



# Ladungstransport in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen mit unterschiedlichen Bandlückenenergien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der  
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Robert Kniese  
aus Heilbronn

Tag der mündlichen Prüfung: 25.11.2005  
Referent: Prof. Dr. H. Kalt  
Korreferent: PD Dr. habil. U. Rau

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Die Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Solarzelle . . . . .	7
2.1.1 Aufbau von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Solarzellen. . . . .	7
2.1.2 Physikalische Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> . . . . .	8
2.1.3 Ausbildung der CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Grenzfläche . . . . .	12
2.2 Ladungsträgertransport in der ZnO/CdS/ Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo Heterostruktur	14
2.2.1 Die Strom/Spannungs-Kennlinie . . . . .	14
2.2.2 Rekombinationsmechanismen . . . . .	16
2.2.3 Ladungsträgersammlung . . . . .	21
<b>3 Probenpräparation und Charakterisierung</b>	<b>24</b>
3.1 Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> Ko-Verdampfung . . . . .	24
3.1.1 Aufbau der Verdampfungsanlage . . . . .	24
3.1.2 Prozessvarianten . . . . .	25
3.2 Zellcharakterisierung . . . . .	27
3.2.1 Quantenausbeute . . . . .	27
3.2.2 Temperaturabhängige Strom/Spannungs-Kennlinien . . . . .	29
3.2.3 JEBIC . . . . .	30
<b>4 Grundlagen der EBIC-Messmethode</b>	<b>31</b>
4.1 Prinzip der Messung . . . . .	31
4.2 Elektronenstrahlinduzierte Ladungsträgergeneration in einem Halbleiter-Schichtsystem . . . . .	33
4.2.1 Monte Carlo-Simulation . . . . .	33
4.2.2 Empirische Gleichungen . . . . .	35
4.2.3 Injektionsbedingungen unter Elektronenbestrahlung . . . . .	37
4.2.4 Dosisfunktion in einem Zweischichtsystem . . . . .	38
4.3 Auswertung der JEBIC-Messungen . . . . .	40
4.3.1 Einfluss der Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Vakuum Grenzfläche auf die mit JEBIC bestimmte Sammlungswahrscheinlichkeit . . . . .	41

4.3.2	Entfaltung in einem Zweischichtsystem . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Bedeutung der Bandlückenenergie für den Modulwirkungsgrad</b>	<b>46</b>
5.1	Anpassung der Bandlücke an das Sonnenspektrum . . . . .	46
5.2	Temperaturkoeffizient . . . . .	49
5.3	Modulwirkungsgrad . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Ladungstrennung in <math>\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x)\text{Se}_2</math>-Solarzellen</b>	<b>56</b>
6.1	Barriereeffekt . . . . .	57
6.1.1	Experimentelle Beobachtungen . . . . .	58
6.1.2	Modell . . . . .	60
6.1.3	Analytische Beschreibung . . . . .	64
6.1.4	Numerische Simulation der Stromprofile . . . . .	71
6.2	Persistenter Bestrahlungseffekt . . . . .	73
6.2.1	Experimentelle Beobachtungen . . . . .	73
6.2.2	Analytische Beschreibung . . . . .	74
6.2.3	Numerische Simulation . . . . .	76
6.2.4	Einfluss des Grenzflächendefekts nach Bestrahlung . . . . .	78
6.2.5	Defektchemische Interpretation . . . . .	81
6.3	Ladungsträgersammlung bei elektronensrahlinduzierter Generation . . . . .	84
6.4	Ladungsträgersammlung bei lichtinduzierter Generation . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Ladungstransport unter Spannung</b>	<b>95</b>
7.1	Spannungsabhängigkeit des Rekombinationsstroms . . . . .	95
7.1.1	Rekombination an der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ Grenzfläche . . . . .	95
7.1.2	Rekombination im $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Volumen . . . . .	98
7.1.3	Zusammenhang des Rekombinationsmechanismus mit den Zellparametern . . . . .	99
7.2	Spannungsabhängigkeit des Photostroms . . . . .	104
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>108</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>
	<b>Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>118</b>
<b>A</b>	<b>Materialparameter</b>	<b>122</b>
<b>B</b>	<b>Zusammenhang zwischen Defektverteilung und Lebensdauer</b>	<b>123</b>

