieselbe Gleichung wie (4.21), allerdings ist ΔE der energetische Abstand der Störstelle vom Leitungsband, und die auf die Löcher bezogenen Größen beziehen sich dann auf die Elektronen. Beide Fälle der Emission von Ladungsträgern werden noch einmal in Abschnitt 4.2.3 aufgenommen und zum besseren Verständnis auch grafisch dargestellt.

4.2.2 Admittanzspektroskopie

Methode Mit der Methode der Admittanz mißt man die Wechselstromleitfähigkeit eines Systems. Das System wird durch eine kleine Wechselspannung angeregt (in unserem Falle $V_{p-p} = 50mV$), und man betrachtet den komplexen Leitwert. Man legt als vereinfachtes Ersatzschaltbild eine Parallelschaltung aus einer Kapazität C und einem Paralleleitwert G zugrunde. Der komplexe Leitwert, oder auch kurz die Admittanz ist dann definiert als

$$\tilde{Y}(\omega) = G(\omega) + i\omega C(\omega), \quad (4.22)$$

wobei ω die Kreisfrequenz der angelegten Wechselspannung ist. Abbildung 4.3 zeigt das Ersatzschaltbild, das für die untersuchten Proben angenommen wird.

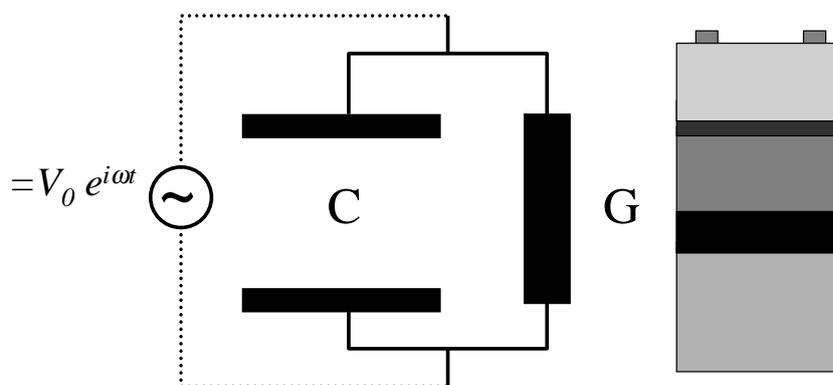


Abbildung 4.3: Ersatzschaltbild, das den Proben bei Kapazitätsmessungen zugrundegelegt wird. Im rechten Teil des Bildes findet sich nochmal der Aufbau der Solarzelle.

Geometrische Kapazität

Im Falle eines Dielektrikums zwischen zwei Metallelektroden tragen nur die Verschiebungsströme durch Orientierungspolarisation oder Verschiebungspolarisation zum komplexen Leitwert bei. Dies ist in unseren Probensystemen dann der Fall, wenn die Leitfähigkeit der Schicht so gering wird, daß die Ladungsträger nicht mehr an den Rand der Raumladungszone (RLZ) gelangen können. Da die Leitfähigkeit σ vom Produkt der Ladungsträgerkonzentration p und der Beweglichkeit μ abhängt ($\sigma = q\mu p$), und diese beiden Größen mit abnehmender Temperatur kleiner werden ($p = N_V \exp(-(E_F - E_V)/kT)$, $\mu \sim T^{1/2}$), frieren bei genügend tiefen Temperaturen die Ladungsträger aus. Hier spricht man dann

von der geometrischen Kapazität der Probe, die nur noch von der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ und dem Abstand d der beiden Elektroden abhängt:

$$C_{geo} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{d}. \quad (4.23)$$

Mit den mir zur Verfügung stehenden Kryostaten können Temperaturen bis etwa 5K erreicht werden. Für die untersuchten Solarzellen bedeutet das, daß die Ladungsträger sowohl der CIGS-Schicht, als auch der CdS-Schicht ausgefrozen sind. Die Ladungsträger in der hochdotierten ZnO-Schicht sind zwar noch nicht ausgefrozen, allerdings ist hier die intrinsische ZnO-Schicht noch zu berücksichtigen. Zu dieser sogenannten dielektrischen Spektroskopie an CIGS-Solarzellen findet sich ein Überblick in (Schmitt, 1998).

Kapazität der Raumladungszone

Im Falle eines dotierten Halbleiters bei genügend hohen Temperaturen bildet sich am p-n-Übergang, oder im Falle einer Schottky-Diode am Metall-Halbleiter-Übergang, eine Raumladungszone aus. Die Ladungsträger können also bis zum Rand der Raumladungszone vordringen. Der Abstand unseres *Plattenkondensators* verkleinert sich von d auf die Weite der Raumladungszone w . Als Kapazität mißt man dann

$$C_{RLZ} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{w}. \quad (4.24)$$

Die Weite der Raumladungszone einer Schottky-Diode, bzw. eines asymmetrischen $n^+ - p$ -Übergangs, berechnet sich bei einer Dotierkonzentration N_A zu

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0}{qN_A} (V_{bi} - V)}. \quad (4.25)$$

Diese beiden Gleichungen bilden die Grundlage zur Bestimmung der Dotierkonzentration durch spannungsabhängige Kapazitätsmessungen, sogenannte C-V-Messungen. In der sogenannten Mott-Schottky-Darstellung (Rhoderick & Williams, 1988) wird anschließend die inverse, quadrierte Kapazität über der Spannung V aufgetragen. Aus der Steigung der dabei erhaltenen Geraden läßt sich dann die Dotierkonzentration N_A bestimmen. Es gilt

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{q\varepsilon_r \varepsilon_0 N_A}, \quad (4.26)$$

bzw.

$$N_A = \frac{2}{q\varepsilon_r \varepsilon_0} \left[-\frac{1}{d(1/C^2)/dV} \right]. \quad (4.27)$$

Diese Gleichung ist auch gültig für eine inhomogen verteilte Dotierung, und so läßt sich mit dieser Methode auch ein Tiefenprofil der Dotierkonzentration erstellen.

Kapazität durch tiefe Störstellen

In Kapitel 3 wurde der Einfluß von Störstellen auf die Kapazität diskutiert. Gleichung (4.13) beschreibt im einfachsten Fall die Kapazität der Probe, wenn Störstellen vorhanden sind. In (Zohta, 1973) berechnet der Autor die Auswirkungen einer tiefen Störstelle auf die Kapazität von Schottky-Dioden und insbesondere die Auswirkung auf die C-V-Messung. Seine Ausführungen sollen hier nicht detailliert nachvollzogen werden, sondern ich möchte nur die wesentlichen, für meine Messungen relevanten Ergebnisse zitieren. Abbildung 4.4 zeigt das Banddiagramm eines Schottky-Kontaktes für den Fall eines p-Halbleiters. Neben der Dotierung durch einen Akzeptor der Konzentration N_A existiert ein Störstellenniveau der Energie E_T und der Konzentration N_T . Zustände dieses Niveaus, die unterhalb des Fermi-niveaus liegen, sind besetzt und tragen mit zur Raumladung bei. Durch Anlegen einer kleinen Spannung δV wird das Fermi-niveau verschoben und so werden an der Stelle $x = w - \lambda$ weitere Störstellen umgeladen. Dadurch erhöht sich die Raumladung um einen zusätzlichen Beitrag durch die Störstelle δq_T , und durch einen Beitrag der freien Ladungsträger im Valenzband, δq_A .

Im Falle einer zeitlichen Modulierung der angelegten Spannung mit der Kreisfrequenz ω gehorcht die Ladungsträgerkonzentration in der Störstelle folgender Differentialgleichung:

$$\frac{\delta n_T(t)}{\delta t} = -\frac{1}{\tau}(n_T(t) - \tilde{N}_T(t)). \quad (4.28)$$

Dabei entspricht $\tau = 1/e_p$ der inversen Emissionszeitkonstante der Löcher aus dieser Störstelle. \tilde{N}_T ist die zeitliche Modulation der stationären Ladungsträgerkonzentration. Als Lösung ergibt sich für n_T

$$n_T(x = w - \lambda, w) = \tilde{N}_T \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (4.29)$$

Durch Rechnung erhält man folgenden Ausdruck für die Kapazität eines in Abb. 4.4 dargestellten Schottky-Kontaktes

$$C(\omega) = C_{hf} + \frac{C_{lf} - C_{hf}}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4.30)$$

mit

$$C_{hf} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{w}, \quad (4.31)$$

also der Kapazität der Raumladungszone und einem zusätzlichen Anteil durch die Störstelle,

$$C_{lf} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 (N_T + N_A)}{w(N_T(1 - \frac{\lambda}{w}) + N_A)}. \quad (4.32)$$

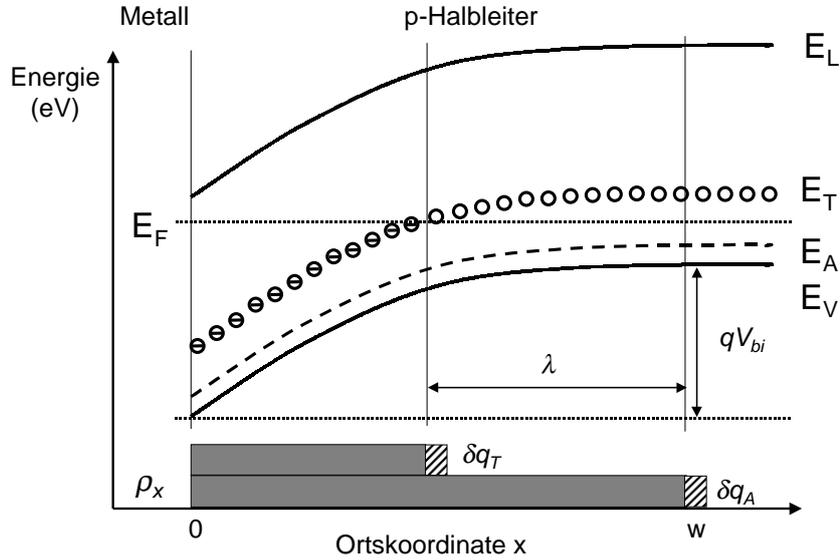


Abbildung 4.4: Dargestellt ist ein um eine Störstelle der Energie E_T und einen flachen Akzeptor der Energie E_A erweitertes Energieband-Diagramm eines Schottky-Kontaktes (siehe Abb. 2.4). Die Weite der Raumladungszone ist w . Das Akzeptorniveau verläuft im gesamten Bereich unterhalb des Fermi-niveaus, d.h. alle Zustände sind besetzt und tragen zur Dotierung bei. Die Störstellen unterhalb des Fermi-niveaus E_F im Bereich $0 < x < (w - \lambda)$ sind ebenfalls besetzt und daher negativ geladen. Durch Anlegen einer kleinen Wechselfspannung δV werden zusätzliche Störstellen besetzt, und in die Raumladungszone werden dadurch zusätzliche Ladungen δq_T und δq_A eingebracht.

Der Index *lf* steht dabei für low frequency, entsprechend steht *hf* für high frequency und bezieht sich auf die Meßfrequenz ω .

Die effektive Zeitkonstante wird beschrieben durch

$$\tau^* = \tau \frac{N_A}{N_T \left(1 - \frac{\lambda}{w}\right) + N_A}. \quad (4.33)$$

Der frequenzabhängige Verlauf der Kapazität und der differentiellen Kapazität ist in Abb. 4.5 dargestellt. Für niedrige Frequenzen kann die Störstelle der angelegten Wechselfspannung folgen und zur Kapazität beitragen. Mit ansteigender Frequenz kann die Störstelle weniger zur Kapazität beitragen. Durch Differenzieren der Kapazität läßt sich der Wendepunkt des frequenzabhängigen Verlaufs der Kapazität und damit ω_0 bestimmen.

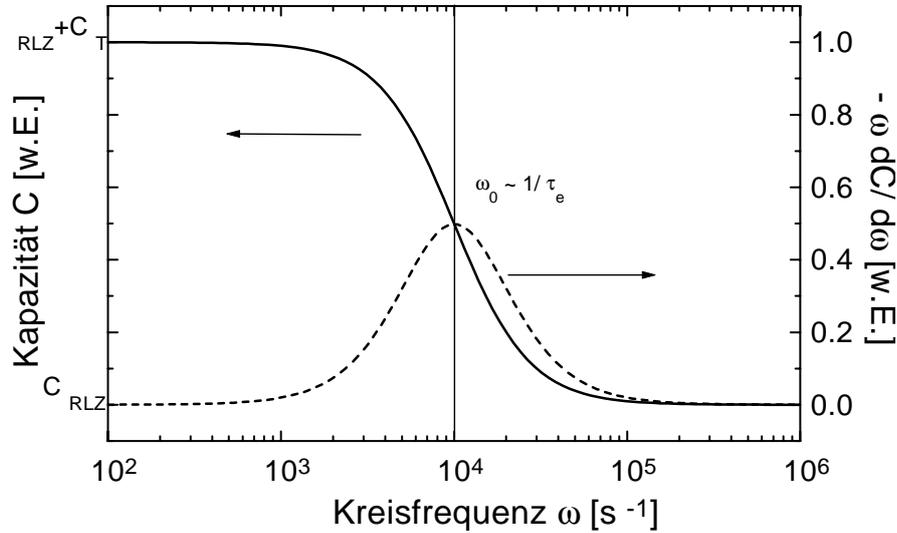


Abbildung 4.5: Frequenzabhängiger Verlauf der Kapazität und der differentiellen Kapazität für eine Diode mit einer diskreten Störstelle. Für Frequenzen $\omega < \omega_0$ trägt die Störstelle zur Kapazität bei.

Selbstverständlich hat eine tiefe Störstelle auch Auswirkungen auf die Messung der spannungsabhängigen Kapazität. Zu berücksichtigen ist nach (Zohta, 1973), daß man eine hohe Frequenz für die Messung der Kapazität wählt, um die Störstelle nicht mit anzuregen, indiziert durch den inneren Index hf . Die zweite Zeitkonstante, die Einfluß auf die Messung hat, ist die Geschwindigkeit, mit der die Spannungsänderung erfolgt. Geschieht dies schnell, indiziert durch den äußeren Index hf , kann man die Dotierkonzentration N_A analog zu Gleichung (4.27) bestimmen mit

$$N_A = \frac{2}{q\varepsilon_r\varepsilon_0} \left[-\frac{1}{(d(1/C_{hf}^2)/dV)_{hf}} \right]. \quad (4.34)$$

Für langsame Spannungsänderungen ergibt sich ein Zusatzterm für N_T :

$$N_A + N_T \left(1 - \frac{\lambda}{w} \right) = \frac{2}{q\varepsilon_r\varepsilon_0} \left[-\frac{1}{(d(1/C_{hf}^2)/dV)_{lf}} \right]. \quad (4.35)$$

Theoretisch kann also, bei geeigneter Wahl der Meßbedingungen, sowohl die Dotierkonzentration, als auch die Konzentration der Störstellen bestimmt werden.

In der Literatur finden sich auch Berechnungen zur Kapazität bei kontinuierlicher Zustandsdichteverteilung der Störstellen (Walter *et al.*, 1996). Die dort entwickelten Auswertemethoden für Solarzellen aus koverdampften CIGS-Absorbern ließen sich jedoch nicht auf unser Probensystem anwenden.

Meßaufbau Abbildung 4.6 zeigt den schematischen Versuchsaufbau zur Bestimmung der temperatur- und frequenzabhängigen Admittanz. Kernstück des Aufbaus ist die Admittanzmeßbrücke HP 4194 A der Firma Hewlett-Packard. Mit ihr ist es möglich Kapazität und Leitwert einer Probe im Frequenzbereich von 100 Hz bis 15 MHz zu messen. Die Probe selbst ist in einen sog. Closed-Cycle-Kryostat eingebaut, der einen Temperaturbereich von 20 K bis mehr als 320K erlaubt. Die Steuerung des Meßablaufs und die Aufnahme der Meßdaten geschieht mit einem Computer, mit dem die Daten dann auch ausgewertet werden können.

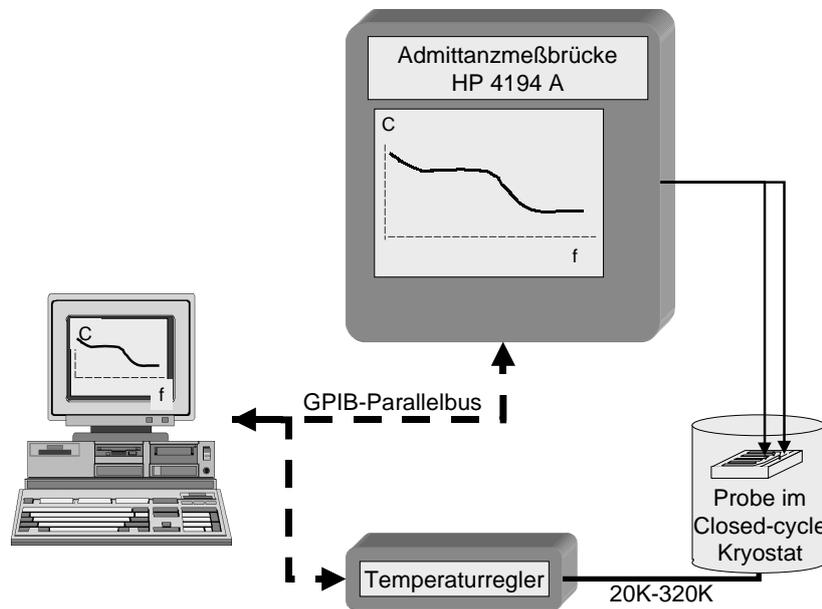


Abbildung 4.6: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der temperatur- und frequenzabhängigen Admittanz von Solarzellen.

4.2.3 Deep-Level Transient Spectroscopy

Methode Die DLTS ist ebenfalls eine kapazitive Methode. Sie unterscheidet sich allerdings in einigen wichtigen Punkten von der Admittanzspektroskopie:

1. Während bei der Admittanzspektroskopie die stationäre Kapazität gemessen wird, wird bei der DLTS die Kapazitätstransiente, also der zeitliche Verlauf des Anstiegs bzw. Abfalls der Kapazität nach einem Füllpuls ausgewertet.

2. An die Probe wird nicht nur eine kleine Meßspannung (100 mV) angelegt, sondern sie wird in der Regel negativ vorgespannt (0 bis -2 V) und zusätzlichen Füllpulsen ausgesetzt (bis zu +1.5 V).
3. Die Messung der Kapazität erfolgt bei einer festen Meßfrequenz (1 MHz), die Repetitionsrate der Füllpulse variiert von 2.5 kHz bis 0.25 Hz.
4. Durch geeignete Wahl der Meßparameter kann entschieden werden, ob es sich um eine Minoritäten- oder eine Majoritätenstörstelle handelt.

Minoritäten- und Majoritäten-DLTS

Deep-Level Transient Spectroscopy wurde 1974 von David Lang als neue Methode vorgestellt, um Defekte in Halbleitern zu charakterisieren (Lang, 1974). Obwohl diese Methode mittlerweile zur Standardcharakterisierung von Halbleitern dient, möchte ich hier etwas genauer auf die Entstehung der Meßsignale eingehen, da die Interpretation der Meßergebnisse bei komplexen Probensystemen bisweilen schwierig ist.

Die prinzipielle Idee ist, daß man durch eine negative Vorspannung die Raumladungszone der Probe vergrößert und damit die Störstellen in der Raumladungszone entleert. Durch einen kurzen Spannungspuls in Vorwärtsrichtung werden diese Störstellen wieder gefüllt. Legt man dann wieder eine negative Vorspannung an, werden die Ladungsträger mit der Zeit aus den Störstellen emittieren, und damit die Ladungsverhältnisse in der Probe ändern. Dies führt dazu, daß sich die Raumladungszone im Falle der Minoritätsladungsträger verkleinert, oder vergrößert im Falle der Majoritätsladungsträger. In einer einfachen Theorie läßt sich dieser Vorgang kapazitiv detektieren, da die Kapazität C_{RLZ} der Raumladungszone, wie wir oben schon gesehen haben, indirekt proportional zu ihrer Weite w ist.

Dieses Meßprinzip läßt sich sowohl auf Schottky-Kontakte als auch auf asymmetrische p-n-Übergänge anwenden. Da wir als Gegenelektrode zu p-leitendem Cu(In,Ga)Se₂ eine hochdotierte ZnO-Schicht benutzen, sollte der größte Teil der Raumladungszone im CIGS verlaufen.

Die Abbildungen 4.7 und 4.8 erläutern das Meßprinzip anhand vereinfachter Banddiagramme für eine Minoritätenstörstelle bzw. eine Majoritätenstörstelle in einem p-Halbleiter.

Im Normalfall erhält man nach Gleichung (4.17) für Minoritäten eine zeitlich exponentiell abfallende bzw. für Majoritäten eine exponentiell ansteigende Kapazitätstransiente. Gleichung (4.17) läßt sich mit $\Delta C_0 = \frac{C_0 n_T(0)}{N_A}$ schreiben als

$$C = C_0 + \Delta C_0 e^{-t/\tau}, \quad (4.36)$$

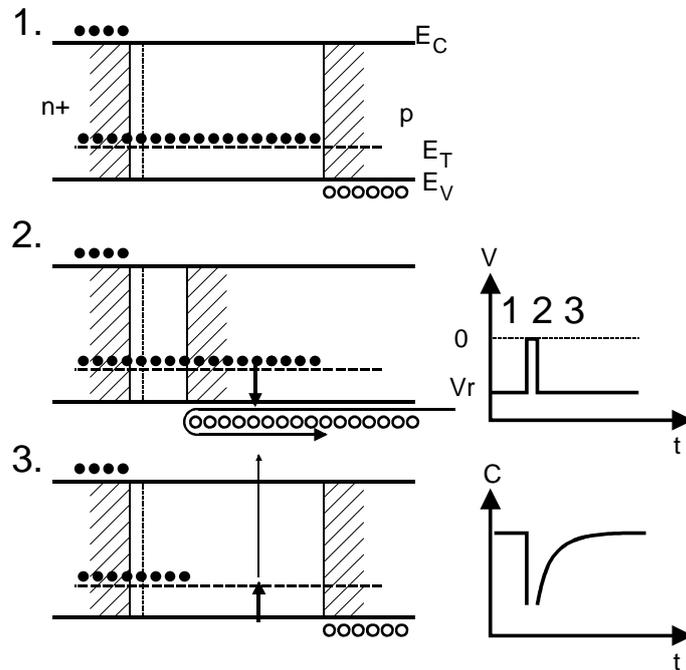


Abbildung 4.7: Pulssequenz zur Detektion von Minoritätenstörstellen anhand von vereinfachten Banddiagrammen des asymmetrischen n^+ - p -Übergangs: aufgetragen sind drei Fälle: 1. Negative Vorspannung mit leerer Störstelle, 2. Füllpuls über 0 V hinaus und damit Einfang der Elektronen in die Störstelle, 3. wieder negative Vorspannung mit Ladungsträgeraustritt aus der Störstelle. Volle Kreise symbolisieren hier die Elektronen, offene Kreise die Löcher. Durch die Emission der Ladungsträger und damit durch die Vergrößerung der Raumladungszone, ergibt sich ein zeitlicher Abfall der Kapazität, wie rechts unten eingezeichnet.

wobei $\tau^{-1} = N_V \sigma_p v_{th} \exp(-\Delta E/kT)$ durch Gleichung (4.18) gegeben ist.

Zur weiteren Auswertung wurde diese Transiente bei Lang in einen sogenannten Boxcar-Integrator eingegeben, um die Emissionszeitkonstante zu bestimmen (Lang, 1974). Selbstverständlich kann diese Bestimmung auch durch andere Methoden geschehen. Heutzutage bieten sich Methoden an, die mit schnellen Rechnern zu realisieren sind: beispielsweise durch einen Exponentialfit oder eine inverse Laplace-Transformation der digitalisierten Daten. In (Istratov & Vyvenko, 1999) findet sich eine hervorragende Zusammenstellung der verschiedensten numerischen Auswertemethoden exponentieller Transienten. Insbesondere wird auch auf Probleme und Problemlösungen (z.B. unvollständige Aufnahme

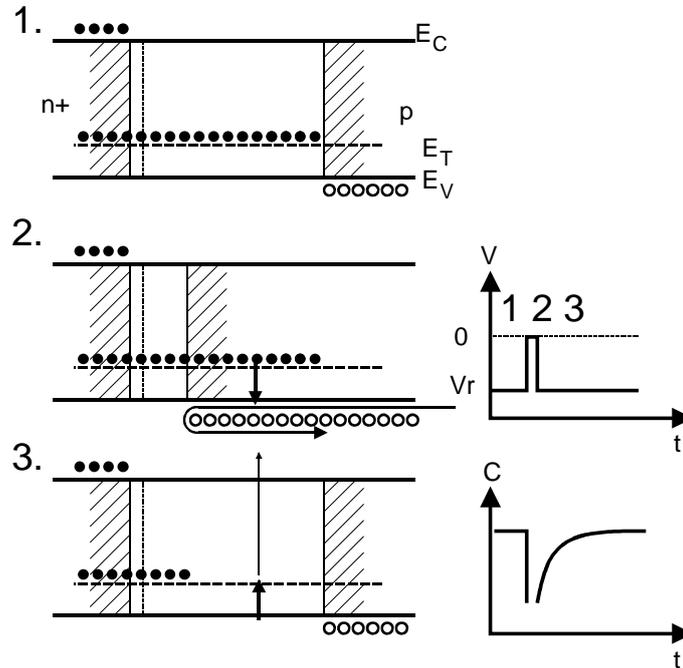


Abbildung 4.8: Pulssequenz zur Detektion von Majoritätenstörstellen: aufgetragen sind drei Fälle: 1. Negative Vorspannung mit leerer Störstelle, 2. Füllpuls und Einfang der Ladungsträger in die Störstelle, 3. wieder negative Vorspannung mit Ladungsträgeraustritt aus der Störstelle. Durch die Emission der Ladungsträger resultiert, durch die Verkleinerung der Raumladungszone, ein zeitlicher Anstieg der Kapazität, wie rechts unten eingezeichnet. Die Emission eines Elektrons ist dabei gleichbedeutend mit dem Einfang eines Lochs und umgekehrt (vgl. Abb 4.2).

der Transiente, etc.) eingegangen.

Es gibt aber auch andere *analoge* Auswertemethoden. Die von mir benutzte Meßbrücke (DLS-82E von Semilab, Ungarn) benutzt Lock-In-Technik, um die Transienten auszuwerten (Ferenczi & Kiss, 1981) (Ferenczi *et al.*, 1986). Abbildung 4.9 zeigt das Zustandekommen der typischen DLTS-Kurve über der Temperatur aus den Einzeltransienten bei verschiedenen Temperaturpunkten. Für hohe Temperaturen erwartet man einen sehr schnellen Abfall der Kapazitätstransiente, d.h. die Faltung der Kurve mit einem Rechtecksignal und eine darauffolgende Integration führen zu einem niedrigen DLTS-Signal, ähnlich auch für tiefe Temperaturen, bei denen der Kapazitätsabfall sehr langsam geschieht. Diese Kurve durchläuft im mittleren Temperaturbereich ein Extremum. Dieser Zusammen-

hang für das erhaltene Signal S läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$S(\tau, P) = \frac{\Delta C_0 \tau}{P} \left(1 - e^{(-P/2\tau)}\right)^2. \quad (4.37)$$

Dabei entspricht P der Repetitionszeit des Pulsgenerators. Zwischen der Repetitionszeit im Maximum des DLTS-Spektrums und der Emissionszeitkonstanten der Störstelle besteht folgender Zusammenhang:

$$P_{max} \approx \tau^{-1} \cdot 2.51. \quad (4.38)$$

Das DLTS-Signal S ist also eine Funktion der Temperatur (wegen τ) und der Pulsfrequenz $f = 1/P$. Möchte man nun die Störstelleneigenschaften bestimmen, kann man bei konstanter Temperatur die Pulsfrequenz variieren (siehe z.B. auch (Henry *et al.*, 1985)) und aus dem Maximum die Emissionszeitkonstante $\tau(T)$ bestimmen. Wiederholt man diesen Vorgang für mehrere Temperaturen, lassen sich mit Gleichung (4.18) in einer Arrheniusdarstellung des Logarithmus der Emissionszeitkonstanten τ über der inversen Temperatur, $1/T$, die Aktivierungsenergie ΔE und der Einfangquerschnitt der Löcher, σ_p , bestimmen.

Im folgenden möchte ich nun auf darüber hinaus angewendete DLTS-Methoden eingehen. Dabei habe ich einerseits vom Meßprinzip her unterschiedliche DLTS-Methoden angewendet und mich andererseits mit verschiedenen Auswertungen der aufgenommenen Kapazitätstransienten beschäftigt.

Zu den vom Prinzip her unterschiedlichen Methoden zählt die sogenannte Leitwert-DLTS, bei der nicht die Kapazitätstransiente, sondern die Leitwerttransiente nach einem Spannungspuls ausgewertet wird. Eine andere Methode ist die sogenannte Reverse-DLTS, bei der nicht die Emission sondern der Einfang der Ladungsträger in Störstellen gemessen wird. Diese beiden Methoden sind Gegenstand des nächsten Kapitels. Darauf aufbauend möchte ich auf die alternativen Auswertungen der Transienten eingehen.

Leitwert-DLTS

Bei den bisherigen Betrachtungen, besonders beim Zugrundelegen des einfachen Ersatzschaltbildes aus Abb. 4.3, wurde der Einfluß des Serienwiderstandes der Diode auf die Messung vernachlässigt. Dies ist bei Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden gerechtfertigt. Bei der Untersuchung von Na-armen, und damit schlecht leitfähigen CIS-Absorbern muß der Serienwiderstand berücksichtigt werden. In der Arbeit (Broniatowski *et al.*, 1983) wird dargestellt, was in diesem Fall zu beachten ist. Unter Umständen kann der Einfluß des Serienwiderstandes so groß sein, daß eine normale kapazitive DLTS nicht mehr möglich ist. Trotzdem kann man solche Proben noch vermessen, indem man Leitwert-DLTS anwendet

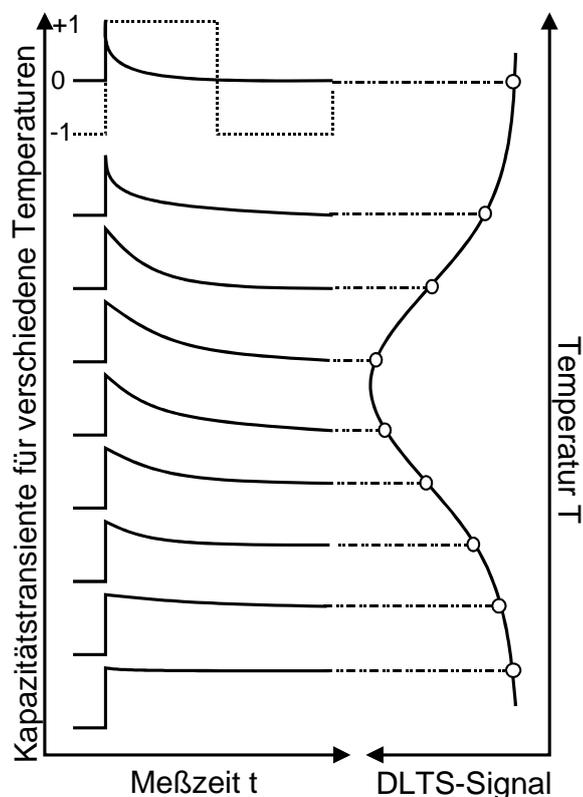


Abbildung 4.9: Bei der Auswertung der temperaturabhängigen Kapazitätstransienten durch Lock-In-Technik wird die Transiente mit einer Rechteckfunktion gefaltet und das Ergebnis dann integriert. Für hohe Temperaturen (oben im Bild) führt dies zu einem kleinen DLTS-Signal, wie es auf der rechten Seite zu sehen ist. Mit abnehmender Temperatur, d.h. mit langsamer werdendem Abfall wird dieses Signal größer und durchläuft ein für die Störstelle charakteristisches Maximum.

(Fourches, 1991). Abbildung 4.10 zeigt die beiden relevanten Ersatzschaltbilder. Im Fall (a) wird das parallele Ersatzschaltbild, in dem der Serienwiderstand vernachlässigt wird, dargestellt. Normale Meßbrücken legen auch dieses Ersatzschaltbild zur Berechnung von C aus der Wechselstrommessung zugrunde. Fall (b) repräsentiert das Ersatzschaltbild, wenn der Serienwiderstand R_S so groß ist, daß man R_P vernachlässigen kann.

Unter der Annahme, daß die zu untersuchende Probe dem Ersatzschaltbild

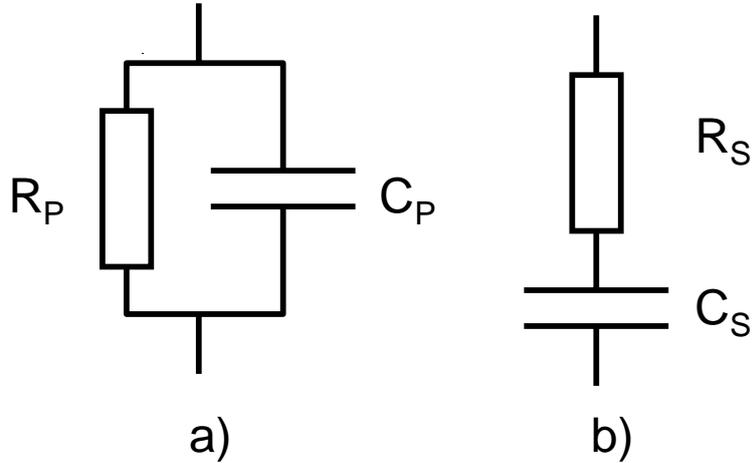


Abbildung 4.10: Ersatzschaltbilder für (a) Proben, bei denen der Serienwiderstand vernachlässigbar ist und wie es die Kapazitätsmeßbrücke zur Bestimmung der Kapazität zugrundelegt, und (b) Proben, bei denen der Serienwiderstand sehr viel größer als der Parallelwiderstand ist.

Abb. 4.10(a) entspricht, die Meßbrücke aber das Ersatzschaltbild (b) benutzt, um C zu bestimmen, stehen die beiden Kapazitäten in folgendem Zusammenhang:

$$C_P = C_S / (1 + Q^2). \quad (4.39)$$

Für die entsprechenden Widerstände gilt dann

$$R_P = R_S (1 + 1/Q^2). \quad (4.40)$$

Der Gütefaktor Q steht in Beziehung mit der Meßfrequenz ω und ist definiert als

$$Q = R_S C_S \omega. \quad (4.41)$$

Selbstverständlich hat die Fehlbestimmung der statischen Kapazität aufgrund des falschen Ersatzschaltbildes auch Auswirkungen auf dynamische Kapazitätsänderungen, wie sie bei der DLTS bestimmt werden. Die tatsächliche Änderung der Kapazität, δC_S , nach einem Füllpuls läßt sich durch einfache Berechnung aus der gemessenen Änderung δC_P berechnen:

$$\delta C_P = [(1 - Q^2)/(1 + Q^2)^2] \delta C_S. \quad (4.42)$$

Das Verhältnis $\delta C_P / \delta C_S$ ist in Abbildung 4.11 über dem Gütefaktor Q dargestellt. Dieses Verhältnis, und damit auch das DLTS-Signal, ändert sein Vorzeichen für einen Gütefaktor $Q \geq 1$. Das hat natürlich dramatische Auswirkung auf die Interpretation der Meßergebnisse. Durch Fehlbestimmung der absoluten Kapazität kann die Raumladungszonenweite und damit auch die Störstellenkonzentration falsch bestimmt werden. Wenn z.B. der Serienwiderstand bei abnehmender Temperatur ansteigt, wird dadurch der Gütefaktor größer und damit kann sich das Vorzeichen des DLTS-Signals umdrehen. Da das Vorzeichen des DLTS-Signals eigentlich die Art der Störstelle bestimmt, kann dann eine Majoritätsstörstelle als Minoritätenstörstelle interpretiert werden und umgekehrt.

