

Kapitel 1

Einleitung

Der Verbindungs-Halbleiter *Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid* (kurz Cu(In,Ga)-Se₂ oder CIGS) ist das zur Zeit wohl beste Basismaterial für Dünnschicht-Solarzellen. Mit den alternativen Materialien a-Si und CdTe teilt CIGS die üblichen Vorzüge der Dünnschicht-Solarzellen-Technologie: CIGS ist ein direkter Halbleiter mit den daraus resultierenden Absorptionseigenschaften [100]. CIGS-basierte Solarzellen lassen sich daher in großflächigen Dünnschicht-Verfahren auf billige Träger wie Glas aufbringen und schon im Herstellungs-Prozess integriert verschalten [34, 132, 23].

Darüber hinaus jedoch zeichnet sich CIGS durch eine hohe Flexibilität und ausgezeichnete elektrische Transporteigenschaften aus: (i) Durch geeignete Wahl des Gallium-Gehalts lässt sich die Bandlückenenergie zwischen 1eV und 1.7eV einstellen. (ii) Hierbei gibt die große strukturelle Toleranz des CIGS-Materials gegenüber Abweichungen von der Stöchiometrie (bis in den Prozent-Bereich) [48, 56] viele Variationsmöglichkeiten in der Prozessführung. (iii) Die Korngrenzen des im Allgemeinen polykristallinen Materials sind elektrisch kaum aktiv [180]. (iv) Und auch Punkt-Defekte scheinen den elektrischen Transport verhältnismäßig wenig zu behindern [204, 206], was sich unter anderem in der großen Widerstandsfähigkeit von CIGS-basierten Solarzellen gegenüber harter Strahlung niederschlägt [169].

Die technologische Entwicklung von CIGS-Solarmodulen ist schon sehr weit. Verschiedene Firmen sind in der Planungsphase für eine kommerzielle Fertigung von CIGS-Solarmodulen [9, 22]. Siemens Solar Industries (Kalifornien) hat im letzten Jahr sogar schon mit dem Verkauf von CIGS-Solarmodulen begonnen [40]. Worin besteht also das Interesse an einer physikalischen Untersuchung dieses Materials? Die Optimierung des Wirkungsgrades, der Homogenität und der Prozessausbeute bei der Fertigung großer CIGS-Solarmodule stellt immer noch eine große Herausforderung dar. Denn CIGS als quaternärer Halbleiter (insbesondere zusammen mit den verschiedenen anderen, zur Herstellung einer ganzen Solarzelle notwendigen Schichten) ist ein äußerst komplexes System. So hat es seit den

ersten Versuchen [176, 193, 79] 20 Jahre gedauert, bis eine CIGS-Solarzelle auch nur den halben theoretisch möglichen Wirkungsgrad von etwa 30% [45, 179] erreichte [16]. Die Quantenausbeute moderner CIGS-basierter Solarzellen beträgt nahezu 100% [58, 7], aber die Leerlaufspannung der großen Solarmodule bewegt sich immer noch in der Gegend der halben Bandlücke.

Ein großes Hindernis für die weitere Entwicklung der CIGS-Solarzellen besteht darin, dass das physikalische Verständnis der technologischen Entwicklung weit hinterherhinkt. Bedenkt man die ungeheure Vielfalt an Verfahren zur Herstellung von CIGS-Solarzellen und die Vielzahl der zur Herstellung benötigten Materialien, so ist einsichtig, dass hier Impulse aus der physikalischen Grundlagenforschung essentiell sind. Aus dieser Überlegung heraus entstand die Kooperation der Siemens Solar GmbH (München) mit verschiedenen universitären Forschungsgruppen im Rahmen des FORSOL-Projektes [35, 36, 37]. Durch die Teilnahme an diesem Verbundprojekt wurde ein guter Teil der Forschung an CIGS in unserer Arbeitsgruppe in den letzten Jahren finanziert.

Es besteht also handfestes, praktisches Interesse an der physikalischen Untersuchung von CIGS. Aber was macht für den Physiker den Reiz aus, sich mit diesem Material zu beschäftigen? Hier sind mehrere Punkte zu nennen: CIGS ist eine quaternäre Verbindung, die sich kaum defektfrei herstellen lässt. Die einfachen und bewährten Konzepte aus der Halbleiterphysik für ideale Kristalle greifen hier nicht ohne weiteres. Aber genau das macht die Sache spannend: Welche Herangehensweisen aus der klassischen Halbleiterphysik lassen sich auf diesen komplexen Fall eines quaternären Materials übertragen? Können wir das beobachtete Verhalten in ein einheitliches Konzept einordnen und mit den mikroskopischen Materialeigenschaften korrelieren? Eine zusätzliche Herausforderung besteht in der polykristallinen Form, in der das CIGS in den Solarzellen vorliegt. Es ist weder einkristallin, so dass die machtvollen Symmetriekonzepte der Festkörperphysik gut greifen könnten, noch amorph, so dass man das Material effektiv als homogen ansehen könnte. Zu der mikroskopischen Skala der strukturellen Punktdefekte und der makroskopischen Skala der Zellabmessungen kommt eine mesoskopische Skala (in der Gegend von μm) hinzu, die die Größe der Körner und die Schichtdicke beschreibt.

Ein völlig neuer Aspekt hat sich durch die aktuellen Arbeiten von Zunger und Mitarbeitern [203, 206, 204] ergeben. Sie konnten anhand von ab initio Simulationen zeigen, dass in CIGS bestimmte intrinsische Defekte und Defektkomplexe thermodynamisch stabil sind. CIGS stellt damit einen Vertreter einer außergewöhnlichen Material-Klasse dar, dessen Grundzustand nicht der perfekte Kristall ist.

In unserer Arbeitsgruppe haben wir uns auf die Untersuchung des elektrischen Transports in CIGS-Schichten und CIGS-Solarzellen konzentriert. Ziel solcher elektrischer Messungen ist die Identifikation der dominanten Transport- und Verlustmechanismen in den CIGS-Solarzellen. Klassische Verfahren, die dies zu lei-

sten vermögen, sind z.B. die temperaturabhängige Admittanzspektroskopie oder die Messung von temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien. Es zeigt sich jedoch, dass die Interpretation der an CIGS gemessenen Daten keineswegs trivial ist. Oft überlagern sich mehrere Effekte, die nicht ohne weiteres zu trennen und zuzuordnen sind. Daher ist es essentiell, sich zunächst eine qualitative Vorstellung von den Vorgängen in den Proben zu machen, und anschließend die Ergebnisse aus möglichst verschiedenen Messmethoden im Rahmen dieser Vorstellung kohärent zu interpretieren. Hierbei spielt die Modellierung des elektrischen Transportes eine entscheidende Rolle.

Thema dieser Arbeit sind verschiedene *reversible Relaxationsphänomene* mit extrem großen Zeitkonstanten in CIGS-Solarzellen und CIGS-Schichten. Als Beispiel sei die Relaxation der Leerlaufspannung unter Beleuchtung genannt: Unter Beleuchtung mit konstanter Intensität beobachtet man über mehrere Stunden einen kontinuierlichen Anstieg der Leerlaufspannung von CIGS-Solarzellen. Abgesehen von der Faszination derartiger Phänomene an sich ist ihre Untersuchung aus zwei Gründen wichtig. (i) Für die Solarzellen-Technologie ist es im Hinblick auf die Langzeitstabilität entscheidend, zu wissen, ob solche Veränderungen des Materials auf sehr langen Zeitskalen reversibel sind oder nicht [77]. (ii) Es zeigte sich, dass man unter Umständen bei einer elektrischen Messung an CIGS nicht nur die Abhängigkeit des elektrischen Transports von den Messparametern (z.B. der Temperatur) sondern zusätzlich auch zeitliche Veränderungen des Materials beobachtet [27, 173]. Ohne die genaue Kenntnis dieser Relaxationsphänomene ist eine sinnvolle Auswertung solcher Messungen kaum möglich.

Im Laufe dieser Arbeit führe ich verschiedene beobachtete reversible Relaxationsphänomene an CIGS-Schichten und -Zellen auf eine gemeinsame Ursache zurück, nämlich eine *große Gitterrelaxation* im Volumen des CIGS. Dazu entwickle ich ein quantitatives Modell für die Auswirkungen dieser *Metastabilität* auf den elektrischen Transport in CIGS-Solarzellen. Dieses Modell ermöglicht eine kohärente Interpretation der beobachteten Relaxationsphänomene in CIGS-Schichten und -Solarzellen. Dadurch kann die *Metastabilität* sogar dazu beitragen, den elektrischen Transport in CIGS zu entschlüsseln, indem nämlich die Veränderung verschiedener Eigenschaften von CIGS unter der Metastabilität gemessen und mit den aus verschiedenen Transport-Modellen berechneten Konsequenzen verglichen wird.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Zunächst stelle ich in Kapitel 2 das untersuchte Materialsystem vor. Dabei gehe ich auf den Aufbau und die Präparation von CIGS-Solarzellen und CIGS-Filmen ein, referiere typische Materialparameter und diskutiere aktuelle Fragestellungen der CIGS-Forschung. Im anschließenden Kapitel 3 behandle ich die Theorie der verschiedenen, in dieser Arbeit diskutierten Phänomene und der zur Untersuchung verwendeten Messmethoden. In Kapitel 4 gehe ich auf die Modellierung des elektrischen Transportes in CIGS-Solarzellen ein. Dort entwickle ich das quantitative Modell zur Beschreibung der

Konsequenzen der Metastabilität auf den Heteroübergang. Außerdem präsentiere ich ein Modell für die Störstellenadmittanz in CIGS-Solarzellen im Rahmen eines ganz ähnlichen Formalismus. Die verwendeten experimentellen Aufbauten und Messmethoden beschreibe ich in Kapitel 5. In Kapitel 6 zeige ich die Messergebnisse an CIGS-Filmen und CIGS-Solarzellen und diskutiere sie im Rahmen der theoretischen Überlegungen aus den Kapiteln 3 und 4. Zum Abschluss fasse ich zusammen und gebe einen Ausblick 7.

Kapitel 2

Vorstellung des Materials Cu(In,Ga)Se_2

In diesem Kapitel gebe ich eine Einführung in das Material CIGS und die auf ihm basierenden Solarzellen. Dabei werde ich speziell die Eigenschaften behandeln, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind. Darüber hinaus möchte ich dem geneigten Leser die Herausforderungen näher bringen, die die Untersuchung von CIGS bietet, und meine eigene Arbeit in den größeren Rahmen der CIGS-Forschung einordnen.

Zunächst werde ich den Aufbau (Abschnitt 2.1) und die Herstellung (Abschnitt 2.2) von CIGS-Solarzellen und polykristallinen CIGS-Schichten beschreiben. Sodann werde ich die Material-Eigenschaften der einzelnen Schichten behandeln, aus denen eine CIGS-basierte Solarzelle besteht (Abschnitt 2.3). Anhand des Banddiagramms werde ich dann das Zusammenwirken der Teilschichten in CIGS-Solarzellen diskutieren (Abschnitt 2.4). Darauf werde ich über typische Kenndaten aktueller CIGS-Solarzellen berichten (Abschnitt 2.5). Schließlich werde ich auf den Stand und die Fragestellungen der aktuellen Forschung an CIGS eingehen (Abschnitt 2.6).

2.1 Aufbau von Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen und -Schichten

2.1.1 Cu(In,Ga)Se_2 -basierte Solarzellen

CIGS-Solarzellen sind *Dünnschicht-Solarzellen*, denen eine CIGS-Schicht als *Absorber* dient. Das heißt, eine CIGS-Schicht bildet den Teil der Solarzelle, in dem durch Absorption von Sonnenlicht Elektron-Loch-Paare generiert werden. Es reicht eine etwa $1\mu\text{m}$ dicke CIGS-Schicht aus, um fast den gesamten Anteil

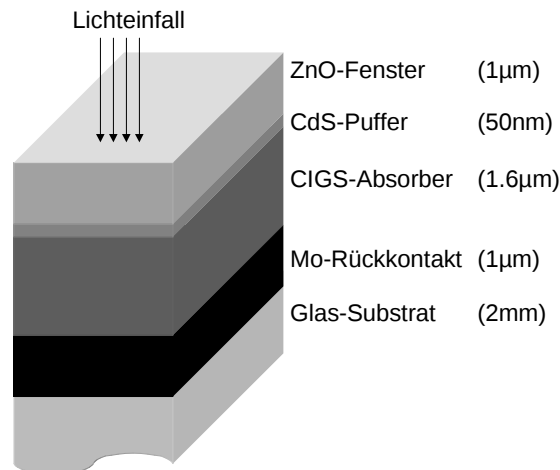


Abbildung 2.1: Schematische Zeichnung des Schicht-Aufbaus einer CIGS-Solarzelle. Die Dicken der verschiedenen Teil-Schichten sind in Klammern angegeben.

des Sonnenlichts, dessen Photonenenergie größer ist als die Bandlückenenergie von CIGS, zu absorbieren – daher die Bezeichnung Dünnschicht-Solarzelle. Für den Aufbau und die Funktionsweise von Solarzellen sei auf die Monographien von Green [45] und Götzberger [41] verwiesen. Einen Überblick über aktuelle Dünnschicht-Solarzellen-Technologie findet man in [16]. Und Schock [168] gibt eine Einführung in CIGS-Solarzellen.

Typisch für Dünnschicht-Solarzellen ist, dass die Teilfunktionen der Solarzelle von Schichten aus verschiedenem Material wahrgenommen werden. Im Folgenden werde ich den Aufbau einer CIGS-Solarzelle beschreiben und dabei auf die Funktionen der einzelnen Teilschichten eingehen. In Abbildung 2.1 ist der Schicht-Aufbau einer CIGS-basierten Solarzelle schematisch dargestellt. In Abbildung 2.2 zeige ich eine Raster-Elektronen-mikroskopische Aufnahme der Bruchkante einer CIGS-Solarzelle. Der Zell-Aufbau soll hier in der Reihenfolge der Prozessierung (siehe Unterabschnitt 2.2), d.h. von unten nach oben, beschrieben werden. Speziell wird der Aufbau der in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Labor-Zellen dargestellt, der sich aber nur in Details von dem anderer CIGS-Solarzellen unterscheidet. Als Träger-Material dient 2mm dickes Glas. Dieses ist mit einer *Diffusions-Barriere* versehen, die verhindern soll, dass Natrium unkontrolliert aus dem Glas in die CIGS-Absorberschicht diffundiert [132] (siehe Abschnitt 2.6.2 zur Funktion des Natriums in der CIGS-Schicht). Darauf befindet sich eine etwa $1\mu\text{m}$ dicke Molybdän-Schicht, die als Rückkontakt dient. Sodann folgt die etwa $1.6\mu\text{m}$ dicke p-leitende Absorberschicht aus CIGS. In dieser Schicht wird das Sonnenlicht absorbiert und es werden Elektron-Loch-Paare erzeugt. Auf der CIGS-Schicht liegt eine sehr dünne (etwa 50nm) sogenannte *Pufferschicht* aus CdS, auf deren Rolle später eingegangen wird (siehe Abschnitt 2.6.1). Die sich anschließende n-leitende

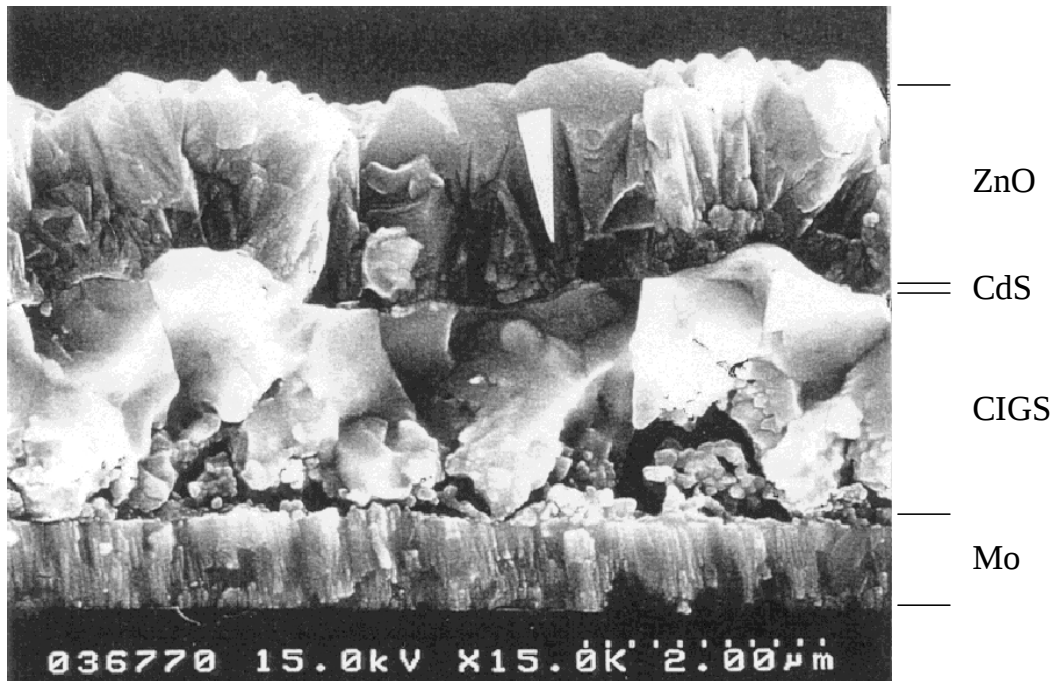


Abbildung 2.2: Raster-Elektronen-mikroskopische Aufnahme der Bruchkante einer CIGS-Solarzelle (Quelle der Aufnahme: Siemens Solar GmbH, München).

ZnO-Schicht bildet zusammen mit der CIGS-Schicht den Ladungsträger trennenden Hetero-pn-Übergang und stellt gleichzeitig einen transparenten Frontkontakt dar. Auf die Labor-Zellen ist schließlich noch ein Aluminium-Gitter aufgedampft, das eine einfache Kontaktierung mit Gold-Feder-Stiften ermöglicht.

2.1.2 Polykristalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten

In dieser Arbeit wurden neben CIGS-Solarzellen auch dünne CIGS-Schichten untersucht. Es handelt sich hierbei um reine Absorberschichten, die direkt auf die Diffusions-Barriere aufgebracht wurden. Sie sind mit aufgedampften ohmschen Frontkontakten aus Gold versehen, um die Vermessung der lateralen elektrischen Transport-Eigenschaften zu ermöglichen.

2.2 Herstellung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen und -Schichten

CIGS-Solarzellen können mit vielen verschiedenen Dünnschicht-Verfahren hergestellt werden. Im wesentlichen haben sich zwei Klassen von Verfahren durchgesetzt, die sich in der Art der Aufbringung der CIGS-Schicht unterscheiden:

Koverdampfung. In dem ersten Verfahren wird die CIGS-Schicht in einem Prozess-Schritt durch Verdampfung der Elemente auf das geheizte Substrat aufgebracht [207, 23, 5, 39, 38, 186, 187]. Ursprünglich wurden hierbei alle Elemente gleichzeitig verdampft, daher der Name *Koverdampfung*. Zur Herstellung von CIGS-Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad werden inzwischen die Aufdampfzeiten der einzelnen Elemente und die Substrat-Temperatur in einem komplexen Programm zeitabhängig geregelt.

Sequentieller Prozess. In dem zweiten Verfahren wird die CIGS-Schicht in zwei getrennten Prozess-Schritten erzeugt (*sequentieller Prozess*). Dabei werden im ersten Schritt elementare Schichten aufgesputtert (Cu, In und Ga) bzw. aufgedampft (Se). Im zweiten Schritt wird diese Schicht-Struktur dann in einem thermischen Prozess-Schritt in CIGS umgewandelt [132]. Die in dieser Arbeit untersuchten CIGS-Zellen und -Schichten der Siemens Solar AG (München) wurden auf diese Weise hergestellt. In einer Variante des sequentiellen Prozesses wird zumindest ein Teil des Selens erst während dieses thermischen Prozess-Schrittes durch sogenannte *Selenisierung* in einer H_2Se -Atmosphäre hinzugefügt [34].

Die Molybdän-Schicht wird im Allgemeinen aufgesputtert. Die CdS-Pufferschicht muss zur Zeit noch mit einem nass-chemischen Verfahren abgeschieden werden, um hocheffiziente Solarzellen zu erhalten (siehe Abschnitt 2.3.2). Die ZnO-Schicht schließlich wird entweder im CVD-Verfahren (engl.: *chemical vapor deposition*) aufgebracht oder gesputtert, wobei nach neueren Erkenntnissen gesputterte ZnO-Schichten zu stabileren Solarzellen führen [137].

2.3 Material-Eigenschaften der einzelnen Schichten

Im Folgenden soll näher auf die Eigenschaften der einzelnen Schichten eingegangen werden, aus denen eine CIGS-Solarzelle besteht. In diesen Eigenschaften liegt einerseits die Funktion der Schichten begründet, aber andererseits auch die verschiedenen optischen und elektrischen Verlustmechanismen.

2.3.1 Die Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschicht

Die CIGS-Schichten aktueller CIGS-Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad bestehen aus einer Legierung von etwa 83% Kupfer-Indium-Diselenid (CuInSe_2) und 17% Kupfer-Gallium-Diselenid (CuGaSe_2). In dieser Arbeit soll die Bezeichnung CIGS als Oberbegriff verwendet werden, der auch das reine CuInSe_2 oder CuGaSe_2 impliziert. CuInSe_2 und CuGaSe_2 gehören zur Materialgruppe der Chalkopyrite, d.h. der $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ -Verbindungen. Eine Beschreibung der Kristallstruk-

tur dieser Verbindungen, der sogenannten *Chalkopyrit-Struktur*, findet man z.B. in [110, 100]. Übersichten über die Eigenschaften von CuInSe_2 werden in [153, 114] sowie in [100, S. 44ff.] gegeben. Daten zu CuGaSe_2 sind in [100, S. 37ff.] zusammengetragen. Meines Wissens findet sich leider keine systematische Darstellung der Eigenschaften der Legierung CIGS in Abhängigkeit vom Gallium-Gehalt in der Literatur. Es sei auf die theoretische Arbeit von Wei und Mitarbeitern [197] zu diesem Thema verwiesen, die recht instruktiv ist, obwohl sie sich im Wesentlichen auf eine lineare Interpolation zwischen den beiden Extremfällen CuInSe_2 und CuGaSe_2 beschränkt.

Aufgrund der Komplexität des quaternären Materials CIGS ist es schwierig, allgemein gültige Aussagen zu den Material-Eigenschaften zu treffen. Denn CIGS zeigt auch ohne Verunreinigungen durch Fremdatome eine hohe Variabilität seiner Eigenschaften. Diese variieren nämlich stark unter Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung (insbesondere mit dem Konzentrations-Verhältnis $(\text{In}+\text{Ga})/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})$) und hängen außerdem (bei polykristallinem CIGS) sehr stark von der genauen Körnerstruktur ab. Daher muss man beim Vergleich von Messergebnissen an verschieden präparierten CIGS-Proben sehr vorsichtig sein.

Stöchiometrie-Abweichungen. CIGS zeigt eine bemerkenswerte strukturelle Toleranz gegenüber Abweichungen von der exakten Stöchiometrie [56]. Zhang, Wei und Zunger [203, 206, 204] erklären dies durch die Existenz von thermodynamisch stabilen Defektkomplexen, die als Senke für überschüssiges Material innerhalb der Chalkopyrit-Struktur dienen. Dies bedeutet allerdings auch, dass die Defektchemie von CIGS stark von der genauen Zusammensetzung abhängt. Die ab initio Rechnungen von Zunger und Mitarbeitern [203, 206, 204] zeigen, dass sogar die Lage des Fermi-niveaus die thermodynamische Stabilität einiger Defekte deutlich beeinflusst. Es ist daher wichtig, die genaue Zusammensetzung des untersuchten CIGS-Materials zu kennen.

Die Absorberschichten der aktuellen CIGS-Solarzellen sind leicht Kupfer-arm, wobei die Zusammensetzung in vertikaler Richtung wiederum nicht ganz homogen ist. Mit XPS-Messungen (engl. *x-ray photoelectron spectroscopy*) lässt sich zeigen, dass die Oberfläche von solchen CIGS-Schichten die Zusammensetzung CuIn_3Se_5 hat [162]. Dies wird dadurch erklärt, dass Kupfer durch das elektrische Feld der Oberflächen-Bandverbiegung ins Volumen des CIGS wandert [13, 141, 55]. Außerdem findet sich das Gallium bei CIGS-Schichten, die im sequentiellen Prozess gefertigt werden, hauptsächlich nahe am Rückkontakt wieder [150]. Daher ist die optisch aktive Schicht in den von uns vermessenen Siemens-Proben im Wesentlichen CuInSe_2 .

Körner-Struktur. In Abbildung 2.2(b) habe ich bereits ein Raster-Elektronen-mikroskopisches Bild einer CIGS-Solarzelle gezeigt. Zwei Dinge fallen auf: zum einen haben die Körner an der Oberfläche einen sehr kleinen Durchmesser

von etwa $1\mu\text{m}$. Zum anderen werden die Körner nach unten, d.h. zum Substrat hin, kleiner. Die Beschaffenheit und Anzahl der inneren Oberflächen, die durch die Korngrenzen gebildet werden, beeinflusst das Material entscheidend. Beides hängt natürlich stark von der Präparation ab. So zeigt sich, dass eine Sauerstoff-Behandlung von CIGS-Schichten zu einer Neutralisation der Korngrenzen führt [14, 15, 196, 138].

Zahlen. Trotz der Schwierigkeiten, allgemein gültige Zahlen anzugeben, möchte ich zur Orientierung einige typische Kenngrößen von CIGS-Schichten in CIGS-Solarzellen nennen. Die Bandlückenenergie bewegt sich zwischen 1.04eV für reines CuInSe_2 und 1.68eV für reines CuGaSe_2 . Bei Absorberschichten von typischen CIGS-Solarzellen liegt die Bandlückenenergie mit 1eV bis 1.1eV noch deutlich unter dem theoretischen Optimum von 1.3eV [45, 179]. Der Absorptions-Koeffizient oberhalb der Bandlücke beträgt einige $10^4/\text{cm}$ [46, 47]. Das Material ist hochkompensiert. Die Akzeptor- und Donatordichte liegen jeweils in der Größenordnung 10^{18}cm^{-3} [24]. Effektiv sind die Schichten p-dotiert mit einer Dichte von zwischen $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ und einigen 10^{16}cm^{-3} . Die Lebensdauer τ_n von Minoritätsladungsträgern (also Elektronen) liegt im Bereich von $3\text{-}100\text{ns}$ [64, 121, 205, 123, 200]. Für das in dieser Arbeit untersuchte Material scheinen Werte um 10ns realistisch [123]. Die Diffusionslänge $L_{D,n}$ der Elektronen beträgt zwischen $0.5\mu\text{m}$ und $1.5\mu\text{m}$ [109, 108, 82, 127, 102, 72]. Für die Beweglichkeiten von Löchern und Elektronen in Einkristallen und epitaktisch aufgetragenen Schichten werden Werte um die $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ angegeben [100, 171]. Gemäß (siehe z.B. [182])

$$L_{D,n} = \sqrt{\frac{kT}{q}} \mu_n \tau_n \quad (2.1)$$

beträgt die Beweglichkeit μ_n der Elektronen in polykristallinen CIGS-Schichten bei Raumtemperatur $20\text{-}80\text{cm}^2/\text{Vs}$ (kT in Gl (2.1) ist die thermische Energie). Mit Hall-Messungen an polykristallinen CIGS-Schichten findet man für die Hall-Beweglichkeit der Löcher $1\text{-}3\text{cm}^2/\text{Vs}$ (Ref. [24] und Abschnitt 6.1.3). Dieser Wert stellt allerdings eher eine untere Schranke für die Beweglichkeit *innerhalb* der Körner dar, weil die gemessene Beweglichkeit wesentlich durch die Korngrenzen mitbestimmt wird [125, 191]. Die effektive Masse (genau genommen die sogenannte *density of state effective mass*) der Elektronen im Leitungsband beträgt etwa $0.09m_0$, die der Löcher im Valenzband $0.73m_0$ [114]. Die Ruhemasse freier Elektronen habe ich hier mit m_0 bezeichnet. Damit lassen sich die effektiven Zustandsdichten N_c und N_v in Leitungs- und Valenzband abschätzen zu (siehe z.B. [95, S. 89])

$$N_c = 6.75 \times 10^{17} \text{cm}^{-3} \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{3/2} \quad (2.2)$$

$$N_v = 1.56 \times 10^{19} \text{cm}^{-3} \left(\frac{T}{300\text{K}} \right)^{3/2}. \quad (2.3)$$

Nach [166, 101] beträgt die relative Dielektrizitätszahl ϵ_r für CIGS etwa 10.

2.3.2 Die CdS-Pufferschicht

In den meisten CIGS-basierten Solarzellen befindet sich zwischen der Absorberschicht aus CIGS und der transparenten Frontkontakt-Schicht aus ZnO eine sehr dünne Pufferschicht aus CdS. Eine ausführliche Übersicht über die Eigenschaften von CdS ist in [99, S. 166ff] gesammelt. CdS hat eine Bandlückenenergie von 2.5eV. Daher (und auch durch die geringe Dicke der Pufferschicht) wird in der CdS-Schicht nur ein kleiner – wenn auch durchaus messbarer [7, 84, 29, 30] – Anteil des Sonnenlichts absorbiert. Die CdS-Schicht in den CIGS-basierten Solarzellen hat einen hohen spezifischen Widerstand. Denn der Beitrag der CdS-Schicht zum Serienwiderstand der Zellen lässt sich trotz ihrer geringen Dicke nachweisen [7, 84]. Schließlich sei darauf verwiesen, dass CdS (wie CIGS) eine *persistente Photoleitung* zeigt [10], die auch in den CIGS-basierten Solarzellen nachgewiesen werden kann [84, 29]. Mit persistenter Photoleitung bezeichnet man eine nach Beleuchtung erhöhte Leitfähigkeit, die erst nach Stunden oder Tagen abfällt (siehe Abschnitt 3.1).

2.3.3 Die ZnO-Fensterschicht

Die Eigenschaften von ZnO, also dem Material der Fensterschicht, werden sehr ausführlich in [99] beschrieben. ZnO-Schichten zur Verwendung in CIGS-Solarzellen werden z.B. in [155, 159, 183] diskutiert. ZnO hat eine Bandlückenenergie von 3.3eV. Damit geht im ZnO fast kein Sonnenlicht durch Band-Band-Absorption verloren. Da aber die Dotierung der ZnO-Schicht sehr hoch ist (etwa 10^{20}cm^{-3} , [159]), um den Widerstand der integrierten Serienverschaltung zu minimieren, muss zumindest bei der quantitativen Auswertung von Quantenausbeutemessungen die Freie-Ladungsträger-Absorption (engl. *free carrier absorption*, siehe z.B. [95]) im Infraroten berücksichtigt werden [168, 84]. In den CIGS-basierten Solarzellen wird zunächst eine nominell undotierte Schicht einer Dicke von 100nm-200nm aufgebracht. Erst dann folgt die mit etwa 10^{20}cm^{-3} hochdotierte, quasimetallische Frontkontakt-Schicht. Es zeigte sich nämlich, dass das zur Dotierung von ZnO verwendete Aluminium sonst langsam in den Absorber diffundiert und ihn schädigt [155]. Diese intrinsische Schicht beeinflusst entscheidend den elektrischen Transports in CIGS-Solarzellen. Denn sie sorgt dafür, dass der Heteroübergang in den CIGS-Solarzellen eher eine n^+ip -Struktur als einen Schottky-Übergang darstellt, in welchem die Beschaffenheit der CdS/CIGS-Grenzfläche eine viel kleinere Rolle spielen würde.

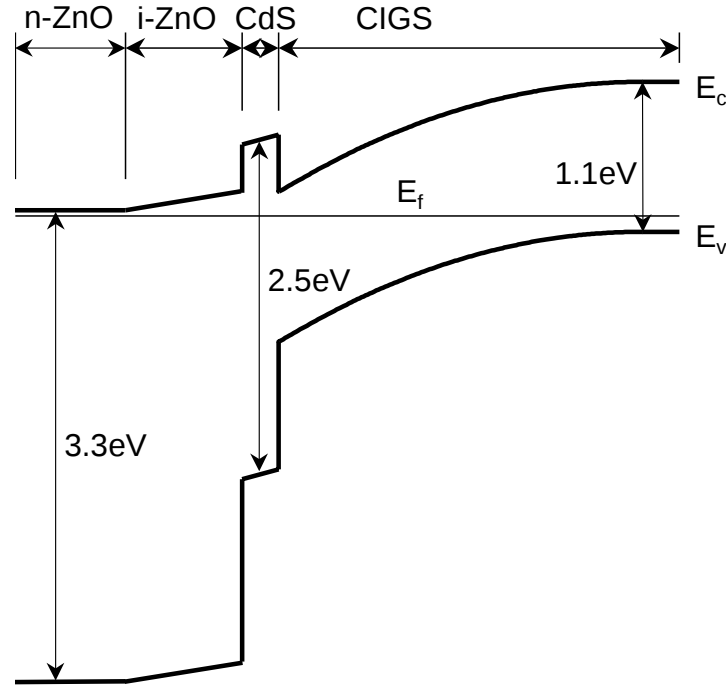


Abbildung 2.3: Banddiagramm einer ZnO/CdS/CIGS-Solarzelle. Gezeigt sind die Valenzbandkante E_v , die Leitungsbandkante E_c und das Fermi-niveau E_f als Funktion des Ortes in der ZnO/CdS/CIGS-Heterostruktur.

2.4 Das Band-Diagramm von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen

Nachdem ich im letzten Abschnitt die Eigenschaften der einzelnen Schichten diskutiert habe, möchte ich auf die Eigenschaften der Zellen eingehen, die sich aus dem Zusammenwirken der Schichten ergeben. Insbesondere möchte ich das Banddiagramm des ZnO/CdS/CIGS-Heteroübergangs beschreiben. Dieses bildet die Grundlage für die Modellierung des elektrischen Transportes in CIGS-Solarzellen.

Abbildung 2.3 zeigt das Banddiagramm einer ZnO/CdS/CIGS-Solarzelle. Von links nach rechts, d.h. dem Lichtweg folgend, kommt zunächst der hochdotierte ZnO-Frontkontakt. Es folgt die intrinsische ZnO-Schicht, die schon innerhalb der Raumladungszone liegt. Die Band-Diskontinuität vom ZnO zum CdS beträgt etwa 0.4 eV [163]. Für Band-Diskontinuitäten wähle ich folgende Vorzeichenkonvention: Ist die Bandkante auf der rechten Seite höher gelegen als auf der linken, bezeichne ich die Band-Diskontinuität als positiv. Für die Leitungsband-Diskontinuität vom CdS zum CIGS (in CIGS-Solarzellen) finden sich in der Literatur Werte von 0 eV bis -0.4 eV [87, 111, 162, 152, 198, 199]. Man beachte, dass dieser Wert mit anwachsendem Gallium-Gehalt des CIGS zunimmt und für reines CIGS schließlich etwa +0.3 eV beträgt [197]. Diese Barriere für den Transport

von im CIGS photogenerierten Elektronen stellt noch kein großes Hindernis dar, da es mit der Bandverbiegung im CIGS (etwa 0.4eV) unter Betriebsbedingungen verglichen werden muss [117]. Neuere Untersuchungen von Rau und Mitarbeitern [139] deuten darauf hin, dass ein guter Teil der positiven Raumladung der n-Seite (d.h. der ZnO-Seite) bereits an der Grenzfläche vom CdS zum CIGS zu finden ist.

Insgesamt lässt sich der Heteroübergang als ein n^+ip -Übergang betrachten. Durch die großen positiven Band-Diskontinuitäten der Valenzbandkante können (im Gegensatz zu Schottky-Kontakten) praktisch ausschließlich Elektronen, also die Minoritätsträger im CIGS, über den Heteroübergang gelangen. Die intrinsische Schicht im ZnO zusammen mit der CdS-Schicht sorgen dafür, dass Zustände an der CdS-CIGS-Grenzfläche zum Gleich- und Wechselstrom-Transport durch den Heteroübergang beitragen können.

2.5 Vergleich verschieden präparierter Cu(In,Ga)Se₂-Zellen

Die CIGS-Schichten der in dieser Arbeit untersuchten CIGS-Solarzellen wurden in einem sequentiellen Prozess gefertigt. Solche Solarzellen weisen einige charakteristische Unterschiede zu CIGS-Solarzellen auf, deren Absorber durch Koverdampfung aufgebracht wurden. Die beiden Klassen von CIGS-Solarzellen werde ich hier kurz als sequentiell prozessierte CIGS-Solarzellen und koverdampfte CIGS-Solarzellen bezeichnen.

Koverdampfte CIGS-Solarzellen weisen mit einigen $10^{16}/\text{cm}^3$ eine deutlich größere effektive Dotierung auf als sequentiell gefertigte CIGS-Solarzellen mit einigen $10^{15}/\text{cm}^3$. Dies führt in den koverdampften Zellen zu einer kleineren Raumladungszone und damit zu einer verringerten Volumenrekombination innerhalb der Raumladungszone (siehe Abschnitt 4.1). Weiterhin ist die Zusammensetzung koverdampfter CIGS-Schichten viel homogener als die von sequentiell prozessierten CIGS-Schichten. Insbesondere findet sich in koverdampften CIGS-Schichten deutlich mehr Gallium im oberen Teil der Schicht. Die koverdampften CIGS-Zellen haben daher im optisch aktiven Teil der Schicht eine deutlich größere Bandlückenenergie. Das führt dazu, dass die koverdampften Zellen einerseits einen kleineren Kurzschlußstrom zeigen (maximal $34\text{mA}/\text{cm}^2$ im Vergleich zu maximal $41\text{mA}/\text{cm}^2$ für sequentiell prozessierte CIGS-Solarzellen). Dafür erreichen koverdampfte CIGS-Solarzellen jedoch eine deutlich größere Leerlaufspannung, nämlich bis zu 675mV im Vergleich zu maximal 535mV in sequentiell prozessierten CIGS-Zellen. Insgesamt erreichen koverdampfte CIGS-Solarzellen auf dem Labormaßstab einen deutlich höheren Spitzen-Wirkungsgrad (bis zu 17.7% [187] oder nach neuesten Meldungen sogar 18.8%) als sequentiell prozessierte CIGS-Zellen (mit maximal 14.1% [129]).

2.6 Stand und aktuelle Fragestellungen der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Forschung

Das Gebiet der CIGS-Forschung hat sich in den letzten Jahren rasant entwickelt. Die Masse des Unwissens über dieses außergewöhnlich komplexe quaternäre Materialsystem beginnt sich langsam zu strukturieren. Klare Fragestellungen kristallisieren sich heraus, die über den rein Material-wissenschaftlichen Aspekt hinaus eine deutliche Grundlagen-orientierte Komponente haben. Für viele Einzelprobleme gibt es sehr vielversprechende, meist mehrere konkurrierende Modellvorstellungen. Die große Herausforderung für die Zukunft der CIGS-Forschung besteht darin, diese verschiedenen Stränge zu einem einheitlichen Bild zusammenzuweben. In diesem außergewöhnlich vielfältigen Forschungsgebiet ist es daher besonders wichtig, den größeren Zusammenhang wahrzunehmen und auch Entwicklungen zu verfolgen, die auf den ersten Blick wenig mit dem eigenen speziellen Thema zu tun haben.

In diesem Abschnitt möchte ich die aktuellen Themen der CIGS-Forschung vorstellen und kurz den gegenwärtigen Stand des Wissens darstellen. Dabei werde ich versuchen, die Verbindungen zur vorliegenden Arbeit aufzuzeigen. Einen detaillierteren Einblick gibt der Übersichtsartikel von Rau und Schock [146]. Außerdem sei auf die Konferenzbände der aktuellen Fachtagungen verwiesen [184, 2, 164].

2.6.1 Die Funktion des Puffers

Welche Rolle spielt der CdS-Puffer zwischen der CIGS-Schicht und der ZnO-Fensterschicht in CIGS-Solarzellen? In frühen CIGS-Solarzellen bestand die Gegenelektrode zur Absorberschicht aus einer ca. $2\mu\text{m}$ dicken CdS-Schicht (z.B. [78, 107]). Diese wurde dann durch eine ZnO-Schicht ersetzt, und die CdS-Schicht stellt in den heutigen CIGS-Solarzellen nur noch eine etwa 50nm dünne Pufferschicht zwischen der CIGS- und der ZnO-Schicht dar. Diese Pufferschicht dient zunächst zur Gitteranpassung zwischen CIGS und ZnO und zum Schutz des CIGS-Absorbers während der weiteren Prozessierung. Damit ist aber nicht geklärt, warum nur nass-chemisch aufgebracht CdS zu wirklich guten Zellen führt [146]. Hierin liegt die technologische Relevanz der Fragestellung: Für die Entwicklung einer Serienproduktion von CIGS-Solarzellen ist die Unterbrechung der trockenen Niederdruck-Prozesse durch ein chemisches Bad unerwünscht. Im Übrigen ist der Einsatz des Schwermetalls Cadmium zumindest im Hinblick auf die gesellschaftliche Akzeptanz problematisch. Daher gibt es viele Versuche, CdS durch eine andere Pufferschicht zu ersetzen (siehe z.B. [50, 134, 90, 89]).

Es gibt zwei Ansätze zur Erklärung des positiven Einflusses der CdS-Pufferschicht, die eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der CIGS-Oberfläche

bzw. einer Oberflächen-nahen Schicht durch das chemische Bad annehmen: (i) SIMS-Messungen zeigen, dass Cadmium aus der Pufferschicht bis zu 30nm in den CIGS-Absorber hineindiffundiert [192, 135]. Ramanathan und Mitarbeiter [134] nehmen an, dass das Cadmium im CIGS einen Cd_{Cu}-Donator bildet, der für eine zusätzliche positive Raumladung nahe der Oberfläche des CIGS sorgt. Eine solche hätte eine Vergrößerung der Bandverbiegung in der CIGS-Schicht zur Folge, was einerseits eine Verringerung der Rekombination an der CdS-CIGS-Grenzfläche und andererseits eine verbesserte Sammlung von photogenerierten Ladungsträgern bedeutet. Ausgehend von dieser Vorstellung haben Ramanathan et al. [134] einen Prozess entwickelt, in dem durch geeignete Oberflächenbehandlung des CIGS vollständig auf eine Pufferschicht verzichtet werden kann. (ii) Nach einem sehr vielversprechenden Ansatz entfernt das reduktive chemische Bad die Oxidschicht von der CIGS-Oberfläche [85, 138] und erzeugt damit eine positive Oberflächen-Ladung. Diese sorgt wieder für eine vergrößerte Bandverbiegung im CIGS und somit für bessere Zellen. Beide Modelle beruhen auf dem positiven Einfluss einer zusätzlichen positiven Raumladung an oder in der Nähe der CdS-Grenzfläche. Im Rahmen dieser Arbeit berechne ich – wenn auch in anderem Zusammenhang – ganz allgemein den Einfluss einer solchen zusätzlichen Raumladung (siehe Abschnitt 4.1).

Neben dieser positiven Wirkung der CdS-Schicht auf die Oberflächen-Qualität der CIGS-Schicht wird die CdS-Schicht auch für das in den meisten CIGS-Solarzellen beobachtete Überschneiden (engl. *cross-over*) von Hell- und Dunkel-Kennlinien verantwortlich gemacht [12]. Genau der im CdS absorbierte Teil des Lichts führt nämlich dazu, dass der Serienwiderstand (siehe Abschnitt 5.8) der CIGS-Solarzellen kleiner wird. Diese unter Beleuchtung mit blauem Licht (einer Photonenenergie größer als die Bandlückenenergie des CdS) hervorgerufene Veränderung der CIGS-Solarzellen klingt mit einer Zeitkonstante von etwa 1h ab. Daher kann man sie der persistenten Photoleitung im CdS zuschreiben [84, 29]. Dieser Effekt könnte prinzipiell auch die Ursache der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten reversiblen Relaxationsphänomene sein. Es wird sich jedoch zeigen, dass dies nicht der Fall ist.

2.6.2 Die Rolle des Natriums

Beim Einsatz von Kalk-Natron-Glas als Substrat-Material zeigte sich, dass Natrium aus dem Glas in die CIGS-Schicht diffundiert und deutlich zur Verbesserung der CIGS-Zellen beiträgt. Der Natrium-Eintrag führt zu einer Vergrößerung der Körner des polykristallinen CIGS-Materials [132]. Außerdem erhöht Natrium den Stabilitätsbereich der CIGS-Phase im Phasendiagramm [55]. Schließlich erhält man CIGS-Schichten mit einer größeren effektiven Dotierung [4, 21, 6, 43]. Die technologische Herausforderung besteht darin, Natrium gezielt und homogen einzubringen, ohne einen zu großen Preis für den Einsatz eines weiteren Elementes

in dem ohnehin schon komplexen Material zu bezahlen (Immerhin beträgt die mittlere Natrium-Konzentration im CIGS guter Solarzellen bis zu 1% [44]). Dazu ist das Verständnis der genauen Funktion des Natriums essentiell.

Es gibt mehrere Ansätze zur Erklärung der Wirkung des Natriums: (i) Während der Prozessierung der CIGS-Schicht bilden sich NaSe_x -Verbindungen, die das CIGS-Wachstum verzögern [8] oder erst bei einer deutlich höheren Temperatur erlauben [202]. Dies erklärt die verbesserte Schicht-Morphologie. (ii) Kronik und Mitarbeiter [86] fanden, dass Natrium die Oxidation und damit die Passivierung der Korngrenzen katalysiert. Diese Passivierung bedeutet eine verringerte positive Ladung an den Korngrenzen und damit eine größere mittlere p-Dotierung des CIGS (siehe Abschnitt 3.2.2). (iii) Neben diesen Konzepten, die den positiven Einfluss von Natrium auf das Schicht-Wachstum betonen, gibt es verschiedene Modelle dafür, wie Natrium direkt im Volumen der Körner entweder zur p-Dotierung des Materials beiträgt [120, 20] oder die Donatordichte und damit den Kompensationsgrad der CIGS-Schicht verringert [172]. In den fertigen CIGS-Schichten befindet sich das Natrium hauptsächlich an den Korngrenzen und an der Oberfläche [6, 119]. Dies könnte erklären, warum der Dotierungseffekt im Volumen des Materials deutlich kleiner ist (von der Größenordnung $10^{16}/\text{cm}^3$) als die mittlere Natrium-Konzentration (größer $10^{20}/\text{cm}^3$).

Neben der Erhöhung der effektiven Dotierung hat Natrium auch einen charakteristischen Einfluss auf die Defektverteilung im CIGS [80, 143]. Diese Beobachtung könnte zur Aufklärung der mikroskopischen Wirkung von Natrium im Volumen des CIGS beitragen. Allerdings ist die Interpretation der Admittanzspektren, in denen der Einfluss des Natriums nachgewiesen werden kann [143], noch keineswegs abschließend geklärt (siehe dazu auch Abschnitt 2.6.5).

2.6.3 Der Einfluss der Korngrenzen

Im CIGS sind die Korngrenzen bemerkenswert inaktiv. So ist der Widerstand zwischen zwei etwa 2mm auseinander liegenden Kontakten auf einer polykristallinen CIGS-Schicht typischerweise in der Gegend von $1\text{M}\Omega$ (siehe Abschnitt 6.1.1). Verteilt auf 2000 Korngrenzen (bei einem Korndurchmesser von etwa $1\mu\text{m}$) entspricht das einem Widerstand von ungefähr $0.02\Omega\text{cm}^2$ für die einzelne Korngrenze. Die Korngrenzenpassivierung wird zu einem guten Teil durch Tempern der CIGS-Schichten an Luft erreicht [122, 102]. Cahen und Noufi [15] erklären in ihrem defektchemischen Modell (engl. *defect chemical model*) die positive Wirkung dieses Temperschrittes durch die Einwirkung von Sauerstoff auf die Korngrenzen: Der Sauerstoff sättigt die dort vorhandenen positiv geladenen Selen-Fehlstellen ab. Auf diese Weise verringert sich die Bandverbiegung an den Korngrenzen und damit auch die Rekombination von photogenerierten Elektronen an den Korngrenzen.

Die gemessene Hall-Beweglichkeit μ_{H} in polykristallinen CIGS-Schichten ([24]

und siehe Abschnitt 6.1.3) ist etwa um einen Faktor 100 kleiner als typische Werte von Einkristallen [171]. Es gibt also doch einen deutlichen Einfluss der Korngrenzen auf die Transport-Eigenschaften von CIGS. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, gute Solarzellen aus epitaktisch gewachsenen einkristallinen CIGS-Schichten oder CIGS-Einkristallen herzustellen. Man könnte spekulieren, dass die Korngrenzen sogar einen positiven Einfluss auf die Solarzellenqualität haben. Eine Modellierung der Korngrenzen stellt eine große Herausforderung dar. Denn sie erzwingen ein Abrücken von einfachen quasi-eindimensionalen Modellen des Transports hin zu einer mindestens zweidimensionalen Betrachtung [201, 147]. Die entscheidende Frage ist, ob sich der Einfluss der Korngrenzen durch geeignete Mittelung auf ein eindimensionales Modell abbilden lässt oder ob qualitativ neue Effekte hinzukommen.

In dieser Arbeit quantifiziere ich den Einfluss der Korngrenzen auf den lateralen Transport innerhalb von polykristallinen CIGS-Schichten mit Hilfe von kombinierten Hall- und Leitfähigkeits-Messungen (siehe Abschnitte 3.2.2 und 6.1.3). Dabei wird sich zeigen, dass man neben der kleinen Bandverbiegung auch eine bemerkenswert kleine Grenzflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit an den Korngrenzen annehmen muss, um den großen Wirkungsgrad aktueller CIGS-Solarzellen zu erklären.

2.6.4 Lange Zeitskalen

Die Untersuchung des Verhaltens von CIGS-Solarzellen auf langen Zeitskalen (Minuten und aufwärts) ist technologisch von vitalem Interesse. Denn das fertige Produkt Solarmodul lässt sich nur mit einer Funktionsgarantie von mindestens 10 Jahren verkaufen. Besonders wichtig ist es hierbei, zwischen reversiblen und irreversiblen Veränderungen zu unterscheiden [77]. Einen intrinsischen Degradationseffekt – vergleichbar dem erstmals von Staebler und Wronski [181] in Solarzellen aus amorphem Silizium gefundenen Effekt – gibt es nach allen bisherigen Untersuchungen nicht [141]. Die Relaxation der CIGS-Solarzellen unter Beleuchtung wird sogar von einigen Arbeitsgruppen als sogenanntes *light-soaking* im Herstellungsprozess zur Verbesserung der Solarzellen angewandt [185, 89]. Allerdings sind CIGS-Solarzellen sehr Feuchtigkeits-empfindlich, so dass sie den gängigen Stabilitätstest nur mit einer geeigneten Verkapselung bestehen [77].

Abgesehen von der Frage nach der Langzeit-Stabilität der CIGS-Solarzellen ist es für alle elektrischen Messungen an CIGS essentiell, mögliche Gedächtniseffekte im Material zu kennen, da diese leicht zu verfälschten Ergebnisse führen können. Denn wenn die Messbedingungen zu einer zeitlichen Veränderung des CIGS führen, so wird man nicht mehr die reine Abhängigkeit der Messgrößen von dem oder den variierten Parametern (wie z.B. der Temperatur oder der Vorspannung) registrieren.

In CIGS-Zellen sind verschiedene reversible Relaxationsphänomene mit sehr

langen Zeitkonstanten bekannt, die unter den natürlichen Betriebsbedingungen von Solarzellen, nämlich Beleuchtung bzw. Temperaturschwankungen, auftreten [154, 158, 68, 70, 54, 140, 142, 31, 32, 33, 88, 90, 89, 83]. Für das Materialverständnis stellen sich drei grundsätzliche Fragen: Lassen sich die verschiedenen beobachteten Effekte auf eine gemeinsame Ursache zurückführen? Wenn dem so ist, kann diese Ursache als intrinsische Eigenschaft des CIGS-Materials identifiziert werden oder muss sie den Grenzflächen in der besonderen Schichtabfolge in CIGS-Solarzellen zugeordnet werden? Wie lassen sich die Effekte mikroskopisch erklären? Mit dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen quantitativen Modell und den dazu gehörigen Messergebnissen (Abschnitt 6.2.1) möchte ich einen Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen leisten. Ich werde zeigen, dass viele der in CIGS-Solarzellen beobachteten reversiblen Relaxationsphänomene die gleiche Ursache haben wie die persistente Photoleitung in polykristallinen CIGS-Schichten und CIGS-Einkristallen. Im Einzelnen sind dies: (i) die Relaxation der Leerlaufspannung unter Beleuchtung (Abschnitt 6.2.1.1), (ii) die Kapazitätsrelaxation unter Beleuchtung (Abschnitt 6.2.1.2), (iii) die Relaxation der Leerlaufspannung bei Beleuchtung unter Kurzschlussbedingungen (Abschnitt 6.2.1.2), (iv) die Relaxation von Spannung und Kapazität unter konstantem Probenstrom im Dunkeln (Abschnitt 6.2.1.2), (vi) die Relaxation von hintereinander gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien (Abschnitt 6.2.1.2) und (vii) die Relaxation der Admittanzspektren unter Beleuchtung (Abschnitt 6.2.2). Als Ursache dieser Relaxationsphänomene werde ich eine sogenannte *große Gitterrelaxation* (siehe Abschnitt 3.1.2) identifizieren.

2.6.5 Die Transport- und Verlustmechanismen

In allen oben genannten Fragen spielt das Verständnis des elektrischen Transports in CIGS-Solarzellen eine große Rolle. Denn genau dieser bestimmt unmittelbar die Qualität der Solarzellen. Die Aufgabe ist hierbei, die Bandlückenzustände in den Zellen zu identifizieren und zu lokalisieren, um sie dann in ein kohärentes Modell für den $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$ -Heteroübergang einzuordnen. Bandlückenzustände treten dabei einerseits als Dotierung auf, die die Größe der Raumladungszone und die Leitfähigkeit im neutralen Volumen der CIGS-Solarzellen bestimmt. Andererseits stellen Bandlückenzustände Rekombinationszentren dar, die die elektrischen Verluste innerhalb der CIGS-Solarzellen verursachen.

Die direkteste Methode zur Bestimmung der energetischen Lage von Defekten ist die Messung der Lumineszenz. Leider zeigt sich, dass die große Unordnung im polykristallinen CIGS-Material, wie es in Solarzellen verwendet wird, zu einer starken Verbreiterung der Signale führt, so dass eine Interpretation sehr schwierig ist (siehe z.B. [25]).

Kapazitive Messungen, wie z.B. die Admittanzspektroskopie, hingegen sind prinzipiell eine indirekte Methode zur Bestimmung von Energien. Sie haben sich

in kristallinen Materialien als sehr empfindliche und genaue Messmethode erwiesen (siehe z.B. [128]). Wie bereits in der Einleitung erwähnt, lassen sich auch in CIGS-Zellen die Ergebnisse solcher Messungen gut mit Parametern der Präparation korrelieren [144]. Admittanzmessungen können damit sogar als Methode zur Qualitätskontrolle dienen [28]. Allerdings ist die Interpretation der Admittanz- oder DLTS-Spektren (engl.: *deep level transient spectroscopy*, siehe z.B. [92]) eine große Herausforderung. Insbesondere die Zuordnung der beobachteten Signale entweder zu Grenzflächenzuständen an der CdS/CIGS-Grenzfläche oder zu Volumenzuständen im CIGS ist noch nicht schlüssig geklärt.

Zu letzterem möchte ich in dieser Arbeit einen Beitrag leisten. Die langsame reversible Relaxation der CIGS-Solarzellen unter bzw. nach Beleuchtung kann nämlich als weiterer Messparameter in der Admittanzspektroskopie dienen. Zusammen mit dem in Abschnitt 4.1 entwickelten Modell für die reversiblen Relaxationsphänomene ergeben sich zusätzliche Indizien, anhand derer die bestehenden Interpretationsvarianten der Admittanzspektren bewertet werden können.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel behandle ich die zur Interpretation der Messungen an CIGS-Schichten und CIGS-Zellen notwendige Theorie.

Im Laufe dieser Arbeit werde ich zeigen, dass die *persistente Photoleitung* (siehe unten) in CIGS-Filmen und -Einkristallen auf dem gleichen Grundmechanismus beruht wie verschiedene reversible Relaxationsphänomene in CIGS-Solarzellen. Diesen Grundmechanismus werde ich im Folgenden *Metastabilität* nennen. An dünnen Schichten lässt sich die Metastabilität ohne die zusätzliche Komplikation eines pn-Übergangs studieren. Daher spielt die Untersuchung von CIGS-Schichten in dieser Arbeit eine wichtige Rolle. In Abschnitt 3.1 werde ich bestehende Modelle zur mikroskopischen Ursache der persistenten Photoleitung – und damit der Metastabilität – vorstellen.

Eine wichtige Untersuchungsmethode von Leitfähigkeits-Effekten wie der persistenten Photoleitung sind kombinierte Hall- und Leitfähigkeits-Messungen. In polykristallinem Material erfordert die Interpretation solcher Messungen besondere Sorgfalt. Denn sowohl laterale Inhomogenitäten, wie z.B. Korngrenzen, als auch vertikale Inhomogenitäten, wie z.B. ein Gefälle der Ga-Konzentration, die durch den Dünnschicht-Prozess bedingt sind, haben einen nicht-trivialen Einfluss auf die Messergebnisse. Daher werde ich im Abschnitt 3.2 Modelle zu diesen beiden Problemen behandeln.

Typisch für das Zeitverhalten der persistenten Photoleitung an CIGS-Schichten und der an CIGS-Solarzellen beobachteten reversiblen Relaxationsphänomene ist das Auftreten von stark nicht-exponentiellen Transienten. Daher ist eine Diskussion der Auswertung und Interpretation solcher nicht-exponentieller Messkurven angebracht (Abschnitt 3.3).

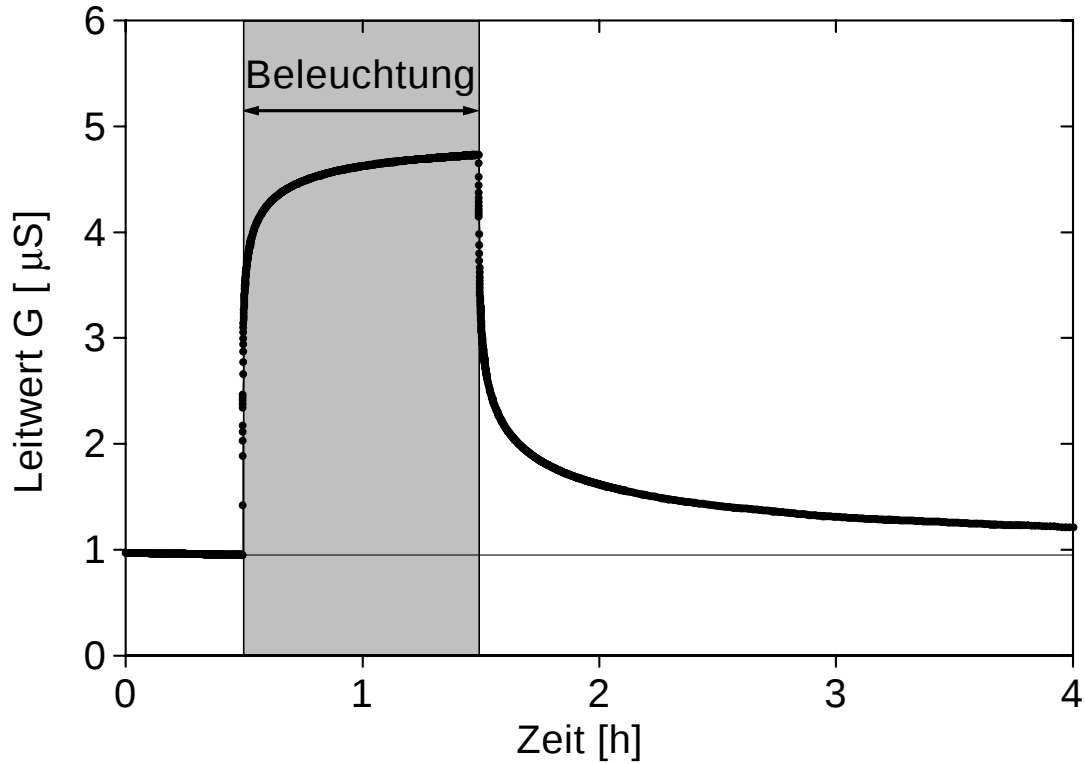


Abbildung 3.1: Leitwert G einer CIGS-Schicht als Funktion der Zeit t vor, während und nach Beleuchtung. Im grau hinterlegten Zeitintervall wurde die Probe beleuchtet (Probe: SCHICHT1, Beleuchtung mit einer 250W Halogenlampe durch einen Rotfilter mit Abschnidewellenlänge 570nm, Beleuchtungsintensität $17\text{mW}/\text{cm}^2$, Quelle: [165]).

3.1 Persistente Photoleitung

Man spricht von *persistenter Photoleitung* (engl. *persistent photoconductivity*, PPC), wenn die Leitfähigkeit eines Halbleiters nach Beleuchtung gegenüber dem Gleichgewichtswert (im Dunkeln) erhöht bleibt und erst auf einer für Halbleiter atypisch langen Zeitskala (von z.B. Stunden bei Raumtemperatur) abfällt. Zur Illustration zeige ich in Abb. 3.1 eine typische Messkurve des Leitwerts einer CIGS-Schicht vor, während und nach Beleuchtung als Funktion der Zeit. Persistente Photoleitung wird in einer Vielzahl von Materialien beobachtet, so z.B. in CdS [10], GaAs [3], AlGaAs [94], GaN [74, 61], As₂S₃ [185] und Bor [103]. In CIGS tritt persistente Photoleitung sowohl in dünnen polykristallinen Schichten [67, 145, 33] als auch in Einkristallen [67, 174] auf.

Im Folgenden werde ich bestehende Modelle zur mikroskopischen Ursache der persistenten Photoleitung behandeln. Dabei werde ich Möglichkeiten zur experimentellen Identifikation des für CIGS gültigen Modells diskutieren. Besonde-

res Augenmerk gilt den Implikationen der Modelle für die reversiblen Relaxationsphänomene in CIGS-Solarzellen, also den Auswirkungen der Metastabilität auf den Heteroübergang. Die Modelle zur persistenten Photoleitung beruhen entweder auf mikroskopischen oder auf mesoskopischen Potentialfluktuationen. Im ersten Fall spricht man von *großen Gitterrelaxationen* (engl. *large lattice relaxations*, *LLR*), im zweiten Fall vom *Barrierenmodell*.

3.1.1 Gewöhnlicher Abfall der Photoleitung

Bevor ich diese Modelle im Einzelnen beschreibe, möchte ich kurz auf die Abgrenzung der persistenten Photoleitung vom gewöhnlichen Abfall der Photoleitung nach Beleuchtung eingehen. Hierzu sei auch auf die Diskussion in [177] verwiesen. Geht man von der Rekombination freier Majoritätsladungsträger mit lokalisierten Minoritätsladungsträgern in gewöhnlichen Bandlückenzuständen aus, so ergibt sich für p-dotiertes Material bei Raumtemperatur folgende einfache Abschätzung der größten plausiblen Zerfallszeit $\tau_{\max}$

$$\tau_{\max} = \frac{1}{pv_{\text{th}}\sigma_{\min}}, \quad (3.1)$$

wobei p die freie Löcherdichte darstellt, v_{th} die thermische Geschwindigkeit der freien Löcher und $\sigma_{\min}$ den kleinsten denkbaren Wirkungsquerschnitt. Obige Gleichung (3.1) repräsentiert den direkten Wiedereinfang der freien Löcher in die Störstelle. Mit $v_{\text{th}} = 10^7 \text{ cm/s}$, $\sigma_{\min} = 10^{-23} \text{ cm}^2$ und $p = 5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ (siehe [177, 182]) erhält man $\tau_{\max} = 2 \text{ s}$. Diese Abschätzung nach oben zeigt, dass sich die in CIGS-Schichten beobachteten Relaxationszeiten von Stunden (vergleiche Abb. 3.1) keinesfalls durch einfache tiefe Störstellen erklären lassen.