# Publikationsliste

1. R. Kniese, D. Hariskos, G. Voorwinden, U. Rau, M. Powalla, „*High band gap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and modules prepared with in-line co-evaporation*“ Thin Solid Films **431-432** (2003) 543.
2. R. Kniese, M. Lammer, M. Powalla, U. Rau, „*Minority carrier collection in CuGaSe<sub>2</sub> solar cells*“ Thin Solid Films **451-452** (2004) 430.
3. R. Kniese, D. Hariskos, G. Voorwinden, U. Rau, M. Powalla, „*Prospects of band gap variation for large area module production*“ in „Wide Gap Chalcopyrites“ Hrsg. S. Siebentritt, U. Rau, Springer, Heidelberg, Berlin (2005)
4. R. Kniese, M. Powalla, U. Rau, „*Characterisation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with junction EBIC*“ in Vorbereitung
5. G. H. Bauer, R. Brüggemann, R. Kniese, S. Vignoli, „*Determination of the Upper Limit of V<sub>OC</sub> and Identification of Recombination Losses in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> by Room temperature Photoluminescence*“ 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference (WIP-ETA, Florence, 2004) 1851 Hrsg. W. Hoffmann, J.-L. Bal, H. A. Ossensbrink, W. Palz and P. Helm.
6. G. H. Bauer, R. Brüggemann, S. Tardon, S. Vignoli, R. Kniese, „*Quasi-Fermi level splitting and identification of recombination losses from room temperature luminescence in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films versus optical band gap*“ Thin Solid Films **480-481** (2005) 410.
7. G. H. Bauer, L. Gütay, R. Kniese, „*Structural properties and quality of the photo-excited state in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell absorbers with lateral submicron resolution*“ Thin Solid Films **480-481** (2005) 259.

8. T. Schulmeyer, R. Hunger, W. Jägermann, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla, „*Interface formation between polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and II-VI compounds*“ 3rd World Conf. Photov. Sol. En. Conv. (WCPEC-3 Org. Comm. 2003) Hrsg. K. Kurokawa, L. L. Kazmerski, B. Mc Nellis, M. Yamguchi, C. Wronski and W. C. Sinke
9. T. Schulmeyer, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla „*Band offsets at the In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterointerface*“ Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 961
10. T. Schulmeyer, R. Kniese, R. Hunger, W. Jägermann, M. Powalla, A. Klein, „*Influence of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> band gap on the band offset with CdS*“ Thin Solid Films **451-452** (2004) 420.
11. N. Rega, S. Siebentritt, A. Zajogin, S. Nishiwaki, MC. Lux-Steiner, R. Kniese, M.J. Romero, „*Photoluminescence studies of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>*“ Thin Solid Films **480-481** (2005) 286.
12. R. Hunger, T. Schulmeyer, M. Lebedev, A. Klein, W. Jägermann, R. Kniese, M. Powalla, K. Sakurai, S. Niki, „*Removal of the surface inversion of absorbers by NH<sub>3,aq</sub> etching*“ 3rd World Conf. Photov. Sol. En. Conv. (WCPEC-3 Org. Comm. 2003) Hrsg. K. Kurokawa, L. L. Kazmerski, B. Mc Nellis, M. Yamguchi, C. Wronski and W. C. Sinke

# 1 Einleitung

Die Frage ob die Photovoltaik als wirtschaftlich und ökologisch sinnvolle Energiequelle genutzt werden kann, entscheidet sich an den Kosten und dem Energieaufwand, der zur Herstellung eines Solarmoduls nötig ist, im Verhältnis zu der über die Lebensdauer des Moduls gewonnenen Energie. Die technologische Herausforderung besteht also darin Module mit hohem Wirkungsgrad und großer Lebensdauer möglichst kostengünstig und mit geringem Energieeinsatz zu produzieren.