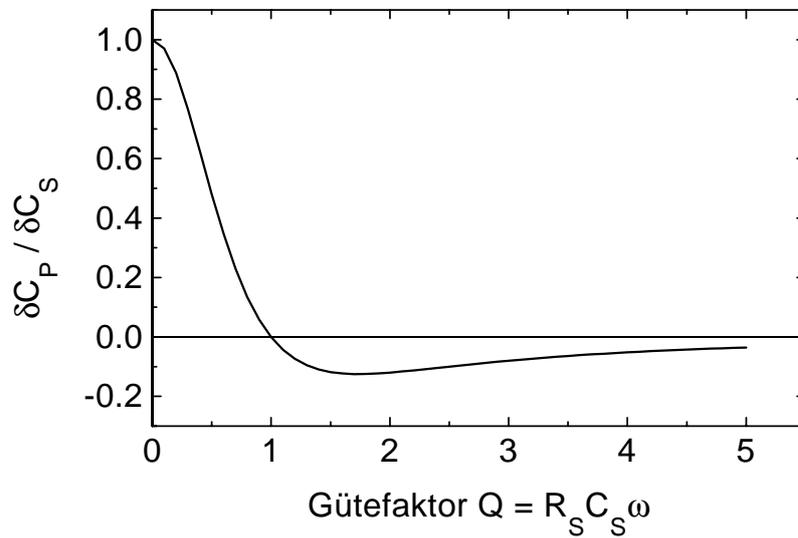


Abbildung 4.11: Das Verhältnis $\delta C_P / \delta C_S$ über dem Gütefaktor Q . Für einen Gütefaktor $Q \geq 1$ kommt es zu einer Vorzeichenumkehr von $\delta C_P / \delta C_S$ und damit vom DLTS-Signal.

Für das Experiment bedeutet das, daß sicherzustellen ist, daß der Serienwiderstand R_S der Diode nicht mit abnehmender Temperatur zu groß wird. Leider ist der Serienwiderstand keine leicht zugängliche Größe. Eine Möglichkeit besteht darin, im Dunkeln Strom-Spannungskennlinien (I-V-Kennlinien) zu messen und dann einen numerischen Fit an eine Diodengleichung zu machen, die den Serien- und den Parallelwiderstand berücksichtigt,

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{q(V - IR_S)}{nkT}\right) - 1 \right) + \frac{V - IR_S}{R_P}. \quad (4.43)$$

Die angelegte Spannung wird mit V abgekürzt, I ist der gemessene Strom, I_0

ist der Sperrstrom und n der Diodenidealitätsfaktor. Leider ist diese Methode, gerade bei schlecht dotierten Proben, nicht zuverlässig. Die Bestimmung des Gütefaktors ist exemplarisch für eine Solarzelle im Anhang zu finden. Weiterhin kann es bei schlecht dotierten Proben sein, daß der normalerweise ohmsche Rückkontakt nicht mehr ohmsch ist, sondern einen Schottkykontakt ausbildet. Das würde bedeuten, daß sich zusätzlich eine Kapazität am Rückkontakt ausbildet, was ebenfalls zu einer Umkehr des DLTS-Signals führen könnte (Thurzo & Dubecky, 1985).

Um zumindest die aus den DLTS-Experimenten gewonnenen Zeitkonstanten zu verifizieren, kann man zusätzlich eine Leitwert-DLTS vornehmen. Vergrößert sich nämlich die Raumladungszonenweite nach einem Füllpuls (für eine Majoritätenstörstelle), verkleinert sich dadurch der Abstand der Raumladungszone zum Rückkontakt. Da dieser Abstand $\lambda = d - w$ (d ist die Gesamtdicke des p-Halbleiters, s.a. Abb. 4.4) den Serienwiderstand bestimmt, gilt

$$R_S = (d - w)/\sigma A = \lambda/\sigma A. \quad (4.44)$$

Die Variable A kennzeichnet dabei die Diodenfläche, und σ steht für die Leitfähigkeit des p-Halbleitermaterials. Diese Formalismen gelten selbstverständlich auch sinngemäß für asymmetrische p^+n -Dioden oder auch für Schottkykontakten auf n-leitendem Material. Es ergibt sich dann für den flächenbezogenen Leitwert

$$G_S/A = \sigma/\lambda. \quad (4.45)$$

Analog zu Gleichung (4.40) stehen der gemessene Leitwert G_P und der tatsächliche Leitwert G_S in folgendem Zusammenhang:

$$G_P = Q^2/(1 + Q^2)G_S. \quad (4.46)$$

In (Fourches, 1991) wird dargestellt, wie bei einer schlecht dotierten Probe die gemessene Kapazität C_P nicht monoton mit der Weite der Raumladungszone abfällt. Sie ist damit nicht für normale kapazitive DLTS geeignet ist. Der gemessene Leitwert G_P hingegen kann monoton von der Weite der Raumladungszone abhängen, und damit die sinnvollere Observable sein. In dieser Arbeit wird diese Methode an extrem niedrig dotierten Proben durchgeführt ($N_A = 10^{10}/\text{cm}^3$). Dennoch kann diese Methode, wie wir im experimentellen Teil noch sehen werden, bei der Interpretation unserer Meßdaten hilfreich sein.

Reverse-DLTS: Volumen- und Grenzflächendefekte

Die bisher vorgestellten Methoden betrachten alle die Emission der Ladungsträger aus den Störstellen. Es lohnt sich aber auch den Einfang der Ladungsträger in die Störstelle zu untersuchen, um die Störstelle genauer zu charakterisieren. Im

Gegensatz zur normalen DLTS wird die Diode bei der Reverse-DLTS (RDLTS) nicht in Rückwärtsrichtung vorgespannt und Füllpuls in Vorwärtsrichtung ausgesetzt, sondern auf die Probe werden Spannungspulse in Rückwärtsrichtung gegeben. Man will also mit den Spannungspulsen die Störstellen nicht füllen, sondern entleeren. Die darauf folgende Kapazitätstransiente kennzeichnet dann den Einfang in die Störstelle. Dieses Signal muß ein anderes Vorzeichen wie das normale DLTS-Signal haben. Eine Majoritätsstörstelle ergibt also ein positives RDLTS-Signal, eine Minoritätenstörstelle ein negatives RDLTS-Signal (Li & Wang, 1983)(Li & Wang, 1985). Die Theorie zur einfachen DLTS geht davon aus, daß die Zeitkonstante für den Ladungsträgereinfang, τ_c , deutlich kleiner ist als die Zeitkonstante für die Emission τ_e . Da man jetzt ja gerade den Einfang genauer untersuchen möchte, kann man davon nun *nicht* ausgehen. Die Anzahl der besetzten Störstellen nach dem Entleerungspuls zum Zeitpunkt t am Ort x ist gegeben als

$$N_T^*(x, t) = N_T \left[1 - e^{t_p/\tau_e} \right] e^{-t/\tau_c(x)}. \quad (4.47)$$

Der erste Multiplikator bezeichnet dabei die Konzentration der nach dem Entleerungspuls der Dauer t_p entleerten Störstellen. Die Zeitkonstante für den Einfang τ_c ist analog zu Gleichung (4.18) abhängig vom energetischen Abstand des Fermi-niveaus der Löcher vom Valenzband ($\Delta E(x) = E_F(x) - E_V(x)$),

$$\tau_c = \frac{e^{(\Delta E/kT)}}{\sigma_p v_{th} N_V}. \quad (4.48)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (4.18) und (4.48) ergibt, daß an der Stelle an der das Fermi-niveau vom Störstellenniveau geschnitten wird ($E_F = E_T$), gilt: $\tau_c = \tau_e$. Dies ist in Abb. 4.12 am Punkt (1) der Fall. Am Punkt (2) ist die Emissionszeitkonstante deutlich größer als die Einfangszeitkonstante und zwar maximal gemäß

$$\tau_e(\infty) = \tau_c e^{(E_T - E_{Fp}(\infty))/kT}, \quad (4.49)$$

für die Emissionszeitkonstante im neutralen Volumen mit einem Fermi-niveau der Löcher, $E_{Fp}(\infty)$, quasi unendlich weit von der Raumladungszone entfernt.

Das bedeutet, daß zum Signal für die RDLTS-Messung im wesentlichen nur die Defekte beitragen, die vom Fermi-niveau gekreuzt werden, für die also Emissions- und Einfangszeitkonstante gleich sind. Als Aktivierungsenergie erhält man daher den energetischen Abstand des Defektniveaus vom Valenzband, also die gleiche Aktivierungsenergie wie aus der normalen DLTS-Messung. Letztere detektiert übrigens alle Defekte zwischen den Punkten (1) und (2) in Abb. 4.12, so daß bei Volumendefekten die Detektion mit DLTS möglich, mit Reverse-DLTS aber nicht möglich ist (siehe dazu auch (Li & Wang, 1985) (Herberholz, 1998b)).

In Ref. (Lu *et al.*, 1995) wenden die Autoren ein ähnliches Verfahren an, um Defekte an der Grenzfläche zu charakterisieren. Im Gegensatz zur üblichen

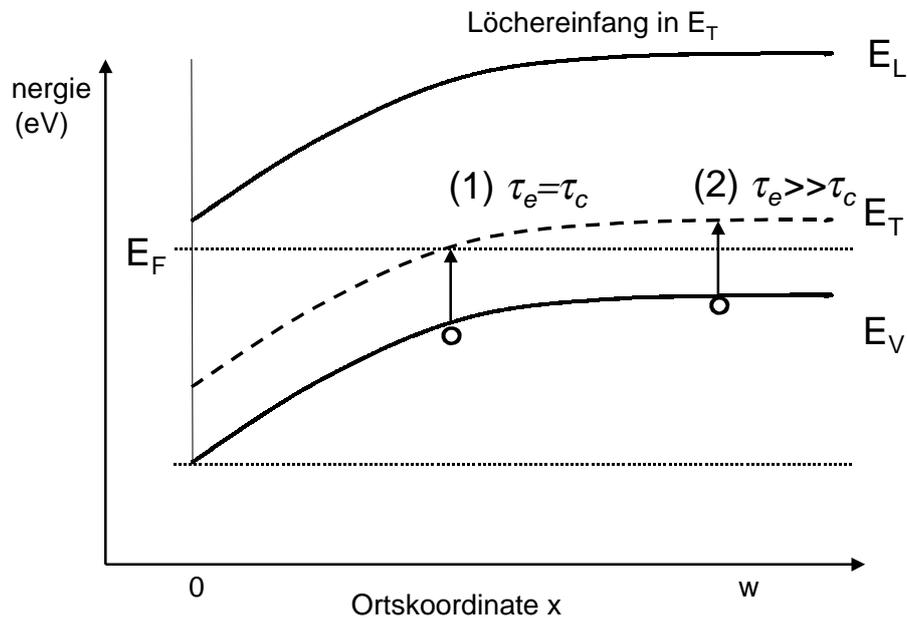


Abbildung 4.12: Vereinfachtes Banddiagramm für einen Metall-Halbleiter- oder abrupten p-n-Übergang. Zwischen den Punkten (1) und (2) bestimmt die Emissionszeitkonstante τ_e die Ladungsträgerkonzentration im Defektniveau E_T . Am Punkt (1), in dem das Defektniveau das Fermi-niveau schneidet, sind Emissionszeitkonstante τ_e und Einfangszeitkonstante τ_c gleich.

DLTS bzw. RDLTS sind Füll- und Entleerungspuls gleich lang, und durch geeignete Wahl der experimentellen Parameter können DLTS- und RDLTS-Signale gleichzeitig bei nur einer Temperaturfahrt aufgenommen werden. Diese Methode ist mit unserem System aus technischen Gründen leider nicht direkt realisierbar.

Grenzflächendefekte haben folgende Merkmale. Zum ersten sollten sie auch ein anderes Vorzeichen des RDLTS-Signals ergeben, zum zweiten ist die Einfangszeitkonstante von Grenzflächendefekten deutlich größer als die für Volumendefekte, da der Grenzflächenzustand in der Nähe des Fermi-niveaus lokalisiert ist. Die Dauer des Füllpulses muß also groß sein, da sonst nicht genügend Ladungsträger eingefangen werden können, und damit keinen Beitrag zum RDLTS-Signal liefern. Zum dritten sind ähnlich wie bei der obigen Betrachtung Einfangs- und Emissionszeitkonstante dann gleich groß, wenn $E_F = E_T$ gilt. Im übrigen gelten die Gleichungen (4.47), (4.18) und (4.48) auch für diesen Fall. Grenzflächen- und Volumendefekte unterscheiden sich also vor allem durch die größere Einfangszeitkonstante der Grenzflächendefekte. Man wird daher häufig Grenzflächendefekte leichter mit Reverse-DLTS untersuchen können als Volumendefekte.

Im folgenden Kapitel möchte ich nun, nachdem ich jetzt die Methoden Majo-

ritäten- bzw. Minoritäten-DLTS, Leitwert-DLTS und Reverse-DLTS vorgestellt habe, auf die verschiedenen Auswertemethoden für die erhaltenen Kapazitäts-, bzw. Leitwerttransienten eingehen.

Auswertung der Transienten: Exponentialfit und inverse Laplace-Transformation

Gerade bei so komplexen Probensystemen wie den hier vorliegenden entspricht die zeitliche Abhängigkeit des Kapazitätssignals nicht unbedingt dem monoexponentiellen Gesetz nach Gleichung (4.36). Es wäre fahrlässig, sich einfach nur auf das gemessene DLTS-Signal nach Gleichung (4.37) zu verlassen, ohne den genauen zeitlichen Verlauf der Kapazitätstransienten zu kennen. Ich habe daher die Transienten gemessen und mit verschiedenen computergestützten Methoden ausgewertet.

Die Transienten wurden aus der DLTS-Meßbrücke ausgekoppelt und mit einem Oszilloskop digitalisiert (vgl. Abb. 4.15). Der Pulsgenerator des DLTS-Systems kann logarithmisch abgestuft Pulse mit einer Repetitionsfrequenz P von 0.25Hz bis 2,5kHz generieren. Wenn man immer mit der gleichen Pulsweite t_P anregt, kann man die Einzeltransienten, die man mit den eingestellten Repetitionsraten $P=25$ Hz, $P=250$ Hz und $P=2.5$ kHz aufgenommen hat, später zu einer Gesamttransiente zusammensetzen. Diese drei Meßbereiche überlappen sich dabei jeweils um mehr als die Hälfte. Abbildung 4.13 zeigt drei zu einer Gesamttransiente zusammengesetzte Einzeltransienten, die nach Gleichung (4.36) für die drei Zeitintervalle berechnet wurden.

An die gemessene und zusammengesetzte Transiente wurde dann das monoexponentielle Gesetz nach Gleichung (4.36) numerisch angepaßt.

Unter der Annahme, daß nicht nur eine Störstelle mit der Emissions- oder Einfangszeitkonstante τ , sondern mehrere oder sogar eine Verteilung von Störstellen zur Kapazitätstransiente beitragen, kann man statt Gleichung (4.36) folgenden Ansatz für den Verlauf der Transiente annehmen:

$$C(t) = \int_0^{\infty} g(s)e^{-ts} ds. \quad (4.50)$$

Dabei entspricht $g(s)$ ($s = \tau^{-1}$) der spektralen Dichtefunktion der inversen Zeitkonstanten. Dies ist der allgemeine Fall, in dem auch der mono-exponentielle Ansatz nach Gleichung (4.36) (nach Abzug von C_0) und der multi-exponentielle Ansatz

$$C(t) = \sum_{i=1}^n A_i e^{-ts} \quad (4.51)$$

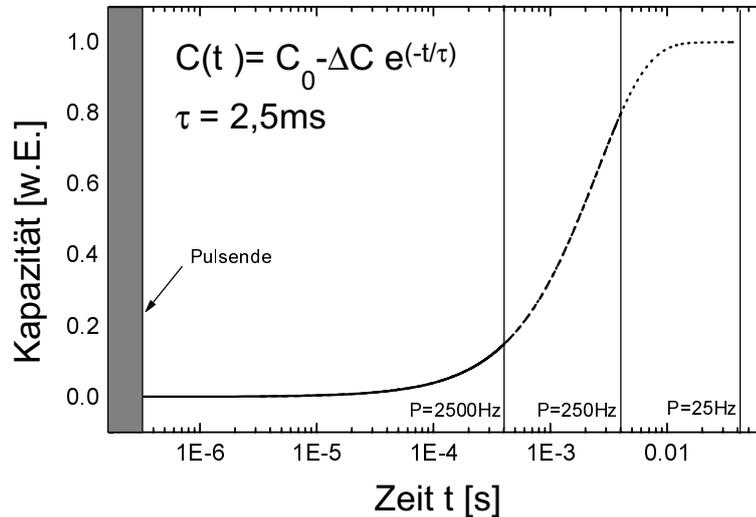


Abbildung 4.13: Drei zu einer Gesamttransiente zusammengesetzte Einzeltransienten in halblogarithmischer Darstellung über der Zeit. Die Einzeltransienten wurden nach Gleichung (4.36) für die Zeitintervalle berechnet, die den Pulsrepetitionraten $P=25\text{Hz}$, $P=250\text{Hz}$ und $P=2500\text{Hz}$ entsprechen. Die drei Bereiche überlappen sich jeweils um mehr als die Hälfte der eingezeichneten Grenzen.

enthalten sind, wenn sich $g(s)$ als Summe von n δ -Funktionen beschreiben läßt:

$$g(s) = \sum_{i=1}^n A_i \delta[s - s_i]. \quad (4.52)$$

Mathematisch betrachtet entspricht $g(s)$ der Laplace-Transformierten von $C(t)$ (vgl. dazu math. Lehrbücher, z.B. (Doetsch, 1985)). Durch die Methode der inversen Laplace-Transformation lassen sich daher aus der Kapazitätstransienten die Zeitkonstanten berechnen. Dabei ist es möglich, daß man mehrere diskrete Zeitkonstanten, oder auch eine Verteilung von Zeitkonstanten, wie sie durch eine Verteilung von Störstellen hervorgerufen werden können, erhält. Abbildung 4.14 verdeutlicht die drei möglichen Fälle. In den Arbeiten (Dobaczewski *et al.*, 1994) und (Istratov & Vyvenko, 1999) wird die Anwendung der inversen Laplace-Transformation zur Untersuchung von Störstellen im Halbleiter ausführlicher beschrieben.

Die inverse Laplace-Transformation wurde mit einem kommerziellen Programm *CONTIN* (Provencher, 1982) in Zusammenarbeit mit Frau Dr. Igalson

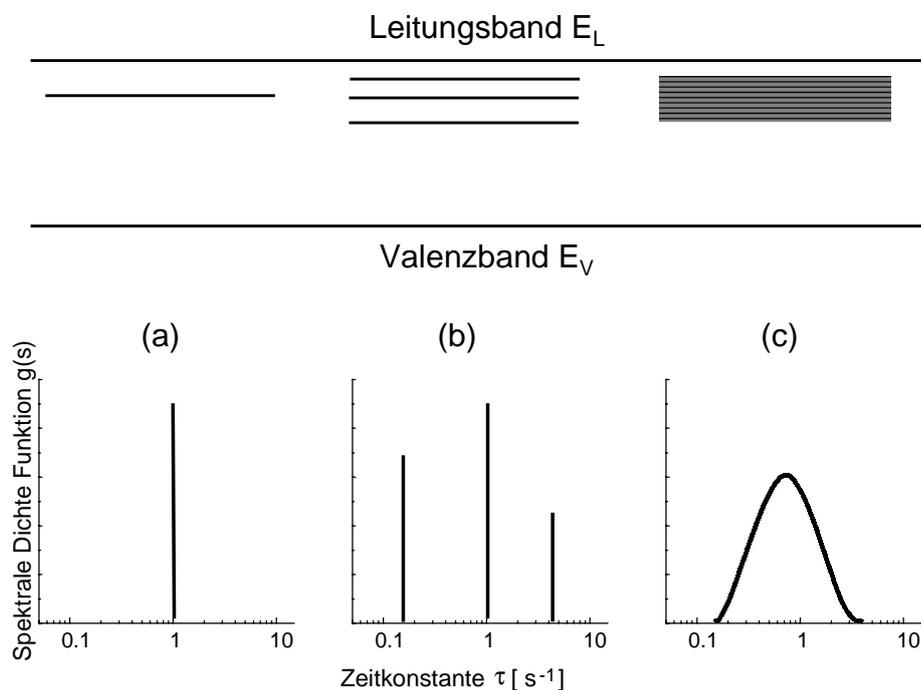


Abbildung 4.14: Im oberen Teil des Bildes ist ein vereinfachtes Energieschema für einen Halbleiter gezeichnet. Im Fall (a) handelt es sich um eine diskrete Störstelle, im Fall (b) gibt es drei diskrete Störstellen und Fall (c) steht für eine Störstellenverteilung. Im unteren Teil des Bildes sind die Ergebnisse eingezeichnet, die man für die drei Fälle aus der inversen Laplace-Transformation erhält.

von der Universität Warschau durchgeführt, die dieses Programm ausführlich getestet hat und große Erfahrung mit der Anwendung dieser Methode auf Dünnschichtsolarzellen hat (Igalson, 1998).

Meßaufbau Abbildung 4.15 zeigt den schematischen Aufbau zur DLTS-Messung, wie er in unserem Labor realisiert wurde. Der Meßablauf wird durch einen PC gesteuert. Dieser wurde mit Hilfe der Programmiersprache Labview von National Instruments programmiert. Über den sogenannten GPIB-Bus ist es möglich, Meßgeräten einerseits Befehle zum Meßablauf zu übermitteln und andererseits die gemessenen Daten auszulesen. Die zu untersuchende Probe ist in einem Closed-Cycle-Kryostaten eingebaut. Die Temperatur kann mit diesem System in einem Bereich von 20K bis hinauf zu 400K eingestellt werden. Da sich aber die elektrischen Eigenschaften der Proben schon bei geringfügig höheren Temperaturen als Raumtemperatur verändern, mißt man üblicherweise nicht bei

höheren Temperaturen als 300K. Da die untersuchten Solarzellen und Schottkykontakte auf einem Glassubstrat, welches schlecht wärmeleitend ist, aufgebracht sind, ist es notwendig, die Proben in einen sogenannten Kontaktgas-Kryostaten einzubauen, d.h. der Probenraum ist mit He-Gas gefüllt und die Probe steht in direktem Kontakt zum Kühlreservoir.

Das integrierte DLTS-System besteht aus einem Pulsgenerator, mit dem die Probe eben in Rückwärtsrichtung vorgespannt werden kann und entsprechenden Füllpulsen mit einer Repetitionsfrequenz von 0.25Hz bis 2500Hz ausgesetzt wird. Die Kapazitätsmeßbrücke mißt die Kapazität mit einer Meßfrequenz von 1 MHz, wobei die zeitliche Auflösungsgrenze $5\mu\text{s}$ beträgt. Die Meßbrücke besitzt einen analogen Ausgang, so daß das zeitliche Kapazitätssignal mit einem Oszilloskop aufgenommen werden kann. Gleichzeitig wird das Kapazitätssignal durch die oben beschriebene Lock-in-Technik ausgewertet. Mit diesem System ist es also möglich, sowohl die Kapazitätstransienten, als auch das übliche Minoritäten- bzw. Majoritäten-DLTS-Signal temperaturabhängig aufzunehmen.

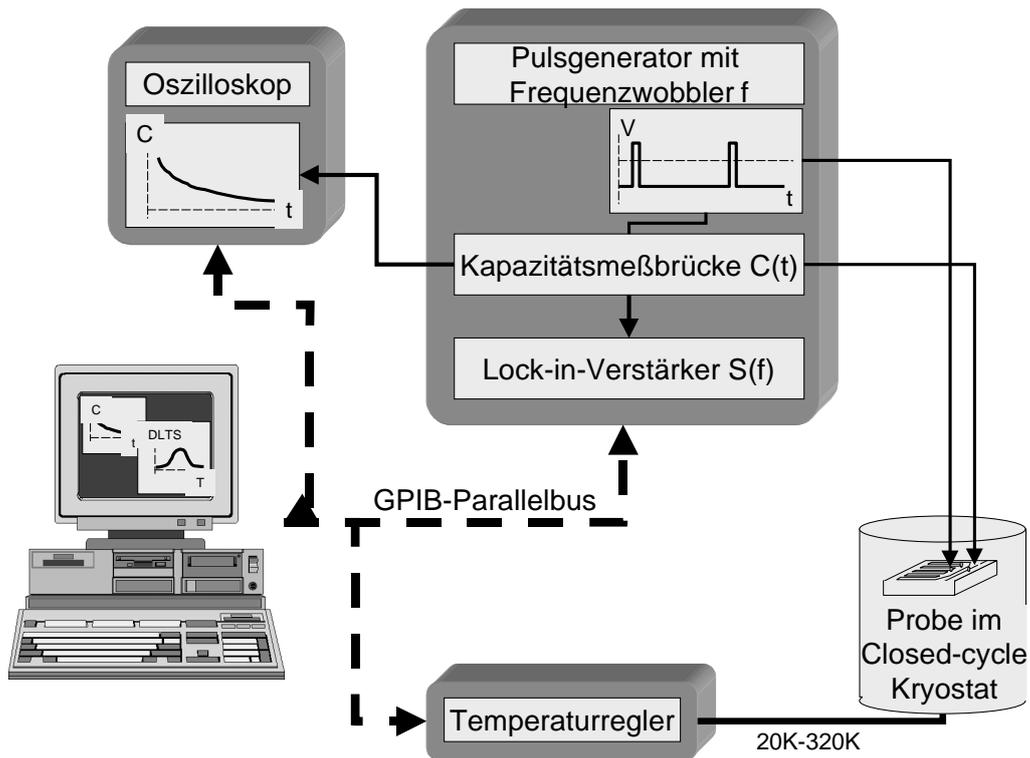


Abbildung 4.15: Schematischer Versuchsaufbau zur temperaturabhängigen Messung von DLTS-Signalen und Kapazitätstransienten (näheres siehe Text).

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Admittanzmessungen zur Qualitätskontrolle

In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Stand der Forschung, was das Verständnis des Materials CIGS und den daraus prozessierten Solarzellen betrifft, dargestellt. Sowohl theoretisch, als auch experimentell wurde bisher eine Vielzahl von Fehlstellen gefunden. Leider ergibt sich, verstärkt durch das Phänomen der Metastabilität dieses Materials, noch kein einheitliches Bild. Besonders schwierig ist es, von verschiedenen hergestellten CIGS-Absorbern und Solarzellen auf allgemeine Eigenschaften des CIGS-Halbleiters zu schließen. Gewisse Einschränkungen der Fehlstellen sind hier allerdings erlaubt, denn die hier untersuchten CIGS-Absorber wurden In-reich und unter erhöhtem Se-Dampfdruck hergestellt. Damit sind z.B. Indium- und Selen-Fehlstellen unwahrscheinlicher als Kupfer-Fehlstellen.

Auch die Übertragung von Meßmethoden, die bei weniger komplexen Proben systemen erfolgreich sind, erscheint sehr schwierig. Um Licht ins Dunkel des Verständnisses von CIGS-Solarzellen zu bringen, werde ich mich im ersten Teil dieses Kapitels mit der Anwendung der Admittanzspektroskopie als *Qualitätskontrolle* für die Solarzellen beschäftigen. Hier sollen nicht nur einzelne Störstellen vermessen und identifiziert werden, sondern es soll zunächst versucht werden, eine Korrelation zwischen den durch Strom-Spannungskennlinien bestimmten Wirkungsgraddaten und der durch die Admittanz gemessenen temperatur- und frequenzabhängigen Kapazität zu finden. In einem zweiten Schritt soll dann durch zusätzliche Quantenausbeute- und DLTS-Messungen das physikalische Verständnis des beobachteten Verhaltens entwickelt werden. Zunächst möchte ich die Vorgehensweise bei der Durchführung des Experiments zur Qualitätskontrolle beschreiben und dann die erzielten Ergebnisse diskutieren.

5.1.1 Vorgehensweise

Anforderungen

Eine Qualitätskontrolle muß in drei Stufen erfolgen, und die dazu benutzte Meßmethode muß diese Anforderungen erfüllen.

1. Relevanz: Die Meßmethode muß die verschiedenen Wirkungsgrade der Solarzellen unterscheiden können.
2. Selektivität: Unterschiedliche Verlustmechanismen (Verluste in Kurzschlußstrom, Leerlaufspannung oder Füllfaktor) müssen durch die Meßmethode unterschieden werden.
3. Signifikanz: Die Resultate müssen zusätzliche Informationen liefern, die helfen, die physikalische Ursache der Wirkungsgradverluste herauszufinden und Rückschlüsse auf die Technologie machen zu können.

Ziel ist also, herauszufinden, ob die Admittanzspektroskopie diese Anforderungen erfüllen kann, und damit das Verständnis für das Probensystem ZnO/CdS/CIGS-Solarzelle zu erhöhen.

Meßablauf

Grundlage der Untersuchung war eine Probenserie von 18 ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen, deren Wirkungsgrad im Bereich von $\eta = 3.6\%$ bis $\eta = 12\%$ variierte. Bei einem Teil der Proben waren die Schwankungen im Wirkungsgrad zufällig, d.h. sie waren nicht mit absichtlichen Veränderungen im Herstellungsprozeß verknüpft. Bei einigen Proben wurde der Na-Gehalt in drei Stufen durch die Zugabe verschiedener Mengen von NaSe variiert. Die endgültig in der Schicht vorhandene Na-Menge ist in absoluten Werten leider nicht bekannt, so daß hier das qualitative Verhältnis ausreichen muß. Proben aus der Qualitäts-Serie, bei denen also die Ursachen für die Wirkungsgradverluste unbekannt waren, wurden mit q und einer fortlaufenden Nummer bezeichnet. Proben aus der Natrium-Serie, bei denen gezielt verschiedene Natrium-Mengen eingebracht wurden, da, wie schon diskutiert, dieses Element sowohl die strukturellen als auch elektronischen Eigenschaften des CIGS-Absorbers beeinflusst, wurden mit na bezeichnet. Die fortlaufende Nummer ist unabhängig vom Na-Gehalt. In Tabelle 5.1.1 sind die Wirkungsgradaten und der Na-Gehalt der wichtigsten Proben aufgelistet.

In den Wirkungsgrad einer Solarzelle gehen der Kurzschlußstrom j_{SC} , die Leerlaufspannung V_{OC} und der Füllfaktor FF folgendermaßen ein:

$$\eta = \frac{j_{SC} V_{OC} FF}{P_L}, \quad (5.1)$$

Tabelle 5.1: Wirkungsgraddaten der wichtigsten Solarzellen aus der Qualitätsserie und der Na-Serie.

Probe	Siemens-Nr.	η [%]	V_{OC} [mV]	j_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	Na-Gehalt
q4b	[750]6988-06	12.0	488	34.8	71	
q6b	[756]7054-36	10.8	460	34.2	69	
q18	[776]7242-12	11.4	475	34.4	69	
q2b	[749]6984-05	9.7	434	34.7	64	
q20	[776]7242-17	8.5	465	35.3	51	
q13	[774]7233-17	7.5	373	32.1	63	
q11	[769]7182-33	6.1	451	26.2	51	
na1	[802]7387-05	11.9	486	34.2	72	viel
na10	[768]7176-06	10.3	440	34.2	68	mittel
na4	[789]7340-36	3.6	439	22.0	38	kein

wobei P_L die einfallende Lichtleistung ist. Die Kennlinien wurden unter Standardbedingungen ($T = 25^\circ\text{C}$, $P_L = 100 \text{ mW/cm}^2$, Spektrum AM1.5G) mit einem Sonnensimulator bei Siemens in München direkt nach der Herstellung vermessen. Wie man aus Tabelle 5.1.1 entnehmen kann, kamen die Schwankungen im Wirkungsgrad durch Schwankungen des Kurzschlußstromes von $j_{SC} = 22.0$ bis 34.8 mA/cm^2 , der Leerlaufspannung von $V_{OC} = 373$ bis 488 mV , und des Füllfaktors von $FF = 38$ bis 72% zustande. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch vier Strom-Spannungskennlinien aus beiden Probenserien.

Da bei CIGS-Solarzellen Metastabilitäten eine große Rolle spielen, ist es wichtig, die Solarzellen alle in einem ähnlichen Zustand vorliegen zu haben. Der Zustand der Probe ist dabei abhängig von der Vorbehandlung mit Licht oder Wärme. Daher wurden alle Solarzellen zur besseren Vergleichbarkeit nach dem gleichen Schema behandelt:

- Die Probe wurde bei Siemens bezüglich ihrer Wirkungsgraddaten vermessen, und unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) verpackt und verschickt.
- Die Probe wurde dann so schnell wie möglich in den Kryostaten eingebaut und dann im Dunkeln von Raumtemperatur hinunter zu 20K mit der Admittanzmeßbrücke vermessen ('initial').
- Im folgenden wurde sie für 2h auf einer Temperatur von 340K gehalten. Das

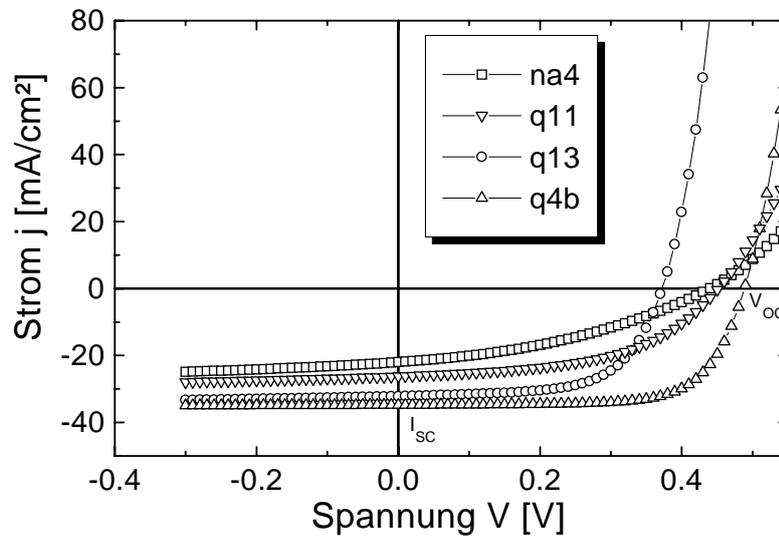


Abbildung 5.1: Strom-Spannungskennlinien von vier Proben aus der Qualitätsserie und Na-Serie.

Aufheizen geschah dabei so schnell wie möglich, d.h. bei dem verwendeten Kryostatensystem mit ca. 10K/min.

- Anschließend wurde wieder Admittanz zu tiefen Temperaturen hin gemessen ('ausgeheizt').

Auswerteschema

In Abschnitt 4.2.2 haben wir die Auswirkungen einer diskreten Störstelle auf die Frequenzabhängigkeit der Kapazität der Probe betrachtet. Im einfachsten Fall ergibt sich wie in Abb. 5.2 eine Stufe bei der Grenzfrequenz $\omega_0 \propto \tau^{-1}$. Hier hat der Kapazitätsverlauf einen Wendepunkt.