3.1.2 Große Gitterrelaxation

Hier geht man davon aus, dass die Umladung bestimmter Defektzustände mit einer sogenannten *großen* Umordnung des Gitters verbunden ist [93, 148]. Die verantwortlichen Defekte nenne ich im Folgenden *LLR-Defekte* (LLR wie engl. *large lattice relaxation*). Das prominenteste Beispiel für diesen Mechanismus stellen die *DX-Zentren* im GaAs [17] und AlGaAs [94] dar.

Zur Beschreibung führt man das Konzept der Konfigurations-Koordinate Q ein, die den Gitterzustand in der Umgebung des Defektes in einer eindimensionalen Projektion repräsentiert. Man stellt nun die Gesamtenergie von Elektronen und Gitter als Funktion dieser Konfigurations-Koordinate Q dar, und zwar separat für die möglichen elektronischen Zustände des Systems. Von einer *großen* Gitterrelaxation spricht man, wenn die Energie-Kurven, die den verschiedenen Ladungszuständen des Defektes entsprechen, derartig gegeneinander verschoben sind, dass bestimmte Übergänge in beide Richtungen thermisch aktiviert

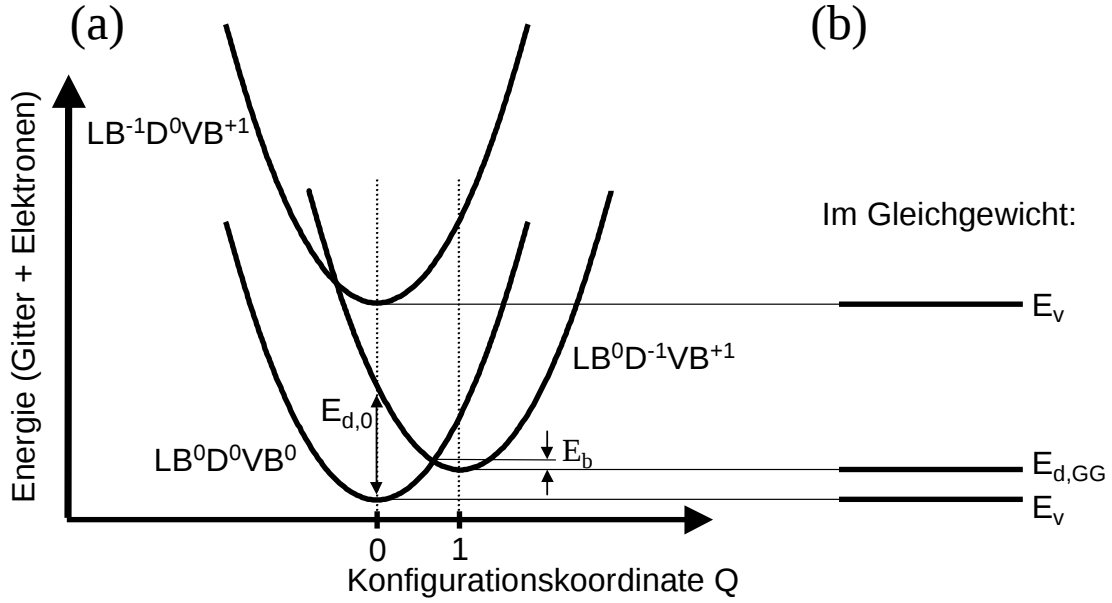


Abbildung 3.2: Große Gitterrelaxation: (a) Schematische Darstellung der Gesamtenergie von Elektronen und Gitter als Funktion der Konfigurations-Koordinate Q für verschiedene elektronische Zustände. Die Zustände sind entsprechend der Elektronen-Besetzung von Leitungsband, LLR-Defekt und Valenzband bezeichnet. Dabei entspricht $LB^0D^0VB^0$ dem Grundzustand des Systems. $LB^0D^{-1}VB^{+1}$ ist der Zustand, in dem ein Elektron aus dem Valenzband sich in dem Defektzustand befindet. Der Wert der Konfigurations-Koordinate im Grundzustand ist mit 0 gekennzeichnet. Die Energiebarriere E_b behindert die thermische Relaxation vom Zustand $LB^0D^{-1}VB^{+1}$ (mit $Q = 1$) in den Grundzustand $LB^0D^0VB^0$ (mit $Q = 0$). Die gepunkteten Linien deuten mögliche optische Anregungen in den beiden Gitterkonfigurationen $Q = 0$ und $Q = 1$ an. $E_{d,0}$ ist die optische Anregungsenergie vom Grundzustand ($LB^0D^0VB^0$, $Q = 0$) in den Zustand mit besetztem LLR-Defekt ($LB^0D^{-1}VB^{+1}$, $Q = 0$). (b) Rechts ist die energetische Lage $E_{d,GG}$ des Defektzustands innerhalb der Bandlücke gezeigt, der die Gleichgewichts-Besetzung des Zustands bestimmt.

sind. Dies soll am Beispiel eines p-Halbleiters (wie CIGS) näher erläutert werden. In Abbildung 3.2(a) ist eine Situation dargestellt, die in einem p-Halbleiter möglich wäre. Die Zustände sind entsprechend der Elektronen-Besetzung von Leitungsband (LB), Defekt (D) und Valenzband (VB) gekennzeichnet. Dabei entspricht $LB^0D^0VB^0$ dem Grundzustand des Systems. $LB^0D^{-1}VB^{+1}$ ist der Zustand, in dem sich ein Elektron aus dem Valenzband in dem Defektzustand befindet. Ausgehend vom Grundzustand ($LB^0D^0VB^0$) kann ein Elektron aus dem Valenzband entweder (durch Licht mit einer Photonenenergie, die größer ist als die Bandlückenenergie) in das Leitungsband angeregt werden (Zustand

$\text{LB}^{-1}\text{D}^0\text{VB}^{+1}$) und dann in den LLR-Defektzustand eingefangen werden (Zustand $\text{LB}^0\text{D}^{-1}\text{VB}^{+1}$). Oder es kann (durch Licht mit einer Photonenenergie, die deutlich unterhalb der Bandlückenenergie liegt) direkt in den Defektzustand angeregt werden (Zustand $\text{LB}^0\text{D}^{-1}\text{VB}^{+1}$). In diesem Zustand $\text{LB}^0\text{D}^{-1}\text{VB}^{+1}$ wird das System unter Emission von Phononen zur Gitterkonfiguration $Q = 1$ relaxieren. Von dort kann das System nur durch thermische (d.h. phononische) oder optische Anregung in den Grundzustand zurückkehren. Die Barriere E_b erklärt die langsame thermische Relaxation. Es ist auch möglich, dass das Gitterpotential für den besetzten LLR-Defekt keine einfache Parabel-ähnliche Form aufweist, sondern sich zwischen $Q = 0$ und $Q = 1$ mindestens ein lokales Maximum des Gitterpotentials befindet. In diesem Fall ist die Relaxation zwischen $Q = 0$ und $Q = 1$ in beide Richtungen thermisch aktiviert. Auf diese Weise kann auch eine außergewöhnlich lange Transiente der Leitfähigkeit unter Beleuchtung erklärt werden.

Im Modell der großen Gitterrelaxation ist der fundamentale Effekt die erhöhte freie Ladungsträgerdichte im Zustand $\text{LB}^0\text{D}^{-1}\text{VB}^{+1}$. Aber durch die Umladung der Defekte kann es sein, dass die Streuung der freien Ladungsträger sich verändert, so dass indirekt auch die Beweglichkeit beeinflusst wird.

Aus dem Zustand $\text{LB}^0\text{D}^{-1}\text{VB}^{+1}$ (mit $Q = 1$) ist die Rückkehr in den Grundzustand auch durch direkte optische Anregung (im Abb. 3.2(a) senkrecht nach oben) möglich. Dieses sogenannte Löschen (engl.: *quenching*) der persistenten Photoleitung [60, 76, 65] beobachtet man unter Beleuchtung mit geeignet niederenergetischem Licht, falls der Übergang vom besetzten zum unbesetzten Störstellenzustand in $Q = 1$ niederenergetischer ist als die Anregung in den besetzten Störstellenzustand in $Q = 0$.

Oben hatte ich angenommen, dass der Defekt im Gleichgewicht ungeladen ist. Die Gleichgewichtsbesetzung des Defektes ist bestimmt durch die Differenz der Gesamtenergien in den jeweiligen relaxierten Zuständen des Gitters (vergleiche Abb. 3.2(b)). Die Umbesetzungsgrenze $E_{d,GG}$ des Defektes liegt also um die Differenz zwischen den Energie-Minima der Zustände $\text{LB}^0\text{D}^0\text{VB}^0$ und $\text{LB}^0\text{D}^{-1}\text{VB}^{+1}$ oberhalb des Leitungsbandes. Der Zustand $\text{LB}^0\text{D}^0\text{VB}^0$ ist nur dann der Gleichgewichtszustand des Systems, wenn das Fermi-niveau sich im Gleichgewicht unterhalb dieser Besetzungsgrenze $E_{d,GG}$ befindet.

3.1.3 Barrierenmodell

Die Idee des Barrierenmodells besteht darin, dass aufgrund von mesoskopischen Inhomogenitäten in einem Halbleiter räumliche Fluktuationen des elektrischen Potentials entstehen. Es ist umfassend in [177] beschrieben. Solche Inhomogenitäten können z.B. Korngrenzen oder eine anisotrope Dotierung sein. Die Potentialfluktuationen führen dazu, dass photogenerierte Ladungsträger-Paare räumlich getrennt werden (vergleiche Abb. 3.3). Denn Elektronen wandern in die

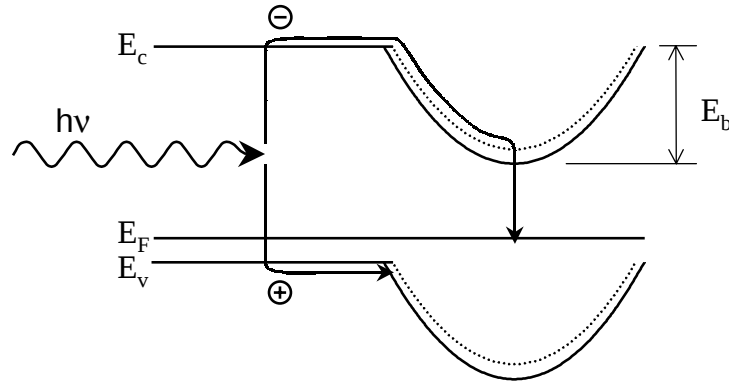


Abbildung 3.3: Schematische Skizze zum Barrierenmodell (siehe Text).

Potential-Minima, während Löcher sich in die Potential-Maxima bewegen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass ich in dieser Arbeit mit Potential immer das Potential von Elektronen meine, d.h. das Vorzeichen des Potentials gemäß der üblichen Darstellung von Banddiagrammen wähle. Im defektreichen Material CIGS kann man davon ausgehen, dass die Minoritätsladungsträger in ihren Potential-Extrema (also z.B. für p-dotiertes Material die Elektronen in den Potential-Minima) nicht frei bleiben, sondern in Bandlückenzuständen gefangen werden. Die langen Relaxationszeiten lassen sich dadurch erklären, dass die Differenz zwischen Potential-Maximum und Potential-Minimum eine Potential-Barriere E_b bildet, was wiederum zu einer thermischen Aktivierung der Relaxation führt. Die Relaxationszeit wird sich gegenüber dem Flachband-Fall um einen Faktor von $\exp(-E_b/kT)$ erhöhen. Im Fall von CIGS als Halbleiter mit einer relativ kleinen Bandlückenenergie von etwa 1eV kann die Barriere E_b nicht mehr als einige 100meV hoch sein. Hier kann man die große Relaxationszeit von bis zu Stunden nur erklären, wenn die Elektronen tatsächlich in den Potential-Minima in Bandlückenzuständen eingefangen werden.

Die räumliche Trennung der Elektron-Loch-Paare bedeutet unmittelbar eine Erhöhung der Anzahl der freien Majoritätsladungsträger. Wie in Abb. 3.3 gezeigt, sind Potentialfluktuationen mit Verarmungszonen verbunden. Falls diese den Halbleiter nicht vollständig ausfüllen, so werden nur die Verarmungszonen kleiner, nicht aber die Majoritäts-Ladungsträgerdichte im neutralen Volumen größer. Weiterhin führt die räumliche Trennung von Elektronen und Löchern zu einer Einebnung der Potentialfluktuationen. Je nach Form und Lage der Potentialfluktuationen kann man eine erhöhte Leitfähigkeit durch die Erhöhung der freien Ladungsträgerdichte, durch die Verkleinerung der Verarmungszonen oder durch die Absenkung von Potential-Barrieren beobachten, die den Strom behindern.

Elektronen aus dem Valenzband können an den Orten der Minima des elektrischen Potentials direkt optisch in Bandlückenzustände knapp oberhalb des Fermi-

niveaus angeregt werden. Auf diese Weise ist auch im Falle des Barrierenmodells eine Anregung der persistenten Photoleitung mit Licht einer Photonenenergie unterhalb der Bandlückenenergie möglich. Allerdings bedeutet die Beschränkung auf die Minima des elektrischen Potentials einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt für diesen Prozess.

Auch im Rahmen des Barrierenmodells kann man das Löschen der persistenten Photoleitung erklären: Für p-Material kann man durch Beleuchtung mit Licht unterhalb der Bandlückenenergie Minoritätsladungsträger ins Leitungsband anregen, die an den Potential-Minima in Bandlückenzuständen gefangen sind. Dies bedeutet eine Erhöhung des Quasi-Fermi-niveaus für Elektronen auch in den Potential-Maxima, die zu einer erhöhten Rekombinationsrate führt.

3.1.4 Diskussion der Modelle zur persistenten Photoleitung

Beide vorgestellten Modelle bieten eine qualitative Erklärung der in der persistenten Photoleitung beobachteten außergewöhnlich langen Zeittransienten der Leitfähigkeit nach Beleuchtung. Anhand von elektrischen Transport-Messungen lässt sich nur schwer entscheiden, welche der beiden geschilderten Situationen vorliegt. Denn beide Modelle erlauben eine persistente Veränderung sowohl der freien Ladungsträgerdichte als auch der Beweglichkeit. Trotzdem können kombinierte Hall- und Leitfähigkeits-Messungen als Funktion der Zeit während und nach Beleuchtung wertvolle Hinweise geben, insbesondere im Hinblick auf die Modellierung der Konsequenzen des Effektes für CIGS-Zellen (siehe Abschnitt 4.1).

Wie oben erläutert wurde, ist in beiden Modellen die direkte optische Anregung der persistenten Photoleitung mit Licht einer Photonenenergie unterhalb der Bandlückenenergie möglich. Ebenso lässt sich in beiden Fällen das Löschen der persistenten Photoleitung mit Hilfe von Licht einer Photonenenergie erklären, die nicht mehr ausreicht, um die persistente Photoleitung anzuregen. In diesem Zusammenhang ist es interessant, Leitwert-Transienten unter und nach monochromatischer Beleuchtung mit Licht einer Photonenenergie unterhalb der Bandlückenenergie zu messen. Auf diese Weise kann man nämlich unter Umständen charakteristische Energien für die Anregung der persistenten Photoleitung und eventuell für das Löschen finden (siehe Abschnitt 6.1.2).

Eine Unterscheidungs-Möglichkeit zwischen den beiden Modellen bietet die Untersuchung der Leitwert-Transiente unter Beleuchtung. Im Fall des Barrierenmodells behindern die Potential-Barrieren nur die Rekombination. Man erwartet daher keine lange Transiente der Photoleitung. Im Fall der großen Gitterrelaxationen lassen sich auch solche langen Transienten der Photoleitung erklären, wenn man annimmt, dass das Gitterpotential ein lokales Maximum zwischen den Zuständen $Q = 0$ und $Q = 1$ (siehe Abb. 3.2) aufweist. Diese gilt allerdings nur,

falls das Quasi-Ferminiveau für Elektronen unter Beleuchtung noch unterhalb der energetischen Lage des Defektzustands in $Q = 0$ bleibt. Denn andernfalls würden alle Defektzustände schnell besetzt und die Umlagerung des Gitters von $Q = 0$ nach $Q = 1$ würde keine zusätzliche freie Löcherdichte bedeuten.

Beide vorgestellten Modelle treffen keine Aussage über das genaue Zeitverhalten der Leitfähigkeit unter und nach Beleuchtung. Im einfachsten Fall ergibt sich ein exponentieller Zerfall der persistenten Photoleitung mit einer thermisch aktivierten Zeitkonstante $\tau \propto \exp(-E_b/kT)$. Üblicherweise werden geeignete Verteilungen von Barrierenhöhen – und damit Zeitkonstanten – angenommen (siehe z.B. [61]), die integriert die gemessenen nicht-exponentiellen Zeittransienten ergeben. Dies ist unbefriedigend, weil noch keineswegs klar ist, ob das beobachtete Zeitverhalten durch eine Verteilung von exponentiellen Prozessen oder durch intrinsisch nicht-exponentielle Prozesse entsteht (siehe Unterabschnitt 3.3).

3.2 Der Hall-Effekt in inhomogenem Material

Der Hall-Effekt bietet die Möglichkeit, die gemessene Leitfähigkeit eines Materials aufzuspalten in freie Ladungsträgerdichte p und Beweglichkeit μ (gemäß $\sigma = qp\mu$) (da CIGS ein p-Leiter ist, bezeichne ich die freie Ladungsträgerdichte als p). Die Aufteilung in Ladungsträgerdichte p und Beweglichkeit μ ist im Rahmen dieser Arbeit zum einen wichtig, um Hinweise auf den mikroskopischen Mechanismus der persistenten Photoleitung zu erhalten. Zum anderen ist sie entscheidend für die Modellierung der Auswirkungen der persistenten Photoleitung – bzw. des zugrunde liegenden Effekts – auf die Raumladungszone der CIGS-Zellen. Im einfachsten Fall homogenen p-Materials und idealer Probengeometrie [133, 18, 170] erhält man eine Hall-Spannung V_H von

$$V_H = \frac{IB}{qd p}. \quad (3.2)$$

Hierbei ist I der Strom durch die Probe, B das senkrecht dazu angelegte Magnetfeld, q die Ladung eines Ladungsträgers (für CIGS positiv), d die Dicke des Materials senkrecht zum Strom und parallel zum Magnetfeld B und p die freie Löcherdichte. Daraus lässt sich bei bekannter Schichtdicke die freie Ladungsträgerdichte p bestimmen. Misst man zusätzlich die Leitfähigkeit, so kann man auch die Beweglichkeit μ berechnen. In [81] findet man eine ausführliche Diskussion systematischer Abweichungen von Gl. (3.2) aufgrund von Geometrie-Effekten und energieabhängigen Streuprozessen im Material.

In einem beleuchteten Halbleiter kann man im Allgemeinen nicht mehr damit rechnen, dass eine Sorte von Ladungsträgern die Leitfähigkeit dominiert. In diesem Fall gilt die einfache Formel (3.2) nicht mehr. In CIGS ist die Lebensdauer τ_n freier Elektronen mit ca. 10ns jedoch sehr gering. Falls man annimmt, dass

das gesamte einfallende Licht absorbiert wird, gilt für die stationäre Überschuss-Elektronendichte n unter Beleuchtung mit einer Photonenflussdichte P

$$n = \frac{P\tau_n}{d}, \quad (3.3)$$

wobei d die Schichtdicke des Materials darstellt. Das bedeutet, dass eine extrem große Photonenflussdichte von $P = 1.6 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ benötigt wird, um in einer $1.6\mu\text{m}$ dicken CIGS-Schicht eine Überschuss-Elektronendichte von z.B. $10^{15}/\text{cm}^3$ zu erreichen, die mit der Gleichgewichts-Löcherdichte vergleichbar ist. Bei einer Photonenenergie von mehr als 1eV (der Bandlückenenergie von CIGS) entspricht dies einer Beleuchtungsintensität von $2.6\text{W}/\text{cm}^2$, also etwa dem 30-fachen der normalen Sonneneinstrahlung auf der Erde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die CIGS-Proben nur mit bis zu einigen $10\text{mW}/\text{cm}^2$ beleuchtet. Daher kann der Beitrag der freien Elektronendichte zur Leitfähigkeit und zum Hall-Effekt im Folgenden vernachlässigt werden.

Allgemeine Abhandlungen zum Einfluss von Inhomogenitäten des untersuchten Materials auf Hall-Messungen findet man in [125, 57]. Im Folgenden sollen zwei für CIGS relevante Spezialfälle diskutiert werden.

3.2.1 Vertikale Inhomogenität

Aufgrund der Prozessierung sind CIGS-Schichten anisotrop senkrecht zum Glas-Substrat. Das bedeutet, man muss mit einer z -Abhängigkeit der Beweglichkeit μ und der freien Ladungsträgerdichte p rechnen (vergleiche Schema-Zeichnung in Abb. 3.4). Stellt man sich die Teilschichten einer solchen Sandwich-Struktur innerhalb der Schicht elektrisch getrennt vor, so hätte jede Teilschicht seine eigene Hall-Feld $\mathcal{E}_y(z)$, entsprechend ihrer freien Ladungsträgerdichte $p(z)$ und ihrem Anteil am Strom $j_x(z)$. Der Strom teilt sich gemäß der Leitfähigkeit $\sigma(z)$ auf die differentiellen Teilschichten auf:

$$j_x(z) = \frac{\sigma(z)}{\bar{\sigma}_z} \bar{j}_x, \quad (3.4)$$

wobei $\bar{j}_x$ die mittlere Stromdichte und $\bar{\sigma}_z$ die mittlere Leitfähigkeit über den gesamten Schicht-Querschnitt darstellt, sowie $\sigma(z)$ die Leitfähigkeit einer differentiellen Teilschicht in z . In Realität kommt es nun zu Kreisströmen $j_y(z)$ in der yz -Ebene, die zu einem Ausgleich der elektrischen Felder in y -Richtung führen und damit zu einem bestimmten Hall-Feld $\mathcal{E}_H$:

$$\mathcal{E}_y(z) = \mathcal{E}_H \quad (3.5)$$

und

$$j_y(z) = \sigma(z) \left(\mathcal{E}_H - \frac{j_x(z)B_z}{qp(z)} \right). \quad (3.6)$$

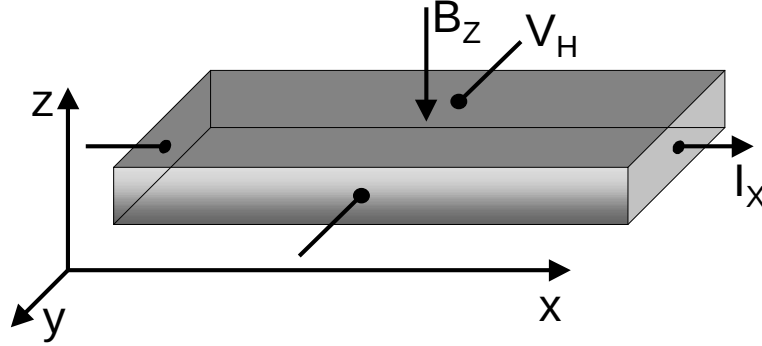


Abbildung 3.4: Schemabild zu Hall-Messungen bei inhomogener Schichtung des Materials in z -Richtung. Eingezeichnet ist die im Text verwendete Ausrichtung des Koordinatensystems (x, y, z) , die Stromrichtung des von außen aufgeprägten Stroms I_x , das Magnetfeld B_z und der Abgriff der Hall-Spannung V_H . Die inhomogene Schichtung des Materials in z -Richtung ist als abgestufte Grauschattierung angedeutet.

Das Integral über diese Kreisströme $j_y(z)$ muss natürlich null sein, da die Hall-Spannung hochohmig gemessen wird:

$$\int_0^d j_y(z) dz = 0. \quad (3.7)$$

Also gilt (mit $\sigma = q\mu p$)

$$\int_0^d \sigma(z) dz \mathcal{E}_H - \int_0^d \mu(z) \sigma(z) dz \frac{B_z \bar{j}_x}{\bar{\sigma}_z} = 0. \quad (3.8)$$

Mit der Abkürzung

$$\langle \mu \rangle_\sigma := \frac{\int_0^d \mu(z) \sigma(z) dz}{\int_0^d \sigma(z) dz} \quad (3.9)$$

erhält man für die Hall-Ladungsträgerdichte p_H und die Hall-Beweglichkeit μ_H (gemäß Gl. (3.2)) (vergleiche [42])

$$p_H = \frac{\bar{\sigma}(z)}{q \langle \mu \rangle_\sigma}, \quad (3.10)$$

$$\mu_H = \langle \mu \rangle_\sigma. \quad (3.11)$$

Man misst also als Hall-Beweglichkeit μ_H das mit der Leitfähigkeit gewichtete Mittel der Beweglichkeit in z -Richtung. Die Hall-Ladungsträgerdichte p_H ist der

Quotient aus der effektiven (d.h. gemittelten) Leitfähigkeit $\bar{\sigma}_z$ der Schicht und der Hall-Beweglichkeit μ_H .

Falls eine Teilschicht eine deutlich größere Leitfähigkeit hat als der Rest der untersuchten Schicht, so wird man die Beweglichkeit in dieser Teilschicht als Hall-Beweglichkeit messen. Die gemessene Ladungsträgerdichte ist dann die Ladungsträgerdichte in dieser Teilschicht multipliziert mit dem Verhältnis der Teilschichtdicke zur Gesamtschichtdicke. Hierbei ist es nicht ausgeschlossen, dass man mit der Hall-Messung eine andere Teilschicht erfasst als die, die für den Transport über den Heteroübergang in der Solarzelle interessant ist.

Als weiteres Beispiel für die möglichen Komplikationen einer inhomogenen Schichtung des Materials sei ein Effekt genannt, über den in [81, 175, 97] berichtet wird: Falls das Material aus einer niedrig dotierten Schicht hoher Beweglichkeit und einer hoch dotierten Schicht niedriger Beweglichkeit besteht, so kann der Einfluss der Kreisströme zu einem Minimum der Hall-Ladungsträgerdichte als Funktion der Temperatur führen.

Man muss sich also darüber im Klaren sein, dass es eine deutliche Interpretations-Unsicherheit gibt, solange man nicht weiß, wie die Stromverteilung innerhalb der Schicht aussieht.

3.2.2 Laterale Inhomogenität

Verschiedene Fälle von lateralen Inhomogenitäten werden ausführlich in dem Übersichtsartikel von Orton und Powell [125] behandelt.

3.2.2.1 Korngrenzen mit kleiner Raumladungszone

Hier werde ich zunächst den Spezialfall von kurzen Teilstücken deutlich kleinerer Leitfähigkeit (also z.B. Korngrenzen) entlang der Stromrichtung (d.h. parallel zum Substrat) behandeln. Insbesondere sollen die Abstände dieser Teilstücke größer sein als die *Debye-Länge* [182] und die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger. Diese Annahme ist in CIGS-Schichten mit einer Korngröße von etwa $1\mu\text{m}$ durchaus gerechtfertigt. Es gibt verschiedene komplexe Modelle zu dieser Situation. Die Hall-Messung ergibt aber in allen Fällen (bis auf einen kleinen numerischen Faktor) die freie Ladungsträgerdichte im höher leitfähigen Volumen des Materials. Die hochohmigen Unterbrechungen wirken also in der Hall-Messung wie ein erhöhter Kontaktwiderstand. Die Hall-Beweglichkeit ist dann ein inverses Mittel aus der Volumenbeweglichkeit μ_{vol} und einer Kenngröße μ_b (von der Dimension einer Beweglichkeit), die die hochohmigen Teilstücke charakterisiert:

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{\mu_{\text{vol}}} + \frac{1}{\mu_b}. \quad (3.12)$$

μ_H ist genau dann durch μ_b bestimmt, wenn auch der Widerstand der Schicht durch die hochohmigen Teilstücke dominiert ist. Im Fall von (durch Bandverbiegung) verarmten Korngrenzen ergibt sich [125]

$$\mu_b = \frac{qv_{th}l}{2kT} \exp\left(-\frac{q\varphi_b}{kT}\right), \quad (3.13)$$

wobei $v_{th} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}}$ die thermische Geschwindigkeit nach Sze [182] ist, l die Korngröße, $q\varphi_b$ die Bandverbiegung, kT die thermische Energie und m^* die effektive Masse der Löcher. Diese Gleichung erlaubt eine Abschätzung (nach oben) der möglichen Bandverbiegung an den Korngrenzen. Mit einer Beweglichkeit μ_b von $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ (siehe Abschnitt 6.1.3), einer Korngröße l von $1\mu\text{m}$, einer effektiven Löchermasse von $0.73m_0$, damit einer thermischen Geschwindigkeit von $3.15 \times 10^6\text{cm/s}$ und einer Temperatur von 300K ergibt sich eine Bandverbiegung φ_b von 216meV . Eine solche Barriere hätte einen sehr kleinen Widerstand von etwa $0.02\Omega\text{cm}^2$ in Übereinstimmung mit der Abschätzung in Unterabschnitt 2.6.3. Allerdings könnten die Raumladungszonen dieser Barriere einen guten Teil der Körner ausfüllen. Wenn man von einer konstanten Raumladungsdichte entsprechend der Dotierung N_a ausgeht, gilt für die einseitige Weite w der Raumladungszone

$$w = \sqrt{\frac{2\varphi_b\varepsilon}{qN_a}}, \quad (3.14)$$

wobei φ_b die Bandverbiegung und ε die Dielektrizitätskonstante darstellt. Bei einer Dotierung von $5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ beträgt die einseitige Weite der Raumladungszone $0.22\mu\text{m}$. Dieser Fall soll im folgenden Absatz behandelt werden.

3.2.2.2 Korngrenzen mit großer Raumladungszone

Falls wie im obigen Beispiel die Weite der Raumladungszonen der Korngrenzen nicht deutlich kleiner ist als die Korngröße, so muss man die Ortsabhängigkeit $p(x)$ der Löcherdichte innerhalb der Raumladungszone berücksichtigen. Im Folgenden werde ich den Hall-Effekt in einem in Strom-Richtung inhomogenen Material berechnen. Die Ableitung ist völlig analog zu Abschnitt 3.2.1. Auch hier kommt es durch die Inhomogenität zu Kreisströmen - diesmal innerhalb der xy -Ebene. Nimmt man an, dass das Hall-Feld $\mathcal{E}_H$ unabhängig von x ist, so gilt

$$j_y(x) = \sigma(x) \left(\mathcal{E}_H - \frac{j_x B_z}{qp(x)} \right). \quad (3.15)$$

Das Integral über die Kreisströme muss wieder null sein, also:

$$\int_0^l \sigma(x) dx \mathcal{E}_H = \int_0^l \frac{\sigma(x)}{\varrho(x)} dx \frac{j_x B_z}{q}, \quad (3.16)$$

wobei l die Länge der Probe (oder die Korngröße) darstellt. Daraus folgt

$$\mathcal{E}_H = \frac{\int_0^l \mu(x) dx}{\int_0^l \mu(x) p(x) dx} \frac{j_x B_z}{q}. \quad (3.17)$$

Damit wird

$$p_H = \frac{\int_0^l \mu(x) p(x) dx}{\int_0^l \mu(x) dx} = \langle p \rangle_\mu \quad (3.18)$$

$$\mu_H = \frac{\int_0^l \mu(x) dx}{\int_0^l dx (\mu(x) p(x))^{-1} \int_0^l \mu(x) p(x) dx} = \frac{\langle \mu \rangle}{\langle \varrho \rangle \langle \sigma \rangle}. \quad (3.19)$$

Falls die Beweglichkeit μ nicht von x abhängt, wird man also das räumliche Mittel $\langle p \rangle$ über $p(x)$ messen. In obigem Beispiel (mit einer Bandverbiegung von 216 meV) und unter der Annahme eines parabolischen Verlaufs des Bandpotentials wird dieses räumliche Mittel über ein ganzes Korn etwa $0.7p_0$, wobei p_0 die freie Löcherdichte im neutralen Volumen ist (siehe [125]). Man wird also immer noch in brauchbarer Näherung die freie Löcherdichte im neutralen Volumen messen und Gl. (3.12) behält im Wesentlichen seine Gültigkeit. Dies bedeutet insbesondere, dass eine Veränderung der Bandverbiegung an den Korngrenzen einen viel größeren Einfluss auf die Hall-Beweglichkeit hat als auf die Hall-Löcherdichte. Eine solche Veränderung wird die laterale Leitfähigkeit der Schicht über die Korngrenzen hinweg viel stärker beeinflussen als den Transport senkrecht zum Substrat, wie er im Falle von ZnO/CdS/CIGS-Solarzellen stattfindet.

3.3 Nicht-exponentielle Transienten

In diesem Abschnitt möchte ich erläutern, was man aus gemessenen nicht-exponentiellen Zeittransienten lernen kann und was nicht. Für eine Übersicht verschiedener Verfahren zur Auswertung solcher Transienten sei auf [71] verwiesen.

In Abb. 3.1 habe ich bereits eine Transiente des Leitwerts einer CIGS-Schicht während und nach Beleuchtung gezeigt. Hier greife ich die Zeitentwicklung des Leitwerts nach Beleuchtung als Beispiel heraus. Abbildung 3.5 enthält verschiedene Darstellungen dieser Kurve und zum Vergleich einen exponentiellen Fit an den Leitwert-Verlauf. Schon in der linearen Darstellung (Abb. 3.5(a)) erkennt man, dass die gemessene Kurve für kleine Zeiten zu steil und für große Zeiten zu flach

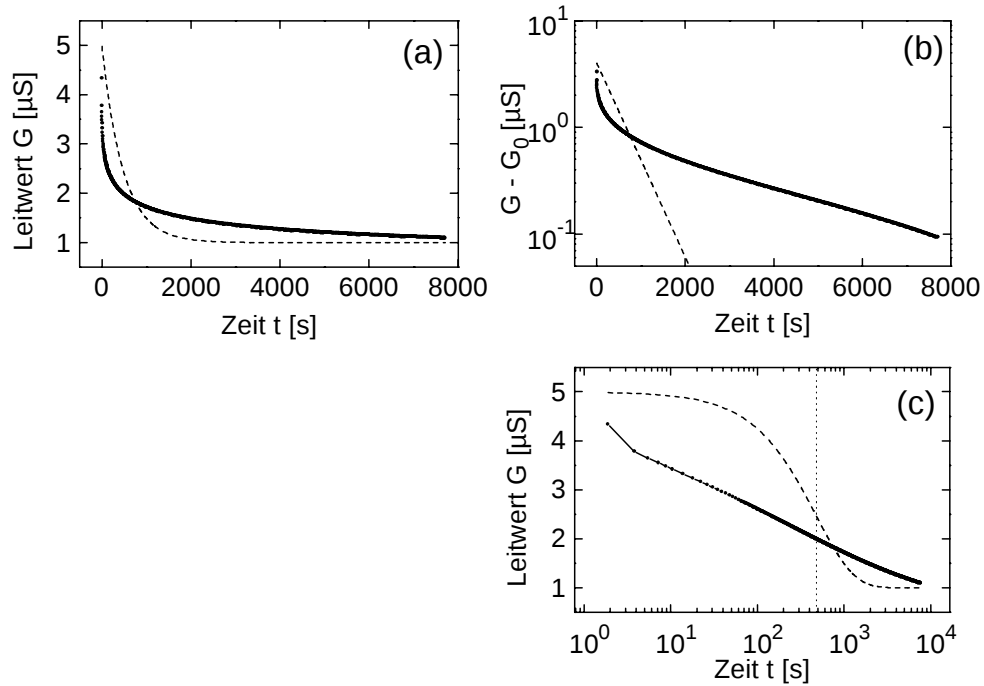


Abbildung 3.5: Gemessener Leitwert einer CIGS-Schicht als Funktion der Zeit t nach Beleuchtung (durchgezogene Linien) sowie ein exponentieller Fit an die Leitwertkurve (gestrichelte Linien): (a) in linearer Auftragung, (b) mit logarithmischer Auftragung der Differenz $G - G_0$ des Leitwerts und des Dunkel-Leitwerts, (c) mit logarithmischer Auftragung der Zeit. In (c) ist die Zeitkonstante des exponentiellen Fits als gepunktete Linie eingetragen. Der Leitwert vor dem Abschalten der Beleuchtung betrug $4.99\mu\text{S}$.

erscheint, um gut durch ein exponentielles Zerfallsgesetz beschrieben werden zu können. Dies wird in der üblichen Darstellung mit logarithmischer Leitwert-Achse (Abb. 3.5) noch deutlicher. Denn hier weist der Leitwert-Transient immer noch eine positive Krümmung auf. Im Bild exponentieller Zerfälle müsste man annehmen, dass die beobachtete Kurve durch die Überlagerung von mehreren Zerfällen mit unterschiedlichen Zerfallszeiten entsteht.

Der Situation angemessen ist die Darstellung mit logarithmischer Zeitachse (Abb. 3.5(c)). Der isolierte exponentielle Zerfall (die Fitkurve) erscheint hier als Stufe mit einer Ausdehnung von etwa einer Größenordnung in der Zeit. Der Wendepunkt liegt bei der Zerfallszeit und auf einer Höhe von $\frac{1}{e}$ der Gesamtamplitude des Zerfalls. Der große Vorteil dieser Darstellung ist, dass man die Entwicklung auf allen beobachteten Zeitskalen gut erkennt und nicht, wie bei den Abbildungen mit linearer Zeitskala, die Kurve für kleine Zeiten zu steil und für große zu flach erscheint. Auf der logarithmischen Zeitskala fällt jede (Relaxations-)Transiente an ihrem *Anfang* aus der Waagrechten heraus, um an ihrem *Ende* wieder in die

Waagrechte einzumünden.

An der gemessenen Leitwertkurve sieht man weder den Anfang noch das Ende. Zu kleinen Zeiten hin ist die Kurve durch die zur Verfügung stehende Zeitauflösung der Messung beschränkt (hier etwa 1s), nach oben durch das niederfrequente Messrauschen (Apparatedrift, Tag/Nacht-Zyklus etc., siehe Abschnitt 5.3) und die Geduld des Experimentators (hier etwa 10^4 s). Außerdem besteht zu kleinen Zeiten hin das Problem der Wahl des Zeitnullpunktes. Denn dieser ist natürlich nur bis auf einen Zeitschritt der Messung genau bekannt. Die Form – insbesondere die Krümmung – der Kurve nahe der kleinsten Zeit hängt stark von dieser Wahl ab. Man könnte meinen, dies sei ein spezifisches Problem der gewählten logarithmischen Zeitachse. Tatsächlich sind aber alle analytischen Modelle für nicht-exponentielle Transienten nicht forminvariant gegenüber Zeittranslation. Nur die Form des rein exponentiellen Zerfalls ist unabhängig von der Zeitnullpunktswahl (denn $\exp(t+t_0) = \exp(t_0) \exp(t)$). Tatsächlich kann man die Exponentialfunktion sogar genau durch diese Eigenschaft definieren. Auch der Anfangswert einer Transiente ist im Allgemeinen nicht bekannt. Denn mit der Umschaltung der Beleuchtung oder der Vorspannung kann eine fast instantane Änderung der gemessenen Größe verbunden sein, die man nicht der (langsamen) Transienten zuordnen würde. Im Falle des Leitwerts ist dies der Abfall des Leitwerts, der durch die Rekombination von in gewöhnlichen Störstellen gefangenen Elektronen verursacht wird.

Was lässt sich aus solch einer unvollständigen Transiente lernen und was nicht? Auf der logarithmischen Zeitskala ist die dargestellte Leitwertkurve fast linear. Solange man nicht sowohl den Anfangswert als auch den stabilen Endwert der Transiente kennt, lässt sich nicht sagen, wie weit sich dieses lineare Verhalten in beide Richtungen (d.h. zu kleinen Zeiten und zu großen Zeiten hin) fortsetzen würde, bevor es in die Waagrechte abknickt. Die Steigung der Gerade hat wenig Aussagekraft, da sie nur bei bekannter totaler Amplitude der Relaxation sinnvoll zu interpretieren ist. Aus genau diesem Grund wäre auch die beliebte numerische Anpassung mit einem sogenannten *stretched exponential* [126] sehr zweifelhaft. Außerdem ist es aus der Beobachtung der Zeittransienten nicht möglich zu erkennen, ob der beobachtete Verlauf aus dem Zusammenwirken vieler exponentieller Zerfälle herrührt oder aus einem elementar nicht-exponentiellen Prozess.

Was man zuverlässig aus dem Kurvenverlauf des Leitwerts in Abb. 3.5(c) ablesen kann, ist, dass die Transiente sich über mindestens vier Größenordnungen in der Zeit erstreckt und wahrscheinlich nicht weit unterhalb von 10^{-1} s in die Waagrechte einmündet, da die Kurve sich zu diesem Zeitpunkt erst sehr wenig von dem Leitwert unter Beleuchtung entfernt hat. Statt – wie in der Einführung zu diesem Abschnitt – von *langen* Zeittransienten zu sprechen, sollte man präziser von auf der logarithmischen Zeitskala *ausgedehnten* Zeittransienten oder *logarithmisch ausgedehnten* Zeittransienten reden.

Kapitel 4

Modellierung des elektrischen Transports in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Durch die Komplexität des Materials CIGS ist eine direkte quantitative Auswertung der Ergebnisse elektrischer Messungen an CIGS-Solarzellen im Allgemeinen nicht möglich. Denn die Einflüsse der verschiedenen Grenzflächen, der Bandlückenzustände im Volumen des Materials, der Inhomogenität des Materials, der Korngrenzen usw. können nicht auf einfache Weise in den Messungen identifiziert werden. Hier spielt eine gute Modellierung des elektrischen Transports im ZnO/CdS/CIGS-Heteroübergang eine entscheidende Rolle. *Gute* Modellierung bedeutet hier, einen geeigneten Kompromiss zwischen einer möglichst vollständigen und exakten Repräsentation der Material-Eigenschaften auf der einen Seite und einer noch überschaubaren und handhabbaren mathematischen Beschreibung auf der anderen Seite zu finden. Ein großes Problem ist dabei, dass man, falls man z.B. die Inhomogenität des Materials berücksichtigt, eine fast unendliche Anzahl von Modell-Parametern erhält, die kaum statistisch zuverlässig aus Messungen bestimmt werden können. Es gilt daher immer, ein geeignet vereinfachtes qualitatives Bild zur Grundlage der quantitativen Modellierung zu machen, das eine Reduktion der Anzahl der Modell-Parameter erlaubt.

Im Rahmen dieser Arbeit habe ich mich zum einen mit der Modellierung der verschiedenen reversiblen Relaxationsphänomene in CIGS-Solarzellen beschäftigt (Abschnitt 4.1 und 4.2). Ich habe dazu ein quantitatives Modell entwickelt (in dieser Arbeit als *differentielles Modell* bezeichnet), das die beobachteten Relaxationsphänomene auf eine Veränderung der Ladungsdichte-Verteilung innerhalb der Raumladungszone des Heteroübergangs zurückführt (Abschnitt 4.1). In dem Modell berechne ich zunächst die Auswirkungen einer kleinen, lokalisierten Zusatzladung in der Raumladungszone. Welche räumliche Verteilung der zusätzlichen Raumladung unter verschiedenen Nicht-Gleichgewichtsbedingungen erwar-

tet werden kann, diskutiere ich in Abschnitt 4.2.

Zum anderen habe ich den Wechselspannungs-Transport durch den ZnO/CdS/CIGS -Heteroübergang modelliert. In Abschnitt 4.3 werde ich ein Modell zur Admittanz des ZnO/CdS/CIGS -Heteroübergangs präsentieren. Dieses Modell wird als Basis zur Diskussion der gemessenen Admittanzspektren dienen.

4.1 Zusatzladung in der Raumladungszone

Wie ich in Abschnitt 3.1 gezeigt habe, ist die persistente Photoleitung in beiden vorgestellten Modellen verbunden mit dem persistenten Einfang von Elektronen in Bandlückenzuständen. In diesem Abschnitt werde ich die Auswirkungen solcher persistent gefangener Elektronen innerhalb einer Raumladungszone behandeln. Damit soll die theoretische Brücke von der in CIGS-Schichten auftretenden persistenten Photoleitung zu den in CIGS-Zellen beobachteten reversiblen Relaxationsphänomenen geschlagen werden. Das hier entwickelte Modell wird später (siehe Kapitel 6.2) als Rahmen zur Interpretation der Messungen zu den Relaxationsphänomenen an CIGS-Zellen dienen.

4.1.1 Qualitatives Modell

Bevor ich mit der analytischen Formulierung des Modells beginne, möchte ich kurz das zugrunde liegende qualitative Bild beschreiben [165, 31, 32, 33, 106]. Es geht um das Verständnis verschiedener reversibler Relaxationsphänomene in CIGS-Zellen mit sehr langen Zeittransienten, die als Reaktion auf Beleuchtung oder Vorspannung auftreten. Der wichtigste Effekt ist die kontinuierliche Erhöhung der Leerlaufspannung einer CIGS-Solarzelle unter Beleuchtung mit konstanter Intensität. Diese sogenannte V_{oc} -Relaxation geht einher mit einer Erhöhung der Raumladungszonen-Kapazität der Solarzelle (siehe Abschnitt 6.2.1.2). Nachdem die Beleuchtung ausgeschaltet wird, kehrt die CIGS-Zelle langsam in ihren Ausgangszustand zurück. Das heißt, die Effekte sind reversibel. Die Idee ist nun, dass diese reversiblen Relaxationsphänomene auf dem gleichen Mechanismus beruhen, wie die persistente Photoleitung in CIGS-Filmen. Denn, wie bereits erwähnt, ist die persistente Photoleitung mit dem Einfang von Elektronen in Bandlückenzuständen verbunden (siehe Abschnitt 3.1). Findet der Einfang nun innerhalb der Raumladungszone statt, so stellen diese Elektronen eine zusätzliche Raumladung dar, die die Eigenschaften der Raumladungszone verändern wird. Da die Raumladung im p-dotierten CIGS negativ ist, bedeuten zusätzliche Elektronen eine Erhöhung des Betrags der Ladungsdichte. Damit ist unmittelbar einzusehen, dass die Weite der Raumladungszone kleiner wird, was die Kapazitäts-Erhöhung erklärt (siehe Abschnitt 4.3 für eine genaue Behandlung der Raumladungszonen-Kapazität). Da in den untersuchten CIGS-Zellen die Raumladungszone einen

großen Teil der CIGS-Schicht einnimmt, ist der dominante Rekombinationspfad, der die Leerlaufspannung begrenzt, auch in der Raumladungszone angesiedelt (vergleiche auch [146]). Aus dem beobachteten Anstieg der Leerlaufspannung kann man schließen, dass der dominante Rekombinationsstrom kleiner geworden ist. Die im nächsten Abschnitt entwickelte Theorie wird zeigen, dass man eine solche Abnahme des Rekombinationsstroms als Reaktion auf die erhöhte Ladungsdichte nur von Volumenrekombination in der Raumladungszone erwarten kann, nicht aber von Grenzflächenrekombination. Damit erlaubt die genaue Untersuchung der Metastabilität die Identifikation des dominanten Rekombinationspfades in den CIGS-Solarzellen. Das soeben geschilderte qualitative Modell werde ich im Folgenden kurz *Volumenmodell* nennen.

Zu der V_{oc} -Relaxation in bestimmten CdS-CuInSe₂-Solarzellen haben Ruberto und Rothwarf [154] ein Modell entwickelt, das sich wesentlich vom oben geschilderten *Volumenmodell* unterscheidet. Diese Autoren nehmen an, dass die Ursache der V_{oc} -Relaxation nicht im Volumen der CuInSe₂-Schicht liegt, sondern an der CdS/CuInSe₂-Grenzschicht. Außerdem gehen sie davon aus, dass dort positive und nicht negative Ladung akkumuliert wird. Dadurch wechseln alle erwarteten Folgen des Effektes ihr Vorzeichen. Da auch sie einen Anstieg der Leerlaufspannung beobachten, geben sie konsequenterweise für ihre Zellen Grenzflächenrekombination als dominanten Rekombinationspfad an. Dieses Modell soll hier *Grenzflächenmodell* genannt werden.

Gemeinsam ist *Volumenmodell* und *Grenzflächenmodell*, dass die zugrunde liegende Ursache für die beobachteten Effekte die Akkumulation einer zusätzlichen Raumladung ist. Da die Ladungsverteilung den Potentialverlauf innerhalb der Raumladungszone festlegt, deckt diese Annahme einen großen Teil der denkbaren Veränderungen eines Heteroübergangs ab (siehe unten). Im Folgenden werde ich die Auswirkungen genau einer solchen Zusatz-Ladung innerhalb der Raumladungszone auf die elektrischen Eigenschaften eines Heteroübergangs berechnen. Dabei verwende ich den differentiellen Ansatz einer kleinen, räumlich lokalisierten Zusatzladung. Das resultierende *differentielle Modell* einer zusätzlichen Raumladung umfasst sowohl das *Volumen-* als auch das *Grenzflächenmodell*. Damit steht dann einerseits die theoretische Grundlage zur Verfügung, um die Messungen an CIGS-Zellen zu interpretieren und zu entscheiden, ob das Volumen- oder das *Grenzflächenmodell* anwendbar ist. Andererseits ist das hier vorgestellte *differentielle Modell* sehr allgemein, so dass es zur Interpretation von ähnlichen Phänomenen (z.B. [91]) auch in völlig anderen Materialien dienen kann.

4.1.2 Das differentielle Modell

Wie zuvor erläutert, möchte ich die Auswirkungen einer zusätzlichen ortsfesten Ladung innerhalb der Raumladungszone eines Heteroübergangs berechnen (siehe [105]). Dabei beschränke ich mich auf den quasi-eindimensionalen Fall. Das

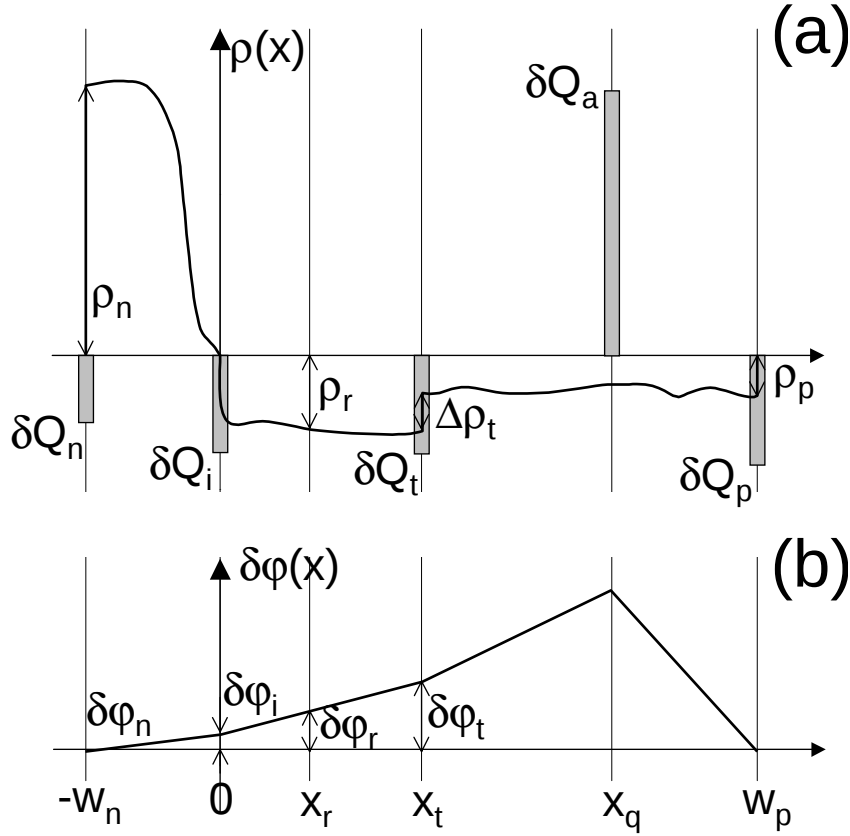


Abbildung 4.1: Schematische Skizze mit den Variablen des differentiellen Modells einer kleinen Zusatzladung δQ_a im Heteroübergang: (a) die Ladungsdichte-Verteilung $\rho(x)$ und (b) die differentielle Änderung $\delta\phi(x)$ des Bandpotentials als Funktion des Ortes innerhalb der Raumladungszone. Außerdem sind eingetragen: die differentiellen Umladungen δQ_n , δQ_i , δQ_t , δQ_a und δQ_p ; die Ladungsdichten ρ_n , ρ_r , $\Delta\rho_t$ und ρ_p ; die Potentialänderungen $\delta\phi_n$, $\delta\phi_i$, $\delta\phi_r$ und $\delta\phi_t$. Die Indizes deuten auf den Ort der jeweiligen Größe: der linke Rand der Raumladungszone in $x = -w_n$ (n wie n-Gebiet), die Grenzfläche in $x = 0$ (i wie *interface*), den Ort x_r der Rekombinationszone (r wie *recombination*), den Ort x_t der Umladung der Störstelle (t wie *trap*), den Ort x_a der differentiellen Zusatzladung δQ_a (a wie *additional charge*) und den rechten Rand der Raumladungszone in $x = w_p$ (p wie p-Gebiet).

bedeutet, ich nehme der Einfachheit halber an, dass das Material senkrecht zum Übergang – zumindest in einem geeigneten Mittel – homogen und isotrop ist. Das Grundkonzept der Modellierung ist der *differentielle Ansatz*: Ich gehe von einer differentiell kleinen, lokalisierten Zusatzladung δQ_a aus (δQ_a ist eine Flächenladung). In Abb. 4.1 sind die Variablen des Modells in einer schematischen Skizze zusammengefasst. In Realität wird eine Zusatzladung natürlich einen endlichen Betrag und eine bestimmte Verteilung haben. Mit endlichem Betrag, d.h. *integral*,

lässt sich das Problem aber nur für sehr einfache Fälle lösen, zum Beispiel für eine homogene Zusatzladungs-Verteilung in homogenem Material. Es ist daher vorteilhaft, auf die integrale Lösung des Problems zu verzichten.

Das Ergebnis der hier gezeigten *differentiellen* Rechnung wird eine Reihe von Differentialgleichungen sein, die die Entwicklung verschiedener Eigenschaften des Heteroübergangs unter Veränderung der Ladungsverteilung innerhalb der Raumladungszone beschreiben. Diese Gleichungen können entweder als lineare Näherung für den Gesamt-Effekt über einen langen Beobachtungszeitraum interpretiert werden oder unmittelbar (und im Prinzip ohne Näherung) zur Interpretation der Zeitableitungen der gemessenen Transienten dienen. Ein großer Vorteil der differentiellen Formulierung besteht darin, dass man nicht gezwungen ist, die Modell-Parameter (z.B. die Weite der Raumladungszone) als Funktion der physikalischen Eigenschaften des Materials (wie z.B. dem Dotierprofil) auszudrücken. Das führt (im Vergleich zu der von den Modell-Annahmen her zulässigen Komplexität des Systems) zu sehr übersichtlichen Gleichungen, die neben Abständen verschiedener Orte innerhalb der Raumladungszone nur eine bestimmte, überschaubare Anzahl gemittelter Materialparameter enthält.

Im Folgenden werde ich zunächst die Modellannahmen diskutieren. Neben technischen Voraussetzungen, die die Rechnung vereinfachen, werden dort auch einige Eigenschaften der CIGS-Solarzellen eingesetzt. Diese Spezialisierung des Modells auf CIGS-Solarzellen dient der Übersichtlichkeit der Ergebnisse, schränkt aber die prinzipielle Allgemeinheit des Modell-Konzeptes in keiner Weise ein. Der Kern der anschließenden Rechnung besteht aus der Bestimmung der differentiellen Änderung des Bandpotential-Verlaufs unter Beachtung der Abhängigkeit der Raumladungsdichte-Verteilung vom Potentialverlauf. Ausgehend von diesem kann dann die Änderung der Raumladungszonen-Kapazität, die Änderung der Volumenrekombination und die Änderung der Grenzflächenrekombination berechnet werden. Aus letzteren beiden werde ich dann für die Fälle eines Volumen-dominierten und eines Grenzflächen-dominierten Heteroübergangs die zu erwartende Änderung der Leerlaufspannung bestimmen.

4.1.2.1 Modell-Annahmen

Das hier entwickelte *differentielle Modell* zur Wirkung einer kleinen Zusatzladung in der Raumladungszone eines Heteroübergangs geht von folgenden Modell-Annahmen aus (siehe Abb. 4.1):

1. Wie bereits erwähnt, rechne ich eindimensional. Das bedeutet, dass das Material senkrecht zum Heteroübergang als homogen angenommen wird. Der Ursprung der Ortskoordinate x sei am Heteroübergang (in der CIGS-Solarzelle entspricht dies der CdS/CIGS-Grenzfläche).
2. Berechnet werden die Auswirkungen einer differentiell kleinen zusätzlichen

Flächenladung δQ_a im Abstand x_a von der Grenzfläche.

3. Die Raumladungszone soll sich von $-w_n$ bis w_p erstrecken. Die Ränder der Raumladungszone seien abrupt (Schottky-Näherung).
4. Über das Raumladungsdichte-Profil $\varrho(x)$ innerhalb der Raumladungszone werden keine besonderen Annahmen gemacht. Der linke Teil ($x < 0$) des Heteroübergangs sei im Wesentlichen n-leitend, der rechte p-leitend. Insgesamt sei der Heteroübergang asymmetrisch: Der größere Teil der Bandverbiegung befinde sich rechts der Grenzfläche. Die Ladungsdichten an den Rändern der Raumladungszone nenne ich ϱ_n und ϱ_p .
5. Die Grenzfläche in $x = 0$ sei charakterisiert durch eine bestimmte Grenzflächen-Zustandsdichte N_i am Fermi-niveau. Die Einheit von N_i ist $1/\text{eVcm}^2$. Die Zustandsdichte N_i legt die differentielle Umladung δQ_i an der Grenzfläche als Funktion einer differentiellen Änderung $\delta E_F(0)$ der relativen Lage des Fermi-niveaus an der Grenzfläche zur Leitungsband-Kante fest. Die Grenzflächenzustände sollen in viel engerem thermischen Kontakt mit dem Leitungsband stehen als mit dem Valenzband, so dass das Quasi-Fermi-niveau für Elektronen die Besetzung der Grenzflächenzustände bestimmt.
6. Im rechten Teil des Heteroübergangs (d.h. $x > 0$) gebe es eine tiefe Volumen-Störstelle. Die Störstelle wird innerhalb des Modells auf zweifache Weise berücksichtigt.

Zum einen sei diese Störstelle für die Volumenrekombination innerhalb der Raumladungszone verantwortlich. Nach [156] konzentriert sich diese Volumenrekombination unter positiver Vorspannung um den Ort x_r innerhalb der Raumladungszone, an dem die Einfangraten von freien Elektronen und Löchern in die Störstelle gleich sind. Die effektive Breite w_r dieser *Rekombinationszone* beträgt

$$w_r = \frac{\pi kT}{q\mathcal{E}_r}, \quad (4.1)$$

wobei $\mathcal{E}_r$ das elektrische Feld am Ort x_r ist. Bei gleichen charakteristischen Einfangzeiten ist der Ort x_r dort, wo die freie Elektronendichte n gleich der freien Löcherdichte p ist. Implizit geht die Annahme in das Modell ein, dass sich der durch obige Bedingung festgelegte Ort x_r im rechten Teil der Raumladungszone befindet, also $x_r > 0$.

Zum anderen trägt die Störstelle zur Raumladung bei. Da es sich um eine tiefe Störstelle handeln soll, gibt es innerhalb der Raumladungszone einen Ort x_t , an dem die Störstelle ihre Elektronen-Besetzung und damit ihre Ladung ändert (wieder in der Schottky-Näherung). Die Ladungsdichte $\Delta\varrho_t$ sei definiert als die Differenz zwischen Raumladungsdichte links und rechts vom Ort x_t . Es gilt $\Delta\varrho_t = -qN_t$, wobei N_t die Dichte der Störstelle in x_t ist.

7. Die Bandverbiegung φ_b ($\varphi_b = \varphi(w_p) - \varphi(-w_n)$) werde durch die Zusatzladung δQ_a nicht verändert. Dies ist gesichert, falls von außen eine konstante Spannung an die Probe angelegt wird. Eine der Konsequenzen der Zusatzladung δQ_a ist, dass sich die Leerlaufspannung der Solarzelle und damit auch die Bandverbiegung bei Beleuchtung unter Leerlaufbedingungen ändert. Wie sich zeigen wird, ist diese Änderung jedoch im Allgemeinen klein gegenüber den Potential-Verschiebungen innerhalb der Raumladungszone (siehe Abschnitt 4.1.2.6). Daher braucht die Rückwirkung der Veränderung der Leerlaufspannung auf die Bandverbiegung im Modell nicht berücksichtigt zu werden.
8. Eventuelle Banddiskontinuitäten, die Größe der Bandlückenenergie, die relative Lage des Ferminiveaus im neutralen Volumen und die absolute Flächen-Ladungsdichte an der Grenzfläche sind für die differentielle Modellierung irrelevant. Sie würden erst dann wichtig, wenn man die Eigenschaften der Raumladungszone, wie z.B. die Weiten w_n und w_p , explizit als Funktion der Ladungsverteilung schreiben wollte.

4.1.2.2 Änderung des Potentialverlaufs

Zunächst werde ich die Änderung des Bandpotential-Verlaufs $\delta\varphi(x)$ berechnen. Das Bandpotential ist hier das elektrische Potential von Elektronen in Einheiten von Volt. Der Ursprung des differentiellen elektrischen Potentials $\delta\varphi(x)$ sei so gewählt, dass es am rechten Rand der Raumladungszone (also in $x = w_p$) null ist. Zu seiner Berechnung müssen die Zusatzladung δQ_a , die Umladungen an den Rändern der Raumladungszone (δQ_n und δQ_p) und an der Grenzfläche (δQ_i) sowie die Umladung δQ_t der Störstelle in x_t berücksichtigt werden.