Ein Großteil der Kosten und des Energieaufwandes entsteht durch die Bereitstellung der hochreinen Ausgangsmaterialien. Während zur ausreichenden Absorption des Sonnenlichts mit dem indirekten Halbleiter Silizium eine Schichtdicke von mehreren  $100 \mu\text{m}$  nötig ist, kann mit direkten Halbleitern bereits mit einer Schichtdicke von  $2 \mu\text{m}$  eine ausreichende Absorption des Sonnenlichts erreicht werden. Der geringe Materialverbrauch [1, 2] bei der Verwendung von direkten Halbleitern birgt Potenzial zur Kostenreduktion gegenüber der Silizium Technologie [3].

Als direkte Halbleiter kommen in der Dünnschichttechnologie amorphes Silizium und Verbindungshalbleiter wie CdTe und  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  zur Anwendung. Derzeit werden bereits  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Laborzellen mit Wirkungsgraden über 19 % realisiert [4, 5]. Solarmodule mit einer Fläche von  $60 \times 120 \text{ cm}^2$  erreichen in der industriellen Fertigung Wirkungsgrade über 12 % [6, 7]. Das Material  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  birgt damit das höchste Wirkungsgradpotenzial unter den Dünnschichttechnologien.

Einen Ansatz den Modulwirkungsgrad weiter zu steigern bietet die Möglichkeit des  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  die Bandlückenenergie  $E_g$  von  $E_g = 1.04 \text{ eV}$  für  $\text{CuInSe}_2$  bis  $E_g = 1.68 \text{ eV}$  für  $\text{CuGaSe}_2$  durch das  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ -Verhältnis  $x$  des  $\text{Cu}_1(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  zu variieren. Die derzeit besten  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen werden mit einem Ga-Gehalt von  $x = 0.2 - 0.3$  hergestellt, deren Bandlückenenergien  $E_g = 1.1 \text{ eV} - 1.2 \text{ eV}$  betragen. Bei einer Erhöhung des Ga-Gehaltes auf Werte  $x > 0.3$  nimmt der Wirkungsgrad durch eine entweder qualitative oder quantitative Änderung des Rekombinationsmechanismus in der Heterostruktur ab. Die Herstellung von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  mit hoher Bandlücke wäre aber aus mehreren Gründen technologisch interessant.

1. Die Herstellung hocheffizienter Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen mit Bandlückenenergien  $E_g > 1.6 \text{ eV}$  würde die Realisierung von Tandemzellen ermöglichen, die durch die Verwendung von zwei Halbleitern mit unterschiedlichen Bandlücken das Sonnenspektrum effektiver in elektrische Energie umwandeln [8].
2. Eine Erhöhung des Bandabstandes kann aber auch bei herkömmlichen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Modulen zu einer Wirkungsgradsteigerung führen. So würde eine Anhebung der Bandlückenenergie auf  $E_g = 1.4 \text{ eV}$  die Anpassung an das Sonnenspektrum verbessern.
3. Bei der Serienschaltung der Einzelzellen zu einem Modul entstehen optische und resistive Verluste. Durch eine Anhebung von  $E_g$  können diese Verluste auf Grund der geringeren Stromdichte bei höherer Bandlückenenergie minimiert werden.
4. Zusätzlich würde sich bei einer höheren Bandlückenenergie der Temperaturkoeffizient, der die Abnahme des Wirkungsgrades mit zunehmender Temperatur beschreibt, verbessern. Da ein Modul unter Betriebsbedingungen Temperaturen bis  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  erreichen kann, würde dadurch der mittlere Modulwirkungsgrad verbessert werden.

Wegen der schlechter werdenden Zelleigenschaften für Bandlückenenergien von  $E_g > 1.2 \text{ eV}$  kann die Möglichkeit der Erhöhung des Bandabstandes zur Steigerung des Modulwirkungsgrades derzeit noch nicht genutzt werden. Um die Bandlückenenergie ohne zusätzlich auftretende Verluste zu erhöhen, ist ein besseres Verständnis der Abhängigkeit der Rekombination von Elektronen und Löchern in der Heterostruktur von dem Ga-Gehalt  $x$  des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> erforderlich.