Zur Bestimmung von Wendepunkten einer Kurve ist die Differenzierung der Kurve zur Bestimmung der Steigungsextrema dienlich. Abbildung 5.2 zeigt das Ergebnis einer Admittanzmessung in verschiedenen Darstellungen. Teilbild (a) zeigt den frequenzabhängigen Kapazitätsverlauf für verschiedene Temperaturen. In Teilbild (b) wurden diese Spektren gemäß $-\omega dC/d\omega$ differenziert, um aus den Extrema die zu den jeweiligen Temperaturen gehörenden Emissionszeitkonstanten zu bestimmen. Die Teilbilder (c) und (d) zeigen jeweils den Schnitt bei einer festen Frequenz durch die Spektren bzw. durch die differenzierten Spektren.

Diese Auswertemethode hat zwei Ziele: erstens möchte man aus den Wendepunkten die temperaturabhängige Emissionszeitkonstante bestimmen und zweitens braucht man, um eine Meßmethode zur Qualitätskontrolle einsetzen zu

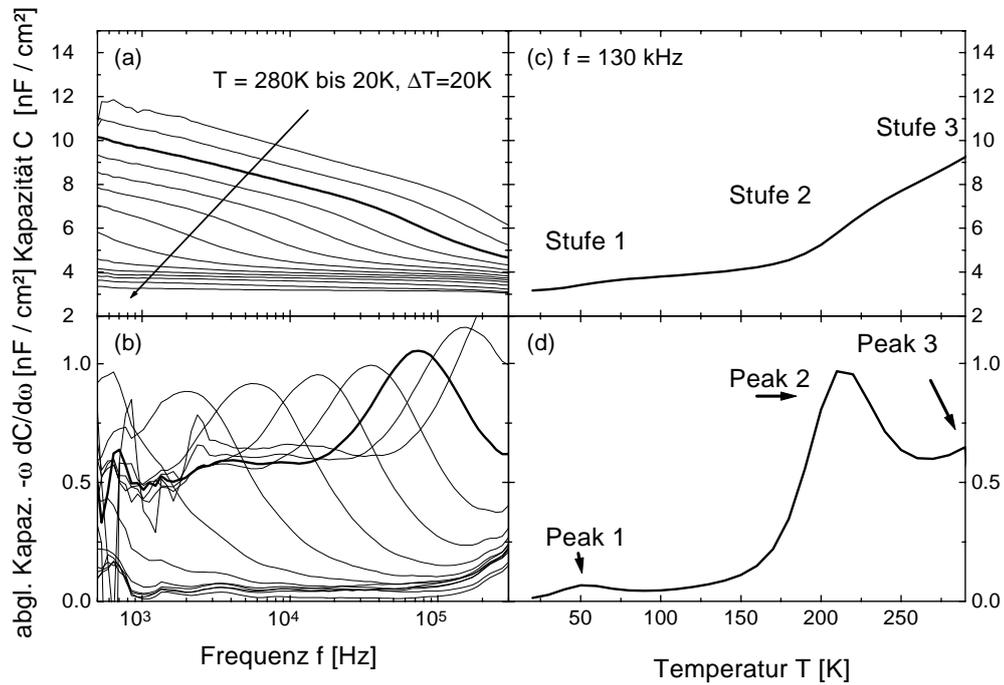


Abbildung 5.2: Ergebnis der temperatur- und frequenzabhängigen Admittanzmessung an der Probe q13 im ausgeheizten Zustand (2 h bei 340 K, näheres s. o.). In Teilabb. (a) ist die Kapazität über der Meßfrequenz f dargestellt. Der Parameter ist hier die Temperatur. Hervorgehoben durch eine dickere Linie ist der Kapazitätsverlauf bei 240K. Deutlich ist mindestens eine Stufe zu erkennen. Zur Bestimmung der Wendepunkte wurden die Kapazitätsspektren gemäß $-\omega dC/d\omega$ abgeleitet und in (b) über der Frequenz aufgetragen. Der Parameter ist wiederum die Temperatur. Man erkennt ein deutliches Extremum bei $f = 80\text{ kHz}$, das mit der Stufe im Kapazitätsverlauf der Probe bei 240K korreliert ist. Die flache Stufe für niedrige Frequenzen ($f < 10\text{ kHz}$) dieser Kurve macht sich im abgeleiteten Spektrum kaum bemerkbar. In Teilabb. (c) ist ein Schnitt durch die Kapazitätsspektren bei einer festen Frequenz $f = 130\text{ kHz}$ gezeigt. Deutlich sind bei niedrigen Temperaturen zwei Stufen (S1 und S2) zu erkennen. Eine dritte Stufe S3 für höhere Temperaturen deutet sich an, kann sich aber in dem untersuchten Temperaturbereich nicht voll ausbilden. Führt man diesen Schnitt bei einer festen Frequenz nun mit den abgeleiteten Kapazitätsspektren aus Teilabb. (b) aus und trägt das Ergebnis über der Temperatur auf (siehe Teilabb. (d)), so kann man zwei deutliche Peaks P1 und P2 erkennen. Der Peak P3, der zur Stufe S3 gehört, ist in diesem Temperaturbereich nur angedeutet.

können, eine einfache und kompakte Darstellung. Man könnte auch von einem *elektronischen Fingerabdruck* sprechen. Abbildung 5.2 (d) kann dies leisten, da sich Fehlstellen, die zur Kapazität in irgendeiner Weise beitragen, in dieser Darstellung als Peak herausstellen. Die differentielle Kapazität über der Temperatur ist günstig, da sie sehr ähnlich zur Darstellung des bekannteren DLTS-Signals ist.

Üblicherweise werden die inversen Emissionszeitkonstanten in einer sogenannten Arrheniusdarstellung semilogarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen. Nach Gleichung (4.18) kann man dann aus der Steigung die Tiefe der Störstelle und aus dem Achsenabschnitt den Einfangquerschnitt berechnen. Allerdings erschweren die Metastabilitäten in diesem Material die exakte Bestimmung dieser physikalischen Parameter.

Im folgenden werden die Aktivierungsenergien zunächst ΔE genannt, da an dieser Stelle noch nicht entschieden werden kann, ob es sich dabei um den Abstand von der Valenz- oder Leitungsbandkante handelt, oder ob ein Grenzflächenzustand vorliegt. Dann wäre der energetische Abstand nach Gleichung (4.49) auf das Fermi-niveau E_F bezogen. Die Maxima der differentiellen Kapazität verschieben sich durch Beleuchtung und Tempern selbst bei moderaten Temperaturen. Um dieses Phänomen besser zu verstehen, kann man in einer erweiterten Arrheniusdarstellung die differenzierte Kapazität dreidimensional über dem Logarithmus der Frequenz und der inversen Temperatur auftragen. Die Höhe der Kurven ist graustufenkodiert, damit die Extrema deutlich hervortreten. Die Maxima sind dabei heller als der Untergrund. Kommt es jetzt aufgrund von Metastabilitäten zu einer Veränderung, erleichtert diese Darstellung die Beurteilung, ob sich tatsächlich die energetische Tiefe der Störstelle geändert hat, oder ob sich die Konzentration einer Störstelle zugunsten einer anderen verringert hat. Ersteres würde sich in einem echten Verschieben der Extrema bemerkbar machen, im zweiten Fall sollte man das Verkleinern eines Extremums zugunsten eines anderen beobachten.

Abbildung 5.3 zeigt das Ergebnis eines wie oben beschrieben durchgeführten Meßablaufs in einer erweiterten Arrheniusdarstellung. Teilbild (a) zeigt die differenzierte Kapazität der Probe na1 (größter Na-Anteil bei der Herstellung) im initialen Zustand, Teilbild (b) zeigt dies für den ausgeheizten Zustand. Die hellen Stellen entsprechen den Maxima aus Abb. 5.2. Dort liegen dann auch die Punkte der gewöhnlichen Arrheniusdarstellung. Man erkennt sehr deutlich die drastische Veränderung durch die Temperaturbehandlung. Im initialen Zustand sind die Extrema sehr breit und die daraus resultierende Steigung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Gleichung (4.18) ist recht flach ($\Delta E = 10$ bis 20 meV).

Nach dem Heizvorgang beobachtet man einen sehr scharfen und geraden Verlauf. Die flachen Extrema sind zwar immer noch vorhanden, aber in der Höhe etwas niedriger. Abbildung 5.4 zeigt einen Schnitt der differenzierten Kapazität über der Temperatur für eine Frequenz $f = 1$ MHz. Für den ausgeheizten Zu-

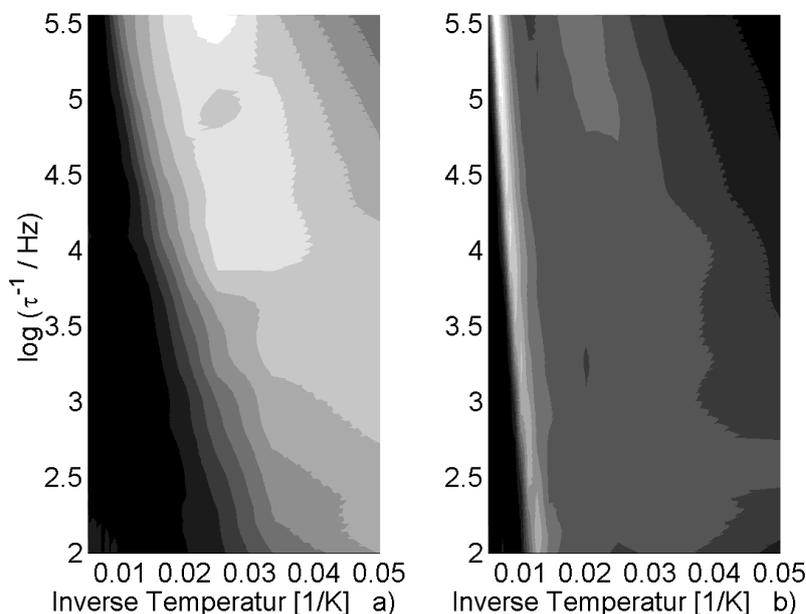


Abbildung 5.3: Erweiterte Arrheniusdarstellung der differenzierten Kapazität der Probe na1 (größter Na-Anteil bei der Herstellung). Teilbild (a) zeigt den initialen Zustand, Teilbild (b) den ausgeheizten Zustand nach 2h bei 340K. Aufgetragen ist über der inversen Temperatur und dem Logarithmus der Meßfrequenz graustufenkodierte die Höhe der Extrema der diff. Kapazität. Helle Stellen entsprechen den Maxima aus Abb. 5.2. Dort liegen dann auch die Punkte der gewöhnlichen Arrheniusdarstellung.

stand sind die beiden Peaks P1 und P2 (vgl. Abb. 5.2(d)) deutlich zu erkennen. Für den initialen Zustand scheinen beide Peaks übereinander zu liegen, wobei P2 möglicherweise schon soweit getrennt ist, daß eine leichte Schulter zu erkennen ist. Dieses Bild deutet darauf hin, daß sich der Peak P2 durch die Temperaturbehandlung tatsächlich zu höheren Temperaturen hin verschiebt, was in diesem Fall gleichbedeutend ist mit einer Verschiebung der energetischen Defekttiefe hin zu einer tieferen Energie. Der Wirkungsgrad dieser Solarzelle wurde durch die Behandlung nicht beeinflusst, sondern blieb unverändert, wie eine Kontrollmessung bei Siemens ergab.

Abbildung 5.5 zeigt die Auswertung der Aktivierungsenergien nach Gleichung (4.21) mit einem gewöhnlichen Arrheniusdarstellung. Als Aktivierungsenergie ergibt sich für P2 $\Delta E = 90$ meV.

Eine weitergehende Interpretation dieses Phänomens, insbesondere der Frage, ob es sich um einen Grenzflächenzustand oder eine Eigenschaft des CIGS-Volumens handelt, wird in Abschnitt 5.2.2 gegeben. An dieser Stelle sollte vor al-

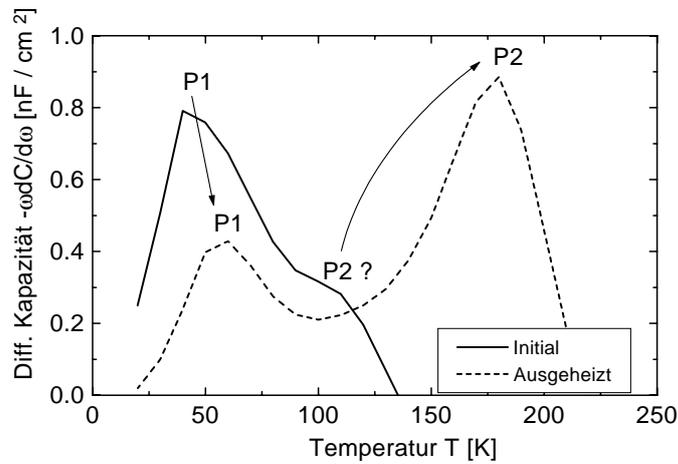


Abbildung 5.4: Differenzierte Kapazität über der Temperatur für die Probe na1 bei einer Frequenz $f=1\text{MHz}$. P1 und P2 kennzeichnen die Peaks, die durch die Stufen in der Kapazität zustandekommen (vgl. Abb. 5.2). Deutliche Effekte sind durch das zweistündige Ausheizen bei 340K zu erkennen.

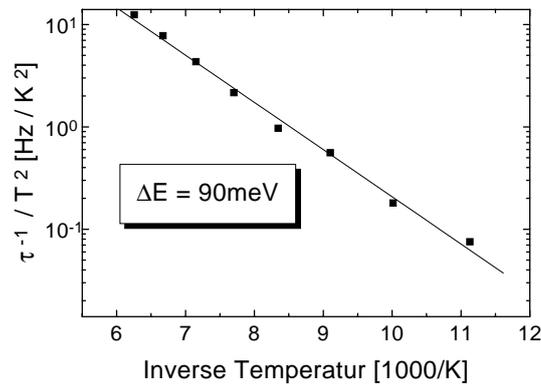


Abbildung 5.5: Arrheniusdarstellung der korrigierten inversen Emissionszeitkonstante der Probe na1 nach dem Ausheizen.

lem gezeigt werden, wie wichtig es ist, die Solarzellen in einen ausreichend definierten Zustand zu bringen, und alle Solarzellen gleich zu behandeln, damit Vergleichbarkeit gewährleistet ist. Die folgenden Untersuchungen mit Quantenausbeute- und DLTS-Messungen wurden im ausgeheizten Zustand durchgeführt.

5.1.2 Resultate

Admittanz und Kurzschlußstrom

Variationen im Kurzschlußstrom von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen sind eine wesentliche Ursache für Schwankungen des Wirkungsgrades. Solche Variationen sind besonders ausgeprägt für Schichten, die mit dem RTP-Prozeß hergestellt wurden. In früheren Arbeiten (Rau *et al.*, 1998b) wurde gezeigt, daß der Na-Haushalt einen besonders starken Einfluß auf den Kurzschlußstrom hat. Der Zusammenhang zwischen j_{SC} und Na bestätigt sich auch in der hier untersuchten Probenserie (na..) in der der Na-Gehalt systematisch variiert wurde (vgl. Tab. 5.1.1). Im folgenden will ich nun untersuchen, ob eine Korrelation zwischen Variationen im Kurzschlußstrom und der Admittanz besteht.

Um einen möglichst kompakten Überblick zu erhalten, wurde in Abb. 5.6 wieder die differenzierte Kapazität über der Temperatur gewählt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Teilbild (a) die Ergebnisse für Proben mit einem Kurzschlußstrom von $j_{SC} \geq 34 \text{ mA/cm}^2$ und in Teilbild (b) für $j_{SC} < 34 \text{ mA/cm}^2$ dargestellt. Die Proben befanden sich alle im ausgeheizten Zustand.

Die Solarzelle q4b hat mit $j_{SC} = 35 \text{ mA/cm}^2$ den höchsten Kurzschlußstrom in diesem Probenvergleich. Bei dieser Probe scheint sich P1 erst bei noch tieferen Temperaturen auszuprägen. Peak P2 jedoch ist sehr deutlich ausgebildet. Bei der Probe q6b scheinen P1 und P2 übereinander zu liegen, sie sind jedoch ebenfalls deutlich ausgeprägt, wobei das Extremum ungefähr bei $T = 110 \text{ K}$ liegt. Bei der Kontrollprobe aus der Na-Serie na1 mit großem Natrium-Anteil ist insbesondere P1 sehr stark ausgeprägt, und P2 ist auch deutlich zu sehen.

Die Probe q13 aus Teilabb. (b) besitzt einen etwas niedrigeren Kurzschlußstrom von $j_{SC} = 32 \text{ mA/cm}^2$. Auffällig ist, daß P2 deutlich zu sehen ist, die Lage des Extremums allerdings gegenüber der Probe q6b zu einer höheren Temperatur verschoben ist. Dies ist verknüpft mit einer höheren Aktivierungsenergie für diese Proben. Für die Probe q11, die einen sehr geringen Kurzschlußstrom von $j_{SC} = 26 \text{ mA/cm}^2$ aufweist, zeigt sich ein drastischeres Verhalten. Im dargestellten Temperaturbereich zeigt sich kein Anzeichen von Peak P2. Allerdings findet sich ein Peak bei höheren Temperaturen mit einer Aktivierungsenergie von 160 meV. Der Peak P1 ist klein und kaum zu erkennen. Dramatisch wird es für die Probe na4, bei der während der Herstellung kein Na hinzugegeben wurde. Peak P1 ist nur sehr schwach ausgeprägt, und Peak P2 überhaupt nicht vorhanden.

Fassen wir die Ergebnisse aus Abb. 5.6 zunächst phänomenologisch zusammen.

- Für Solarzellen mit sehr geringem Kurzschlußstrom ist P1 sehr schwach ausgeprägt und P2 entweder nicht vorhanden oder energetisch so stark verschoben, daß er im Meßfenster nicht mehr auftaucht.

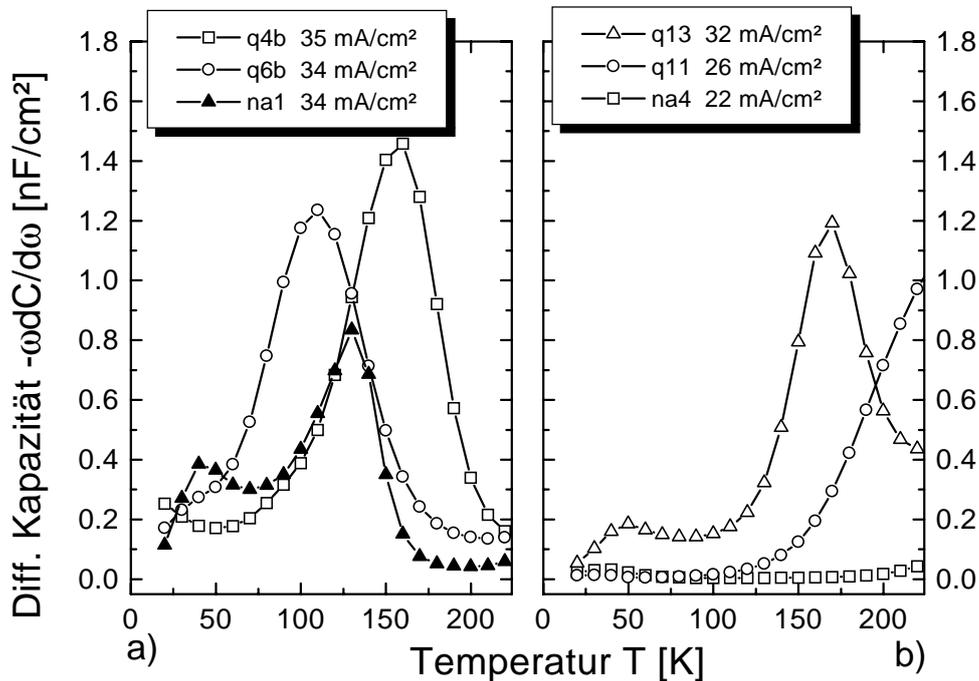


Abbildung 5.6: Differenzierte Kapazität über der Temperatur für Solarzellen mit unterschiedlichen Kurzschlußströmen bei einer festen Meßfrequenz $f = 100 \text{ kHz}$. Teilbild (a) zeigt das Ergebnis für Proben mit einem Kurzschlußstrom $j_{sc} \geq 34 \text{ mA}/\text{cm}^2$, Teilbild (b) für $j_{sc} < 34 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

- Bei Solarzellen mit einem mittleren Kurzschlußstrom von ungefähr $32 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ist P1 vorhanden, und P2 deutlich ausgeprägt.
- Bei Solarzellen mit hohem Kurzschlußstrom ist die Aktivierungsenergie bei gleicher Peakhöhe (für P2) in ihrer Tendenz geringer.

Somit zeigt sich, daß wir mit der Admittanzspektroskopie über eine Methode verfügen, die Variationen im Kurzschlußstrom auch kapazitiv detektieren kann, und so Voraussagen über den Wirkungsgrad erlaubt. Wir konnten sehen, daß Peak P2, der aus der Stufe S2 resultiert, verknüpft ist mit dem Kurzschlußstrom und mit dem Na-Anteil, der während der Herstellung in den Absorber eingebracht worden ist. Eine naheliegende Interpretation ist daher, daß Natrium bei der Herstellung einen flachen Akzeptor erzeugt, der dann zur effektiven Dotierung beiträgt, die Leitfähigkeit des Absorberfilms erhöht, und damit hohe Kurzschlußströme ermöglicht. Diese Interpretation wird schon in (Rau *et al.*, 1998b) verfolgt. Allerdings ist die Admittanzspektroskopie nicht in der Lage, direkt zwischen akzeptor- und donatorartigen Defekten zu unterscheiden. Weiter-

Tabelle 5.2: Korrelation des Kurzschlußstromes j_{SC} von Solarzellen aus der Qualitätsserie und der Na-Serie. Die angegebenen Aktivierungsenergien ΔE beziehen sich auf den Peak P2 nach dem Ausheizen. (+: stark ausgeprägt, o: wenig ausgeprägt, -: nicht vorhanden)

Probe	Siemens-Nr.	$j_{SC}[mA/cm^2]$	P1	P2	$\Delta E[meV]$	Na-Gehalt
q4b	[750]6988-06	34,8	+	+	60	
q6b	[756]7054-36	34,2	-	+	20	
q13	[774]7233-17	32,1	o	+	105	
q11	[769]7182-33	26,2	o	+	160	
na1	[802]7387-05	34,2	+	+	90	viel
na10	[768]7176-06	34,2	+	+	60	mittel
na4	[789]7340-36	22	-	-	-	kein

hin wird in (Herberholz, 1998b) die Argumentation verfolgt, bei koverdampfem CIGS handele es sich bei dieser Störstelle um einen Grenzflächenzustand. Im Abschnitt 5.2.2 wird diese Frage im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus den Quantenausbeute- und DLTS-Messungen noch einmal aufgegriffen.

Admittanz und Leerlaufspannung

Die nächste Größe, die unmittelbar in den Wirkungsgrad eingeht, ist die Leerlaufspannung. Sie wird begrenzt durch Rekombination an den Grenzflächen, den Korngrenzen, und durch tiefe Störstellen im Volumenmaterial des CIGS-Absorbers. Auch hier stellen wir die Frage, ob und wie sich unterschiedliche Leerlaufspannungen im Admittanzspektrum widerspiegeln. Abbildung 5.7 zeigt die differenzierte Kapazität über der Temperatur für die Frequenz $f = 10$ kHz. Eingezeichnet sind die Werte für drei Proben mit einer Leerlaufspannung von $V_{OC} = 373$ mV bis 488 mV. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen den initialen Zustand, die Symbole den ausgeheizten Zustand. Der Temperaturbereich ist zur besseren Darstellung auf $180 \text{ K} < T < 320 \text{ K}$ beschränkt. Man erkennt eine deutliche Korrelation der Höhe von P3 mit der Leerlaufspannung, d.h. je höher dieser Peak, desto höher ist die Konzentration von Störstellen, die zur Rekombination beitragen, und desto geringer ist die Leerlaufspannung. Ich denke, diese Aussage gilt, obwohl P3 teilweise nur im Ansatz zu sehen ist, und nicht voll ausgeprägt ist. Man mißt selten über 300K hinaus, da diese Temperaturen die Probe, wie wir schon gesehen haben, metastabil verändern. Trotzdem hat das

Ausheizen auf Peak P3 keine Auswirkungen.

An dieser Stelle stellt sich auch die Frage, ob es sich bei P3 nur um eine oder um mehrere verschiedene Störstellen handelt. Es scheint, als ob P3 für die Probe q4b ein lokales Maximum bei $T = 250\text{K}$ hätte. Für die Probe q2b scheint ebenfalls ein lokales Maximum bei dieser Temperatur zu sein, aber für höhere Temperaturen scheint noch eine Störstelle beteiligt zu sein. Für die Probe q13 mit der geringsten Leerlaufspannung ist kein lokales Maximum aufzulösen. Dies deutet auf mehrere verschiedene Störstellen hin. Diese Frage wird im Abschnitt 5.2.3 noch ausführlicher diskutiert.

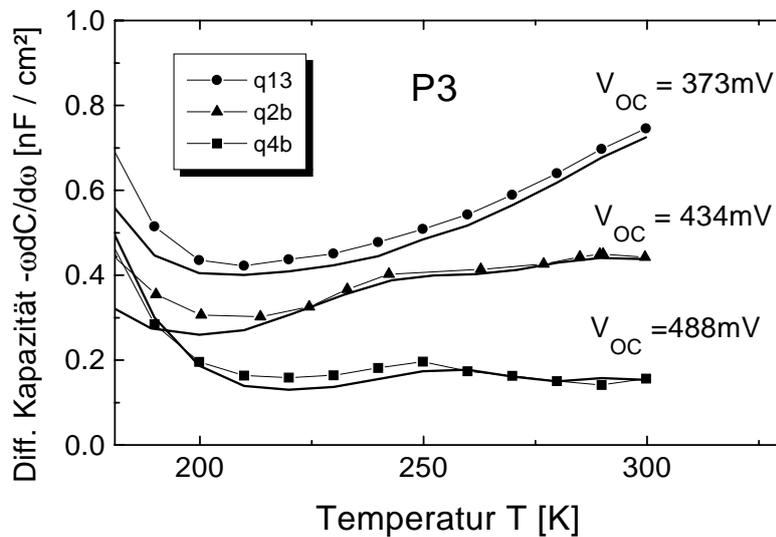


Abbildung 5.7: Differenzierte Kapazität über der Temperatur für Solarzellen mit unterschiedlicher Leerlaufspannung für eine feste Meßfrequenz $f=10\text{kHz}$.

Admittanz und Füllfaktor

Der Füllfaktor einer Diode, also das Verhältnis aus der Leistung im Arbeitspunkt der Solarzelle und dem Produkt aus Kurzschlußstrom und Leerlaufspannung $FF = (V_m I_m) / (I_{SC} V_{OC})$ wird im wesentlichen durch den Serien- und den Parallelwiderstand der Diode bestimmt (vgl. Gleichung (4.43)). Für eine reale Diode muß das Ersatzschaltbild der einfachen Parallelschaltung noch um einen Serienwiderstand erweitert werden. Dessen Bestimmung durch Kennlinienmessung erweist sich insbesondere für Proben mit großem Serienwiderstand als schwierig. Bei einer Admittanzmessung wird nicht nur die Kapazität frequenzabhängig bestimmt, sondern auch der Leitwert G der Diode. Der inverse Niederfrequenzleitwert entspricht dabei der Summe aus Serienwiderstand und Parallelwiderstand.

Abbildung 5.8 zeigt den frequenzabhängigen Leitwert bei Raumtemperatur für drei Proben mit einem Füllfaktor zwischen 51% und 70%. Zusätzlich eingezeichnet ist das um den Serienwiderstand erweiterte Ersatzschaltbild. Die Werte für den Parallelwiderstand und den Serienwiderstand, wie sie aus der Kennlinienanalyse ermittelt worden sind, sind zudem eingetragen. Der Niederfrequenzleitwert korreliert für die Proben q18 und q20 gut mit den gefundenen Parallelwiderständen. Bei Probe q3b deutet der geringe Niederfrequenzleitwert auf eine ungenügende Dotierung hin. Diese Vermutung wird bei Probe q3b unterstützt durch einen relativ geringen Kurzschlußstrom von $I_{SC} = 30.7 \text{ mA/cm}^2$. Daher kann es bei der Kennlinienanalyse zu einer Fehlbestimmung des Parallelwiderstandes gekommen sein. Bei der Probe q20 kam es während der Herstellung offensichtlich zu einem Kurzschluß zwischen Front- und Rückkontakt, einem sogenannten *Shunt*.

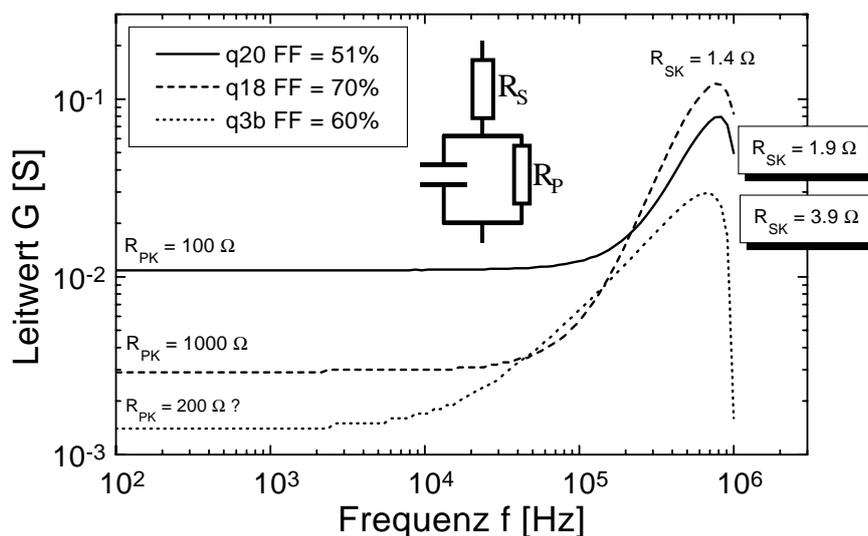


Abbildung 5.8: Frequenzabhängigkeit des Leitwertes bei Raumtemperatur von drei Proben mit unterschiedlichem Füllfaktor. Vom Niederfrequenzleitwert läßt sich auf den Parallelwiderstand schließen und vom Hochfrequenzleitwert auf den Serienwiderstand (Näheres im Text). Zusätzlich eingezeichnet ist ein um den Serienwiderstand erweitertes Ersatzschaltbild und die aus einer Kennlinienanalyse gewonnenen Serienwiderstands- und Parallelwiderstandswerte R_{SK} und R_{PK} .

Für alle drei Proben beobachtet man, daß der Leitwert mit zunehmender Frequenz ebenfalls ansteigt, bis zu einem Maximum bei etwa 750 kHz. Dieser Anstieg ist über die Kramers-Kronig-Beziehung verknüpft mit dem frequenzabhängigen Abfall der Kapazität, wie wir ihn schon in Abb. 5.2 (a) festgestellt haben (Her-

berholz, 1998b). Der darauf folgende Abfall des Leitwertes resultiert aus dem Meßaufbau, in dem Kabel verwendet werden, die selbstverständlich selbst auch frequenzabhängige Serienwiderstände, Induktivitäten und Kapazitäten aufweisen. Der gesamte Aufbau (Meßbrücke, Kabel, Probe) kann als Schwingkreis angesehen werden, der bei einer bestimmten Frequenz, hier bei etwa 750kHz, ein Resonanzmaximum hat. Normalerweise dominiert der Parallelwiderstand den Gesamtleitwert. Mit zunehmender Frequenz wird allerdings die Impedanz der Kapazität immer niedriger, so daß im Maximum der Gesamtleitwert im wesentlichen durch den Serienwiderstand (plus Kabelwiderstände) bestimmt wird. Es ist eine deutliche Korrelation des aus Kennlinien bestimmten Serienwiderstandes mit der Höhe des Resonanzmaximums zu erkennen. Schon bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Beleuchtung ist es also möglich, Proben mit hohem Serienwiderstand oder einem Shunt zu erkennen, und zwar unabhängig von den Unsicherheiten einer Kennlinienanalyse. Solche Solarzellen besitzten unter Beleuchtung in der Regel dann auch einen schlechten Füllfaktor, wie es bei den hier untersuchten Proben auch der Fall ist.

Diskussion

Ziel dieses Abschnittes war es, zu zeigen, daß die Admittanzspektroskopie zur Qualitätskontrolle geeignet ist. Ich will nun diese Frage anhand der am Anfang des Kapitels aufgestellten Kriterien diskutieren. Zunächst stellen wir fest, daß sich die Admittanzspektren von Proben mit hohem Wirkungsgrad deutlich von denen fehlerhafter Solarzellen unterscheiden. Somit ist das erste Kriterium (Relevanz der Meßmethode) erfüllt.

Die hier eingeführte Darstellung der differenzierten Kapazität (gemessen bei einer festen Frequenz) über der Temperatur hat sich als kompakte und aussagekräftige Abbildung der Admittanz einer Solarzelle erwiesen, die es uns erlaubt, die Selektivität der Meßmethode zu überprüfen. Ich habe dargelegt, daß es Korrelationen zwischen spezifischen Bereichen des Admittanzspektrums und allen aus den Kennlinien gewonnenen Solarzellenparametern gibt.

Es wurde gezeigt, daß es eine Korrelation zwischen dem Auftreten und/oder der energetischen Lage der Übergänge P1 und P2 mit dem Kurzschlußstrom gibt. Je höher diese Extrema sind, bzw. je kleiner die Aktivierungsenergie der Störstelle ist, umso größer ist der Kurzschlußstrom der Solarzelle.

Eine naheliegende Erklärung für diese Beobachtung wäre die Interpretation von P1 und P2 als flache Akzeptorübergänge. Diese Interpretation würde den Zusammenhang zwischen der Tiefe bzw. dem Auftreten von P2 und der verminderten Leitfähigkeit erklären. Andererseits wurde bei Proben mit Absorbern aus der Koverdampfung im gleichen Energiebereich eine flache Elektronenhaustelle gefunden, die der Grenzfläche zwischen Absorber und Pufferschicht zugeschrieben

wird (Herberholz, 1998b). Zur genaueren Klärung des Übergangs P2 sind also weitergehende Messungen nötig, wie sie in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

Der Übergang P1 resultiert aus dem Übergang der geometrischen Kapazität zur Kapazität der Raumladungszone und ist Resultat des Ausfrierens des Ladungstransports im Absorber. Der Zusammenhang zwischen P1 und der Ladungsträgersammlung ist somit intuitiv klar. Proben mit niedriger Leitfähigkeit frieren bei höherer Temperatur aus, so daß P1 in diesen Proben nicht identifiziert werden kann.

Der Hochtemperaturübergang P3 zeigte eine eindeutige Korrelation mit der Leerlaufspannung der jeweils untersuchten Solarzelle. Je höher das Extremum, je höher also die Konzentration dieser Störstelle, desto geringer ist die Leerlaufspannung. Wegen des beschränkten Temperaturbereichs der hier vorliegenden Admittanzmessung können wir den detektierten Übergang noch nicht eindeutig einer bestimmten Störstelle (bzw. einer bestimmten energetischen Lage) zuordnen. Die beobachtete Korrelation legt aber nahe, daß wir mit der Frequenzdispersion der Admittanz im Hochtemperaturbereich tatsächlich das dominante Rekombinationszentrum im *Volumen* des Absorbers beobachten. Hier befinden wir uns in Übereinstimmung mit der aus der Literatur bekannten Vorstellung über Volumenrekombination als den dominanten Rekombinationspfad in CIGS-Solarzellen (Walter *et al.*, 1996) (Engelhardt *et al.*, 1998b) (Rau & Schock, 1999).