Die Grundgleichungen. Die Bandpotential-Änderung $\delta\varphi(x)$ ist mit den Ladungen δQ_j an den Orten x_j über die Poisson-Gleichung verknüpft. Integriert man die Poisson-Gleichung, so folgt für die differentielle elektrische Feldänderung $\delta\mathcal{E}(x)$

$$\delta\mathcal{E}(x) = - \sum_{j=(n,i,t,q,p)} \Theta(x_j - x) \frac{\delta Q_j}{\epsilon(x)} \quad (4.2)$$

und für die differentielle elektrische Potentialänderung $\delta\varphi(x)$

$$\delta\varphi(x) = \sum_{j=(n,i,t,q,p)} \Theta(x_j - x) \int_x^{x_j} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \delta Q_j, \quad (4.3)$$

wobei $\epsilon(x)$ die Dielektrizitätskonstante in x' sei und $\Theta(x)$ die *Heavyside-Funktion* bezeichne. Es gelten folgende Rand- und Nebenbedingungen:

1. Die Raumladungszone beinhaltet insgesamt keine Nettoladung und dies bleibt auch nach Einfügen einer Zusatzladung so. Die Zusatzladung δQ_a muss also innerhalb der Raumladungszone kompensiert werden:

$$\sum_{j=(n,i,t,q,p)} \delta Q_j = 0. \quad (4.4)$$

2. Die Bandverbiegung ändert sich gemäß obiger Annahme 7 nicht. Das bedeutet (zusammen mit dem gewählten Potential-Ursprung) für die differentielle Änderung $\delta\varphi_n$ des Potentials in $-w_n$:

$$\delta\varphi_n = \sum_{j=(n,i,t,q,p)} \int_{-w_n}^{x_j} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \delta Q_j = 0. \quad (4.5)$$

3. Die Umladung δQ_i der Grenzfläche ist nach Annahme 5 auf folgende Weise mit der differentiellen Änderung $\delta\varphi_i$ des Potentials an der Grenzfläche verknüpft:

$$\delta Q_i = q N_i \delta\varphi_i. \quad (4.6)$$

4. Die Umladung δQ_t der Volumenstörstelle schließlich lässt sich als Funktion der differentiellen Änderung $\delta\varphi_t$ des Potentials am Ort x_t der Umladung der Volumenstörstelle schreiben:

$$\delta Q_t = \Delta\varrho_t \delta x_t = -\frac{\Delta\varrho_t}{\mathcal{E}_t} \delta\varphi_t. \quad (4.7)$$

Zur Übersicht seien hier die Einzelbeiträge der vier Ladungen δQ_p , δQ_a , δQ_t und δQ_i zur differentiellen Änderung des elektrischen Feldes in Gl. (4.2) (bezeichnet mit $\delta\mathcal{E}_1(x)$ bis $\delta\mathcal{E}_4(x)$) und des elektrischen Potentials in Gl. (4.3) (bezeichnet mit $\delta\varphi_1(x)$ bis $\delta\varphi_4(x)$) zusammengefasst:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{E}_1(x) &= -\frac{\varrho_p \delta w_p}{\epsilon(x)} & \Rightarrow & \delta\varphi_1(x) = \int_x^{w_p} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \varrho_p \delta w_p \\ \delta\mathcal{E}_2(x) &= -\Theta(x_a - x) \frac{\delta Q_a}{\epsilon(x)} & \Rightarrow & \delta\varphi_2(x) = \Theta(x_a - x) \int_x^{x_a} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \delta Q_a \\ \delta\mathcal{E}_3(x) &= -\Theta(x_t - x) \frac{\Delta\varrho_t \delta x_t}{\epsilon(x)} & \Rightarrow & \delta\varphi_3(x) = \Theta(x_t - x) \int_x^{x_t} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \Delta\varrho_t \delta x_t \\ \delta\mathcal{E}_4(x) &= -\Theta(-x) q N_i \delta\varphi_i & \Rightarrow & \delta\varphi_4(x) = \Theta(-x) \int_x^0 \frac{dx'}{\epsilon(x')} q N_i \delta\varphi_i. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Hier sind ϱ_n und ϱ_p die Ladungsdichten am linken bzw. rechten Rand der Raumladungszone.

Definitionen. Da obige Feld- und Potential-Änderungen nur an den Orten $-w_n$, 0 , x_r , x_t , x_a und w_p ausgewertet werden müssen, ist es sinnvoll, folgende Abkürzungen einzuführen:

$$\bar{\epsilon}_n := \left(\frac{1}{w_n} \int_{-w_n}^0 \frac{dx'}{\epsilon(x')} \right)^{-1} \quad (4.9)$$

$$\bar{\epsilon}_r := \left(\frac{1}{x_r} \int_0^{x_r} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \right)^{-1} \quad (4.10)$$

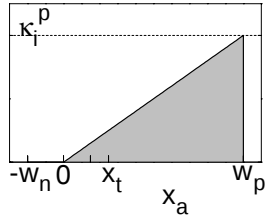
$$\bar{\epsilon}_t := \left(\frac{1}{x_t} \int_0^{x_t} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \right)^{-1} \quad (4.11)$$

$$\bar{\epsilon}_a := \left(\frac{1}{x_a} \int_0^{x_a} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \right)^{-1} \quad (4.12)$$

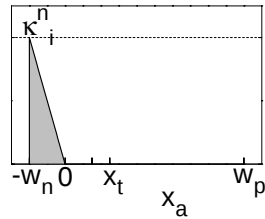
$$\bar{\epsilon}_p := \left(\frac{1}{w_p} \int_0^{w_p} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \right)^{-1}. \quad (4.13)$$

Die Größen $\bar{\epsilon}_n$, $\bar{\epsilon}_r$, $\bar{\epsilon}_t$, $\bar{\epsilon}_a$ und $\bar{\epsilon}_p$ kann man als invers gemittelte Dielektrizitätskonstanten bezeichnen. In homogenem Material stellen sie einfach die Dielektrizitätskonstanten in den entsprechenden Bereichen dar.

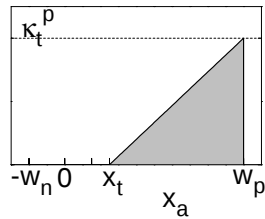
In den weiter unten abgeleiteten Gleichungen tauchen verschiedene Gewichtungs-Terme auf, die vom Ort x_a der Zusatzladung δQ_a abhängen und Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Um übersichtlichere Gleichungen zu erhalten, definiere für diese Terme Abkürzungen κ_i^p , κ_i^n , κ_t^p , κ_t^n , κ_{ip}^i , κ_{np}^i , κ_{nt}^i und κ_{nt}^i :



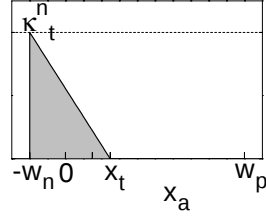
$$\kappa_i^p := \Theta(x_a) \frac{\frac{x_a}{\bar{\epsilon}_a} - \frac{0}{\bar{\epsilon}_p}}{\frac{w_p}{\bar{\epsilon}_p} - \frac{0}{\bar{\epsilon}_p}} \quad (4.14)$$



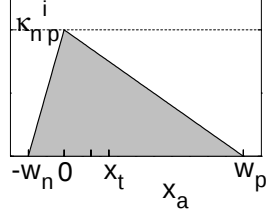
$$\kappa_i^n := \Theta(-x_a) \frac{\frac{-x_a}{\bar{\epsilon}_a} - \frac{-w_n}{\bar{\epsilon}_n}}{\frac{0}{\bar{\epsilon}_n} - \frac{-w_n}{\bar{\epsilon}_n}} \quad (4.15)$$



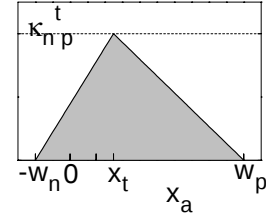
$$\kappa_t^p := \Theta(x_a - x_t) \frac{\frac{x_a}{\bar{\epsilon}_a} - \frac{x_t}{\bar{\epsilon}_t}}{\frac{w_p}{\bar{\epsilon}_p} - \frac{x_t}{\bar{\epsilon}_t}} \quad (4.16)$$



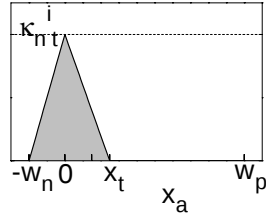
$$\kappa_t^n := \Theta(x_t - x_a) \frac{\frac{x_t}{\bar{\epsilon}_t} - \frac{x_a}{\bar{\epsilon}_a}}{\frac{x_t}{\bar{\epsilon}_t} + \frac{w_n}{\bar{\epsilon}_n}} \quad (4.17)$$



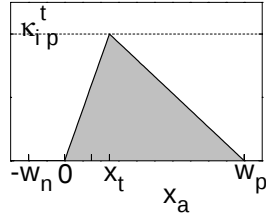
$$\kappa_{np}^i := 1 - \kappa_i^n - \kappa_i^p \quad (4.18)$$



$$\kappa_{np}^t := 1 - \kappa_t^n - \kappa_t^p \quad (4.19)$$



$$\kappa_{nt}^i := (\kappa_t^n - \kappa_i^n) \frac{\frac{x_t}{\bar{\epsilon}_t} + \frac{w_n}{\bar{\epsilon}_n}}{\frac{x_t}{\bar{\epsilon}_t}} \quad (4.20)$$



$$\kappa_{ip}^t := (\kappa_i^p - \kappa_t^p) \frac{\frac{w_p}{\bar{\epsilon}_p}}{\frac{x_t}{\bar{\epsilon}_t}}. \quad (4.21)$$

Links neben die Definitionen dieser Koeffizienten κ_i^p bis κ_{nt}^i habe ich jeweils eine kleine Abbildung gesetzt, die den Wert des dazugehörigen Koeffizienten als Funktion des Ortes x_a der Zusatzladung δQ_a für ein System mit konstantem $\epsilon(x)$ zeigt. Falls $\epsilon(x)$ nicht konstant ist, können sich nur die Flanken der gezeigten Kurven ändern, nicht aber die Maxima oder die Bereiche, in denen die Koeffizienten gleich null sind. Die Nomenklatur der Koeffizienten ist an den Kurvenverlauf angelehnt: Subskript bedeutet Wert 0, Superskript bedeutet Wert 1 an der dem Index entsprechenden Stelle.

Ich führe drei weitere Größen $\bar{\varrho}_i$, $\bar{\varrho}_t$ und $\bar{\varrho}_r$ ein, die sich im Folgenden als nützlich erweisen werden:

$$\bar{\varrho}_i := \frac{\int_0^{w_p} \frac{\rho(x') dx'}{\epsilon_i}}{\int_0^{w_p} \frac{dx'}{\epsilon(x')}} = -\frac{\mathcal{E}_i}{\frac{w_p}{\bar{\epsilon}_p}} \quad (4.22)$$

$$\bar{\varrho}_t := \frac{\frac{w_p}{x_t} \frac{\int_{x_t}^{w_p} \frac{\rho(x') dx'}{\epsilon_t}}{\int_{x_t}^{w_p} \frac{dx'}{\epsilon(x')}} = -\frac{\mathcal{E}_t}{\frac{w_p}{\epsilon_p} - \frac{x_t}{\epsilon_t}} \quad (4.23)$$

$$\bar{\varrho}_r := \frac{\frac{w_p}{x_r} \frac{\int_{x_r}^{w_p} \frac{\rho(x') dx'}{\epsilon_r}}{\int_{x_r}^{w_p} \frac{dx'}{\epsilon(x')}} = -\frac{\mathcal{E}_r}{\frac{w_p}{\epsilon_p} - \frac{x_r}{\epsilon_r}}, \quad (4.24)$$

wobei $\mathcal{E}_i$, $\mathcal{E}_t$ und $\mathcal{E}_r$ die Werte des elektrischen Feldes an den Orten 0, x_t , und x_r darstellen. Die Größen $\bar{\varrho}_i$, $\bar{\varrho}_t$ und $\bar{\varrho}_r$ stellen mittlere Ladungsdichten in den Intervallen $[0, w_p]$, $[x_t, w_p]$ bzw. $[x_r, w_p]$ dar, wenn man von der Modifikation durch eine mögliche Ortsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten absieht.

Auflösung der Gleichungen. Wertet man Gl. (4.3) an den Stellen $x = x_t$, $x = 0$ und $x = -w_n$ aus und setzt die Randbedingungen (4.4) bis (4.7) ein, so erhält man mit den oben eingeführten Abkürzungen (4.14) bis (4.22):

$$\begin{aligned} \delta\varphi_t &= \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} - \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) \varrho_p \delta w_p + \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} - \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) \kappa_t^p \delta Q_a \\ \delta\varphi_i &= \frac{w_p}{\epsilon_p} \varrho_p \delta w_p + \frac{w_p}{\epsilon_p} \kappa_i^p \delta Q_a + \frac{x_t}{\epsilon_t} \left(-\frac{\Delta\varrho_t}{\mathcal{E}_t}\right) \delta\varphi_t \\ \delta\varphi_n &= \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{w_p}{\epsilon_p}\right) \varrho_p \delta w_p + \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_a}{\epsilon_a}\right) \delta Q_a + \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) \left(-\frac{\Delta\varrho_t}{\mathcal{E}_t}\right) \delta\varphi_t + \frac{w_n}{\epsilon_n} q N_i \delta\varphi_i \end{aligned} \quad (4.25)$$

Diese Gleichungen kann man jetzt von oben nach unten ineinander einsetzen, und unter Verwendung von Gl. (4.5) ergibt sich dann für die Umladung $\delta Q_p = \varrho_p \delta w_p$ am rechten Rand der Raumladungszone:

$$\delta Q_p = -\frac{\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_a}{\epsilon_a} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) \kappa_t^p + q N_i \frac{w_n}{\epsilon_n} \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} \kappa_i^p + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \frac{x_t}{\epsilon_t} \kappa_t^p\right)}{\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) + q N_i \frac{w_n}{\epsilon_n} \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \frac{x_t}{\epsilon_t}\right)} \delta Q_a. \quad (4.26)$$

Man beachte, dass sich $\Delta\varrho_t/\varrho_t$ im Falle homogenen Materials auf N_t/N_A reduziert, wobei N_A die homogene Dotierung im p-Material darstellt. Setzt man dieses Ergebnis (4.26) wiederum in die Gln. (4.25) ein, so erhält man die übrigen differentiellen Ladungsänderungen $\delta Q_t = \Delta\varrho_t \delta x_t$, $\delta Q_i = q N_i \delta\varphi_i$ und $\delta Q_n = \varrho_n \delta w_n$ in Abhängigkeit von der Zusatzladung δQ_a :

$$\delta Q_t = -\frac{\frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) \kappa_{np}^t + q N_i \frac{w_n}{\epsilon_n} \left(\frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \frac{x_t}{\epsilon_t} \kappa_{ip}^t\right)}{\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) + q N_i \frac{w_n}{\epsilon_n} \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \frac{x_t}{\epsilon_t}\right)} \delta Q_a \quad (4.27)$$

$$\delta Q_i = -\frac{q N_i \frac{w_n}{\epsilon_n} \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} \kappa_{np}^i + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \frac{x_t}{\epsilon_t} \kappa_{nt}^i\right)}{\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) + q N_i \frac{w_n}{\epsilon_n} \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \frac{x_t}{\epsilon_t}\right)} \delta Q_a \quad (4.28)$$

$$\delta Q_n = -\frac{\frac{w_p}{\epsilon_p} - \frac{x_a}{\epsilon_a} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) \kappa_{nt}^n + q N_i \frac{w_n}{\epsilon_n} \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) \kappa_{ni}^n}{\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t}\right) + q N_i \frac{w_n}{\epsilon_n} \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \frac{x_t}{\epsilon_t}\right)} \delta Q_a. \quad (4.29)$$

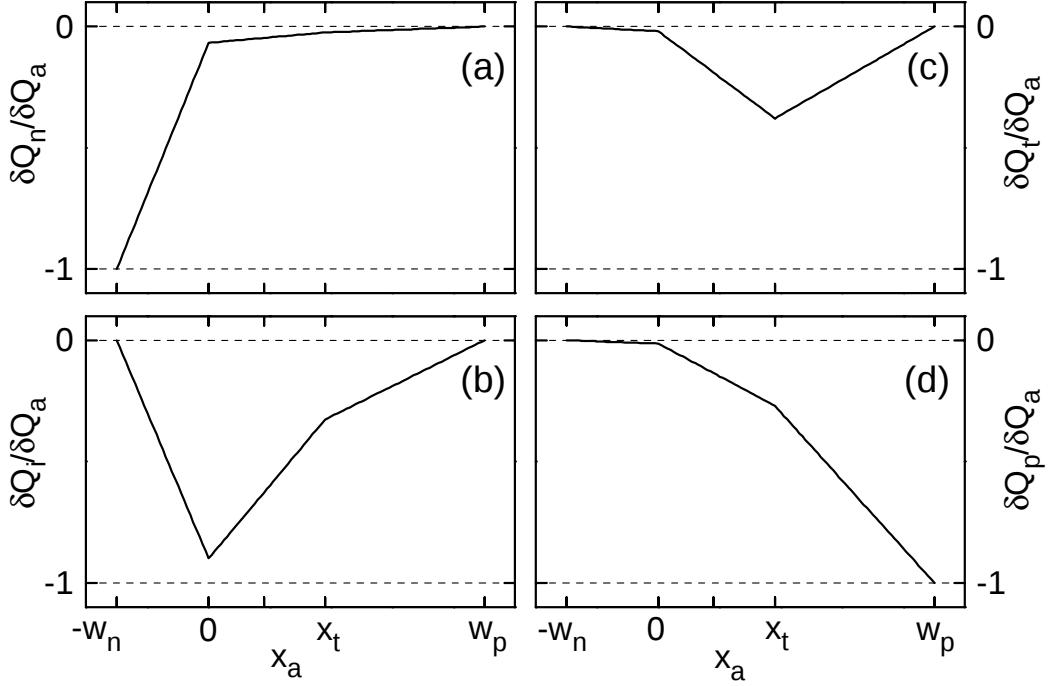


Abbildung 4.2: Die Verteilung der Kompensationsladung zur Zusatzladung δQ_a auf die Orte w_p , 0 , x_t und w_p . Dargestellt sind die differentiellen Ladungsänderungen (a) δQ_n , (b) δQ_i , (c) δQ_t und (d) δQ_p in Einheiten von δQ_a als Funktion der Lage x_a der Zusatzladung δQ_a (gewählte Parameter: $\epsilon(x) = 10\epsilon_0$, $\varrho_p/q = -5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$, $\varrho_n/q = 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $\Delta\varrho_t/q = -7^{15}/\text{cm}^3$, $N_i = 5 \times 10^{12}/\text{eVcm}^2$, $w_n = 1.5 \times 10^{-5}\text{cm}$, $w_p = 0.45 \times 10^{-4}\text{cm}$ und $x_t = 1.9 \times 10^{-5}\text{cm}$).

Zur Veranschaulichung zeige ich in Abb. 4.2 diese vier Ladungsänderungen als Funktion von x_a für ein homogenes Beispielsystem. Man sieht sehr schön, wie sich die Kompensationsladung entsprechend den Abständen von der Zusatzladung δQ_a auf die Orte $-w_n$, $x = 0$, x_t und w_p verteilt: Je näher sich die Zusatzladung an einem dieser Orte befindet, desto größer ist die Kompensationsladung an der entsprechenden Stelle. Für Abb. 4.2 wurde eine große Grenzflächen-Zustandsdichte N_i von $5 \times 10^{12}/\text{eVcm}^2$ angenommen (zum Vergleich: Eine Zustandsdichte von $10^{14}/\text{cm}^2$ entspräche einem Zustand pro Einheitszelle des Gitters; im gezeigten Beispiel beträgt die integrierte negative Raumladung $3.6 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$). Eine Grenzflächen-Zustandsdichte in dieser Größenordnung ist für die untersuchten ZnO/CdS/CIGS -Heterostrukturen durchaus realistisch [116]. Die hohe Grenzflächen-Zustandsdichte schlägt sich darin nieder, dass die Zusatzladung δQ_a durch die Grenzflächenzustände zur jeweils abgewandten Seite der Raumladungszone hin fast vollständig abgeschirmt wird. Außerdem bewirkt eine Zusatzladung δQ_a , die sich direkt an der Grenzfläche befindet, praktisch nur eine Umladung der Grenzflächenzustände. Die Gln. (4.26)-(4.29) werden

in diesem Fall durch die Terme proportional zu N_i dominiert.

Mit den Gln. (4.26)-(4.29) sind die Veränderung des Bandpotential-Verlaufs und die damit verbundenen Umladungen bekannt. Nun gilt es, hieraus die zu erwartenden Veränderungen der messbaren elektrischen Kenngrößen zu bestimmen. Dies geschieht in den folgenden Unterabschnitten.

4.1.2.3 Änderung der Raumladungszonen-Kapazität

Zunächst berechne ich die differentielle Änderung δC der Raumladungszonen-Kapazität. Die Kapazität C der Raumladungszone ist (bezogen auf die Probenfläche)

$$C = \frac{1}{\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{w_p}{\epsilon_p}}. \quad (4.30)$$

Zusammen mit $\delta Q_p = \varrho_p \delta w_p$ und $\delta Q_n = \varrho_n \delta w_n$ ergibt sich die differentielle Änderung δC der Kapazität C zu

$$\delta C = C^2 \left(\frac{-\delta Q_n}{\varrho_n \bar{\epsilon}_n} - \frac{-\delta Q_p}{-\varrho_p \bar{\epsilon}_p} \right). \quad (4.31)$$

Man beachte, dass beide Umladungen δQ_n und δQ_p das entgegengesetzte Vorzeichen wie δQ_a haben und ϱ_p negativ ist. Abbildung 4.3 zeigt die differentielle Änderung der verschiedenen im Folgenden berechneten elektrischen Kenngrößen in Abhängigkeit von der Lage x_a der Zusatzladung δQ_a . Dabei wurden für CIGS-Zellen möglichst realistische Parameter gewählt. Es geht hier nicht um einen numerischen Fit mit exakter Anpassung aller beteiligten Parameter. Vielmehr soll die Essenz der (nicht ganz trivialen) Gleichungen an einem wirklichkeitsnahen Beispiel verdeutlicht werden. Ich werde dabei versuchen, die Eigenschaften der Gleichungen herauszuarbeiten, die nicht oder nur wenig von der speziellen Wahl der Parameter abhängen. Besonders betonen möchte ich, dass im gezeigten Beispiel die Zusatzladung *negativ* ist. In Abb. 4.3(e) ist die Kapazitäts-Änderung δC als Funktion von x_a dargestellt.

Für eine Zusatzladung unmittelbar am linken Rand der Raumladungszone dominiert der linke Term in Gl. (4.31). Dort hat die Kapazitäts-Änderung δC das gleiche Vorzeichen wie die Zusatzladung. Für eine Zusatzladung am rechten Rand der Raumladungszone dominiert der rechte Term. Dort hat δC genau das entgegengesetzte Vorzeichen wie δQ_a (vergleiche Gln. (4.26) und (4.29) sowie Abb. 4.2). Im gezeigten Beispiel (Abb. 4.3(a)) fällt der Nulldurchgang der differentiellen Kapazitätsänderung δC fast genau auf $x_a = 0$. Dies liegt zum einen an der großen Grenzflächen-Zustandsdichte N_i , zum anderen an der großen Ladungsdichte ϱ_n am linken Rand der Raumladungszone (im Vergleich zur Ladungsdichte ϱ_p am rechten Rand der Raumladungszone).

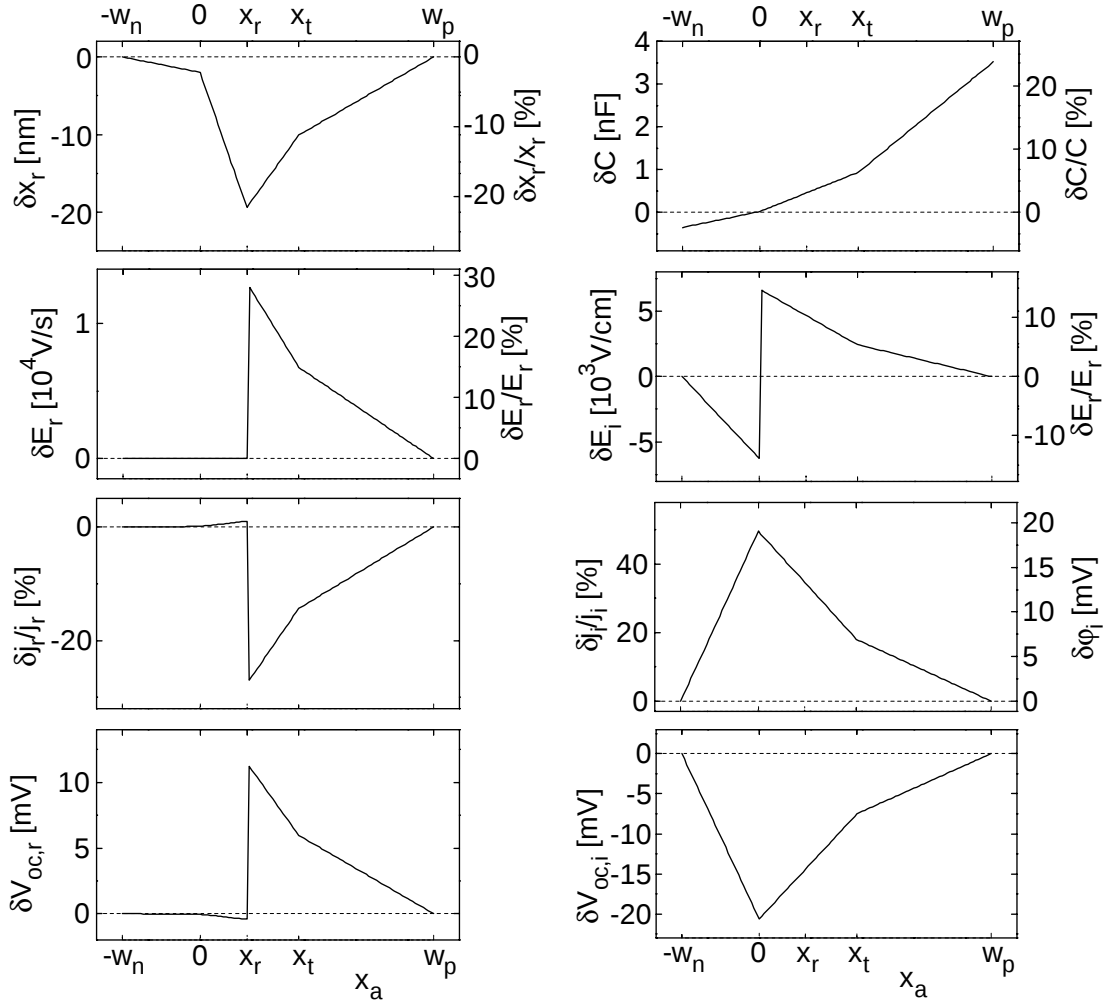


Abbildung 4.3: Darstellung der Änderung (a) des Ortes der Rekombinationszone (δx_r), (b) des elektrischen Feldes (δE_r) am Ort der Rekombinationszone, (c) des Volumen-Rekombinationsstroms (δj_r), (d) der Leerlaufspannung für eine Volumen-dominierte Solarzelle ($\delta V_{oc,r}$), (e) der Raumladungszonen-Kapazität (δC), (f) des elektrischen Feldes an der Grenzfläche (δE_i), (g) des Grenzflächen-Rekombinationsstroms (δj_i) und (h) der Leerlaufspannung einer Grenzflächen-dominierten Solarzelle ($\delta V_{oc,i}$) als Funktion der Lage x_a der Zusatzladung δQ_a . Die Zusatzladung beträgt hier 20% der integrierten Raumladung im p-Gebiet und ist *negativ* (Parameter: siehe Abb. 4.2).

Hat man eine Vorstellung von der räumlichen Verteilung der Zusatzladung in einem realen Heteroübergang, so kann man aus dem Vorzeichen einer gemessenen Kapazitätsänderung δC auf das Vorzeichen der zugrunde liegenden Zusatzladung δQ_a schließen. Im Fall der CIGS-Solarzellen ist es unwahrscheinlich, dass eine sich Zusatzladung auf das ZnO -Gebiet (d.h. auf den linken Teil der Raumladungszonen) konzentriert (siehe unten). Daher bedeutet eine *Erhöhung* der

Kapazität eine *negative* Zusatzladung und legt damit auch die erwarteten Vorzeichen aller anderen im Folgenden berechneten Änderungen fest. Diese Tatsache stellt den Schlüssel zur Interpretation der Messergebnisse zu den verschiedenen Relaxationsphänomenen in CIGS-Solarzellen dar (siehe Abschnitt 6.2).

4.1.2.4 Änderung der Volumenrekombination

Wie bereits in den Modell-Voraussetzungen angedeutet wurde, möchte ich hier nur die Änderung des Volumen-Rekombinationsstroms unter positiver Vorspannung berechnen. Dieser bestimmt den positiven Ast der Kennlinie und damit die Leerlaufspannung der Solarzelle. Wie bereits in den Modell-Voraussetzungen erwähnt, konzentriert sich die Volumenrekombination innerhalb der Raumladungszone auf einen schmalen Bereich [156], den ich *Rekombinationszone* nenne. Die Lage x_r dieser Rekombinationszone ist bestimmt durch den Wert des Bandpotentials, an dem die Einfangraten von Elektronen und Löchern in die Störstelle gleich sind. Ihre räumliche Breite ist gegeben durch $\pi kT/q\mathcal{E}_r$. Aufgrund der Zusatzladung δQ_a kann sich sowohl die Lage x_r als auch das elektrische Feld $\mathcal{E}_r$ der Rekombinationszone ändern. Ersteres (δx_r) kann den Rekombinationsstrom aufgrund einer Material-Inhomogenität beeinflussen. Letzteres ($\delta \mathcal{E}_r$) wirkt sich zum einen auf die Breite der Rekombinationszone aus. Zum anderen kann eine Änderung des elektrischen Feldes die effektiven Einfangraten in die Störstelle beeinflussen, falls Tunneln eine Rolle spielt [66, 160, 136].

Änderung der Lage der Rekombinationszone. Zunächst soll die Änderung δx_r der Lage der Rekombinationszone berechnet werden. Dazu wertet man Gl. (4.3) in x_r aus, um die differentielle Änderung $\delta \varphi_r$ des elektrischen Potentials am Ort der Rekombinationszone zu bestimmen. Die Verschiebung des Ortes x_r der Rekombinationszone ergibt sich dann zu:

$$\begin{aligned} \delta x_r &= -\frac{1}{\mathcal{E}_r} \delta \varphi_r \\ &= -\frac{1}{\mathcal{E}_r} \left(\left(\frac{w_p}{\epsilon_p} - \frac{x_r}{\epsilon_r} \right) \delta Q_p + \Theta(x_t - x_r) \left(\frac{x_t}{\epsilon_t} - \frac{x_r}{\epsilon_r} \right) \delta Q_t \right. \\ &\quad \left. + \Theta(x_a - x_r) \left(\frac{x_a}{\epsilon_a} - \frac{x_r}{\epsilon_r} \right) \delta Q_a \right), \end{aligned} \quad (4.32)$$

wobei δQ_t und δQ_p gemäß Gln. (4.27) und (4.26) von δQ_a abhängen. Das Bandpotential an einem Ort x innerhalb der Raumladungszone ist bestimmt durch die Randbedingungen am rechten Rand der Raumladungszone und die Ladungsverteilung im Intervall $[x, w_p]$. Für ein homogenes System (mit homogener Bandlücken-Zustandsdichte-Verteilung und Dielektrizitätskonstante) wird sich daher der Verlauf des Bandpotentials im Intervall $[x_a, w_p]$ nicht ändern, sondern nur mit der Verschiebung δw_p des Randes der Raumladungszone im Ort verschieben. Die ersten beiden Terme in Gl. (4.32) repräsentieren die daraus resultierende Verschiebung der Rekombinationszone. Für $x < x_a$ knickt der Verlauf des Bandpo-

tentials durch den direkten Einfluss der Zusatzladung δQ_a zusätzlich ab. Daraus resultiert der dritte Term in Gl. (4.32). Abbildung 4.3(a) zeigt die Änderung δx_r der Lage der Rekombinationszone als Funktion der Lage der Zusatzladung für das Beispielsystem. Fallen die beiden Orte zusammen, so ist der Betrag von δx_r am größten. Nach links fällt δx_r zur Grenzfläche hin fast auf null ab. Dies liegt wieder an der Abschirmung durch die Grenzflächenzustände. Nach rechts fällt δx_r zum Rand der Raumladungszone auf null ab.

Die Änderung des elektrischen Feldes am Ort der Rekombinationszone.

Die Änderung $\delta \mathcal{E}_r$ des elektrischen Feldes am Ort x_a der Rekombinationszone berechnet sich analog zu Gl. (4.2), wobei zu beachten ist, dass sich auch der Ort x_r ändert:

$$\delta \mathcal{E}_r = -\frac{1}{\epsilon_r}(\delta Q_p + \Theta(x_t - x_r)\delta Q_t + \Theta(x_a - x_r)\delta Q_a - \varrho_r \delta x_r). \quad (4.33)$$

Setzt man Gl. (4.32) ein, so findet man

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}_r = -\frac{1}{\epsilon_r} & \left(\left(1 - \frac{\varrho_r}{\bar{\varrho}_r}\right) \delta Q_p + \Theta(x_a - x_r) \left(1 - \frac{\frac{x_a}{\epsilon_a} - \frac{x_r}{\epsilon_r}}{\frac{w_p}{\epsilon_p} - \frac{x_r}{\epsilon_r}} \frac{\varrho_r}{\bar{\varrho}_r}\right) \delta Q_a \right. \\ & \left. + \Theta(x_t - x_r) \left(1 - \frac{\frac{x_t}{\epsilon_t} - \frac{x_r}{\epsilon_r}}{\frac{w_p}{\epsilon_p} - \frac{x_r}{\epsilon_r}} \frac{\varrho_r}{\bar{\varrho}_r}\right) \delta Q_t \right), \end{aligned} \quad (4.34)$$

wobei δQ_t und δQ_p gemäß Gln. (4.27) und (4.26) von δQ_a abhängen. Die Änderung $\delta \mathcal{E}_r$ des elektrischen Feldes am Ort der Rekombinationszone ist in Abb. 4.3(b) dargestellt. Man beachte, dass $\delta \mathcal{E}_r$ für $x_a < x_r$ exakt gleich null ist. Dies liegt wieder daran, dass das Bandpotential (und das elektrische Feld) an jedem Punkt x innerhalb der Raumladungszone durch die Randbedingungen am rechten Rand der Raumladungszone ($x = w_p$) und die Ladungsverteilung im Intervall $[x, w_p]$ eindeutig festgelegt ist. Solange das Dotierungsprofil (und die Dielektrizitätskonstante) homogen sind, wird der Verlauf des Bandpotentials und des elektrischen Feldes im Intervall $[x_a, w_p]$ nur im Ort verschoben. Da der Ort der Rekombinationszone durch einen bestimmten Wert des Bandpotentials charakterisiert wird, kann sich das Feld an diesem Ort nicht ändern, solange die Zusatzladung δQ_a links davon gelegen ist.

Die Änderung des Volumen-Rekombinationsstroms. Aus den differentiellen Änderungen des Ortes und des elektrischen Feldes der Rekombinationszone kann nun die Änderung δj_r des Rekombinationsstroms berechnet werden. Gemäß Gl. (4.1) gilt:

$$j_r \propto \frac{N_t}{\mathcal{E}_r}. \quad (4.35)$$

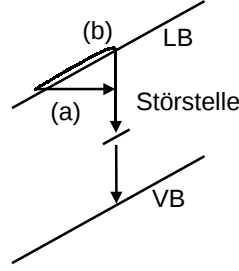


Abbildung 4.4: Schemazeichnung zur Erläuterung der tunnelassistierten Rekombination: (a) Tunneln von Elektronen aus dem Leitungsband (LB) in die Störstelle, (b) gewöhnlicher Einfang thermisch angeregter Elektronen in die Störstelle mit anschließender Rekombination ins Valenzband (VB).

Falls das Tunneln in den Störstellenzustand keine Rolle spielt (siehe unten), ist damit die relative Änderung des Rekombinationsstroms $\delta j_r/j_r$ gegeben durch

$$\frac{\delta j_r}{j_r} = \frac{\partial N_t}{\partial x_r} \frac{1}{N_t} \delta x_r - \frac{\delta \mathcal{E}_r}{\mathcal{E}_r}, \quad (4.36)$$

wobei $\partial N_t/\partial x_r$ den räumlichen Gradienten der Störstellendichte am Ort der Rekombinationszone darstellt. Von einer möglichen räumlichen Abhängigkeit der Einfangquerschnitte sei hier abgesehen. In Abb. 4.3(c) zeige ich $\delta j_r/j_r$ für das Beispielsystem. Dabei habe ich angenommen, dass der Gradient der Störstellendichte $-0.1 \times \frac{N_t}{x_r}$ beträgt (also bei konstantem Gradienten zur Grenzfläche hin um 10% zunehmen würde). In diesem Fall hat der Gradient nur einen kleinen Einfluss, denn die relativen Änderungen $\delta x_r/x_r$ und $\delta \mathcal{E}_r/\mathcal{E}_r$ sind abgesehen von Unterschieden in der Gewichtung bei verschiedener Lage x_a der Zusatzladung δQ_a immer sehr ähnlich. Vergleichbar werden die Beiträge durch δx_r und $\delta \mathcal{E}_r$ in Gl. (4.36) erst, wenn der Gradient der Störstellendichte einen Betrag von $\left| \frac{N_t}{x_r} \right|$ hat. Unter normalen Umständen sollte daher der Beitrag durch $\delta \mathcal{E}_r$ dominieren.

Tunnelassistierte Rekombination. Interessant ist der mögliche Einfluss des Tunnelns freier Ladungsträger in die Störstelle [66, 160, 136]. Bei hinreichend großem elektrischen Feld können freie Ladungsträger die Potentialbarriere des Bandpotentials durchtunneln (vgl. Abb. 4.4(a)), anstatt thermisch angeregt und auf gewöhnlichem Wege eingefangen zu werden (Abb. 4.4(b)). Dieser Vorgang ist völlig analog zur Feldemission von Elektronen. Diese sogenannte *tunnelassistierte Rekombination* kann durch eine verkleinerte effektive Einfangzeit τ_{eff} beschrieben werden [66, 136]:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\tau}{1 + \Gamma} \quad (4.37)$$

mit

$$\Gamma = 2\sqrt{3\pi} \frac{|\mathcal{E}|}{\mathcal{E}_\Gamma} \exp \left[\left(\frac{|\mathcal{E}|}{\mathcal{E}_\Gamma} \right)^2 \right] \quad (4.38)$$

und

$$\mathcal{E}_\Gamma = \frac{\sqrt{24m^*(kT)^3}}{q\hbar}. \quad (4.39)$$

Hierbei ist $\mathcal{E}$ das elektrische Feld am Ort der Störstelle, m^* die effektive Masse der freien Ladungsträger und q die Elementarladung. Bei Raumtemperatur ist $\mathcal{E}_\Gamma = 2.2 \times 10^5 \text{ V/cm}$ für eine effektive Elektronenmasse von $0.1m_0$ (Zahlenwert für CuInSe_2 entnommen aus [100, S. 45]). Im Vergleich dazu hat das elektrische Feld an der Grenzfläche einer CIGS-Solarzelle einen Wert von einigen 10^4 V/cm .

Die tunnelassistierte Rekombination führt bei Erhöhung des elektrischen Feldes am Ort der Rekombinationszone zu einer Verkleinerung der Einfangszeiten. Dieser Effekt wirkt also der Erniedrigung des Rekombinationsstroms durch die Verkleinerung der Rekombinationszone entgegen. Bei Raumtemperatur heben sich diese beiden Effekte bei einem elektrischen Feld von $\mathcal{E}_r = 0.9 \times 10^5 \text{ V/cm}$ gerade auf. Ein so großes elektrisches Feld am Ort der Rekombinationszone würde man erst bei einer (homogenen) Ladungsdichte von etwa $10^{17} / \text{cm}^3$ erwarten. Im niedrig dotierten CIGS ($10^{15} / \text{cm}^3$ – $10^{16} / \text{cm}^3$) muss man daher zumindest bei Raumtemperatur nicht mit der tunnelassistierte Rekombination rechnen.

Einfluss einer möglichen Änderung der Störstellendichte. Wie in der Einleitung zu diesem Abschnitt erwähnt, ist neben einer zusätzlichen Raumladung auch eine direkte Veränderung δN_t der Dichte der (aktiven) Rekombinations-Zentren am Ort der Rekombinationszone denkbar. Zusammen ergibt sich dann für die Änderung δj_r des Rekombinationsstroms

$$\frac{\delta j_r}{j_r} = \frac{\partial N_t}{\partial x_r} \frac{1}{N_t} \delta x_r - \frac{\delta \mathcal{E}_r}{\mathcal{E}_r} + \frac{\delta N_t}{N_t}. \quad (4.40)$$

Der Beitrag einer direkten Änderung der Störstellendichte taucht nur in der Änderung des Rekombinationsstroms auf. Das führt zu einer Veränderung der relativen Amplituden der erwarteten Effekte. Man bedenke z.B. den Fall einer zusätzlichen negativen Raumladung im p-Gebiet, die durch eine erhöhte Dichte an Rekombinations-Störstellen verursacht wird. Hier wirkt die Erhöhung der Dichte der Rekombinations-Störstellen der Verkleinerung der Rekombinationszone durch die Felderhöhung entgegen. Die Zusatzladung wird sich im Intervall $[0, x_t]$ befinden. Je nach relativer Lage vom Ort x_t der Störstellen-Umladung und dem Ort x_r der Rekombinationszone kann es dann sogar sein, dass die Änderung des Rekombinationsstroms positiv statt negativ wird (vergleiche Abb. 4.3(c)). Zumindest würde man einen deutlich kleineren Effekt im Rekombinationsstrom als in der Raumladungszonen-Kapazität erwarten.

4.1.2.5 Änderung der Grenzflächenrekombination

Die Grenzflächenrekombination unterscheidet sich von der Volumenrekombination grundsätzlich dadurch, dass sie ortsgebunden ist. Daher ist sie bestimmt durch die Störstellen-Konzentration an der Grenzfläche und das Bandpotential an dieser Stelle. Die Grenzflächenrekombination ist dann am größten, falls die Einfangraten von freien Elektronen und Löchern gleich sind, d.h., bei gleichen Einfangquerschnitten, falls die Konzentrationen von freien Löchern und Elektronen gleich sind.

Grenzflächenrekombination ohne den Einfluss des elektrischen Feldes.

Im stark asymmetrischen Heteroübergang der CIGS-Zellen ist das Fermi-niveau an der Grenzfläche viel näher am Leitungsband als am Valenzband. Hier ist die Grenzflächenrekombination begrenzt durch die (sehr kleine) freie Löcherdichte an der Grenzfläche. Für den Grenzflächen-Rekombinationsstrom j_i gilt (nach [11, S. 257f.])

$$j_i = j_{i,0} \exp\left(\frac{q\varphi_i}{kT}\right). \quad (4.41)$$

Die Größe $j_{i,0}$ ist bestimmt durch die Störstellen-Konzentration und den Einfangquerschnitt für Löcher an der Grenzfläche. Die differentielle Änderung des Bandpotentials an der Grenzfläche wurde oben berechnet (siehe Gl. (4.28)). Damit wird die differentielle Änderung δj_i des Grenzflächen-Rekombinationsstroms

$$\frac{\delta j_i}{j_i} = \frac{q}{kT} \delta \varphi_i = \frac{q}{kT} \frac{\delta Q_i}{qN_i}. \quad (4.42)$$

Für das Beispielsystem ist $\frac{\delta j_i}{j_i}$ in Abb. 4.3(g) aufgetragen. Wie zu erwarten, ist δj_i am größten für eine Zusatzladung direkt an der Grenzfläche und fällt zu den Rändern der Raumladungszone hin auf null ab. Man beachte, dass die Änderung des Grenzflächen-Rekombinationsstroms genau das umgekehrte Vorzeichen hat wie die Änderung des Volumen-Rekombinationsstroms. Dieser Unterschied wird später zur Identifikation des dominanten Rekombinationspfades in CIGS-Solarzellen dienen.

Der Einfluss des elektrischen Feldes an der Grenzfläche. In obiger Gleichung (4.42) wurde ein möglicher Einfluss der Änderung des elektrischen Feldes an der Grenzfläche vernachlässigt. Auch an der Grenzfläche ist natürlich eine Modifikation durch tunnelassistierte Rekombination denkbar. Analog zu Gl. (4.34) ergibt sich für die differentielle Änderung $\delta \mathcal{E}_i$ des elektrischen Feldes an der Grenzfläche

$$\delta \mathcal{E}_i = -\frac{1}{\epsilon_i} (\delta Q_p + \Theta(x_a) \delta Q_a + \delta Q_t + \frac{1}{2} \delta Q_i). \quad (4.43)$$

Hierbei sei das elektrische Feld an der Grenzfläche als Mittelwert zwischen links- und rechtsseitigem Grenzwert definiert (daher der Faktor $\frac{1}{2}$ vor δQ_i). Die Feldänderung $\delta \mathcal{E}_i$ als Funktion von x_a ist in Abb. 4.3(f) gezeigt. Bemerkenswert ist der Vorzeichenwechsel in 0. Befindet sich die Zusatzladung im rechten Teil der Raumladungszone (im p-Gebiet), so bewirkt die tunnelassistierte Grenzflächenrekombination eine zusätzliche Veränderung des Rekombinationsstroms in die gleiche Richtung. Befindet sie sich im n-Gebiet, so ist es umgekehrt. Einen Vorzeichenwechsel der Änderung δj_i des Grenzflächen-Rekombinationsstroms kann der Tunnel-Effekt also nur bewirken, falls die Zusatzladung sich im linken Teil der Raumladungszone befindet (in $x < 0$).

Neben der Tunnel-assistierten Rekombination ist ein weiterer Einfluss des elektrischen Feldes an der Grenzfläche denkbar. Es kann nämlich sein, dass der Grenzflächen-Rekombinationsstrom nicht nur durch den Einfang der Löcher an der Grenzfläche begrenzt ist, sondern auch durch den Diffusions-Transport der Löcher zur Grenzfläche hin. Nach der *kombinierten thermionischen Emissions- und Diffusions-Theorie* (engl. *combined thermionic-emission/diffusion theory*) [149] gilt dann für die Grenzflächen-Rekombinations-Stromdichte j_i :

$$j_i = \frac{qN_v v_i}{1 + \frac{v_i}{v_d}} \exp\left(\frac{q\varphi_i - E_f}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right). \quad (4.44)$$

Dabei ist N_v die effektive Zustandsdichte im Valenzband, v_i die *Grenzflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit*, v_d *Diffusionsgeschwindigkeit*, φ_i das Bandpotential an der Grenzfläche (gerechnet vom rechten Rand w_p der Raumladungszone, es ist $\varphi_i < 0$), E_f der Abstand des Ferminiveaus vom Valenzband im neutralen Volumen der p-Seite und V die angelegte Spannung. Die Grenzflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit v_i charakterisiert die Rekombinations-Zentren an der Grenzfläche, während die Diffusionsgeschwindigkeit v_d den Löchertransport zur Grenzfläche hin beschreibt. Für letztere gilt im einfachsten Fall

$$v_d = \mu_p \mathcal{E}_i, \quad (4.45)$$

wobei μ_p die Beweglichkeit der Löcher im p-Gebiet darstellt. Die Änderung des Grenzflächen-Rekombinationsstroms wird damit (wiederum unter Vernachlässigung der tunnelassistierten Rekombination)

$$\frac{\delta j_i}{j_i} = \frac{q}{kT} \frac{\delta Q_i}{qN_i} + \frac{v_i}{v_i + \mu_p \mathcal{E}_i} \frac{\delta \mathcal{E}_i}{\mathcal{E}_i}. \quad (4.46)$$

Für eine Löcherbeweglichkeit von $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einem elektrischen Feld von $5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ ist die Diffusionsgeschwindigkeit $v_d = 5 \times 10^6 \text{ cm/s}$. Die Oberflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit v_i ist prinzipiell begrenzt durch die thermische Geschwindigkeit, also etwa $3 \times 10^6 \text{ cm/s}$ für Löcher in CIGS (siehe Abschnitt 3.2.2). In guten Solarzellen ist die Grenzflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit deutlich kleiner. Daher kann dieser Einfluss des elektrischen Feldes an der Grenzfläche vernachlässigt werden.

4.1.2.6 Änderung der Leerlaufspannung

Aus der in den beiden letzten Unterabschnitten bestimmten Änderungen der Rekombinationsströme des Heteroübergangs lässt sich jeweils die zu erwartende Änderung der Leerlaufspannung berechnen. Hierbei betrachte ich zwei Fälle, wobei jeweils einer der beiden Rekombinationsmechanismen die Vorwärts-Charakteristik der Solarzelle deutlich dominiert und damit die Leerlaufspannung begrenzt. Für den Fall, dass die Volumenrekombination größer ist, bezeichne ich die zu erwartende Änderung der Leerlaufspannung mit $\delta V_{oc,r}$. Falls die Grenzflächenrekombination überwiegt, sei die Spannungsänderung $\delta V_{oc,i}$.

Zur Berechnung gehe ich von einer einfachen exponentiellen Diodenkennlinie mit einer Idealität n ungleich eins aus:

$$j = j_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - j_g. \quad (4.47)$$

Hierbei ist j_g der photogenerierte Strom, j_0 der Sperrstrom, der durch den dominanten Rekombination-Mechanismus bestimmt ist. Die Idealitäten des Volumen- und des Grenzflächen-bestimmten Heteroübergangs seien n_r bzw. n_i . Die Idealität eines Volumen-bestimmten Heteroübergangs ist im einfachsten Fall gleich zwei [156]. Tatsächlich misst man in CIGS-Solarzellen Idealitäten zwischen eins und zwei. Dies lässt sich für einen Volumen-bestimmten Heteroübergang durch eine geeignete (energetische) Verteilung von Störstellen-Zuständen erklären [195, 194]. Die Idealität eines Grenzflächen-bestimmten n⁺p Heteroübergangs ist bestimmt durch das Verhältnis der Gesamtspannung durch die auf der p-Seite abfallende Spannung [154]. Für die gezeigten Beispiele setze ich eine typische an CIGS-Solarzellen gemessene Idealität von 1.6 ein.

Aus Gl. (4.47) ergeben sich folgende Ausdrücke für die differentielle Änderung $\delta V_{oc,r}$ und $\delta V_{oc,i}$ in dem Volumen- bzw. Grenzflächen-bestimmten Heteroübergang:

$$\delta V_{oc,r} = -n_r \frac{kT}{q} \frac{\delta j_r}{j_r} \quad \text{und} \quad (4.48)$$

$$\delta V_{oc,i} = -n_i \delta \varphi_i = -n_i \frac{kT}{q} \frac{\delta j_i}{j_i}. \quad (4.49)$$

Diese Spannungsänderungen sind in Abb. 4.3(d) und (h) gezeigt. Befindet sich die Zusatzladung im p-Gebiet (d.h. im rechten Teil des Heteroübergangs), so erwartet man im Volumen-bestimmten Heteroübergang einen umgekehrten Effekt zu dem im Grenzflächen-bestimmten Heteroübergang. Hat man mit Hilfe einer Kapazitätsmessung geklärt, welches Vorzeichen die Zusatzladung hat, so kann man aus dem Vorzeichen der beobachteten V_{oc} -Relaxation auf den dominanten Rekombinationsmechanismus in der Solarzelle schließen. Haben Kapazitätsänderung und V_{oc} -Relaxation das gleiche Vorzeichen, so ist Volumenrekombination der

vorherrschende Verlustmechanismus, andernfalls Rekombination an der Grenzfläche.

Die Änderung δV_{oc} der Leerlaufspannung bewirkt auch eine Änderung (um $-\delta V_{\text{oc}}$) der Bandverbiegung bei Beleuchtung unter Leerlaufbedingungen. Diese müsste auf der rechten Seite von Gl. (4.5) berücksichtigt werden, d.h.:

$$\delta\varphi_n = \sum_j \delta\varphi_j(-w_n) = \sum_j \int_{-w_n}^{x_j} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \delta Q_j = -\delta V_{\text{oc}}. \quad (4.50)$$

Die Summanden $\delta\varphi_j(-w_n)$ in Gl. (4.50) sind von der Größenordnung $\frac{w_p}{\epsilon} \delta Q_a$. Die relativen Änderungen $\delta j_r/j_r$ und $\delta j_i/j_i$ der Rekombinationsströme in den Gln. (4.48) und (4.49) sind von der Größenordnung $\delta Q_a/\bar{\varrho}_i w_p$. Für die beiden Fälle eines Volumen- bzw. Grenzflächen-dominierten Heteroübergangs kann man damit das Verhältnis zwischen der Änderung δV_{oc} der Leerlaufspannung und den in Gl. (4.50) eingehenden Potentialänderungen $\delta\varphi_j(-w_n)$ wie folgt abschätzen:

$$\frac{\delta V_{\text{oc},r}}{\delta\varphi_j(-w_n)} \approx \frac{kT}{q\varphi_b} \quad (4.51)$$

$$\frac{\delta V_{\text{oc},i}}{\delta\varphi_j(-w_n)} \approx \frac{\bar{\varrho}_i w_p}{\varphi_b q N_i}. \quad (4.52)$$

Dabei ist kT die thermische Energie, φ_b die Bandverbiegung und $\bar{\varrho}_i w_p$ die totale Raumladung im p-Gebiet. Für einen Volumen-dominierten Heteroübergang ist die Änderung $\delta V_{\text{oc},r}$ der Leerlaufspannung also bei Raumtemperatur und einer angenommenen Bandverbiegung von 1V etwa um einen Faktor 40 kleiner als die anderen Potentialänderungen $\delta\varphi_j(-w_n)$ und damit in Gl. (4.50) vernachlässigbar. Im Falle der Grenzflächen-dominierten Solarzelle wird die Grenzflächen-Zustandsdichte typischerweise so groß sein, dass das gleiche gilt. Bemerkenswert ist, dass $\delta V_{\text{oc},r}$ proportional zur Temperatur ist, während $\delta V_{\text{oc},i}$ nicht von der Temperatur abhängt, oder sogar mit abnehmender Temperatur zunimmt (wenn man den Einfluss der tunnelassistierten Rekombination berücksichtigt). Zu tiefen Temperaturen hin sollte also in jedem Fall $\delta V_{\text{oc},i}$ dominieren.

4.1.3 Diskussion des differentiellen Modells

In den vorangegangenen Unterabschnitten habe ich die Auswirkungen einer differentiell kleinen, räumlich lokalisierten Zusatzladung δQ_a innerhalb der Raumladungszone eines recht allgemeinen Heteroübergangs berechnet. Ausgangspunkt war zum einen die Erkenntnis, dass im CIGS als einem Material, das persistente Photoleitung zeigt, nach Beleuchtung mit einer persistent erhöhten Ladungsdichte innerhalb der Raumladungszone zu rechnen ist. Zum Anderen kann das Konzept der Zusatzladung ganz allgemein als Grundlage zur Modellierung von

Tabelle 4.1: Vorzeichen der Auswirkungen einer Zusatzladung innerhalb der Raumladungszone eines Heteroübergangs in Abhängigkeit von der Lage x_a und dem Vorzeichen der Zusatzladung δQ_a . Ein kleiner absoluter Effekt ist durch eingeklammerte Symbole angedeutet. Die Tabelle enthält Spalten für die Änderung der Raumladungszonen-Kapazität (δC), des Grenzflächen-Rekombinationsstroms (δj_i), des Volumen-Rekombinationsstroms (δj_r) und der Leerlaufspannung eines Grenzflächen-dominierten Heteroübergangs ($\delta V_{oc,i}$) sowie eines Volumen-dominierten Heteroübergangs ($\delta V_{oc,r}$).

	δC	δj_i	δj_r	$\delta V_{oc,i}$	$\delta V_{oc,r}$
$\delta Q_a > 0, x_a < 0$	(+)	–	≈ 0	+	≈ 0
$\delta Q_a > 0, x_a > 0$	–	–	+	+	–
$\delta Q_a < 0, x_a < 0$	(–)	+	≈ 0	–	≈ 0
$\delta Q_a < 0, x_a > 0$	+	+	–	–	+

(persistenten) Veränderungen eines Heteroübergangs dienen. Denn die meisten denkbaren Veränderungen der Eigenschaften eines Heteroübergangs lassen sich auf eine Veränderung der Ladungsdichteverteilung innerhalb der Raumladungszone zurückführen. Als Modell-System wählte ich einen np-Heteroübergang mit einer Grenzflächen-Zustandsdichte am Fermi-niveau und einer Volumenstörstelle im p-Gebiet. Damit versuchte ich, alle wesentlichen Eigenschaften des Heteroübergangs einer CIGS-Solarzelle abzudecken, nämlich Grenzflächenrekombination, Volumenrekombination und den Einfluss der möglichen Umladung von Grenzfläche und Volumenstörstelle.

Die entscheidende Erkenntnis aus der Modell-Rechnung besteht darin, dass die verschiedenen Effekte je nach Ort und Vorzeichen der Zusatzladung verschiedene Vorzeichen (und Amplituden) haben. Die Vorzeichen sind in Tabelle 4.1 noch einmal zusammengefasst. Falls man weiß, dass die Zusatzladung sich im p-Gebiet der Raumladungszone befindet, so kann man aus dem Vorzeichen der Änderung der Raumladungszonen-Kapazität auf das Vorzeichen der Zusatzladung schließen. Aus dem Vorzeichen der beobachteten Änderung der Leerlaufspannung folgt dann, welcher Rekombinationspfad – Grenzfläche oder Volumen – den Stromtransport durch den Übergang dominiert und damit die Leerlaufspannung begrenzt.

Alle in Abb. 4.3 gezeigten relativen Änderungen sind von der gleichen Größenordnung wie die relative Änderung der Raumladung im p-Gebiet (d.h. $\delta Q_a / w_p \bar{\rho}_i$). Diese Voraussage des *differentiellen Modells* werde ich in Abschnitt 6.2.1.4 experimentell überprüfen.

Das in diesem Abschnitt entwickelte *differentielle Modell* geht von einer räumlich lokalisierten Zusatzladung aus. In Realität muss man im Allgemeinen mit einer räumlichen Verteilung der zusätzlichen Ladung rechnen. Die zu erwartenden Effekte einer solchen Verteilung lassen sich aus den hier berechneten Gleichungen durch Integration über den Ort gewinnen. Falls die Zusatzladung sich jedoch entweder auf das n-Gebiet, auf die Grenzfläche oder auf das p-Gebiet beschränkt, so wird eine solche Integration nur die relativen Amplituden, nicht aber die erwarteten Vorzeichen der Effekte ändern. Es sind also keine qualitativ neuen Erkenntnisse aus einer solchen Integration zu erwarten. Deshalb soll diese hier nicht ausgearbeitet werden. Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit der räumlichen Verteilung einer Zusatzladung, wie man sie in einem beleuchteten oder vorgespannten Heteroübergang erwarten kann.

4.2 Überschuss-Ladungsträger-Verteilung

Die in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten qualitativen Modelle zur V_{oc} -Relaxation in CIGS-Solarzellen, das *Volumenmodell* und das *Grenzflächenmodell*, beruhen auf der gleichen Grundannahme: Sie gehen davon aus, dass freie Ladungsträger, die durch Beleuchtung oder Vorspannung in die Raumladungszone injiziert wurden, in Bandlückenzustände mit sehr großen Relaxationszeiten eingefangen werden. Auf diese Weise verändert sich die Raumladungsverteilung mit den im letzten Abschnitt berechneten Folgen für die Raumladungszonen-Kapazität und die Leerlaufspannung. Wie viele freie Ladungsträger pro Zeit an einem Ort innerhalb der Raumladungszone eingefangen werden, ist proportional zu den stationären Überschuss-Ladungsträgerdichten. Der nach hinreichend langer Wartezeit erreichte stationäre Endzustand bestimmt sich durch den Verlauf der Quasi-Ferminiveaus $E_{\text{f,n}}$ und $E_{\text{f,p}}$ für Elektronen und Löcher durch die Raumladungszone. Denn die Quasi-Ferminiveaus definieren die stationäre Umbesetzungsgrenze(n) von Bandlückenzuständen [157]. Im Folgenden werde ich den Einfluss von Vorspannung und Beleuchtung auf den Verlauf der Quasi-Ferminiveaus und damit auch auf die Ladungsdichte-Verteilungen diskutieren.

4.2.1 Elektronen

Die Elektronen-Stromdichte j_{n} kann (in einer Dimension) folgendermaßen geschrieben werden [182]:

$$j_{\text{n}} = -\frac{\mu_{\text{n}}n}{q} \frac{d}{dx} E_{\text{f,n}}. \quad (4.53)$$

Hierbei ist μ_{n} die Beweglichkeit der freien Elektronen und n die lokale Elektronendichte. Gleichung (4.53) kann nun als Differentialgleichung für das Quasi-

Ferminiveau der Elektronen gelesen werden:

$$\frac{d}{dx} E_{f,n} = -\frac{q j_n(x)}{\mu_n n} = -\frac{q j_n(x)}{\mu_n N_c} \exp\left(\frac{q\varphi(x) - E_{f,n}}{kT}\right). \quad (4.54)$$

Diese Gleichung soll im Folgenden für drei Nicht-Gleichgewichts-Situationen ausgewertet werden: (i) Beleuchtung im Kurzschluss, (ii) Beleuchtung im Leerlauf und (iii) positive Vorspannung im Dunkeln.

Beleuchtung unter Kurzschluss. Zunächst möchte ich den Fall einer Solarzelle betrachten, die unter Kurzschlussbedingungen beleuchtet wird. Sie habe eine Quantenausbeute von fast 100%, so dass die Elektronen-Stromdichte ausschließlich durch das Generationsprofil des Lichts im CIGS bestimmt sei. In diesem Fall stellt Gl. (4.54) eine gewöhnliche Differentialgleichung für das Quasi-Ferminiveau der Elektronen dar. Es soll nur der p-Bereich der Solarzelle (also die CIGS-Schicht) betrachtet werden. Der durch die Vorspannung gegebene Wert des Elektronen-Ferminiveaus an der Grenzfläche ist der Anfangswert des Problems.

In Abbildung 4.5(a) zeige ich das *Gradientenfeld*, das durch Gl. (4.54) beschrieben wird, für den Fall von Beleuchtung unter Kurzschlussbedingungen. Die Steigung des Quasi-Ferminiveaus in Abhängigkeit vom Ort innerhalb der Raumladungszone (und damit von der Stromdichte) und von der relativen Lage des Ferminiveaus innerhalb der Bandlücke ist dabei als Feld von kleinen Geradenstücken dargestellt. Zusammen mit der Randbedingung des Quasi-Ferminiveaus an der Grenzfläche ergibt sich daraus die Lösung der Differentialgleichung (4.54). Zusätzlich zu dem Gradientenfeld sind in Abb. 4.5 der aus Gl. (4.54) berechnete Verlauf des Quasi-Ferminiveaus $E_{f,n}$ (durchgezogene Linie) und das Gleichgewichts-Ferminiveau $E_{f,0}$ (gestrichelte Linie) eingetragen. Der Einfachheit halber habe ich hier eine parabolische Form des Bandpotentials (entsprechend konstanter Ladungsdichte) angenommen. Außerdem gehe ich von einer großen Grenzflächen-Zustandsdichte aus, die das Ferminiveau an der Grenzfläche festhält. Die ortsabhängige Stromdichte wurde mit Hilfe eines AM1.5-Spektrums [45] und dem wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten von CIGS [46, 47] bestimmt.