In der Literatur werden unterschiedliche Ursachen für den Wirkungsgradverlust mit zunehmendem Ga-Gehalt diskutiert. Die Zunahme der Bandlückenenergie des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, das den p-leitenden Absorber darstellt, resultiert aus einer Verschiebung des Leitungsbandminimums zu höheren Energien [9]. Da das Leitungsbandminimum der n-leitenden Fenster-schicht, bestehend aus ZnO und einer dünnen CdS-Pufferschicht, unverändert bleibt, führt dies zu einer ungünstigen Bandanpassung zwischen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> und CdS, welche die Grenzflächenrekombination begünstigt [10]. Daraus wurde gefolgert, dass die Wirkungsgradabnahme durch den Übergang von dominierender Rekombination im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Volumen für kleine Bandlücken zu Grenzflächenrekombination für hohe Bandlücken entsteht [11]. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Rekombination deutet aber darauf hin, dass auch bei hohen Ga-Gehalten Rekombination im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Volumen dominiert [12].



Das eröffnet die Frage, warum trotz der ungünstigen Bandanpassung zwischen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  und CdS bei hohen Ga-Gehalten nicht Grenzflächenrekombination dominiert und welche Eigenschaft des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  bei hohen Ga-Gehalten die Rekombination im  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumen so stark erhöht, dass es zu dem beobachteten Wirkungsgradverlust kommt.

Zur Klärung dieser Fragen ist ein besseres Verständnis der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche und eine Untersuchung der Volumeneigenschaften des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  nötig. Beide Fragen werden im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

## Struktur der Arbeit

**Kapitel 2** beschreibt den Aufbau und physikalische Eigenschaften der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzelle, sowie Grundlagen zur Rekombination und Stromsammlung.

**Kapitel 3** stellt den Herstellungsprozess der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzelle und die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden dar.

**Kapitel 4** gibt eine detaillierte Darstellung der zur Auswertung von EBIC-Messungen (Electron Beam Induced Current) erforderlichen Grundlagen.

**Kapitel 5** erörtert das Potential der Wirkungsgradsteigerung von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Modulen mit zunehmender Bandlückenenergie unter der Annahme eines sowohl qualitativ als auch quantitativ unveränderlichen Rekombinationsmechanismus. Es wird gezeigt, dass die bessere Anpassung der Bandlücke an das Sonnenspektrum, die Verluste bei der Modulverschaltung und die Verbesserung des Temperaturkoeffizienten zur Wirkungsgradsteigerung beitragen.

Ziel von **Kapitel 6** ist es die Ladungsträgersammlung in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen mittels JEBIC („Junction“ Electron Beam Induced Current) zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass eine quantitative Auswertung der JEBIC-Messungen erst möglich ist, wenn ein durch die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche verursachtes Transportphänomen, der Barriereneffekt, verstanden ist.

In Abschnitt 6.1 wird dieser Barriereneffekt quantitativ beschrieben. Das in dieser Arbeit entwickelte quantitative Modell für den Barriereneffekt zeigt, dass die experimentellen Daten nur mit einem derzeit diskutierten Modell für die  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche kompatibel sind. Dieses sogenannte *defect-layer* Modell [13] nimmt an, dass an der Oberfläche des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  eine dünne ( $< 30 \text{ nm}$ ) Schicht mit sehr hoher Akzeptordichte und einem gegenüber dem  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumen abgesenkten Valenzband existiert. Zudem nimmt das *defect-layer* Modell an, dass das Fermi-niveau an der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$  Grenzfläche durch donatorartige Oberflächenzustände gepinnt ist. Konkurrierende Modelle nehmen da-

hingegen eine n-typ Dotierung dieser Oberflächenschicht an, die zu einem sogenannten vergrabenen Kontakt führt [14]. Die vorliegende Analyse der experimentellen Resultate zeigt jedoch eindeutig, dass nur das *defect-layer* Modell mit allen drei Komponenten der Defektschicht, nämlich einer hohen Akzeptordichte in der Defektschicht, einem gegenüber dem  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumen abgesenkten Valenzband und einem an donatorartigen Oberflächenzuständen gepinnten Fermi-niveau, vereinbar ist mit den experimentellen Resultaten.