Schließlich habe ich gezeigt, daß es durch Messung des frequenzabhängigen Leitwertes möglich ist, Proben mit hohem Serienwiderstand und Proben mit geringem Parallelwiderstand schon bei Raumtemperatur zu identifizieren. Wir können also mit Hilfe der Admittanzspektroskopie auch Einflußfaktoren, die den Füllfaktor der Solarzelle beeinflussen, unmittelbar detektieren.

Zusammenfassend können wir festhalten, daß die Admittanzspektroskopie die beiden oben formulierten Anforderungen nach Relevanz und Selektivität einer Qualitätskontrolle voll erfüllen kann. Mit dieser Methode ist es möglich, zu untersuchen, ob die Wirkungsgradverringering der Solarzelle aus einem geringen Füllfaktor, aus einer schlechten Leerlaufspannung oder aber aus einem geringem Kurzschlußstrom resultiert. Aufgrund der Korrelation von Peak P2 mit dem Na-Anteil bei der Herstellung ließ sich hier auch schon ein Teil der oben formulierten Anforderungen nach Signifikanz erfüllen. Technologische Ursache für einen zu geringen Kurzschlußstrom und einen zu hohen Serienwiderstand, ist ein zu geringer Anteil des Natriums bei der Herstellung.

Im folgendem will ich nun die aus der Admittanzspektroskopie gewonnenen Informationen verwenden, um ein physikalisches Modell für den elektrischen Gleich- und Wechselstromtransport von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen zu entwerfen.

5.2 Ladungstransport in Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen

Im vorigen Kapitel haben wir festgestellt, daß sich Abweichungen aller Solarzellenparameter in spezifischen Eigenschaften der Wechselstromleitfähigkeit der Solarzellen widerspiegelt. Füllfaktorverluste lassen sich unmittelbar durch das entsprechende Ersatzschaltbild klassifizieren. Da es sich hier um makroskopische Phänomene handelt, die mit dieser eher technischen Beschreibung hinreichend charakterisiert sind, will ich diesen Aspekt nicht weiter verfolgen. Anders verhält es sich mit den Verlusten im Kurzschlußstrom und in der Leerlaufspannung. Hier ist die Admittanzspektroskopie zwar als Qualitätskontrolle geeignet, in dem Sinn, daß ein Phänomen (Solarzelleneigenschaft) mit einem anderen (Merkmal in der Admittanzspektroskopie) korreliert ist. Zum physikalischen Verständnis trägt diese Korrelation aber kaum bei. Wir benötigen also ein Modell für den Ladungstransport in CIGS-Solarzellen und zusätzliche Meßmethoden, um dieses Modell zu motivieren und zu verifizieren.

Dieses Modell hat zwei Phänomene zu beschreiben.

1. Ladungsträgersammlung in der Solarzelle, um Schwankungen im Kurzschlußstrom zu erklären.
2. Den dominanten Rekombinationspfad in der Solarzelle, um Abweichungen der Leerlaufspannung zu beschreiben.

Darüberhinaus sollte das Modell eine physikalische Verknüpfung zwischen Solarzelleneigenschaften und den Beobachtungen in der Admittanzspektroskopie herstellen, also die Signifikanz der Meßmethode gewährleisten.

Eine geeignete experimentelle Methode zur Untersuchung der Ladungsträgerereinsammeleigenschaften von Solarzellen ist die Messung der Quantenausbeute. Durch einen zusätzlichen Vergleich der Ergebnisse dieser Messung mit numerischen Simulationen läßt sich ein tieferer Einblick in den Ladungsträgertransport gewinnen. Ich werde im folgenden zunächst die Messungen der Quantenausbeute an den Solarzellen aus der Qualitäts- bzw. Natrium-Serie diskutieren. Anschließend werde ich das Simulationsprogramm SCAPS-1D kurz vorstellen, und die mit diesem Programm simulierten Quantenausbeutespektren und Strom-Spannungskennlinien mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen.

Um die in der Admittanz beobachteten Übergänge P1, P2 und P3 besser zu klassifizieren, verwende ich anschließend die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten DLTS-Methoden. Eine Kombination aller experimentellen Methoden soll schließlich zu einem Modell für den Gleich- und Wechselstromtransport in diesen Solarzellen führen.

5.2.1 Ladungsträgersammlung in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Quantenausbeutemessungen

Bei Quantenausbeutemessungen wird wellenlängenabhängig die Anzahl der abgeführten Ladungsträger im Verhältnis zu den eingestrahnten Photonen bestimmt. Alle Messungen wurden mit dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Meßaufbau bei Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 5.9 zeigt ein typisches Quantenausbeutespektrum für eine ZnO/CdS/CIGS-Dünnschicht solarzelle. Gemessen werden die externe Quantenausbeute EQE und die Reflexion R . Über den gesamten vermessenen Wellenlängenbereich ist die Reflexion zwischen 4 % und 10 %. Die Wellenstruktur kommt durch Interferenzen an den inneren Oberflächen zustande. Demzufolge ist auch die interne Quantenausbeute IQE im gesamten Wellenlängenbereich einige Prozent größer als die EQE . Die Quantenausbeute zeigt ab einer Wellenlänge $\lambda \approx 370$ nm einen starken Anstieg. Photonen mit einer Wellenlänge $\lambda \geq 370$ nm können die ZnO-Schicht durchdringen, ohne absorbiert zu werden. Aufgrund der extrem hohen Dotierkonzentration des ZnO können Ladungsträger die dort absorbiert werden, nicht eingesammelt werden und zum Strom beitragen. Im Wellenlängenbereich $400 \text{ nm} < \lambda < 520 \text{ nm}$ wird der Einfluß der CdS-Schicht deutlich. Nicht alle Elektron-Lochpaare, die hier erzeugt werden, können zum Strom beitragen, denn es konnte gezeigt werden, daß bei Solarzellen dieses Typs die Wahrscheinlichkeit zur Rekombination der Löcher an der CdS/CIGS-Grenzfläche ca. 40 % beträgt (Engelhardt *et al.*, 1999), (Engelhardt *et al.*, 1998a). Photonen mit einer Wellenlänge $\lambda > 520$ nm werden dann ausschließlich im CIGS absorbiert. Ab einer Wellenlänge $\lambda \approx 1150$ nm fällt die Quantenausbeute stark ab, da die Photonen keine Elektronen mehr ins Leitungsband anregen können. Der weiche Verlauf des Abfalls der Quantenausbeute hängt mit der freien Ladungsträgerabsorption (vgl. z.B. (Li, 1993)) von infraroten Photonen im hochdotierten ZnO zusammen (Köntges, 1998).

Bei den in Abschnitt 5.1 untersuchten Solarzellen variierte der Kurzschlußstrom zwischen $j_{SC} = 22 \text{ mA/cm}^2$ und $j_{SC} = 35 \text{ mA/cm}^2$. Selbstverständlich hat dies auch Auswirkungen auf die Quantenausbeute der Solarzellen, die ausgedrückt als spektrale Empfindlichkeit $s(\lambda)$ (Gleichung (4.1)), multipliziert mit dem Sonnenspektrum AM1.5G und über der Wellenlänge λ integriert, den Kurzschlußstrom direkt ergibt:

$$j_{SC} = \int s(\lambda) AM1.5G(\lambda) d\lambda. \quad (5.2)$$

Abbildung 5.10 zeigt die interne Quantenausbeute von drei Solarzellen mit unterschiedlichen Kurzschlußströmen. In der Legende sind die aus Strom-Spannungskennlinien bei Siemens bestimmten Kurzschlußströme, und die nach

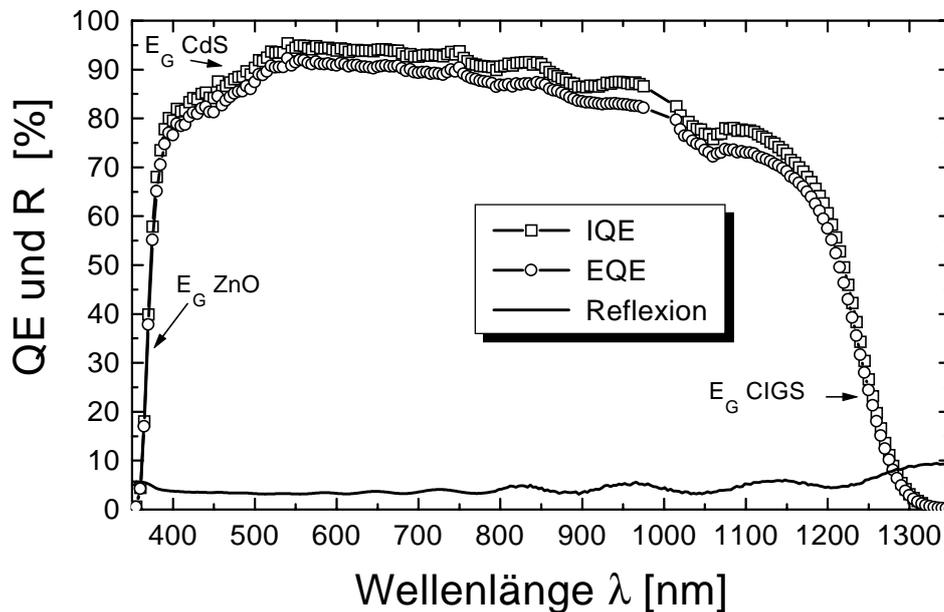


Abbildung 5.9: Interne und externe spektrale Quantenausbeute der Solarzelle q4b. Die durchgezogene Linie entspricht der totalen Reflexion einer ZnO/CdS/CIGS-Solarzelle. Eingetragen sind die der jeweiligen Wellenlänge entsprechenden Bandabstände E_G . Im Wellenlängenbereich $975 \text{ nm} < \lambda < 1010 \text{ nm}$ steht leider kein geeichter Referenzdetektor zur Verfügung, so daß hier keine sinnvollen Meßwerte möglich sind.

Gleichung (5.2) aus der Quantenausbeute bestimmten Kurzschlußströme angegeben. Für alle drei Solarzellen liegt der aus der Quantenausbeute (QE) bestimmte Wert teilweise deutlich über den aus den Kennlinien bestimmten Werten. Ursache dafür kann sein, daß das Spektrum der Lichtquelle bei der j-V-Messung anders als das Sonnenspektrum ist. Eine andere Ursache kann sein, daß bei der QE-Messung nicht die volle Solarzelle beleuchtet wird, sondern nur ein ca. 1 mm^2 großer Fleck. Sollte die Solarzelle lateral inhomogen sein, könnte dies die Ursache für die Abweichung der beiden Stromwerte sein. Weiterhin sind die Beleuchtungsintensitäten bei der QE-Messung sehr gering im Gegensatz zu den 100 mW/cm^2 bei der Kennlinienmessung. Bei der Simulation der Strom-Spannungskennlinien wurde daher ein Graufilter mit einer Transmission von 93 % angenommen, um die Fehlanpassung des Kurzschlußstromes aus der Quantenausbeute und aus der Kennlinienmessung auszugleichen.

Die Solarzellen q4b und q11 entstammen der Qualitätsserie mit unbeabsichtigten Schwankungen in den elektrischen Eigenschaften. Die Solarzelle na4 gehört zur Kontrollserie und hatte keine Zugabe von Natrium. Wenn wir jetzt die spek-

trale Verteilung des Photostromes betrachten, stellen wir von Probe q4b über q11 zu na4 eine Absenkung der Quantenausbeute im *gesamten* Spektralbereich fest. Ein genauer Vergleich der relativen Änderungen zeigt aber, daß der Verlust von Probe na4 gegenüber der Probe q4b bei einer Wellenlänge von 540 nm 43 Prozentpunkte und bei einer Wellenlänge von 1100 nm nur 26 Prozentpunkte beträgt. Um zunächst ein qualitatives Verständnis des beobachteten Verhaltens zu erlangen, müssen wir uns vergegenwärtigen, daß Photonen einer Wellenlänge λ von 540 nm schon innerhalb der ersten wenigen nm im CIGS-Absorber absorbiert werden, während die Eindringtiefe von Photonen mit $\lambda = 1100$ nm schon vergleichbar mit der Schichtdicke wird, der Anteil von Ladungsträgerpaaren, die nahe am Rückkontakt generiert werden, also groß ist. Die größere relative Änderung der Quantenausbeute im kurzwelligen Spektralbereich ist somit insofern erstaunlich, daß sich die Ladungsträgersammlung gerade in der Raumladungszone des Heteroübergangs, also dort wo die Sammeleigenschaften eigentlich gut sein sollten, *überproportional* verschlechtert.

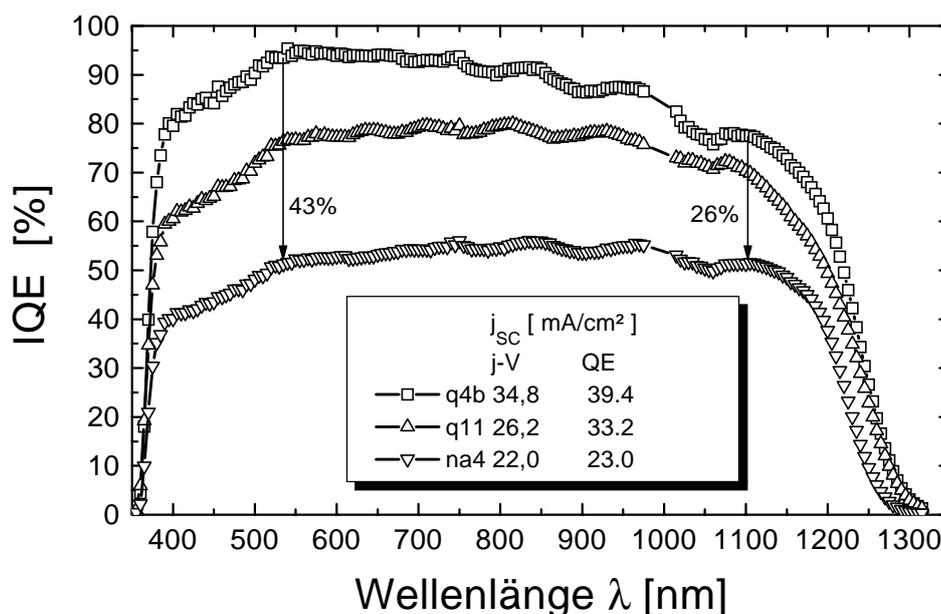


Abbildung 5.10: Interne spektrale Quantenausbeute von drei Solarzellen mit unterschiedlichen Kurzschlußströmen. Angegeben sind zudem die Kurzschlußströme aus der Strom-Spannungskennlinie und diejenigen, die nach Gleichung (5.2) aus der Quantenausbeute berechnet wurden. Die Verluste von Probe na4 bezogen auf Probe q4b betragen 42% im kurzwelligen und 26% im langwelligen Spektralbereich.

Eine Erklärung dieses Phänomens wird dann möglich, wenn wir uns noch

einmal die Definition der Quantenausbeute klar machen. Wir messen die Wahrscheinlichkeit der elektrischen Trennung eines photogenerierten Elektron-Lochpaares. Abbildung 5.11 (a) illustriert die Situation in einer Solarzelle mit einer hohen Dotierkonzentration. Elektron-Lochpaare, die in der Raumladungszone photogeneriert werden, werden aufgrund des hohen elektrischen Feldes unmittelbar getrennt. Eine Einsammelwahrscheinlichkeit nahe 1 erklärt die hohe Quantenausbeute auch unserer Standardsolarzelle q4b im kurzwelligen Bereich. Ladungsträger, die tief im Volumen des Absorbers generiert werden, werden nicht durch das Feld getrennt; vielmehr muß das Elektron bis zum Rand der Raumladungszone diffundieren.

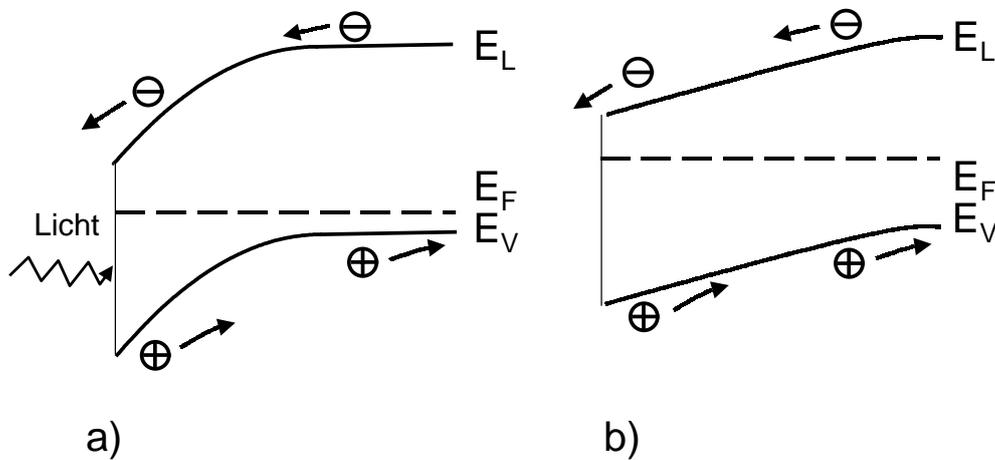


Abbildung 5.11: Banddiagramm im CIGS-Absorber einer Solarzelle mit normaler Dotierkonzentration (a) und geringer Dotierkonzentration (b). Der Heteroübergang befindet sich jeweils links (Richtung des einfallenden Lichts) und der Rückkontakt rechts. Skizziert ist jeweils die Ladungsträgertrennung von Elektron-Lochpaaren, die nahe am Heteroübergang und tief im Volumen des Absorbers generiert werden.

Durch die endliche Lebensdauer des Elektrons verringert sich die Einsammelwahrscheinlichkeit. Aus der Erniedrigung der Quantenausbeute der Standardsolarzelle im langwelligen Bereich läßt sich die Diffusionslänge für Elektronen bestimmen (Parisi *et al.*, 1998). Abbildung 5.11 (b) zeigt das Banddiagramm einer niedrig dotierten Solarzelle. Das eingebaute Feld am Frontkontakt ist nun deutlich schwächer. Zudem stehen für das Loch auf dem Weg zum Rückkontakt viele Elektronen zur Rekombination zu Verfügung. Die überproportionale Absenkung der Quantenausbeute läßt sich somit durch eine Verringerung der Einsammelwahrscheinlichkeit für Löcher im Falle der Na-freien Probe na4 erklären. Die Ladungsträgersammlung aus der Tiefe des Absorbers wird hingegen durch

die Erniedrigung der Dotierung eher verbessert, da sich das elektrische Feld nun weiter in das Absorbermaterial erstreckt.

Im folgenden soll nun das hier skizzierte qualitative Modell quantitativ durch Simulationsrechnungen spezifiziert werden.

Modellierung von Quantenausbeutemessungen und Strom-Spannungskennlinien mit dem Simulationsprogramm SCAPS-1D

In diesem Kapitel möchte ich zunächst auf die Funktionsweise des Simulationsprogramms SCAPS-1D eingehen, und im folgenden die Ergebnisse für die Modellierung der Quantenausbeutemessungen und der Strom-Spannungskennlinien eingehen.

Funktionsweise von SCAPS-1D Das Simulationsprogramm SCAPS-1D wurde von A. Niemegeers an der Universität Gent entwickelt, und ermöglicht die Berechnung von Strom-Spannungskennlinien, Quantenausbeuten und sowohl frequenz-als auch spannungsabhängigen Kapazitäten von Solarzellen (Niemegeers & Burgelman, 1996). Grundlage der Berechnung ist die eindimensionale Lösung der drei Grundgleichungen für den Ladungstransport in Halbleitern unter geeigneten Randbedingungen:

- Poissongleichung des elektrostatischen Potentials
- Kontinuitätsgleichung für Löcher
- Kontinuitätsgleichung für Elektronen

Ausgehend von der stationären Lösung im Gleichstromfall wird dann die spezielle Lösung einer kleinen Wechselspannungsanregung berechnet. Das Programm beschränkt sich dabei auf die eindimensionale Lösung, d.h. die Solarzelle wird als lateral homogen angesehen.

Insgesamt können bis zu sieben verschiedene Halbleiterschichten spezifiziert werden. Als grundlegende Rekombinationsmechanismen werden Shockley-Read-Hall-Rekombination (Shockley & Read., 1952) im Volumen und Grenzflächenrekombination an den Halbleitergrenzflächen angenommen. Es lassen sich bis zu jeweils drei Volumen- bzw. Grenzflächenzustände definieren. Diese Zustände können sowohl energetisch, als auch im Falle der Volumenzustände räumlich verteilt sein. Diese große Flexibilität macht es für Heterostrukturen wie die bei uns untersuchten ZnO/CdS/CIGS-Solarzellen, aber auch für CdS/CdTe-Solarzellen interessant, und wurde auch schon bei beiden Probensystemen erfolgreich angewendet (Niemegeers & Burgelman, 1997), (Niemegeers *et al.*, 1998).

Die Eingabe der Materialparameter für die Berechnung erfolgt über eine Benutzeroberfläche. Der für CIGS-Solarzellen auf Basis eines RTP-prozessierten

Absorbers typische Parametersatz, der Ausgangspunkt für meine Berechnungen war, findet sich im Anhang.

Vorgehensweise Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur theoretischen Modellierung von Meßergebnissen. Zum einen ist es möglich, unter vereinfachenden Annahmen ein geschlossenes mathematisches Modell zu entwickeln. Die freien Parameter können dann relativ schnell durch Anpassung des Modells an die experimentellen Daten gewonnen werden. Zum anderen kann ein System als ganzes durch ein numerisches Modell beschrieben werden. Im vorliegenden Fall geschieht dies durch eine Simulation des elektrischen Verhaltens mittels eines Bauelemente-Simulationsprogramms. Mit einem Simulationsprogramm wie SCAPS-1D ist es möglich, aufgrund von vernünftigen Annahmen auch ein komplexes physikalisches System zu modellieren. Da ein Simulationsprogramm über sehr viele freie Parameter verfügt möchte ich an dieser Stelle nicht nur versuchen, einzelne Quantenausbeutespektren zu beschreiben, sondern mit demselben Parametersatz auch die dazugehörigen Strom-Spannungskennlinien zu modellieren. Hierbei sollten die oben besprochenen Variationen der experimentellen Daten mit nur *minimalen* Veränderungen der Eingabeparameter erklärt werden. Abbildung 5.12 zeigt die interne spektrale Quantenausbeute, die Strom-Spannungskennlinie im Dunkeln und unter Beleuchtung. Abbildung (a) zeigt die gemessenen Daten für die Probe q4b, die uns als Standard dient, und Abb. (b) das simulierte Spektrum (der Parametersatz CIGS.def findet sich im Anhang).

Bei diesem Datensatz werden zwar an allen Grenzflächen und in allen Schichten Defekte für die Rekombination zugelassen. Der deutlich dominierende Rekombinationspfad ist allerdings eine Störstelle im CIGS-Volumen, die einen energetischen Abstand von der Valenzbandkante von $\Delta E = 0.27\text{eV}$ hat. In der Literatur hat sich die Meinung durchgesetzt, daß eine solche Störstelle für photovoltaisch geeignetes CIGS häufig vorhanden ist (Igalson *et al.*, 1995), (Herberholz, 1998b), (Walter *et al.*, 1996). Man kann erkennen, daß mit diesem Datensatz sowohl die Quantenausbeute, als auch die Strom-Spannungskennlinien gut beschrieben werden. Die auffälligste Abweichung besteht in der Wellenstruktur der gemessenen spektralen Quantenausbeute und dem monotonen Verlauf der berechneten spektralen Quantenausbeute. Dieser Unterschied kommt dadurch zustande, daß bei der Berechnung grundsätzlich nur die interne Quantenausbeute, ohne optische Verluste, berechnet wird. Bei der Messung hingegen wurde zwar ebenfalls die Reflexion berücksichtigt, allerdings kann die Reflexion nicht an der gleichen Probe gemessen werden, da dazu kein Aluminiumkontakt auf das ZnO aufgedampft sein darf. Daher können die Interferenzen manchmal nicht vollständig herausgerechnet werden. Im wesentlichen können aber die Eigenschaften der Solarzelle q4b (Wirkungsgrad $\eta = 12\%$) mit diesem Datensatz gut beschrieben werden.

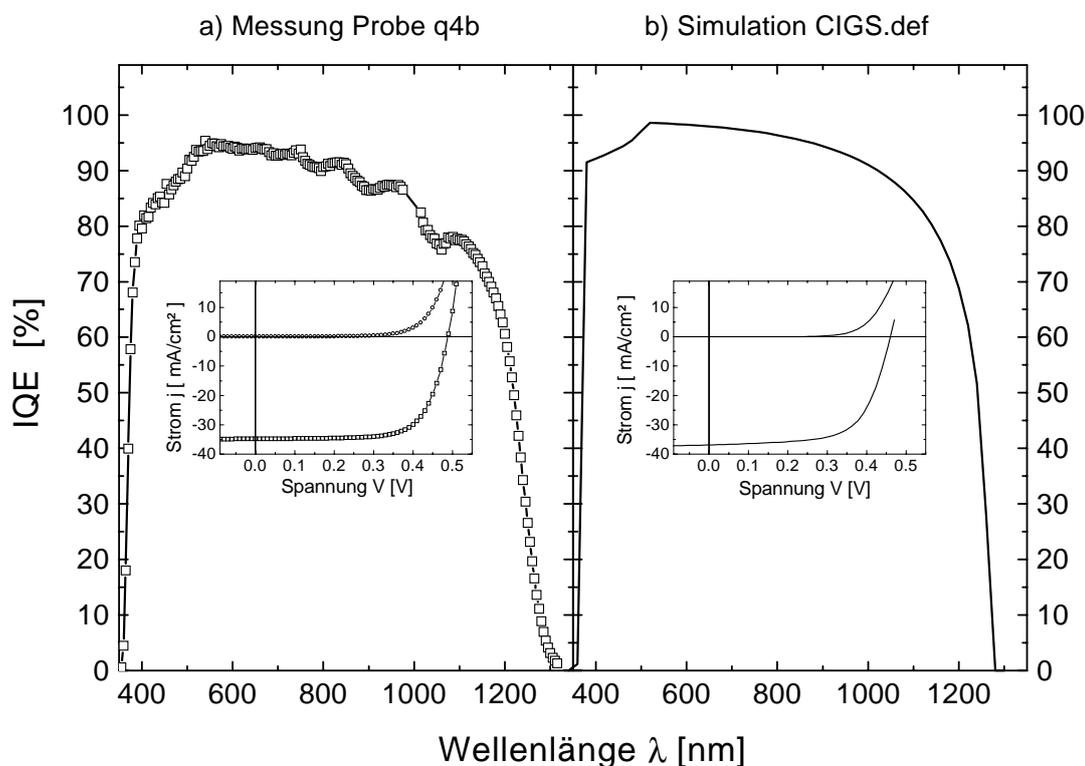


Abbildung 5.12: Interne spektrale Quantenausbeute und Strom-Spannungskennlinien im Dunkeln und unter dem Sonnensimulator (Siemens, München) für (a) die Probe q4b bei Raumtemperatur. Teilbild (b) zeigt das mit dem Datensatz CIGS.def berechnete QE-Spektrum und ebenfalls die Strom-Spannungskennlinien im Dunkeln bzw. im Hellen (Sonnenspektrum: AM1.5G).

Modellierung durch ein homogenes Modell Unsere Vermutung für den Abfall der Quantenausbeute insbesondere im Bereich kleinerer Wellenlängen besteht in einer geringeren Leitfähigkeit des CIGS-Absorbers. Die Leitfähigkeit wird bestimmt durch die effektive Dotierkonzentration und die Mobilität der Ladungsträger. Abbildung 5.13 zeigt im Vergleich zu dem in Abb. 5.12 (b) berechneten QE-Spektrum zwei Spektren, bei denen jeweils nur 1 Parameter verändert wurde. Im ersten Schritt wurde die Dotierkonzentration von $N_A = 10^{15}/\text{cm}^3$ nach $N_A = 10^{14}/\text{cm}^3$ geändert. Man sieht, daß die Quantenausbeute im Bereich kurzer Wellenlängen um etwa 10% abnimmt. Dieses Verhalten haben wir im qualitativen Modell durch *verringerte* Einsammelwahrscheinlichkeit der Löcher erwartet. Allerdings steigt die Quantenausbeute im Bereich höherer Wellenlängen an. Dies resultiert aus der *verbesserten* Einsammelwahrscheinlichkeit der Elektronen, die

nahe am Rückkontakt generiert werden. Wir würden ein solches Verhalten vom qualitativen Modell (vgl. Abb. 5.11) erwarten, beobachten es aber nicht im Experiment. Somit läßt sich der Verlauf der gemessenen Quantenausbeutespektren aus Abb. 5.10 also nicht alleine aus einer Verringerung der Dotierkonzentration erklären.

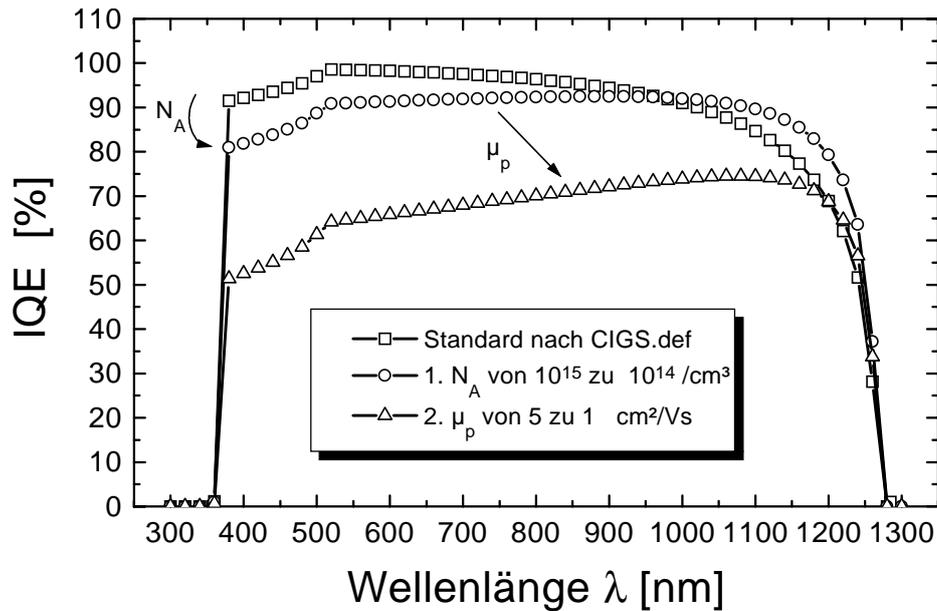


Abbildung 5.13: Berechnete Quantenausbeutespektren, bei denen gegenüber dem Standard nach CIGS.def in einem ersten Schritt die Dotierkonzentration N_A von 10^{15} / cm^3 auf 10^{14} / cm^3 verkleinert wurde und in einem zweiten Schritt die Mobilität der Löcher, μ_p , von 5 auf $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ geändert wurde.

In einem zweiten Schritt wurde die Mobilität der Löcher von $5\text{cm}^2/\text{Vs}$ auf $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ reduziert. Dadurch kommt es zu einem verstärktem Absinken der IQE im Bereich niedrigerer Wellenlängen, aber auch zu einer Reduktion im Bereich höherer Wellenlängen. Somit erklären wir durch eine Veränderung von zwei Parametern, der Ladungsträgerdichte und der Löchermobilität, die Unterschiede in der Einsammelwahrscheinlichkeit von Standard- und Na-armen-CIGS-Solarzellen.

In Abb. 5.14 sind die gemessenen Strom-Spannungskennlinien der drei Proben q4b, q11 und na4 sowie die mit den oben genannten Parametern berechneten Kennlinien dargestellt. Durch die Reduktion der effektiven Dotierkonzentration wird vor allem die Leerlaufspannung reduziert. Die Auswirkungen auf den Kurzschlußstrom dagegen sind gering, da, wie wir in Abb. 5.13 gesehen haben, die Quantenausbeute für höhere Wellenlängen ansteigt. Durch Verringerung der Mobilität gelingt es, den Kurzschlußstrom deutlich zu reduzieren. Auch die Leer-

laufspannung wird dadurch verringert. Um allerdings den genauen Verlauf der Kennlinien zu beschreiben, reicht die Veränderung der Dotierkonzentration, und der Mobilität noch nicht aus.

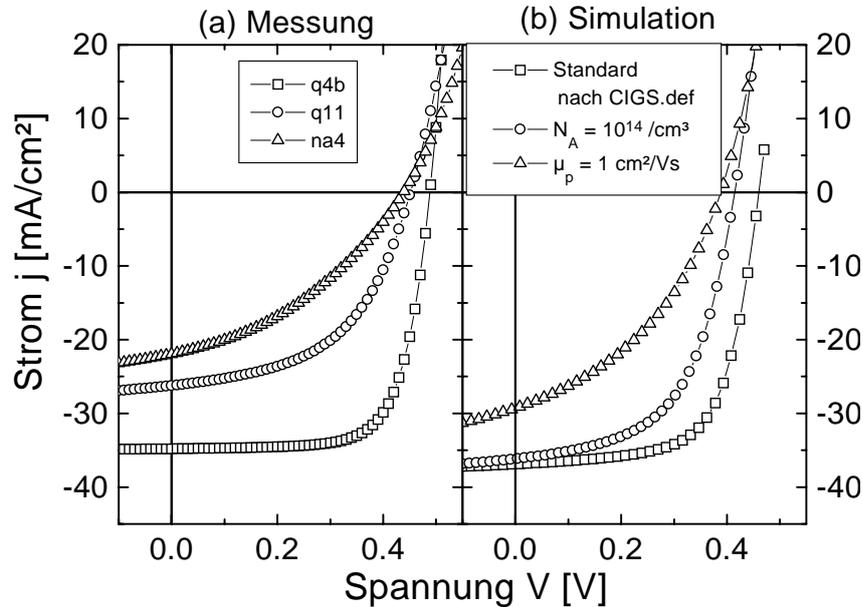


Abbildung 5.14: Gemessene und berechnete Strom-Spannungskennlinien im Vergleich.

Abbildung 5.15 zeigt das berechnete Banddiagramm mit hoher ($N_A = 10^{15}/\text{cm}^3$) und niedriger $N_A = 10^{14}/\text{cm}^3$ Dotierkonzentration. Wie wir schon in der qualitativen Diskussion angesprochen haben, kommt es durch Verringerung der effektiven Dotierkonzentration es zu einer Erweiterung der Raumladungszone im CIGS-Absorber (die Veränderungen im CdS und ZnO sind zu vernachlässigen). Dadurch sind Ladungsträger, die nahe am Rückkontakt generiert werden, nicht mehr darauf angewiesen, durch Diffusion zum jeweiligen Kontakt zu gelangen, sondern sie gelangen durch Drift aufgrund des elektrischen Feldes, das jetzt auch am Rückkontakt besteht, zu den elektrischen Kontakten. Gleichzeitig nimmt die Quantenausbeute für Ladungsträger, die nahe am ZnO/CdS/CIGS-Kontakt generiert werden, ab, da hier das elektrische Feld nun kleiner ist. Die Verringerung der Mobilität, die es uns letztlich erlaubt hat, die simulierte Quantenausbeute an das gemessene Spektrum anzupassen, hat keine Auswirkungen auf den Bandverlauf und ist daher hier nicht dargestellt.