Der Term $\exp(\frac{E_{f,n} - q\varphi(x)}{kT})$ in Gl. (4.54) hat – in Abhängigkeit von $E_{f,n}$ – einen scharfen Übergang der Steigung $\frac{d}{dx} E_{f,n}$ zur Folge. Bei einem bestimmten Schwellenwert $E_{t,n}(x)$ des Ferminiveaus geht die Steigung von nahezu unendlich über zu nahezu null (auf der Längenskala der Raumladungszone). Oberhalb der Schwelle ist die freie Elektronendichte groß genug, um den Strom ohne eine merkliche Steigung im Ferminiveau zu tragen, unterhalb ist die Elektronendichte so klein, dass ein extrem großer Gradient des Ferminiveaus dazu notwendig ist. Die Schwelle $E_{t,n}$ hat einen fast konstanten Abstand von der Leitungsbandkante. Dieses Verhalten kann man leicht verstehen, wenn man Gl. (4.54) nach $E_{f,n} - \varphi(x)$ auflöst und für $\frac{d}{dx} E_{f,n}$ einen festen Wert einsetzt, der die Längenskala der Raumladungszone charakterisiert – z.B. E_g/w_p . Damit erhält man eine Bestimmungsgleichung

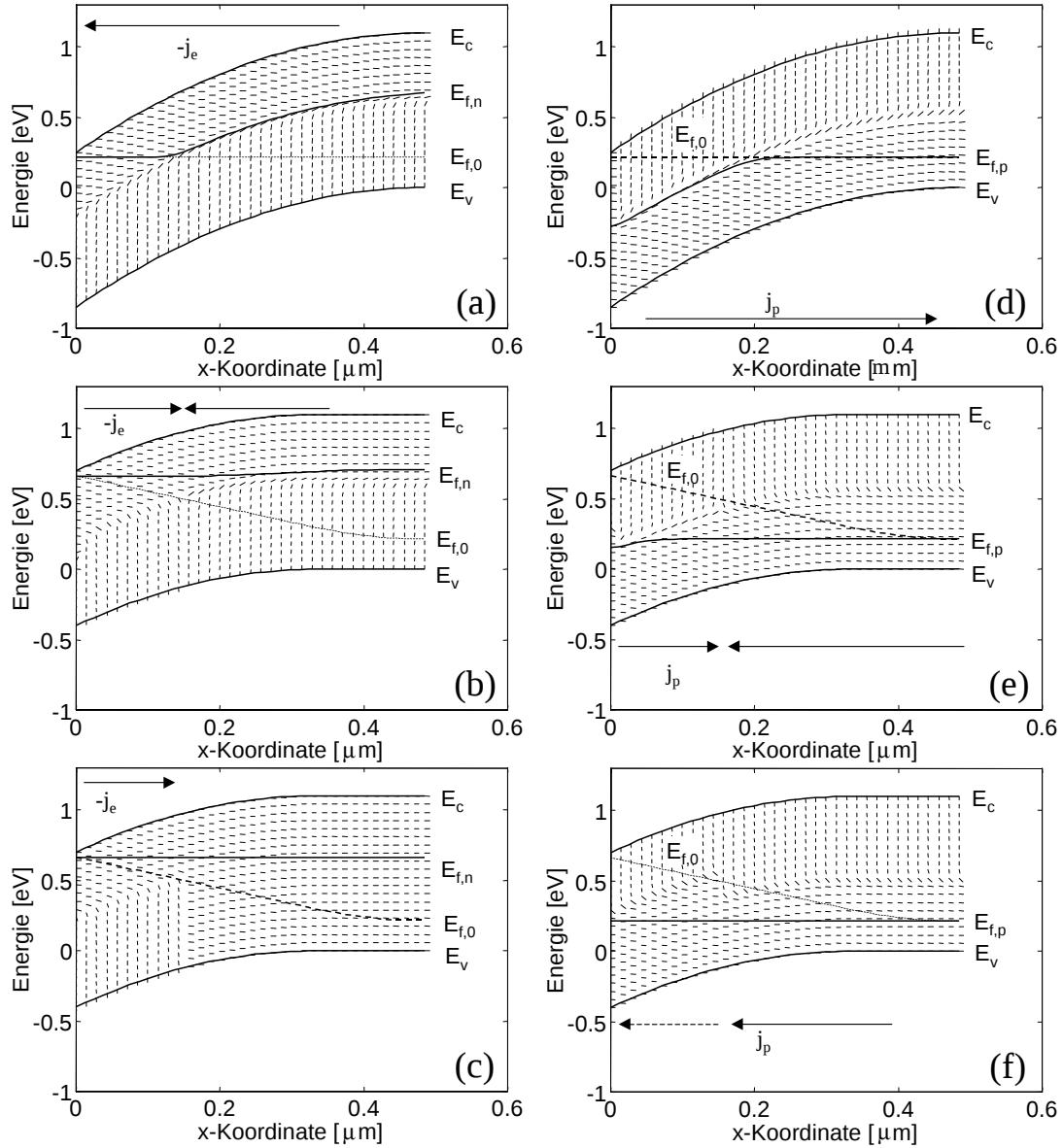


Abbildung 4.5: Gradientenfelder der Quasi-Fermienergie für Elektronen ((a)-(c)) und Löcher ((d)-(f)) im p-Bereich eines n^+p Heteroübergangs für verschiedene Nicht-Gleichgewichts-Bedingungen: (a),(d) Beleuchtung im Kurzschluss ($j_{sc} = 20 \text{ mA/cm}^2$), (b),(e) Beleuchtung im Leerlauf ($j = 0$, $V = 0.4 \text{ V}$) und (c),(f) Vorspannung im Dunkeln ($j = 20 \text{ mA/cm}^2$, $V = 0.4 \text{ V}$). Zusätzlich sind (durchgezogen) die Bandkanten E_v und E_c , (durchgezogen) der Verlauf des jeweiligen Quasi-Fermienergie ($E_{f,n}$ oder $E_{f,p}$) und (gestrichelt) der Verlauf des Gleichgewichts-Fermienergie $E_{f,0}$ eingetragen. Die Teilchenstromrichtungen der Elektronen (in (a)-(c)) bzw. der Löcher (in (d)-(f)) sind durch Pfeile angedeutet. Weitere Parameter: $\mu_n = \mu_p = 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $N_c = 6.75 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, $N_v = 1.56 \times 10^{19} / \text{cm}^3$, $N_a = 4 \times 10^{15} / \text{cm}^3$, $E_g = 1.1 \text{ eV}$, Bandverbiegung im Gleichgewicht 0.85 V , $kT = 0.026 \text{ eV}$, Volumen-Rekombinationszone bei $x_r = 0.15 \mu\text{m}$.

für $E_{t,n}$:

$$E_{t,n}(x) = q\varphi(x) - kT \ln \left| \frac{E_g \mu_n N_c}{w_p q j_n(x)} \right|. \quad (4.55)$$

Durch die logarithmische Abhängigkeit ist der Abstand $E_{t,n} - q\varphi(x)$ ziemlich unempfindlich gegenüber Änderungen im Strom: Eine Änderung von j_n um einen Faktor e verschiebt $E_{t,n}$ nur um kT . Deshalb folgt die Schwelle fast parallel dem Bandverlauf. Die Lösung von Gl. (4.54) hat daher die folgende Form: Kommt man von der Grenzfläche bleibt das Quasi-Ferminiveau der Elektronen fast konstant, bis zu dem Punkt, an dem es die Schwelle $E_{t,n}$ schneiden würde. Danach verläuft das Quasi-Ferminiveau entlang der Schwelle. Der Anstieg des Quasi-Ferminiveaus wird in diesem Fall (Beleuchtung unter Kurzschlussbedingungen) ausschließlich durch den Strom verursacht. Voraussetzung für diesen Anstieg ist, dass die Schwellenenergie $E_{t,n}$ noch innerhalb der Raumladungszone das Gleichgewichts-Ferminiveau $E_{f,0}$ schneidet. Der entscheidende Material-Parameter für den Abstand der Schwellenenergie $E_{t,n}$ vom Leitungsband ist die Beweglichkeit μ_n der Elektronen. Sie darf nicht zu groß sein, wenn es unter Kurzschlussbedingungen innerhalb der Raumladungszone zu einer deutlichen Erhöhung des Quasi-Ferminiveaus für Elektronen kommen soll.

Vorspannung mit und ohne Beleuchtung. Befindet sich die Solarzelle unter einer Vorspannung, die vergleichbar mit der Leerlaufspannung ist, so wird die Stromverteilung der Elektronen durch Rekombination beeinflusst. Diese findet aber entweder direkt an der Grenzfläche oder in der Rekombinationszone, also in der Nähe der Grenzfläche, statt. In diesem Bereich liegt das Quasi-Ferminiveau für Elektronen deutlich oberhalb der Schwelle $E_{t,n}$. Somit ist die Rückwirkung der Strom-bedingten Änderung des Quasi-Ferminiveaus auf die Rekombinationsströme vernachlässigbar. Dies ist in den Abbildungen 4.5(b) und (c) zu sehen, die das Gradientenfeld und die Lösung von Gl. (4.54) für die Fälle (b) der Beleuchtung unter Leerlaufbedingungen und (c) der positiven Vorspannung im Dunkeln zeigen. In den Abbildungen betrachte ich den Fall eines Volumen-dominierten Heteroübergangs, bei dem ein Großteil der Rekombination im Volumen der Raumladungszone stattfindet. Den Ort der Rekombinationszone habe ich bei $x_r = 0.15\mu\text{m}$ angenommen.

Unter Vorspannung im Dunkeln (Teilbild 4.5(c)) sorgt die verkleinerte Bandverbiegung dafür, dass das Quasi-Ferminiveau $E_{f,n}$ in der gesamten Raumladungszone oberhalb der Schwelle $E_{t,n}$ verläuft und damit fast konstant bleibt. Gegenüber dem Gleichgewicht ist $E_{f,n}$ (relativ zu den Bandkanten) nur durch die Veränderung des Bandpotentials angehoben. Für den Fall der Beleuchtung unter Leerlaufbedingungen (Teilbild 4.5(b)) liegt das Quasi-Ferminiveau gerade noch oberhalb der Schwelle $E_{t,n}$. Dadurch ist zum Rand der Raumladungszone hin ein leichter Anstieg von $E_{f,n}$ zu verzeichnen.

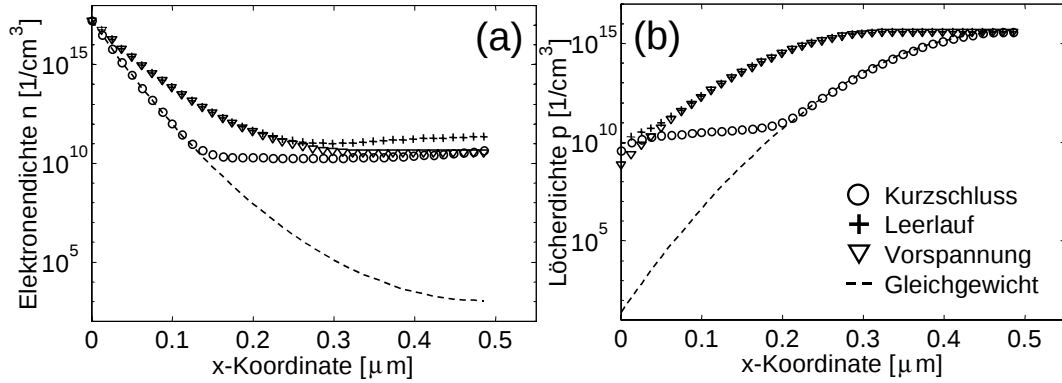


Abbildung 4.6: (a) Elektronendichte n und (b) Löcherdichte p im p-Gebiet eines n^+p Heteroübergangs als Funktion des Ortes x bei Beleuchtung unter Kurzschlussbedingungen (Kreise), Beleuchtung unter Leerlaufbedingungen (Kreuze), Vorspannung im Dunkeln (Dreiecke) und im Gleichgewicht (gestrichelt). Parameter des berechneten Beispielsystems: siehe Abb. 4.5.

Diskussion. In Abbildung 4.6(a) sind die Elektronen-Verteilungen in den drei besprochenen Nicht-Gleichgewichts-Situationen gezeigt, die sich aus den berechneten Quasi-Ferminiveaus nach Gl. (4.54) ergeben. Die freie Elektronendichte ist in allen drei Fällen innerhalb der Raumladungszone deutlich erhöht. In den beiden Fällen, in denen der Heteroübergang vorgespannt ist, ist der Verlauf der Elektronendichte von 0 bis $0.25\mu\text{m}$ fast gleich. Oberhalb davon steigt die Elektronendichte unter Vorspannung *und* Beleuchtung auf einen etwa um einen Faktor 10 größeren Wert an als im Dunkeln. Im Kurzschlussfall folgt die Elektronendichte tief im Inneren der Gleichgewichtskurve und erreicht dann zum Rand hin etwa den Wert für der Fall der Vorspannung im Dunkeln.

Was bedeuten nun diese Kurven (Abb. 4.5(a)-(c) und Abb. 4.6(a)) für das im letzten Abschnitt vorgestellte Modell zu den reversiblen Relaxationsphänomenen in CIGS-Solarzellen? Wie in Unterabschnitt 4.1.1 erläutert, gehen wir im *Volumenmodell* davon aus, dass der persistente Einfang von Überschusselektronen für die Effekte verantwortlich ist. In allen drei hier betrachteten Nicht-Gleichgewichts-Zuständen (auch im Kurzschlussfall) ist mit einer deutlich erhöhten freien Elektronendichte innerhalb der Raumladungszone zu rechnen. Unter allen drei Nicht-Gleichgewichts-Bedingungen sind also Veränderungen der Solarzelle durch persistenten Einfang von Überschusselektronen möglich.

Genauer zur räumlichen Verteilung des Effektes lässt sich durch die Betrachtung der Verläufe des Quasi-Ferminiveaus für Elektronen aussagen: Im Gleichgewicht bildet das Ferminiveau die Umbesetzungsgrenze für Bandlückenzustände. Soll ein solcher Zustand ein Elektron einfangen (um es dann persistent festzuhalten), so muss er vorher unbesetzt gewesen sein, sich also oberhalb des Gleichgewichts-Ferminiveaus befunden haben. Danach muss er zumindest un-

terhalb des Quasi-Ferminiveaus für Elektronen liegen, damit er im stationären Endzustand besetzt ist. Ich diskutiere zwei Fälle:

1. Für Elektronen-Störstellen, die unterhalb der Schwelle $E_{t,n}$ liegen, ist der Effekt in allen drei Fällen gleich: sie werden in dem Intervall von ihrem Schnittpunkt mit dem Gleichgewichts-Ferminiveau bis zum Rand der Raumladungszone umgeladen. Als Elektronen-Störstellen bezeichne ich hier solche, die enger mit dem Leitungsband als mit dem Valenzband kommunizieren, deren Umbesetzungsgrenze also unmittelbar das Quasi-Ferminiveau für Elektronen ist (vergleiche [157]).
2. Bandlückenzustände, die näher am Leitungsband liegen als die Schwelle, erfahren im Kurzschlussfall (Abb. 4.5(a)) keine Umladung, in den beiden Vorspannungs-Fällen (Abb. 4.5(b),(c)) nur innerhalb eines kleinen Intervalls in der Raumladungszone.

Die energetische Lage der Bandlückenzustände, die für den persistenten Einfang von Elektronen verantwortlich sind, bestimmt also, ob man im Kurzschlussfall ähnliche Veränderungen der Solarzelle erwartet wie unter Vorspannung oder nicht. Diese Tatsache erlaubt einen weiteren experimentellen Test des Modells (siehe Abschnitt 6.2.1.3).

Der folgende Unterabschnitt soll zeigen, ob man nach dem *Grenzflächenmodell* (siehe Abschnitt 4.1.1) zu den gleichen Voraussagen kommt.

4.2.2 Löcher

Analog zu Gl. (4.54) gilt für das Quasi-Ferminiveau $E_{f,p}$ der Löcher

$$\frac{d}{dx} E_{f,p} = -\frac{qj_p(x)}{\mu_p p} = -\frac{qj_p(x)}{\mu_p N_v} \exp\left(\frac{E_{f,p} - (q\varphi(x) - E_g)}{kT}\right). \quad (4.56)$$

Die Gradientenfelder für die drei Fälle (Beleuchtung unter Kurzschluss, Beleuchtung im Leerlauf und Vorspannung im Dunkeln) zeige ich in Abb. 4.5(d)-(f). Wieder gibt es eine Schwellenenergie $E_{t,p}$, oberhalb der der Gradient nahezu unendlich ist und unterhalb nahezu null:

$$E_{t,p}(x) = q\varphi(x) - E_g + kT \ln \left| \frac{E_g \mu_p N_v}{w_p q j_p(x)} \right|. \quad (4.57)$$

Wie bereits erwähnt, betrachte ich im Beispiel einen volumendominierten Heteroübergang. Da am Ort der Rekombinationszone das Ferminiveau in den beiden Fällen mit Vorspannung noch deutlich unterhalb der Schwelle liegt, muss auch hier die Rückwirkung der Strom-verursachten Ferminiveau-Verschiebung auf den Rekombinationsstrom nicht berücksichtigt werden. Interessant ist der

Fall der Vorspannung im Dunkeln (Abb. 4.5(f)). Gäbe es hier keine Volumenrekombination, so wäre die Vorspannung noch viel zu klein, als dass der angenommene Vorwärts-Strom überhaupt bis an die Grenzfläche gelangen könnte. Der Vorwärts-Strom dieses Heteroübergangs wäre daher nicht durch die Grenzflächen-Zustandsdichte, sondern durch den Löchertransport durch die Raumladungszone begrenzt (vergleiche z.B. [182, S. 259ff.]).

Diskussion. Aus den berechneten Quasi-Ferminiveaus für Löcher ergeben sich die in Abb. 4.6(b) gezeigten freien Löcherdichten. Für das *Grenzflächenmodell* (siehe Abschnitt 4.1.1) ist die Überschuss-Löcherdichte an der Grenzfläche die entscheidende Größe. Bemerkenswerterweise ist die Löcherdichte an der Grenzfläche in allen drei Fällen sehr ähnlich. Wieder erwartet man in allen drei Fällen eine persistente Veränderung (falls diese durch Löchereinfang an der Grenzfläche verursacht wird, wie es das *Grenzflächenmodell* annimmt). Ruberto und Rothwarf [154] fanden keinen entsprechenden Effekt bei Beleuchtung ihrer Solarzellen im Kurzschluss. Das könnte daran liegen, dass ihre Solarzellen einen symmetrischeren pn-Übergang aufweisen. In diesem Fall läge das Fermi-niveau an der Grenzfläche schon im Gleichgewicht etwa in der Bandmitte, so dass dort noch nicht mit einer strombedingten Absenkung des Quasi-Ferminiveaus zu rechnen wäre. Über eine Kapazitäts-Messung, die die Gültigkeit ihres Modells klären könnte, berichten sie leider nicht. Für die in dieser Arbeit untersuchten CIGS-Solarzellen wird die Messung von Kapazitätstransienten jedoch eindeutig zeigen (siehe 6.2.1.1), dass die beobachteten Relaxationsphänomene sich nicht mit dem *Grenzflächenmodell*, das auf dem persistenten Einfang von Löchern an der Grenzfläche beruht, vereinbaren lassen.

4.3 Admittanz von Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen

4.3.1 Admittanz einer Raumladungszone

Mit *Admittanz* Y bezeichnet man den frequenzabhängigen komplexen Leitwert einer Probe. Die Admittanz eines Heteroübergangs – oder allgemein einer Diode – setzt sich im einfachsten Fall additiv aus dem differentiellen ohmschen Leitwert, der auch der Strom-Spannungs-Kennlinie zu entnehmen ist, und der Kapazität der Raumladungszone (multipliziert mit $i\omega$) zusammen. Die Raumladungszone kann nämlich als Plattenkondensator mit Dielektrikum betrachtet werden, da sie praktisch keine freien Ladungsträger enthält. In CIGS-Solarzellen ist der reelle Leitwert bei 0V dc-Vorspannung nicht durch das Sperrverhalten des Heteroübergangs bestimmt, sondern durch den Widerstand (Parallelwiderstand R_p oder engl. *shunt*) von Strompfaden, die den Heteroübergang kurzschließen. Die Admittanz einer Raumladungszone wird daher im Ersatzschaltbild einer Parallelschaltung

aus einem ohmschen Leitwert G und einer Kapazität C beschrieben. Die Admittanz Y dieser Parallelschaltung ist

$$Y = G + i\omega C, \quad (4.58)$$

wobei G und C im Allgemeinen Funktionen der Kreisfrequenz ω sind (siehe unten).

4.3.2 Störstellenadmittanz

Im Unterschied zu einem gewöhnlichen Plattenkondensator gibt es im Allgemeinen innerhalb einer Raumladungszone Bandlückenzustände, deren Gleichgewichtsbesetzung sich mit der Variation des Bandpotential-Verlaufs ändert, die wiederum durch die angelegte Wechselspannung erzeugt wird. Falls die Umladung dieser Bandlückenzustände der Frequenz der angelegten Spannung folgen kann, beobachtet man ein zusätzliches kapazitives Signal, dessen Amplitude ein Maß für die Dichte der Zustände ist. In der frequenzabhängigen Kapazität erscheint eine charakteristische tiefpassartige Stufe. Dieses Phänomen bezeichnet man als *Störstellenadmittanz*. Die dazugehörige Grenzfrequenz entspricht einer charakteristischen Zeit für die Relaxation der Besetzung der betreffenden Bandlückenzustände. In der *Admittanzspektroskopie* untersucht man die Höhe und die Grenzfrequenz solcher Stufen als Funktion der Temperatur.

Die Theorie zur Störstellenadmittanz beruht auf der statistischen Beschreibung der Be- und Entladung von Störstellen nach Shockley, Read und Hall [49, 178]. Allgemeine Abhandlungen zur Störstellenadmittanz einer Raumladungszone findet man z.B. in [161, 151, 124, 190, 98, 128, 19]. Über Admittanzspektroskopie an CIGS-Solarzellen wird in [167, 142, 166, 53, 52, 118] berichtet. Im Folgenden werde ich ein Modell der Störstellenadmittanz einer CIGS-Solarzelle vorstellen, das in seinem Konzept dem *differentiellen Modell* einer Zusatzladung (siehe Abschnitt 4.1.2) sehr ähnlich ist. Hier geht es nicht darum, grundsätzlich neue theoretische Erkenntnisse zur Admittanz eines Heteroübergangs zu gewinnen. Vielmehr möchte ich eine kohärente und übersichtliche Formulierung entwickeln, die die verschiedenen Interpretationsansätze [166, 52] zu den an CIGS-Solarzellen gemessenen Admittanzspektren umfasst.

Die Vorgehensweise ist völlig analog zum differentiellen Modell einer Zusatzladung. Der Unterschied besteht nur darin, dass die äußere Anregung mit einer kleinen Wechselspannung δV der Kreisfrequenz ω die kleine Zusatzladung ersetzt. Dies bedeutet einerseits eine Aufspaltung der Quasi-Fermi-niveaus und andererseits eine Frequenzabhängigkeit der resultierenden Gleichungen. Ziel der Rechnung ist es, die Admittanz eines Heteroübergangs unter Berücksichtigung bestimmter Bandlückenzustände (siehe unten) abzuleiten. Dazu muss man den Be- und Entladestrom δj der Bandlückenzustände innerhalb der Raumladungszone in Abhängigkeit von der angelegten Wechselspannung δV berechnen.

Modellannahmen. Ich gehe von den gleichen Voraussetzungen aus wie in Abschnitt 4.1.2. Darüber hinaus gelten folgende Annahmen:

1. Die Quasi-Ferminiveaus der Elektronen und der Löcher seien innerhalb der Raumladungszone konstant und um δV aufgespalten.
2. Es gebe wieder eine Grenzflächen-Zustandsdichte N_i am Ferminiveau und einen Volumenzustand im p-Gebiet. Diese müssen allerdings nicht notwendigerweise identisch sein mit denen, die im differentiellen Modell einer Zusatzladung angenommen wurden.
3. Weiterhin gehe ich davon aus, dass der Grenzflächenzustand eine reine Elektronen-Falle ist, also nicht mit dem Valenzband kommuniziert. Der Volumenzustand hingegen soll eine reine Löcherfalle sein, die keine Ladungsträger mit dem Leitungsband austauscht.
4. Die Be- und Entladung des Grenzflächen- und des Volumenzustands seien gemäß [49, 178] ein statistischer Prozess mit charakteristischen Zeiten τ_i und τ_t .

Grundgleichungen. Wie in Abschnitt 4.1.2.2 muss die Poisson-Gleichung für die differentielle Änderung des Bandpotential-Verlaufs $\delta\varphi(x)$ gelöst werden. Dabei sind Umladungen an den Rändern der Raumladungszone (δQ_n und δQ_p), an der Grenzfläche (δQ_i) und am Ort x_t der Umladungsgrenze der Volumenstörstelle (δQ_t) zu berücksichtigen. Der Nullpunkt der differentiellen Potential-Änderung sei wieder am rechten Rand der Raumladungszone gewählt (in $x = w_p$). Durch Integration der Poisson-Gleichung folgt (siehe Gl. (4.3))

$$\delta\varphi(x) = \sum_j \Theta(x_j - x) \int_x^{x_j} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \delta Q_j. \quad (4.59)$$

Es gelten ganz ähnliche Rand- und Nebenbedingungen wie in Abschnitt 4.1.2.2:

1. Die Raumladungszone bleibt insgesamt ungeladen:

$$\sum_j \delta Q_j = 0. \quad (4.60)$$

2. Die Änderung $\delta\varphi_n$ des Bandpotentials am linken Rand der Raumladungszone (in $-w_n$) ist gleich der angelegten Wechselspannung δV :

$$\delta\varphi_n = \sum_j \int_{-w_n}^{x_j} \frac{dx'}{\epsilon(x')} \delta Q_j = \delta V. \quad (4.61)$$

3. Die Umladung δQ_i der Grenzfläche ergibt sich aus der Änderung des Bandpotentials $\delta\varphi_i$ an der Grenzfläche (vergleiche Gl. (4.6)):

$$\delta Q_i = qN_i S_i (\delta\varphi_i - \delta V). \quad (4.62)$$

Die Differenz $\delta\varphi_i - \delta V$ taucht auf, weil die stationäre Besetzung der Grenzflächenzustände durch den Abstand der Leitungsbandkante vom Quasi-Ferminiveau der Elektronen bestimmt ist. Letzteres ist durch die angelegte Wechselspannung um δV gegenüber dem Potential-Nullpunkt im neutralen Volumen jenseits von w_p angehoben. Die Größe S_i beschreibt die verzögerte Reaktion der Störstellenbesetzung auf eine Veränderung des lokalen Potentials:

$$S_i := \frac{1}{1 + i\omega\tau_i}. \quad (4.63)$$

4. Die Umladung δQ_t ist analog zu Gl. (4.7) gegeben durch

$$\delta Q_t = \frac{-\Delta\varrho_t}{\mathcal{E}_t} S_t \delta\varphi_t. \quad (4.64)$$

Durch die Größe S_t wird die verzögerte Reaktion der Störstellenbesetzung auf eine Veränderung des lokalen Potentials berücksichtigt:

$$S_t := \frac{1}{1 + i\omega\tau_t}. \quad (4.65)$$

Berechnung der Admittanz. Wertet man Gl. (4.59) an den Stellen x_t , 0 und $-w_n$ aus, erhält man (mit Gl. (4.61) und den Abkürzungen aus Abschnitt 4.1.2.2)

$$\begin{aligned} \delta\varphi_t &= \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} - \frac{x_t}{\epsilon_t} \right) \delta Q_p \\ \delta\varphi_i &= \frac{w_p}{\epsilon_p} \delta Q_p + \frac{x_t}{\epsilon_t} \delta Q_t \\ \delta\varphi_n &= \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{w_p}{\epsilon_p} \right) \delta Q_p + \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t} \right) \delta Q_t + \frac{w_n}{\epsilon_n} \delta Q_i = \delta V. \end{aligned} \quad (4.66)$$

Setzt man diese Gleichungen unter Verwendung von Gln. (4.62) und (4.64) von oben nach unten ineinander ein, so erhält man

$$\frac{\delta Q_p}{\delta V} = \frac{1 + qN_i \frac{w_n}{\epsilon_n} S_i}{\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t} \right) S_t + qN_i \frac{w_n}{\epsilon_n} \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \frac{x_t}{\epsilon_t} S_t \right) S_i}. \quad (4.67)$$

Die Admittanz Y ist der Strom, der von rechts in die Raumladungszone fließt, geteilt durch die Wechselspannung, also

$$Y = \frac{i\omega(\delta Q_p + \delta Q_t)}{\delta V}. \quad (4.68)$$

Setzt man Gln. (4.67), (4.64) und (4.66) ein, so erhält man folgenden Ausdruck für die Admittanz Y :

$$Y = \frac{i\omega \left(1 + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} S_t \right) \left(1 + qN_i \frac{w_n}{\epsilon_n} S_i \right)}{\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \left(\frac{w_n}{\epsilon_n} + \frac{x_t}{\epsilon_t} \right) S_t + qN_i \frac{w_n}{\epsilon_n} \left(\frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\varrho_t} \frac{x_t}{\epsilon_t} S_t \right) S_i}. \quad (4.69)$$

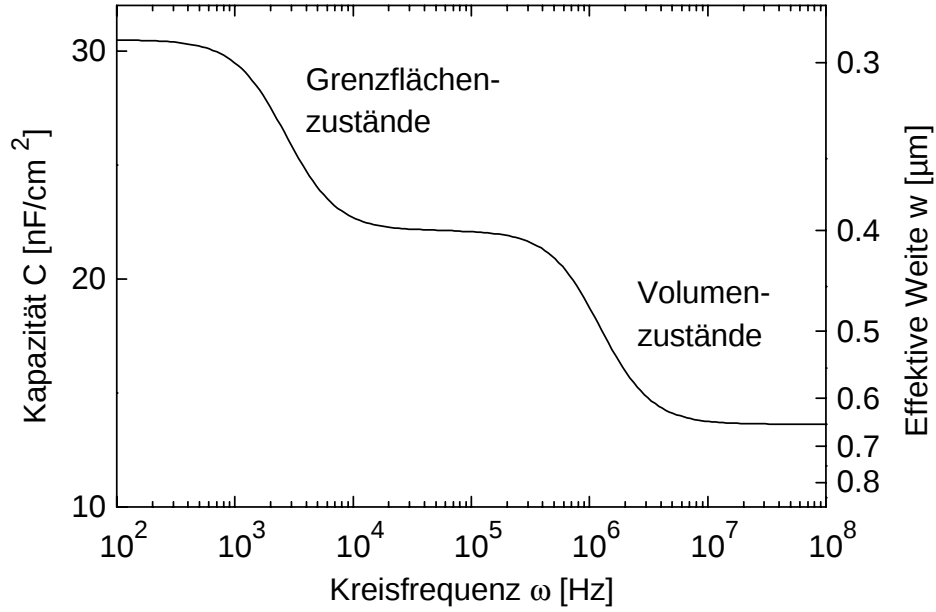


Abbildung 4.7: Numerisches Beispiel für die Frequenzabhängigkeit der Kapazität aus Gl. (4.69). Die beiden Stufen im Verlauf der Kapazität sind auf Grenzflächen- bzw. Volumenzustände zurückzuführen (Modellparameter: $w_n=0.15\mu\text{m}$, $w_p=0.5\mu\text{m}$, $x_t=0.2\mu\text{m}$, $\varepsilon=10\varepsilon_0$, $\tau_i=10^{-3}\text{s}$, $\tau_t=10^{-6}\text{s}$, $N_i=10^{12}/\text{eVcm}^3$, $\Delta\varrho_t/\bar{\varrho}_t=1$).

Diskussion des Ergebnisses. Betrachtet man obigen Ausdruck (4.69) als Parallelschaltung eines frequenzabhängigen Leitwerts $G(\omega)$ und einer frequenzabhängigen Kapazität $C(\omega)$, so ist G gerade der Realteil von Y und C der Imaginärteil von Y geteilt durch $i\omega$. Abb. 4.7 zeigt ein numerisches Beispiel für die Frequenzabhängigkeit der Kapazität C , die sich aus Gl. (4.69) ergibt. Zum Verständnis dieses Frequenzverhaltens ist es instruktiv, die Impedanz, also die inverse Admittanz zu betrachten:

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{i\omega} \left(\frac{\frac{w_n}{\bar{\varepsilon}_n}}{1 + qN_i \frac{w_n}{\bar{\varepsilon}_n} S_i} + \frac{\frac{w_p}{\bar{\varepsilon}_p} + \frac{\Delta\varrho_t}{\bar{\varrho}_t} \frac{x_t}{\bar{\varepsilon}_t} S_t}{1 + \frac{\Delta\varrho_t}{\bar{\varrho}_t} S_t} \right). \quad (4.70)$$

Offenbar kann man den Heteroübergang als eine Serienschaltung aus dem n-Gebiet der Raumladungszone (zusammen mit der Grenzfläche) und dem p-Gebiet der Raumladungszone betrachten. In nachstehenden Gleichungen zeige ich die Grenzfälle sehr großer und sehr kleiner Frequenzen für die beiden Terme in Gl. (4.70):

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\frac{w_n}{\bar{\varepsilon}_n}}{1 + qN_i \frac{w_n}{\bar{\varepsilon}_n} S_i} = \frac{w_n}{\bar{\varepsilon}_n} \quad (4.71)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\frac{w_n}{\bar{\varepsilon}_n}}{1 + qN_i \frac{w_n}{\bar{\varepsilon}_n} S_i} = \frac{1}{\frac{\bar{\varepsilon}_n}{w_n} + qN_i} \quad (4.72)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta \varrho_t}{\bar{\varrho}_t} \frac{x_t}{\epsilon_t} S_t}{1 + \frac{\Delta \varrho_t}{\bar{\varrho}_t} S_t} = \frac{w_p}{\epsilon_p} \quad (4.73)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta \varrho_t}{\bar{\varrho}_t} \frac{x_t}{\epsilon_t} S_t}{1 + \frac{\Delta \varrho_t}{\bar{\varrho}_t} S_t} = \frac{\frac{w_p}{\epsilon_p} + \frac{\Delta \varrho_t}{\bar{\varrho}_t} \frac{x_t}{\epsilon_t}}{1 + \frac{\Delta \varrho_t}{\bar{\varrho}_t}}. \quad (4.74)$$

Die ersten beiden Größen (4.71) und (4.72) stellen die Grenzwerte der inversen Kapazität des n-Gebietes für sehr große bzw. sehr kleine Frequenzen dar. Die letzten beiden Größen (4.73) und (4.74) sind die entsprechenden Grenzwerte der inversen Kapazität des p-Gebietes. Dazu ist folgendes anzumerken:

- Sowohl die Grenzflächenzustände als auch die Volumenzustände führen zu einer Stufe in der frequenzabhängigen Kapazität des Heteroübergangs.
- Die Änderung der Kapazität an den beiden Stufen kann als Änderung der effektiven Weite der Raumladungszone interpretiert werden.
- Für große Frequenzen sind die effektiven Weiten des n-Gebiets und des p-Gebiets gleich den tatsächlichen Weiten, also w_n bzw. w_p (Gl. (4.71) und (4.73)).
- Durch die Grenzflächenzustände ist für kleine Frequenzen die effektive Weite des n-Gebiets der Raumladungszone reduziert (Gl. 4.72). Die effektive Weite hat dann je nach Grenzflächen-Zustandsdichte N_i einen Wert zwischen w_n und 0. Die Änderung der effektiven Weite an der Grenzflächenstufe stellt damit eine untere Schranke für die Weite w_n der Raumladungszone im n-Gebiet dar.
- Die Volumenzustände führen für kleine Frequenzen zu einer Verkleinerung der effektiven Weite des p-Gebietes der Raumladungszone (Gl. 4.74). Der Wert der effektiven Weite für kleine Frequenzen stellt ein gewichtetes Mittel zwischen dem Ort x_t der Umladungsgrenze der Störstelle und der Weite w_p der Raumladungszone im p-Gebiet dar. Die Gewichtung von x_t ist im Wesentlichen das Verhältnis aus Störstellendichte und Dotierung (im homogenen Fall ist $\Delta \varrho_t / \bar{\varrho}_t = N_t / N_a$). Da x_t von der Vorspannung der Probe abhängt, ändert sich eine Stufe, die auf Volumenzuständen beruht, auf charakteristische Weise mit der dc-Vorspannung (siehe [166]).

Neben der Höhe der Stufen ist ihre charakteristische Frequenz und ihre Form wichtig. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass beide Stufen die Frequenzabhängigkeit eines idealen Tiefpasses haben, also

$$\Delta C = \frac{\Delta C_0}{1 + (\omega \tau^*)^2}. \quad (4.75)$$

Die charakteristischen Zeiten τ_i^* und τ_t^* sind für sehr kleine Störstellendichten gleich den Be- und Entladezeiten τ_i und τ_t der entsprechenden Störstellen. Für große Störstellendichten ergeben sich Abweichungen. Hierzu sei auf die Diskussion in [51] verwiesen.

In der Admittanzspektroskopie untersucht man die Temperaturabhängigkeit obiger charakteristischer Zeiten. Für Grenzflächenzustände ist τ_i^* mit dem energetischen Abstand E_f des Ferminiveaus (an der Grenzfläche) vom Leitungsband thermisch aktiviert, also

$$\tau_i^* = \tau_{i,0} \exp(-E_f/kT). \quad (4.76)$$

Für Volumenzustände ist die Aktivierungsenergie die energetische Lage E_t der Störstelle relativ zum Valenzband, also

$$\tau_t^* = \tau_{t,0} \exp(-E_t/kT). \quad (4.77)$$

Je nachdem, ob eine Stufe auf einem Grenzflächenzustand oder auf einem Volumenzustand beruht, ist die Aktivierungsenergie also unterschiedlich zu interpretieren. Die Auswertung der Admittanzspektren im Hinblick auf die Aktivierungsenergie wird in Abschnitt 6.2.2.1 beschrieben.

4.3.3 Geometrische Kapazität

Neben den Kapazitätsstufen, die auf Bandlückenzustände innerhalb der Raumladungszone zurückzuführen sind, beobachtet man in CIGS-Solarzellen bei tiefen Temperaturen noch eine weitere Kapazitätsstufe. Unterhalb einer gewissen Temperatur reicht nämlich die Leitfähigkeit des Halbleiters CIGS nicht mehr aus, um Löcher (im Takt mit der Wechselspannung) durch das neutrale Volumen der CIGS-Schicht zur Raumladungszone zu bringen. Dann misst man nur noch die sogenannte *geometrische Kapazität*, d.h. eine Kapazität, die der gesamten Schichtdicke entspricht. Die Grenzfrequenz dieses echten Tiefpasses ergibt sich zu

$$\omega_0 = \frac{1}{R_{\text{neutral}}(C_{\text{rlz}} + C_{\text{neutral}})}. \quad (4.78)$$

Dabei sind R_{neutral} der Widerstand und C_{neutral} die Kapazität des neutralen Volumens der CIGS-Schicht, und C_{rlz} stellt die Kapazität der Raumladungszone dar. Die Kapazität C_{neutral} des neutralen Volumens entspricht der inversen Dicke d_{neutral} dieser Schicht:

$$C_{\text{neutral}} = \frac{\varepsilon}{d_{\text{neutral}}}. \quad (4.79)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Grenzfrequenz in Gl. (4.78) ist hauptsächlich durch die Temperaturabhängigkeit des Widerstands R_{neutral} bestimmt. Diese Tatsache wird sich für die Interpretation der Relaxation der Admittanzspektren von CIGS-Solarzellen nach Beleuchtung (Abschnitt 6.2.2.3) als wichtig erweisen.

Kapitel 5

Experimentelle Aufbauten und Messmethoden

Bevor ich mich den experimentellen Ergebnissen zuwende, werde ich in diesem Kapitel die verwendeten Aufbauten und Messmethoden beschreiben. Zunächst werde ich eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Proben geben (Abschnitt 5.1). Im Anschluss daran werde ich die experimentellen Aufbauten und verwendeten Messgeräte besprechen (Abschnitt 5.2). Schließlich werde ich verschiedene methodische Aspekte diskutieren, die auch unabhängig von den im nächsten Kapitel behandelten Messergebnissen von Interesse sind (Abschnitte 5.3 bis 5.8).

5.1 Untersuchte Proben

Im Rahmen dieser Arbeit habe ich Proben der Firma Siemens-Solar (München) untersucht. Die Labor-Namen, Siemens-Nummern und Kenndaten der verwendeten Proben habe ich in Tab. 5.1 zusammengefasst. Es handelte sich dabei zum einen um CIGS-Schichten, die im Standard-Siemens-Prozess [132, 77] direkt nach der Diffusions-Barriere auf den Glas-Träger aufgebracht wurden. Auf die CIGS-Schichten wurden Gold-Kontakte aufgedampft, die eine gute ohmsche Charakteristik zeigten. Für die kombinierten Hall- und Leitfähigkeits-Messungen wurde ein quadratisches Stück einer Kantenlänge von ca. 4mm aus einer CIGS-Schicht geritzt und mit vier Gold-Kontakten in quadratischer Anordnung versehen (siehe Abschnitt 5.5). Zum anderen wurden ebenfalls aus dem Siemens-Standard-Prozess stammende CIGS-Solarzellen vermessen.

Tabelle 5.1: Labor-Namen, Siemens-Nummern und Kenndaten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CIGS-Schichten und CIGS-Solarzellen.

Labor-Name	Typ	Siemens-Nummer	Leerlauf-Spannung	Kurzschluss-Strom	Wirkungs-grad
SCHICHT1	Schicht	[684]6302-0	-	-	-
AEXE	Schicht	[717]6559-00	-	-	-
V2E	Solarzelle	[625]5750-15	480mV	36mA/cm ²	12%
STA11	Solarzelle	[698]6494-11	470mV	32mA/cm ²	10%
STA17	Solarzelle	[698]6494-17	470mV	32mA/cm ²	10%
STA20	Solarzelle	[698]6494-20	470mV	32mA/cm ²	10%

5.2 Aufbauten und Messgeräte

Bei der Besprechung der verwendeten Aufbauten und Messgeräte werde ich, soweit es geht, der Reihenfolge der Präsentation der Messergebnisse in Kapitel 6 folgen. Ein wesentlicher Teil der Experimente sind Transientenmessungen. Diese sind abgesehen vom recht komplexen Messablauf (siehe Abschnitt 5.3) einfache Standard-Messungen, wie z.B. die Messung der Leerlaufspannung einer Solarzelle mit Hilfe eines Multimeters. Die entsprechenden Aufbauten bedürfen keiner ausführlichen Beschreibung. Darüber hinaus konnte ich auf einige Messplätze zurückgreifen, die im Rahmen anderer Arbeiten entstanden sind. Hier werde ich auf die entsprechenden Arbeiten verweisen. Folgende Aufbauten und Messgeräte wurden verwendet:

- Zur Programmierung der Messabläufe habe ich das Programm *LABVIEW 4.01* verwendet. Die Messgeräte wurden über *GPIB-Schnittstellen* an den Rechner angeschlossen.
- Die **Transientenmessungen an CIGS-Schichten** (Abschnitt 6.1.1), die Messungen unter monochromatischer Beleuchtung (Abschnitt 6.1.2), die temperaturabhängigen Leitwert-Messungen (Abschnitt 6.1.4) und die Admittanzmessungen (Abschnitte 6.1.4 und 6.2.2) wurden in einem *Cryodyne 22C/350C Refrigerator* Kryostat durchgeführt. Zur Einstellung der Temperatur diente hier ein *Lakeshore 340* Temperatur-Regler.
- Als **monochromatische Lichtquelle** diente eine 100W Halogen Lampe zusammen mit einem *Bentam TM300* Monochromator für den Wellenlängenbereich von 300-3800nm. Dieser Monochromator ist Teil eines Auf-

baus zur Messung der Quantenausbeute, der ausführlich in [7] beschrieben ist. Auf die verschiedenen verwendeten Lichtquellen gehe ich in Abschnitt 5.4 noch einmal gesondert ein.

- Zur **Messung der Lichtleistung** diene in allen Messungen unter Beleuchtung der pyroelektrische Detektor *LaserProbe Rkp-575* mit dem Steuergerät *LaserProbe Rk5710*.
- Zur **Messung des temperaturabhängigen Leitwerts** von CIGS-Schichten diene ein *Keithley 6517* Elektrometer (Abschnitt 6.1.4).
- Der Aufbau zu den **kombinierten Hall- und Leitfähigkeits-Messungen** (Abschnitt 6.1.3) wird in [81] erläutert.
- Die **Transientenmessungen an CIGS-Solarzellen** in Abschnitt 6.2.1 führte ich mit dem in [165] beschriebenen Aufbau durch. Zur Temperaturstabilisierung diene dabei eine Klimakammer zusammen mit einem *Lauda RM6* Thermostaten.
- **Spannungs- und Strom-Transienten** von beleuchteten und vorgespannten CIGS-Solarzellen wurden mit Hilfe von *HP 34401A* Multimetern aufgenommen. Auf die Messung der Kapazitätstransienten mit Hilfe von *SR 830 Lock-In-Verstärkern* gehe ich in Abschnitt 5.6 näher ein. Als Stromquelle zur Beobachtung der Relaxation von CIGS-Solarzellen unter konstantem Strom im Dunkeln (Abschnitt 6.2.1.2) diene eine *HP 3245A Universal Source*.
- In Abschnitt 6.2.1.2 bespreche ich die Relaxation von an CIGS-Solarzellen gemessenen **Strom-Spannungs-Kennlinien**. Diese wurden mit einer *Advantest TR6143 Source Measure Unit* durchgeführt.
- Die **Admittanzspektren** in Abschnitt 6.2.2 wurden mit einem *HP4194A Impedance Analyzer* aufgenommen.

5.3 Transientenmessungen

Die wichtigsten Experimente zur Untersuchung der reversiblen Relaxationsphänomene in CIGS-Schichten und -Solarzellen sind *Transientenmessungen*. Im Folgenden werde ich zunächst den typischen Ablauf einer Transientenmessung beschreiben. Dann werde ich auf die spezifischen Anforderungen und Schwierigkeiten eingehen, die mit dieser Messmethode verbunden sind.

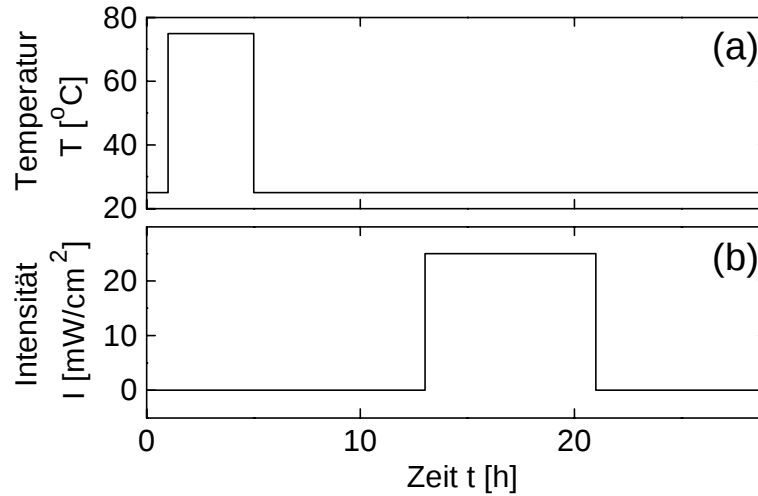


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung von (a) Temperatur T und (b) Beleuchtungsintensität I als Funktion der Zeit t während einer typischen Transientenmessung.

Ablauf einer Transientenmessung. Bei einer Transientenmessung möchte man die reine Zeitentwicklung einer Probe unter konstanten Bedingungen (Temperatur, Beleuchtung, Vorspannung) nach einer schnellen Umschaltung einer dieser Bedingungen beobachten. In Abb. 5.1 ist schematisch der typische Ablauf eines solchen Experiments dargestellt. Zunächst wird die Probe ausgeheizt, d.h. für eine bestimmte Zeit auf einer erhöhten Temperatur gehalten, um die Probe in einen definierten Ausgangszustand zu bringen. Wünschenswert wäre es, die Probe tatsächlich in den Gleichgewichtszustand zurückzuführen. Es zeigt sich aber, dass CIGS auf Temperaturänderungen mit einer ähnlich langen Transiente reagiert wie auf Beleuchtung oder Vorspannung (siehe Abb. 6.12(a)). Daher ist es wichtig, auch nach dem Abkühlen der Probe einige Stunden zu warten, bis dieses Zeitverhalten so weit wie möglich abgeklungen ist. Danach wird abrupt die Beleuchtung (oder in anderen Experimenten die Vorspannung) eingeschaltet. Man misst dann im Idealfall ausschließlich die Stufenantwort auf diesen Schaltvorgang. Wenn die Probe einen stationären Zustand erreicht hat, schaltet man das Licht wieder aus und kann nun die Relaxation in den Gleichgewichts-Dunkelzustand beobachten.

Die in dieser Arbeit untersuchten Relaxationsphänomene weisen ein ausgeprägt nicht-exponentielles Abklingverhalten auf. Ziel der Transientenmessungen ist es daher, nach den beiden Schaltvorgängen (*Licht an* und *Licht aus*) das Zeitverhalten der Probe über eine möglichst breite Spanne auf einer logarithmischen Zeitskala aufzunehmen (vergleiche Abschnitt 3.3). Dies ist mit einigen typischen Schwierigkeiten verbunden, auf die ich im Folgenden kurz eingehen möchte:

Zeitauflösung. Die Zeitauflösung der Messung ist begrenzt. Dies liegt zum einen an der endlichen Geschwindigkeit der Messgeräte. Mit den verwendeten Messgeräten und -Programmen beträgt der beste erreichbare Zeitschritt 0.1-1s. Zum anderen gibt es eine Beschränkung für die Schaltgeschwindigkeit von Beleuchtung oder Vorspannung. Erstere liegt mit dem verwendeten Verschluss des Lichtweges bei etwa 0.1s, letztere (in der in Abschnitt 5.7 beschriebenen Anordnung) bei maximal 0.05s. Mit einem geeignetem Messgerät, z.B. einer schnellen Analog-Digital-Wandler-Karte, könnte die Zeitauflösung der Transientenmessungen noch weiter verbessert werden. Dies ist allerdings mit erheblichen Problemen in der Messprogramm-Ablaufsteuerung verbunden, wie ich im Folgenden diskutieren werde.

Messprogramm-Ablaufsteuerung. Will man eine große Spanne auf der logarithmischen Zeitachse abdecken, so stößt man auf Probleme der Messprogramm-Ablaufsteuerung.

Das einfachste Messprogramm zur Transientenmessung besteht in einer Endlosschleife, die nacheinander die verschiedenen Messwerte (z.B. Temperatur, Intensität und Proben-Spannung) abfragt. In diesem Fall ist die Zeitauflösung durch das langsamste Messgerät begrenzt. Will man diese Begrenzung umgehen, so muss man die Daten von den Messgeräten in verschiedenem Zeittakt abfragen, also z.B. in einem Messzyklus 10 Spannungswerte messen und nur einmal Temperatur und Beleuchtungsintensität bestimmen.

Verwendet man ein schnelles Messgerät, so zeigt sich eine weitere Begrenzung in der Datenübertragungsrate des GPIB-Bus-Systems. Inklusiv des Verbindungsaufbaus zwischen Computer und Messgerät dauert die Übertragung eines einzelnen Messwertes nämlich etwa 0.03s. Um dies zu umgehen, könnte man die Speicherpuffer der Messgeräte ausnutzen: Man würde die Messgeräte parallel messen lassen und dann jeweils mehrere Messwerte auf einmal zum Messrechner übertragen. Es erwies sich aber, dass die Synchronisation der verschiedenen Messgeräte bei dieser Mess-Strategie unverhältnismäßig aufwendig ist. Außerdem ergibt sich bei einem solchen Verfahren eine weitere zeitliche Beschränkung dadurch, dass die Speicherung der jetzt in größeren Portionen anfallenden Messdaten auf Festplatte zeitliche Lücken in die Messung reißt.

Große Zeiten. Zu großen Zeiten (von Stunden) hin ist es nicht einfach, eine Probe unter konstanten Bedingungen zu halten. Gerade dann jedoch werden konstante Bedingungen immer wichtiger, weil die Zeitableitungen der beobachteten Effekte kleiner und kleiner werden.

Bei der für die Transientenmessungen an CIGS-Solarzellen verwendeten Klimakammer kann man im Temperaturverlauf der Probe den Tagesgang der Labor-Temperatur sehen. Für die besonders temperatursensitiven Leitwertmessungen

an CIGS-Schichten erwies sich daher die Verwendung eines (vakuumisolierten) Kryostaten zur Temperaturstabilisierung auch bei Raumtemperatur als sinnvoll. Wichtig ist auch die vollständige Abdunklung des Probenraumes, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch den Tag-Nacht-Zyklus von Tageslicht (und Laborbeleuchtung) zu vermeiden. Das größte Problem stellt aber die Sicherstellung konstanter Intensität der Lichtquelle dar. Die verwendeten Halogenlampen weisen konstruktionsbedingt Intensitätsschwankungen bis zu 3% auf (auf einer Zeitskala von mehreren Stunden). Auch eine aktive Regelung der Lichtintensität mit Hilfe eines Sensors, dessen Signal auf die Lampenspannung zurückgekoppelt wurde, ergab hier keine Verbesserung. Offenbar schwankt nicht nur die Intensität der Lampe, sondern auch die Verteilung des Lichtes auf den Lichtkegel der Lampe. Daran änderte auch ein Diffusorplättchen im Strahlengang nichts. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln blieb nur die Möglichkeit, die Intensität mitzuprotokollieren und Messungen mit inakzeptablen Intensitäts-Schwankungen zu verwerfen.

Insgesamt ließen sich zuverlässige Transientenmessungen in einem Zeitintervall von 1s bis 10^4 s durchführen. Damit stand zur Auswertung der Zeittransienten unter bzw. nach Beleuchtung (oder Vorspannung) eine Spanne von vier Größenordnungen in der Zeit zur Verfügung. Aufgrund der besonderen Bedeutung der Beleuchtung für die Untersuchung der reversiblen Relaxationsphänomene werde ich im folgenden Abschnitt etwas näher auf die verwendeten Lichtquellen eingehen.

5.4 Beleuchtung

In dieser Arbeit untersuche ich verschiedene reversible Relaxationsphänomene in CIGS-Schichten und CIGS-Solarzellen, die durch Beleuchtung oder durch Vorspannung (letzteres nur bei Solarzellen) angeregt werden. Beleuchtung zeichnet sich gegenüber Vorspannung dadurch aus, dass man neben der Intensität auch die Wellenlänge und damit die Photonenenergie variieren kann. Dies gibt einen wichtigen zusätzlichen experimentellen Parameter. Denn einerseits wird Licht verschiedener Photonenenergie in verschiedener Tiefe absorbiert. So kann man z.B. bei CIGS-Solarzellen durch Licht mit einer Photonenenergie oberhalb bzw. unterhalb der Bandlückenenergie des CdS gezielt die Pufferschicht bzw. die CIGS-Absorberschicht beleuchten (siehe Abb. 2.3). Andererseits erfordern verschiedene Übergänge innerhalb der Bandstruktur einer Schicht verschiedene Anregungsenergien. Hier ist insbesondere die Unterscheidung von Licht mit einer Photonenenergie oberhalb oder unterhalb der Bandlückenenergie wichtig. In ersterem Fall wird das Licht vornehmlich durch Band-Band-Anregung absorbiert. Es wird also unmittelbar zu einer erhöhten freien Elektronen-Dichte führen. In letzterem Fall können Elektronen nur vom Valenzband in einen unbesetzten Bandlücken-

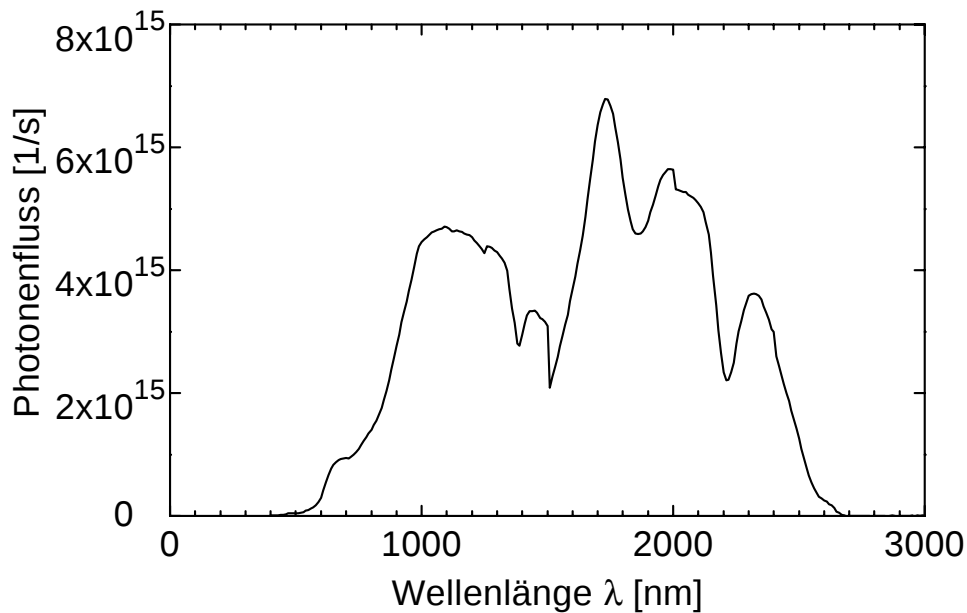


Abbildung 5.2: Spektrum des Monochromators *Bentam TM300* mit einer 100W-Halogen-Lampe als Lichtquelle: Photonenfluss als Funktion der Wellenlänge (Eingangsspaltstellung 10000, Öffnung des Ausgangsspalts ca. 2mm).

zustand oder von einem besetzten Bandlückenzustand ins Leitungsband angeregt werden. Beobachtet man die Auswirkungen eines solchen Übergangs bis zu einer bestimmten minimalen Photonenenergie, so kann man eine charakteristische Energie für diesen Übergang angeben. Auf dieser Idee beruhen die in Abschnitt 6.1.2 diskutierten Messungen.

Um eine Absorption im CdS auszuschließen, habe ich in einigen Experimenten einen Kantenfilter verwendet, der nur oberhalb von 570nm (entsprechend 2.25eV) transmittiert. Im Folgenden bezeichne ich diesen als Rotfilter. Zur monochromatischen Beleuchtung diente ein Monochromator des Typs *Bentam TM300*. Das Spektrum dieses Monochromators zusammen mit einer 100W Halogenlampe ist in Abb. 5.2 dargestellt. Um eine möglichst große Lichtausbeute zu erreichen, habe ich das aus dem Monochromator austretende Licht auf die Probe fokussiert. Daher zeigt Abb. 5.2 den totalen registrierten Photonenfluss (in 1/s) als Funktion der Wellenlänge. Das Steuerungsprogramm des Monochromators fährt (kommend von kleinen Wellenlängen) bei den Wellenlängen 700nm, 1250nm und 2000nm Kantenfilter in den Strahlengang. Sie blockieren die Transmission etwas unterhalb der jeweiligen Wellenlänge, um Transmission in zweiter Ordnung der Gitterinterferenz zu verhindern.

Um wellenlängenabhängige Messungen bei konstantem Photonenfluss durchführen zu können, habe ich vor der eigentlichen Messung jeweils das Monochromator-Spektrum für zwei extreme Einstellungen des Eingangsspalts zum Mono-

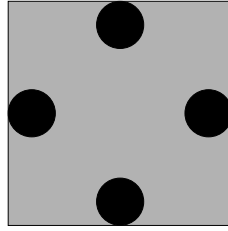


Abbildung 5.3: Skizze des aufgedampften Kontakt-Musters auf eine quadratisch geritzte CIGS-Schicht zur kombinierten Hall- und Leitfähigkeits-Messung. Die Gold-Kontakte sind als schwarze Kreise angedeutet, die vermessene CIGS-Schicht ist grau.

chromator bestimmt. Durch lineare Interpolation zwischen diesen Werten konnte ich dann die für jede Wellenlänge passende Eingangsspalt-Einstellung berechnen. Auf diese Weise erreichte ich über den zur Verfügung stehenden Wellenlängenbereich (von 750nm bis 2500nm) einen bis auf eine Schwankungsbreite von etwa 10% konstanten Photonenfluss.

Nachdem ich nun die Beleuchtung als den wichtigsten Parameter in den Transientenmessungen diskutiert habe, möchte ich im folgenden Abschnitt auf Transientenmessungen des Hall-Koeffizienten von CIGS-Schichten eingehen. Dabei werde ich erläutern, wie der systematische Fehler zu behandeln ist, der sich durch die zeitliche Veränderung der Probe während der Messung eines Wertes der Hall-Spannung ergibt.

5.5 Kombinierte Hall- und Leitfähigkeits-Messungen

In Abschnitt 6.1.3 diskutiere ich eine Transientenmessung der Hall-Konstante und der Leitfähigkeit einer CIGS-Schicht unter und nach Beleuchtung. Das in den Hall-Messungen verwendete Kontakt-Muster auf den CIGS-Schichten ist in Abb. 5.3 skizziert.

Bei der Auswertung ist zu beachten, dass die Messung der Hall-Spannung V_H eine Differenzmessung darstellt [81]. Denn im Allgemeinen kann man eine Probe nicht symmetrisch kontaktieren. Daher fällt über den Hall-Kontakten immer auch ein Teil der Spannung V_1 ab, die den Strom durch die Probe treibt. Diese Spannung V_1 kann durch eine zweite Messung nach Umpolung des Magnetfeldes eliminiert werden. In dem verwendeten Aufbau dauert diese Umpolung etwa 1min. Verändert sich in dieser Zeit der Leitwert der Probe, so ändert sich natürlich auch die strombedingte Spannung V_1 , die über den Hall-Kontakten abfällt. Das führt zu einem systematischen Fehler.

Für eine kombinierten Hall- und Leitfähigkeits-Messung wird der Strom für jede Polung des Magnetfeldes einmal in jede Richtung durch die Probe geschickt, um die Bestimmung der Leitfähigkeit nach van der Pauw [189, 188] zu ermöglichen: von links nach rechts ($\rightarrow$), von rechts nach links ($\leftarrow$), von oben nach unten ($\downarrow$) und von unten nach oben ($\uparrow$) (vergleiche Abb. 5.3). Damit stehen insgesamt vier Werte für den Hall-Koeffizienten zur Verfügung. Da der systematische Fehler durch die zeitliche Änderung des Proben-Leitwerts in zwei dieser beiden Fälle in die umgekehrte Richtung geht als in den beiden anderen Fällen, ist der resultierende systematische Fehler in den gemessenen Hall-Koeffizienten im Wesentlichen durch der Krümmung der Zeitentwicklung des Leitwerts bestimmt.

Die Mess-Sequenz der Transientenmessung sieht folgendermaßen aus: Spannungsmessung in vier Stromrichtungen, Umpolung des Magnetfeldes, Spannungsmessung in vier Stromrichtungen, Umpolung des Magnetfeldes, etc. Zur Auswertung kann man entweder den ersten Satz Spannungsmessungen mit dem zweiten gruppieren usw. oder aber den zweiten mit dem dritten usw. Bei genauer Betrachtung ergibt sich, dass man auf diese Weise das Vorzeichen des systematischen Fehlers wechseln kann, also insgesamt Abschätzungen nach oben und nach unten für den Hall-Koeffizienten (und damit für die Aufteilung des Leitwerts in Beweglichkeit μ_H und Ladungsträgerdichte p_H) erhält. In der Darstellung der Messergebnisse der Hall-Transientenmessung (Abb. 6.8) habe ich konsequenterweise jeweils zwei Kurven eingetragen, die die obere bzw. untere Grenze der jeweiligen Größe repräsentieren.

5.6 Admittanz

Unabhängig von den in den vorangegangenen Abschnitten behandelten Transientenmessungen ist die *Admittanzspektroskopie* eine wichtige Messmethode zur Untersuchung von CIGS-Solarzellen (und Hetero-Übergängen allgemein). Die Theorie dieser Messmethode, d.h. der Messung des frequenz- und temperaturabhängigen komplexen Leitwerts, zur Untersuchung von Hetero-Übergängen habe ich in Abschnitt 4.3 behandelt. Die Messung der Zeitentwicklung der Raumladungszonen-Kapazität (also des Imaginärteils der Admittanz) spielt aber auch (siehe Abschnitt 4.1) eine entscheidende Rolle für die Interpretation der reversiblen Relaxationsphänomene in CIGS-Zellen. Hier werde ich auf die dazugehörige Messtechnik eingehen.