In Abschnitt 6.2 wird gezeigt, dass eine durch intensive Elektronenbestrahlung verursachte persistente Veränderung der Ladungsdichte in der Defektschicht den Barriereneffekt beseitigt. Dieser persistente Bestrahlungseffekt resultiert aus dem persistenten Einfang von photogenerierten Löchern.

Die Bedeutung des Barriereneffekts und des persistenten Bestrahlungseffekts für die Fragestellungen der vorliegenden Arbeit besteht in mehreren Erkenntnissen:

1. Das anhand des Barriereneffekts abgeleitete quantitative Modell der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche erklärt die Unterdrückung der Grenzflächenrekombination auch bei hohen Ga-Gehalten.
2. Erst das Verständnis der Wirkungsweise der Grenzfläche macht eine quantitative Auswertung der JEBIC-Messungen und damit die Bestimmung der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger möglich. Die Kenntnis der Diffusionslänge bildet die Grundlage für die quantitative Untersuchung des Rekombinationsmechanismus in Kapitel 7.

In **Kapitel 7** erfolgt eine detaillierte Untersuchung des Rekombinationsmechanismus in Abhängigkeit des Ga-Gehaltes anhand der Temperaturabhängigkeit der Strom/Spannungskennlinien. Die Tendenzen in den Diodenparametern mit zunehmendem Ga-Gehalt sind bereits mehrfach untersucht worden [15, 12]. In dieser Arbeit wird jedoch erstmals ein quantitativer Zusammenhang zwischen den Diodenparametern und der Verschlechterung des Wirkungsgrades mit zunehmendem Ga-Gehalt hergestellt.

## 2 Grundlagen

*Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau und physikalische Eigenschaften von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen. Insbesondere wird auf den für diese Arbeit relevanten Zusammenhang zwischen Bandlückenenergie und Ga-Gehalt des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , sowie die Ausbildung der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche eingegangen. Weiterhin werden die Modelle zur Beschreibung der Rekombination und der Stromsammlung in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen dargestellt.*

### 2.1 Die $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzelle

#### 2.1.1 Aufbau von $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen.

Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzelle. Zunächst wird auf das Na haltige Glassubstrat ein  $0.5 \mu\text{m}$  dicker Mo-Rückkontakt durch Kathodenzerstäubung aufgetragen. Auf diesen wird eine  $2 \mu\text{m}$  dicke  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  Schicht durch Ko-Verdampfung von Cu, In und Ga unter Se-Atmosphäre bei einer Substrattemperatur von  $570^\circ\text{C}$  aufgebracht, wobei Na aus dem Glas in das  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  diffundiert. Die  $60 \text{ nm}$  dicke CdS Pufferschicht wird in einem chemischen Bad abgeschieden. Die Fensterschicht besteht aus einer  $50 \text{ nm}$  dicken undotierten i-ZnO Schicht und einer  $0.3 \mu\text{m}$  dicken Al dotierten ZnO:Al Schicht, die jeweils durch Kathodenzerstäubung aufgetragen werden. Zur besseren Stromsammlung und Kontaktierbarkeit wird auf das ZnO noch ein Ni/Al Fingerkontakt aufgedampft.

Das Banddiagramm der Heterostruktur ist in Abbildung 2.2 für ein  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumenmaterial mit einer Bandlücke von  $1.2 \text{ eV}$  dargestellt. Neben den Bandlücken der einzelnen Materialien wird das Banddiagramm von den Banddiskontinuitäten zwischen den einzelnen Materialien bestimmt. Der Valenzbandoffset  $\Delta E_V^{\text{CdS/ZnO}}$  zwischen CdS und ZnO beträgt  $1.2 \text{ eV}$  [16]. In Abschnitt 2.1.3 wird dargestellt, dass an der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche eine Schicht mit einer gegenüber dem  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumenmaterial verschiedenen Zusammensetzung existiert, die in dieser Arbeit als Defektschicht (DL) bezeichnet wird. Die Differenz  $\Delta E_V^{\text{DL/CdS}}$  wurde für Cu-armes  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit einem  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ -Verhältnis  $x \approx 0.3$  zu etwa  $0.88 \text{ eV}$  und für  $\text{CuGaSe}_2$  zu  $0.98 \text{ eV}$  bestimmt [17]. Die energetische Lage der Bandkanten des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  zu der Defektschicht ist nicht bekannt. Auch