Analyse der Raumladungszonenweite Im folgendem will ich nun zeigen, daß sich die Vermutung einer erniedrigten Dotierkonzentration, bzw. einer erwei-

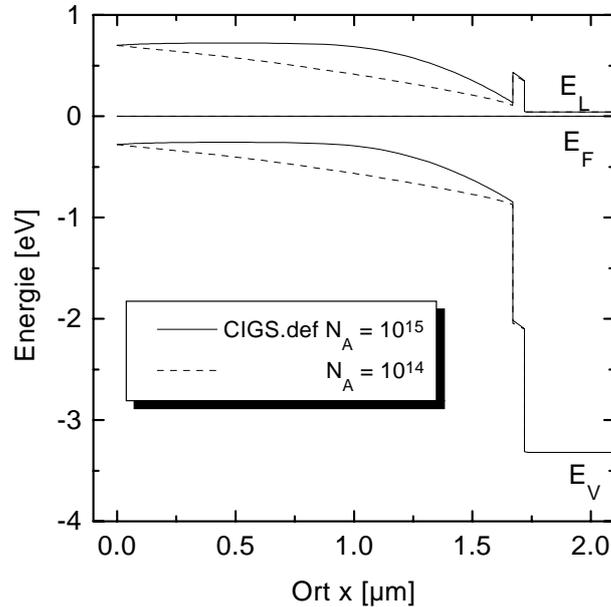


Abbildung 5.15: Berechneter Bandverlauf für die Standard-Solarzelle nach CIGS.def und für eine Solarzelle mit verringerter Dotierkonzentration. Durch die geringere Dotierung kommt es zu einer Verkleinerung des neutralen Volumens im CIGS, da die Raumladungszone größer wird.

terten Raumladungszone aus den Daten der Admittanzspektroskopie verifizieren läßt. In Abb. 5.16 ist im linken Teilbild der Verlauf der Kapazität über der Temperatur bei einer Meßfrequenz $f = 10$ kHz zu sehen. Im rechten Teilbild wurde der Kapazitätswert in eine effektive Weite gemäß Gleichung (4.24) mit $W = \epsilon_r \epsilon_0 / C$ umgerechnet und ebenfalls temperaturabhängig dargestellt. Für die relative Dielektrizitätskonstante wurde der in (Schmitt, 1998) gemessene Wert von $\epsilon_r = 10$ angenommen. Unter der Annahme, daß im Temperaturbereich $T = 50$ K bis 100 K die Weite der Raumladungszone die Kapazität bestimmt, kann man sagen, daß die Probe q4b mit der höheren Quantenausbeute gegenüber der Probe q11 die geringere Raumladungszonenweite hat. Dies bestätigt die Vermutung einer höheren Dotierkonzentration der Probe q4b gegenüber der Probe q11.

Nicht sofort in dieses Bild paßt Probe na4, deren Quantenausbeute zwar geringer ist als die der Probe q11, deren Kapazität allerdings im relevanten Temperaturbereich leicht über dem der Probe q11 liegt. Damit ist auch die effektive Weite etwas kleiner als die der Probe q11. Dies ließe sich allerdings damit erklären, daß bei der Herstellung der Probe na4 ja keine Natriumselenid-Schicht aufgebracht wurde, und damit die echte Schichtdicke des CIGS-Absorbers auch etwas dünner ist. Da die Kapazität dieser Probe kaum temperaturabhängig ist,

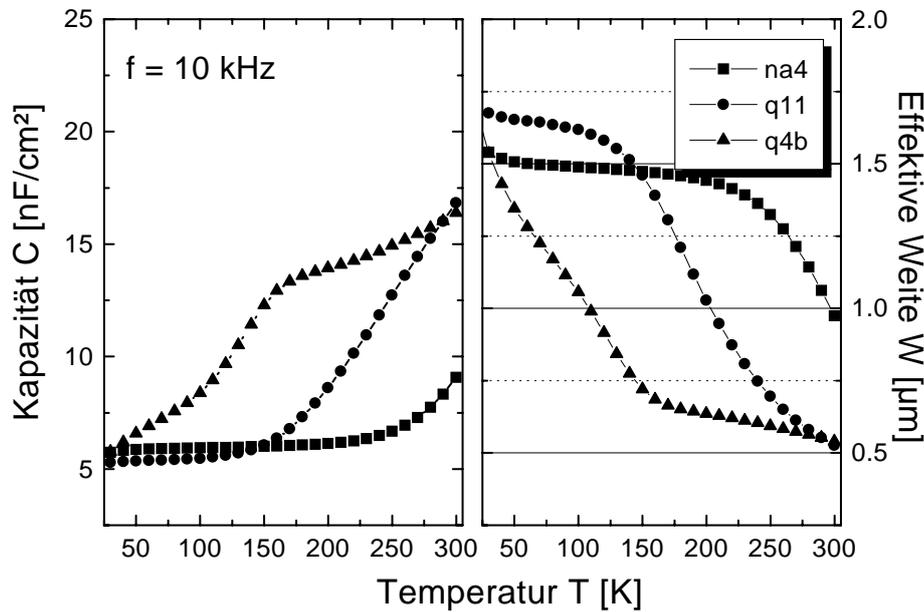


Abbildung 5.16: Temperaturabhängiger Kapazitätsverlauf für eine Meßfrequenz $f = 10\text{kHz}$ für die Proben q4b, q11 und na4. Im rechten Teilbild wurde die Kapazität mit Gleichung (4.24) in eine effektive Weite W umgerechnet.

kann man schließen, daß sich die Raumladungszone über den gesamten Absorber erstreckt, da dieser möglicherweise etwas dünner ist als die typischen $1.67\mu\text{m}$. Demnach ist auch die geometrische Kapazität etwas größer als bei den anderen Proben.

Nach den bisherigen Ergebnissen kann man folgendermaßen zusammenfassen: aufgrund von zu wenig Natrium bei der Herstellung der CIGS-Absorberschicht kommt es durch eine geringere Dotierkonzentration und geringere Mobilität der Löcher im CIGS zu einer verringerten Ladungsträgersammlung in der Solarzelle. Dies ist bedingt durch eine größere Raumladungszone und den daraus resultierenden geringeren elektrischen Feldern in der Raumladungszone. Mit dieser Modellvorstellung lassen sich sowohl die Quantenausbeutemessungen, als auch die Strom-Spannungskennlinien und die Kapazitätsmessungen in einen konsistenten Zusammenhang bringen, der durch die Simulationsrechnungen gestützt wird.

Modellierung durch ein inhomogenes Modell Wir haben in Abschnitt 3.3 gesehen, daß der Einfluß des Natriums sich nicht nur auf die elektrischen Eigenschaften beschränkt, sondern daß das Natrium auch das Kornwachstum und die Korngrenzen und somit die strukturellen Eigenschaften des Absorbers stark beeinflusst. In Abb. 2.2 konnte man sehen, daß die CIGS-Absorberschicht nicht nur

lateral polykristallin ist, sondern auch längs zur Wachstumsrichtung Korngrenzen existieren. In (Stahl, 1998) konnte der Autor durch hochaufgelöste Photo Spannungsmessungen mit einem Raster-Tunnel-Mikroskop zeigen, daß selbst benachbarte Körner sich in ihren elektrischen Eigenschaften extrem unterscheiden können und untereinander fast als isoliert erscheinen. Somit erscheint die Modellierung des elektrischen Verhaltens in einem Modell, das homogene Materialeigenschaften über den ganzen Absorber impliziert, unrealistisch. Im folgendem untersuche ich den Einfluß von Korngrenzen, die sich parallel zur Oberfläche im Absorber befinden.

Durch Einbau einer weiteren Schicht in SCAPS-1D läßt sich eine Korngrenze in den Bandverlauf einbauen. Diese dünne Schicht (100nm) hat im Gegensatz zur normale CIGS-Schicht (nach CIGS.def) statt einer Dotierung eine donatorartige Störstelle mit einem mit einem Energieniveau, das 0.6 meV vom Valenzband entfernt ist. Abbildung 5.17 zeigt den um die Korngrenze erweiterten Schichtaufbau der Solarzelle.

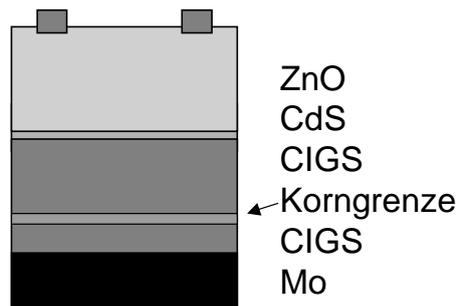


Abbildung 5.17: Schichtaufbau einer ZnO/CdS/CIGS-Solarzelle mit zusätzlicher Korngrenze mit einem Abstand von 570nm vom Rückkontakt.

Durch Einbau dieser Korngrenze in die Schichtabfolge kommt es zu einer zusätzlichen Verbiegung des Valenz- und des Leitungsbandes, wie in Abb 5.18 gezeigt ist. Ein Ausschnitt des Querschnitts der Solarzelle ist unter das Banddiagramm gelegt, um zu zeigen, daß die Annahmen für die Simulation von den Größen her gut stimmen. Wenn bei der Herstellung nicht genügend Natrium vorhanden ist, werden die Körner der CIGS-Schicht immer kleiner, und die Wahrscheinlichkeit für eine solche Korngrenze immer größer. Natürlich hat eine solche Korngrenze auch Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften und damit auf das Einsammeln der Ladungsträger.

In Abb. 5.19 ist ein Vergleich der berechneten Quantenausbeuten und Strom-Spannungskennlinien zwischen der Solarzelle ohne und mit Korngrenze zu sehen. Die Dotierkonzentration und die Mobilität waren in beiden Solarzellen (bis

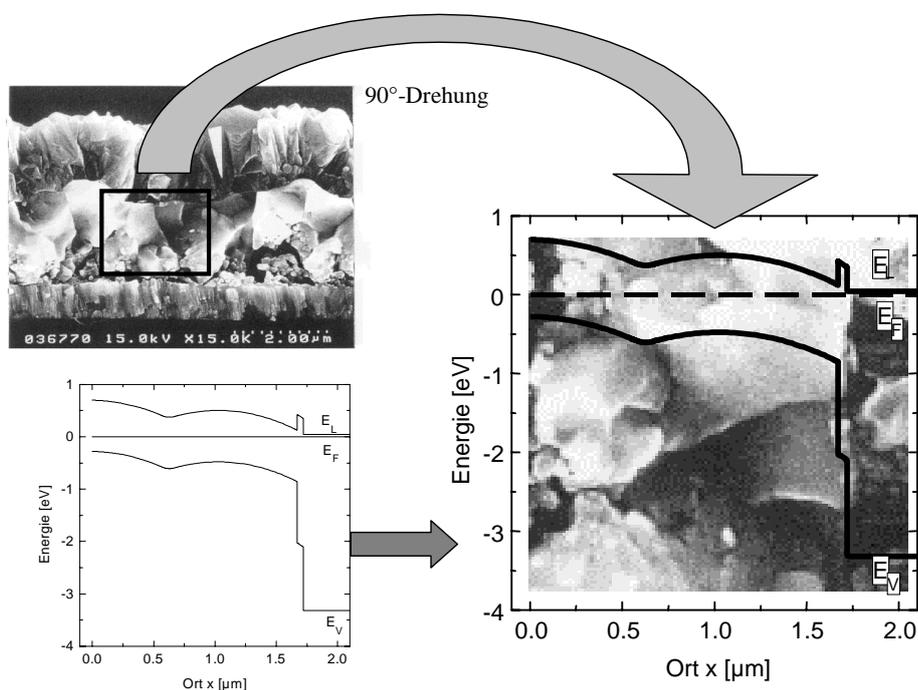


Abbildung 5.18: Querschnitt der Solarzelle und Banddiagramm unter Annahme einer Korngrenze im Verlauf der CIGS-Schicht.

auf den Bereich der Korngrenze) gleich. Trotzdem ist ein Absenken der Quantenausbeute auf dem gesamten Wellenlängenbereich zu sehen, sehr ähnlich zu den Quantenausbeutespektren der Proben q4b und na4 aus Abb. 5.10. Ebenso entspricht der berechnete Verlauf der Strom-Spannungskennlinien im Hellen gut dem Verhalten der beiden Proben q4b und na4 (vgl. Abb. 5.14(a)). Sowohl Leerlaufspannung, Füllfaktor als auch Kurzschlußstrom sind gegenüber der Standardsolarzelle reduziert. Wir haben also nur durch eine Veränderung, nämlich das Einfügen der Korngrenze, alle Veränderungen im elektrischen Verhalten der Solarzelle erklärt.

Diskussion Ziel dieses Abschnittes war es, das Einsammeln der Ladungsträger in CIGS-Solarzellen verschiedener Qualität zu verstehen. Insbesondere Na-arme Solarzellen haben eine reduzierte Quantenausbeute und damit einen verringerten Kurzschlußstrom, einen geringeren Füllfaktor und ebenso eine verringerte Leerlaufspannung. Durch Vergleich mit Simulationsrechnungen mit dem Programm SCAPS-1D konnten eine mangelnde Dotierkonzentration einhergehend mit einer geringeren Mobilität der Löcher im Absorber für dieses Verhalten verantwortlich gemacht werden.

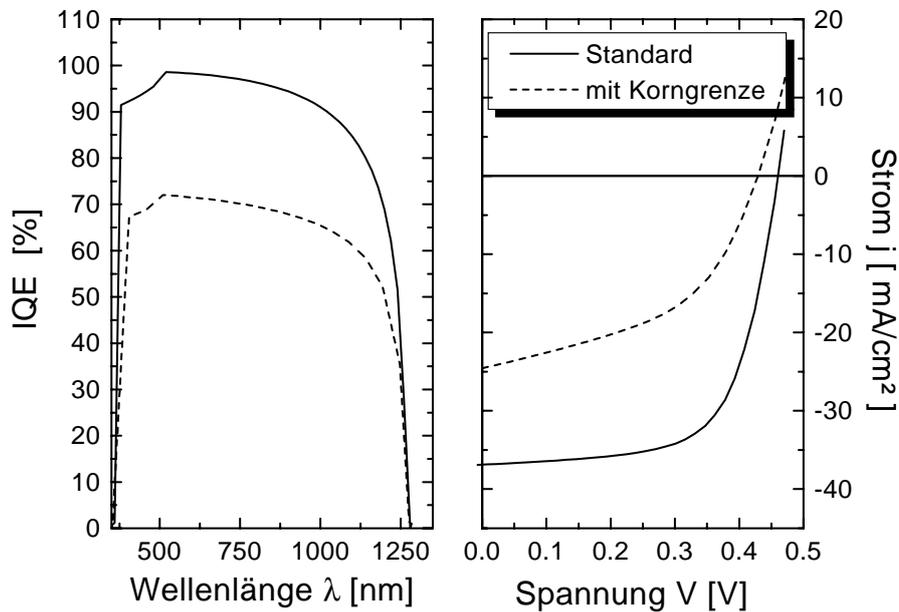


Abbildung 5.19: Berechnete spektrale Quantenausbeuten und Strom-Spannungskennlinien für die Standard-Solarzelle nach CIGS.def und einer Solarzelle mit zusätzlicher Korngrenze im CIGS-Absorber.

Eine plausiblere und quantitativ bessere Erklärung resultiert aus der Berücksichtigung von Korngrenzen im Absorbermaterial. Diese Korngrenzen existieren in RTP-prozessierten CIGS-Absorbern und treten bei Na-Mangel während der Herstellung verstärkt auf. Man muß beachten, daß die Simulation auf einer eindimensionalen Rechnung beruht, in der laterale Inhomogenitäten also nicht berücksichtigt werden können, während die Messungen über viele Millionen Körner integrieren.

Trotzdem ist die Übereinstimmung der Messungen mit den Berechnungen relativ gut. Interessanterweise sind beide Erklärungsversuche nahezu äquivalent. Die Korngrenze im inhomogenen Modell vermindert die effektive Dotierkonzentration im Absorbermaterial durch ihre kompensierenden Ladungen und verringert durch die zusätzliche innere Barriere zudem die effektive Beweglichkeit von Löchern (vgl. Abb. 5.18). Somit können die durch Na-Mangel veränderten elektrischen Eigenschaften der CIGS-Solarzelle durch die stärkere elektrische Aktivität der Korngrenzen beschrieben werden.

5.2.2 Spektroskopie flacher Übergänge

Im vorigen Kapitel habe ich den reduzierten Kurzschlußstrom in CIGS-Solarzellen erklärt. Diese Erklärung ist zudem vereinbar mit den *Absolutwerten* der Kapazität aus den Admittanzmessungen. Im folgendem will ich nun die energetische Lage und die Größe der Übergänge in den Admittanzspektren diskutieren. Diese hatten sich bei der Beschreibung der Qualitätskontrolle ja als *Indizien* für die Verringerung des Kurzschlußstromes herausgestellt. Eine physikalische Erklärung steht jedoch aus.

Ausfrieren des Ladungstransports

Die Stufe S1, die in der Kapazität bei den tiefsten Temperaturen zu sehen ist, wird mit dem Ausfrieren des Ladungstransports im CIGS-Absorber interpretiert (Schmitt, 1998), (Meyer, 1999). Auch in der vorliegenden Arbeit ergeben sich zu dieser Interpretation keine Widersprüche. Für diese Argumentation spricht, daß der Tieftemperaturwert der Kapazität sehr gut mit der geometrischen Kapazität übereinstimmt. In Abb. 5.20 ist der Verlauf der Kapazität über der Temperatur für die Probe q4b bei einer Meßfrequenz von $f = 10$ kHz zu sehen. Der Tieftemperaturwert $C_{geo} = 5.21$ nF/cm² (vgl. Gleichung (4.23)) entspricht bei Annahme einer relativen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_r = 10$ einer Weite $W = 1.7$ μ m. Dies ist ziemlich genau die Dicke der CIGS-Schicht, die vom Hersteller mit $d = 1.67$ μ m angegeben wird. Zusätzlich trägt noch die intrinsische ZnO-Schicht zur geometrischen Weite bei. Bei einer Temperatur $T = 90$ K hat die Kapazität einen Wert $C_{RLZ} = 7.94$ nF/cm² (vgl. Gleichung (4.24)), was einer Raumladungszonenweite $w = 1.1$ μ m entspricht. Die Weite des neutralen Volumens ist demnach etwa 0.6 μ m.

In der Arbeit (Schmitt, 1998) wurde gezeigt, daß sich das elektrische Transportverhalten in CIGS-Filmen für tiefe Temperaturen am besten mit dem Modell des *variable range hopping*, also dem Tunneln über lokalisierte Zustände in der Bandlücke, erklären läßt. Wenn Hopping alleine den elektrischen Transport bei tiefen Temperaturen bestimmt, würden wir keine thermische Aktivierung des Übergangs P1 erwarten. Tatsächlich erweist sich die Bestimmung von Aktivierungsenergien bei tiefen Temperaturen mit der Admittanzspektroskopie häufig als schwierig. In Abb. 5.20 ist z.B. gar kein ausgeprägter Übergang P1 zu erkennen, sondern nur der Ansatz, womit die Auswertung der Maxima schwierig wird. Dennoch konnte in (Meyer, 1999) für den Transportprozess der zur Stufe S1 und damit zu Peak P1 führt eine Aktivierungsenergie $\Delta E = 37$ meV bestimmt werden.

Kapazitive DLTS kann im Bereich tiefer Temperaturen nicht eingesetzt werden, da für diese Methode ja gerade das Vorhandensein einer gut leitenden neu-

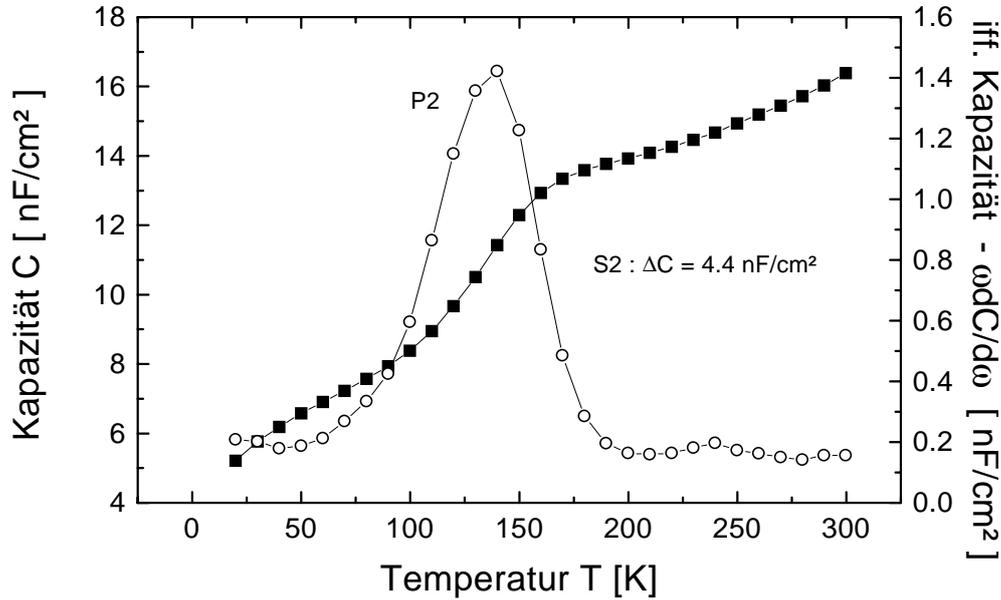


Abbildung 5.20: Temperaturabhängiger Verlauf der Kapazität (volle Symbole) und der differenzierten Kapazität (offene Symbole) für die Probe q4b bei einer Meßfrequenz $f = 10\text{kHz}$.

tralen Zone nötig ist. Im Kapitel 4.2.3 bin ich aber schon darauf eingegangen, inwiefern eine verwandte Methode, die sogenannte Leitwert-DLTS (oder auch GDLTS) bei hochohmigen Proben nützlich sein kann. Bei dieser Methode wird also nicht die Kapazitätstransiente, sondern die Leitwertstransiente nach einem Puls ausgewertet. Allerdings gelten im Bereich tiefer Temperaturen die im Abschnitt 4.2.3 gemachten Vereinfachungen, insbesondere der einfache Übergang vom parallelen Ersatzschaltbild normaler Proben zum seriellen Ersatzschaltbild hochohmiger Proben (Gleichungen 4.39 und 4.40), nicht mehr. Man muß beim Übergang der Kapazität der Raumladungszone, C_{RLZ} , zur geometrischen Kapazität C_{geo} das gesamte Ersatzschaltbild der Probe, wie es in Abb. 5.21 gezeigt ist, berücksichtigen.

Die Meßbrücke mißt dabei mit einer Frequenz $f = 1\text{MHz}$ die Gesamtkapazität C_{ges} und den Leitwert G_{ges} der Serienschaltung der Raumladungszone und des neutralen Volumens (NV). Die Meßfrequenz ist hierbei immer groß gegen die Zeitkonstante des Ersatzschaltbildes. Die Gesamtkapazität $C_{Ges} = (C_{RLZ}^{-1} + C_{NV}^{-1})^{-1}$ ist somit immer die geometrische Kapazität, unabhängig vom relevanten Verhältnis der beiden Teilkapazitäten. Anders verhält es sich mit dem Gesamtleitwert. Dieser hängt im Hochfrequenzfall vom Verhältnis der Leitwerte G_{RLZ} und G_{NV} ab. Somit ist es tatsächlich möglich, auch in der Situation einer

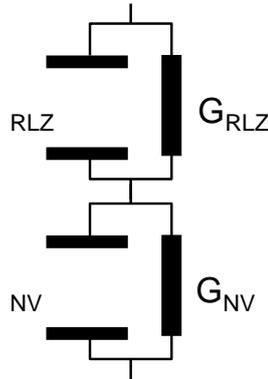


Abbildung 5.21: Erweitertes Ersatzschaltbild der Proben als Serienschaltung von Raumladungszone und neutralem Volumen der CIGS-Schicht.

praktisch isolierenden Probe mittels GDLTS den Übergang P1 zu sehen.

In Abbildung 5.22 ist das Leitwert-DLTS-Spektrum der Probe q4b zu sehen. Die Probe war mit einer Spannung $V_0 = 0V$ vorgespannt, und es wurde mit der Spannung $V_1 = +0.5V$ gepulst. Das GDLTS-Spektrum hat zwei Extrema. Das Maximum bei einer Temperatur von $T = 70\text{ K}$ entspricht dem Übergang P1, also dem Ausfrieren der Probe, das Maximum bei 120 K dem Übergang P2. Letzteres ist auch mit kapazitiver DLTS meßbar und wird weiter unten genauer diskutiert.

Eine Auswertung der Zeitkonstanten des Maximums P1 in einer Arrheniusdarstellung ergibt eine Aktivierungsenergie von $\Delta E = 40\text{ meV}$ für den Transportprozeß bei tiefen Temperaturen im CIGS-Absorber. Dieser Wert stimmt gut mit dem in (Meyer, 1999) durch Admittanzmessungen gefundenen Wert von $\Delta E = 37\text{ meV}$ überein. Wir haben somit mit der GDLTS eine Meßmethode zur Verfügung, die in der Lage ist, auch extrem flache Übergänge bei tiefen Temperaturen zu detektieren. Die gemessene Aktivierungsenergie ist dann die des flachsten, die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen bestimmenden Akzeptors.

Kapazitäts-Spannungsmessungen In diesem Abschnitt wende ich mich dem Temperaturbereich *oberhalb* des Übergangs P1 zu. Hier können die Ladungsträger bei der gegebenen Meßfrequenz den Rand der Raumladungszone erreichen. Somit kann die Raumladungszonenkapazität C_{RLZ} gemessen werden. Diese Größe ist, wie ich in Abschnitt 4.2 gezeigt habe, aber von der angelegten Spannung abhängig. Über diese Spannungsabhängigkeit kann dann die effektive Dotierung mittels Kapazitäts-Spannungsmessungen bestimmt werden.

Bei den im folgenden gezeigten Messungen wurde die Kapazität mit 10 kHz , also hochfrequent gemessen, und die Spannung sehr langsam ($< 0.1\text{ Hz}$) variiert um den Bedingungen für die Gleichungen 4.34 und 4.35 zu genügen. Um die Akzep-

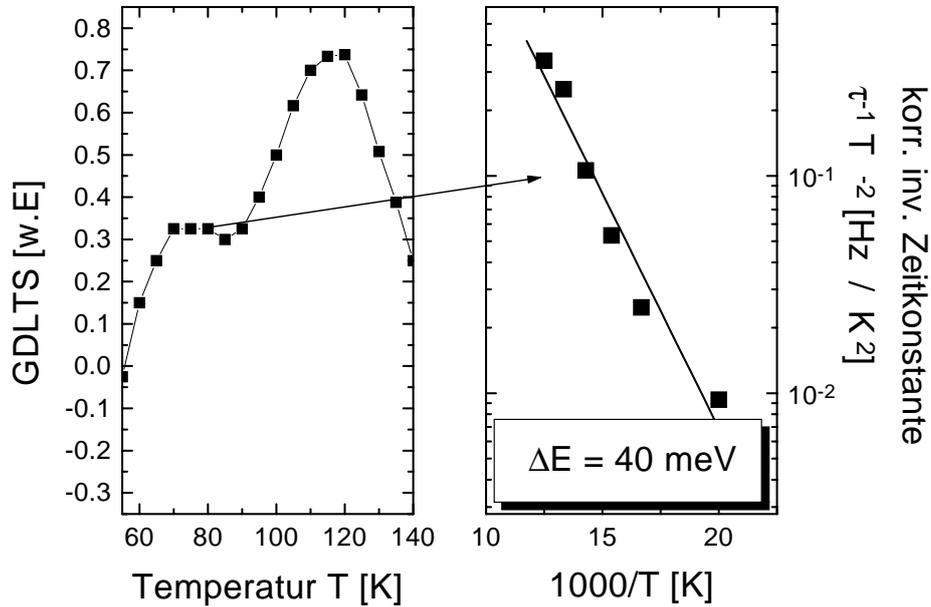


Abbildung 5.22: Leitwert-DLTS-Spektrum der Probe q4b und Arrheniusdarstellung der Zeitkonstanten, wie sie aus den Maxima der GDLTS-Spektren für verschiedene Pulsfrequenzen ermittelt wurden. Die Probe war mit $V_0 = 0V$ vorgespannt, und es wurde mit $V_1 = +0.5V$ gepulst. Der Pfeil deutet an, daß die Zeitkonstanten vom *linken* Maximum für verschiedene Temperaturen ausgewertet worden ist.

torkonzentration bestimmen zu können, wurde diese Messung bei $T = 90 \text{ K}$, also oberhalb des Übergangs P1, aber unterhalb des Übergangs P2 durchgeführt, da hier gerade die Raumladungszone als Kapazität gemessen wird. Tiefe Störstellen tragen nicht zur Kapazität bei, wie man in Abb. 5.20 sehen konnte. Um dann auch die Konzentration von tiefen Störstellen messen zu können, wurde die gleiche Messung bei $T = 190 \text{ K}$, also oberhalb des Übergangs P2 wiederholt. In Abbildung 5.23 ist das Ergebnis dieser beiden Messungen zu sehen. Aufgetragen ist $1/C^2$ über der Spannung, um aus der Steigung direkt die Akzeptorkonzentration N_A bzw. die Störstellendichte N_T zu bestimmen.

Für die Messung bei $T = 90 \text{ K}$ erhält man eine Akzeptorkonzentration $N_A \approx 5 \cdot 10^{15} / \text{cm}^3$. Da die Steigung nicht konstant ist, kann man auf eine inhomogene Verteilung der Dotierkonzentration in der Solarzelle schließen. Mit Gleichung (4.35) kann man aus der Messung bei $T = 190 \text{ K}$ die Störstellenkonzentration $N_T < 1.5 \cdot 10^{15} / \text{cm}^3$ abschätzen. Dieser Wert ist sehr hoch, und wir werden im folgenden Abschnitt sehen, daß Stufe S2 in der Admittanz nicht nur von einem Defekt, sondern von zwei Defekten herrührt.

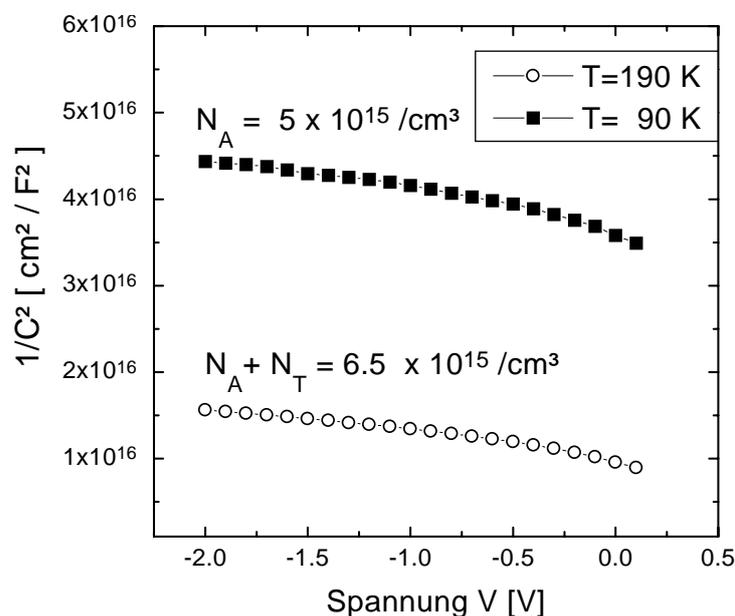


Abbildung 5.23: Spannungsabhängiger Verlauf der Kapazität für die Probe q4b bei einer Meßfrequenz $f = 10\text{kHz}$ in der sogenannten Mott-Schottky-Darstellung, zur Bestimmung der Akzeptorkonzentration N_A .

Übergang P2: Volumendefekt oder Grenzflächenzustand?

Übergang P2 in der Admittanz Bei den Admittanzmessungen zur Qualitätskontrolle war die zweite Stufe in der Kapazität über der Temperatur, und damit der Peak P2 in der differenzierten Kapazität, korreliert mit dem Kurzschlußstrom. Weiterhin hing dieser Peak P2 auch davon ab, ob bei der Probe genügend Natrium während der Herstellung vorhanden war (vgl. auch (Rau *et al.*, 1998b)). Diese zweite Stufe in der Admittanz wird sehr häufig beobachtet (Herberholz *et al.*, 1998)(Meyer, 1999), allerdings ist die Frage bis jetzt nicht eindeutig geklärt, ob die Ursache für diese Kapazitätsstufe ein Grenzflächenzustand ist (Herberholz *et al.*, 1998), oder ob ein Defekt im CIGS-Absorber die Ursache ist (Rau *et al.*, 1998b). Abbildung 5.20 zeigte den temperaturabhängigen Verlauf der Kapazität und der differenzierten Kapazität für die Probe q4b bei einer Meßfrequenz $f = 10\text{ kHz}$. Bei der Stufe S2 wächst die Kapazität um etwa 4.4 nF/cm^2 , was einer Änderung der effektiven Weite um mehr als $\Delta W = 0.47\text{ }\mu\text{m}$ entspräche. Wäre ein Defekt an der CdS/CIGS-Grenzfläche alleine für diesen Kapazitätssprung verantwortlich, könnten also die Ladungsträger von der ZnO/CdS-Grenzfläche zur CdS/CIGS-Grenzfläche gelangen, entspräche dies einer Änderung der effektiven Weite um ca. 50nm . Die Höhe der Kapazitätsstufe widerspricht

also der Vorstellung, daß eine Störstelle an der Grenzfläche zwischen CdS und CIGS-Absorber alleine für den Übergang verantwortlich sein kann.

Abbildung 5.24 zeigt die Arrheniusdarstellung der temperaturabhängigen Emissionszeitkonstanten wie man sie aus den Extrema der differenzierten Kapazitätsspektren erhält. Obwohl die Zeitkonstante schon mit dem T^2 -Term nach Gleichung (4.18) korrigiert worden ist, zeigt sie kein lineares Verhalten, wie man es für eine Störstelle erwarten würde. Der mit diesem Übergang beobachtete Lade-Entladeprozess ist also entweder nicht thermisch aktiviert oder es handelt sich um eine Überlagerung von zwei oder mehr Prozessen mit leicht verschiedener Aktivierungsenergie.

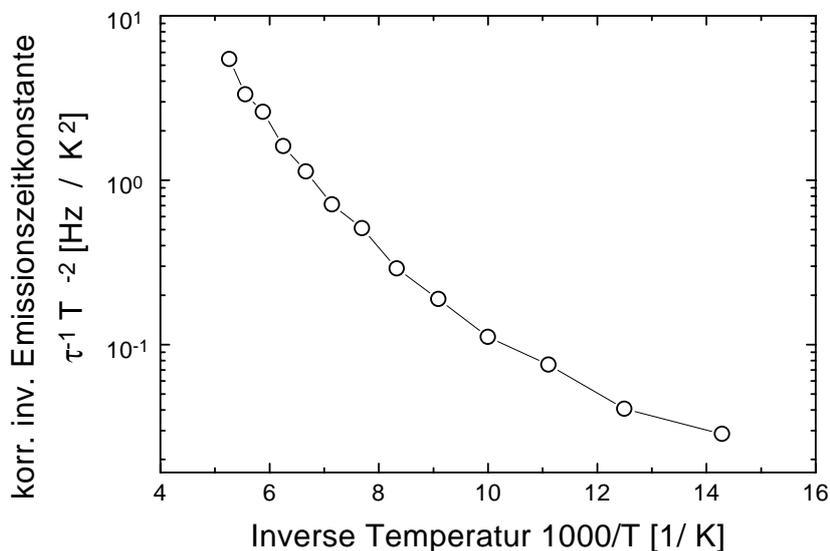


Abbildung 5.24: Arrheniusdarstellung der Emissionszeitkonstanten τ_e , wie man sie aus den differenzierten Kapazitätsspektren aus P2 erhält.