Die temperatur- und frequenzabhängigen Admittanzspektren habe ich, wie schon erwähnt, mit Hilfe des *Impedanz-Analysators HP4194A* aufgenommen. Dieses Messgerät ist genau für den Zweck der Admittanzmessung spezialisiert und funktioniert nach dem sogenannten *balanced bridge* Prinzip. Dieses Messprinzip wie auch alternative Mess-Strategien zur Messung der Admittanz sind sehr schön in dem zum Messgerät gehörigen, einführenden Handbuch erklärt [62]. Die Aus-

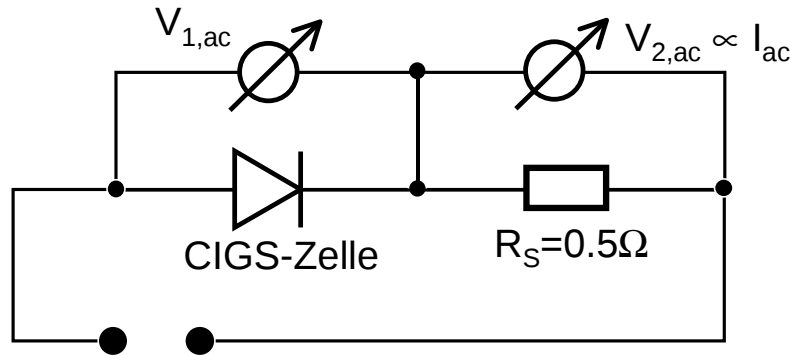


Abbildung 5.4: Schematische Schaltskizze zur Messung der Admittanz mit Hilfe von zwei digitalen Lock-In-Verstärkern (siehe Text).

wertung von Admittanzspektren eines Heteroübergangs wird ausführlich in [166] behandelt. Eine Diskussion des Einflusses von Serienwiderständen und Kabel-Induktivität findet sich in [51].

Für die Langzeit-Transientenmessungen stand mir der Impedanz-Analysator nicht durchgehend zur Verfügung. Daher habe ich für diese Messungen die Admittanz mit Hilfe von zwei digitalen Lock-In-Verstärkern (*SR830*) aufgenommen. Hierzu zeige ich in Abb. 5.4 ein Prinzip-Schaltbild. An die Probe und einen in Serie geschalteten kleinen Widerstand (0.5Ω) wird eine kleine Wechselspannung (typischerweise 40mV rms) angelegt. Mit den beiden Lock-In-Verstärkern werden dann die Spannungsabfälle $V_{1,ac}$ über der Probe und $V_{2,ac}$ über dem Vorwiderstand phasensensitiv gemessen. Mit dem bekannten Wert des Vorwiderstands (0.5Ω) kann man die Admittanz der Probe als V_2/RV_1 berechnen. Wenn nicht anders angegeben, wurde 10kHz als Messfrequenz gewählt.

Im Folgenden möchte ich zeigen, dass die beiden Lock-In-Verstärkern mit den für die Transientenmessungen gewählten Einstellungen zur Messung der Admittanz geeignet sind. In Abbildung 5.5 vergleiche ich zwei Admittanzspektren, die mit dem Impedanz-Analysator HP4194A (durchgezogene Linien) bzw. den Lock-In-Verstärkern (gestrichelte Linien) aufgenommen wurden. Dargestellt ist die Kapazität und der Leitwert der Probe als Funktion der Messfrequenz. Die Lock-In-Verstärkern waren hierbei auf eine kleine Zeitkonstante von 30ms eingestellt (für Transientenmessungen mit möglichst hoher Zeitauflösung). Daher zeigen sie ein deutlich größeres Messrauschen als der Impedanz-Analysator, der für diese Messung auf eine große Integrationszeit von 1s eingestellt war, um ein zuverlässiges Vergleichsspektrum zu erhalten. Im mittleren Frequenz-Bereich bis 10kHz stimmen die Kurven sehr gut überein. Zu kleinen Frequenzen hin wird das Messrauschen immer größer, so dass in der gewählten Einstellung der Lock-In-Verstärkern schließlich keine vernünftige Messung mehr möglich ist. Oberhalb von 10kHz sieht man deutliche Abweichungen. Dies liegt daran, dass die Messung der

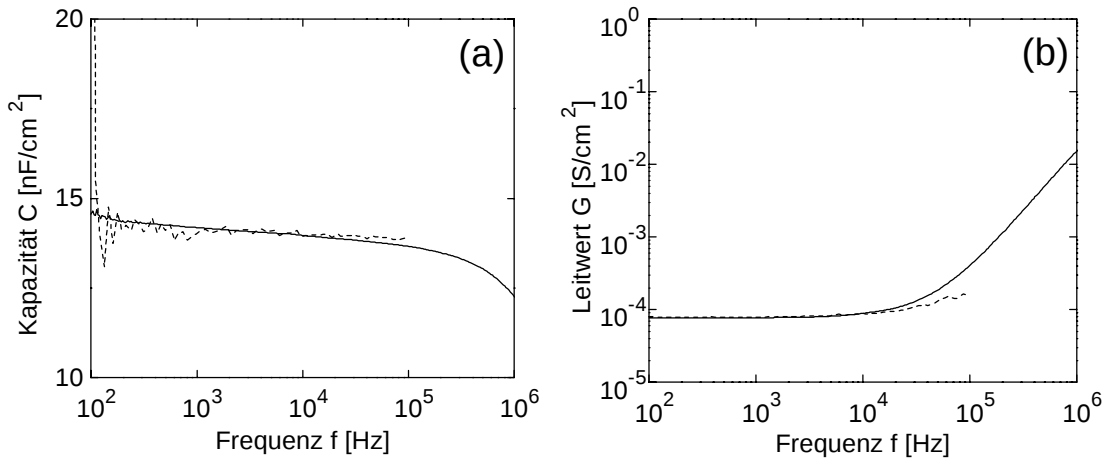


Abbildung 5.5: Vergleich zweier Methoden zur Messung der Admittanz: Darstellung (a) der Kapazität und (b) des Leitwerts einer CIGS-Solarzelle als Funktion der Messfrequenz f , gemessen einmal mit dem Impedanz-Analysator HP4194A (durchgehende Linien) und einmal mit zwei digitalen Lock-In-Verstärkern vom Typ SR830 (gestrichelte Linien).

Lock-In-Verstärkern mit konstanter Messbereicheinstellung durchgeführt wurde, die nur für den Frequenz-Bereich bis 10kHz geeignet war. Auf die Verwendung der automatischen Messbereicheinstellung habe ich nämlich in den Transientenmessungen verzichtet, da sie unverhältnismäßig viel Zeit in Anspruch nimmt. Statt dessen wurden die angemessenen Messbereich-Umschaltungen beim Wechsel von Vorspannung oder Beleuchtung in den Messprogrammen fest vorgegeben.

Mit Hilfe der beiden Lock-In-Verstärker kann also zuverlässig die Probenkapazität gemessen werden. Im anschließenden Abschnitt gehe ich auf eine elektronische Schaltung ein, die es ermöglicht, die Probenkapazität auch unter Beleuchtung und beliebiger dc-Vorspannung zu messen.

5.7 Simultane Gleich- und Wechselstrom-Messungen

Das *differentielle Modell* zu den Auswirkungen der Metastabilität im Heteroübergang zeigt (siehe Abschnitt 4.1), dass die gleichzeitige Messung der Transienten von Proben-Kapazität und Leerlaufspannung wünschenswert ist. Für eine solche Messung muss der Wechselstromkreis vom Gleichstromkreis entkoppelt werden. Zu diesem Zweck habe ich eine Schaltung entwickelt, die in Abb. 5.6 skizziert ist. Zunächst muss die Wechselspannungsquelle über einen Kondensator ($C = 13.6\mu\text{F}$) angekoppelt werden, damit die Solarzelle nicht über die Impedanz von 50Ω der Wechselspannungsquelle kurzgeschlossen ist. Dieser Konden-

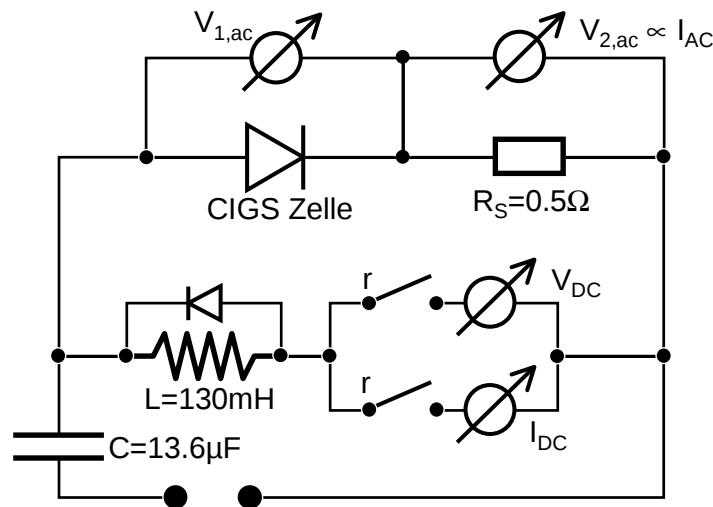


Abbildung 5.6: Schematische Schaltskizze zur parallelen Messung von Gleichstrom- und Wechselstrom-Kenngrößen einer Solarzelle (siehe Text).

sator reicht schon aus, um unter Leerlaufbedingungen Admittanz und Spannung zu messen, da ein Volt-Meter als hochohmiges Messgerät die Wechselspannungsmessung höchstens durch ein zusätzliches Rauschen stören kann. Unter Vorspannung (also z.B. unter Beleuchtung unter Leerlaufbedingungen) ist aber der Leitwert einer CIGS-Solarzelle so groß, dass es sehr schwierig wird, das viel kleinere (um 90° Phasen-verschobene) Kapazitäts-Signal aufzulösen. Auch spielt dann der durch den Serienwiderstand der Probe eingeführte systematische Fehler eine große Rolle.

Ein Kompromiss besteht darin, die Kapazität nicht im Leerlauf, sondern im Kurzschluss zu messen und dazu im schnellen Wechsel zwischen Leerlauf und Kurzschluss hin- und herzuschalten (siehe Abb. 6.16). Zu diesem Zweck habe ich die Schaltung um eine Spule L mit großer Impedanz (etwa $120 mH$) und zwei Relais r erweitert. Letztere ermöglichen Umschalten zwischen einem Gleichstrom-Messgerät und einem Gleichspannungs-Messgerät und damit zwischen Kurzschluss und Leerlauf. Die Spule dient zur Wechselstrom-Abkopplung des Strommessgerätes, das sonst die Probe für die Wechselstrommessung kurzschließen würde. Schließlich muss die Spule mit einer Schutzdiode versehen werden. Denn falls ohne diese Schutzdiode im Kurzschluss die Beleuchtung abgeschaltet wird, so wird die Spule versuchen, den Rückwärtsstrom weiter durch die Probe zu zwingen und sie damit in Rückwärtsrichtung bis zur Durchbruchspannung treiben.

Für die Transientenmessungen ist zu beachten, dass die Spule L zusammen mit dem Kondensator C einen Schwingkreis mit einer Eigenfrequenz von etwa $125 Hz$ bildet. Die längste Abklingzeit hat dieser Schwingkreis im Kurzschlussfall.

Dann ist der Schwingkreis nur über die Impedanz der Wechselstromquelle, also mit 50Ω , gedämpft. Damit ergibt sich eine Abklingzeit von etwa 5ms (siehe z.B. [63]), was noch unkritisch ist im Vergleich zum Zeitschritt der Transientenmessungen von etwa 1s. Als problematisch erwies sich allerdings, dass die beiden Lock-In-Verstärkern nach jedem Relais-Schaltvorgang durch die schnellen Spannungsänderungen übersteuern und einige Sekunden brauchen, um wieder vernünftige Messwerte anzuzeigen. Dadurch ist die Umschaltfrequenz für den Wechsel zwischen Kurzschluss und Leerlauf auf etwa 0.1s beschränkt.

Wie die Messergebnisse in Abschnitt 6.2.1.3 zeigen, hat sich die oben beschriebene Schaltung in der Praxis bewährt. Sie kann auch zusammen mit dem *HP4194A Impedance Analyzer* verwendet werden.

5.8 Kennlinien-Messungen

Die Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien ist eine Standard-Methode zur elektrischen Charakterisierung von Solarzellen (siehe z.B. [173]). In dieser Arbeit verwende ich sie, um die Annahme zu bestätigen, dass die V_{oc} -Relaxation tatsächlich durch eine Absenkung des Sperrstroms zustande kommt und nicht durch eine Veränderung der Idealität des Heteroübergangs (Abschnitt 6.2.1.2).

Zur Auswertung muss man eine gemessene Kennlinie an ein angenommenes Diodengesetz anpassen. Hier wähle ich ein einfaches Diodengesetz mit Sperrstromdichte j_0 , Idealität n , einem Stromdichte-Offset j_1 , Serienwiderstand R_s und Parallelwiderstand R_p (engl. *shunt resistance*):

$$j = j_0 \left(\exp \left(-\frac{q(V - R_s j)}{nkT} \right) - 1 \right) + j_1 + \frac{(V - R_s j)}{R_p}. \quad (5.1)$$

Die Widerstände seien hier in flächenbezogenen Einheiten gegeben (d.h. Ωcm^2). Der Exponentialterm mit j_0 und n repräsentiert den eigentlichen Heteroübergang. Der Serienwiderstand R_s trägt dem Kontaktwiderstand und dem Widerstand des neutralen Volumens der CIGS-Schicht Rechnung. Der Stromdichte-Offset j_1 dient einerseits zum Ausgleich der (immer vorhandenen) Nullpunkt-Verschiebung der Messgeräte. Andererseits stellt er bei Hellkennlinien den Generations-Strom dar, der fließt, wenn der Spannungsabfall über dem Heteroübergang, d.h. $V - R_s j$, gleich null ist. Falls der Serienwiderstand hinreichend klein ist, ist j_1 gleich dem Kurzschluss-Strom der Solarzelle. In Abb. 5.7 zeige ich das dazugehörige Ersatzschaltbild.

Zur numerischen Anpassung wurde die Methode der kleinsten Abweichungsquadrate verwendet (engl. *least squares fit*) (siehe z.B. [131]). In Abbildung 5.8 zeige ich zum Vergleich (a) eine gemessene (offene Kreise) und eine daran numerisch angepasste Dunkel-Kennlinie (durchgezogene Linie) einer CIGS-Solarzelle sowie (b) die Differenz $j - j_{\text{fit}}$ zwischen gemessenen und numerisch angepassten

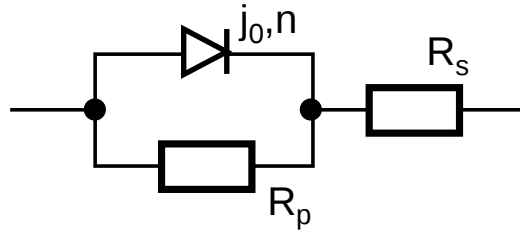


Abbildung 5.7: Ersatzschaltbild zur Auswertung der Strom-Spannungs-Kennlinien von CIGS-Solarzellen. Der eigentliche Heteroübergang wird als Diode durch die Sperrstromdichte j_0 und die Idealität n charakterisiert. Hinzu kommt ein Serienwiderstand R_s und ein Parallelwiderstand R_p (siehe Text).

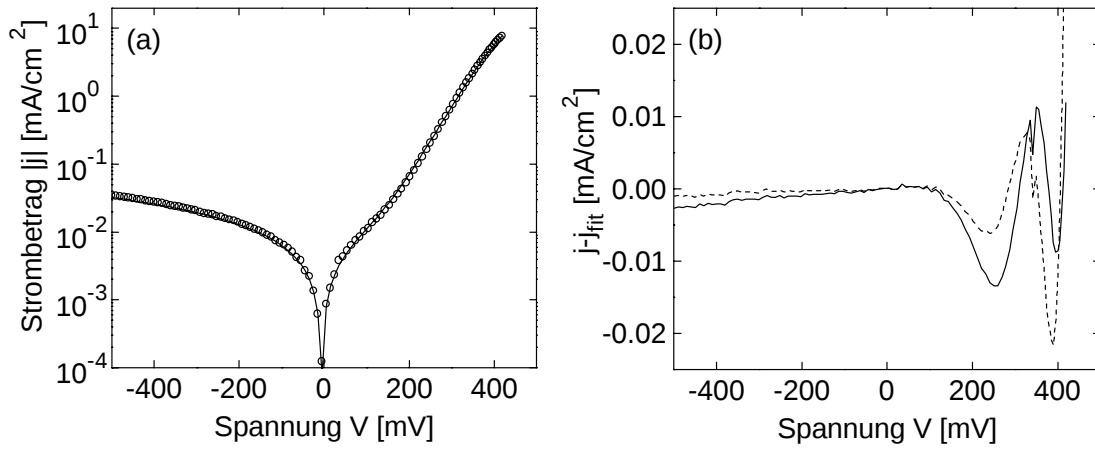


Abbildung 5.8: Auswertung der Messung einer Dunkel-Kennlinie mit Hilfe der numerischen Anpassung an das Diodengesetz (5.1). Gezeigt ist (a) die Strom-Spannungs-Kennlinie mit einer logarithmischen Strom-Achse (Kreise: gemessene Werte, Linie: numerisch angepasste Kurve) und (b) die Differenz zwischen gemessenen und angepassten Werten als Funktion der Spannung (durchgezogene und gestrichelte Linie: numerische Anpassung mit zwei verschiedenen Fehlergewichtungen, siehe Text).

Werten. In Abb. 5.8(b) sind zwei solche Differenz-Kurven für zwei numerisch angepasste Kennlinien dargestellt, die mit verschiedener Gewichtung der Abweichungen berechnet wurden: zum einen (als durchgezogene Linie) mit konstanter Fehlergewichtung, d.h. unter Minimierung der Summe der absoluten Fehlerquadrate, und zum anderen (als gestrichelte Linie) unter Gewichtung mit der inversen Strom-Amplitude, d.h. unter Verwendung relativer Fehler (genau genommen wurde bei einer Stromamplitude unterhalb einem Zehntel des Maximalstroms wieder der absolute Fehler verwendet). Die Anpassungsparameter für diese beiden Fälle sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

Die Abweichungen zwischen den beiden Arten der Fehler-Gewichtung liegen

Tabelle 5.2: Ergebnisse der numerischen Anpassung einer Diodenkennlinie gemäß Gl. (5.1) an die gemessene Kennlinie von Abb. 5.8. Angeführt sind die Ergebnisse der Anpassung (i) unter Verwendung absoluter Fehler und (ii) unter Verwendung relativer Fehler. Anpassungsparameter: Serienwiderstand R_s , Parallelwiderstand R_p , Sperrstromdichte j_0 , Stromdichte-Offset j_1 und Idealität n .

Parameter	numerische Anpassung unter Verwendung	
	absoluter Fehler	relativer Fehler
R_s	$1.96\Omega\text{cm}^2$	$2.17\Omega\text{cm}^2$
R_p	$9.40 \times 10^3\Omega\text{cm}^2$	$8.94 \times 10^3\Omega\text{cm}^2$
j_0	$5.98 \times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$	$4.81 \times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$
j_1	$7.30 \times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$	$7.30 \times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$
n	1.52	1.48

im Bereich von 10%, wobei der Unterschied in den beiden Werten von j_0 am größten ist. In diesen Abweichungen zwischen numerischen Anpassungen mit verschiedenen Fehler-Gewichtungen wie auch dem Kurvenverlauf der Differenz $j - j_{\text{fit}}$ erkennt man deutlich, dass Gl. (5.1) keine perfekte Repräsentation der vermessenen Kennlinie ist. Mit der gebotenen Vorsicht stellt die numerische Anpassung der gemessenen Kennlinien aber durchaus eine sinnvolle Form der Auswertung dar. Die angepassten Parameter können bis auf den demonstrierten systematischen Fehler als physikalische Größen (entsprechend ihrer Bezeichnung) interpretiert werden. Wenn im Folgenden nicht anders angegeben, wurde die numerische Anpassung unter Verwendung absoluter Fehler verwendet.

Kapitel 6

Experimentelle Ergebnisse

Zunächst werde ich über Messungen zur persistenten Photoleitung an CIGS-Schichten berichten (Abschnitt 6.1). Diese dienen einerseits zur Aufklärung der mikroskopischen Ursache der persistenten Photoleitung. Andererseits sollen die Auswirkungen der persistenten Photoleitung auf das Material möglichst genau bestimmt werden, um später die Verbindung zu den reversiblen Relaxationsphänomenen in CIGS-Solarzellen ziehen zu können.

Danach werde ich die Messungen an CIGS-Solarzellen behandeln (siehe Abschnitt 6.2). Hier gilt es, das in Abschnitt 4.1 entwickelte Modell zu den reversiblen Relaxationsphänomenen zu verifizieren. Darüber hinaus werde ich aus dem beobachteten Anstieg von Leerlaufspannung und Proben-Kapazität unter Beleuchtung schließen, dass in den untersuchten Proben die Rekombination im Volumen der Raumladungszone der dominante Verlustmechanismus ist. Danach werde ich die Auswirkungen der Metastabilität auf die Admittanzspektren der CIGS-Solarzellen untersuchen (Abschnitt 6.2.2). Der durch Beleuchtung bzw. Ausheizen reversibel veränderbare Zustand einer CIGS-Solarzelle kann nämlich als Messparameter ausgenutzt werden, um zusätzliche Informationen über die in den Admittanzspektren beobachtbaren Signale zu erhalten.

6.1 Persistente Photoleitung an Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten

In Abschnitt 3.1 habe ich mit Abb. 3.1 (S. 22) schon das Phänomen der persistenten Photoleitung in CIGS-Schichten vorgestellt. Dort zeigte ich die Zeitentwicklung des Leitwerts einer CIGS-Schicht und zwar vor, während und nach Beleuchtung. Die persistente Photoleitung besteht darin, dass der Leitwert nach Abschalten der Beleuchtung auf einem erhöhten Wert verbleibt und erst auf einer Zeitskala von Stunden langsam abfällt. Die Frage ist nun: Welches ist die mikroskopische Ursache der persistenten Photoleitung in CIGS-Schichten? Lie-

fert das Modell der großen Gitterrelaxation oder das Barrierenmodell die richtige Beschreibung der Situation in CIGS (vergleiche Abschnitt 3.1)? Das Ziel der im Folgenden besprochenen Experimente ist die Aufklärung dieser Fragen. Dem in Abschnitt 4.1 vorgestellten Modell zu den reversiblen Relaxationsphänomenen in CIGS-Solarzellen liegt die Annahme zugrunde, dass die Phänomene in den Solarzellen auf der gleichen mikroskopischen Ursache beruhen wie die persistente Photoleitung. Besonderes Augenmerk in der Interpretation der Ergebnisse an CIGS-Schichten liegt daher darauf, ob die aus den Messergebnissen gewonnenen Erkenntnisse sich mit dieser Annahme vereinbaren lassen.

6.1.1 Leitfähigkeits-Transienten auf logarithmischer Zeitskala

Wie in Abschnitt 3.1.4 erläutert, kann die Untersuchung der Zeittransiente der Leitfähigkeit unter Beleuchtung zur Unterscheidung zwischen dem Modell der großen Gitterrelaxationen und dem Barrierenmodell dienen. In Abb. 6.1 vergleiche ich Zeittransienten des Leitwerts einer CIGS-Schicht (a) während Beleuchtung und (b) nach Beleuchtung. Beide Zeittransienten sind auf einer logarithmischen Zeitskala dargestellt. Beleuchtet wurde hier mit Licht einer Wellenlänge von 1200nm. Dies entspricht einer Photonenenergie von 1.03eV, die oberhalb der Bandlückenenergie liegt. Durch diese Beleuchtung werden daher hauptsächlich Elektronen aus dem Valenzband direkt ins Leitungsband angeregt. Der Leitwert fällt hier nach Beleuchtung mit einer auf der logarithmischen Zeitskala über mindestens vier Größenordnungen ausgedehnten Zeittransiente ab. Dieses Verhalten stellt die persistente Photoleitung dar. Aber auch unter Beleuchtung zeigt sich eine ganz ähnliche – auf der logarithmischen Zeitachse fast lineare – Zeitentwicklung des Leitwerts. In beiden Fällen ist zu großen Zeiten hin noch keine deutliche Krümmung zur Waagrechten, also kein Ansatz zur Sättigung, zu sehen. Dieses Verhalten lässt sich innerhalb des Barrierenmodells nicht erklären. Denn die unter Beleuchtung angeregten Elektronen würden sehr schnell in die Minima des Bandpotentials wandern und dort innerhalb einer Relaxationszeit von weniger als 2s in Bandlückenzustände eingefangen werden (vergleiche Abschnitt 3.1.1). Im Hinblick auf die logarithmischen Zeittransienten ist also eindeutig das Modell der großen Gitterrelaxationen zu favorisieren. In der Nomenklatur von Abschnitt 3.1.2 muss man dabei annehmen, dass der Verlauf des Gitterpotentials in Abhängigkeit von der Konfigurationskoordinate Q nicht einfach parabelförmig ist, sondern mindestens ein lokales Maximum aufweist (vergleiche Abb. 3.2), das eine schnelle Relaxation verhindert.

Nach Einschalten der Beleuchtung sieht man einen instantanen Anstieg der Leitfähigkeit um etwa $1.5\mu\text{S}$. Dieser Anstieg lässt sich durch den Einfang von ins Leitungsband angeregten Elektronen in gewöhnliche Bandlückenzustände erklären. Allerdings müsste man dann nach Ausschalten der Beleuchtung einen ent-

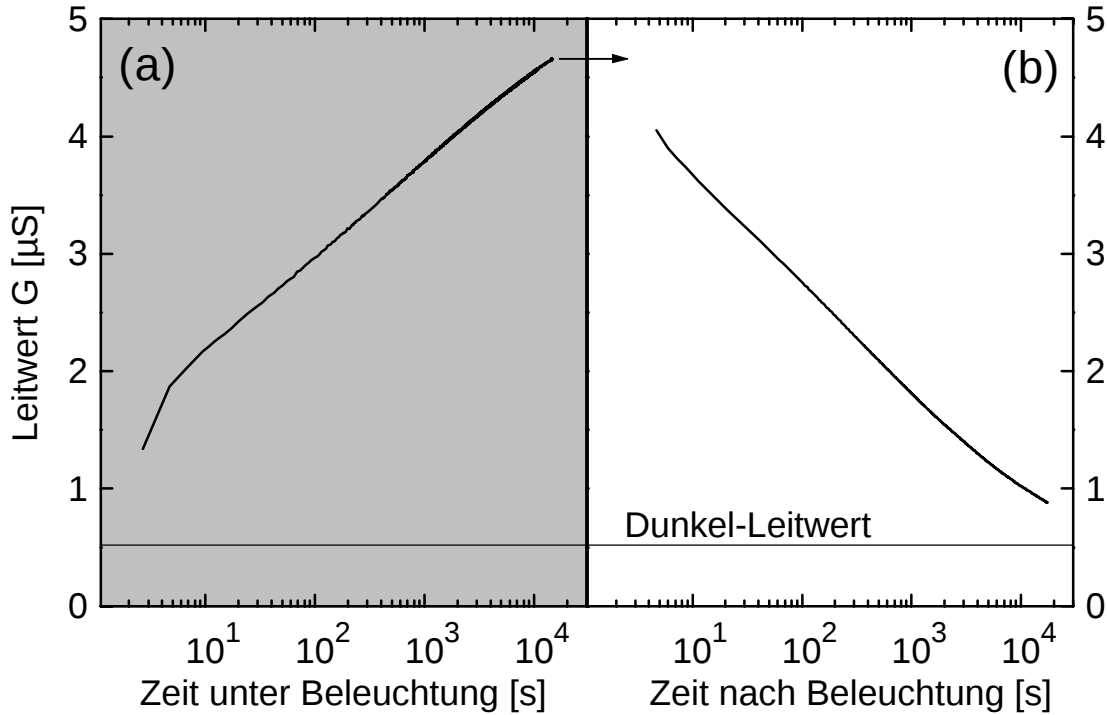


Abbildung 6.1: Leitwert G einer CIGS-Schicht als Funktion der Zeit t (a) während (grau unterlegt) und (b) nach Beleuchtung (weiß) jeweils auf einer logarithmischen Zeitskala. Die waagrechte Linie stellt den Dunkel-Leitwert im relaxierten Zustand nach Ausheizen dar (Probe SCHICHT1, Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge von 1200nm, Photonenfluss $0.5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, Temperatur 300K).

sprechenden instantanen Abfall beobachten, der die Rekombination dieser Elektronen darstellt. Der instantane Abfall nach Beleuchtung beträgt aber nur etwa $0.5 \mu S$. Diese Diskrepanz werde ich im Zusammenhang mit den kombinierten Hall- und Leitfähigkeits-Messungen (Abschnitt 6.1.3) noch einmal aufgreifen.

6.1.2 Persistente Photoleitung unter monochromatischer Beleuchtung

Im letzten Abschnitt habe ich die Transienten der Leitfähigkeit einer CIGS-Schicht unter Beleuchtung mit Licht einer Photonenenergie oberhalb der Bandlücke untersucht. Hier möchte ich zunächst auf die Reaktion des Leitwerts auf Licht einer Photonenenergie unterhalb der Bandlückenenergie, kürzer *Subbandlücken-Licht*, eingehen. Unter solcher Beleuchtung können nur elektronische Übergänge vom Valenzband in leere Bandlückenzustände oder von besetzten Bandlückenzuständen ins Leitungsband angeregt werden. Ziel ist es, durch Variation

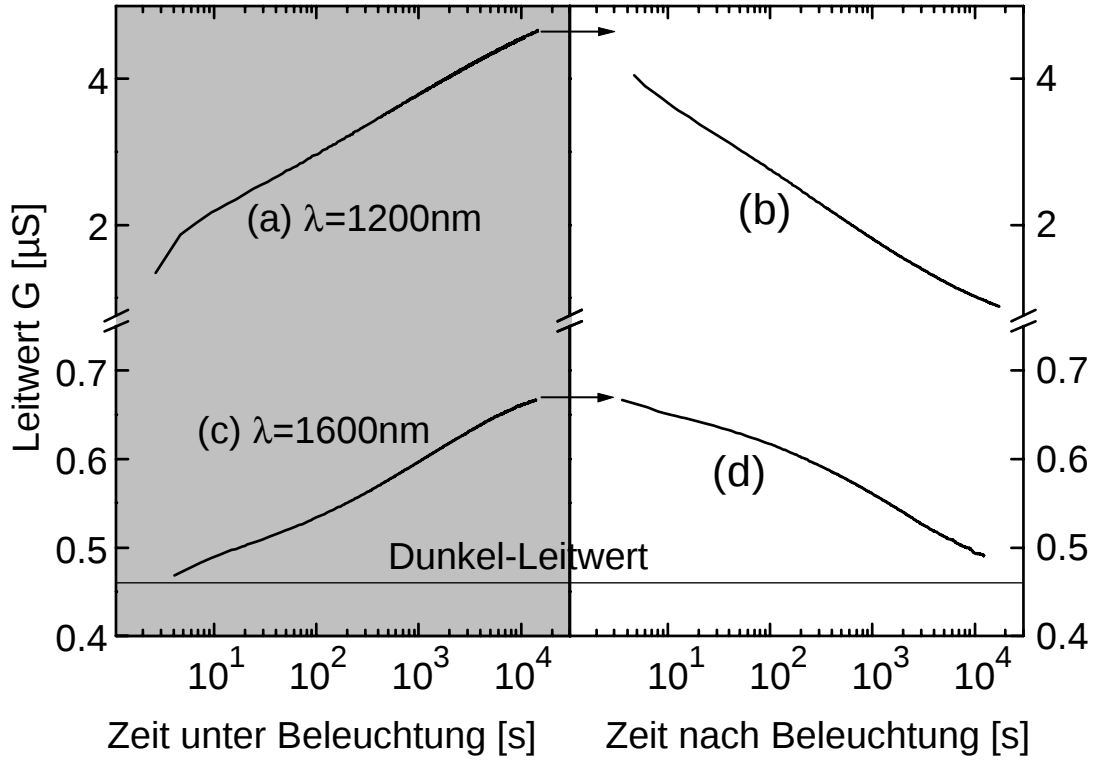


Abbildung 6.2: Leitwert G einer CIGS-Schicht als Funktion der Zeit t während (grau hinterlegt) und nach Beleuchtung (weiß) mit monochromatischem Licht: (a), (b) Wellenlänge 1200nm (c), (d) Wellenlänge 1600nm. Die Waagrechte Linie stellt den Dunkel-Leitwert der Probe nach Ausheizen dar (Probe SCHICHT1, Photonenflussdichte $0.5 - 1.2 \times 10^{16}/\text{cm}^2\text{s}$, Temperatur 300K).

der Wellenlänge eine charakteristische minimale Energie zu finden, mit der die persistente Photoleitung angeregt werden kann. Im Fall der großen Gitterrelaxation müsste man damit (in der Nomenklatur von Abb. 3.2) die Anregungsenergie $E_{d,0}$ des LLR-Defektes in der Gitterkonfiguration $Q = 0$ des Gleichgewichts bestimmen können.

6.1.2.1 Persistente Photoleitung unter Subbandlücken-Beleuchtung

Abbildung 6.2 zeigt noch einmal die Leitwert-Transienten (a) unter und (b) nach Beleuchtung mit einer Wellenlänge von 1200nm aus Abb. 6.1. Außerdem enthält die Abbildung entsprechende Kurven (c) unter und (d) nach Beleuchtung mit einer Wellenlänge von 1600nm und damit einer Photonenenergie von 0.78eV. Auch unter dieser Beleuchtung ist eine Photoleitung zu beobachten. Diese ist zwar etwa um einen Faktor 10 kleiner als unter Beleuchtung mit 1200nm. Aber die Transienten sowohl unter also auch nach Beleuchtung erstrecken sich wieder über den gesamten Beobachtungszeitraum von 1s bis 10^4s . Die persistente Photoleitung

lässt sich also auch mit Licht einer Photonenenergie unterhalb der Bandlückenenergie anregen.

6.1.2.2 Abhängigkeit der Amplitude der persistenten Photoleitung von der Photonenenergie

Als nächstes möchte ich die Amplitude der persistenten Photoleitung in Abhängigkeit von der Wellenlänge bzw. der Photonenenergie untersuchen. Im letzten Absatz wurde gezeigt, dass die beobachtete Leitwerterhöhung unter Beleuchtung mit Subbandlücken-Licht der persistenten Photoleitung zuzuschreiben ist. In dem im Folgenden beschriebenen Experiment verzichtete ich auf die sehr zeitaufwendige Aufnahme von langen Zeittransienten von 10^4 s mit vorherigem Ausheizen. Statt dessen beleuchtete ich die Probe abwechselnd für 55s und hielt sie danach für 55s im Dunkeln. Dabei wurde jeweils 100 mal der Leitwert gemessen. Kommend von großen Wellenlängen wurde auf diese Weise das Intervall von 2500nm bis 600nm durchlaufen. Der Photonenfluss wurde durch geeignete Einstellung des Eingangsspalts des Monochromators auf $0.8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ geregelt (siehe Abschnitt 5.4). In Abb. 6.3 sind die Mittelwerte des Leitwerts unter Beleuchtung (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie) als Funktion der Wellenlänge abgebildet. Diese absoluten Kurvenverläufe zeigen neben der Wellenlängen-Abhängigkeit auch die zeitliche Entwicklung der mittleren Hell- und Dunkel-Leitwerte von großen zu kleinen Wellenlängen. Ab 2000nm (also 0.62eV) abwärts wird ein deutlicher Einfluss der Beleuchtung sichtbar – zum einen im Aufspalten der beiden Kurven und zum anderen im Anstieg beider Kurven.

Als Maß für die Amplitude der persistenten Photoleitung verwende ich die Differenz der Mittelwerte des Hell-Leitwerts und des Dunkel-Leitwerts als Funktion der Wellenlänge (Abb. 6.4(a)). Durch die Differenzbildung wird dabei der unmittelbare Einfluss der Beleuchtung mit der jeweiligen Wellenlänge extrahiert. Das auffälligste Merkmal der Kurve ist der steile Anstieg bei 1eV, also an der Bandkante des CIGS. Oberhalb von 1eV fällt das Signal wieder leicht ab. Bemerkenswert ist der erneute Anstieg oberhalb von etwa 1.7eV.

Diskussion. Der Anstieg der Photoleitung bei 1eV ist eindeutig eine Folge der Band-Band-Absorption. Oberhalb der Bandlückenenergie wird fast das gesamte eingestrahlte Licht absorbiert und trägt damit zur Photoleitung bei. Der leichte Abfall der Photoleitung oberhalb von 1eV ist auf die zunehmende Sättigung der persistenten Photoleitung zurückzuführen. Denn aus Abb. 6.3 ist ersichtlich, dass diese Verringerung der Differenz zwischen Hell- und Dunkelleitwert hauptsächlich dem Anstieg des Dunkelleitwerts mit abfallender Wellenlänge – also mit zunehmender Gesamt-Beleuchtungszeit mit Superbandlücken-Licht – zuzuschreiben ist.

Der erneute Anstieg der Photoleitung oberhalb von 1.7eV setzt gerade oberhalb der Bandlückenenergie des reinen CuGaSe₂ (von 1.68eV) an. Es könnte

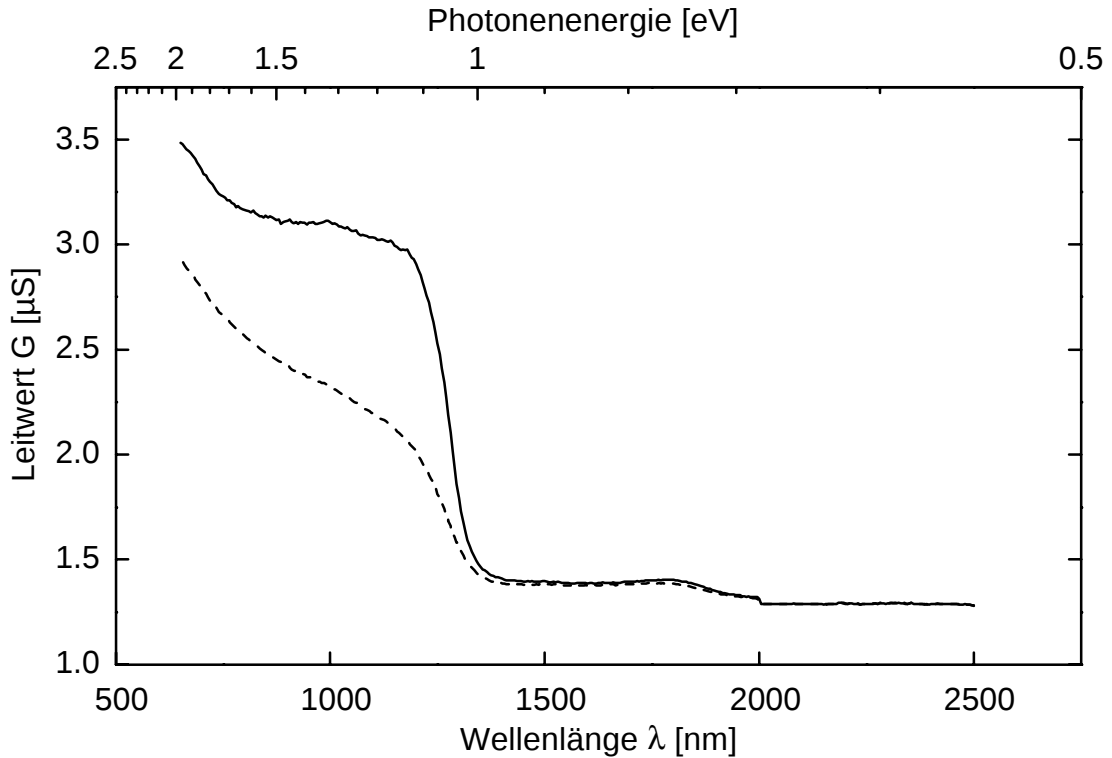


Abbildung 6.3: Mittelwert des Leitwerts G einer CIGS-Schicht unter monochromatischer Beleuchtung (durchgezogene Linie) und nach Beleuchtung im Dunkeln (gestrichelte Linie) als Funktion der Wellenlänge λ (untere Abszisse) und der Photonenenergie (obere Abszisse). Gemessen wurde, kommend von großen Wellenlängen, immer abwechselnd beleuchtet und dunkel. (Probe: AE-XE, Photonenfluss $0.8 \times 10^{15}/s$, Beleuchtungszeit und Dunkelzeit jeweils 55s, Temperatur 200K).

demnach sein, dass in den untersuchten CIGS-Schichten Einschlüsse von reinem CuGaSe_2 vorhanden sind. Ein Anstieg der Quantenausbeute von CIGS-Solarzellen bei 1.7eV ist allerdings nicht nachzuweisen [7]. Daher ist eher anzunehmen, dass es sich hierbei um eine direkt mit der persistenten Photoleitung verknüpfte Anregungsenergie handelt. Dies lässt sich wiederum leichter mit dem Modell der großen Gitterrelaxationen vereinbaren, das auf lokalisierten Defekten beruht, deren Konfiguration besonders stark mit dem Elektronen-System wechselwirkt. Denn hier ist durchaus noch eine weitere, hochenergetische lokale Anregung des Gitters denkbar (siehe Abb. 3.2). Das Barrierenmodell dagegen beruht auf Potentialfluktuationen einer Ausdehnung von mindestens einigen 100nm. Eine solche räumliche Distanz ist mit einer direkten optischen Anregung nicht zu überwinden (vergleiche Abb. 3.3).

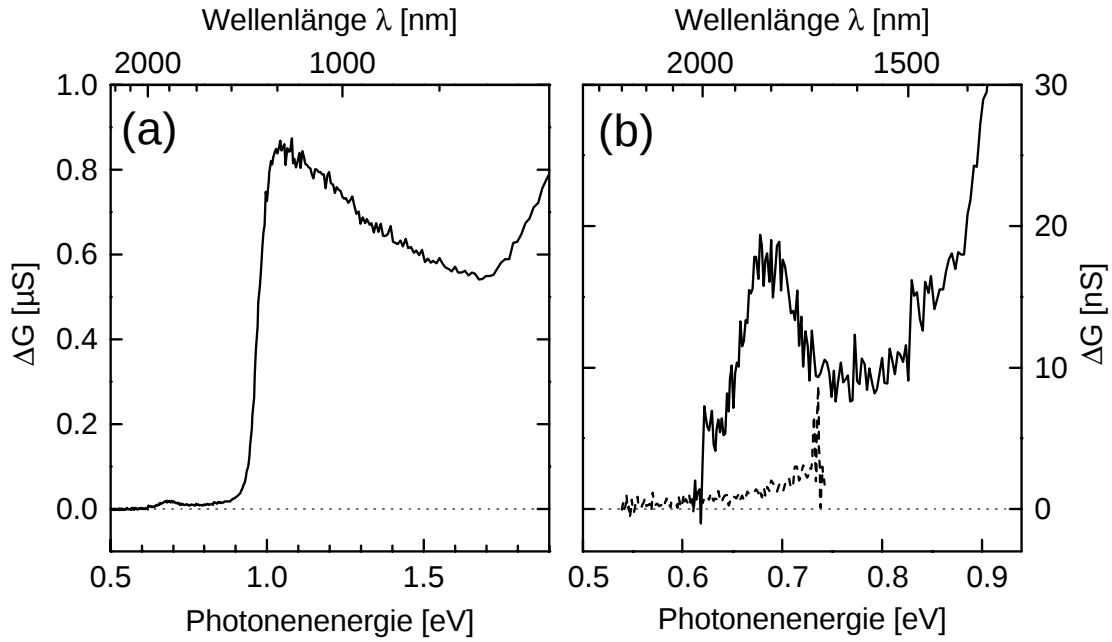


Abbildung 6.4: Differenz ΔG zwischen dem mittleren Leitwert unter monochromatischer Beleuchtung und dem mittleren Leitwert nach Beleuchtung im Dunkeln als Funktion der Photonenenergie (untere Abszisse) und der Wellenlänge λ (obere Abszisse). (b) zeigt einen Ausschnitt von (a). Die durchgezogene Kurve wurde unter direkter Beleuchtung mit dem Monochromator gemessen, die gestrichelte Kurve in (b) unter Beleuchtung mit einem zusätzlichen Germanium-Filter, der unterhalb von 1700nm keine Transmission zeigt. Die Kurven sind auf einen Photonenfluss von $0.8 \times 10^{15}/s$ normiert. Gemessen wurde kommend von großen Wellenlängen immer abwechselnd beleuchtet und dunkel. (Probe: AEXE, Beleuchtungszeit und Dunkelzeit jeweils 55s, Temperatur 200K).

6.1.2.3 Minimale optische Anregungsenergie der persistenten Photoleitung

Der interessanteste Bereich in Abb. 6.4(a) ist der der Photonenenergien unterhalb der Bandlückenenergie von 1eV. Diesen habe ich in Abbildung 6.4(b) noch einmal herausvergrößert (als durchgezogene Kurve). Bei 2000nm ist ein abrupter Abfall der Kurve zu erkennen. Kommend von kleineren Wellenlängen fährt der verwendete Monochromator genau dort einen Kantenfilter in den Strahlengang, der die Transmission in zweiter Ordnung verhindern soll. Dieser Filter blockiert die Transmission unterhalb von 1800nm, transmittiert aber mehr als 95% des Lichts einer Wellenlänge λ größer als 2000nm (siehe Abb. 5.2). Der Abfall der Kurve bei 2000nm kann nur durch den Wegfall der Transmission von Streulicht mit $\lambda < 1800nm$ erklärt werden. Ein Teil des unterhalb von 1eV beobachteten Ef-

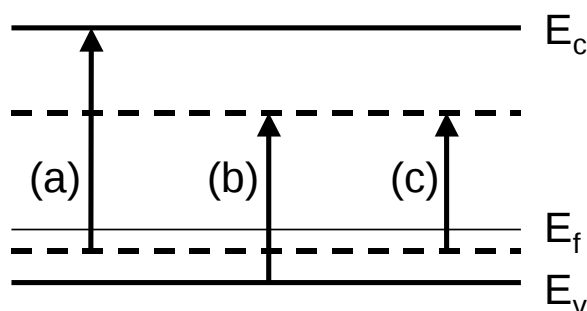


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der möglichen elektronischen Subbandlücken-Übergänge: (a) Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Bandlückenzustand ins Leitungsband, (b) Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in einen unbesetzten Bandlückenzustand und (c) Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Bandlückenzustand in einen unbesetzten Bandlückenzustand. Zusätzlich sind die Valenzbandkante E_v , die Leitungsbandkante E_c und das Fermi-niveau E_f eingetragen.

fektes ist damit auf bandkantennahes Streulicht zurückzuführen, das pro Photon einen viel größeren Einfluss auf die Leitfähigkeit der CIGS-Schicht hat als das Licht mit $\lambda \approx 2000\text{nm}$.

Um diesen Streulicht-Effekt zu eliminieren, wurde ein Experiment durchgeführt, in dem die variable Filtereinstellung des Monochromators durch einen festen Germanium-Filter ersetzt wurde, der nur für Photonenenergien kleiner als etwa 0.75eV eine nachweisbare Transmission zeigt. Hier verzichtete ich zugunsten einer möglichst großen Photonenflussdichte auf die Regelung derselben. Die gestrichelte Linie in Abb. 6.4(b) zeigt das Ergebnis dieser Messung. Dargestellt ist die mittlere Differenz zwischen Hell- und Dunkel-Leitwert, und zwar linear auf einen Photonenfluss von $0.8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ normiert. Hier erkennt man oberhalb von ca. 0.6eV eine signifikant von null verschiedene Photoleitung. Die ohne diesen Germanium-Filter gemessene durchgezogene Kurve erhebt sich oberhalb von etwa 0.85eV aus dem Streulicht-Signal. Dieser steile Anstieg setzt schon deutlich unterhalb der Bandlückenenergie von 1eV an.

Diskussion. Wie ist diese Photoleitung unter Subbandlücken-Beleuchtung zu interpretieren? Ich diskutiere drei Möglichkeiten:

1. Zunächst ist ein Übergang von *besetzten* Bandlückenzuständen in der Nähe des Valenzbandes ins Leitungsband denkbar (Abb. 6.5(a)). In diesem Fall hätte die minimale Anregungsenergie der Photoleitung keinen direkten Bezug zum mikroskopischen Mechanismus der persistenten Photoleitung. Sie würde nur die Energieabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten des Störstellen-Band-Übergangs widerspiegeln.

Neumann und Mitarbeiter [115] messen an p-dotierten CuInSe_2 -Einkristallen im Bereich einer Photonenenergie von 0.6eV bis 0.9eV einen Absorptionskoeffizienten von etwa 40/cm. Von dem eingestrahlt Licht wird also in diesem Energiebereich bei einer Schichtdicke von $1.6\mu\text{m}$ nur ein Anteil von 6×10^{-3} absorbiert. Nimmt man an, dass diese Absorption ausschließlich von besetzten Bandlückenzuständen ins Leitungsband erfolgt, so wäre die resultierende stationäre Elektronendichte um den gleichen Faktor kleiner als bei Beleuchtung mit Bandlücken-Licht (bei gleichem Photonenfluss). Daher müsste der Anstieg der Photoleitung unter Beleuchtung um den gleichen Faktor langsamer werden. Dies entspricht etwa dem Verhältnis der Photoleitung unter Subbandlücken-Beleuchtung zur Photoleitung unter Bandlücken-Beleuchtung. Aufgrund der gemessenen Amplituden kann diese Interpretation also nicht ausgeschlossen werden.

Das Fermi-niveau liegt aber bei 200K in der untersuchten CIGS-Schicht nur etwa 130meV oberhalb der Valenzbandkante (siehe Abschnitt 6.1.3.1). Und mit dem Abfallen der Besetzung von Bandlückenzuständen oberhalb des Fermi-niveaus müsste auch der beobachtete Effekt in Abb 6.4(b) unterhalb von etwa 0.85eV vollständig verschwinden. Dies wird nicht beobachtet.

Ein Valenzbandausläufer, wie ihn Walter und Mitarbeiter [195, 194] postulieren, könnte also durchaus für den deutlichen Anstieg der Photoleitung oberhalb von 0.85eV verantwortlich sein. Für die Photoleitung, die im Intervall von 0.6eV bis 0.75eV zu beobachten ist, muss eine andere Erklärung gefunden werden.

2. Die zweite Möglichkeit ist die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in einen Bandlückenzustand (Abb. 6.5(b)). Im in dieser Arbeit favorisierten Modell der großen Gitterrelaxation ist das der Übergang $E_{d,0}$ (vergleiche Abb. 3.2) eines Elektrons aus dem Valenzband in den LLR-Defektzustand (LLR wie engl. *large lattice relaxation*, vergleiche Abschnitt 3.1.2). Nach Neumann [115] erwartet man für die Band-Störstelle-Anregung ein scharfes Einsetzen der Absorption bei der Energie des Defektes oder sogar ein auf ein kleines Intervall um die Defektenergie beschränktes Maximum der Absorption. Der beobachtete weich ausklingende Verlauf der Kurve in Abb. 6.4(b) könnte jedoch durch eine geeignete Verteilung von Defektenergien erklärt werden.
3. Schließlich ist eine Überlagerung der ersten beiden Fälle denkbar, nämlich eine Anregung aus besetzten Valenzband-Ausläufer-Zuständen in den LLR-Defekt, der für die persistente Photoleitung verantwortlich ist (Abb. 6.5(c)). Dies entspricht jedoch dem Übergang von einem lokalisierten Zustand in einen anderen lokalisierten Zustand. Wahrscheinlich ist daher der Wirkungsquerschnitt solcher Übergänge zu klein, um ein messbares Signal zu erzeugen.

Insgesamt erweist sich folgendes Bild als plausibel: (i) Die kleine, aber signifikante Photoleitung im Bereich von 0.6eV bis 0.75eV ist auf die direkte optische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in den LLR-Defektzustand zurückzuführen. (ii) Das weiche Ausklingen der Photoleitung zu kleinen Energien hin deutet auf eine energetische Verteilung von LLR-Defektzuständen $E_{d,0}$ zwischen 0.6eV und 0.75eV hin. (iii) Der steile Anstieg der Photoleitung oberhalb von 0.85eV (also noch deutlich unterhalb der Bandlückenenergie) rührt von der Anregung von Elektronen aus Valenzband-Ausläufer-Zuständen ins Leitungsband her.

6.1.3 Hall-Messungen an Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Das Ziel der hier diskutierten Hall-Messungen ist es zu bestimmen, ob die beobachtete persistente Photoleitung eher auf einer Erhöhung der freien Ladungsträgerdichte oder der Löcherbeweglichkeit beruht. Angesichts der in Abschnitt 3.2 diskutierten Inhomogenitätseffekte ist zunächst zu klären, wie die an einer CIGS-Schicht gemessene Hall-Ladungsträgerdichte p_H und Hall-Beweglichkeit μ_H zu interpretieren sind. Dazu betrachte ich im folgenden Unterabschnitt die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Größen.

6.1.3.1 Temperaturabhängigkeit von Hall-Löcherdichte und Hall-Beweglichkeit

In Abbildung 6.6 zeige ich die Ergebnisse einer kombinierten Hall- und Leitfähigkeitsmessung an einer ausgeheizten CIGS-Schicht als Funktion der Temperatur. Dargestellt sind (a) die Leitfähigkeit, (b) die Hall-Beweglichkeit, (c) die Hall-Löcherdichte und (d) der gemessene Hall-Koeffizient R_H als Funktion der Temperatur. In Teilbild (d) sind drei Kurven für verschiedene Absolutwerte des Magnetfeldes eingetragen ($B = 3800\text{G}$, 7000G und 8650G). Zunächst ist festzustellen, dass die Hall-Messung insgesamt stark verrauscht ist. Dies liegt daran, dass die Hall-Beweglichkeit des Materials nur wenig mehr als $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ beträgt. Denn das Produkt aus Magnetfeld und Hall-Beweglichkeit bestimmt den Signal-Rausch-Abstand einer Hall-Messung [59]. Von 300K bis etwa 230K verlaufen die Kurven für verschiedene Werte des Magnetfeldes in Abb. 6.6 übereinander. *Nur* in diesem Temperaturbereich liegt ein auswertbares Hall-Signal vor. In den Teilbildern 6.6(a) bis (c) habe ich über die Messergebnisse für die drei verschiedenen Werte des Magnetfeldes gemittelt.

Diskussion der Hall-Messung bei Raumtemperatur. Zunächst diskutiere ich die Hall-Messung bei Raumtemperatur im Hinblick auf die in Abschnitt 3.2 behandelten Fehlerquellen und Inhomogenitätseffekte.

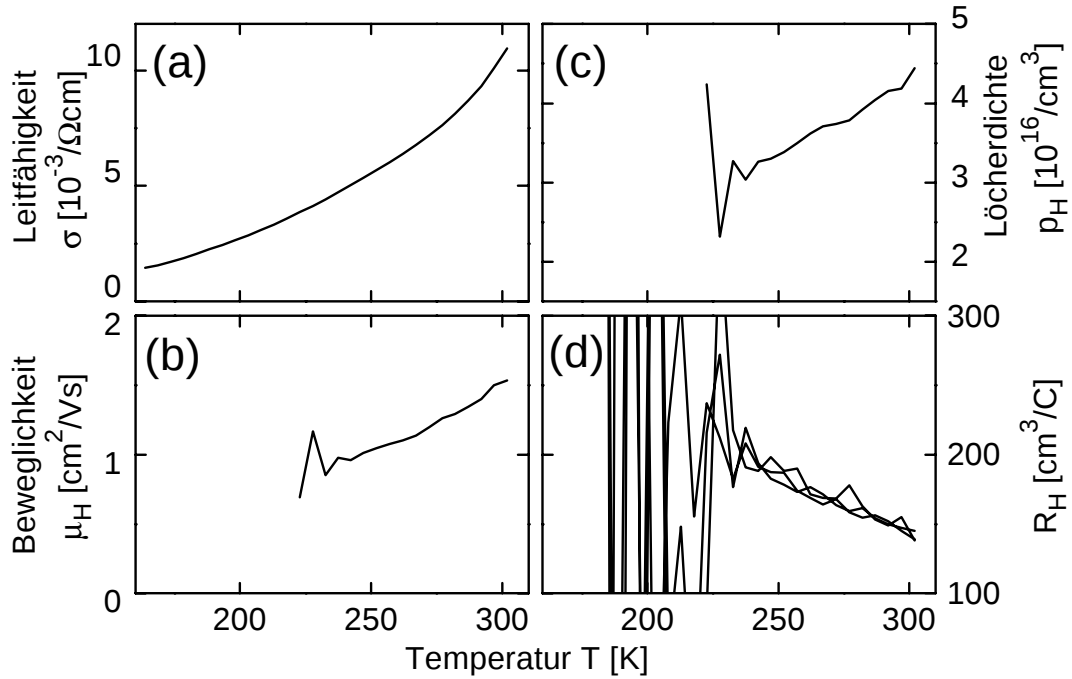


Abbildung 6.6: (a) Leitfähigkeit σ , (b) Hall-Beweglichkeit μ_H , (c) Hall-Löcherdichte p_H und (d) Hall-Koeffizient R_H einer CIGS-Schicht (im ausgeheizten Zustand) als Funktion der Temperatur. In (d) sind drei Kurven zu verschiedenen Werten des Magnetfeldes eingetragen ($B = 3800\text{G}$, 7000G und 8650G). Die Graphen (a)-(c) enthalten gemittelte Werte (Probe: AEXE, angenommene Schicht-Dicke $1.6\mu\text{m}$).

Bei Raumtemperatur ergibt sich eine Hall-Löcherdichte von $4 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ und eine Hall-Beweglichkeit von $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$. Durch die Energie-Abhängigkeit der Ladungsträger-Streuprozesse ist die gemäß Gl. (3.2) bestimmte Hall-Löcherdichte um einen Faktor zwischen 1.2 und 1.9 kleiner als der tatsächliche Wert [182]. Aufgrund der quadratischen Probengeometrie (vergleiche 5.1) ist der gemessene Wert um einen Faktor von etwa 1.4 zu groß [81]. Angesichts der Morphologie der CIGS-Schicht (siehe Abb. 2.2) ist damit zu rechnen, dass der Strom auf der Skala der Körner nicht parallel zum Substrat – also auch nicht senkrecht zum Magnetfeld – fließt. Dieser mesoskopische Geometrie-Effekt bedeutet eine zusätzliche Überschätzung der Löcherdichte. Insgesamt ist die gemessene Hall-Löcherdichte aufgrund dieser systematischen Fehler um einen Faktor zwischen 1 und 2 größer als der tatsächliche Wert. In dieser Arbeit habe ich bewusst auf Korrekturen der unmittelbar (gemäß Gl. (3.2)) bestimmten Größen verzichtet, um die gemessenen Daten nicht durch solch einen nur grob abschätzbaren Faktor zu verschlüsseln.

CV-Messungen an CIGS-Solarzellen, die auf dem gleichen CIGS-Material basieren wie die hier untersuchte CIGS-Schicht, ergaben eine deutlich kleinere Löcherdichte von etwa $5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ [51]. Allerdings ist auch die CV-Messung

mit systematischen Unsicherheiten behaftet, und überdies kann sich die CIGS-Schicht durch die Aufbringung der CdS-Pufferschicht und der ZnO-Fensterschicht verändern (siehe Abschnitt 2.6). Daher ist der gemessene Wert für die Hall-Löcherdichte durchaus noch als plausibel zu betrachten.

Bedenkt man den Einfluss einer möglichen inhomogenen Schichtung des CIGS-Materials (vergleiche Abschnitt 3.2.1), so muss man sich fragen, ob die gemessenen Werte tatsächlich die gesamte Schicht oder vielleicht nur eine dünne, besonders gut leitfähige Teilschicht repräsentieren. In dieser Teilschicht wäre dann die Löcherdichte um das Verhältnis aus der Gesamt-Schichtdicke und der Dicke der Teilschicht größer als der gemessene Wert.

Nahe dem Glassubstrat sind die Körner viel kleiner als im oberen Teil der CIGS-Schicht (vergleiche Abb. 2.2 auf S. 7). Da der Schichtwiderstand im Wesentlichen durch die Korngrenzen bestimmt ist (siehe unten), fließt der Strom wahrscheinlich vorwiegend im oberen Teil der CIGS-Schicht. Danach müsste die Hall-Löcherdichte leicht nach oben korrigiert werden. Hier wären Hall-Messungen an verschieden dicken CIGS-Schichten sehr interessant. Insgesamt gibt es also zwei positive und zwei negative systematische Fehler in der Hall-Löcherdichte, die alle von ähnlicher Größe sind (jeweils ein Faktor von ca. 1.5). Der resultierende Gesamt-Fehler entspricht damit auch einem Faktor von etwa 1.5 nach oben oder unten.

Der gemessene Wert der Hall-Mobilität von $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ ist etwa um einen Faktor 100 kleiner als die an CIGS-Einkristallen bestimmten Mobilitäten [171]. Daher ist anzunehmen, dass die Hall-Mobilität (und damit auch der Leitwert) der polykristallinen Schichten wesentlich durch den Widerstand der Korngrenzen bestimmt ist. Nach der in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Abschätzung ergibt sich an den Korngrenzen eine Bandverbiegung von 216mV. Natürlich gibt es erhebliche Unsicherheiten in der angenommenen Größe und Kontaktfläche der Körner. Beides geht aber nach Gl. (3.13) nur logarithmisch in die Berechnung der Bandverbiegung φ_b ein. Beispielsweise ändert ein Faktor von 10 in diesen Parametern die berechnete Bandverbiegung nur um 60mV. Die Bandverbiegung an den Korngrenzen müsste man gemäß Gl. (3.13) auch in der Temperaturabhängigkeit der Hall-Mobilität wiederfinden, die im nächsten Absatz behandelt wird.