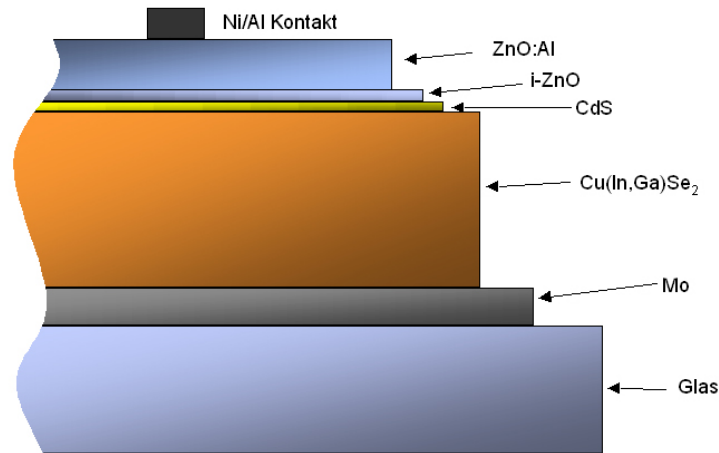


Abbildung 2.1: Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen.

die Dotierung der Defektschicht ist nicht eindeutig bekannt, was in Abbildung 2.2 durch den grauen Balken mit Fragezeichen angedeutet ist. Die Eigenschaften der Defektschicht sind Gegenstand dieser Arbeit und werden in Kapitel 6 näher bestimmt. Die fundamentale Bedeutung der Defektschicht für die Funktionsweise der  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle wurde bereits von Turcu et al. [18] untersucht und wird in dieser Arbeit in Kapitel 7 in Zusammenhang mit dem Ga-Gehalt des  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  diskutiert.

Das CdS bildet durch die höhere Energie des Leitungsbandminimums gegenüber  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  eine Barriere  $\Delta E_C^{DL/CdS}$  für Elektronen. Diese Barriere ist aber zu niedrig, um den Elektronenstrom maßgeblich zu behindern [19].

### 2.1.2 Physikalische Eigenschaften von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

$\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  gehören zu der Gruppe der  $I - III - VI_2$  Halbleiter und kristallisieren in der in Abbildung 2.3 dargestellten Chalkopyrit Struktur ( $\alpha$ -Phase). Diese ergibt sich aus der Verdoppelung der Einheitszelle der Zinkblende-Struktur in c-Richtung. Bindungen bestehen nur zwischen den Metallatomen (I, III) und den Selenatomen (VI), die Metallatome sind untereinander nicht gebunden. Das Valenzband wird von den p-Orbitalen der Anionen ( $\text{Se}^{4p}$ ) und das Leitungsband von den s-Orbitalen der Kationen ( $\text{Cu}^{4s}$ ,  $\text{In}^{5s}/\text{Ga}^{4s}$ ) gebildet.

Abbildung 2.4 zeigt das Phasendiagramm [20] entlang des pseudobinären Schnittes  $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ . Die  $\alpha$ -Phase kristallisiert in der Chalkopyrit Struktur. Bei der Beschichtungstemperatur von etwa  $570^\circ\text{C}$  erstreckt sich der Existenzbereich der  $\alpha$ -Phase über einen