Übergang P2 in der DLTS Um die Eigenschaften des Übergangs P2 genauer zu untersuchen, habe ich verschiedene DLTS-Experimente durchgeführt. Um bei DLTS-Experimenten sicherzugehen, nicht aufgrund eines zu hohen Serienwiderstandes ein falsches Vorzeichen des DLTS-Signals zu erhalten, muß man den Serienwiderstand vorher bestimmen, um den Gütefaktor der Probe zu berechnen (siehe auch Abschnitt 4.2.3 speziell Gleichung 4.41). Diese Berechnung ist exemplarisch für die Probe q4b im Anhang A durchgeführt.

Abbildung 5.25 zeigt das Ergebnis einer DLTS-Messung mit Minoritätenanregung ($V_R = 0$ V, $V_1 = +0.5$ V). Man sieht ein deutliches Maximum bei

ca. 80K. Ein solches Maximum kann entweder durch eine Minoritätenstörstelle im CIGS-Volumen hervorgerufen werden oder durch einen Grenzflächenzustand, der ebenfalls Minoritäten einfängt. Weiterhin erkennt man ein Minimum bei ca. 200K, dessen Ursache eine Majoritätenstörstelle ist, und die bei dieser Messung ebenfalls mit angeregt wird. Dieses Majoritätensignal wird in Abschnitt 5.2.3 genauer diskutiert. Ein wichtiges Detail bei diesem DLTS-Spektrum ist, daß bei etwa 150 K das DLTS-Signal nicht bei Null ist. Vielmehr deutet sich noch ein zusätzliches Majoritätensignal an.

Zusätzlich habe ich die Probe q4b mit Reverse-DLTS untersucht (gepunktete Kurve in Abb. 5.25). Im Temperaturbereich von 98 K zeigt sich ein sehr ausgeprägtes Signal mit gegenüber der Minoritäten-DLTS umgekehrtem Vorzeichen, wie man es von einer Minoritätenstörstelle erwartet. Das Minimum dieses Signals liegt leicht verschoben zum Maximum des Minoritäten-Signals. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß das Signal einem Grenzflächenzustand oder einem grenzflächennahen Volumenzustand zuzuordnen ist, da die Zeitkonstante für Emission und Einfang etwa gleich ist (vgl. *Reverse-DLTS: Volumen und Grenzflächendefekte* in Abschnitt 4.2.3).

Für die im DLTS-Signal erkennbare Majoritätenstörstelle ergibt sich für die Reverse-DLTS-Messung kein Signal. Für 'normale' Störstellen ist der Einfang der Ladungsträger in die Störstelle deutlich schneller als die Emission. Da man bei der Reverse-DLTS den Einfang der Ladungsträger in die Störstelle beobachtet, ist es nur normal, daß man bei gleicher Pulsfrequenz kein Signal erhält. Das ist ein weiterer Punkt der für einen Grenzflächendefekt im Falle des Minoritätensignals spricht. (vgl. ebenfalls *Reverse-DLTS: Volumen und Grenzflächendefekte* in Abschnitt 4.2.3).

Um das sich in Abb. 5.25 andeutende Majoritätensignal genauer zu analysieren, ist in Abb. 5.26 das Ergebnis einer Majoritäten-DLTS-Messung dargestellt ($V_R = -1.5$ V, $V_1 = 0$ V). Man erkennt ein deutliches Minimum bei ca. 110 K. Zusätzlich sieht man für Temperaturen um 60K noch ein leichtes Minoritätensignal.

Wenn wir nun das Gesamtbild betrachten, das sich aus der Kombination Minoritäten-DLTS, Majoritäten-DLTS und Reverse-DLTS ergibt, ist es schlüssig, daß der Übergang P2 in der Admittanz von einer Überlagerung von mindestens zwei Lade- und Entladeprozessen herrührt: einem minoritätenartigen Defekt, der einem Grenzflächenzustand oder einem grenzflächennahen Zustand zuzuordnen ist, und einem Defekt, der als Majoritätenstörstelle wirkt. Nur mit Hilfe der DLTS ist es möglich, Minoritäts- und Majoritätsstörstellen zu trennen.

Auswertung der Kapazitätstransienten Im folgenden werde ich explizit zeigen, daß die Signale aus der Majoritäten-DLTS und der Reverse-DLTS jeweils

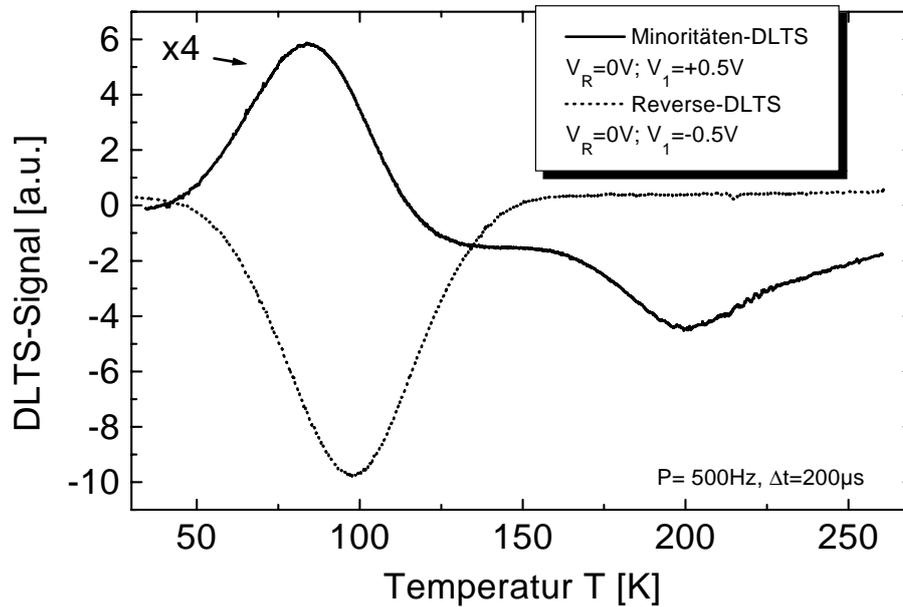


Abbildung 5.25: Ergebnis einer DLTS- und einer Reverse-DLTS-Messung an der Probe q4b. Das DLTS-Signal wurde zur Verdeutlichung mit vier multipliziert.

von nur einer monoexponentiellen Transiente herrühren. Das Signal aber aus der DLTS mit Minoritätenanregung kann nur mit der Überlagerung von zwei Transienten mit entgegengesetztem Vorzeichen erklärt werden. Dazu schaue ich mir zunächst die Kapazitätstransienten über der Zeit an.

Abbildung 5.27 zeigt drei Transienten aus der Majoritätenanregung ($V_R = -1.5$ V, $V_1 = 0$ V, vgl. Abb. 5.26). Die gemessenen Kapazitätstransienten wurden numerisch an einen monoexponentiellen Anstieg nach Gleichung (4.36) angepaßt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der Messungen mit der jeweiligen Anpassung über vier Größenordnungen in der Zeit.

Die gemessenen Transienten aus der Majoritäten-DLTS sind also eindeutig nur mit jeweils einer einzigen Zerfallskonstanten beschreibbar. Dasselbe gilt für die Transienten aus der Reverse-DLTS. Wir sehen also mit jeder der beiden Methoden nur einen einzigen Übergang. Das Vorzeichen des Zerfalls der Transienten aus der Majoritäten-DLTS entspricht *einer* Löcherstörstelle, dasjenige aus der Reverse-DLTS *einer* Elektronenstörstelle. Eine Untersuchung mit einem Injektionspuls (Minoritäten-DLTS) könnte beide Übergänge gleichzeitig anregen.

Abbildung 5.28 zeigt die Kapazitätstransiente der Probe q4b bei Anregung auf Minoritäten ($V_R = 0$ V, $V_1 = +0,5$ V, vgl. Abb. 5.25) bei $T = 100$ K. Deutlich ist zu erkennen, daß die Transiente zunächst schnell abfällt, was auf den

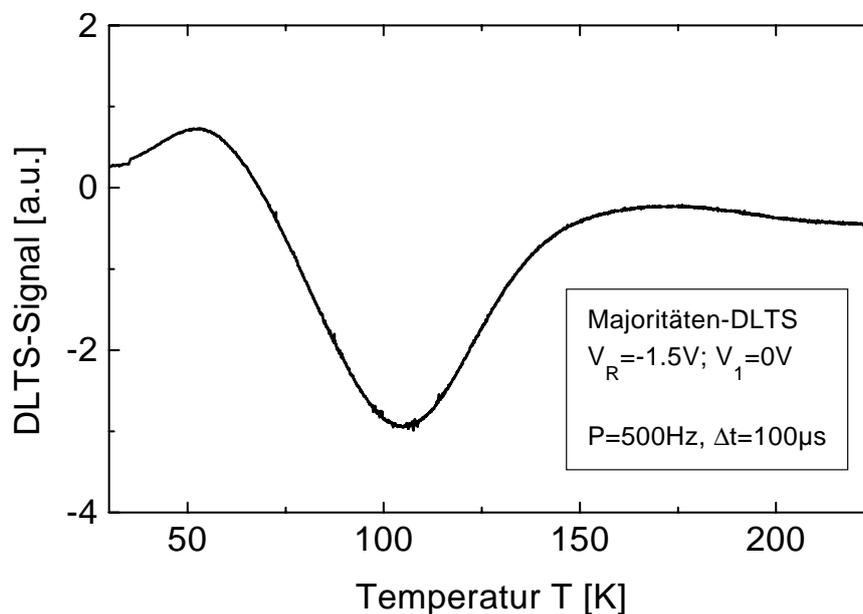


Abbildung 5.26: DLTS-Spektrum der Probe q4b mit Anregung für Majoritätsstörstellen ($V_R = -1.5$ V, $V_1 = 0$ V).

Einfluß der Minoritätenstörstelle zurückzuführen ist, und dann langsam wieder ansteigt, was der Majoritätenstörstelle aus Abb. 5.26 zuzuschreiben ist.

Wir können also mit Hilfe des Injektionspulses beide Störstellen gleichzeitig anregen und sehen bei einer geeigneten Temperatur deutlich zwei Zerfälle mit unterschiedlichem Vorzeichen. Damit habe ich gezeigt, daß im Bereich des Übergangs P2 aus der Admittanz zwei unterschiedliche Störstellen be- und entladen werden.

Inverse Laplace-Transformation der Transienten Eine elegante Methode zur präzisen Bestimmung von Zeitkonstanten aus der Kapazitätstransienten stellt die Laplace-DLTS dar. Leider kann ich diese Methode nicht auf das Signal aus der DLTS mit Minoritätsanregungspulsen anwenden, in der Zerfälle mit unterschiedlichem Vorzeichen (ansteigend und abfallend) vorkommen. Deshalb werde ich mich im folgenden auf die inverse Laplace-Transformation der Majoritäten-DLTS und die der Reverse-DLTS beschränken. Abbildung 5.29 zeigt eine Serie von Zerfallszeit-Spektren entsprechend einer Transientenserie aus der Reverse-DLTS (a) und der Majoritäten-DLTS (b).

Die Verschiebung in der x-Achse, also die unterschiedlichen Zeitkonstanten kommen direkt aus der Variation der Temperatur. Die Verschiebung entlang der y-Achse ist zur besseren Darstellung vorgenommen worden. In Teilbild (b)

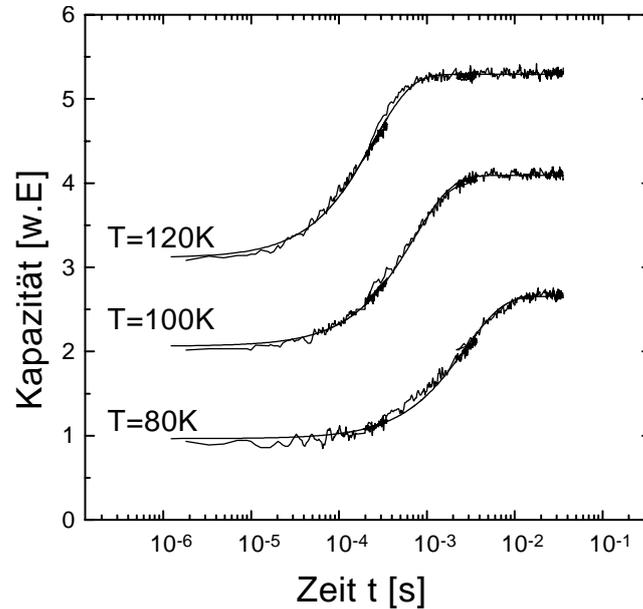


Abbildung 5.27: Gemessene Kapazitätstransienten und numerischer Fit bei verschiedenen Temperaturen für die Probe q4b bei Anregung für Majoritätsstörstellen ($V_R = -1.5$ V, $V_1 = 0$ V).

ist jeweils nur ein Hauptpeak für die DLTS-Anregung für Majoritäten zu erkennen. Zusätzliche Satellitenpeaks in Teilbild (b), die keine klare Temperaturabhängigkeit zeigen, könnten das Resultat von verrauschten Transienten sein.

Sowohl das Signal aus der Reverse-DLTS-Messung, als auch das Signal aus der DLTS-Messung mit Majoritätenanregung stammen offensichtlich von nur einer diskreten Störstelle. Die für beide Laplace-DLTS-Spektren in Abb. 5.29 gefundene schmale Linienform entspricht dem Resultat der Analyse im Zeitraum: beide Übergänge werden sehr gut durch einen Zerfall mit jeweils genau einer Zeitkonstanten beschrieben (vgl. Abb. 4.14 im Abschnitt 4.2.3). Das Vorzeichen des Zerfalls der jeweiligen Transiente spricht für zwei unterschiedliche Typen von Störstellen, die jeweils exklusiv durch die eine oder die andere Methode angeregt werden. Diese Vermutung wird durch die Auftragung der inversen Emissionszeitkonstanten in Abb. 5.30 unterstützt.

Aufgetragen sind einmal die Zeitkonstanten für den Übergang P2, wie man sie direkt aus der Admittanz erhält (vgl. Abb 5.24), und weiterhin die aus der inversen Laplace-Transformation erhaltenen Zeitkonstanten aus Abb. 5.29 (a) und (b). Der Verlauf der aus der Admittanz ermittelten Zeitkonstante im Bereich höherer Temperaturen stimmt sehr gut mit dem Verlauf der Zeitkonstanten überein, die wir einer Majoritätenstörstelle zuordnen. Der Bereich niedrigerer

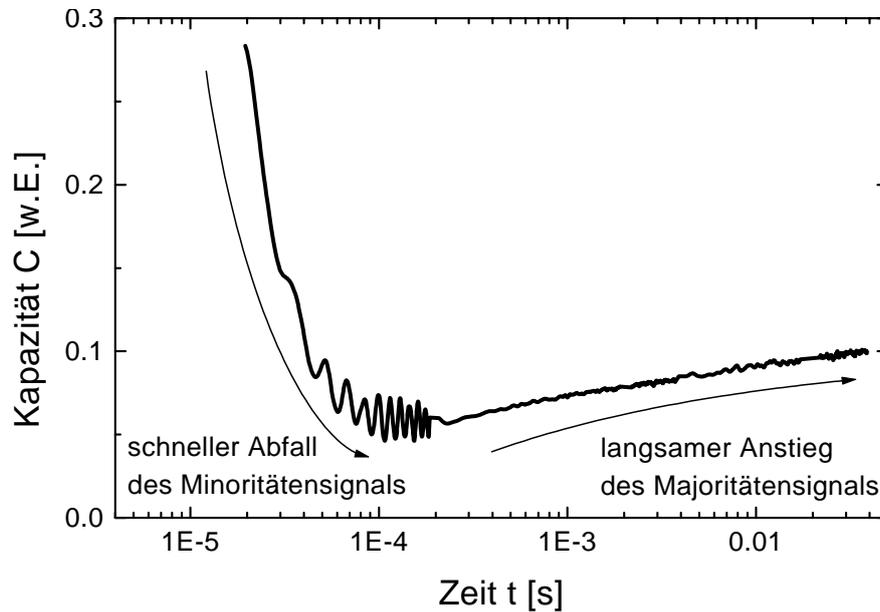


Abbildung 5.28: Gemessene Kapazitätstransiente für die Probe q4b bei Anregung für Minoritätenstörstellen ($V_R = 0V$, $V_1 = +0,5V$) bei $T = 100K$. Deutlich ist der schnelle Abfall aufgrund des Minoritätensignals zu erkennen und der langsame Anstieg aufgrund der Majoritätensignals. (Der schnelle Anteil ist durch meßaufbaubedingte Oszillationen überlagert).

Temperaturen hingegen scheint durch die Minoritätenstörstelle, die wir einem Grenzflächenzustand zuordnen, bestimmt.

Somit läßt sich in einem relativ großen Temperaturbereich von $T = 250$ K bis $T = 70$ K das Ergebnis aus den Admittanzmessungen interpretieren. Die Admittanzmessung ist prinzipiell nicht in der Lage, zwischen Minoritäts- und Majoritätsstörstellen zu unterscheiden. Mit den Methoden der DLTS ist dies jedoch möglich, und so läßt sich ein in der Admittanz als einzelne Störstelle interpretiertes Signal in zwei unterschiedliche physikalische Ursachen trennen : einen flachen Akzeptor (den ich im weiteren weiter mit P2 benenne) mit einem energetischen Abstand vom Valenzband von $\Delta E = 85$ meV und einen Grenzflächenzustand bzw. grenzflächennahen Zustand für Minoritäten (P2') mit einem Abstand des Fermi-niveaus vom Leitungsband von $\Delta E = 40$ meV.

DLTS-Messungen an Schottky-Kontakten Um sicherzustellen, daß die gefundenen Defekte auch wirklich Eigenschaften des CIGS-Absorbers sind und nicht durch die ZnO- oder CdS-Schicht hervorgerufen werden, ist es sinnvoll, zusätzliche elektrische Defektspektroskopie an einer einfacheren Struktur zu untersuchen.

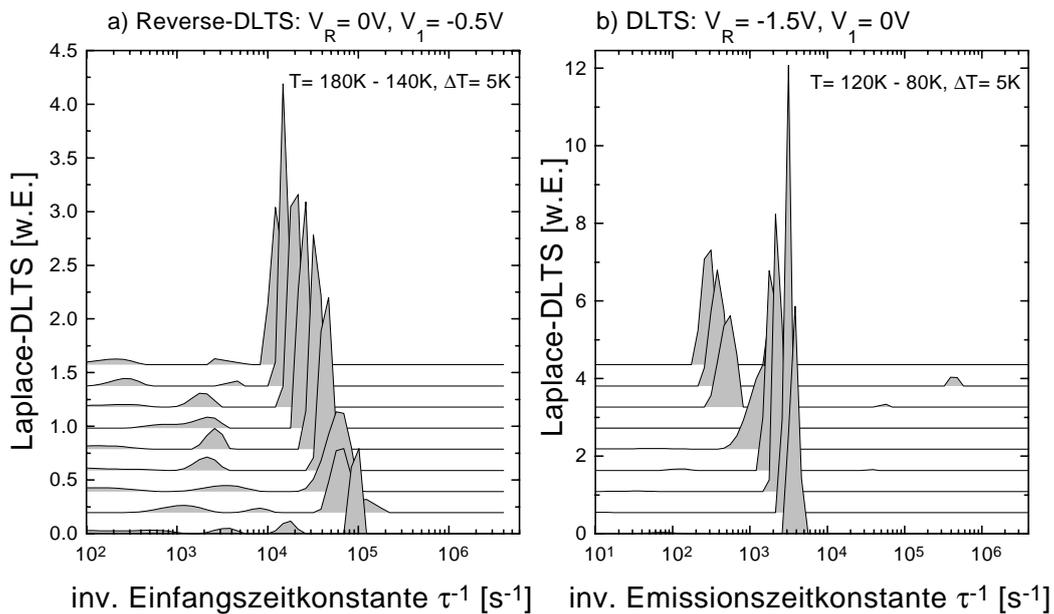


Abbildung 5.29: Ergebnis der inversen Laplace-Transformation der Kapazitätstransienten für (a) Anregung mit Reverse-DLTS und (b) DLTS zur Detektion von Majoritäten.

Hierzu habe ich Al-CIGS Metall-Halbleiterkontakte hergestellt. Abbildung 5.31 zeigt die Strom-Spannungskennlinie eines solchen Schottky-Kontaktes. Die Diode zeigt gutes Sperrverhalten und ist somit für Untersuchungen mittels DLTS und Admittanz gut geeignet.

Abbildung 5.32 zeigt die temperaturabhängige Kapazität bzw. die differentielle Kapazität dieses Schottkykontaktes. Im wesentlichen finden sich ähnliche Kurven wie bei den Solarzellen (vgl. Abb. 5.20). Die Kapazität zeigt mit ansteigender Temperatur drei Stufen, die sich in der differentiellen Kapazität als drei Extrema äußern. Deutlich hervorgehoben ist Peak P2. An dieser Probe habe ich zudem DLTS-Messungen durchgeführt.

In Abbildung 5.33 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen zu sehen. Im linken Teilbild ist das DLTS-Spektrum zur Detektion von Minoritäten ($V_R = 0 \text{ V}$, $V_1 = +0,5 \text{ V}$), das Reverse-DLTS-Signal ($V_R = 0 \text{ V}$, $V_1 = -0,5 \text{ V}$) und das Majoritätsspektrum eines anderen, auf dem gleichen Absorbermaterial hergestellten Schottky-Kontaktes zu sehen ($V_R = 0 \text{ V}$, $V_1 = +0,5 \text{ V}$). Leider war es nicht möglich, Minoritätsspektrum und Majoritätsspektrum bei jeweils einem Schottky-Kontakt sauber zu trennen. Solarzellen aus dem exakt gleichen Absorbermaterial hatten einen Wirkungsgrad von etwa 11 %. Dieses Absorbermaterial entspricht dabei gut dem als Standard definierten Absorbermaterial, das zur Her-

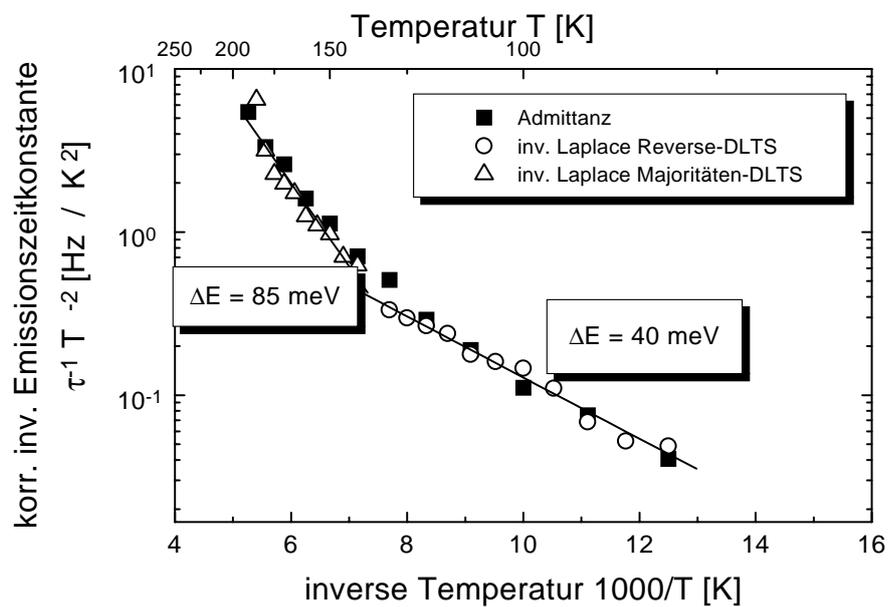


Abbildung 5.30: Arrheniusdarstellung der Zeitkonstanten aus der Admittanz (P2) und aus der inversen Laplace-Transformation der Reverse-DLTS-Transienten und der DLTS-Transienten zur Detektion von Majoritäten.

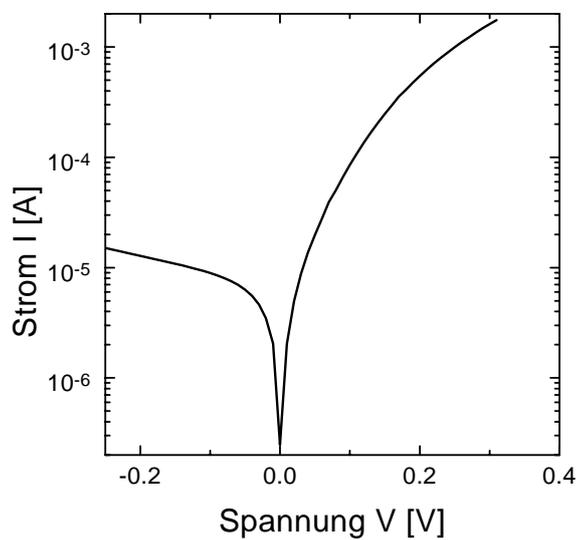


Abbildung 5.31: Strom-Spannungskennlinie eines Al-CIGS Schottky-Kontaktes bei Raumtemperatur.

stellung der Solarzelle q4b benutzt wurde.

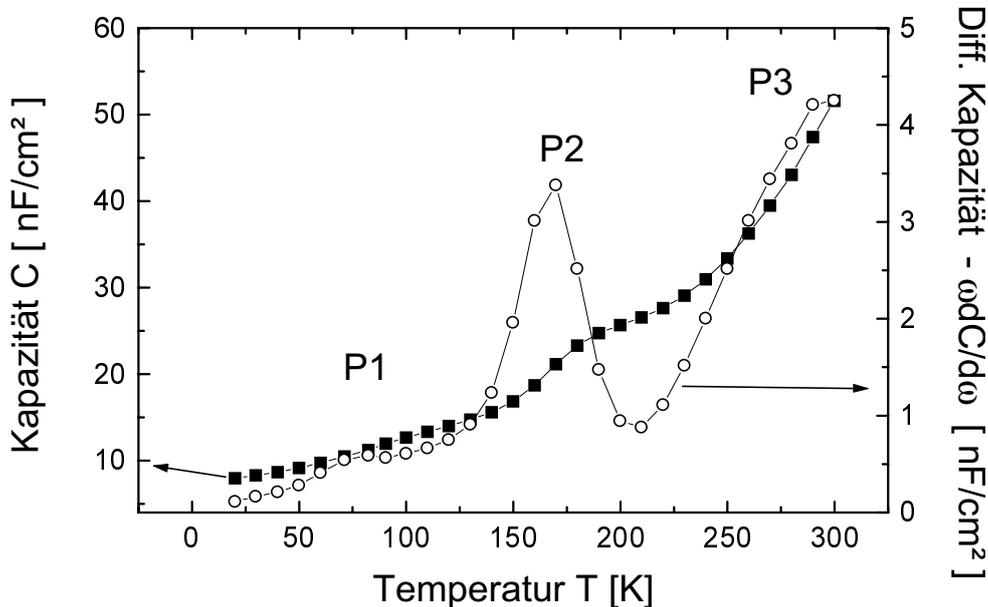


Abbildung 5.32: Temperaturabhängiger Verlauf der Kapazität (volle Symbole) und der differenzierten Kapazität (offene Symbole) für den Schottky-Kontakt q21d bei einer Meßfrequenz $f = 10\text{kHz}$.

Im rechten Teilbild ist daher nur die Arrheniusdarstellung aus der Reverse-DLTS-Messung und die der flachen Majoritätsstörstelle abgebildet. Ähnlich wie bei der Solarzelle ist die Aktivierungsenergie des flachen Akzeptorniveaus geringfügig höher als die der aus dem Reverse-DLTS-Signal gefundenen Minoritätenstörstelle.

Die Tatsache, daß der flache Donator auch an Schottkykontakten auf polykristallinem CIGS nachgewiesen werden kann, spricht gegen eine einfache Interpretation als Defekt an der Oberfläche des Materials. Grenzflächendefekte an Metall-Halbleiterkontakten sind grundsätzlich nur nachweisbar, wenn zwischen Metall und Halbleiter noch eine zusätzliche isolierende Schicht existiert. Auch in diesem Fall kann ein entsprechender Übergang nur bei einer Probe unter Vorspannung nachgewiesen werden (Werner *et al.*, 1986) und nicht, wie im vorliegenden Fall, ohne externe Vorspannung. Somit bleiben zwei Möglichkeiten zur Interpretation.

1. Es handelt sich um einen flachen Donator im Volumen. Auf das Vorhandensein einer großen Anzahl von kompensierenden Donatoren kann indirekt aus Photolumineszenzmessungen geschlossen werden (Dirnstorfer *et al.*, 1998).

Diese Photolumineszenzmessungen wurden an polykristallinen Proben, die mit demselben RTP-Prozeß hergestellt wurden wie die hier untersuchten Solarzellen, durchgeführt.

- Es handelt sich um einen Oberflächendefekt, der nicht nur an der Absorberoberfläche, sondern auch an den Korngrenzen im Absorber auftritt. Diese Interpretation setzt voraus, daß beide Oberflächen ähnliche elektrische Eigenschaften haben (Rau *et al.*, 1999).

Eine Unterscheidung zwischen beiden Interpretationen ist aufgrund elektrischer Messungen alleine nicht möglich.

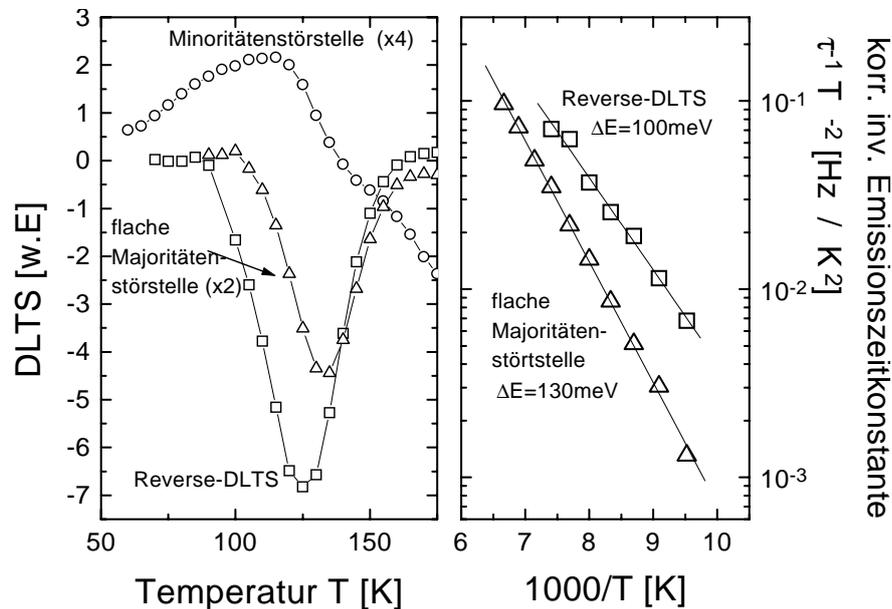


Abbildung 5.33: DLTS-Spektren von Al-CIGS-Schottky-Kontakten und Arrheniusdarstellung der daraus resultierenden temperaturabhängigen Zeitkonstanten.

In Tabelle 3.2 waren die Ergebnisse von Hallmessungen an CIS-Einkristallen gezeigt. In (Wolf *et al.*, 1997) wurde für CIS ein zwei-Akzeptor, ein-Donatormodell aufgestellt. Die für den flachen Akzeptor gefundene Aktivierungsenergie von 70 bis 90 meV korrespondiert gut mit den in der vorliegenden Arbeit gefundenen Aktivierungsenergien für den flachen Akzeptor P2 von 85 meV für die Solarzelle und 130 meV für den Schottky-Kontakt. Der in (Wolf *et al.*, 1997) postulierte kompensierende Donator könnte mit unserem Zustand P2' zusammenhängen. Weitere Messungen an Schottky-Kontakten auf Einkristallen könnten hier Klarheit bringen.

Diskussion Admittanzmessungen, im speziellen stationäre Kapazitätsmessungen, sind eine gute Möglichkeit, Störstellen in Solarzellen oder anderen Dioden zu charakterisieren. Allerdings ist es mit dieser Methode nicht möglich, zwischen Minoritäts- und Majoritätsstörstellen zu unterscheiden. Daher kann es, insbesondere wenn zwei Störstellen energetisch nah beieinander liegen, zu Fehlinterpretationen der Meßergebnisse kommen. Um diese Schwäche der Admittanzspektroskopie auszugleichen, habe ich systematische DLTS-Messungen durchgeführt, um mit dieser Methode zwischen verschiedenartigen Störstellen zu unterscheiden.

Gegenstand dieses Abschnitts war der Übergang P2 aus den Admittanzmessungen zur Qualitätskontrolle. Dieser Übergang stellt sich bei näherer Betrachtung mit verschiedenen DLTS-Methoden als ein Überlagern zweier physikalisch unterschiedlicher Phänomene dar: im Bereich höherer Temperaturen detektiert man einen flachen Akzeptor und für tiefere Temperaturen scheint ein Grenzflächenzustand Ursache für den Übergang P2 in der Admittanzspektroskopie zu sein. Da man aber bei Al-CIGS Schottky-Kontakten ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet, liegt die Vermutung nahe, daß es sich nicht um eine Eigenschaft der CdS/CIGS-Grenzfläche handelt, sondern daß die Ursache im CIGS-Absorber selbst zu suchen ist. Als mögliche *innere Grenzflächen* kommen die Korngrenzen in Frage.

Für Na-arme Proben ist P2 in der Admittanz nicht zu finden. DLTS-Messungen ergaben ebenfalls kein Signal. Es konnte also weder ein flacher Akzeptor noch ein Donator detektiert werden. In Kapitel 3 wurde diskutiert, daß sich das Natrium nach der Herstellung vor allem an den Korngrenzen anreichert. Es ist also möglich, daß das Natrium auf der einen Seite einen flachen Akzeptor schafft, der zu Peak P2 und einem DLTS-Signal beiträgt, und dafür sorgt, daß die Leitfähigkeit des Absorbers erhöht wird, sodaß der Kurzschlußstrom dieser Solarzellen erhöht ist. Auf der anderen Seite scheint überschüssiges Natrium sich an den Korngrenzen anzureichern (siehe Abschnitt 3.3) und dort für einen Grenzflächenzustand verantwortlich zu sein, der zu Peak P2 beiträgt.

5.2.3 Spektroskopie tiefer Übergänge

Im folgenden wende ich mich nun der letzten, aus der Qualitätskontrolle verbliebenen Fragestellung zu, dem Zusammenhang zwischen dem Hochtemperaturübergang P3 und der Leerlaufspannung der Solarzelle. Je stärker ausgeprägt dieser Übergang ist, umso niedriger ist die Leerlaufspannung (vgl. Abb. 5.7). Die Vermutung liegt nahe, daß energetisch tiefliegende Defekte für P3 verantwortlich sind.

Abbildung 5.34 zeigt die Strom-Spannungskennlinien der Solarzelle mit der höchsten Leerlaufspannung ($q4b$, $V_{OC} = 488$ mV) und die der Solarzelle mit der

geringsten Leerlaufspannung (q13, $V_{OC} = 373$ mV) der Qualitätsserie. Bei fast gleichem Kurzschlußstrom ist die Leerlaufspannung um mehr als 100 mV reduziert. Selbst die Na-freie Kontrollprobe hat eine höhere Leerlaufspannung (bei einem wesentlich geringeren Kurzschlußstrom, siehe Tabelle 5.1.1). Offensichtlich ist die Leerlaufspannung nicht zu stark vom Na-Gehalt abhängig. Die Begrenzung der Leerlaufspannung ist somit auch unabhängig von den beiden mit dem Übergang P2 detektierten Defekten.