Diskussion der Temperaturabhängigkeit. In der linearen Darstellung von Abb. 6.6 wird schon deutlich, dass sowohl die Hall-Löcherdichte p_H als auch die Hall-Beweglichkeit μ_H (und damit auch die Leitfähigkeit) in dem verfügbaren Temperatur-Intervall nur relativ schwach von der Temperatur abhängen. Beide werden bis 230K kaum um einen Faktor zwei kleiner. Die Tatsache, dass die Hall-Mobilität μ_H mit der Temperatur abnimmt, erhärtet die Annahme, dass die Korngrenzen und nicht das Volumen der Körner die Hall-Mobilität dominieren. Zur Bestimmung von Aktivierungsenergien habe ich die Leitfähigkeit σ , die Hall-Beweglichkeit μ_H (multipliziert mit $\sqrt{T}$), die Hall-Löcherdichte p_H und die Hall-

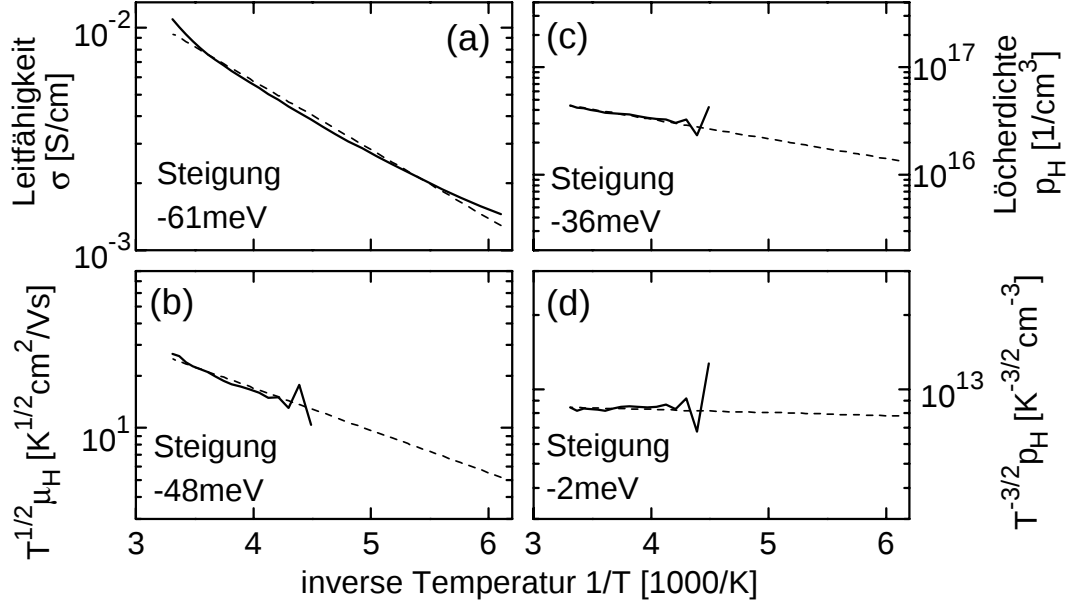


Abbildung 6.7: (a) Leitfähigkeit σ , (b) Hall-Beweglichkeit multipliziert mit der Wurzel der Temperatur $\mu_H \sqrt{T}$ gemäß Gl. (3.13), (c) Hall-Löcherdichte p_H und (d) Hall-Löcherdichte geteilt durch $T^{3/2}$ gemäß Gl. (2.3) logarithmisch aufgetragen als Funktion der inversen Temperatur $1/T$. Als gestrichelte Gerade ist jeweils eine numerische Anpassung an eine exponentielle Abhängigkeit gemäß $\exp(-E/kT)$ eingetragen. (Probe: AEXE, Lichtquelle: Leuchtdiode mit $\lambda_{\text{peak}} = 637\text{nm}$, angenommene CIGS-Schichtdicke $1.6\mu\text{m}$).

Löcherdichte p_H geteilt durch $T^{3/2}$ in Abb. 6.7 logarithmisch als Funktion der inversen Temperatur $1/T$ aufgetragen.

Aus der *Arrhenius-Darstellung* 6.7(b) der Hall-Beweglichkeit μ_H kann man eine Steigung von -48meV bestimmen. Dies ist nur ein viertel der aus dem absoluten Wert der Hall-Mobilität abgeschätzten Bandverbiegung $q\varphi_b$ an den Korngrenzen von 216meV . Wie kann man das erklären? Nimmt man eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a in einer thermisch aktivierten Größe $x = \exp(-E_a/kT)$ an, so ergibt sich die Steigung der Arrhenius-Darstellung zu

$$\frac{d \ln(x)}{d(1/kT)} = -E_a + \frac{dE_a}{dT} T. \quad (6.1)$$

Die Differenz von 160meV zwischen der Steigung des Arrhenius-Plots und der abgeschätzten Bandverbiegung kann damit als Temperatur-Abhängigkeit $q d\varphi_b/dT$ der Bandverbiegung von 0.6meV/K interpretiert werden. Im Vergleich zur Temperatur-Abhängigkeit der thermischen Energie kT von 0.09meV/K erscheint dieser Wert groß, liegt aber durchaus im Rahmen des Möglichen. Bei 230K beträgt die Bandverbiegung dann 174meV .

Als nächstes wende ich mich der Temperatur-Abhängigkeit der Hall-Löcherdichte p_H zu. In hochkompensiertem p-Material wie CIGS ist der einfachste Fall der eines Akzeptor-Niveaus mit einer bestimmten Energie, dessen Dichte etwas höher ist als die der kompensierenden Donatoren. Hier repräsentiert die Steigung im Arrhenius-Plot 6.7(c) der Löcherdichte den energetischen Abstand des Akzeptor-Niveaus vom Valenzband. Die freie Löcherdichte p lässt sich in diesem Fall nämlich zu

$$p = \frac{(N_a - N_d)N_v}{N_v + N_d \exp(\frac{E_a}{kT})} \quad (6.2)$$

berechnen. Dabei ist N_a die Akzeptordichte, N_d die Donator-Dichte, N_v die effektive Zustandsdichte im Valenzband und E_a die energetische Lage des Akzeptors relativ zum Valenzband. Auch in epitaktisch gewachsenen, p-leitenden CIGS-Schichten fanden Schroeder und Mitarbeiter [171] eine thermische Aktivierung der Löcherdichte mit Energien zwischen 35meV und 45meV, und zwar in einem Temperaturintervall von 25K bis 250K. Diese Aktivierungsenergie entspricht der von Zunger und Mitarbeitern [206, 204] berechneten energetischen Lage der Kupfer-Leerstelle von 30meV oberhalb der Valenzbandkante. Nach den Rechnungen von Zunger et al. ist diese Kupfer-Leerstelle gerade der häufigste Defekt in CIGS-Schichten der Zusammensetzung, wie sie in CIGS-Solarzellen verwendet werden. In Abschnitt 6.2.2.3 wird sich die Schlussfolgerung, dass die thermische Aktivierung der Löcherdichte die energetische Lage des dominanten Akzeptors im CIGS widerspiegelt, noch weiter erhärten.

Untersuchungen der Leitfähigkeit von CIGS-Schichten bei tiefen Temperaturen deuten auf eine energetische Verteilung von Akzeptor-Zuständen mit einer hohen Zustandsdichte von etwa $10^{19}/\text{eVcm}^3$ am Fermi-niveau hin [166]. Durch die Abnahme der freien Löcherdichte um $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ verschiebt sich in diesem Fall das Fermi-niveau nur um ca. 2meV ($= (2 \times 10^{16}/10^{19} \text{ eV})$) zum Leitungsband hin (auf diese Weise bleibt die Ladungsneutralität des Materials gewahrt). Da diese Temperaturabhängigkeit des Fermi-niveaus so klein ist, müsste die Steigung des Arrhenius-Plots direkt den energetischen Abstand des Fermi-niveaus vom Valenzband ergeben. Allerdings ist noch die Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte zu berücksichtigen (siehe Gl. (2.3)). In der entsprechenden Auftragung (Abb. 6.7(d)) findet man nur eine Steigung von 2meV, was sicher nicht der Lage des Fermi-niveaus entspricht. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Hall-Löcherdichte lässt sich also nicht mit der Annahme einer großen Zustandsdichte am Fermi-niveau vereinbaren. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Temperatur-Abhängigkeit des Leitwerts (Abschnitt 6.1.4) werde ich diese Fragestellung noch einmal aufgreifen.

Fazit. Insgesamt sind die Ergebnisse der kombinierten Hall- und Leitfähigkeits-Messung also folgendermaßen zu interpretieren: Die Hall-Löcherdichte p_H stellt die Löcherdichte im neutralen Volumen der Körner in der polykristallinen CIGS-

Schicht dar. Die Hall-Beweglichkeit μ_H repräsentiert den Widerstand der Korngrenzen und ist gemäß Gl. (3.13) ein Maß für die Größe der Bandverbiegung an den Korngrenzen. Sie beträgt bei der bei Raumtemperatur gemessenen Hall-Beweglichkeit von $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ etwa 216meV . Mit der gemessenen Löcherdichte von $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ haben die Raumladungszonen an den Korngrenzen eine einseitige Weite von 110nm , füllen also etwa ein fünftel der Körner aus.

6.1.3.2 Transienten von Hall-Löcherdichte und Hall-Beweglichkeit

Nachdem geklärt ist, wie die an CIGS-Schichten gemessene Hall-Löcherdichte p_H und Hall-Beweglichkeit μ_H zu interpretieren sind, möchte ich jetzt auf die Veränderung dieser Größen unter Beleuchtung eingehen. In Abb. 6.8 zeige ich den Leitwert G , die Hall-Beweglichkeit μ_H und die Hall-Löcherdichte p_H einer CIGS-Schicht als Funktion der Zeit. In den hellgrau hinterlegten Zeitintervallen wurde die Probe beleuchtet, im dunkelgrau hinterlegten Zeitintervall ausgeheizt. Die Zeitaufösung der Hall-Messung von etwa 2min erlaubt leider keine sinnvolle Darstellung auf einer logarithmischen Zeitskala.

Beobachtungen. (i) Sowohl die Hall-Beweglichkeit μ_H als auch die Hall-Löcherdichte p_H nehmen unter Beleuchtung zu. (ii) Nach dem Einschalten der Beleuchtung nimmt die Hall-Beweglichkeit μ_H im Rahmen der Zeitaufösung des Experiments instantan zu und verändert sich unter Beleuchtung fast nicht mehr. (iii) Die Hall-Löcherdichte p_H dagegen steigt unter Beleuchtung kontinuierlich an. (iv) Nach Abschalten der Beleuchtung fallen beide Größen p_H und μ_H kontinuierlich ab – ohne eine deutliche instantane Änderung. (v) Die Veränderungen in Hall-Beweglichkeit und Hall-Löcherdichte sind durch Ausheizen reversibel.

Veränderung der Hall-Mobilität. Gemäß Beobachtung (i), (iii) und (iv) lassen sich die beobachteten logarithmisch ausgedehnten Zeittransienten des Leitwerts nicht eindeutig der Löcherdichte oder der Beweglichkeit zuordnen. Bemerkenswert ist die Asymmetrie im Zeitverhalten der Hall-Beweglichkeit μ_H (Beobachtung (ii) und (iv)). Diese Asymmetrie lässt sich wie folgt interpretieren: Nach Einschalten des Lichts wird die Bandverbiegung an den Korngrenzen fast instantan kleiner. Der stationäre Hell-Wert der Hall-Beweglichkeit von etwa $2.4\text{cm}^2/\text{Vs}$ entspricht gemäß Gl. (3.13) einer Bandverbiegung von $204\text{meV} - 12\text{meV}$ weniger als im Dunkel-Zustand. Diese Veränderung klingt nach Ausschalten des Lichts nur langsam wieder ab. Offenbar wirken die Korngrenzen im Sinne des Barrierenmodells: Photogenerierte Elektronen werden an den Korngrenzen in Grenzflächenzustände innerhalb der Bandlücke eingefangen. Die Bandverbiegung der Korngrenzen stellt eine Rekombinations-Barriere dar. Die Bandverbiegung von 204meV entspricht bei Raumtemperatur einer Verringerung der Löcherdichte an der Grenzfläche – und damit einer Verlängerung der Rekombinationszeit

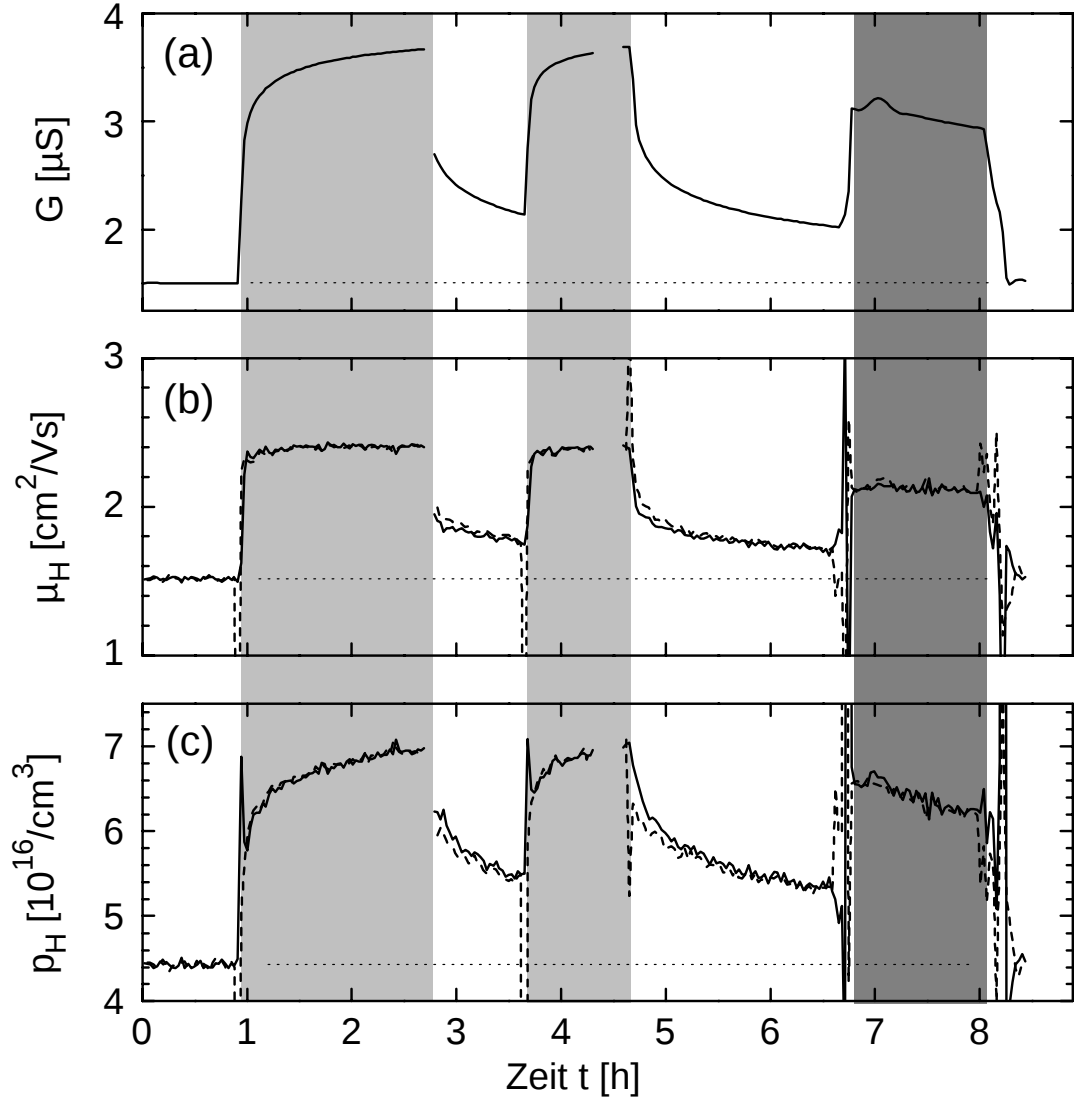


Abbildung 6.8: (a) Leitwert G , (b) Hall-Beweglichkeit μ_H und (c) Hall-Löcherdichte p_H einer CIGS-Schicht als Funktion der Zeit. In (b) und (c) repräsentieren die durchgezogene und die gestrichelte Kurve jeweils eine Abschätzung nach oben bzw. unten des tatsächlichen Wertes unter Berücksichtigung des systematischen Fehlers durch die zeitliche Veränderung der Probe (siehe Abschnitt 5.5). In den hellgrau hinterlegten Zeitintervallen wurde die Probe beleuchtet. In dem dunkelgrau hinterlegten Zeitintervall wurde die Probe bei 340K ausgeheizt. Sonst betrug die Probentemperatur 295K (Probe: AE-XE, Lichtquelle: Leuchtdiode mit $\lambda_{\text{peak}} = 637\text{nm}$, Beleuchtungsintensität ca. $5\text{mW}/\text{cm}^2$, angenommene CIGS-Schichtdicke $1.6\mu\text{m}$).

– um einen Faktor von 2.6×10^4 . Diese Rechnung setzt allerdings voraus, dass tatsächlich die Rekombination mit freien Löchern an der Grenzfläche die Relaxa-

tion nach Abschalten des Lichts bestimmt.

Veränderung der Hall-Löcherdichte. Eine instantane Veränderung der Bandverbiegung um 12meV an den Korngrenzen kann nur eine sehr kleine Veränderung der Weite der dazugehörigen Raumladungszonen bewirken (siehe Gleichung (3.14)). Eine solche kann sich kaum auf die gemessenen Hall-Löcherdichte p_H auswirken. Die langen Zeittransienten der Hall-Löcherdichte sowohl unter als auch nach Beleuchtung müssen also mit einem anderen Mechanismus erklärt werden. Wegen der langen Zeittransienten auch unter Beleuchtung kommt hier nur das Modell der großen Gitterrelaxationen in Frage.

Aus der Photonenflussdichte P und der Lebensdauer τ_n freier Elektronen im CIGS kann man den Abstand des Quasi-Ferminiveaus $E_{f,n}$ der Elektronen vom Leitungsband abschätzen gemäß (siehe z.B. [182])

$$E_c - E_{f,n} = -kT \ln \frac{P\tau_n}{dN_c}, \quad (6.3)$$

wobei kT die thermische Energie, d die Schichtdicke und N_c die effektive Zustandsdichte im Leitungsband ist. Hier ergibt sich ein Abstand von etwa 350meV. Diese Energie stellt eine obere Schranke für die Lage der Umbesetzungsgrenze $E_{d,0}$ der LLR-Defekte im Gleichgewicht dar.

Vergleich mit den logarithmischen Leitwert-Transienten. Vergleicht man die Transienten der Hall-Beweglichkeit μ_H und der Hall-Löcherdichte p_H mit den Transienten des Leitwerts in Abb. 6.1, so wird klar, dass die logarithmisch ausgedehnte Zeittransiente des Leitwerts unter Beleuchtung im Wesentlichen durch die Veränderung der Löcherdichte verursacht wird. Der Unterschied zwischen den instantanen Veränderungen des Leitwerts nach Ein- bzw. Ausschalten der Beleuchtung sind wahrscheinlich auf das asymmetrische Zeitverhalten der Hall-Mobilität zurückzuführen. Wie sich die Zeittransiente der Leitfähigkeit nach Beleuchtung auf der logarithmischen Zeitskala aus den Transienten von Hall-Beweglichkeit μ_H und Hall-Löcherdichte p_H zusammensetzt, lässt sich wegen der geringen Zeitauflösung und dem großen Messrauschen der Hall-Messung nicht bestimmen.

Diskussion. In den vorangegangenen Absätzen habe ich ein Bild entworfen, das die beobachteten Zeittransienten der Hall-Beweglichkeit μ_H und der Hall-Löcherdichte p_H auf zwei verschiedene Effekte zurückführt. Das Verhalten der Hall-Beweglichkeit μ_H und damit der Bandverbiegung an den Korngrenzen erklärte ich mit dem Barrierenmodell, das der Hall-Löcherdichte p_H mit dem Modell der großen Gitterrelaxationen. Als Test, ob diese Aufteilung tatsächlich der Realität entspricht, wären analoge Hall-Messungen an einkristallinem CIGS angebracht (vorzugsweise an einer epitaktisch aufgewachsenen Schicht, um homogene

Beleuchtung zu ermöglichen). Denn in diesem Fall sollte der Korngrenzen-Effekt nicht zu beobachten sein.

Der Anstieg der Hall-Beweglichkeit unter Beleuchtung ist die Folge einer kleinen Absenkung der Bandverbiegung an den Korngrenzen. Eine solche kann sich nur geringfügig auf die Eigenschaften eines ZnO/CdS/CIGS-Heteroübergangs auswirken. Denn der Transport durch den Heteroübergang verläuft parallel zu den Korngrenzen. Daher werden die unter Beleuchtung bzw. Elektronen-Injektion zu beobachtenden Veränderungen der CIGS-Solarzellen wesentlich durch die große Gitterrelaxation bestimmt sein, die dem Anstieg der Hall-Löcherdichte zugrunde liegt. Die durch die Gitterrelaxation metastabil negativ geladenen Defektzustände bedeuten innerhalb der Raumladungszone des Heteroübergangs nämlich unmittelbar eine Erhöhung der negativen Raumladungsdichte.

6.1.4 Temperaturabhängigkeit des Leitwerts

Während ich bis jetzt die persistente Photoleitung von CIGS-Schichten nur bei Raumtemperatur untersucht habe, möchte ich nun die Temperaturabhängigkeit des Leitwerts vor und nach Beleuchtung betrachten. Der Arrhenius-Plot 6.9 zeigt den Leitwert G einer CIGS-Schicht auf einer logarithmischen Skala als Funktion der inversen Temperatur T . Die Steigung der Leitwertkurve nimmt bei dieser Probe durch Beleuchtung von 94meV auf 65meV ab. Leider stand in der Hall-Messung aufgrund der kleinen Hall-Mobilität kein hinreichend großer Temperatur-Bereich zur Verfügung, um diese Veränderung der Hall-Mobilität oder der Hall-Löcherdichte zuzuordnen (vergleiche Abb. 6.6).

Diskussion. Im Rahmen der Behandlung der Temperatur-Abhängigkeit der Hall-Löcherdichte wurde die Möglichkeit einer großen Zustandsdichte beim Fermi-niveau diskutiert (Abschnitt 6.1.3.1). Schmitt [166] fand an CIGS-Schichten in Sandwich-Geometrie (d.h. Kontaktierung durch Mo-Filme unter- und oberhalb der CIGS-Schicht) für Temperaturen unterhalb von etwa 180K eine Temperaturabhängigkeit des Leitwerts G gemäß

$$G \propto T^{-\frac{1}{2}} \exp(-B T^{-\frac{1}{4}}). \quad (6.4)$$

Diese Temperaturabhängigkeit ist charakteristisch für den Transport durch Hüpfen entlang von lokalisierten Bandlückenzuständen am Fermi-niveau (engl. *variable range hopping*) [112, 113]. Wie bereits in Abschnitt 6.1.3.1 berichtet, konnte Schmitt aus dem Koeffizienten B auf eine Zustandsdichte am Fermi-niveau von etwa $10^{19}/\text{eVcm}^3$ schließen. Ich zeigte bereits, dass die Temperaturabhängigkeit der Hall-Löcherdichte nicht mit einer solch hohen Zustandsdichte am Fermi-niveau vereinbar ist. In Abb. 6.10 sind die Leitwert-Kurven aus Abb. 6.9 gemäß Gl. (6.4) multipliziert mit $\sqrt{T}$ logarithmisch als Funktion von $1/T^{1/4}$ aufgetragen. Im Falle von Hüpf-Transport sollte sich eine lineare Abhängigkeit ergeben.

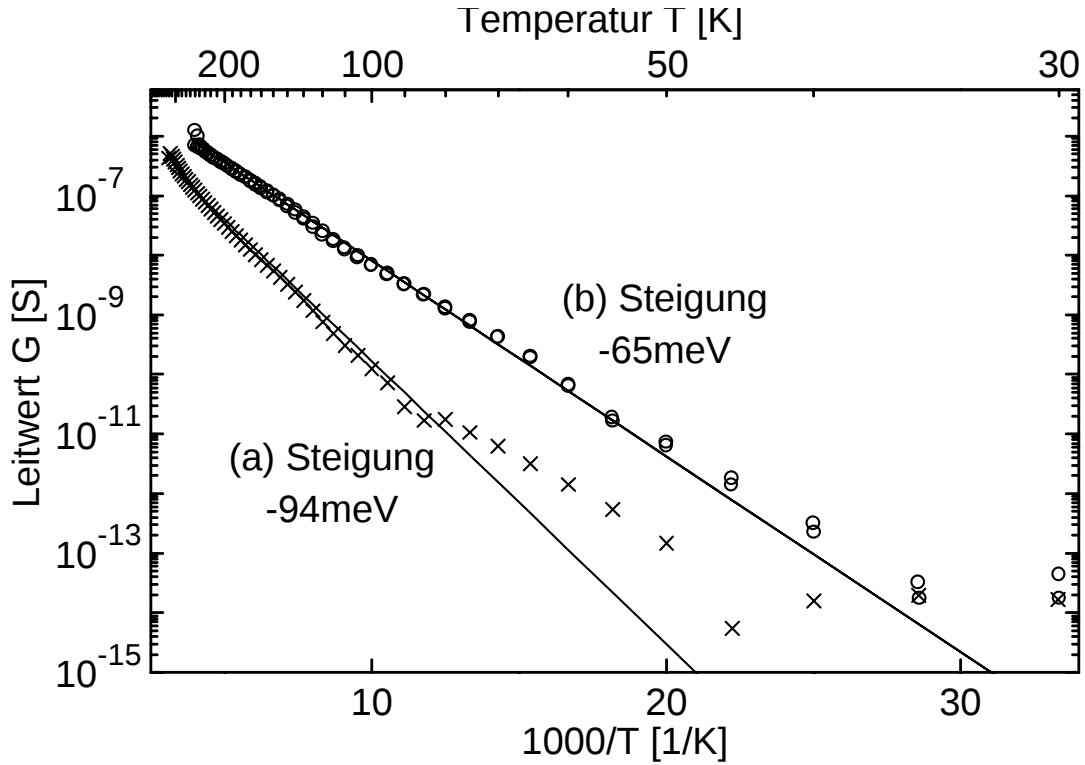


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit des Leitwerts einer CIGS-Schicht (a) nach Ausheizen bei 340K und (b) nach Beleuchtung bei 250K (Probe SCHICHT1, Lichtquelle: 100W Halogenlampe, Intensität etwa 20mW/cm², Auflösungsgrenze des verwendeten Elektrometers: 3×10^{-14} S).

Die beiden Kurven in Abb. 6.10 sind aber nicht gerader als die in Abb. 6.9. Es lässt sich daher keine klare Aussage über den Transport-Mechanismus treffen.

Als weiteres Indiz für eine hohe Zustandsdichte am Fermi-niveau findet Schmitt [166, Abb. 6.16] an CIGS-Schichten in Sandwich-Geometrie eine charakteristische Frequenzabhängigkeit des Wechselstrom-Leitwerts G bei tiefen Temperaturen gemäß [75, 96, 26, 130]

$$G \propto f^{0.87} T. \quad (6.5)$$

Ein solches Potenzgesetz konnte ich an den hier untersuchten CIGS-Schichten mit koplanarer Kontakt-Anordnung (siehe Abschnitt 5.1) nicht finden (siehe Abb. 6.11). Der wesentliche Unterschied zwischen den in Abb. 6.11 und in [166, Abb. 6.16] gezeigten Messungen besteht in der Art der Kontaktierung: Hier wurde koplanar über die Korngrenzen hinweg entlang einer Strecke von etwa 2mm gemessen, dort entlang der Korngrenzen von oben nach unten durch die 1.6μm dicke CIGS-Schicht. Das unterschiedliche Tieftemperatur-Verhalten des Leitwerts G könnte einerseits an einer Verfälschung durch den Widerstand der Korngrenzen in der koplanaren Anordnung liegen. Andererseits wäre es aber auch möglich, dass

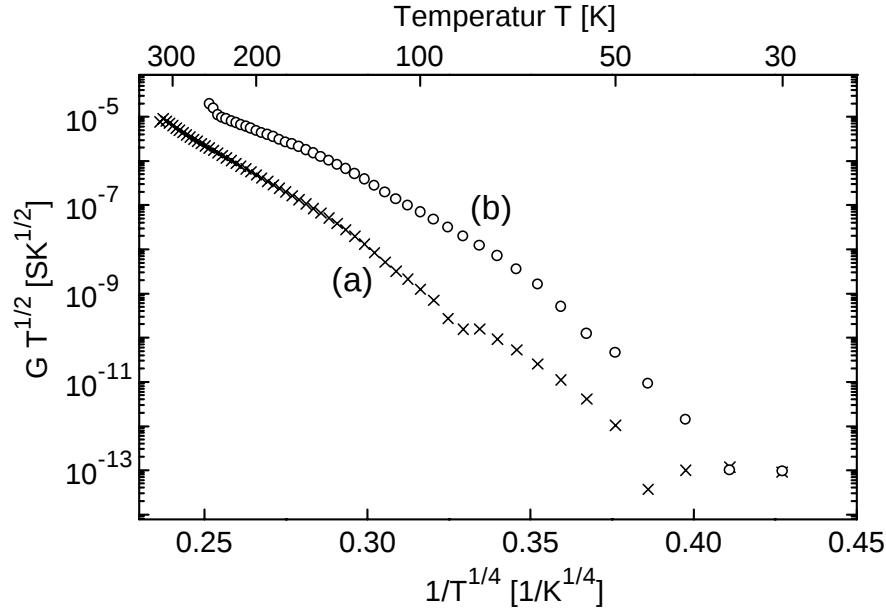


Abbildung 6.10: Leitwert einer CIGS-Schicht multipliziert mit $T^{1/2}$ (a) nach Ausheizen bei 340K und (b) nach Beleuchtung bei 250K logarithmisch als Funktion von $T^{-1/4}$ aufgetragen. Im Falle von Hüpf-Transport entlang von lokalisierten Bandlückenzuständen am Fermi-niveau müsste sich hier eine lineare Abhängigkeit ergeben.

der in Sandwich-Geometrie gefundene Hopping-Transport nur Kurzschlusspfade durch die CIGS-Schicht charakterisiert (z.B. entlang von Korngrenzen).

6.1.5 Diskussion der Messergebnisse an Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

In den vorangehenden Teilabschnitten habe ich Untersuchungen zur persistenten Photoleitung an CIGS-Schichten präsentiert. Dabei wurden folgende Erkenntnisse gewonnen: (i) Die persistente Photoleitung in CIGS-Schichten ist auf eine große Gitterrelaxation (LLR) zurückzuführen. (ii) Diese große Gitterrelaxation führt sowohl unter Beleuchtung als auch nach Beleuchtung zu einer Zeittransiente, die mindestens von 1s bis 10⁴s ausgedehnt ist. Die Gitterrelaxation ist also in beide Richtungen ein sehr langsamer Prozess (vergleiche Abschnitt 3.1.2). (iii) Die persistente Photoleitung in CIGS lässt sich mit Licht einer Photonenenergie größer als etwa 0.6eV anregen. Die optische Anregungsenergie $E_{d,0}$ (siehe Abb. 3.2) der LLR-Defekte aus dem Grundzustand kann zwischen 0.6eV und 0.75eV oberhalb des Valenzbandes angesiedelt werden. (iv) Die Umbesetzungsgrenze $E_{d,GG}$ der LLR-Zustände im Gleichgewicht liegt nicht mehr als 0.65eV über der Valenzbandkante. (v) Die LLR-Defekte befinden sich im Volumen der Körner

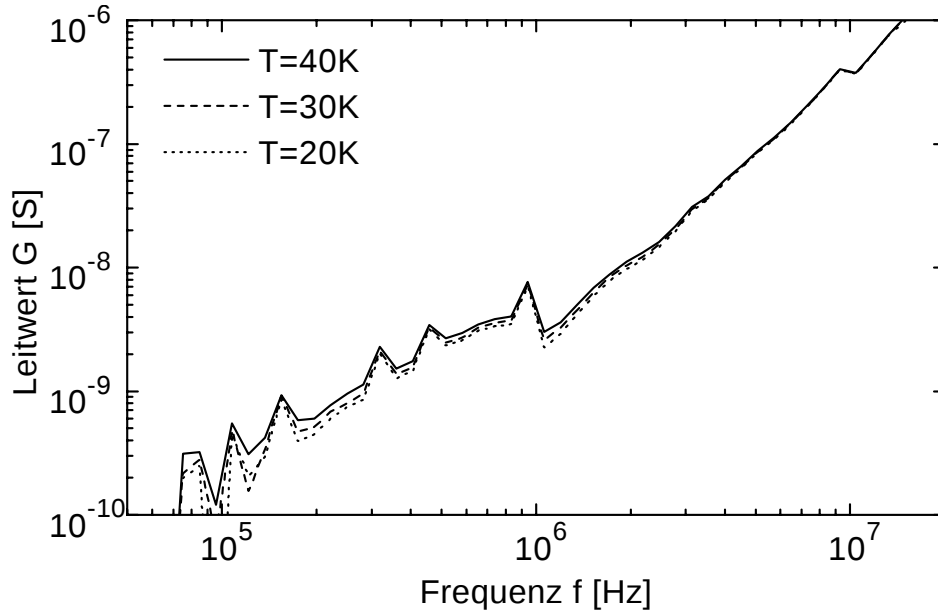


Abbildung 6.11: Reeller Leitwert G einer CIGS-Schicht als Funktion der Frequenz f für die Temperaturen 20K, 30K und 40K (Probe: SCHICHT1, gemessen nach Ausheizen bei 340K, Auflösung des verwendeten Impedanzanalysators: 0.5nS).

im polykristallinen CIGS-Material. (vi) Die persistente Photoleitung beruht auf der Erhöhung der freien Löcherdichte im Volumen des CIGS-Materials. Diese Erhöhung wird durch den Einfang von Elektronen in den LLR-Defektzuständen verursacht. (vii) Daneben beobachtet man unter Beleuchtung einen instantanen Anstieg der Hall-Beweglichkeit. Dieser ist auf den Einfang von photogenerierten Elektronen in Grenzflächenzustände an den Korngrenzen zurückzuführen. Von diesem Effekt ist jedoch kein deutlicher Einfluss auf den Transport über den Heteroübergang von CIGS-Solarzellen zu erwarten.

Durch die elektrischen Messungen an CIGS-Solarzellen unter verschiedener Beleuchtung kann ich den LLR-Defekt also ziemlich genau charakterisieren. Was noch fehlt, ist die mikroskopische Identifikation des LLR-Defektes. Da die persistente Photoleitung in verschiedensten CIGS-Proben beobachtet werden kann (siehe z.B. [73, 174, 104]), liegt nahe, dass es sich um einen intrinsischen Defekt des CIGS handelt. Zunger und Mitarbeiter [203, 206, 204] fanden in ab initio Rechnungen, dass die thermodynamische Stabilität verschiedener Defekte und Defektkomplexe von der Lage des Fermi-niveaus abhängt. Letztere wird durch Beleuchtung verändert. Es könnte sein, dass die große Gitterrelaxation in der Bildung (oder Dissoziation) eines solchen Defektkomplexes besteht.

Die Bandverbiegung an den Korngrenzen der polykristallinen CIGS-Schichten beträgt nach Abschnitt 6.1.3.1 etwa 217mV. Die Elektronen-Dichte ist danach

an den Korngrenzen bei Raumtemperatur um einen Faktor 4000 gegenüber dem neutralen Volumen erhöht. Um diesen Faktor erhöht sich auch die *effektive* Grenzflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit an den Korngrenzen. Um die hohen Wirkungsgrade aktueller CIGS-Solarzellen zu erklären, kann man keine größere effektive Grenzflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit annehmen als 10^4 cm/s . Die tatsächliche Rekombinations-Geschwindigkeit an den Korngrenzen kann daher nicht viel größer sein als 3 cm/s . Selbst wenn man für die verschiedenen Unsicherheiten in dieser Abschätzung einen Faktor von 50 aufschlägt, ist das ein außergewöhnlich kleiner Wert. Für die Oberfläche von kristallinem Silizium gilt beispielsweise eine Rekombinations-Geschwindigkeit von 50 cm/s schon als ausgezeichnet (siehe z.B. [1]).

6.2 Messungen an $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Zellen

6.2.1 Transientenmessungen

Im vorangegangenen Abschnitt habe gezeigt, dass es sich bei der Metastabilität in CIGS um eine große Gitterrelaxation handelt. Diese führt unter Beleuchtung zu dem persistenten Einfang von Elektronen in Defektzustände im Volumen des Materials. In den CIGS-Schichten bedeutet dies eine Erhöhung der freien Löcherdichte, die als persistente Photoleitung beobachtet wird. Nun werde ich untersuchen, ob sich die Voraussagen aus Abschnitt 4.1 hinsichtlich der Konsequenzen des persistenten Elektronen-Einfangs für die Eigenschaften des Heteroübergangs von $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$ -Solarzellen experimentell bestätigen lassen. Zunächst stelle ich die beiden Effekte der *Kapazitäts-Relaxation* und der Relaxation der Leerlaufspannung (kurz V_{oc} -Relaxation) vor. Anhand dieser beiden Effekte werde ich die qualitative Gültigkeit des in Abschnitt 4.1 behandelten *Volumenmodells* untersuchen. Schließlich werde ich simultan gemessene Kapazitäts- und Leerlaufspannungs-Transienten quantitativ vergleichen (Abschnitt 6.2.1.4). Hierbei werde ich auf das *differentielle Modell* (Abschnitt 4.1.2) und die Diskussion der möglichen Verteilung einer Zusatzladung (Abschnitt 4.2) zurückgreifen.

6.2.1.1 Kapazitätsrelaxation

Zunächst wende ich mich dem direkten Äquivalent zur persistenten Photoleitung in CIGS-Schichten zu, nämlich der langsamen Relaxation der Raumladungszonen-Kapazität des Heteroübergangs von $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$ -Solarzellen nach Beleuchtung oder – kurz – der *Kapazitätsrelaxation*. Abbildung 6.12(a) zeigt die zeitliche Entwicklung der Kapazität einer CIGS-Solarzelle während eines Transienten-Messzyklus. In Abb. 6.12(b) ist zur Verdeutlichung des Ablaufs der Messung die Proben temperatur T als Funktion der Zeit abgebildet (vergleiche Abb. 5.1 auf S. 76). Nach dem Ausheizen und anschließender Relaxation bei Raumtemperatur, das die CIGS-Solarzelle in einen definierten Anfangszustand bringt, wurde die Probe unter Leerlaufbedingungen beleuchtet. Die Kapazität der Probe ist nach der Beleuchtung deutlich erhöht und fällt nur langsam (auf einer Zeitskala von Stunden) wieder ab. Es sei betont, dass diese Veränderung der Solarzelle durch erneutes Ausheizen reversibel ist. Die Zunahme der Kapazität unter Beleuchtung beträgt $1\text{ nF}/\text{cm}^2$, also etwa 8% des Dunkelwertes.

Die Raumladungszonen-Kapazität der CIGS-Zelle verhält sich genauso, wie aus der Untersuchung der persistenten Photoleitung an CIGS-Schichten heraus zu erwarten war. Elektronen werden im Volumen des CIGS-Materials persistent gefangen und führen damit zu einer Erhöhung der negativen Raumladungsdichte im p-Gebiet des n^+p -Heteroübergangs. Wie in Abschnitt 4.1 berechnet, ist eine Verkleinerung der Raumladungszone und damit ein Anstieg der Probenkapazität

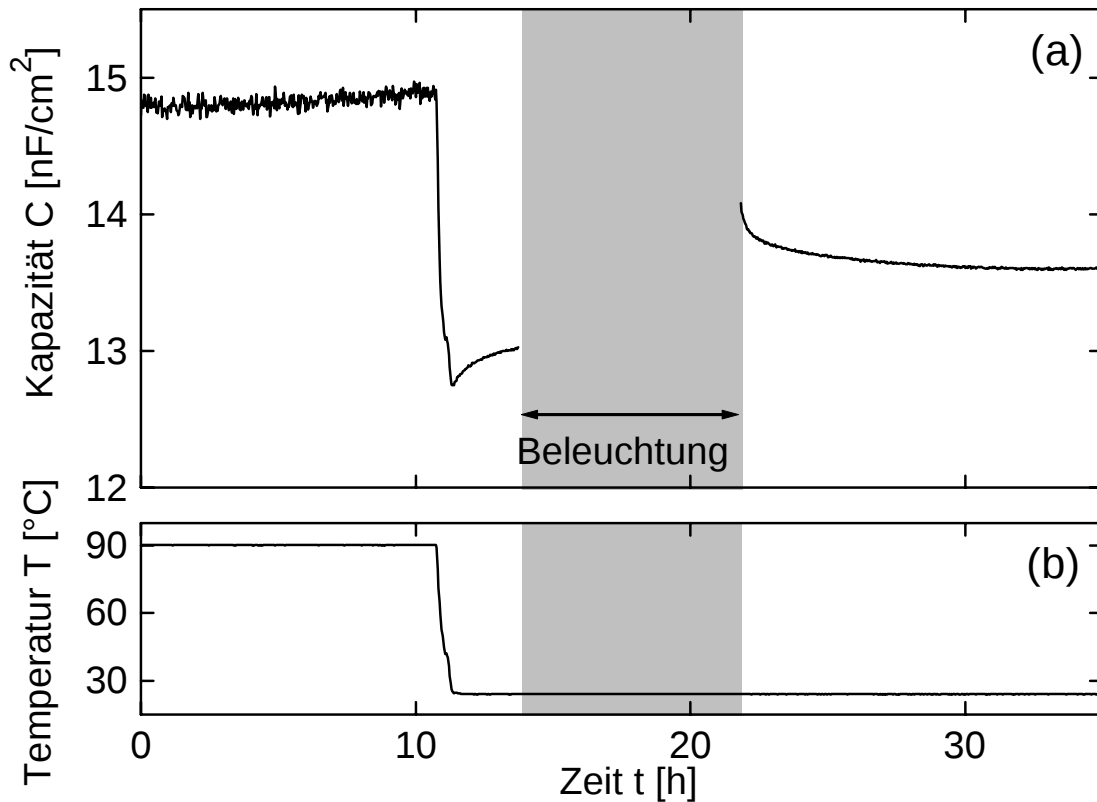


Abbildung 6.12: (a) Kapazität C und (b) Temperatur T einer CIGS-Solarzelle als Funktion der Zeit t während eines Transienten-Messzyklus. Im hellgrau hinterlegten Zeitintervall wurde die Probe beleuchtet (Probe: STA11, Beleuchtung mit dem vollen Spektrum einer 250W Halogenlampe, Intensität etwa 20mW/cm^2 , Quelle: [165]).

die Folge. Je nach genauer Verteilung der Zusatzladung entspricht der beobachtete Anstieg der Probenkapazität etwa einer Erhöhung der integrierten negativen Raumladung um 10%.

Es wäre prinzipiell auch möglich, dass der Anstieg der Kapazität durch eine Akkumulation zusätzlicher positiver Raumladung auf der ZnO-Seite des Heteroübergangs verursacht wird. Durch die große Zustandsdichte an der CdS/CIGS-Grenzfläche müsste die Zusatzladung jedoch um ein Vielfaches größer sein, um den gleichen Effekt zu bewirken (vergleiche Abb. 4.3). Dies ist sehr unwahrscheinlich, da nur ein kleiner Anteil des Lichts im ZnO absorbiert wird und auch unter Leerlaufbedingungen nur eine sehr kleine Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus im ZnO zu erwarten ist. Daher stehen unter Beleuchtung im ZnO kaum zusätzliche freie Ladungsträger zur Verfügung, die eingefangen werden könnten.

Die Zusatzladung im Sinne des in Abschnitt 4.1 entwickelten Modells ist also *negativ* und im CIGS-Gebiet der Raumladungszone angesiedelt. Als nächstes wer-

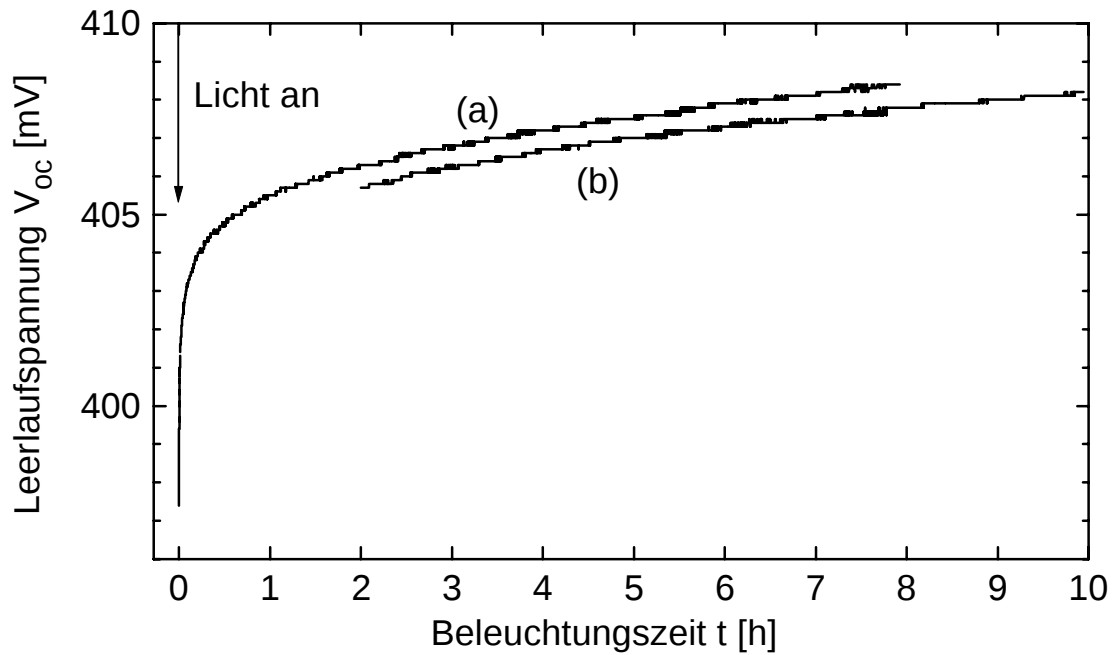


Abbildung 6.13: Leerlaufspannung V_{oc} einer CIGS-Solarzelle als Funktion der Beleuchtungszeit t : (a) unmittelbar gemessen, (b) nach 2h Beleuchtung unter Kurzschlussbedingungen (Probe: STA11, Beleuchtung mit dem vollen Spektrum einer 250W Halogenlampe, Intensität 20mW/cm^2 , Temperatur 300K, Quelle: [165]).

de ich die Auswirkung dieser negativen Zusatzladung auf die Leerlaufspannung der CIGS-Solarzellen untersuchen.

6.2.1.2 Relaxation der Leerlaufspannung

In diesem Abschnitt behandle ich den kontinuierlichen Anstieg der Leerlaufspannung von CIGS-Solarzellen unter Beleuchtung mit konstanter Intensität, die V_{oc} -Relaxation. Entsprechend Tabelle 4.1 werde ich aus dem Vorzeichen der V_{oc} -Relaxation auf den dominanten Rekombinationsmechanismus in den untersuchten CIGS-Solarzellen schließen. Außerdem werde ich durch geeignete Variation der experimentellen Bedingungen das qualitative *Volumenmodell* auf seine Gültigkeit hin untersuchen.

Beleuchtung im Leerlauf. In Abb. 6.13(a) zeige ich die Leerlaufspannung V_{oc} einer CIGS-Solarzelle unter Beleuchtung mit konstanter Intensität als Funktion der Zeit. Die Leerlaufspannung nimmt über den Beobachtungszeitraum von 8h kontinuierlich zu. In Abb. 6.12 wurde gezeigt, dass gleichzeitig auch die Raumladungszonen-Kapazität zunimmt. Nach dem in Abschnitt 4.1.2 entwickelten dif-

ferentiellen Modell sind die untersuchten CIGS-Solarzellen daher durch Rekombination im Volumen der Raumladungszone dominiert. Damit erweist sich das *Volumenmodell* als die passende qualitative Beschreibung der reversiblen Relaxationsphänomene in CIGS-Solarzellen. In den folgenden Absätzen stelle ich Experimente dar, mit denen das Volumenmodell im Einzelnen auf seine Gültigkeit hin untersucht wurde.

Beleuchtung im Kurzschluss. Zunächst ist die Frage zu klären, ob die V_{oc} -Relaxation nicht vielleicht ein reiner Spannungs-Effekt ist, ob also der einzig relevante Effekt der Beleuchtung unter Leerlaufbedingungen darin besteht, die Probe in Vorspannung zu bringen. Abbildung 6.13(b) zeigt das Ergebnis eines Experiments, bei dem eine CIGS-Solarzelle zunächst für zwei Stunden im Kurzschluss beleuchtet wurde. Danach erst wurde der Stromkreis geöffnet, um die Zeitentwicklung der Leerlaufspannung zu messen. Dargestellt ist die Leerlaufspannung als Funktion der Zeit unter Beleuchtung (inklusive der Zeit im Kurzschluss). Offenbar wird die Solarzelle durch Beleuchtung unter Kurzschlussbedingungen in ganz ähnlicher Weise verändert wie durch Beleuchtung im Leerlauf. Wie im Volumenmodell angenommen, wird die V_{oc} -Relaxation also durch die Generation von Überschussladungsträgern angetrieben und *nicht* direkt durch die Vorspannung.

Vorspannung im Dunkeln. Falls Überschussladungsträger die Veränderungen in den CIGS-Solarzellen verursachen, so sollte sich ein analoger Effekt unter Vorspannung im Dunkeln beobachten lassen. Dass dies tatsächlich der Fall ist, demonstriert Abb. 6.14. In der Abbildung zeige ich die Zeitentwicklung des Spannungsabfalls über einer CIGS-Solarzelle im Dunkeln unter konstantem Strom (Abb. 6.14(a)). Zum Vergleich ist die V_{oc} -Kurve aus Abb. 6.13(a) mit eingezeichnet (Abb. 6.14(b)). Nach Einschalten des Stroms relaxiert die Spannung über der CIGS-Solarzellen in ganz ähnlicher Weise zu größeren Werten wie die Leerlaufspannung unter Beleuchtung. Damit ist geklärt, dass nicht etwa die Beleuchtung direkt, sondern vielmehr die Injektion von Überschussladungsträgern in die Raumladungszone die Relaxationsphänomene auslöst.

Kennlinien-Relaxation. Für das *differentielle Modell* (Abschnitt 4.1.2) nahm ich an, dass die Veränderung der Leerlaufspannung durch eine Veränderung der Größe des Rekombinationsstroms und nicht durch eine grundsätzliche Umstellung des dominanten Rekombinationsmechanismus zustande kommt. Dies lässt sich anhand von Kennlinien-Messungen überprüfen. Auf dem positiven Spannungs-Ast einer solchen Kennlinie befindet sich die Solarzelle unter Vorspannung, ist also der entsprechenden Relaxation unterworfen. Misst man nun eine ganze Serie solcher Kennlinien, so kann man die zeitliche Veränderung – d.h. die Relaxation – der Kennlinien beobachten. In Abb. 6.15 präsentiere ich die Ergebnisse einer solchen Serie. Dargestellt sind (a) der Sperrstrom j_0 , (b) der Serienwiderstand R_s und

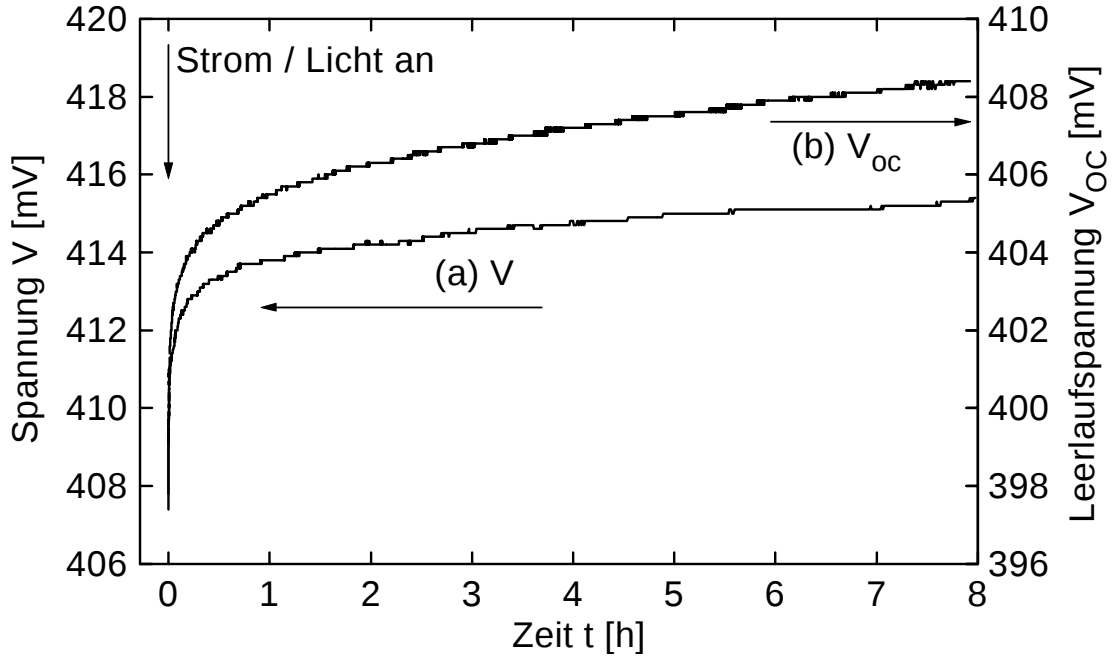


Abbildung 6.14: (a) Spannungsabfall V über einer CIGS-Solarzelle bei konstantem Strom von 7.5mA (linke Ordinate), (b) Leerlaufspannung V_{oc} einer CIGS-Solarzelle als Funktion der Beleuchtungszeit (rechte Ordinate) (Probe: STA11, Beleuchtung in (b) mit dem vollen Spektrum einer 250W Halogenlampe, Intensität $20\text{mW}/\text{cm}^2$, Temperatur 300K, Quelle: [165]).

(c) die Idealität n einer CIGS-Solarzelle als Funktion des Index der Messung und damit der Zeit. Die abgebildeten Werte wurden mittels numerischer Anpassung an ein Dioden-Gesetz gewonnen (siehe Abschnitt 5.8). Der Sperrstrom j_0 als Maß für die Größe des Rekombinationsstroms nimmt ab. Die Idealität als Indikator des Rekombinationsmechanismus bleibt praktisch unverändert. Der Serienwiderstand der Solarzelle nimmt ebenfalls ab. Dies ist die Folge der persistenten Photoleitung im neutralen Volumen der CIGS-Schicht, die hier durch die Elektronen-Injektion über den Heteroübergang angeregt wird. Auch in diesem Experiment harmonisieren die Beobachtungen mit dem *Volumenmodell*.

6.2.1.3 Transienten auf der logarithmischen Zeitskala

Ich habe gezeigt, dass das Volumenmodell qualitativ eine gute Beschreibung der verschiedenen reversiblen Relaxationsphänomene in CIGS-Solarzellen darstellt. Nun werde ich untersuchen, ob sich die Beobachtungen auch quantitativ mit dem differentiellen Modell erklären lassen. Außerdem werde ich die beobachteten Zeittransienten in CIGS-Solarzellen mit den Zeittransienten des Leitwerts in CIGS-Schichten vergleichen, um den Zusammenhang zwischen der persistenten Photo-

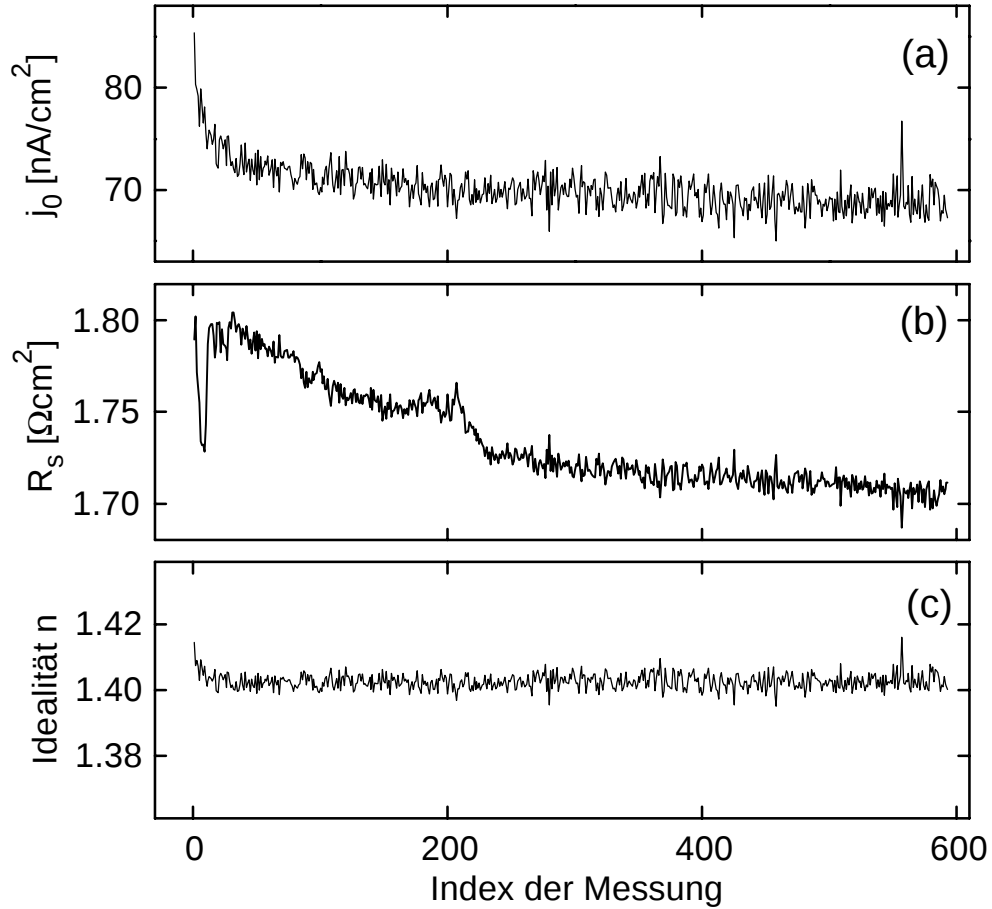


Abbildung 6.15: Ergebnisse der Messung einer Serie von Strom-Spannungskennlinien einer CIGS-Solarzelle im Dunkeln. (a) Sperrstrom j_0 , (b) Serienwiderstand R_s und (c) Idealität n als Funktion des Index der Messung und damit der Zeit (Probe: STA11, Temperatur 300K, Quelle: [165]).

leitung in CIGS-Schichten und den Relaxationsphänomenen in CIGS-Solarzellen noch weiter zu erhärten.

Quasisimultane Messung. Das *differentielle Modell* stellt eine direkte Verbindung zwischen der Veränderung der Proben-Kapazität und der Leerlaufspannung her. Um die Veränderung dieser beiden Größen direkt miteinander vergleichen zu können, habe ich das in Abschnitt 5.7 beschriebene Verfahren angewandt. Zur Verdeutlichung sei in Abb. 6.16 der Ablauf dieser Messung dargestellt. Der *Makrozyklus* der Messung besteht in dem schon bekannten Abfolge: Ausheizen, Relaxieren bei Raumtemperatur, Beleuchten, Relaxieren bei Raumtemperatur. Während der Beleuchtungsphase wurde im schnellen Wechsel zwischen Kurzschluss und Leerlauf hin- und hergeschaltet. Dies bezeichne ich als den *Mikrozy-*

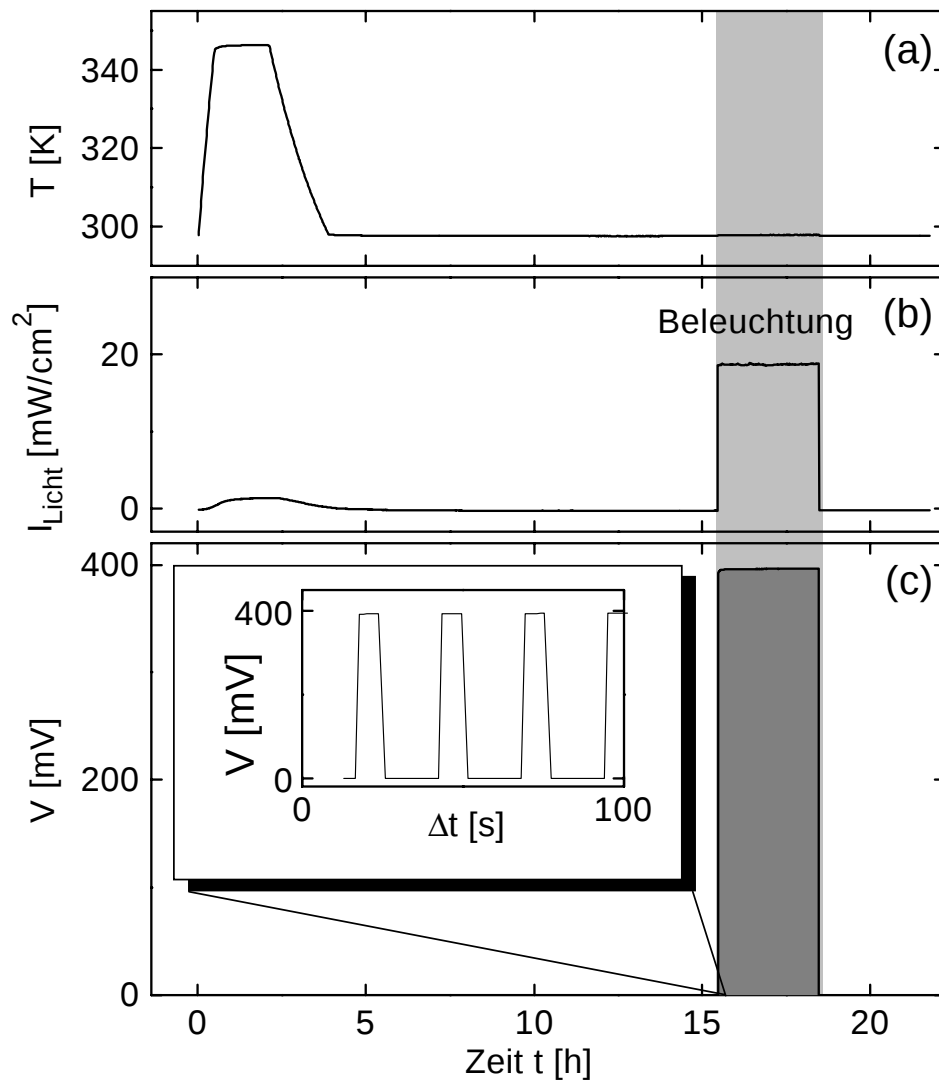


Abbildung 6.16: Ablauf einer Transientenmessung an einer CIGS-Solarzelle, bei der die Zeitentwicklung von Leerlauf- und Kurzschluss-Eigenschaften quasisimultan aufgenommen wurde. (a) Die Temperatur T , (b) die Beleuchtungsintensität I_{Licht} und (c) die Spannung über der Probe V als Funktion der Zeit bilden den Makrozyklus der Messung. In der kleinen Abbildung in (c) ist der Mikrozyklus der Messung dargestellt: In schnellem Wechsel wird zwischen Kurzschluss und Leerlauf hin- und hergeschaltet (Probe: STA17, Beleuchtung mit einer 250W Halogenlampe durch einen Rotfilter mit Abschnidefrequenz 570nm, Temperatur 300K).

klus der Messung. Im Kurzschluss wurden jeweils die Probenkapazität C_{sc} und der Kurzschluss-Strom j_{sc} gemessen. Im Leerlauf wurde die Leerlaufspannung V_{oc} aufgenommen.

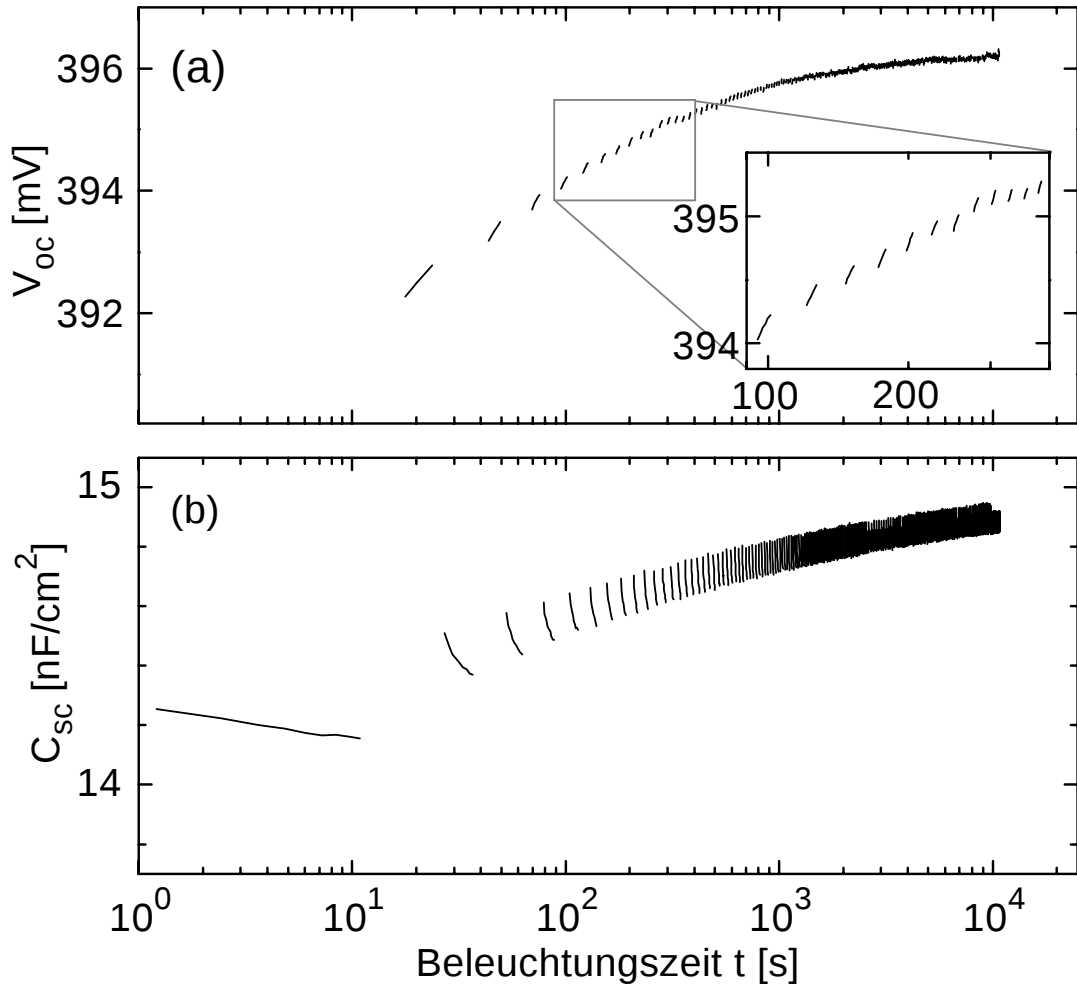


Abbildung 6.17: (a) Leerlaufspannung V_{oc} und (b) Kapazität C_{sc} im Kurzschluss einer CIGS-Solarzelle als Funktion der Zeit t unter Beleuchtung (Probe: STA17, Beleuchtung mit einer 250W Halogenlampe durch einen Rotfilter mit Abschneidefrequenz 570nm, Beleuchtungsintensität $20\text{mW}/\text{cm}^2$, Temperatur 300K).

Transienten unter Beleuchtung. Abbildung 6.17 zeigt die Transienten (a) der Leerlaufspannung V_{oc} und (b) die Kurzschluss-Kapazität C_{sc} als Funktion der Beleuchtungszeit auf logarithmischer Zeitskala. Im Folgenden bezeichne ich die Zeitentwicklung im Großen, die die langsame Veränderung der Probe unter Beleuchtung aufzeigt, als *Makro-Transiente*. Die durch das Umschalten zwischen Kurzschluss und Leerlauf verursachten Abweichungen von der Makro-Transiente nenne ich *Mikro-Transienten*. Man beobachtet folgendes: (i) Sowohl die Leerlaufspannung V_{oc} als auch die Kurzschluss-Kapazität C_{sc} weisen eine über das gesamte Zeitintervall ausgedehnte Makro-Transiente auf der logarithmischen Zeitskala auf. (ii) Die Krümmung der V_{oc} -Makro-Transiente ist größer als die der

C_{sc} -Makro-Transiente. (iii) Bis zu einer Beleuchtungszeit von etwa 200s nimmt die Leerlaufspannung auch unter Kurzschlussbedingungen zu, allerdings mit einer geringeren Steigung als im Leerlauf. Danach nimmt die Leerlaufspannung ab, solange die Probe sich im Kurzschluss befindet. (iv) Die Kurzschluss-Kapazität hingegen zeigt durchgehend abfallende Mikro-Transienten im Kurzschluss.

Diskussion. Die Kurzschluss-Kapazität und die Leerlaufspannung einer CIGS-Solarzelle zeigen ein ähnlich logarithmisch ausgedehntes Zeitverhalten wie der Leitwert einer CIGS-Schicht unter Beleuchtung. Allerdings weisen erstere eine deutlich größere Krümmung auf der logarithmischen Zeitskala auf. Dies wird weiter unten im Zuge des quantitativen Vergleichs von V_{oc} - und C_{sc} -Transienten genauer diskutiert. Die gesamte relative Änderung der Raumladungszonen-Kapazität beträgt etwa 7%. Die aus der V_{oc} -Relaxation nach Gl. (4.48) berechnete relative Änderung des Volumen-Rekombinationsstroms beträgt 10%.

Nach Abb. 4.3 (bzw. Gl. (4.31) und Gl. (4.36)) entsprechen diese relativen Änderungen etwa der relativen Änderung der Raumladungsdichte, falls sich die Zusatzladung homogen auf die Raumladungszone verteilt. Sie sind daher mit der relativen Änderung der freien Löcherdichte in CIGS-Schichten unter Beleuchtung zu vergleichen. Letztere beträgt bei ähnlicher Beleuchtungsintensität nach Abb. 6.8 etwa 55%, ist also deutlich größer. Diese Diskrepanz kann man so interpretieren, dass sich die zusätzliche Raumladung auf einen gewissen Bereich der Raumladungszone beschränkt. Nach der Diskussion der Überschusselektronen-Verteilung unter Beleuchtung (siehe Abschnitt 4.2) ist dies dann der Fall, wenn die Besetzungsgrenze $E_{\text{d,GG}}$ zumindest eines Teils der LLR-Defekte sich im Gleichgewicht (vergleiche Abb. 3.2) oberhalb der Schwellen-Energie $E_{\text{t,n}}$ (siehe Gl. (4.55)) befindet. Die Schwellen-Energie $E_{\text{t,n}}$ liegt hier etwa 450meV unterhalb der Leitungsbandkante (Annahme $\mu_{\text{n}} = 80\text{cm}^2/\text{Vs}$). In Abschnitt 6.1.3.2 gab ich aus einer Abschätzung des Quasi-Ferminiveaus in CIGS-Schichten unter Beleuchtung als Obergrenze der Gleichgewichts-Besetzungsgrenze der LLR-Zustände 350meV unterhalb des Leitungsbandes an. Zusammen folgt ein erlaubter Bereich von $[E_{\text{c}} - 0.45\text{eV}, E_{\text{c}} - 0.35\text{eV}]$.

Das Verhalten der Mikrotransienten der Leerlaufspannung (Beobachtung (iii)) zeigt, dass die Veränderung der Zelle unter Kurzschlussbedingungen kleiner ist als unter Leerlaufbedingungen. Nach Abschnitt 4.2 ist dies (im stationären beleuchteten Zustand) wiederum nur dann möglich, wenn zumindest ein Teil der LLR-Defekte eine Gleichgewichts-Besetzungsgrenze $E_{\text{d,GG}}$ oberhalb der Schwellenenergie $E_{\text{t,n}}$ hat.

Das unterschiedliche Verhalten der Mikrotransienten der Leerlaufspannung V_{oc} und der Kurzschluss-Kapazität C_{sc} kann mit der Umladung gewöhnlicher, leitungsbandnaher Zustände tief im Inneren der Raumladungszone erklärt werden (die abfallenden Mikrotransienten der Kurzschluss-Kapazität nach Vorspannung entsprechen den Kapazitätstransienten, die in der DLTS-Spektroskopie unter-

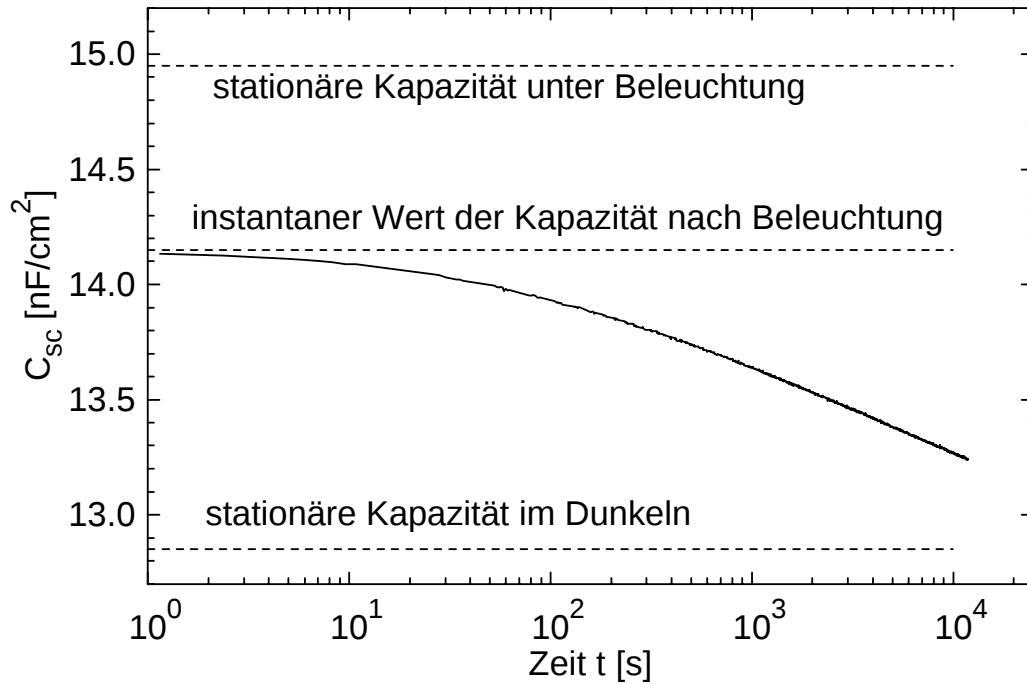


Abbildung 6.18: Kapazität C einer CIGS-Solarzelle als Funktion der Zeit t nach Beleuchtung auf einer logarithmischen Zeitskala. Als gestrichelte Linien sind eingetragen der stationäre Hell-Wert der Kurzschluss-Kapazität, der instantane Wert der Kapazität nach Abschalten der Beleuchtung und der stationäre Dunkel-Wert der Kapazität (Probe: STA17, Beleuchtung mit einer 250W Halogenlampe durch einen Rotfilter mit Abschnidefrequenz 570nm, Beleuchtungsintensität $20\text{mW}/\text{cm}^2$).

sucht werden, siehe [28]). Solche Zustände sind nur im Leerlauf stationär mit Elektronen besetzt und beeinflussen den Volumen-Rekombinationsstrom nur wenig (siehe Abb. 4.5).

Kapazitäts-Transiente nach Beleuchtung. Wie bereits erwähnt, ist die Kapazitäts-Relaxation in CIGS-Solarzellen nach Beleuchtung das direkte Äquivalent zur persistenten Photoleitung in CIGS-Schichten. In diesem Absatz vergleiche ich die Transienten dieser Größen auf der logarithmischen Zeitskala (Abb. 6.18 im Vergleich zu Abb. 6.1 auf S. 91). Zunächst fällt auf, dass ein deutlicher instantaner Abfall der Kapazität nach Ausschalten der Beleuchtung zu verzeichnen ist. Danach sinkt die Kapazität über mehrere Größenordnungen in der Zeit ausgedehnt ab. Allerdings ist die Kapazitäts-Relaxation deutlich langsamer als der Abfall der persistenten Photoleitung in CIGS-Schichten. Denn erstens sieht man in der Kapazitätstransiente deutlich den Anfang der Relaxation und zweitens ist die Kapazität am Ende des Beobachtungszeitraums von 10^4s erst um etwa $2/3$

der Differenz zwischen der Kapazität unmittelbar nach Abschalten der Beleuchtung und der Gleichgewichts-Kapazität abgefallen (im Gegensatz zu fast 90% im Falle der persistenten Photoleitung).

Diskussion. Der instantane Abfall der Kapazität nach Ausschalten der Beleuchtung ist zum Teil dadurch erklärbar, dass unter Beleuchtung im Kurzschluss bei einem Kurzschluss-Strom von 10mA tatsächlich eine Spannung von 35mV über der Solarzelle abfällt. Dies liegt an dem endlichen Widerstand von ca. 3.5Ω der Stromführung der in Abschnitt 5.7 beschriebenen Schaltung. Der Gleichgewichtswert der Kapazität ist bei einer Vorspannung von 35mV um 0.2nF/cm^2 kleiner als bei 0V. Die übrigen 1.1nF/cm^2 des instantanen Abfalls der Kapazität sind wahrscheinlich auf die Umladung gewöhnlicher Bandlückenzustände zurückzuführen. Diese Umladung erfolgt aufgrund der instantanen Verschiebung der Quasi-Ferminiveaus zum Gleichgewichts-Ferminiveau.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass die Kapazität der CIGS-Solarzellen nach Beleuchtung langsamer abfällt als die persistente Photoleitung in CIGS-Schichten. Zwei Erklärungen sind denkbar. (i) In CIGS-Schichten ist bei gleicher Beleuchtungsintensität das Quasi-Ferminiveau der Elektronen deutlich weiter angehoben als in CIGS-Solarzellen, wo die photogenerierten Elektronen über den Heteroübergang beschleunigt abgeführt werden. Falls es eine energetische Verteilung von LLR-Defektenergien gibt, könnten daher in CIGS-Schichten bandnäher gelegene LLR-Defekte besetzt werden. Diese weisen möglicherweise eine kürzere Relaxationszeit auf. (ii) Innerhalb der Raumladungszone des ZnO/CdS/CIGS -Heteroübergangs ist auch im Gleichgewicht die freie Löcherdichte um viele Größenordnungen kleiner als in CIGS-Schichten. Diese kleinere Löcherdichte kann zu einer verlangsamten Relaxation führen, wenn die Relaxation zumindest zum Teil durch den Einfang bzw. die thermische Anregung von Löchern in die LLR-Defektzustände vonstatten geht. Welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, kann hier nicht abschließend geklärt werden.

Zusammenfassend möchte ich noch einmal die Gemeinsamkeiten der verschiedenen Transienten in CIGS-Schichten und CIGS-Solarzellen betonen. Alle Transienten sind auf der logarithmischen Zeitskala über mehrere Größenordnungen in der Zeit ausgedehnt und lassen sich in demselben Zeitfenster beobachten. Dies ist ein weiterer deutlicher Hinweis darauf, dass den reversiblen Relaxationsphänomenen in CIGS-Schichten und -Solarzellen der gleiche Mechanismus zugrunde liegt.

6.2.1.4 Quantitativer Vergleich von Kapazitäts- und Leerlaufspannungs-Relaxation

In Abb. 6.17 habe ich schon die logarithmischen Zeittransienten von Leerlaufspannung und Kurzschluss-Kapazität gegenübergestellt (Abb. 6.17). Hier möchte ich

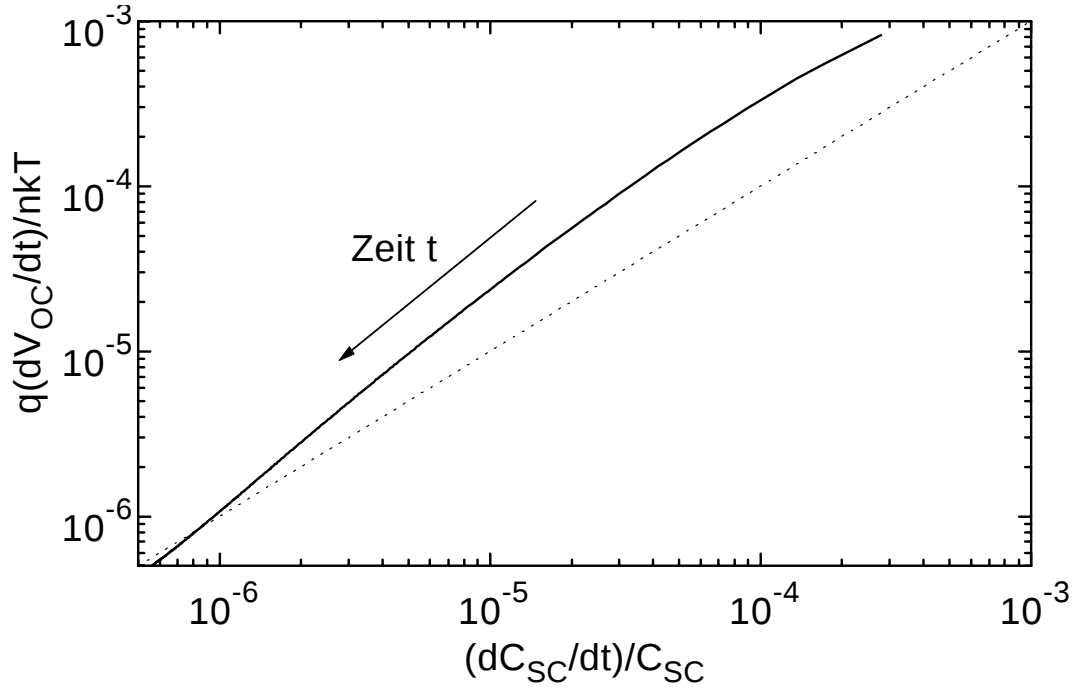


Abbildung 6.19: Parametrische Auftragung der Zeitableitung der Leerlaufspannung $\frac{dV_{oc}}{dt}/kT$ gegen die logarithmische Zeitableitung der Kapazität im Kurzschluss $\frac{dC}{dt}/C$. Die gestrichelte Linie markiert die Winkelhalbierende. Der Pfeil deutet die Zeit-Richtung an (Probe: STA17, Beleuchtung mit einer 250W Halogenlampe durch einen Rotfilter mit Abschnidefrequenz 570nm, Beleuchtungsintensität $20\text{mW}/\text{cm}^2$).

diese Zeittransienten noch einmal direkt vergleichen. Nach Abschnitt 4.1.2 sind – abgesehen von der unterschiedlichen Gewichtung in Abhängigkeit von der Lage der Zusatzladung – die relativen Veränderungen der Kapazität, der Rekombinationsströme sowie der Raumladungsdichte ähnlich groß. Mit Gl. (4.48) sollte daher die relative Änderung der Kurzschluss-Kapazität C_{sc} ungefähr so groß sein wie die Änderung der Leerlaufspannung in Einheiten von nkT . In Abb. 6.19 habe ich die entsprechenden Zeitableitungen $(dV_{oc}/dt)/nkT$ und $(dC_{sc}/dt)/C_{sc}$ parametrisch gegeneinander aufgetragen. In der Tat variiert das Verhältnis der beiden Zeitableitungen über den gesamten Beobachtungszeitraum und über drei Größenordnungen in den Zeitableitungen nur von 1 bis 3. Dabei nimmt das Verhältnis zwischen der Zeitableitung der Leerlaufspannung und der Zeitableitung der Kurzschluss-Kapazität mit zunehmender Beleuchtungszeit ab. Dies ist so zu erklären, dass zunächst die LLR-Zustände tief im Inneren der Raumladungszone nahe der Rekombinationszone gefüllt werden. Denn dort ist die Überschuss-Elektronendichte besonders groß (siehe Abb. 4.6). Mit der Zeit verschiebt sich dann der Schwerpunkt der neu hinzukommenden Zusatzladung zum Rand der Raumladungszone

hin. Die Änderung im Verhältnis der beiden Zeitableitungen in Abb. 6.19 wird verständlich, wenn man die Gewichtung der jeweiligen Änderungen in Abhängigkeit des Ortes der Zusatzladung betrachtet (Abb. 4.3).

6.2.1.5 Diskussion der Transientenmessungen

Zunächst möchte ich die Erkenntnisse aus Unterabschnitt 6.2.1 kurz zusammenfassen: (i) Die reversiblen Relaxationsphänomene in CIGS-Schichten und CIGS-Solarzellen sind in der Tat auf den gleichen mikroskopischen Mechanismus zurückzuführen. (ii) Das *Volumenmodell* liefert die angemessene qualitative Beschreibung der Situation in den untersuchten CIGS-Solarzellen. (iii) Das bedeutet insbesondere, dass Volumenrekombination der dominante Verlustmechanismus in diesen CIGS-Solarzellen ist. (iv) Die quantitative Beschreibung mit dem *differentiellen Modell* erlaubt eine schlüssige quantitative Interpretation der beobachteten Relaxationsphänomene in CIGS-Solarzellen. (v) Die Gleichgewichts-Umbesetzungsgrenze des für die reversiblen Relaxationsphänomene verantwortlichen LLR-Defektes befindet sich im Intervall $[0.55\text{eV}, 0.65\text{eV}]$ oberhalb der Valenzbandkante.

Das *differentielle Modell* hat sich zur quantitativen Beschreibung der reversiblen Relaxationsphänomene in CIGS-Solarzellen als erfolgreich erwiesen. Da das *differentielle Modell* alle wichtigen Eigenschaften des ZnO/CdS/CIGS -Heteroübergangs miteinander verknüpft, bietet es einen guten Rahmen, auch zukünftige Erkenntnisse zum elektrischen Transport in den CIGS-Solarzellen einzuordnen.

Ein noch nicht ausgenutzter Aspekt des *differentiellen Modells* ist das vorhergesagte Tieftemperaturverhalten der V_{oc} -Relaxation: Gemäß Abschnitt 4.1.2.6 erwartet man bei hinreichend tiefen Temperaturen ein Umklappen des Vorzeichens der V_{oc} -Relaxation. Denn unterhalb einer bestimmten Temperatur muss die Grenzflächenrekombination bzw. die tunnelassistierten Volumenrekombination den Vorwärtstrom durch die CIGS-Solarzellen dominieren. Und diese beiden Rekombinationsmechanismen führen mit zunehmender Ladungsdichte in der Raumladungszone zu einer Abnahme der Leerlaufspannung. Aus der Messung dieser Übergangstemperatur sollte man etwas über das quantitative Verhältnis der verschiedenen Rekombinationsmechanismen innerhalb der Raumladungszone des CIGS lernen können.

Da die Volumenrekombination die elektrischen Verluste in den CIGS-Solarzellen dominiert, ist von einer Verbesserung der Materialqualität des CIGS der größte positive Effekt auf den Wirkungsgrad der CIGS-Solarzellen zu erwarten. Insbesondere sollte auf eine Erhöhung der effektiven Dotierung der CIGS-Schichten hingearbeitet werden. Denn der Effekt der V_{oc} -Relaxation besteht gerade darin, dass die Leerlaufspannung und damit der Wirkungsgrad der untersuchten CIGS-Solarzellen durch eine Erhöhung der Ladungsdichte in der Raumladungszone zunimmt.

6.2.2 Admittanzspektren von Cu(In,Ga)Se₂-Zellen unter Einwirkung der Metastabilität

Bis jetzt habe ich unmittelbar die reversiblen Relaxationsphänomene in CIGS-Schichten und -Solarzellen untersucht. Mit diesem Abschnitt ändert sich der Untersuchungsgegenstand: Im Folgenden werde ich nämlich die langsame Relaxation der CIGS-Solarzellen unter Beleuchtung als zusätzlichen Messparameter in der Admittanzspektroskopie ausnutzen. Zunächst werde ich ein typisches Admittanzspektrum einer CIGS-Solarzelle vorstellen und kurz die Auswertung dieses Spektrums erläutern. Dann diskutiere ich, welche Eigenschaften der Admittanzspektren von CIGS-Solarzellen bis dato geklärt sind und wo noch offene Fragen bestehen. Im Anschluss daran gehe ich auf ein Experiment ein, in dem ich die Veränderung des Admittanzspektrums durch Beleuchtung und Ausheizen untersuche. Es werden sich dabei verschiedene neue Aspekte zur Interpretation der Admittanz-Spektren ergeben.

6.2.2.1 Admittanz an Cu(In,Ga)Se₂-Zellen

Abbildung 6.20(a) zeigt ein typisches Admittanzspektrum einer CIGS-Solarzelle. Dargestellt ist die Probenkapazität als Funktion der Messfrequenz für verschiedene Temperaturen zwischen 20K und 340K. Man erkennt deutlich den Einfluss der Umladung von Bandlückenzuständen innerhalb der Raumladungszone auf den Verlauf der Kapazität. Bis zu einer gewissen temperaturabhängigen charakteristischen Frequenz kann diese Umladung dem angelegten Wechselspannungs-Signal folgen und man misst eine erhöhte Kapazität entsprechend einer verringerten effektiven Weite der Raumladungszone (siehe Abschnitt 4.3). Oberhalb der charakteristischen Frequenz kann die Umladung nicht mehr folgen, und die Kapazität fällt auf einen kleineren Wert ab, der einer vergrößerten effektiven Weite der Raumladungszone entspricht.

Auswertung der Admittanzspektren. Zur Verdeutlichung der Temperaturabhängigkeit zeige ich einen Schnitt durch das Admittanzspektrum bei einer festen Frequenz von 100kHz (Abb. 6.21). Deutlich sind zwei Stufen (im Folgenden *Stufe I* und *Stufe II* genannt) und der Ansatz einer dritten Stufe (*Stufe III*) zu erkennen. Zur Auswertung der Stufen im Admittanzspektrum eignet sich am besten die Ableitung der Probenkapazität nach dem Logarithmus der Kreisfrequenz [166], d.h. $\omega dC/d\omega$. Zur Illustration zeige ich in Abb. 6.20(b) die abgeleitete Kapazität als Funktion der Frequenz für die Admittanzspektren aus Abb. 6.20(a). Die charakteristischen Frequenzen der Kapazitätsstufen sind durch die Lage der Maxima der abgeleiteten Kapazität gegeben. Für eine ideale Volumenstörstelle sollte die Form der abgeleiteten Kapazitäts-Kurven unabhängig von der Temperatur sein. Durch die temperaturbedingte Verschiebung der charakteristischen Zeit

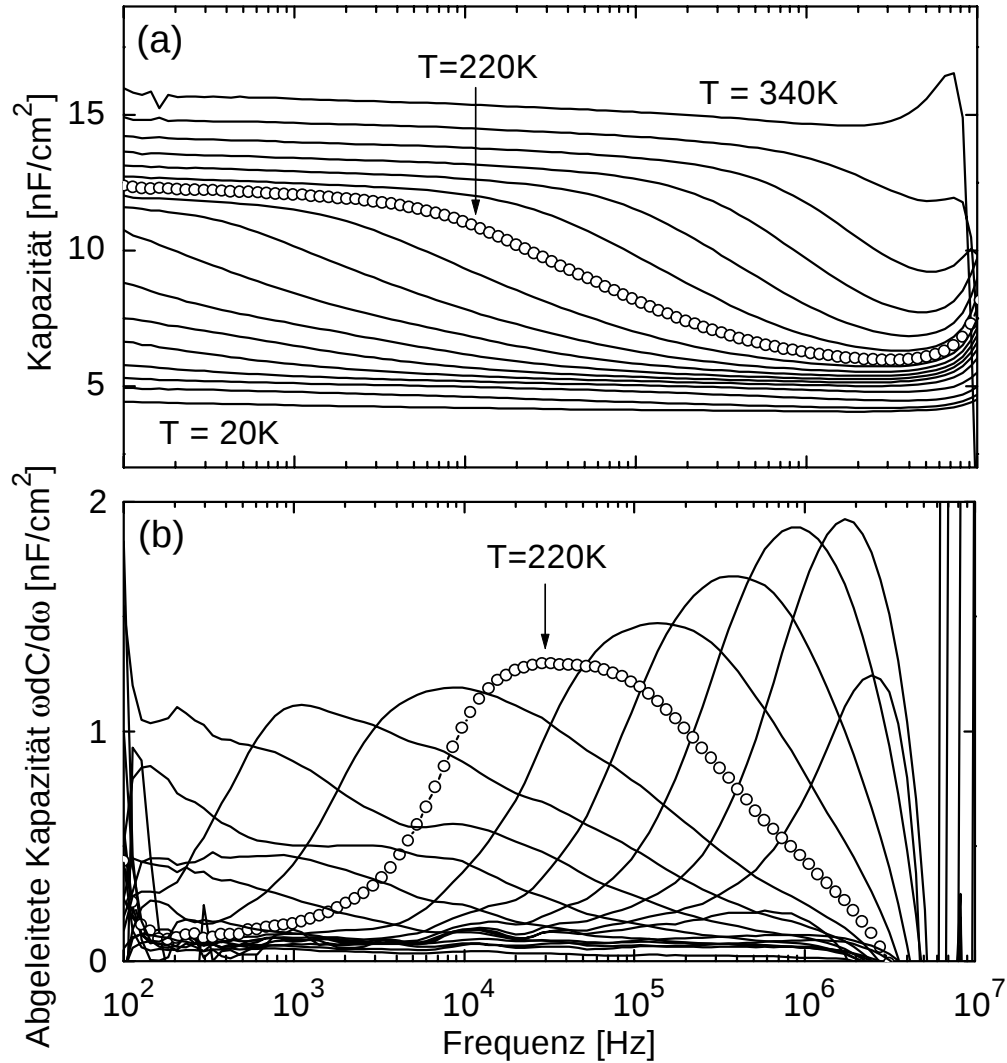


Abbildung 6.20: Admittanzspektren einer CIGS-Solarzelle nach Ausheizen bei 340K. Dargestellt ist (a) die Probenkapazität C und (b) die logarithmisch abgeleitete Probenkapazität $\omega dC/d\omega$ als Funktion der Frequenz für Temperaturen von 340K bis 20K in 20K-Schritten. Die Kurven bei 220K sind hervorgehoben (Probe: STA20).

der Störstelle erwartet man nur eine Verschiebung der Kurve auf der Frequenzachse (siehe Abschnitt 4.3). In Abb. 6.20(b) dagegen ist eine deutliche Abflachung und Verbreiterung der Kurven zu kleinen Temperaturen hin zu erkennen. Die naheliegende Interpretation besteht darin, dass sich zwei oder mehrere Störstellen leicht unterschiedlicher Energie überlagern, deren Kapazitäts-Stufen bei hohen Temperaturen übereinanderliegen und bei tiefen Temperaturen auseinanderlaufen. Dies wird in Abschnitt 6.2.2.3 näher untersucht.

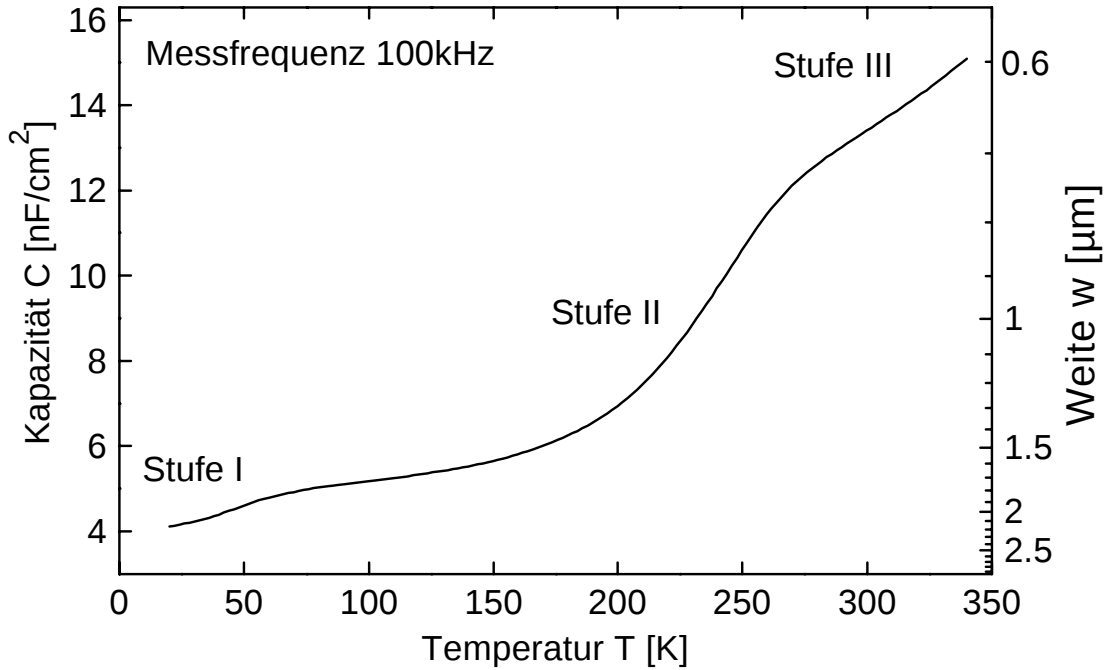


Abbildung 6.21: Kapazität C einer CIGS-Solarzelle als Funktion der Temperatur T nach Ausheizen bei 340K. Die rechte Achse zeigt die der Kapazität entsprechende effektive Weite w der Raumladungszone (siehe Abschnitt 4.3) (Probe: STA20, Messfrequenz 100kHz).

In Abb. 6.22 sind die Frequenzen der Maxima der abgeleiteten Kapazität, die zu Stufe II gehören, in einer Arrhenius-Darstellung als Funktion der inversen Temperatur abgebildet. Aus der Steigung der Kurve ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 247meV. Auf analoge Weise kann man auch die beiden anderen Stufen I und III auswerten. Im Hinblick auf Abschnitt 4.3 stellt sich die Frage, wie die beobachtete thermische Aktivierung der Kapazitätsstufen zu interpretieren ist.

6.2.2.2 Interpretation der Admittanzspektren von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Die Stufen I bis III werden in allen CIGS-Solarzellen beobachtet [166, 51, 53, 12]. Im Folgenden werde ich kurz die bis dato in verschiedenen Arbeiten gefundenen Hinweise zur Interpretation der Admittanzspektren von CIGS-Solarzellen diskutieren.

Stufe I. Die Tieftemperaturstufe in den Admittanzspektren von CIGS-Solarzellen wird dem Ausfrieren der Leitfähigkeit im neutralen Volumen der CIGS-Schicht zugeschrieben [166]. Dies wird folgendermaßen begründet:

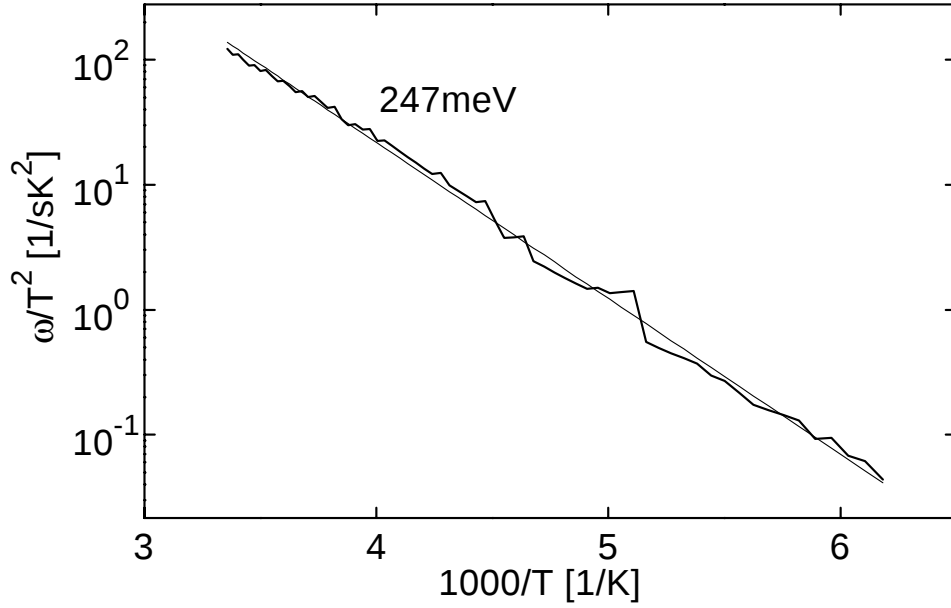


Abbildung 6.22: Arrheniusdarstellung der Hauptstufe (Stufe II) der Admittanzspektren aus Abb. 6.20(a). Dargestellt sind die Frequenzen, bei denen die Maxima der abgeleiteten Admittanzspektren (vergleiche Abb. 6.20(b)) liegen, und zwar als Funktion der inversen Temperatur (Probe: STA20). Die gestrichelte Gerade wurde numerisch an den Kurvenverlauf angepasst und hat eine Steigung von -247meV

- Der Tieftemperaturwert der Kapazität entspricht der geometrischen Kapazität der Probe (hier mit einer Weite von etwa $2.2\mu\text{m}$) [166, 51].
- Die Änderung der effektiven Weite des Heteroübergangs mit Stufe I (hier um $0.7\mu\text{m}$) stimmt gut mit der Weite des neutralen Volumens in der CIGS-Schicht der Solarzellen überein [51].
- Handelte es sich bei Stufe I um ein Störstellensignal innerhalb der Raumladungszone, so müsste dieses in DLTS-Spektren nachweisbar sein, was nicht der Fall ist [28].

Stufe II. Die Interpretation von Stufe II ist nicht so eindeutig wie die von Stufe I. Es gibt folgende Indizien:

- Die Änderung der effektiven Weite der Raumladungszone durch diese Stufe beträgt je nach Probe zwischen $0.3\mu\text{m}$ und $1.3\mu\text{m}$ [51]. Für die meisten Proben ist die Weitendifferenz zu groß, als dass die Stufe (zumindest im quasi-eindimensionalen Bild) der Beladung eines elektronischen Grenzflächenzustands zugeschrieben werden könnte. In diesem Fall wäre die Wei-

tendifferenz nämlich eine untere Schranke für die Weite der intrinsischen ZnO-Schicht (plus der Weite der CdS-Schicht) (vergleiche Abschnitt 4.3).

- Stufe II wird auch an auf CIGS-Schichten aufgebrauchten Schottkykontakten gemessen [166, 28]. Dies spricht ebenfalls gegen eine Stufe, die durch Grenzflächenzustände bewirkt wird. Die Weite des n-Gebietes ist bei einem echten Schottky-Kontakt gleich null und kann nicht kleiner werden (vergleiche Abschnitt 4.3).
- Stufe II hat je nach Probe und Vorgeschichte (siehe unten) eine Aktivierungsenergie zwischen 50meV und 250meV. Diese große Varianz in der Aktivierungsenergie spricht eher für einen Grenzflächenzustand. Denn hier misst man nicht die Energie einer definierten Störstelle, sondern vielmehr die Lage des Ferminiveaus an der Grenzfläche. Letztere kann eher variieren als die energetische Lage einer Störstelle im Volumen.
- Mit Hilfe der DLTS-Spektroskopie lässt sich Stufe II in zwei dicht beieinander liegende Signale auflösen. Das eine ist ein Minoritäten-Signal, das andere ein Majoritäten-Signal [28, 69, 70]. Ersteres weist für sich genommen auf einen Donator-Zustand an (oder nahe) der Grenzfläche hin, letzteres auf einen Akzeptorzustand im Volumen des CIGS. Das korrelierte Auftreten beider Signale ist jedoch noch unverstanden.
- Man findet keine signifikante Abhängigkeit der Lage oder der Höhe der Stufe von der dc-Vorspannung der CIGS-Solarzelle. Dies ist ein Indiz für einen Grenzflächenzustand. Denn nach Abschnitt 4.3 ist nur bei einem Volumen-zustand mit einer solchen Abhängigkeit von der Vorspannung zu rechnen.

Insgesamt ergibt sich noch kein kohärentes Bild. Die Beobachtungen deuten aber eher darauf hin, dass Stufe II mit Grenzflächenzuständen oder Donatorzuständen in der Nähe der Grenzfläche verknüpft ist. Mit den ersten beiden Indizien lässt sich diese Interpretation vereinbaren, wenn man die Morphologie der polykristallinen CIGS-Schichten bedenkt (siehe Abb. 2.2). Die zerklüftete Oberfläche der CIGS-Schicht führt nämlich dazu, dass die Grenzfläche sich im Mittel in einer gewissen Tiefe in der CIGS-Schicht befindet.

Stufe III. Diese Stufe hat eine Aktivierungsenergie zwischen 260meV und 300meV [166, 53, 12, 28]. Sie wird übereinstimmend als akzeptorartig eingestuft. Dazu finden sich folgende Argumente:

- Stufe III zeigt eine charakteristische Abhängigkeit von der dc-Vorspannung der Solarzellen, die nur von einer akzeptorartigen Störstelle zu erwarten ist [166] (vergleiche auch Abschnitt 4.3).

- Auch mit Hilfe der DLTS-Spektroskopie wird Stufe III als akzeptorartig identifiziert [28].

Im anschließenden Abschnitt untersuche ich die Relaxation von Stufe I und II nach Beleuchtung. Stufe III liegt in dem dort beschriebenen Experiment außerhalb des zur Verfügung stehenden Temperaturbereichs.

6.2.2.3 Relaxation der Admittanz nach Beleuchtung

Analog zu den in Abschnitt 6.2.1.1 gezeigten Messungen der Transiente der Proben-Kapazität bei einer festen Frequenz und bei Raumtemperatur möchte ich in diesem Abschnitt die Veränderung des vollständigen Admittanzspektrums einer CIGS-Solarzelle unter Beleuchtung bzw. Ausheizen untersuchen. Dabei werde ich das in den vorangegangenen Abschnitten entwickelte Bild der Metastabilität auf den frequenz- und temperaturabhängigen elektrischen Transport durch den ZnO/CdS/CIGS -Heteroübergang anwenden. Es gilt zu klären, ob die so gewonnenen Erkenntnisse sich mit der im letzten Abschnitt referierten Interpretation der Admittanzspektren vereinbaren lassen.

Wie in Abschnitt 6.2.2.2 dargestellt, erhält die Admittanzspektroskopie ihre volle Aussagekraft erst aus der Auswertung von Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Admittanz des Heteroübergangs. Die Aufnahme eines solchen Spektrums dauert mindestens 2h. Daher ist eine echte Transientenmessung wie in Abschnitt 6.2.1 kaum möglich. Ich wählte einen anderen Zugang (siehe Abb 6.23): Nach Aufnahme des Admittanzspektrums einer vollständig ausgeheizten CIGS-Solarzelle beleuchtete ich die Probe beim Abkühlen von Raumtemperatur bis auf 250K. Bei dieser Temperatur ist die Relaxation der Probe so langsam, dass zumindest ein Teil des Effekts der Beleuchtung noch nach Tagen zu beobachten ist. Die Relaxation der Probe führte ich dann durch schrittweises Aufheizen zu immer höheren Temperaturen herbei. Zwischen diesen Aufheizschritten nahm ich jeweils ein Admittanzspektrum auf. Auf diese Weise konnte fast kontinuierlich die Relaxation der Admittanzspektren nach Beleuchtung bestimmt werden.

Abbildung 6.24 zeigt das Ergebnis dieses Experimentes: Dargestellt ist die Kapazität einer CIGS-Zelle bei einer festen Frequenz (100kHz) als Funktion der Temperatur T und zwar nach dem anfänglichen vollständigen Ausheizen (durchgezogen), direkt nach Beleuchtung (oberste gestrichelte Kurve) und nach den einzelnen Ausheizschritten (weitere gestrichelte Kurven von oben nach unten).

Nach Beleuchtung ist die Proben-Kapazität fast über den gesamten Temperaturbereich erhöht. Nur der Tieftemperatur-Grenzwert der Kapazität (unterhalb von Stufe I) bleibt unverändert. Durch das schrittweise Ausheizen relaxiert die Kapazitäts-Kurve kontinuierlich auf den Dunkel-Wert.

Die entscheidende Frage, die sich aus Abb. 6.24 nicht beantworten lässt, ist: Wie genau verhalten sich die Stufen I und II während der Relaxation (Stufe III

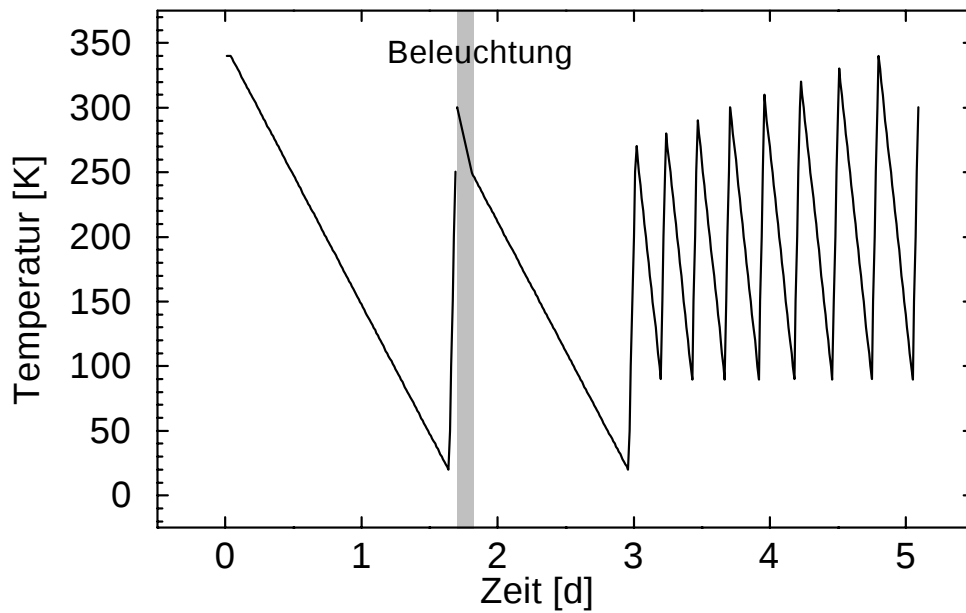


Abbildung 6.23: Messzyklus zur Beobachtung der Zeitentwicklung des Admittanzspektrums einer CIGS-Solarzelle: Dargestellt ist die Probestemperatur T als Funktion der Zeit t . Im grau hinterlegten Zeitintervall wurde die Probe beleuchtet. Auf den abfallenden Ästen der Temperaturkurve wurde jeweils ein Admittanzspektrum aufgenommen (Probe: STA20, Lichtquelle: 100W Halogenlampe, Kurzschluss-Stromdichte unter Beleuchtung $50\text{mA}/\text{cm}^2$).

fällt aus dem Temperatur-Bereich der Messung und kann hier nicht untersucht werden)? Ändert sich nur die Stufen-Höhe oder vielleicht auch ihre thermische Aktivierung? Im Folgenden werde ich diese Frage zunächst für Stufe I und dann für Stufe II behandeln.

Relaxation von Stufe I. Die Tieftemperatur-Stufe im Admittanzspektrum lässt sich nicht durch eine Arrhenius-Darstellung der Maxima der abgeleiteten Kapazität $\omega dC/d\omega$ analog zu Abb. 6.22 auswerten. Durch die kleine Stufen-Höhe sind die Werte der abgeleiteten Kapazität hier sehr klein. Daher sind die abgeleiteten Kurven durch den Frequenzgang des Impedanz-Analysators stark verzerrt. Ich wähle eine *erweiterte Arrhenius-Darstellung*: Abbildung 6.25 zeigt (statt der Lage der Maxima) eine Höhenlinien-Bild der abgeleiteten Kapazität $\omega dC/d\omega$ als Funktion der inversen Temperatur $1/T$ und der Kreisfrequenz ω (letztere auf einer logarithmischen Skala). Der Rücken des gezeigten $\omega dC/d\omega$ -Berges gibt die Temperatur-abhängige Lage von Stufe I wieder. Abbildung 6.25 zeigt in Teilbild (a) die Situation nach dem Ausheizen (bei 340K) und in Teilbild (b) diejenige nach der Beleuchtung.

Die Lage von Stufe I im Temperatur-Frequenz-Raum bleibt im Rahmen der

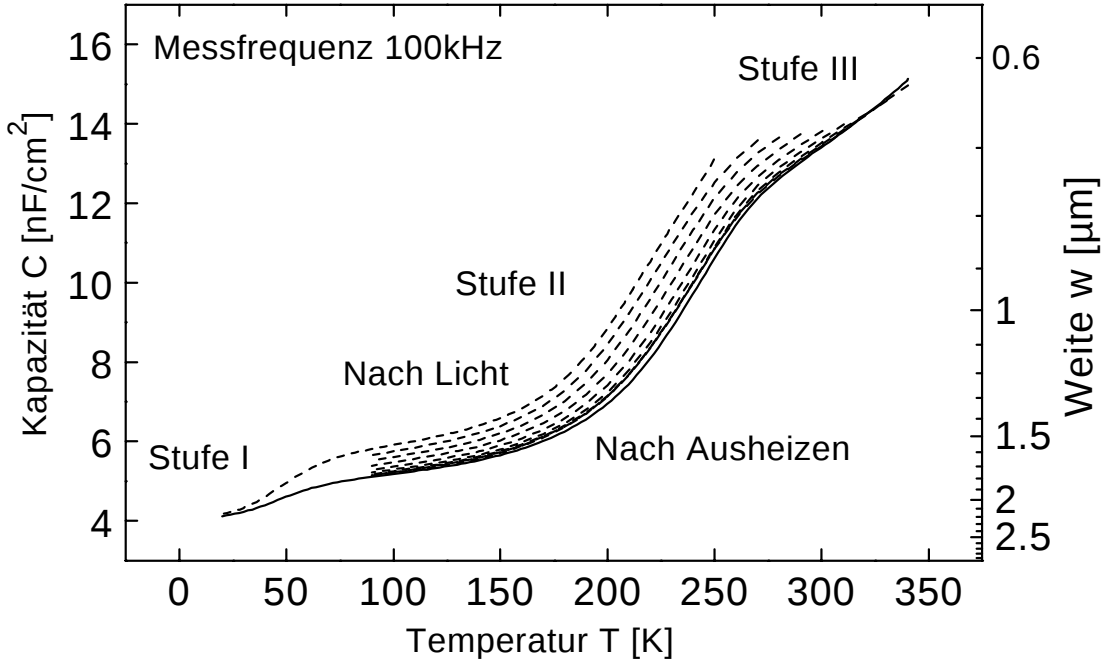


Abbildung 6.24: Kapazität C einer CIGS-Solarzelle als Funktion der Temperatur T , nach Ausheizen bei 340K (durchgezogene Linie) und nach Beleuchtung und schrittweisem Ausheizen bei immer höheren Temperaturen (vergleiche Abb. 6.23) (gestrichelte Linien). Nach Beleuchtung ist die Kapazitätskurve deutlich erhöht, um dann durch schrittweises Ausheizen langsam wieder auf die Dunkel-Kurve zu relaxieren. Die rechte Achse zeigt die der Kapazität entsprechende effektive Weite w der Raumladungszone (siehe Abschnitt 4.3) (Probe: STA20, Lichtquelle: 100W Halogenlampe, Kurzschluss-Stromdichte unter Beleuchtung $50\text{mA}/\text{cm}^2$).

Messgenauigkeit unverändert. In beiden Fällen kann man eine Aktivierungsenergie von $37 \pm 3\text{meV}$ bestimmen. Nur die Höhe der Stufe wird durch Beleuchtung größer.

Diskussion des Verhaltens von Stufe I. (i) Die Tatsache, dass der Tieftemperaturwert der Kapazität unverändert bleibt, steht in Einklang mit der Annahme, dass dieser Wert die geometrische Kapazität der Probe darstellt. Denn die geometrische Kapazität ist natürlich von Veränderungen innerhalb der CIGS-Schicht nicht betroffen.

(ii) Ebenso verständlich ist der Anstieg der Stufenhöhe unter Beleuchtung: Denn die Kapazität oberhalb von Stufe I stellt die Raumladungszonen-Kapazität des $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$ -Heteroübergangs dar, die unter Beleuchtung durch den Einfang von photogenerierten Elektronen zunimmt (vergleiche Abschnitt 4.1).

(iii) In Abschnitt 6.1.3.1 hatte ich für die thermische Aktivierung der Löcher-

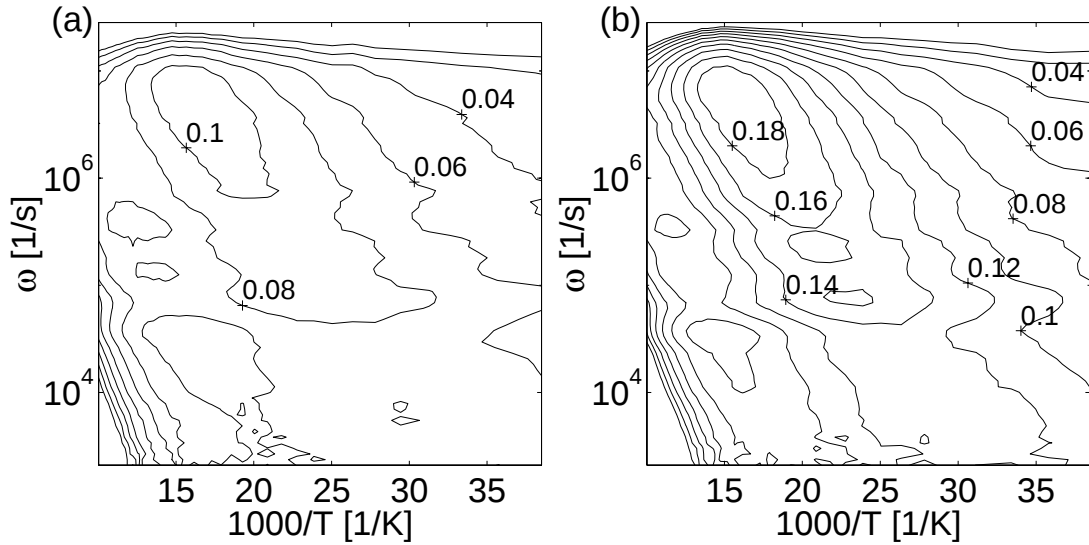


Abbildung 6.25: Höhenlinien-Bilder der abgeleiteten Kapazität $\omega dC/d\omega$ (in nF/cm^2) einer CIGS-Solarzelle als Funktion der inversen Temperatur $1/T$ und der Kreisfrequenz ω . Gezeigt ist der Temperatur-Bereich von Stufe I (siehe Abb. 6.24): (a) nach Ausheizen und (b) nach Beleuchtung (Probe: STA20, Lichtquelle: 100W Halogenlampe, Kurzschluss-Stromdichte unter Beleuchtung 50mA/cm^2).

dichte zwischen 230K und 300K die gleiche Aktivierungsenergie von etwa 37meV gefunden wie hier für Stufe I. Der Verdacht liegt nahe, dass die Temperaturabhängigkeit von Stufe I im Wesentlichen auf das Temperaturverhalten der Löcherdichte zurückgeht. Um dies zu überprüfen, habe ich aus den in Abschnitt 6.1.3.1 gezeigten Löcherdichten unter Verwendung von Gl. (4.78) Grenzfrequenzen berechnet (Parameter: Löcherbeweglichkeit $\mu_p=20\text{cm}^2/\text{Vs}$, effektive Weite der Raumladungszone $7 \times 10^{-5}\text{cm}$, Weite des neutralen Volumens im CIGS $1 \times 10^{-4}\text{cm}$). In Abb. 6.26 zeige ich diese Grenzfrequenzen zusammen mit dem Höhenlinienbild der abgeleiteten Kapazität aus Abb. 6.25(b) in einer Arrhenius-Darstellung. Die aus der Hall-Messung berechneten Grenzfrequenzen und die Maxima der abgeleiteten Kapazität liegen fast auf einer Geraden. Dies spricht stark dafür, dass die thermische Aktivierung von Stufe I im Wesentlichen die Temperatur-Abhängigkeit der Löcherdichte im neutralen Volumen des CIGS widerspiegelt und die Löcherbeweglichkeit im Volumen der CIGS-Körner kaum temperaturabhängig ist. Über einen Temperaturbereich von 30K bis 300K beträgt die Aktivierungsenergie der Löcherdichte im CIGS also $37 \pm 3\text{meV}$.

(iv) Nach Gl. (4.78) ist die Grenzfrequenz von Stufe I wesentlich durch den Widerstand des neutralen Volumens der CIGS-Schicht bestimmt. Die Lage von Stufe I ändert sich durch Beleuchtung oder Ausheizen kaum. Der Widerstand des neutralen Volumens im Temperaturbereich von Stufe I kann also auch kei-

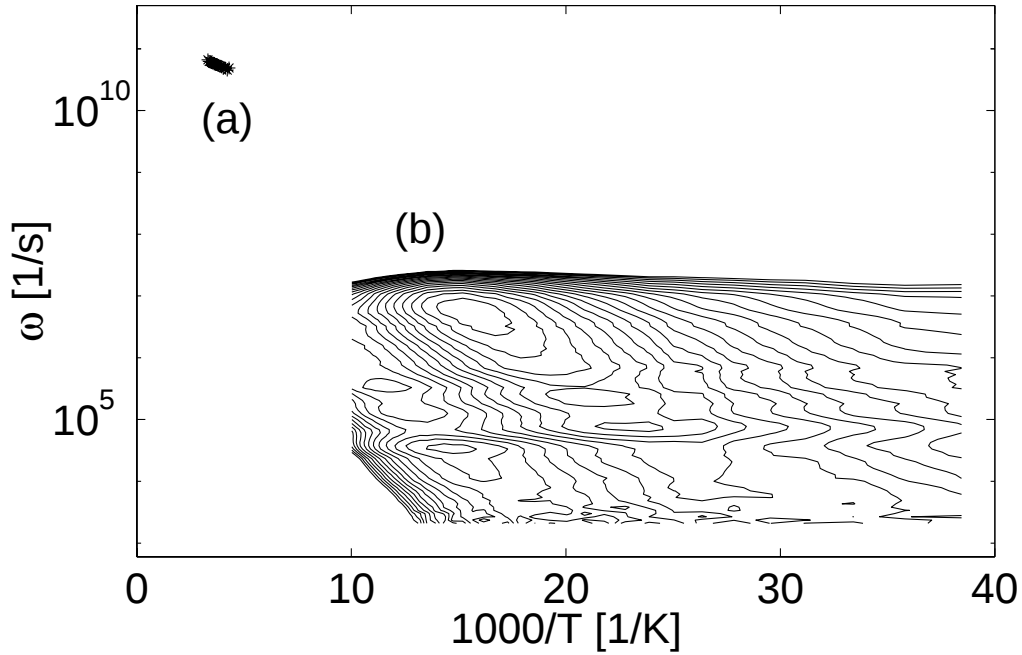


Abbildung 6.26: (a) Grenzfrequenzen, die aus den in Abb. 6.6 gezeigten Löcherdichten einer CIGS-Schicht gemäß Gl. (4.78) berechnet wurden, als Funktion der inversen Temperatur $1/T$ (Parameter: Löcherbeweglichkeit $\mu_p = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, effektive Weite der Raumladungszone $7 \times 10^{-5} \text{ cm}$, Weite des neutralen Volumens im CIGS $1 \times 10^{-4} \text{ cm}$) und (b) das Höhenlinienbild der abgeleiteten Kapazität $\omega dC/d\omega$ aus Abb. 6.25 als Funktion der Kreisfrequenz und der inversen Temperatur $1/T$.

nen drastischen Veränderungen unterworfen sein. In Abb. 6.9 zeigte ich dagegen, dass der laterale Leitwert einer CIGS-Schicht unter vergleichbarer Beleuchtung im Temperaturbereich von Stufe I ($1000/T \in [10/\text{K}, 35/\text{K}]$) um etwa zwei Größenordnungen zunimmt.

Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich wie folgt auflösen: Die Temperatur-Abhängigkeit des lateralen Widerstands der CIGS-Schichten zu tiefen Temperaturen hin beruht offenbar zu einem großen Teil auf der Temperatur-Abhängigkeit des Widerstands der Korngrenzen. Der Transport durch das neutrale Volumen der CIGS-Solarzellen verläuft jedoch parallel zu den Korngrenzen, so dass sich hier nur die persistente Erhöhung der Löcherdichte im Volumen der Körner bemerkbar macht. Falls, wie schon in Punkt (iii) und in Abschnitt 6.1.4 gefolgert, die p-Dotierung der CIGS-Schichten wesentlich auf einem Akzeptor der definierten Energie von 37 meV beruht, so ist unter Beleuchtung mit keiner Veränderung der thermischen Aktivierung der freien Löcherdichte zu rechnen (siehe Gl. (6.2)). Damit ist auch bei tiefen Temperaturen kein wesentlich größerer Anstieg der frei-

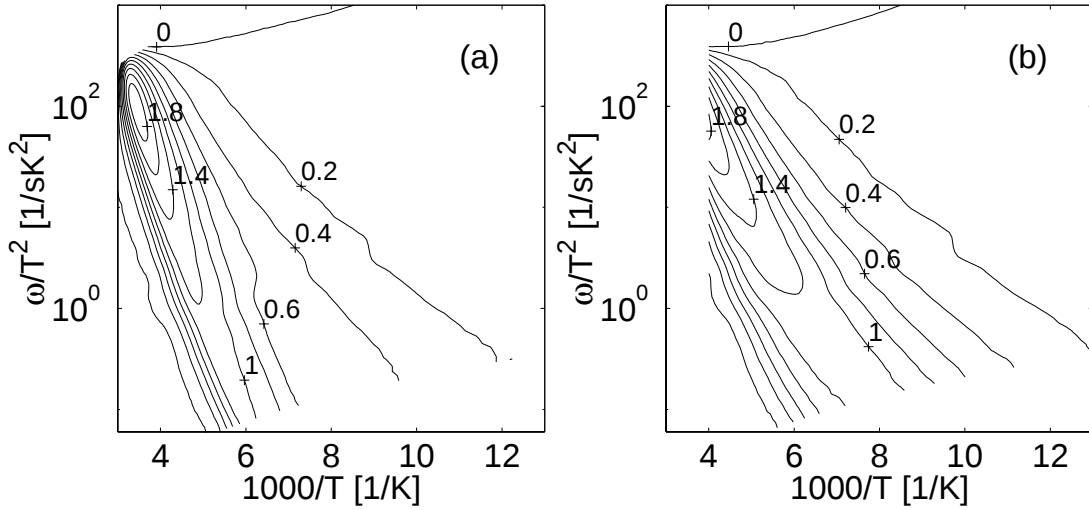


Abbildung 6.27: Höhenlinien-Bilder der abgeleiteten Kapazität $\omega dC/d\omega$ (in nF/cm^2) einer CIGS-Solarzelle als Funktion der inversen Temperatur $1/T$ und der Kreisfrequenz ω . Gezeigt ist der Temperatur-Bereich von Stufe II (siehe Abb. 6.24) (a) nach Ausheizen bei 340K und (b) nach Beleuchtung bei 250K (Probe: STA20, Lichtquelle: 100W Halogenlampe, Kurzschluss-Stromdichte unter Beleuchtung $50\text{mA}/\text{cm}^2$).

en Löcherdichte zu erwarten als bei Raumtemperatur, wo ein Anstieg um einen Faktor von etwa 1.6 beobachtet wurde (siehe Abb 6.6). Gleichzeitig nimmt unter Beleuchtung aufgrund der vorliegenden Dicken-Verhältnisse die Summe aus Raumladungszonen-Kapazität und Kapazität des neutralen Volumens um einen Faktor von gleicher Größenordnung ab. Die Grenzfrequenz von Stufe I ist also zwei ähnlichen Einflüssen entgegengesetzten Vorzeichens unterworfen. Damit wird verständlich, warum in Abb. 6.25 keine Veränderung der Lage von Stufe I zu beobachten ist.

Insgesamt lässt sich die gängige Interpretation von Stufe I als Ausfrieren der Leitfähigkeit des neutralen Volumens in der CIGS-Schicht bestätigen. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die p-Dotierung der CIGS-Schicht wesentlich auf einem Akzeptor der Energie 37meV beruht.