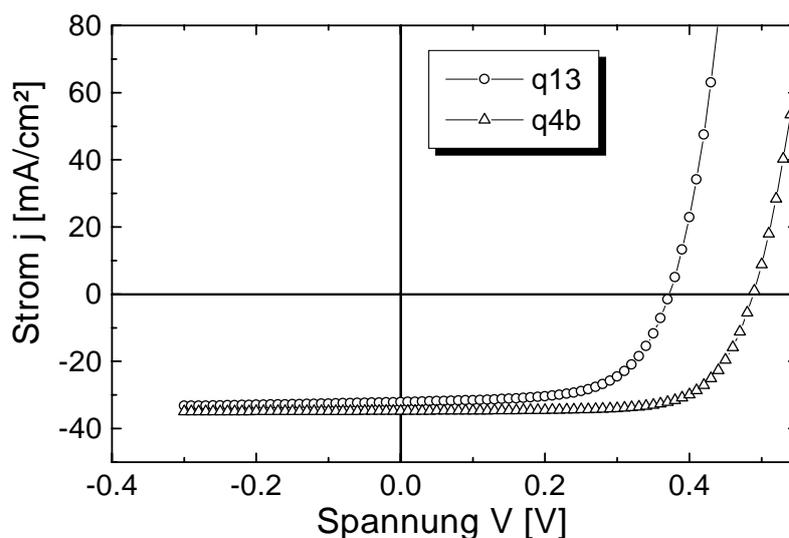


Abbildung 5.34: Strom-Spannungskennlinien der Solarzelle mit der höchsten Leerlaufspannung (q4b, $V_{OC} = 488$ mV) und die der Solarzelle mit der geringsten Leerlaufspannung (q13, $V_{OC} = 373$ mV) der Qualitätsserie unter Beleuchtung.

Im DLTS-Spektrum der Probe q4b (Abb. 5.25) ist neben dem schon behandelten Minoritätensignal ein weiteres Majoritätensignal bei $T = 200$ K zu sehen. Abbildung 5.35 zeigt die Auswertung der Emissionszeitkonstanten dieses Minimums mit einer Aktivierungsenergie von $\Delta E = 300$ meV. Eine akzeptorartige Störstelle mit einem Abstand von 260 bis 300 meV vom Leitungsband wird in vielen, unterschiedlich präparierten polykristallinen CIGS-Filmen (Herberholz, 1998b) (Schmitt, 1998) (Igalson *et al.*, 1995), aber auch in Einkristallen (Wolf *et al.*, 1997) gefunden. Somit entspricht die Probe q4b auch bei den energetisch tieferen Zuständen dem, was ich als Standard bezeichnen möchte. Wenden wir uns nun der Probe q13 mit reduzierter Leerlaufspannung zu. Abbildung 5.36 zeigt das DLTS-Signal mit Minoritätenanregung, also die Methode der DLTS, die *alle* Übergänge anregen kann.

In Abbildung 5.36 überlagern sich drei Defekte. Ein Minoritätenpeak (P2')

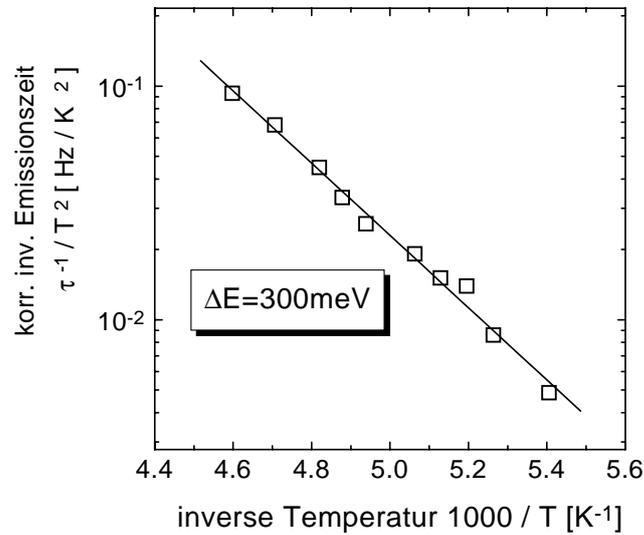


Abbildung 5.35: Arrheniusdarstellung der temperaturabhängigen Emissionszeitkonstanten der Probe q4b für das Majoritätensignal aus Abb. 5.25. Eine Auswertung der Steigung ergibt eine Aktivierungsenergie von $\Delta E = 300$ meV.

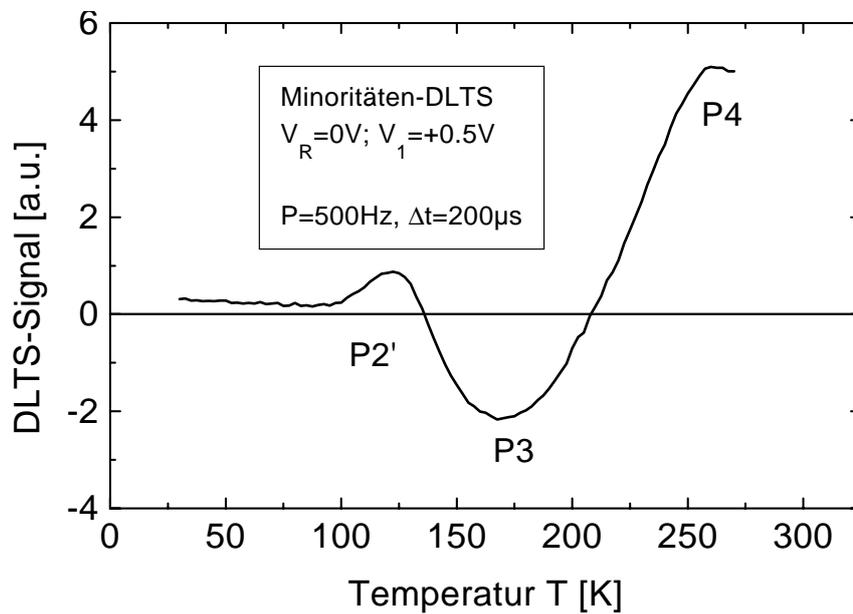


Abbildung 5.36: DLTS-Spektrum der Probe q13 bei Anregung auf Minoritätenstörstellen.

für tiefe Temperaturen deutet wieder auf einen Grenzflächenzustand hin (und läßt sich auch durch Reverse-DLTS bestätigen), ein Majoritätenpeak (P3) der dem Volumendefekt der Probe q4b entspricht, und eine zusätzliche Minoritätenstörstelle für hohe Temperaturen. Letztere möchte ich im folgenden als P4 bezeichnen. Alle drei Signale überlagern sich, und es ist schwierig, die korrekten Extrema zur Bestimmung der Emissionszeitkonstanten zu finden.

Für den Übergang P2' kann die Emissionszeitkonstante separat durch Reverse-DLTS bestimmt werden, und die Aktivierungsenergie beträgt $\Delta E = 100$ meV. Die Auswertung des Majoritätensignals P3 bzw. des Minoritätensignals P4 ist in Abb. 5.37 zu sehen. Die Aktivierungsenergie der Majoritätenstörstelle mit $\Delta E = 300$ meV stimmt gut mit dem für die Probe q4b gefundenen Wert überein. Der für die Minoritätenstörstelle gefundene Wert von $\Delta E = 270$ meV ist dagegen mit Vorsicht zu sehen. Da das Maximum P4 stark vom Minimum P3 überlagert wird, ist anzunehmen, daß die tatsächliche Aktivierungsenergie von P4 deutlich höher liegt. Die Tatsache, daß der Übergang P4 nur bei Proben mit niedriger Leerlaufspannung auftritt, legt die Vermutung nahe, daß bei dieser Probe im Herstellungsprozeß eine zusätzliche Störstelle eingebaut wurde. Zusätzliche Rekombination über diese Störstelle verringert dann die Leerlaufspannung.

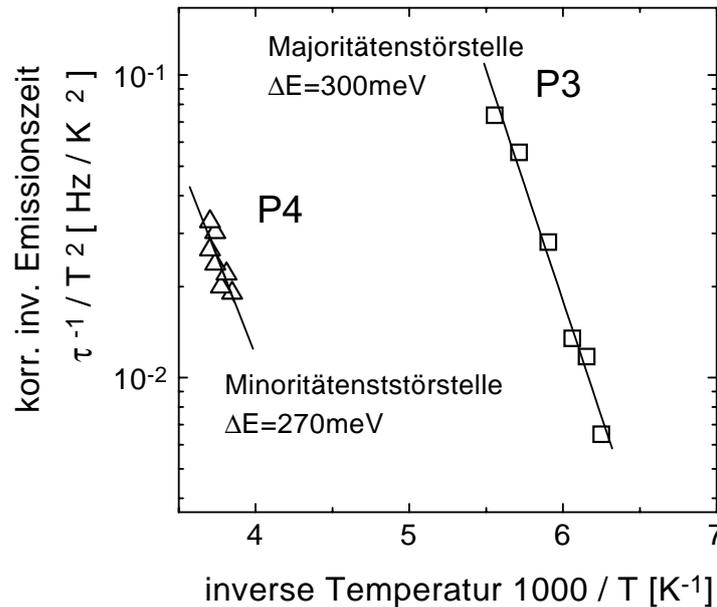


Abbildung 5.37: Arrheniusdarstellung der aus den DLTS-Spektren gewonnenen Emissionszeitkonstanten der Probe q13.

Das DLTS-Spektrum bei Anregung auf Majoritätenstörstellen ist in Abb. 5.38 zu sehen. Es zeigt sich ein starker Majoritätenpeak mit einem Minimum bei

$T = 270$ K und einer Aktivierungsenergie $\Delta E = 570$ meV. Dieser Peak P5 ist überlagert durch die schon besprochene Majoritätsstörstelle mit $\Delta E = 300$ meV (P3). Diese ist in Abb. 5.38 als Schulter am Hauptpeak zu sehen.

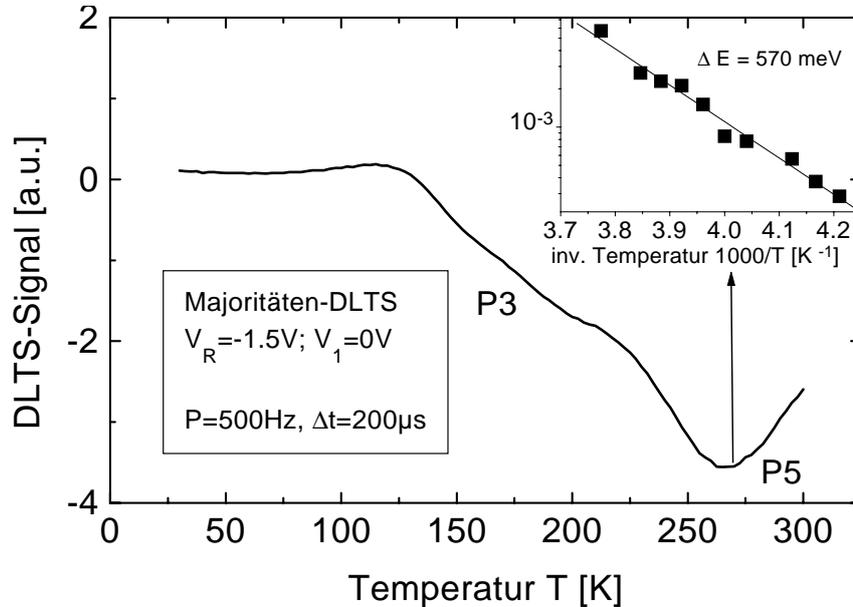


Abbildung 5.38: DLTS-Spektrum der Probe q13 bei Anregung auf Majoritätsstörstellen. Zusätzlich ist die Arrheniusdarstellung der Emissionszeitkonstanten des Hauptpeaks eingezeichnet.

Der Übergang P5 tritt so stark wiederum nur in Solarzellen mit niedriger Leerlaufspannung auf. Die Tatsache, daß die Übergänge P4 (mit Minoritätenanregung detektiert) und P5 in denselben Proben gefunden werden, legt den Verdacht nahe, daß es sich möglicherweise um dieselbe Störstelle handelt. Da diese Störstelle offensichtlich stark zur Rekombination beiträgt, muß sie sowohl Löcher aus dem Valenzband, als auch Elektronen aus dem Leitungsband einfangen können. Es ist daher mehr als plausibel, daß diese Störstelle dann, je nach Anregungsbedingung, in der DLTS *entweder* als Majoritätenhaftstelle *oder* als Minoritätenhaftstelle detektiert wird. Um diese Hypothese jedoch zu bestätigen sind weitere, systematische Experimente erforderlich. Eine solche Anwendung von DLTS für die detaillierte Untersuchung von Rekombinationsmechanismen wäre ein reizvoller und neuer Aspekt für diese Meßmethode.

Mit den hier vorliegenden Experimenten habe ich gezeigt, daß die Verluste in der Leerlaufspannung nicht nur mit der Konzentration von P3 zusammenhängen (Herberholz, 1998a), sondern daß bei Solarzellen mit besonders niedriger Leerlaufspannung eine zusätzliche, noch tiefere Störstelle detektiert werden kann.

Durch welche prozeßbedingten Variationen der Einbau oder das Entstehen dieser Störstelle hervorgerufen bzw. verhindert wird, kann im Moment noch nicht entschieden werden. Eine abschließende Diskussion *aller* gefundener Defekte und eine mögliche Zuordnung zu mikroskopischen Defekten wird in der Zusammenfassung gegeben.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Diese Abhandlung beschäftigt sich mit der Spektroskopie von Defekten in dem Halbleitermaterial $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, wie es zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen verwendet wird. Zur Untersuchung der Defekte wurden $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen mit unterschiedlichen Wirkungsgraden und $\text{Al}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schottky-Kontakte spektroskopiert. Bei einem Teil der Proben wurde der Natrium-Gehalt systematisch variiert, um eine definierte Kontrollserie zu erhalten. Als spektroskopische Methoden wurden DLTS, Admittanzspektroskopie und Quantenausbeutemessungen angewendet, und mit Resultaten von Simulationen mit dem Programm SCAPS-1D verglichen. Als spezielle Methoden wurden zusätzlich Leitwert-DLTS, Reverse-DLTS und Laplace-DLTS eingesetzt, um die Defekte, die den Ladungstransport und die Rekombinations-eigenschaften des Halbleiters bestimmen, zu charakterisieren.

Erstes Ziel der Arbeit war es, eine Korrelation der Wirkungsgradkenngrößen Füllfaktor, Kurzschlußstrom und Leerlaufspannung mit den Admittanzspektren der Solarzellen zu finden, um eine neue, kompakte Methode zur Qualitätskontrolle zu entwickeln. Als kompakte Darstellung der Admittanz hat sich dabei die differenzierte Kapazität über der Temperatur bei fester Meßfrequenz erwiesen. Die in dieser Darstellung erkennbaren Extrema P1, P2 und P3 ließen sich mit den Wirkungsgradparametern in Verbindung bringen. Dabei zeigten die Übergänge P1 und vor allem P2 eine deutliche Korrelation mit dem Kurzschlußstrom: je höher P2, bzw. je niedriger die Aktivierungsenergie dieses Übergangs, desto größer ist der Kurzschlußstrom der Solarzelle. Hier konnte gleichzeitig eine Korrelation mit der Natrium-Zugabe bei der Herstellung der Probe gefunden werden, da bei Na-armen Proben der Kurzschlußstrom niedrig und P2 nicht vorhanden ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Höhe des Übergangs P3 eindeutig mit der Leerlaufspannung der Solarzelle in Beziehung steht. Durch Messen der Leitwertspektren ist es außerdem schon bei Raumtemperatur möglich, Solarzellen mit hohem Serienwiderstand oder zu hohem Paralleleitwert zu identi-

fizieren. Die Admittanzspektroskopie kann somit die in dieser Arbeit an eine Qualitätskontrolle gestellten Anforderungen nach Relevanz und Selektivität voll erfüllen. Die Anforderung nach Signifikanz, also das Bereitstellen weiterer Informationen zum besseren physikalischen Verständnis, erfordert weitergehende Untersuchungen mit zusätzlichen Meßmethoden. Abbildung 6.1 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Wirkungsgradparametern, Qualitätsmerkmalen aus der Admittanzspektroskopie und physikalischen Ursachen, wie sie der vorliegenden Arbeit zugrunde liegen.

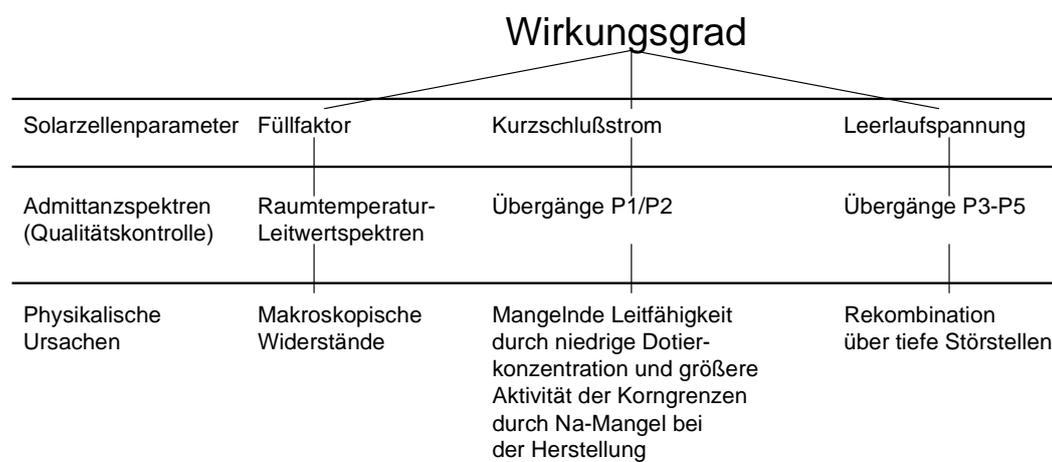


Abbildung 6.1: Zusammenhang zwischen Wirkungsgradkenngrößen, Qualitätsmerkmalen in der Admittanzspektroskopie und den physikalischen Ursachen, wie sie mit zusätzlichen DLTS- und Quantenausbeutemessungen bestimmt worden sind.

Durch Messen der Quantenausbeute und der Strom-Spannungskennlinien der Solarzellen konnte der Einfluß des Natriums bei der Herstellung auf den resultierenden Kurzschlußstrom genauer bestimmt werden. Vergleichende Simulationen ergaben, daß sich der Verlauf der Quantenausbeutespektren bzw. der Strom-Spannungskennlinien bei Na-armen Proben durch gleichzeitige Verringerung der effektiven Dotierkonzentration und der Mobilität der Löcher erklären läßt. Eine quantitativ befriedigende Erklärung ist die größere elektrische Aktivität der Korngrenzen. Der Einfluß von Natrium ist besonders deutlich bei Solarzellen, deren Absorber im RTP-Verfahren hergestellt wurde, da bei diesem Verfahren häufig Korngrenzen *parallel* zur Oberfläche auftreten können. Im Gegensatz dazu ist dies bei koverdampften Proben kaum zu beobachten, und der Kurzschlußstrom dieser Solarzellen zeigt keine positive Korrelation mit dem Na-Gehalt der Probe (Rau *et al.*, 1998a). Zusammen mit den Informationen von Untersuchungen des Einflusses von Natrium während des Filmwachstums im RTP-Prozeß (Wolf

et al., 1998) läßt sich der positive Einfluß vor allem darin sehen, daß Natrium das Wachsen großer Körner unterstützt und somit die Anzahl der Korngrenzen verringert. Der katalytische Effekt von Natrium auf die Passivierung der Korngrenzen (Kronik *et al.*, 1998) sorgt zudem dafür, daß die Korngrenzen elektrisch weniger aktiv sind. Dadurch kommt es zu einer höheren effektiven Dotierkonzentration und einer höheren Mobilität der Ladungsträger, was sich positiv auf den Kurzschlußstrom auswirkt.

Die beiden Übergänge P1 und P2, die ebenfalls mit dem Kurzschlußstrom korreliert sind, wurden mit verschiedenen DLTS-Methoden charakterisiert. Der Übergang P1 entspricht, wie auch schon in früheren Arbeiten gezeigt (Schmitt, 1998), dem Ausfrieren der Ladungsträger. Durch Leitwert-DLTS konnte die Aktivierungsenergie dieses Übergangs ($\Delta E_{P1} = 40$ meV) bestimmt werden. Mit kapazitiver DLTS ist dieser Übergang nicht beobachtbar. Aufgrund der theoretischen Berechnungen in (Zhang *et al.*, 1998) und aufgrund der Tatsache, daß die hier untersuchten Solarzellen mit Kupfer-armen Absorbern hergestellt wurden, kann man eine Kupfer-Fehlstelle V_{Cu} für diesen Übergang verantwortlich machen.

Der in der Admittanz gefundene Übergang P2 ist eine Überlagerung von zwei unterschiedlichen Übergängen: im Bereich höherer Temperaturen ist ein flacher Akzeptor ($\Delta E_{P2} \approx 85$ meV) detektierbar und für tiefere Temperaturen zeigt sich eine donatorartige Störstelle ($\Delta E_{P2'} \approx 40$ meV). Durch Laplace-DLTS und numerische Analyse konnte gezeigt werden, daß diese Übergänge jeweils einer diskreten Aktivierungsenergie zuzuordnen sind. Das Überlagern zweier Defekte könnte ein Beitrag zur Erklärung von Metastabilitäten im CIGS sein, da dieser Übergang P2 häufig in Solarzellen dieses Typs gefunden wird (Meyer, 1999). Zu Klärung, ob dieser donatorartige Defekt ein Grenzflächenzustand ist oder ob ein Defekt im CIGS-Volumen dafür verantwortlich ist, wurden zusätzlich Messungen an Metall-Halbleiterübergängen (Al/CIGS) gemacht. Das dabei beobachtete Verhalten ist dem von Solarzellen sehr ähnlich. Es zeigt sich also, daß der donatorartige Defekt P2' im CIGS-Absorber zu finden ist, wobei nicht genau zu unterscheiden ist, ob der Defekt nahe der Grenzfläche liegt oder sich über das gesamte Volumen erstreckt. Ein solcher flacher Donator kann das Fermi-niveau nur nahe der Grenzfläche schneiden, ist also auch nur hier detektierbar (vgl. Abb. 6.2). Als mögliche mikroskopische Ursache käme nach den Berechnungen in (Neumann, 1983) eine Selen-Fehlstelle V_{Se} in Frage. Diesen Defekt würde man insbesondere auch nahe der Grenzfläche erwarten (Cahen & Noufi, 1991).

Als möglicher Grenzflächenzustand kämen allerdings noch die Korngrenzen als *innere* Grenzflächen in Frage. Zusätzlich wurden diese Messungen an der Natrium-Kontrollserie durchgeführt, wobei bei der Na-armen Probe kein Signal zu detektieren war. Für diese Probe existiert kein flacher Akzeptor P2, der die effektive Dotierkonzentration erhöht wie bei Proben, bei denen genügend Natrium

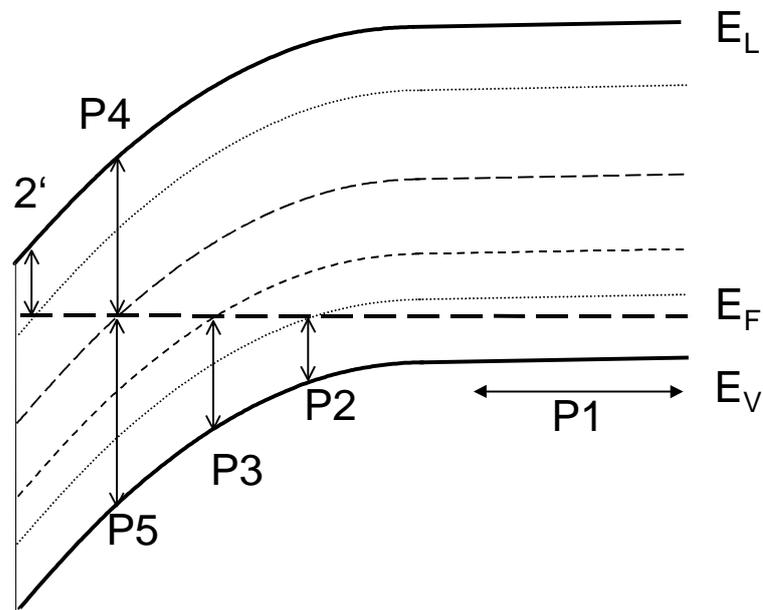


Abbildung 6.2: Schematische, energetische Lage der identifizierten Defekte. Der Übergang P1 wird durch das Ausfrieren der Ladungsträger im Volumen bestimmt. Der in der Admittanz detektierte Übergang P2 ist eine Überlagerung eines flachen Akzeptors (P2) mit einem flachen, grenzflächennahen Donator (P2'). Übergang P3 ist ein tiefer Akzeptor. Die Übergänge P4 und P5 kennzeichnen vermutlich *eine* Störstelle nahe der Bandmitte, die sowohl Minoritäten, als auch Majoritäten einfangen kann und so als sehr effektives Rekombinationszentrum wirkt.

vorhanden ist. Für diesen flachen Akzeptor P2 gibt es zwar keine theoretischen Berechnungen (Zhang *et al.*, 1998), allerdings wird dieser sogar in einkristallinem Material gefunden (Wolf *et al.*, 1997). In Dünnschichtsolarzellen wurde dieser flache Akzeptor für koverdampftes Material gefunden, das Kupfer-reich bzw. stöchiometrisch ist (Rau *et al.*, 1998c).

Bei allen untersuchten Solarzellen wurde eine tiefe Akzeptorstörstelle mit einem Abstand $\Delta E = 300$ meV vom Valenzband gefunden. Diese Störstelle ist vermutlich dafür verantwortlich, daß die Leerlaufspannung in dieser Probenserie nie größer als 500 mV ist. In der Literatur wird dieser Übergang häufig einem Kupfer-Atom auf einem Indium-Platz Cu_{In} zugeordnet (Nádaždy *et al.*, 1998), was in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen steht (Zhang *et al.*, 1998). Für Solarzellen mit deutlich reduzierter Leerlaufspannung findet man zusätzlich eine Störstelle in der Bandmitte, die Löcher einfangen kann und möglicherweise auch Elektronen, sodaß diese Störstelle als sehr effektives Rekombinationszentrum

die Leerlaufspannung reduzieren kann. In Abbildung 6.2 sind alle gefundenen Übergänge schematisch in das Banddiagramm eingezeichnet.

Ergebnis dieser Abhandlung ist auch, daß komplexe Probensysteme wie die hier untersuchten ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen nur dann erfolgreich charakterisiert werden können, wenn man mehrere komplementäre Meßmethoden anwendet. So konnte in dieser Arbeit nur durch Kombination von Admittanzspektroskopie, Quantenausbeutemessungen, Kennlinienanalyse und numerischer Simulation der Effekt von Natrium-Inkorporation in RTP-CIGS Solarzellen detailliert geklärt werden.

Mit der hier vorliegenden Arbeit wurde die Brücke geschlagen zwischen den Qualitätsmerkmalen von CIGS-Solarzellen und elektronisch aktiven Defekten im CIGS-Absorbermaterial, wie sie mit elektrischen Methoden detektiert werden können. Im Zusammenhang mit gezielten Variationen in der Präparation ist es gelungen, ein detailliertes elektronisches Bild der Solarzelle zu entwickeln. Ein nächster Schritt zur besseren mikroskopischen Identifikation dieser Defekte ist nun nötig, um eine definierte Rückkopplung zur Herstellung und eine weitergehendes physikalisches Verständnis zu ermöglichen. Dazu ist es erforderlich weitere Meßmethoden anzuwenden und auf dieses Probensystem anzupassen. Insbesondere die *Verbindung* von gezielten Präparationschritten, spektroskopischen Methoden (z.B. DLTS, Elektronenspinresonanz, Positronenlebensdauer) und mikroskopischen Methoden (z.B. Rastertunnelmikroskopie, Transmissions-Elektronmikroskopie) ist hier vielversprechend.

Literaturverzeichnis

- ABOU-ELFOTOUH, F.A., KAZMERSKI, L.L., BAKRY, A.M., & AL-DOURI, A. 1990. Correlations of single-crystal CuInSe₂ surface processing with defect levels and cell performance. *Pages 541–545 of: Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* New York: IEEE.
- ABOU-ELFOTOUH, F.A., MOUTINHO, H., BAKRY, A., COUTTS, T. J., & KAZMERSKI, L. L. 1991. Characterization of the defect levels in copper indium diselenide. *Solar Cells*, **30**, 151–160.
- AHRENKIEL, R.K. 1986. The effect of deep states on the photovoltaic performance of CdZnS/CuInSe₂ thin film devices. *Solar Cells*, **16**, 549–565.
- AL-QUARAINI, A.A., & CHAMPNESS, C.H. 1997. CuInSe₂ cell with CdO window layer. *Pages 415–418 of: Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.* New York: IEEE.
- BAKRY, A.M., & ELNAGGAR, A.M. 1996. Study of deep levels in Schottky/CuInSe₂ single crystal devices by deep level transient spectroscopy measurements. *J. Mat. Sci.: Mat. Elec.*, **7**, 191–192.
- BERGMANN, & SCHÄFER. 1978. *Optik*. Berlin: de Gruyter.
- BODEGARD, M., STOLT, L., & HEDSTROM, J. 1994. The influence of sodium on the grain structure of CuInSe₂ films for photovoltaic applications. *Pages 1743–1746 of: HILL, R., PALZ, W., & HELM, P. (eds), Proc. 12th European Solar Energy Conference.* Bedford: Stephens.
- BORNEMANN, L. 1997. *Grenzflächencharakterisierung von polykristallinen Dünnschicht-Solarzellen aus Cu(In,Ga)Se₂ mit Hilfe der Quantenausbeute.* Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.
- BRONIATOWSKI, A., BLOSSE, A., SRIVASTAVA, P.C., & BOURGOIN, J.C. 1983. Transient capacitance measurements on resistive samples. *J. Appl. Phys.*, **54**, 2907–2910.

- CAHEN, D., & CHERNYAK, L. 1997. Dopant electromigration in semiconductors. *Adv. Mat.*, **9**, 861–865.
- CAHEN, DAVID, & NOUFI, ROMMEL. 1991. Surface passivation of polycrystalline, chalcogenide based photovoltaic cells. *Solar cells*, **30**, 53–59.
- CHRISTOFOROU, N., LESLIE, J. D., & DAMASKINOS, S. 1989. Study of deep levels in CuInSe₂ by deep level transient spectroscopy measurements on CdS/CuInSe₂ solar cells. *Solar Cells*, **26**, 197–214.
- CONTRERAS, M., EGAAS, B., RAMANATHAN, K., HILTNER, J., HASOON, F., & NOUFI, R. 1999. Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells. *Prog. Photovolt.* (to be published).
- CONTRERAS, M.A., EGAAS, B., DIPPO, P., DIPPO, J., WEBB, J., GRANATA, J., RAMANATHAN, K., ASHER, S., SWARTZLANDER, A., & NOUFI, R. 1997. On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se₂ absorber materials using thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers. *Pages 359–362 of: 26th Photovoltaic Specialists Conference*. New York: IEEE.
- DIRNSTORFER, I., WAGNER, MT., HOFMANN, D. M., LAMPERT, M. D., KARG, F., & MEYER, B. K. 1998. Characterization of CuIn(Ga)Se₂ thin films, III. In-rich layers. *phys. stat. sol. (a)*, **168**, 163–175.
- DOBACZEWSKI, L., KACZOR, P., HAWKINS, I. D., & PEAKER, A. R. 1994. Laplace transform deep-level transient spectroscopic studies of defects in semiconductors. *J.Appl.Phys.*, **76**, 194–198.
- DOETSCH, G. 1985. *Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation und der Z-Transformation*. Wien: R. Oldenbourg.
- ENGELHARDT, F., BORNEMANN, L., KÖNTGES, M., PARISI, J., PSCHORR-SCHOBERER, E., HAHN, B., GEBHARDT, W., RIEDL, W., KARG, F., & RAU, U. 1998a. Interface characterization of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells containing a new ZnSe buffer layer. *Pages 1153–1156 of: SCHMID, J., OSSENBRINK, H.A., HELM, P., EHMANN, H., & DUNLOP, E.D. (eds), Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. Luxembourg: E.C. Joint Res. Centre.
- ENGELHARDT, F., SCHMIDT, M., MEYER, TH., SEIFERT, O., RAU, U., & PARISI, J. 1998b. Metastable electrical transport in Cu(In,Ga)Se₂ thin films and ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterostructures. *Phys. Lett. A*, **245**, 489–493.

- ENGELHARDT, F., BORNEMANN, L., KÖNTGES, M., MEYER, TH., PARISI, J., PSCHORR-SCHOBERER, E., HAHN, B., GEBHARDT, W., RIEDL, W., & RAU, U. 1999. Interface characterization of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells containing a ZnSe buffer layer. *Prog. Photovolt.* (to be published).
- FERENCZI, G., & KISS, J. 1981. Principles of the lock-in averaging in DLTS measurement. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, **50**, 285–290.
- FERENCZI, G., BODA, J., & PAVELKA, T. 1986. Isothermal frequency scan DLTS. *phys. stat. sol. (a)*, **94**, 119–124.
- FOURCHES, N. 1991. Deep Level transient spectroscopy based on conductance transients. *Appl. Phys. Lett*, **58**, 364–366.
- HAALBOOM, T., GÖDECKE, T., ERNST, F., RÜHLE, M., HERBERHOLZ, R., SCHOCK, H.-W., BEILHARZ, C., & BENZ, K. W. 1998. Phase relations and microstructure in bulk materials and thin films of the ternary system Cu-In-Se. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **152**, 249–252.
- HALL, R.N. 1952. Electron-hole recombination in germanium. *Phys. Rev.*, **87**, 387.
- HANAK, T.R., BARKY, A.M., DUNLAVY, D.J., ABOU-ELFOTOUH, F.A., AHRENKIEL, R.K., & TIMMONS, M.L. 1989. Deep-level transient spectroscopy of AlGaAs and CuInSe₂. *Solar Cells*, **27**, 347–357.
- HARISKOS, D., RUCKH, M., RÜHLER, U., WALTER, T., & SCHOCK, H.-W. 1994. A novel cadmium free buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells. *Pages 91–94 of: Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion.* New York: IEEE.
- HENRY, P.M., MEESE, J.M., FARMER, J.W., & LAMP, C.D. 1985. Frequency-scanned deep-level transient spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, **57**, 628–630.
- HERBERHOLZ, R. 1998a. Defect characterization in chalcopyrite-based heterostructures. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **152**, 733–740.
- HERBERHOLZ, R. 1998b. *Spektroskopie elektrischer Defekte in Heteroübergängen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se₂*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart.
- HERBERHOLZ, R., IGALSON, M., & SCHOCK, H.-W. 1998. Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, **83**, 318–325.

- HERBERHOLZ, R., RAU, U., SCHOCK, H.-W., HAALBOOM, T., GÖDECKE, T., ERNST, F., BEILHARZ, C., BENZ, K. W., & CAHEN, D. 1999. Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se₂. *European Phys. J. Appl. Phys.*, (submitted).
- HOLZ, J., KARG, F., & v. PHILLIPSBORN, H. 1994. The effect of substrate impurities on the electronic conductivity in CIS thin films. *Pages 1592–1595 of: HILL, R., PALZ, W., & HELM, P. (eds), Proc. 12th European Solar Energy Conference.* Bedford: Stephens.
- IGALSON, M. 1998. Laplace-DLTS of Cu(In,Ga)Se₂-based devices. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **152**, 931–934.
- IGALSON, M., & SCHOCK, H.-W. 1996. The metastable changes of the trap spectra of CuInSe₂-based photovoltaic devices. *J. Appl. Phys.*, **80**, 5765–5769.
- IGALSON, M., & STOLT, L. 1997. DLTS Spectra of thin film photovoltaic devices based on Cu(In,Ga)Se₂. *Pages 2153–2156 of: OSSENBRINK, H. A., HELM, P., & EHMANN, E. (eds), Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference.* Bedford, UK: Stephens.
- IGALSON, M., BACEWICZ, R., & SCHOCK, H.W. 1995. Dangling bonds in CuInSe₂ and related compounds. *Pages 2076–2079 of: FREIESLEBEN, W., PALZ, W., OSSENBRINK, H. A., & HELM, P. (eds), Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference.* Bedford, UK: Stephens.
- IRIE, T., ENDO, S., & KIMURA, S. 1979. Electrical properties of p- and n-type CuInSe₂ single crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 1303–1310.
- ISTRATOV, A.A., & VYVENKO, O.F. 1999. Exponential analysis in physical phenomena. *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 1233–1257.
- KLAER, J., BRUNS, J., HENNINGER, R., TÖPPER, K., KLENK, R., ELLMER, K., & BRÄUNIG, D. 1998. A tolerant two step process for efficient CuInS₂ solar cells. *Pages 537–540 of: SCHMID, J., OSSENBRINK, H.A., HELM, P., EHMANN, H., & DUNLOP, E.D. (eds), Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion.* Luxembourg: E.C. Joint Res. Centre.
- KLEIN, A., LOEHER, T., PETTENKOFER, C., & JAEGERMANN, W. 1997. Band lineup between CdS and ultra high vacuum-cleaved CuInS₂ single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1299–1301.

- KLENK, R., WALTER, T., SCHMID, D., & SCHOCK, H.W. 1993. Growth Mechanism and Diffusion in Multinary and Multilayer Chalkopyrite Green Manikin and Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32-3**, 57–61.
- KÖNTGES, M. 1998. *Elektrische Charakterisierung von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen zur Bestimmung von Qualitätsmerkmalen*. Diplomarbeit, Carl v. Ossietzky Universität Oldenburg.
- KRONIK, L., CAHEN, D., & SCHOCK, H.-W. 1998. Effect of sodium on polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and its solar cell performance. *Adv. Mater.*, **10**, 31–36.
- KURANOUCI, S., & KONAGAI, M. 1995. Characterization of ZnO/Cd/CuInSe₂ thin-film solar cells by deep-level transient spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 2350–2351.
- KUSHIYA, K., SUGIYAMA, I., TACHIYUKI, M., KASE, T., NAGOYA, Y., OKUMURA, D., SATO, M., YAMASE, O., & TAKESHITA, H. 1996. Fabrication of graded band-gap Cu(InGa)Se₂ thin-film mini-modules with a Zn(O,S,OH)_x buffer layer. *Pages 143–144 of: KONAGAI, M. (ed), 9th Int. Photovoltaic Science and Engeneering Conference*. Japan: Arisumi Printing Inc.
- KUSHIYA, K., TACHIYUKI, M., KASE, T., SUGIYAMA, I., NAGOYA, Y., OKUMURA, D., SATO, M., YAMASE, O., & TAKESHITA, H. 1997a. Fabrication of graded band-gap Cu(InGa)Se₂ thin-film mini-modules with a Zn(O,S,OH)_x buffer layer. *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **49**, 277–283.
- KUSHIYA, K., TACHIYUKI, M., KASE, T., NAGOYA, Y., MIURA, T., OKUMURA, D., SATOH, M., SUGIYAMA, I., & YAMASE, O. 1997b. Improved FF of CIGS thin-film mini-modules with Zn(O,S,OH)_x buffer by post-deposition light-soaking. *Pages 327–331 of: Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New York: IEEE.
- LAM, W.W., YIP, L.S., GREENSPAN, J.E., & SHIH, I. 1996. Deep level transient spectroscopy on ZnO/CdS/CuGa_xIn_{1-x}Se₂ junctions. *Pages 751–752 of: KONAGAI, M. (ed), 9th Int. Photovoltaic Science and Engeneering Conference*. Japan: Arisumi Printing Inc.
- LAM, W.W., YIP, L.S., GREENSPAN, J.E., & I.SHIH. 1998. Deep level transient spectroscopy on ZnO/CdS/Cu(Ga_xIn_{1-x})Se₂. *Solar Energy Materials and Solar cells*, **50**, 57–62.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN. 1955. *Zahlenwerte und Funktionen*. Vol. I. Berlin: Springer-Verlag.

- LANG, D. V. 1974. Deep-Level transient spectroscopy: a new method to characterize traps in semiconductors. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023–3032.
- LI, A. L., & SHIH, I. 1983. Majority and minority carrier traps in monocrystalline CuInSe_2 . *J. Electr. Mat.*, **22**, 195–199.
- LI, G.P., & WANG, K.L. 1983. A novel technique for studying electric field effect of carrier emission from a deep level center. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 838–840.
- LI, G.P., & WANG, K.L. 1985. Detection sensitivity and spatial resolution of reverse-bias pulsed deep-level transient spectroscopy for studying electric field-enhanced carrier emission. *J. Appl. Phys.*, **57**, 1016–1023.
- LI, SHENG S. 1993. *Semiconductor Physical Electronics*. New York: Plenum Press.
- LU, F., GONG, D., SUN, H., & WANG, X. 1995. Detection of defects at homoepitaxial interface by deep-level transient spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, **77**, 213–217.
- MEYER, TH. 1999. *Reversible Relaxationsphänomene im elektrischen Transport von Cu(In,Ga)Se_2* . Doktorarbeit, Universität Oldenburg.
- MICKELSEN, R. A., & CHEN, W. S. 1982. Polycrystalline thin-film CuInSe_2 solar cells. *Pages 781–785 of: Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New York: IEEE.
- MIGLIORATO, P., SHAY, J. L., KASPER, H. M., & WAGNER, SIGURD. 1975. Analysis of the electrical and luminescent properties of CuInSe_2 . *J. Appl. Phys.*, **46**, 1777–1782.
- MOUTINHO, H.R., DUNLAVY, D.J., KAZMERSKI, L.L., AHRENKIEL, R.K., & ABOU-ELFOTOUH, F.A. 1993. Effects of processing on the electronic defect levels in CuInSe_2 . *Pages 572–576 of: 23rd IEEE Photovoltaics Specialists Conference*. New York: IEEE.
- NÁDAŽDY, V., YAKUSHEV, M., DJEBBAR, E. H., HILL, A. E., & TOMLINSON, R. D. 1998. Switching of deep levels in CuInSe_2 due to electric field-induced Cu ion migration. *J. Appl. Phys.*, **84**, 4322–4326.
- NADENAU, V., HARISKOS, D., & SCHOCK, H.W. 1997. CuGaSe_2 based thin film solar cells with improved performance. *Pages 1250–1253 of: OSSENBRINK, H. A., HELM, P., & EHMANN, E. (eds), Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Bedford, UK: Stephens.

- NEUMANN, H. 1983. Influence of intrinsic defects. *Cryst. Res. Techn.*, **18**, 483–490.
- NEUMANN, H., NAM, N.V., HÖBLER, H.-J., & KÜHN, G. 1978. Electrical properties of *n*-type CuInSe₂ single crystals. *Solid State Commun.*, **25**, 899–902.
- NEUMANN, H., NOWAK, E., & KÜHN, G. 1981. Impurity states in CuInSe₂. *Cryst. Res. Techn.*, **16**, 1369–1376.
- NEUMANN, H., TOMLINSON, R. D., AVGERINOS, N., & NOWAK, E. 1983. Electrical properties of CuInSe₂ single crystals grown by the vertical bridge-man technique. *phys. stat. sol. (a)*, **75**, 199–203.
- NIEMEGEREERS, A., & BURGELMAN, M. 1996. Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells. *Pages 901–904 of: 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New York: IEEE.
- NIEMEGEREERS, A., & BURGELMAN, M. 1997. Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells. *J. Appl. Phys.*, **81**, 2881–2886.
- NIEMEGEREERS, A., BURGELMAN, M., & VOS, A. DE. 1995. On the CdS/CuInSe₂ conduction band discontinuity. *Appl. Phys. Lett.*, **67**(6), 843–845.
- NIEMEGEREERS, A., BURGELMAN, M., HERBERHOLZ, R., RAU, U., & HARI-SKOS, D. 1998. Model for electronic transport in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Progr. Photovolt.*, **6**, 407–421.
- NILES, D. W., RAMANATHAN, K., HAASON, F., NOUFI, R., TIELSCH, B. J., & FULGHUM, J. E. 1997. Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: investigation with x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 3044–3049.
- NILES, D. W., AL-JASSIM, M., & RAMANATHAN, K. 1999. Direct observation of Na and O impurities at grain surfaces of CuInSe₂ thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 291–296.
- NOUFI, R., AXTON, R., HERRINGTON, C., & S.K.DEB. 1984. Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂. *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 668–670.

- OKAMOTO, T., YAMADA, A., & KONAGAI, M. 1996. Characterization of Ga-Se and In-Se based semiconductors as Cd-free buffer layer in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *Pages 739–740 of: KONAGAI, M. (ed), 9th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conference.* Japan: Arisumi Printing Inc.
- PARISI, J., HILBURGER, D., SCHMITT, M., & RAU, U. 1998. Quantum efficiency and admittance spectroscopy on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Solar Cells and Sol. Energy. Mat.*, **50**, 79–85.
- PROBST, V., RIMMASCH, J., STETTER, W., HARMS, H., RIEDL, W., HOLZ, J., & KARG, F. 1995. Improved CIS thin film solar cells through novel impurity control techniques. *Pages 2123–2126 of: FREIESLEBEN, W., PALZ, W., OSSENBRINK, H. A., & HELM, P. (eds), Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference.* Bedford, UK: Stephens.
- PROBST, V., KARG, F., RIMMASCH, J., RIEDL, W., STETTER, W., HARMS, H., & EIBL, O. 1996. Advanced Stacked elemental layer process for Cu(In,Ga)Se₂ thin film photovoltaic devices. *Mat. Res. Soc. (Symp.) Proc.*, **426**, 165–176.
- PROVENCHER, S.W. 1982. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comput. Phys. Commun.*, **27**, 213–218.
- RAMANATHAN, K., WIESNER, H., ASHER, S., NILES, D., BHATTACHARYA, R. N., KEANE, J., CONTRERAS, M. A., & NOUFI, R. 1998. High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells without intermediate buffer layer. *Pages 477–480 of: SCHMID, J., OSSENBRINK, H.A., HELM, P., EHMANN, H., & DUNLOP, E.D. (eds), Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion.* Luxembourg: E.C. Joint Res. Centre.
- RAU, U., & SCHOCK, H.-W. 1999. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells — recent achievements, current understanding, and future challenges. *Appl. Phys. A.* (to be published).
- RAU, U., SCHMITT, M., HILBURGER, D., ENGELHARDT, F., SEIFERT, O., & PARISI, J. 1996. Influence of Na and S incorporation on the electronic transport properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Pages 1005–1008 of: 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.* New York: IEEE.
- RAU, U., BRAUNGER, D., & SCHOCK, H.-W. 1998a. Air-annealing effects on polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ Heterojunctions. *Pages 409–414 of: WERNER, J.H., STRUNK, H.P., & SCHOCK, H.W. (eds), International Conference on*

Polycrystalline Semiconductors - Physics, Chemistry and Technology. Uetikon am See, Switzerland: Scitech Publ.

- RAU, U., SCHMITT, M., ENGELHARDT, F., SEIFERT, O., PARISI, J., RIEDL, W., RIMMASCH, J., & KARG, F. 1998b. Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Solid State Commun.*, **107**, 59–63.
- RAU, U., JASENEK, A., HERBERHOLZ, R., SCHOCK, H.W., GUILLEMOLES, J.F., LINCOT, D., & KRONIK, L. 1998c. The inherent stability of Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells. *Pages 428–433 of: SCHMID, J., OSSENBRINK, H.A., HELM, P., EHMANN, H., & DUNLOP, E.D. (eds), Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. Luxembourg: E.C. Joint Res. Centre.
- RAU, U., BRAUNGER, D., HERBERHOLZ, R., SCHOCK, H.W., GUILLEMOLES, J.F., KRONIK, L., & CAHEN, D. 1999. Oxigenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and devices. *J. Appl. Phys.*, **86**, 497.
- RHODERICK, E. H., & WILLIAMS, R. H. 1988. *Metal-semiconductor contacts*. Oxford: Clarendon Press.
- RIEDL, W. 1998a. *mit freundlicher Genehmigung*.
- RIEDL, W. 1998b. *persönliche Mitteilung*.
- RUBERTO, M.N., & ROTHWARF, A. 1987. Time-dependent open-circuit voltage in CuInSe₂ solar cells: theory and experiment. *J. Appl. Phys.*, **61**(may), 4662–4669.
- RUCKH, M., SCHMID, D., KAISER, M., SCHÄFFLER, R., WALTER, T., & SCHOCK, H.-W. 1996. Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **41/42**, 335–343.
- SANTAMARIA, J., DIAZ, G., IBORRA, E., MARTIL, I., & SANCHEZ-QUESADA, F. 1989. Role of deep levels and interface states in the capacitance characteristics of all-sputtered CuInSe₂/CdS solar cell heterojunctions. *J. Appl. Phys.*, **65**, 3237–3241.
- SASALA, R. A., & SITES, J. R. 1993. Time dependent voltage in CuInSe₂ and CdTe solar cells. *Pages 543–546 of: 23rd IEEE Photovoltaics Specialists Conference*. New York: IEEE.

- SCHMITT, M. 1998. *Admittanzspektroskopie an Cu(In,Ga)Se₂-Filmen und -Solarzellen*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth.
- SCHOCK, H.W. 1998. Development of CIS solar cells for space applications. *Pages 3586–3601 of: SCHMID, J., OSSENBRINK, H.A., HELM, P., EHMANN, H., & DUNLOP, E.D. (eds), Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. Luxembourg: E.C. Joint Res. Centre.
- SCHRODER, D. K. 1990. *Semiconductor material and device characterization*. New York: Wiley.
- SCHROEDER, D.J., HERNANDEZ, J.L., BERRY, G.D., & ROCKETT, A.A. 1998. Hole transport and doping states in epitaxial CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. *J. Appl. Phys.*, **83**, 1519–1526.
- SEIFERT, O., ENGELHARDT, F., MEYER, TH., HIRSCH, M.T., PARISI, J., BEILHARZ, C., SCHMITT, M., & RAU, U. 1998. Observation of a metastability in dc-ac electrical transport properties of Cu(In,Ga)Se₂ single crystals, thin films and solar cells. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **152**, 253–256.
- SHOCKLEY, W., & QUEISSER, H.J. 1961. Detailed balance limit of efficiency of *p-n* junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, **32**, 510–519.
- SHOCKLEY, W., & READ., W.T. 1952. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Phys. Rev.*, **87**, 835–837.
- SIEMENS SOLAR GMBH. 1998. Ankündigung auf der *2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Wien*.
- STAEBLER, D. L., & WRONSKI, C. R. 1977. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 292–294.
- STAHL, H.U. 1998. *STM-Untersuchungen zur Adsorbatstruktur von NT-CDA/Ag(111) und zu den elektrischen Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichten*. Doktorarbeit, Universität Würzburg.
- STOLT, L., HEDSTÖM, J., KESSLER, J., RUCKH, M., VELTHAUS, K.O., & SCHOCK, H.W. 1993. ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 597–599.
- STRIFLER, W.A., & BATES, C.W. 1998. Admittance spectroscopy of CuInSe₂/CdS solar cells prepared by chemical spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.*, **65**, 3237–3241.

- THURZO, I., & DUBECKY, F. 1985. On the Role of the Back Contact in DLTS Experiments with Schottky Diodes. *phys. stat. sol. (a)*, **89**, 693–698.
- TOYOSAWA, N., & TANAKA, K. 1997. Photocurrent enhancement in light-soaked chalcogenide glasses. *Phys. Rev. B*, **56**, 7416–7421.
- TUTTLE, J. R., WARD, J. S., DUDA, A., BERENS, T. A., CONTRERAS, M. A., RAMANATHAN, K. R., TENNANT, A. L., KEANE, J., COLE, E. D., EMERY, K., & NOUFI, R. 1996. The performance of Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells in conventional and concentrator applications. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **426**, 143–151.
- WADA, T., HAYASHI, S., HASHIMOTO, Y., NISHIWAKI, S., NEGAMI, T., & NISHITANI, M. 1998. High efficiency Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cells with improved CIGS surface. *Pages 403–408 of: SCHMID, J., OSSENBRINK, H.A., HELM, P., EHMANN, H., & DUNLOP, E.D. (eds), Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. Luxembourg: E.C. Joint Res. Centre.
- WALTER, T., HEBERHOLZ, R., MUELLER, C., & SCHOCK, H. W. 1996. Determination of defect distributions from admittance measurements and application to Cu(In,Ga)Se₂ based heterojunctions. *J. Appl. Phys.*, **80**, 4411–4420.
- WEI, S.-H., & ZUNGER, A. 1993. Band offsets at the CdS/CuInSe₂ heterojunction. *Appl Phys. Lett.*, **63**, 2549–2551.
- WEI, SU-HUAI, ZHANG, S. B., & ZUNGER, ALEX. 1998. Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties. *Appl. Phys. Lett.*, **72**(24), 3199–3201.
- WERNER, J., PLOOG, K., & QUEISSER, H.J. 1986. Interface-state measurements at Schottky contacts: a new admittance technique. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1080–1083.
- WERNER, J.H., & RAU, U. 1994. *Silicon-Based Millimeter-Wave Devices*. Berlin: Springer-Verlag. Chap. Schottky-Contacts on Silicon.
- WOLF, D., EISNER, B., HACK, CH., & MÜLLER, G. 1997. CIS-Kristallisation und Materialeigenschaften. *In: KARG, F. (ed), Bayerischer Forschungsverbund Solarenergie; FORSOL; Entwicklung von Dünnschicht-Solarmodulen 3. Zwischenbericht*. München: Siemens Solar.
- WOLF, D., MÜLLER, G., STETTER, W., & KARG, F. 1998. In-situ investigation of Cu-In-Se reactions: Impact of Na on CIS performance. *Pages*

- 2426–2429 of: SCHMID, J., OSSENBRINK, H.A., HELM, P., EHMANN, H., & DUNLOP, E.D. (eds), *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. Luxembourg: E.C. Joint Res. Centre.
- ZHANG, S. B., WEI, SU-HUAI, ZUNGER, ALEX, & KATAYAMA-YOSHIDA, H. 1998. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, **57**(16), 9642–9656.
- ZHAO, J., WANG, A., GREEN, M.A., & FERAZZA, A. 1998. 19.8% efficient honeycomb textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1991–1993.
- ZOHTA, Y. 1973. Frequency dependence of C and $\Delta V/\Delta(C^{-2})$ of Schottky barriers containing deep impurities. *Solid-State Electronics*, **16**, 1029–1035.

Anhang A

Gütefaktor Q der Solarzellen

Ein Maß dafür, wie groß der Einfluß des Serienwiderstandes auf die DLTS-Messung ist, ist der Gütefaktor $Q = R_S C_S \omega$. Abbildung 4.11 war zusehen, daß der Einfluß gering ist, wenn $Q \approx 0$. Für $0 < Q < 1$ verringert der Serienwiderstand die Signalhöhe, und eine korrekte Bestimmung der Störstellenkonzentration ist nicht mehr möglich. Für $Q > 1$ wird sogar das Vorzeichen geändert. Man würde eine Majoritätenstörstelle als Minoritätenstörstelle identifizieren und umgekehrt. Es ist daher notwendig, den temperaturabhängigen Gütefaktor der untersuchten Solarzelle zu kennen, um nicht solchen Fehlern aufzusitzen. Dazu mißt man zunächst temperaturabhängig Strom-Spannungskennlinien und paßt an die Daten eine erweiterte Diodengleichung gemäß Gleichung (4.43) an. Im Anschluß mißt man entweder die serielle Kapazität C_S mit einer Frequenz $f = 1$ MHz oder man mißt wie gewöhnlich C_P und rechnet mit den Gleichungen (4.39) und (4.41) dann den Gütefaktor aus. Abbildung A.1 zeigt das Ergebnis für die Probe q4b, die die Solarzelle mit dem höchsten Wirkungsgrad in diesem Probenvergleich war. Dargestellt ist der experimentell bestimmte, temperaturabhängige Gütefaktor Q . Dieser bleibt im gesamten Temperaturbereich kleiner als eins, d.h. es kommt nicht zu einer Vorzeichenumkehr des DLTS-Signals. Allerdings wird er für Temperaturen kleiner als 100 K schon so groß, daß er die DLTS-Signalhöhe gemäß Gleichung (4.42) deutlich verringert. Die Stufen im Verlauf des Gütefaktors resultieren aus den Unsicherheiten der numerischen Anpassung der Strom-Spannungskennlinien.

Da diese numerische Anpassung immer mit Fehlern behaftet ist, insbesondere wenn die Solarzellen schlechtere elektrische Eigenschaften haben als bei diesem Beispiel, ist hier Vorsicht geboten. Um ganz sicher zu gehen, daß der Serienwiderstand der Solarzelle das Vorzeichen des DLTS-Signals nicht schon geändert hat, kann man zusätzlich noch einen äußeren Serienwiderstand in den Meßaufbau einbauen, um eine Vorzeichenumkehr zu erzwingen (Broniatowski *et al.*, 1983). Abbildung A.2 zeigt die Vorzeichenumkehr durch äußere Serienwiderstände.

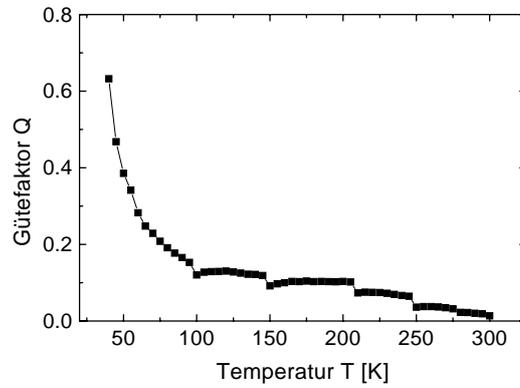


Abbildung A.1: Temperaturabhängiger Gütefaktor $Q = R_S C_S \omega$ der Solarzelle q4b für $\omega = (2\pi) \cdot 1MHz$.

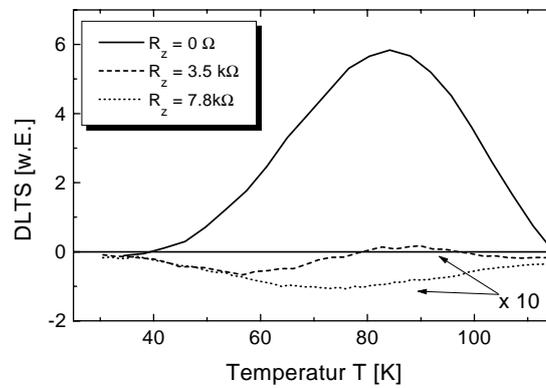


Abbildung A.2: Minoritäten-DLTS-Signal für die Probe q4b mit zusätzlichen äußeren Serienwiderständen $R_z = 0 \Omega$, $3.5 k\Omega$ und $7.8 k\Omega$. Für $R_z = 7.8 k\Omega$ ergibt sich eine Vorzeichenumkehr des DLTS-Signals. Für $R_z = 3.5 k\Omega$ erfolgt die Vorzeichenumkehr erst für $T < 80 K$ durch den internen temperaturabhängigen Serienwiderstand der Solarzelle. Die beiden unteren Kurven sind zu besserer Übersicht um den Faktor 10 überhöht, da der zusätzliche Widerstand nicht nur das Vorzeichen, sondern auch die Signalhöhe beeinflusst.

Anhang B

Daten für die Simulation mit SCAPS-1D

In Abbildung B.1 sind die Werte angegeben, mit denen die Standard-Solarzelle simuliert worden ist. Im ersten Teil *convergence* sind numerische Größen angegeben. Anschließend werden in *back contact* die Eigenschaften des Rückkontaktes definiert. Die Variable Fi_m bezeichnet die Austrittsarbeit des Metalls, S steht für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Elektronen (n) bzw. der Löcher (p).

Im folgenden wird ein *layer* definiert, mit Shockley-Read-Hall-Rekombination oder Grenzflächenrekombination als mögliche Rekombinationsmechanismen. Die Dicke dieser Schicht wird mit d bezeichnet. Die thermische Geschwindigkeit wird mit v_{th} abgekürzt. Die relative Dielektrizitätskonstante wird durch die Variable eps bezeichnet, chi steht für die Elektronenaffinität und Eg für die Bandlücke des Halbleiters. Nc und Nv bezeichnen die effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. im Valenzband. Die Mobilität der Ladungsträger wird mit der Variable mu gekennzeichnet. Na und Nd sind die Akzeptor- bzw. Donatorkonzentrationen in der jeweiligen Schicht. A und B sind zwei Absorptionskonstanten des Halbleiters. Eine Störstelle kann als neutral definiert werden, oder auch als akzeptor- bzw. donatorartig. Der Einfangsquerschnitt wird durch die Variable $sigma$ gekennzeichnet. Die Energieverteilung der Störstelle kann als Bandausläufer, als gleich verteilt oder auch als diskret definiert sein. Dabei ist Et der energetische Abstand der Störstelle vom Valenzband und $Ekar$ die Breite der Energieverteilung. Räumlich gesehen kann die Störstelle ebenfalls als homogen oder verteilt angenommen werden. Die Störstellenkonzentration wird durch N , $Nleft$, bzw. $Nright$ bezeichnet. Die Datei, die zur Berechnung der Solarzelle mit innerer Korngrenze herangezogen wurde, unterscheidet sich nur dadurch, daß aus der ursprünglichen CIS Schicht mit dem Namen CIS0 drei Schichten gemacht wurden. Die erste Schicht hat exakt die gleichen Eigenschaften wie CIS0, ist allerdings nur

570 nm dick. Darauffolgend wird eine 100 nm dicke CIS Schicht angenommen, die sich bis auf die Akzeptorkonzentration $N_a = 0/m^3$ und eine donatorartige Störstelle mit einem Abstand vom Valenzband von 0.6 eV nicht von CIS0 unterscheidet. Abschließend wird eine $1\mu m$ dicke CIS-Schicht angenommen mit exakt den gleichen Werten wie CIS0. Die Grenzflächenrekombinationseigenschaften beziehen sich nur auf die letzte Schicht an der CIGS/CdS-Grenzfläche.

```

convergence
clamp_psi : 1.00 units kT
clamp_n : 1.00 units kT
clamp_p : 1.00 units kT
maxiter : 500
back contact
    sigma_pleft : 1.00e-23 [m^2]
    sigma_pright : 1.00e-23 [m^2]
    energy distribution : uniform
    Et : 0.80 [eV]
    Ekar : 0.10 [eV]
    N : 1.00e+14 [/m^2 eV]
    profile : homogenous
    Lkar : 0.00e+00 [m]
    Nleft : 9.00e+21 [/m^3]
    Nright : 9.00e+21 [/m^3]
    layer
    name : i-ZnO
    d : 1.50e-06 [m]
    v_th_n : 1.00e+04 [m/s]
    v_th_p : 1.00e+04 [m/s]
    eps : 10.00
    chi : 4.60 [eV]
    Eg : 3.36 [eV]
    Nc : 5.00e+24 [/m^3]
    Nv : 5.00e+24 [/m^3]
    mu_n : 1.00e-02 [m^2/Vs]
    mu_p : 1.00e-02 [m^2/Vs]
    Na : 0.00e+00 [/m^3]
    Nd : 1.00e+24 [/m^3]
    A : 1.00e+07 [/(m*sqrt(eV))]
    B : 0.00e+00 [sqrt(eV)/m]
    srhrecombination
    type : neutral
    sigma_n : 1.00e-15 [m^2]
    sigma_p : 1.00e-15 [m^2]
    energy distribution : single
    Et : 1.70 [eV]
    Ekar : 0.10 [eV]
    profile : homogenous
    Lkar : 1.00e-07 [m]
    Nleft : 1.00e+25 [/m^3]
    Nright : 1.00e+25 [/m^3]
    front contact
    Fi_m : 4.60 [eV]
    Sn : 1.00e+05 [m/s]
    Sp : 1.00e+05 [m/s]
    srhrecombination
    type : acceptor
    sigma_n : 1.00e-22 [m^2]
    sigma_p : 1.00e-18 [m^2]
    energy distribution : single
    Et : 0.70 [eV]
    Ekar : 0.20 [eV]
Fi_m : 5.30 [eV]
Sn : 1.00e+05 [m/s]
Sp : 1.00e+05 [m/s]
layer
name : CIS0
d : 1.67e-06 [m]
v_th_n : 1.00e+05 [m/s]
v_th_p : 1.00e+05 [m/s]
eps : 10.00
chi : 4.60 [eV]
Eg : 0.98 [eV]
Nc : 5.00e+23 [/m^3]
Nv : 2.00e+25 [/m^3]
mu_n : 1.00e-03 [m^2/Vs]
mu_p : 5.00e-04 [m^2/Vs]
Na : 1.00e+21 [/m^3]
Nd : 0.00e+00 [/m^3]
A : 5.00e+06 [/(m*sqrt(eV))]
B : 0.00e+00 [sqrt(eV)/m]
srhrecombination
type : neutral
sigma_n : 5.00e-18 [m^2]
sigma_p : 5.00e-18 [m^2]
energy distribution : tail
Et : 0.27 [eV]
Ekar : 0.10 [eV]
profile : homogenous
Lkar : 0.00e+00 [m]
Nleft : 2.00e+21 [/m^3 eV]
Nright : 2.00e+21 [/m^3 eV]
interface recombination
type : donor
sigma_nleft : 1.00e-21 [m^2]
sigma_nright : 1.00e-21 [m^2]
next
type : neutral
sigma_nleft : 1.00e-19 [m^2]
sigma_nright : 1.00e-19 [m^2]
sigma_pleft : 1.00e-19 [m^2]
sigma_pright : 1.00e-19 [m^2]
energy distribution : single
Et : 0.60 [eV]
Ekar : 0.10 [eV]
N : 2.00e+15 [/m^2]
layer
name : CdS
d : 5.00e-08 [m]
v_th_n : 1.00e+06 [m/s]
v_th_p : 1.00e+06 [m/s]
eps : 10.00
chi : 4.30 [eV]
Eg : 2.45 [eV]
Nc : 2.00e+25 [/m^3]
Nv : 2.00e+25 [/m^3]
mu_n : 5.00e-04 [m^2/Vs]
mu_p : 5.00e-04 [m^2/Vs]
Na : 0.00e+00 [/m^3]
Nd : 5.00e+21 [/m^3]
A : 1.00e+07 [/(m*sqrt(eV))]
B : 0.00e+00 [sqrt(eV)/m]
srhrecombination
type : acceptor
sigma_n : 1.00e-22 [m^2]
sigma_p : 1.00e-18 [m^2]
energy distribution : single
Et : 0.70 [eV]
Ekar : 0.20 [eV]

```

Abbildung B.1: Daten für die Simulation mit SCAPS-1D für eine Standard-Solarzelle.

Danksagung

Die ereignisreiche Zeit meiner Promotion hier in Oldenburg geht zu Ende. Ich nehme dies zum Anlaß, um mich bei den Personen zu bedanken die mit mir gemeinsam diese Zeit erlebt haben und die mir auch in schwierigen Zeiten immer weitergeholfen haben.

Meiner Familie möchte ich für die Unterstützung in den letzten Jahren bedanken. Ein sehr großes Dankeschön hat sich meine Freundin Bettina verdient, die mich durch alle Höhen und vor allem durch alle Tiefen begleitet und mich immer wieder aufgerichtet hat.

Professor Jürgen Parisi möchte ich für die Möglichkeit danken, diese Arbeit in der Photovoltaikgruppe durchzuführen. Sein offener, kollegialer Führungsstil gab mir die Freiräume, die ich brauchte, um meine Arbeit erfolgreich auszugestalten. Professor Volker Ruth möchte ich dafür herzlich danken, daß er sich bereiterklärt hat diese Arbeit zu lesen und zu begutachten.

Meinem Betreuer Dr. Uwe Rau möchte ich danken für sein sehr großes Engagement hier in Oldenburg. Er hat einen großen Anteil daran, daß aus der großen räumlichen Distanz Oldenburg-Stuttgart nie eine persönliche Distanz geworden ist.

Ein Wort des Dankes sei auch an meine Mitstreiter Thorsten Meyer, Oliver Seifert, Wolfgang Müller und Matthias Goldbach gerichtet. Wir waren immer ein gutes Team. Bei den ehemaligen Diplomanden Marion Schmidt, Lars Bornemann, Rudolf Harney und Marc Köntges bedanke ich mich für ihre engagierte Arbeit in unserer Arbeitsgruppe. An dieser Stelle möchte ich auch Dirk Berkhahn danken, daß er mir bei einigen Messungen behilflich war. Allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Energie- und Halbleiterforschung sei für die freundschaftliche Atmosphäre und die vielen kleinen und großen Hilfestellungen im täglichen Leben gedankt.

Der Arbeitsgruppe GRECO und insbesondere seinen Mitgliedern Dr. Thomas Unold und Max Rösch möchte ich für die unbürokratische und freundschaftliche Zusammenarbeit danken.

Ein riesiges Dankeschön geht an Frau Dr. Margaret Igalson von der Universität Warschau. Sie hat mir durch ihren kompetenten Rat und ihre Diskussions-

bereitschaft, sehr weitergeholfen.

Dr. Marc Burgelmann und Dr. Alex Niemegeers von der Universität Gent sei für ihre Diskussionsbereitschaft gedankt, und dafür ein so nützliches Werkzeug wie SCAPS-1D der Forschungsgemeinschaft zur Verfügung zu stellen.

Ein großes Dankeschön geht auch an unsere Forsol-Projektpartner und insbesondere an Dr. Franz Karg und Dr. Wolfgang Riedl, die uns die Solarzellen zur Verfügung stellten und mit uns die Ergebnisse diskutiert haben.

Lebenslauf

von

Frank Engelhardt

Acordialstr. 34

26129 Oldenburg

geboren am 13.07.1969 in Coburg

deutsche Staatsangehörigkeit

ledig

-
- | | | | |
|---------|---|---------|---|
| 1975 | – | 1980 | Besuch der Melchior-Frank-Grundschule in Coburg |
| 1980 | – | 1989 | Besuch des Gymnasiums Albertinum in Coburg |
| | | 5 1989 | Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife, Note: 1.9 |
| 6 1989 | – | 8 1990 | Wehrdienst |
| 10 1990 | – | 4 1996 | Studium der Physik an der Universität Bayreuth |
| | | 11 1992 | Diplom-Vorprüfung, Note: gut |
| | | 4 1996 | Diplom-Hauptprüfung, Note: sehr gut |
| | | | Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Parisi |
| | | | Thema: |
| | | | <i>Elektrische Charakterisierung</i> |
| | | | <i>von polykristallinen Dünnsolarzellen</i> |
| | | | <i>in Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität</i> |
| | | | Betreuer: Dr. U. Rau |

5|1996 – 7|1999 Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. J. Parisi:
Thema:
*Defektspektroskopie an Solarzellen und Schottky-
Kontakten auf Basis des Halbleiters Cu(In,Ga)Se_2*
Betreuer: Dr. U. Rau,
an der Universität Oldenburg

Erklärung gemäß §8(2) der Promotionsordnung

Hiermit erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 18.06.1999

(Frank Engelhardt)