Relaxation von Stufe II. Abbildung 6.27 zeigt (analog zu Abb. 6.25) die erweiterte Arrhenius-Darstellung von Stufe II – (a) nach dem Ausheizen bei 340K und (b) nach Beleuchtung. Zur Verdeutlichung der erweiterten Arrhenius-Darstellung vergleiche man Abb 6.27 mit der aus den Maxima der abgeleiteten Kapazität gewonnenen Arrhenius-Darstellung in Abb 6.22. Urteilt man anhand der Maxima der abgeleiteten Kapazität, so ist die Aktivierungsenergie von Stufe II nach Beleuchtung deutlich kleiner. Außerdem wird die Stufe in der erweiterten

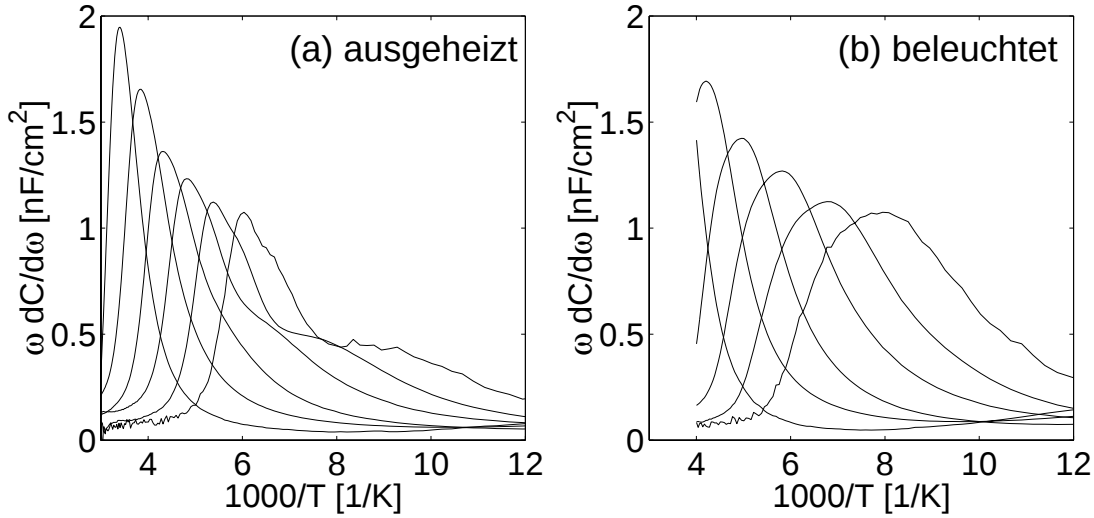


Abbildung 6.28: Abgeleitete Kapazität $\omega dC/d\omega$ einer CIGS-Solarzelle als Funktion der inversen Temperatur $1/T$ im Temperatur-Bereich von Stufe II (siehe Abb. 6.24): (a) nach Ausheizen bei 340K und (b) nach Beleuchtung bei 250K. Abgebildet sind jeweils sechs Kurven zu den Frequenzen (von links nach rechts) 1.52MHz, 282kHz, 52.3kHz, 9.70kHz, 1.80kHz und 333Hz (Probe: STA20, Lichtquelle: 100W Halogenlampe, Kurzschluss-Stromdichte unter Beleuchtung $50\text{mA}/\text{cm}^2$).

Arrhenius-Darstellung breiter. Letzteres deutet schon darauf hin, dass sich unter Beleuchtung nicht einfach die diskrete Aktivierungsenergie *einer* Störstelle verändert. Dies soll im Folgenden näher untersucht werden.

Dazu ist in Abb. 6.28 die abgeleitete Kapazität $\omega dC/d\omega$ als Funktion der inversen Temperatur $1/T$ für die (auf der logarithmischen Skala äquidistanten) Frequenzen 333Hz, 1.80kHz, 9.70kHz, 52.3kHz, 282kHz und 1.52MHz dargestellt. Teilbild 6.28(a) zeigt die Kurven für die ausgeheizte Solarzelle, Teilbild 6.28(b) dasselbe für die beleuchtete Probe.

Bei einer thermisch aktivierten Kapazitäts-Stufe ΔC der Form (vergleiche Abschnitt 4.3)

$$\Delta C = \frac{\Delta C_0}{1 + \left(\omega \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \right)^2} \quad (6.6)$$

mit einer *diskreten* Aktivierungsenergie E_a erhält man für die abgeleitete Kapazität $\omega dC/d\omega$ folgenden Ausdruck:

$$\omega \frac{d\Delta C}{d\omega} = \frac{\Delta C_0}{2 \left(\cosh\left(\frac{E_a}{kT} - \ln \omega \tau_0\right) \right)^2}. \quad (6.7)$$

Die Kurvenform (6.7) in Abhängigkeit von $1/T$ ist unabhängig von ω . Nur die Lage der Kurve verschiebt sich proportional zu $\ln \omega$. Die Breite dieser Kurve

auf der inversen Temperatur-Skala beträgt etwa $2k/E_a$ (volle Breite auf halber Höhe). Für die aus Abb. 6.22 bestimmte Aktivierungsenergie von 247meV sind dies $0.7 \times 10^{-3}/K$.

Die ganz linke Kurve zur Frequenz 1.52MHz in Abb. 6.28(a) (d.h. im ausgeheizten Zustand) ist mit etwa $1 \times 10^{-3}/K$ nur unwesentlich breiter als obiger Wert für eine ideale Störstelle. Zu kleineren Frequenzen hin verschiebt sich diese Kurve aber nicht einfach (entsprechend Gl. (6.7)), sondern wird breiter und flacher. Außerdem bilden sich auf der rechten Seite zwei deutliche Schultern heraus. Offenbar überlagern sich hier mindestens drei Signale unterschiedlicher Aktivierungsenergie, die bei 1.52MHz (linke Kurve) fast übereinander liegen und zu kleineren Frequenzen hin auseinanderlaufen. Durch die Auswertung der Maxima der abgeleiteten Kapazität (Abb. 6.22) erhält man die Aktivierungsenergie des Teilsignals mit der höchsten Aktivierungsenergie, nämlich 247meV.

Nach Beleuchtung (siehe Abb. 6.28(b)) erkennt man auch in den Kapazitätskurven die schon besprochene Verbreiterung von Stufe II. Nach wie vor ist von hohen zu niedrigen Frequenzen hin (von links nach rechts) eine Verbreiterung und Abflachung der Kurven zu verzeichnen. Teilsignale (in Form von Schultern) sind weniger deutlich ausgeprägt. Man erkennt jedoch, dass nicht mehr das Teilsignal mit der höchsten Aktivierungsenergie dominiert: Die thermische Aktivierung der Maxima beträgt jetzt 133meV, und links der Maxima ist eine Schulter auszumachen.

Es stellen sich die Fragen: Kann man die Aktivierungsenergien der verschiedenen Teilsignale von Stufe II bestimmen? Entsteht der beleuchtete Zustand von Stufe II durch Veränderung der Aktivierungsenergien der Teilsignale im ausgeheizten Zustand, oder verändern sich nur die Höhen der Teilsignale? Zur Beantwortung dieser Fragen habe ich neben den Maxima der abgeleiteten Kapazitätskurven auch die Flanken dieser Kurven ausgewertet. Hierzu betrachte ich die Schnittpunkte der Kurven $\omega dC/d\omega(1/T)$ mit festen Werten der abgeleiteten Kapazität bzw. im $(\log_{10} \omega, 1/T)$ -Raum bestimmte Höhenlinien. Zum Beispiel ergeben die Schnittpunkte der rechten Flanke der Kapazitätskurven in Abb. 6.28(a) mit dem konstanten Wert $0.7nF/cm^2$ die Aktivierungsenergie der oberen Schulter.

In Abb. 6.29 zeige ich die Entwicklung der Maxima und der Flanken der abgeleiteten Kapazität $\omega dC/d\omega$ einer CIGS-Solarzelle nach Beleuchtung und schrittweisem Ausheizen (vergleiche Abb. 6.23). Abbildung 6.29(a) enthält Geraden, die für die verschiedenen gemessenen Admittanzspektren an die Verläufe der Maxima der abgeleiteten Kapazität $\omega dC/d\omega$ angepasst wurden. Wie zuvor repräsentiert die durchgezogene Linie den vollständig ausgeheizten Zustand, während die gestrichelten Linien den Zustand unmittelbar nach Beleuchtung (ganz rechts) und nach schrittweisem Ausheizen darstellen. Die Abbildungen 6.29(b) und (c) zeigen die entsprechende Entwicklung von bestimmten Höhenlinien der erweiterten Arrheniusdarstellung (siehe Abb. 6.27), und zwar (b) der Höhenlinie bei

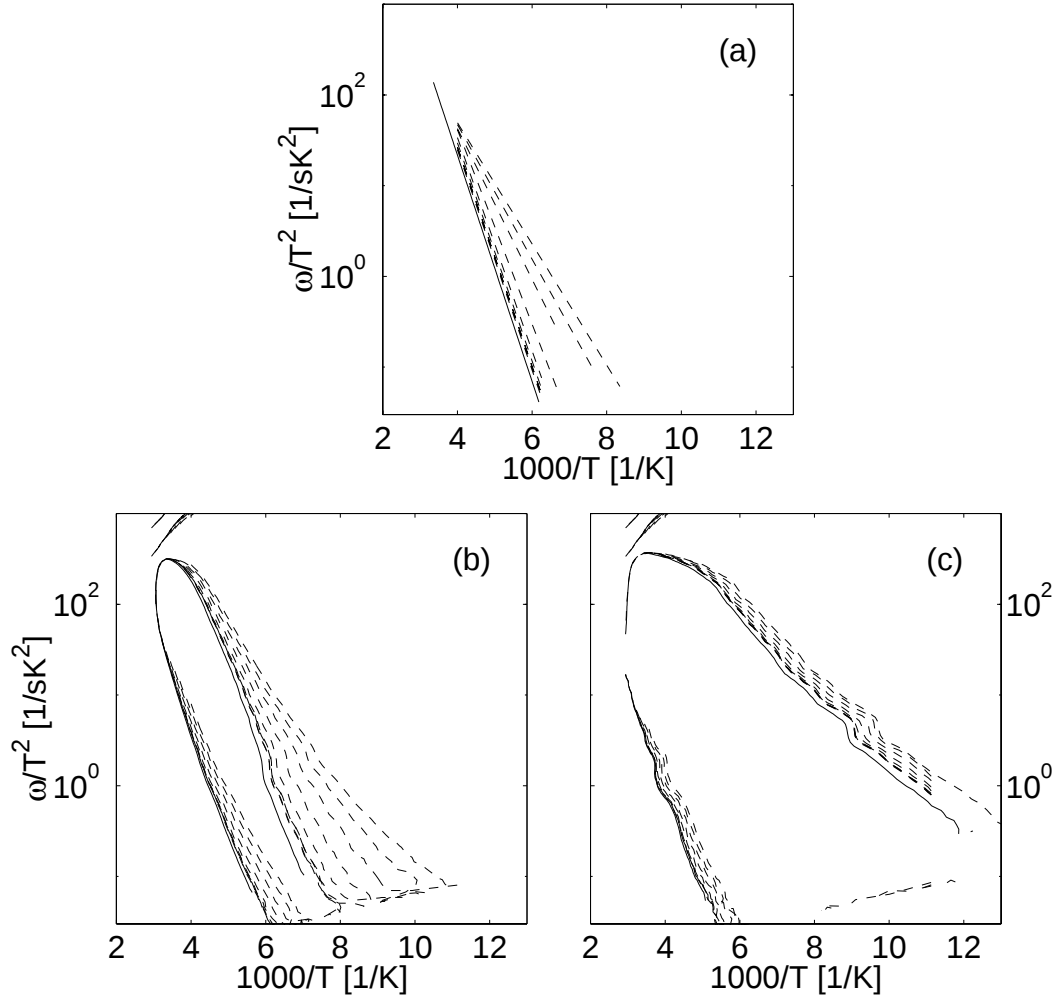


Abbildung 6.29: Die Relaxation von Stufe II nach Beleuchtung. Die durchgezogenen Linien repräsentieren den Zustand nach Ausheizen bei 340K. Die gestrichelten Linien stellen den Zustand nach Beleuchtung und schrittweisem Ausheizen bei immer höheren Temperaturen dar (vergleiche Abb. 6.23). (a) Zeigt Geraden, die an die Lage der Maxima der abgeleiteten Kapazität $\omega dC/d\omega$ als Funktion der inversen Temperatur $1/T$ angepasst wurden. Die beiden unteren Teilbilder enthalten für die verschiedenen Admittanzspektren jeweils eine Höhenlinie der abgeleiteten Kapazität bei (b) $\omega dC/d\omega = 0.7\text{nF/cm}^2$ und (c) $\omega dC/d\omega = 0.2\text{nF/cm}^2$ (vergleiche Abb. 6.27) (Probe: STA20, Lichtquelle: 100W Halogenlampe, Kurzschluss-Stromdichte unter Beleuchtung 50mA/cm^2).

$\omega dC/d\omega = 0.7\text{nF/cm}^2$ sowie (c) der Höhenlinie bei $\omega dC/d\omega = 0.2\text{nF/cm}^2$. Die aus Abb. 6.29 bestimmten Aktivierungsenergien der Extremzustände *ausgeheizt* und *beleuchtet* habe ich in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Auflistung der aus Abb. 6.29 bestimmten Aktivierungsenergien.

Auswertung der	$\omega dC/d\omega$ [nF/cm ²]	Aktivierungsenergie	
		ausgeheizt	beleuchtet
Maxima		$247 \pm 3\text{meV}$	$133 \pm 3\text{meV}$
linken Flanke	0.2	$215 \pm 20\text{meV}$	$185 \pm 20\text{meV}$
	0.7	$220 \pm 20\text{meV}$	$160 \pm 20\text{meV}$
rechten Flanke	0.2	$80 \pm 10\text{meV}$	$80 \pm 10\text{meV}$
	0.7	$210 \pm 20\text{meV}$	$120 \pm 15\text{meV}$

Aus der Auswertung der Flanken der Peaks in der abgeleiteten Kapazität $\omega dC/d\omega$ ergibt sich folgendes: (i) Der Übergang vom beleuchteten in den ausgeheizten Zustand ist kontinuierlich. (ii) Die thermische Aktivierung der höheren Schulter in Abb. 6.28(a) (bestimmt aus der rechten Flanke bei $\omega dC/d\omega = 0.7\text{nF/cm}^2$) beträgt $210 \pm 20\text{meV}$. (iii) Diese Aktivierung findet man nach Beleuchtung in der linken Flanke (wiederum bei $\omega dC/d\omega = 0.7\text{nF/cm}^2$) wieder. (iv) Aus Abb. 6.29(c) erkennt man, dass Lage und thermische Aktivierung des Sockels der abgeleiteten Kapazitätsstufe fast unverändert bleiben.

Mit diesen Beobachtungen kann man die Feinstruktur von Stufe II interpretieren. Die Feststellung, dass Stufe II sowohl ausgeheizt als auch beleuchtet den gleichen Bereich im $(\log_{10} \omega, 1/T)$ -Raum einnimmt (Beobachtung (iv)), verdeutlicht, dass das Spektrum der Aktivierungsenergien, die Stufe II charakterisieren, sich nicht ändert. Durch Beleuchtung werden nur die beiden relativ schmalen Teilsignale mit einer Aktivierung von 247meV und 210meV deutlich schwächer, während das breite Signal mit einer thermischen Aktivierung von 130meV stark anwächst (siehe Abb. 6.28).

Durch die Beobachtung der Relaxation von Stufe II nach Beleuchtung und die Auswertung der Flanken der abgeleiteten Kapazitätsstufe habe ich gezeigt, dass sich Stufe II aus drei Teilsignalen zusammensetzt, deren thermische Aktivierung durch Beleuchtung bzw. Ausheizen kaum beeinflusst wird. Nur die Stufenhöhen der Teilsignale ändern sich. Wie schon in Abschnitt 6.2.2.2 berichtet, kann man Stufe II in DLTS-Messungen in ein Minoritäten- und ein Majoritäten-Signal auflösen [28]. Nach Igalson et al. [68, 69, 70] nimmt die Amplitude des Minoritäten-Signals durch Injektion von Elektronen deutlich ab, während das Majoritäten-Signal wächst. Daher kann man möglicherweise den Anteil an Stufe I mit hoher Aktivierungsenergie von 210meV bzw. 247meV dem Minoritäten-Signal in der DLTS zuordnen, den Anteil niedriger Aktivierungsenergie von 130meV dem Majoritäten-Signal. Eine genauere Behandlung des Zusammenhangs von Admittanz- und DLTS-Spektren von CIGS-Solarzellen findet man in [28].

Die Zuordnung der Teilsignale von Stufe II zu Grenzflächen- oder Volumen-

zuständen kann aus der gezeigten Messung nicht abschließend geklärt werden. Eine mögliche Interpretation ist, dass die Verkleinerung des Anteils hoher Aktivierungsenergie bei gleichzeitiger Vergrößerung des Anteils kleiner Aktivierungsenergie an Stufe II unmittelbar die große Gitterrelaxation widerspiegelt. Im Zuge der großen Gitterrelaxation würden dann Donatoren einer Aktivierungsenergie von 247 meV bzw. 210 meV in Akzeptoren einer Aktivierungsenergie von 130 meV umgewandelt. Dies wäre zumindest konsistent mit den DLTS-Spektren: ein Donator im CIGS würde nämlich ein Minoritätensignal in der DLTS erzeugen, während ein Akzeptor einem Majoritätensignal in der DLTS entspricht. Sollte sich diese Interpretation durch weitere Messungen bestätigen lassen, so könnten weitere Admittanzuntersuchungen einen entscheidenden Beitrag zur Aufklärung der für die große Gitterrelaxation verantwortlichen Defekte leisten.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte ich verschiedene reversible Relaxationsphänomene in CIGS-Schichten und -Solarzellen auf *eine* gemeinsame Ursache zurückführen, nämlich eine große Gitterrelaxation (engl. *large lattice relaxation*, LLR) im Volumen des CIGS. Aus den elektrischen Messungen an CIGS-Schichten und CIGS-Solarzellen ergeben sich folgende Eigenschaften für den zugrundeliegenden LLR-Defekt: Die optische Anregungsenergie des LLR-Defektes aus dem Grundzustand befindet sich 0.6-0.75eV oberhalb der Valenzbandkante des CIGS. Die Besetzungsgrenze des LLR-Defektes im Gleichgewicht liegt innerhalb eines Intervalls von [0.55eV, 0.65eV] über der Valenzbandkante. Die Relaxation zwischen den Gleichgewichtszuständen des Gitters im unbesetzten und im besetzten Zustand des LLR-Defektes ist in beide Richtungen außergewöhnlich langsam. Charakteristisch sind hierbei die über mindestens vier Größenordnungen in der Zeit ausgedehnten Zeittransienten (bei Raumtemperatur von 1s bis 10^4 s).

In den CIGS-Schichten bewirkt der persistente Einfang von photogenerierten Elektronen in LLR-Defekte unmittelbar eine Erhöhung der freien Löcherdichte und damit die persistente Photoleitung. Innerhalb der Raumladungszone der CIGS-Solarzellen stellen die persistent gefangenen Elektronen eine erhöhte negative Raumladungsdichte dar. Diese führt zu einer Veränderung des Potentialverlaufs innerhalb der Raumladungszone und dadurch zu den verschiedenen beobachteten reversiblen Relaxationsphänomenen in CIGS-Solarzellen. In CIGS-Solarzellen können neben photogenerierten Elektronen auch Elektronen, die durch Vorspannung des Heteroübergangs in die CIGS-Schicht injiziert werden, in den LLR-Defekten eingefangen werden und damit die Relaxationsphänomene auslösen.

Zur theoretischen Beschreibung der Auswirkungen einer Zusatzladung innerhalb der Raumladungszone eines Heteroübergangs habe ich ein quantitatives Modell entwickelt, das *differentielle Modell*. Es beruht auf den Auswirkungen einer kleinen, lokalisierten Zusatzladung auf die Transport-Eigenschaften eines Heteroübergangs. Der differentielle Zugang ermöglicht dabei eine sehr allgemeine For-

mulierung des Problems, die der komplexen Situation in CIGS-Solarzellen Rechnung trägt. Anhand des differentiellen Modells wurden die verschiedenen Relaxationsphänomene in CIGS-Solarzellen eindeutig als Folge einer erhöhten negativen Raumladungsdichte im CIGS identifiziert. Durch den quantitativen Vergleich der Relaxationsphänomene in CIGS-Schichten und -Solarzellen im Rahmen des differentiellen Modells konnte die Verbindung zwischen den verschiedenen Relaxationsphänomenen bestätigt werden.

Darüber hinaus gewann ich aus der kohärenten Interpretation der Auswirkungen der großen Gitterrelaxation in CIGS-Schichten und -Solarzellen verschiedene Erkenntnisse über den elektrischen Transport in CIGS im Allgemeinen: (i) Der größte Teil der Akzeptoren des hochkompensierten CIGS-Materials hat eine energetische Lage von $37 \pm 3\text{meV}$ oberhalb der Valenzbandkante. (ii) Der dominante Rekombinationsmechanismus in den vorliegenden CIGS-Solarzellen ist die Rekombination über tiefe Störstellen innerhalb der Raumladungszone und zwar im Volumen des CIGS-Materials. (iii) Das Hauptsignal in den Admittanzspektren der CIGS-Solarzellen (*Stufe II* in dieser Arbeit) besteht aus drei Teilstufen verschiedener Aktivierungsenergie von $247 \pm 5\text{meV}$, $210 \pm 20\text{meV}$ und $130 \pm 20\text{meV}$. Diese Aktivierungsenergien ändern sich durch Beleuchtung bzw. Ausheizen nicht, wohl aber die relativen Höhen der Teilstufen. Nach Ausheizen sind die beiden Teilstufen höherer Aktivierungsenergie dominant, nach Beleuchten dagegen die Teilstufe kleinster Aktivierungsenergie. Dieses unterschiedliche Verhalten gibt eine Handhabe zur Zuordnung der Teilstufen zu den in der DLTS-Spektroskopie beobachteten Signalen.

Auch unabhängig von der Untersuchung der persistenten Photoleitung haben sich die kombinierten Hall- und Leitfähigkeits-Messungen an polykristallinen CIGS-Schichten als aufschlussreich erwiesen. Die Interpretation und quantitative Auswertung der Hall-Messungen ist zwar durch die Inhomogenität des CIGS-Materials mit einigen Schwierigkeiten verbunden, und durch die kleine Beweglichkeit ist der zur Verfügung stehende Temperaturbereich relativ klein. Trotzdem können aus den Hall-Messungen wichtige elektrische Transportgrößen bestimmt werden. Insbesondere kann man aus der gemessenen Hall-Beweglichkeit von $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ die Bandverbiegung an den Korngrenzen des vorliegenden CIGS zu $210 \pm 50\text{meV}$ abschätzen. Daraus lässt sich schließen, dass die Korngrenzen eine außergewöhnlich niedrige Grenzflächen-Rekombinations-Geschwindigkeit von unter 100cm/s aufweisen. Zur weiteren Untersuchung der Korngrenzen-Eigenschaften des polykristallinen CIGS halte ich systematische Hall-Messungen an Proben verschiedener Schichtdicke und Korngröße für sehr vielversprechend.

Mit Hilfe der vorgestellten elektrischen Messungen habe ich die für die reversiblen Relaxationsphänomene in CIGS verantwortliche große Gitterrelaxation recht genau charakterisiert. Die mikroskopische Identifikation des verantwortlichen LLR-Defektes steht noch aus. Sollte sich allerdings der Verdacht bestätigen, dass die Relaxation des Hauptsignals in den Admittanzspektren unmittelbar

die Veränderung der Defektverteilung durch die Gitterrelaxation widerspiegelt, so könnte die Admittanzspektroskopie auch zur Identifikation des LLR-Defektes einen wesentlichen Beitrag leisten. Zur Klärung dieser Frage sind Admittanzmessungen an CIGS-Solarzellen angebracht, die auf CIGS-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und damit Defektverteilung beruhen.

Alle hier untersuchten Relaxationsphänomene erwiesen sich als reversibel. Sie beeinträchtigen daher nicht die Langzeitstabilität der CIGS-Solarzellen. Der weiteren Entwicklung von CIGS-Solarmodulen steht also aus der Sicht dieser Arbeit nichts im Wege. Insgesamt stellt die vorliegende Arbeit einen Schritt auf dem Weg zu einem einheitlichen Verständnis der verschiedenen elektrischen Transportphänomene in CIGS dar. Die offene Frage nach der mikroskopischen Natur des LLR-Defektes reiht sich nahtlos in die allgemeine Frage nach der Zuordnung der in optischen und elektrischen Messungen gefundenen Bandlückenzustände zu den verschiedenen nativen Defekten dieses Materials ein. Hier gibt es noch viele spannende Aufgaben für die CIGS-Forschung.

Literaturverzeichnis

- [1] A. G. Aberle and R. Hezel, Progress in low-temperature surface passivation of silicon solar cells using remote-plasma silicon nitride, *Prog. Photovolt.* **5**, 29 (1997).
- [2] *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Anaheim)* (IEEE, New York, 1997).
- [3] L. Aukerman, P. Davis, R. Graft, and T. Shilliday, Radiation effects in GaAs, *J. Appl. Phys.* **34**, 3590 (1963).
- [4] B. M. Basol, V. K. Kapur, C. R. Leidholm, A. Minnick, and A. Halani, Studies on substrates and contacts for CIS films and devices, in *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (IEEE, New York, 1994), pp. 148–151.
- [5] W. Bloss, F. Pfisterer, M. Schubert, and T. Walter, Thin-film solar cells, *Prog. Photovolt.* **3**, 3 (1995).
- [6] M. Bodegard, L. Stolt, and J. Hedstrom, The influence of sodium on the grain structure of CuInSe₂ films for photovoltaic applications, in *Proc. 12th European Solar Energy Conference*, edited by R. Hill, W. Palz, and P. Helm (Stephens, Bedford, 1994), pp. 1743–1746.
- [7] L. Bornemann, *Grenzflächencharakterisierung von polykristallinen Dünnschicht-Solarzellen aus Cu(In,Ga)Se₂ mit Hilfe der Quantenausbeute*, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (1997).
- [8] D. Braunger, S. Zweigart, and H.-W. Schock, The influence of Na and Ga on the incorporation of the chalcogen in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films for photovoltaic applications, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 1113–1116.
- [9] J. S. Britt, A. E. Delahoy, and Z. J. Kiss, Pilot production of CIGS photovoltaic modules, in *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1997), pp. 335–338.
- [10] R. H. Bube, Mechanism of photoconductivity in microcrystalline powders, *J. Appl. Phys.* **31**, 2239 (1960).

- [11] R. H. Bube, *Photoelectronic properties of semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [12] M. Burgelman, F. Engelhart, J. F. Guillemoles, R. Herberholz, M. Igalson, R. Klenk, M. Lampert, Th. Meyer, V. Nadenau, A. Niemegeers, J. Parisi, U. Rau, H.-W. Schock, M. Schmitt, O. Seifert, T. Walter, and S. Zott, Defects in chalcopyrite semiconductors and their role for the device performance of thin film solar cells, *Prog. Photovolt.* **5**, 1062 (1997).
- [13] D. Cahen and L. Chernyak, Dopant electromigration in semiconductors, *Adv. Mater.* **9**, 861 (1997).
- [14] D. Cahen and R. Noufi, Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/CuInSe₂ solar cell performance, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 558 (1989).
- [15] D. Cahen and R. Noufi, Surface passivation of polycrystalline, chalcogenide based photovoltaic cells, *Solar Cells* **30**, 53 (1991).
- [16] A. Catalano, Polycrystalline thin-film technologies: status and prospects, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **41/42**, 205 (1996).
- [17] D. Chadi and K. Chang, Theory of the atomic and electronic structure of DX centers in GaAs and Al_xGa_{1-x}As alloys, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 873 (1988).
- [18] C. L. Chien and C. R. Westgate, *The Hall effect and its applications* (The John Hopkins University, Baltimore, 1979).
- [19] J. D. Cohen and D. V. Lang, Calculation of dynamic response of schottky barriers with a continuous distribution of gap states, *Phys. Rev.* **B 25**, 5321 (1982).
- [20] M. A. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander, and R. Noufi, On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se₂ absorber materials using thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers, in *Proc. 26th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1997), pp. 359–362.
- [21] D. F. Dawson-Elli, C. B. Moore, R. R. Gay, and C. L. Jensen, Substrate influences on CIS device performance, in *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (IEEE, New York, 1994), pp. 152–155.
- [22] B. Dimmler, E. Gross, D. Hariskos, F. Kessler, E. Lotter, M. Powalla, J. Springer, U. Stein, G. Voorwinden, M. Gaeng, and S. Schleicher, Cigs thin film module technology: towards commertialization, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), p. 419.
- [23] B. Dimmler and H.-W. Schock, Scaling-up of CIS technology for thin-film solar modules, *Prog. Photovolt.* **4**, 425 (1996).

- [24] I. Dirnstorfer, D. M. Hofmann, D. Meister, B. K. Meyer, F. Börner, and R. Krause-Rehberg, Defects in $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$: postgrowth annealing effects, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 1165–1168.
- [25] I. Dirnstorfer, M. Wagner, D. M. Hofmann, M. D. Lampert, F. Karg, and B. K. Meyer, Characterization of $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ thin films, iii. In-rich layers, *Phys. Stat. Sol. (a)* **168**, 163 (1998).
- [26] S. Elliot, A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, *Adv. Phys.* **36**, 135 (1987).
- [27] F. Engelhardt, *Elektrische Charakterisierung von polykristallinen Dünnsolarzellen in Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität*, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (1996).
- [28] F. Engelhardt, *Kapazitätsmessungen zur Störstellencharakterisierung bei Solarzellen auf Basis des Halbleiters $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$* , Dissertation, Universität Oldenburg (1999), in Vorbereitung.
- [29] F. Engelhardt, L. Bornemann, M. Köntges, Th. Meyer, J. Parisi, E. Pschorr-Schoberer, B. Hahn, W. Gebhardt, W. Riedl, and U. Rau, Interface characterization of $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells containing a ZnSe buffer layer, *Prog. Photovolt.* (1998), submitted.
- [30] F. Engelhardt, L. Bornemann, M. Köntges, J. Parisi, E. Pschorr-Schoberer, B. Hahn, W. Gebhardt, W. Riedl, F. Karg, and U. Rau, Interface characterization of $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells containing a new ZnSe buffer layer, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 1153–1156.
- [31] F. Engelhardt, M. Schmidt, Th. Meyer, O. Seifert, L. Bornemann, R. Harnay, J. Parisi, W. Riedl, F. Karg, M. Schmitt, and U. Rau, Reversible changes in the electrical transport properties of $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ thin films and solar cells, in *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by H. A. Ossenbrink, P. Helm, and E. Ehmman (Stephens, Bedford, UK, 1997), pp. 1234–1237.
- [32] F. Engelhardt, M. Schmidt, Th. Meyer, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, F. Karg, M. Schmitt, and U. Rau, Metastability in the electrical transport of $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, 979 (1998).
- [33] F. Engelhardt, M. Schmidt, Th. Meyer, O. Seifert, U. Rau, and J. Parisi, Metastable electrical transport in $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ thin films and $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ heterostructures, *Phys. Lett. A* **245**, 489 (1998).
- [34] J. Ermer, C. Fredric, J. Hummel, C. Jensen, D. Pier, D. Tarrent, and K. W. Mitchell, Advances in large area CuInSe_2 thin film modules, in *Proc. 21st*

- IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1990), pp. 595–599.
- [35] Bayerischer Forschungsverbund Solarenergie; FORSOL; Entwicklung von Dünnschicht-Solarmodulen; 2. Zwischenbericht 31.12.96.
 - [36] Bayerischer Forschungsverbund Solarenergie; FORSOL; Entwicklung von Dünnschicht-Solarmodulen; 3. Zwischenbericht 31.12.97.
 - [37] Bayerischer Forschungsverbund Solarenergie; FORSOL; Entwicklung von Dünnschicht-Solarmodulen; 4. Zwischenbericht 31.12.98.
 - [38] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, and M. A. Contreras, High-efficiency $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ solar cells made from $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ precursor films, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 198 (1994).
 - [39] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. Contreras, D. S. Albin, A. Franz, D. W. Niles, and R. Noufi, High-efficiency thin-film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells: achievement of a confirmed world-record 16.4% total-area efficiency, in *Proc. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by R. Hill, W. Palz, and P. Helm (Stephens, Bedford, UK, 1994), pp. 939–943.
 - [40] R. Gay, press conference at the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vienna (1998).
 - [41] A. Goetzberger, B. Voß, and J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik* (Teubner, Stuttgart, 1994).
 - [42] W. Götz, L. T. Romano, J. Walker, N. M. Johnson, and R. J. Molnar, Hall-effect analysis of GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1214 (1998).
 - [43] J. E. Granata and J. R. Sites, Impact of sodium in the bulk and in grain boundaries of CuInSe_2 , in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 604–607.
 - [44] J. E. Granata, J. R. Sites, S. Asher, and R. J. Matson, Quantitative incorporation of sodium in CuInSe_2 and $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ photovoltaic devices, in *Proc. 26th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1997), pp. 387–390.
 - [45] M. A. Green, *Solar cells: operating principles, technology and system applications* (University of New South Wales, Kensington, 1992).
 - [46] V. F. Gremenok, Measurement of absorption coefficients of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (1997), private communication.
 - [47] V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, I. V. Bodnar, and I. A. Victorov, Chalcopyrite $\text{Cu}(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})\text{Se}_2$ thin films produced by laser-assisted evaporation, *Jap. J. Appl. Phys.* **32**, **Suppl. 32-3**, 90 (1993).

- [48] T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, M. Rühle, R. Herberholz, H.-W. Schock, C. Beilharz, and K. W. Benz, Phase relations and microstructure in bulk materials and thin films of the ternary system Cu-In-Se, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, 249 (1998).
- [49] R. Hall, Electron-hole recombination in germanium, *Phys. Rev.* **87**, 387 (1952).
- [50] D. Hariskos, M. Ruckh, U. Rühler, T. Walter, and H.-W. Schock, A novel cadmium free buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells, in *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (IEEE, New York, 1994), pp. 91–94.
- [51] R. Harney, *Admittanzspektroskopie an Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen*, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (1998).
- [52] R. Herberholz, Defect characterization in chalcopyrite-based heterostructures, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, 733 (1998).
- [53] R. Herberholz, M. Igalson, and H.-W. Schock, Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **83**, 318 (1998).
- [54] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Köble, H.-W. Schock, and B. Dimmler, Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **49**, 227 (1997).
- [55] R. Herberholz, U. Rau, H.-W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz, and D. Cahen, Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se₂, *Euro. Phys. J. AP* p. submitted (1999).
- [56] R. Herberholz, H.-W. Schock, U. Rau, J. H. Werner, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz, and D. Cahen, New aspects of phase segregation and junction formation in CuInSe₂, in *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1997), pp. 323–338.
- [57] C. Herring, Effect of random inhomogeneities on electrical and galvanomagnetic measurements, *J. Appl. Phys.* **31**, 1939 (1960).
- [58] D. Hilburger, *Spektrale Quantenausbeute polykristalliner Chalkopyrit-Solarzellen*, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (1995).
- [59] M. T. Hirsch (1998), private communication.
- [60] M. T. Hirsch, O. Seifert, O. Kirfel, J. Parisi, J. A. Wolk, W. Walukiewicz, E. E. Haller, O. Ambacher, and M. Stutzmann, Photoquenching of persistent photoconductivity in n-type GaN, *Mat. Res. Soc. Proc.* **482**, 531 (1998).
- [61] M. T. Hirsch, J. A. Wolk, W. Walukiewicz, and E. E. Haller, Persistent photoconductivity in n-type GaN, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1098 (1997).

- [62] M. Honda, *The impedance measurement handbook — a guide to measurement technology & techniques* (Hewlett Packard, 1989).
- [63] P. Horowitz and W. Hill, *The art of electronics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [64] C. H. Huang, S. S. Li, B. J. Stanbery, C. H. Chang, and T. J. Anderson, Investigation of buffer layer process on CIGS solar cells by dual beam optical modulation technique, in *Proc. 26th IEEE photovoltaic specialists conference* (IEEE, New York, 1997), pp. 407–410.
- [65] Z. C. Huang, D. B. Mott, P. K. Shu, R. Zhang, J. C. Chen, and D. K. Wickenden, Optical quenching of photoconductivity in GaN photoconductors, *J. Appl. Phys.* **82**, 2707 (1997).
- [66] G. Hurkx, D. Klaassen, and M. Knuvers, A new recombination model for device simulation including tunneling, *IEEE Trans. El. Dev.* **39**, 331 (1992).
- [67] M. Igalson, Photoconductivity of p-type CuInSe₂, *phys. stat. sol. (a)* **139**, 481 (1993).
- [68] M. Igalson and R. Bacewicz, The investigation of deep states in CuInSe₂ by means of junction techniques, in *Proc. 12th European Photovoltaic Energy Conference*, edited by R. Hill, W. Palz, and P. Helm (Stephens, Bedford, UK, 1994), pp. 1584–1587.
- [69] M. Igalson and R. Bacewicz, Defect relaxation in CuInSe₂, *Cryst. Res. Technol.* **31**, 445 (1996).
- [70] M. Igalson and H.-W. Schock, The metastable changes of the trap spectra of CuInSe₂-based photovoltaic devices, *J. Appl. Phys.* **80**, 5765 (1996).
- [71] A. A. Istratov and O. F. Vyvenko, Exponential analysis in physical phenomena, *Review of Scientific Instrumentation* **70**, 1233 (1999).
- [72] G. Jäger-Waldau, D. Schmid, and A. Jäger-Waldau, Diffusion length measurements of heterojunction thin films by junction-EBIC, *J. Phys. France IV* **1**, C6 (1991).
- [73] A. Jasenek, *Elektrische Charakterisierung von polykristallinem CuGaSe₂*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1998).
- [74] C. Johnson, J. Y. Lin, H. X. Jiang, M. A. Khan, and C. J. Sun, Metastability and persistent photoconductivity in Mg-doped p-type GaN, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1808 (1996).
- [75] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectric Press, London, 1983).
- [76] V. A. Joshkin, J. C. Roberts, F. G. McIntosh, S. M. Bedair, E. L. Pineer, and M. K. Belibehani, Optical memory effect in GaN epitaxial films, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 234 (1997).

- [77] F. Karg, H. Calwer, J. Rimmasch, V. Probst, W. Riedl, W. Stetter, H. Vogt, and M. Lampert, Development of stable thin film solar modules based on CuInSe_2 , *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, 909 (1998).
- [78] L. L. Kazmerski, P. J. Iveland, P. R. White, and R. B. Cooper, The performance of copper-ternary based thin-film solar cells, in *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1978), pp. 184–189.
- [79] L. L. Kazmerski, F. R. White, and G. K. Morgan, Thin-film $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ heterojunction solar cell, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 268 (1976).
- [80] B. M. Keyes, F. Hasoon, P. Dippo, A. Balcioglu, and F. Abulfotuh, Influence of Na on the electro-optical properties of Cu(In,Ga)Se_2 , in *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1997), pp. 479–482.
- [81] O. Kirfel, *Beleuchtungsabhängige Hallmessungen zur Charakterisierung der persistenten Photoleitung in Gallium-Nitrid*, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (1998).
- [82] R. Klenk and H.-W. Schock, Photocurrent collection in thin film solar cells - calculation and characterization for $\text{CuGaSe}_2/(\text{Zn,Cd})\text{S}$, in *Proc. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by R. Hill, W. Palz, and P. Helm (Stephens, Bedford, UK, 1994), pp. 1588–1591.
- [83] T. Kojima, T. Koyanagi, K. Nakamura, T. Yanagisawa, K. Takahisa, M. Nishitami, and T. Wada, Stability of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells and evaluation by C-V characteristics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **50**, 87 (1998).
- [84] M. Köntges, *Elektrische Charakterisierung von Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen zur Bestimmung von Qualitätsmerkmalen*, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (1998).
- [85] L. Kronik, D. Cahen, U. Rau, R. Herberholz, H.-W. Schock, and J.-F. Guillemoles, Oxidation, sodium and annealing effects on Cu(In,Ga)Se_2 films and solar cells, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 453–456.
- [86] L. Kronik, D. Cahen, and H.-W. Schock, Effect of sodium on polycrystalline Cu(In,Ga)Se_2 and its solar cell performance, *Adv. Mater.* **10**, 31 (1998).
- [87] S. A. A. Kuhaimi, The electron affinity difference in CdS/CuInSe_2 solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **52**, 69 (1998).
- [88] K. Kushiya, I. Sugiyama, M. Tachiyuki, T. Kase, Y. Nagoya, D. Okumura, M. Sato, O. Yamase, and H. Takeshita, Fabrication of graded band-gap Cu(In,Ga)Se_2 thin-film mini-modules with a Zn(O,S,OH)_x buffer layer, in *Proc. 9th International Photovoltaic Science and Engineering Conference* (Oyo-Butsuri-Gakkai, Tokyo, 1996), pp. 143–144.

- [89] K. Kushiya, M. Tachiyuki, T. Kase, Y. Nagoya, T. Miura, D. Okumura, M. Satoh, I. Sugiyama, and O. Yamase, Improved FF of CIGS thin-film min-modules with $\text{Zn}(\text{O},\text{S},\text{OH})_x$ buffer by post-deposition light-soaking, in *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1997), pp. 327–331.
- [90] K. Kushiya, M. Tachiyuki, T. Kase, I. Sugiyama, Y. Nagoya, D. Okumura, M. Sato, O. Yamase, and H. Takeshita, Fabrication of graded band-gap $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ thin-film mini-modules with a $\text{Zn}(\text{O},\text{S},\text{OH})_x$ buffer layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **49**, 277 (1997).
- [91] H. K. Kwon, Y. Kim, and H. Lim, Current-induced persistent capacitance in $\text{Au}/\text{n-In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As}_{0.51}\text{P}_{0.49}$ Schottky contacts, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3423 (1998).
- [92] D. V. Lang, Deep-level transient spectroscopy: a new method to characterize traps in semiconductors, *J. Appl. Phys.* **45**, 3023 (1974).
- [93] D. V. Lang and R. A. Logan, Large-lattice relaxation model for persistent photoconductivity in compound semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 635 (1977).
- [94] D. V. Lang, R. A. Logan, and M. Jaros, Trapping characteristics and a donor-complex (DX) model for the persistent-photoconductivity trapping center in Te-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, *Phys. Rev. B* **19**, 1015 (1979).
- [95] S. S. Li, *Semiconductor Physical Electronics* (Plenum Press, New York, 1993).
- [96] A. R. Long, Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors, *Adv. Phys.* **31**, 553 (1982).
- [97] D. C. Look and R. J. Molnar, Degenerate layer at GaN/sapphire interface: influence on Hall-effect measurements, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3377 (1997).
- [98] D. L. Losee, Admittance spectroscopy of impurity levels in Schottky barriers, *J. Appl. Phys.* **46**, 2204 (1975).
- [99] O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss, eds., *Halbleiter: Physik der II-VI und I-VII-Verbindungen, semimagnetische Halbleiter*, vol. 17b of *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik* (Springer, Berlin, 1982).
- [100] O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss, eds., *Halbleiter: Physik der ternären Verbindungen*, vol. 17h of *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik* (Springer, Berlin, 1985).
- [101] R. Marquez and C. Rincon, On the dielectric constants of $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ chalcopyrite semiconductor compounds, *Phys. Stat. Sol. (b)* **191**, 115 (1995).
- [102] R. J. Matson, R. Noufi, R. K. Ahrenkiel, R. C. Powell, and D. Cahen, EBIC investigations of junction activity and the role of oxygen in $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ devices, *Solar Cells* **16**, 495 (1991).

- [103] J. Meyer, *Photoleitung und Photo-Elektronenresonanz von β -romboedrischen Bor-Einkristallen zwischen 77 K und 300 K*, Dissertation, Technische Universität Clausthal-Zellerfeld (1970).
- [104] Th. Meyer, F. Engelhardt, J. Parisi, W. Riedl, F. Karg, M. Schmidt, and U. Rau, On the mechanism of persistent trapping of electrons in Cu(In,Ga)Se_2 , in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 1157–1160.
- [105] Th. Meyer, M. Schmidt, F. Engelhardt, J. Parisi, and U. Rau, A model for the open circuit voltage relaxation in Cu(In,Ga)Se_2 heterojunction solar cells, *Euro. Phys. J. AP* (1999), submitted.
- [106] Th. Meyer, M. Schmidt, R. Harney, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, M. Schmitt, and U. Rau, Metastable changes of the electrical transport properties of Cu(In,Ga)Se_2 , in *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1997), pp. 371–374.
- [107] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, polycrystalline thin-film CuInSe_2 solar cells, in *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1982), pp. 781–785.
- [108] K. W. Mitchell, Copper indium diselenide: towards 20% efficiency, in *Proc. 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by W. Palz, G. Wrixon, and P. Helm (Kluwer, Dordrecht, 1989), pp. 292–293.
- [109] K. W. Mitchell and H. I. Liu, Device analysis of copper indium diselenide solar cells, in *Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1988), pp. 1461–1468.
- [110] H. J. Möller, *Semiconductors for solar cells* (Artech House, New York, 1993).
- [111] W. Mönch, Valence-band offsets and Schottky barrier heights of layered semiconductors explained by interface-induced gap states, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1899 (1998).
- [112] N. F. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968).
- [113] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979).
- [114] H. Neumann, Optical properties and electronic band structure of CuInSe_2 , *Solar Cells* **16**, 317 (1996).
- [115] H. Neumann, P. A. Jones, H. Sobotta, W. Horig, R. D. Tomlinson, and M. V. Yakushev, Optical investigation of defects in p-type CuInSe_2 single crystals, *Cryst. Res. Technol.* **31**, 63 (1996).

- [116] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, and D. Hariskos, Model for electronic transport in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Prog. Photovolt.* **6**, 407 (1998).
- [117] A. Niemegeers, M. Burgelman, and A. D. Vos, On the CdS/CuInSe₂ conduction band discontinuity, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 843 (1995).
- [118] A. Niemegeers, S. Gillis, and M. Burgelman, Interpretation of capacitance spectra in the special case of novel thin film CdTe/CdS and CIGS/CdS solar cell device structures, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 1071–1074.
- [119] D. W. Niles, M. Al-Jassim, and K. Ramanathan, Direct observation of Na and O impurities at grain surfaces of CuInSe₂ thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 291 (1999).
- [120] D. W. Niles, K. Ramanathan, F. Haason, R. Noufi, B. J. Tielsch, and J. E. Fulghum, Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: investigation with x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 3044 (1997).
- [121] M. Nishitani, T. Negami, N. Kohara, and T. Wada, Analysis of transient photocurrents in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells, *J. Appl. Phys.* **82**, 3572 (1997).
- [122] R. Noufi, R. J. Matson, R. C. Powell, and C. Herrington, The role of oxygen in CuInSe₂ thin films and CdS/CuInSe₂ devices, *Solar Cells* **16**, 479 (1986).
- [123] B. Ohnesorge, R. Weigand, G. Bacher, and A. Forchel, Minority-carrier lifetime and efficiency of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1224 (1998).
- [124] W. G. Oldham and S. S. Naik, Admittance of p-n junctions containing traps, *Solid State Electron.* **15**, 1085 (1972).
- [125] J. W. Orton and M. J. Powell, The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors, *Rep. Prog. Phys.* **43**, 1263 (1980).
- [126] R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abraham, and P. W. Anderson, Models of hierarchically constrained dynamics for glassy relaxation, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 958 (1984).
- [127] J. Parisi, D. Hilburger, M. Schmitt, and U. Rau, Quantum efficiency and admittance spectroscopy on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **50**, 79 (1998).
- [128] J. L. Pautrat, B. Katircioglu, N. Magnea, D. Bensahel, J. C. Pfister, and L. Revoil, Admittance spectroscopy: a powerful characterization technique for semiconductor crystals — application to ZnTe, *Solid State Electron.* **23**, 1159 (1980).

- [129] D. Pier, W. Chesarek, M. Dietrich, S. Kuriyagawa, and R. Gay, Recent progress in thin film CuInSe₂ modules, in *Proc. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by L. Guimarães, W. Palz, C. de Reyff, H. Kiess, and P. Helm (Harwood, Chur, 1992), pp. 107–111.
- [130] M. Pollak and T. H. Gaggale, Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon, *Phys. Rev.* **122**, 1742 (1961).
- [131] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [132] V. Probst, F. Karg, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, H. Harms, and O. Eibl, Advanced stacked elemental layer process for Cu(In,Ga)Se₂ thin film photovoltaic devices, *Mat. Res. Soc. Proc.* **426**, 165 (1996).
- [133] E. H. Putley, *The Hall effect and semi-conductor physics* (Dover, New York, 1960).
- [134] K. Ramanathan, R. Noufi, J. Granata, J. Webb, and J. Keane, Prospects for in situ junction formation in CuInSe₂ based solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **55**, 15 (1998).
- [135] K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, R. N. Bhattacharya, J. Keane, M. A. Contreras, and R. Noufi, High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells without intermediate buffer layer, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 477–480.
- [136] U. Rau, Tunneling enhanced recombination in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* (1998), submitted.
- [137] U. Rau (1999), private communication.
- [138] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H.-W. Schock, J.-F. Guillemoles, L. Kronik, and D. Cahen, Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and devices, *J. Appl. Phys.* (1999), submitted.
- [139] U. Rau, D. Braunger, and H.-W. Schock, Air-annealing effects on polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ heterojunctions, in *Proc. International Conference on Polycrystalline Semiconductors - Physics, Chemistry and Technology* (1998), in press.
- [140] U. Rau, F. Engelhardt, O. Seifert, M. Schmitt, and J. Parisi, Electrical transport mechanisms in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, in *Proc. EuroSun Conference*, edited by A. Goetzberger and J. Luther (DGS, München, 1996), pp. 825–830.
- [141] U. Rau, A. Jasenek, R. Herberholz, H.-W. Schock, J.-F. Guillemoles, and D. Lincot, The inherent stability of Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited

- by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 428–433.
- [142] U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, Th. Meyer, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, and F. Karg, Defect spectroscopy and electrical transport properties in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, in *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by H. A. Ossenbrink, P. Helm, and E. Ehmman (Stephens, Bedford, UK, 1997), pp. 1238–1241.
 - [143] U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, J. Rimmach, and F. Karg, Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Solid State Comm.* **107**, 59 (1998).
 - [144] U. Rau, M. Schmitt, D. Hilburger, F. Engelhardt, O. Seifert, and J. Parisi, Influence of Na and S incorporation on the electronic transport properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, in *Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1996), pp. 1005–1008.
 - [145] U. Rau, M. Schmitt, J. Parisi, W. Riedl, and F. Karg, Persistent photoconductivity in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunctions and thin films prepared by sequential deposition, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 223 (1998).
 - [146] U. Rau and H.-W. Schock, Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells — recent achievements, current understanding, and future challenges, *Appl. Phys. A* (1999), to be published.
 - [147] U. Rau and J. H. Werner, An analytical model for rectifying contacts on polycrystalline semiconductors, in *Proc. International Conference on Polycrystalline Semiconductors - Physics, Chemistry and Technology* (1998), in press.
 - [148] D. Redfield and R. H. Bube, *Photoinduced defects in semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
 - [149] E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal-semiconductor contacts* (Clarendon Press, Oxford, 1988).
 - [150] W. Riedl (1998), private communication.
 - [151] G. I. Roberts and C. R. Crowell, Capacitance energy level spectroscopy of deep-lying semiconductor impurities using Schottky barriers, *J. Appl. Phys.* **41**, 1767 (1970).
 - [152] A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommason, T. W. F. Russel, R. D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter, and T. M. Peterson, *Thin Solid Films* **237**, 1 (1994).
 - [153] A. Rockett and R. W. Birkmire, CuInSe₂ for photovoltaic applications, *J. Appl. Phys.* **70**, R81 (1991).
 - [154] M. N. Ruberto and A. Rothwarf, Time-dependent open-circuit voltage in CuInSe₂ solar cells: theory and experiment, *J. Appl. Phys.* **61**, 4662 (1987).

- [155] M. Ruckh, D. Hariskos, U. Rühle, H.-W. Schock, R. Menner, and B. Dimmle, Applications of ZnO in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, in *Proc. 25th IEEE photovoltaic specialists conference* (IEEE, New York, 1996), pp. 825–828.
- [156] C.-T. Sah, R. N. Noyce, and W. Shockley, Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics, *Proc. IRE* **45**, 1228 (1957).
- [157] C.-T. Sah and W. Shockley, Electron-hole recombination statistics in semiconductors through flaws with many charge conditions, *Phys. Rev.* **109**, 1103 (1958).
- [158] R. A. Sasala and J. R. Sites, Time dependent voltage in CuInSe₂ and CdTe solar cells, in *Proc. 23rd IEEE Photovoltaics Specialists Conference* (IEEE, New York, 1993), pp. 543–546.
- [159] R. Schöffler and H.-W. Schock, High mobility ZnO:Al thin films grown by reactive dc magnetron sputtering, in *Proc. 23rd IEEE photovoltaic specialists conference* (IEEE, New York, 1993), pp. 1026–1029.
- [160] A. Schenk, A model for the field and temperature dependence of Shockley-Read-Hall lifetimes in silicon, *Solid State Electron.* **35**, 1585 (1992).
- [161] E. Schibli and A. G. Milnes, Effects of deep impurities on n⁺p junction reverse-biased small-signal capacitance, *Solid-State Elect.* **11**, 323 (1968).
- [162] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H.-W. Schock, Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂, *J. Appl. Phys.* **73**, 2902 (1993).
- [163] D. Schmid, M. Ruckh, and H.-W. Schock, A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/ZnO solar cell structures, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **41/42**, 281 (1996).
- [164] J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop, eds., *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998).
- [165] M. Schmidt, *Metastabilitäten in der elektrischen Leitfähigkeit von Cu(In,Ga)Se₂-Filmen und -Solarzellen*, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (1997).
- [166] M. Schmitt, *Admittanzspektroskopie an Cu(In,Ga)Se₂-Filmen und -Solarzellen*, Dissertation, Universität Bayreuth (1998).
- [167] M. Schmitt, U. Rau, and J. Parisi, Investigation of deep trap levels in CuInSe₂ solar cells by temperature dependent admittance measurements, in *Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by W. Freiesleben, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P. Helm (Stephens, Bedford, UK, 1995), pp. 1969–1972.

- [168] H.-W. Schock, Dünnschichtsolarzellen aus Kupfer-Indium-Diselenid, in *Photovoltaik: Strom aus der Sonne*, edited by J. Schmid (C. F. Mutter, Heidelberg, 1994).
- [169] H.-W. Schock, Development of CIS solar cells for space application, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1999), pp. 3586–3601.
- [170] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization* (John Wiley & Sons, New York, 1990).
- [171] D. J. Schroeder, J. L. Hernandez, G. D. Berry, and A. A. Rockett, Hole transport and doping states in epitaxial $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, *J. Appl. Phys.* **83**, 1519 (1998).
- [172] D. J. Schroeder and A. A. Rockett, Electronic effects of sodium in epitaxial $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, *J. Appl. Phys.* **82**, 4982 (1997).
- [173] O. Seifert, *Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transporteigenschaften von Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen*, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (1996).
- [174] O. Seifert, F. Engelhardt, Th. Meyer, M. Hirsch, J. Parisi, C. Beilharz, M. Schmitt, and U. Rau, Observation of a metastability in DC and AC electrical transport properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ single crystals, thin films and solar cells, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, 253 (1998).
- [175] O. P. Seifert, O. Kirfel, M. Munzel, M. T. Hirsch, J. Parisi, M. Kelly, O. Ambacher, and M. Stutzmann, Interface effects on the persistent photoconductivity in thin GaN and AlGaIn films, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G5.5 (1999).
- [176] J. L. Shay, S. Wagner, and H. M. Kasper, Efficient $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 89 (1975).
- [177] M. K. Sheinkman and A. Y. Shik, Long-term relaxation and residual conductivity of semiconductors (review), *Sov. Phys. Semicond.* **10**, 128 (1976).
- [178] W. Shockley and W. Read jr., Statistics of the recombinations of holes and electrons, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
- [179] W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p - n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [180] J. R. Sites, J. E. Granata, and J. F. Hiltner, Losses due to polycrystallinity in thin-film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **55**, 43 (1998).
- [181] D. L. Staebler and C. R. Wronski, Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
- [182] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices* (Wiley, New York, 1981).

- [183] B. Szyszka and S. Jäger, Optical and electrical properties of doped zinc oxide films prepared by ac reactive magnetron sputtering, *J. Non-Cryst. Solids* **218**, 74 (1997).
- [184] R. D. Tomlinson, A. E. Hill, and R. D. Pilkington, eds., *Proc. 11th International Conference on Ternary and Multinary Compounds* (IOP, Bristol, 1998).
- [185] N. Toyosawa and K. Tanaka, Photocurrent enhancement in light-soaked chalcogenide glasses, *Phys. Rev. B* **56**, 7416 (1997).
- [186] J. Tuttle, A. L. Tennant, D. S. Albin, J. Keane, and R. Noufi, Perspective on high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based thin-film solar cells fabricated by simple, scalable processes, *Prog. Photovolt.* **3**, 383 (1995).
- [187] J. R. Tuttle, J. S. Ward, A. Duda, T. A. Berens, M. A. Contreras, K. R. Ramanathan, A. L. Tennant, J. Keane, E. D. Cole, K. Emery, and R. Noufi, The performance of Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells in conventional and concentrator applications, *Mat. Res. Soc. Proc.* **426**, 143 (1996).
- [188] L. J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- [189] L. J. van der Pauw, Messung des spezifischen Widerstandes und des Hall-Koeffizienten an Scheibchen beliebiger Form, *Philips' Technische Rundschau* **20**, 230 (1958/59).
- [190] G. Vincent, D. Bois, and P. Pinard, Conductance and capacitance studies in GaP Schottky barriers, *J. Appl. Phys.* **46**, 5173 (1975).
- [191] J. Volger, Note on the Hall potential across an inhomogeneous conductor, *Phys. Rev.* **79**, 1023 (1950).
- [192] T. Wada, S. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Negami, and M. Nishitani, High efficiency Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cells with improved CIGS surface, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 403–408.
- [193] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, and H. M. Kasper, CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 434 (1974).
- [194] T. Walter, R. Herberholz, and H.-W. Schock, Distribution of defects in polycrystalline chalcopyrite thin films, *Solid State Phenom.* **51-52**, 309 (1996).
- [195] T. Walter, R. Menner, C. Köble, and H.-W. Schock, Characterization and junction performance of highly efficient ZnO/CdS/CuInSe₂ thin film solar cells, in *Proc. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by R. Hill, W. Palz, and P. Helm (Stephens, Bedford, UK, 1994), pp. 1755–1758.
- [196] M. Weber, R. Scheer, and H. J. Lewerenz, The role of the interface oxidation for the improvement of CuInS₂ thin-film solar cells, in *Proc. 2nd World*

- Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 565–568.
- [197] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3199 (1998).
 - [198] S.-H. Wei and A. Zunger, Band offsets at the CdS/CuInSe₂ heterojunction, *Appl Phys. Lett.* **63**, 2549 (1993).
 - [199] S.-H. Wei and A. Zunger, Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys, *J. Appl. Phys.* **78**, 3846 (1995).
 - [200] R. Weigand, G. Bacher, B. Ohnesorge, A. Forchel, W. Riedl, and F. Karg, Correlation between minority carrier lifetime and efficiency in CuInSe₂ solar cells, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (1998), pp. 573–576.
 - [201] T. Weis, R. Lipperheide, and U. Wille, Systematic theoretical study of grain boundary effects in photovoltaic materials, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 1438–1441.
 - [202] D. Wolf, G. Müller, W. Stetter, and F. Karg, In situ investigation of Cu-In-Se reactions: impact of Na on CIS formation, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, edited by J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (E.C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), pp. 2426–2429.
 - [203] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of defect pairs, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4059 (1997).
 - [204] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor, *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).
 - [205] S. Zott, B. Teichert, T. Franz, K. Puech, K. Leo, R. Herberholz, and H.-W. Schock, Influence of the CdS/ZnO layer deposition on the recombination dynamics in CuInSe₂ thin films, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, 277 (1998).
 - [206] A. Zunger, S. B. Zhang, and S.-H. Wei, Revisiting the defect physics in CuInSe₂ and CuGaSe₂, in *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, 1997), pp. 313–318.
 - [207] S. Zweigart, T. Walter, C. Köble, S. M. Sun, U. Rühle, and H.-W. Schock, Sequential deposition of Cu(In,Ga)Se₂, in *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (IEEE, New York, 1994), pp. 60–67.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

- Prof. Dr. Jürgen Parisi. Als guter Doktorvater hatte er immer ein offenes Ohr für meine Sorgen und hat die Vogelperspektive von mir eingefordert, wenn es nötig war.
- Dr. Uwe Rau, ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Seine gleichermaßen kompetente wie angenehme Betreuung war ein zuverlässiger Wegweiser durch den Dschungel der CIGS-Forschung.
- Frank Engelhardt, der mich in die Kunst des Experimentierens eingeführt hat. Er war ein idealer Partner im Alltagskampf gegen die Tücken des CIGS-Materials.
- Marion Schmidt, Lars Bornemann, Rudolf Harney und Marc Köntges. Die Zusammenarbeit mit den Diplomanden in unserer CIGS-Arbeitsgruppe hat einfach Spaß gemacht.
- Dr. Matthias Goldbach, meinem unermüdlichen Diskussionspartner und Korrekturleser. Seine kritischen Fragen und Anregungen haben viel zur Klarheit der in dieser Arbeit entwickelten Konzepte beigetragen.
- Oliver Seifert für seine inspirierende Hilfe beim Aufdampfen der Goldkontakte auf CIGS und für das Korrekturlesen.
- Olaf Kirfel, der mir hingebungsvoll bei den Hall-Messungen geholfen hat.
- Dr. Vladimir Dyakonov für des widerspenstigen (Kryostaten) Zähmung.
- Wolfgang Müller-Hirsch für seine Engelsgeduld bei allen meinen dummen Fragen zur Vakuum-Technik.
- Dr. Thomas Unold für die Blitzmessung eines Transmissionsspektrums.
- Martin Wener für seine technische Hilfe beim Aufbau des Transienten-Messplatzes.
- Axel Jasenek, der mir in Stuttgart Unterschlupf gewährt hat.
- F. Karg und W. Riedl, die uns die CIGS-Proben zur Verfügung stellten und ohne die das FORSOL-Projekt kaum so erfolgreich gewesen wäre.
- Dr. Michael Schmitt für seine Einführung in die Admittanzspektroskopie.
- Maren Meyer. Sie ist meine Spezialistin für die neue Rechtschreibung.
- allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe EHF für die angenehm freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Lebenslauf

Thorsten Meyer

Lenzweg 37

D-26129 Oldenburg

geboren am 4.4.1970 in Clausthal-Zellerfeld

verheiratet

Schulbildung

8/76	-	7/80	Grundschule Bleidenstadt
8/80	-	6/87	Dilthey-Schule, Wiesbaden (Humanistisches Gymnasium)
9/87	-	6/89	Gymnasium Selb (Mathematisch-Naturwissenschaftliches Gymnasium)
6/89			Abitur, Durchschnittsnote 1,0

Studium

ab 11/89		Studium der Physik an der Universität Bayreuth, Nebenfach: Mathematik	
10/91		Vordiplom der Physik, Gesamtnote: mit Auszeichnung	
10/92	-	6/93	Auslandsstudium an der University of St. Andrews, Schottland
11/94	-	11/95	Diplomarbeit bei Prof. Parisi Thema: <i>Das verallgemeinerte Rösslersystem.</i> Gegenstand der Arbeit: Numerische Untersuchung von hochdimensional chaotischer Dynamik in einem Modellsystem nichtlinearer Differentialgleichungen
11/95			Diplom der Physik, Gesamtnote: sehr gut

Promotion

ab 11/95		Promotion bei Prof. Parisi zunächst an der Universität Bayreuth Thema: <i>Reversible Relaxationsphänomene im elektrischen Transport von Cu(In,Ga)Se₂</i>
ab 6/96		Fortsetzung der Promotion an der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg
8.6.99		Abschluss der Promotion, Gesamtnote: sehr gut

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation Reversible Relaxationsphänomene im elektrischen Transport von Cu(In,Ga)Se_2 selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, den 24.03.99

(Thorsten Meyer)