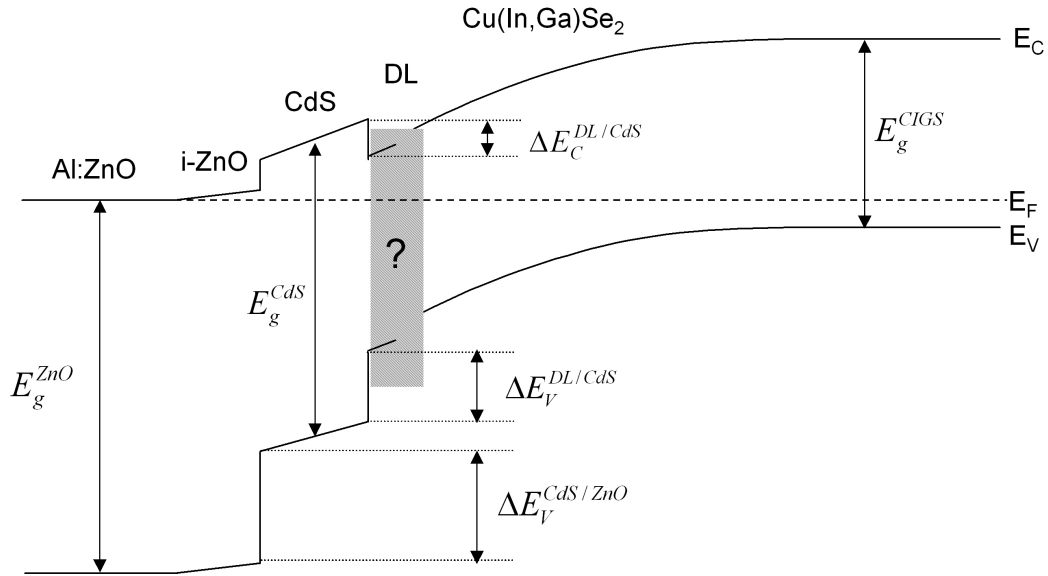


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Banddiagramms der ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle.  $E_C$  bezeichnet das Leitungsbandminimum,  $E_V$  das Valenzbandmaximum und  $E_F$  die Fermienergie. Die Bandlückenenergien der einzelnen Materialien sind  $E_g^{ZnO} = 3.3 \text{ eV}$ ,  $E_g^{CdS} = 2.4 \text{ eV}$  und  $E_g^{CIGS} = 1.2 \text{ eV}$ . Die Valenzbanddiskontinuitäten betragen zwischen ZnO und CdS  $\Delta E_V^{ZnO/CdS} = 1.2 \text{ eV}$  und zwischen CdS und der Defektschicht  $\Delta E_V^{CdS/DL} = 0.88 \text{ eV}$ . An der Oberfläche des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> befindet sich eine dünne Defektschicht DL. Der graue Balken mit Fragezeichen deutet an, dass die Bandanpassung zwischen der Defektschicht und dem Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Volumen, sowie die Dotierung der Defektschicht nicht bekannt sind.

Cu-Gehalt von etwa 21.5 at.% bis 24.5 at.%. Das ist der für die Präparation von Solarzellen relevante Bereich.

Die Zusammensetzung des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> für die photovoltaische Anwendung ist nicht stöchiometrisch, sondern Cu-arm. Es liegt also eine hohe Konzentration intrinsischer Defekte vor, die zum einen die p-Dotierung des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> bewirken und zum anderen Rekombinationszentren darstellen. Die Cu-arme Zusammensetzung bewirkt die Bildung von Cu-Fehlstellen ( $V_{Cu}$ ) und den Einbau von In auf Cu-Plätzen ( $In_{Cu}$ ).  $V_{Cu}$  ist ein flacher Akzeptor und  $In_{Cu}$  ein flacher Donator. Die effektive p-Dotierung wird durch das Verhältnis dieser Defekte bestimmt.

Ist der Cu-Gehalt zu gering, bildet sich neben der  $\alpha$ -Phase die  $\beta$ -Phase mit einer  $Cu_1(In,Ga)_3Se_5$  Zusammensetzung. Die Cu-Fehlstellen ( $V_{Cu}$ ) und Indium auf Kupfer ( $In_{Cu}$ )-Defekte haben die Tendenz sich zu einem neutralen  $2V_{Cu} + In_{Cu}$ -Defekt zusam-

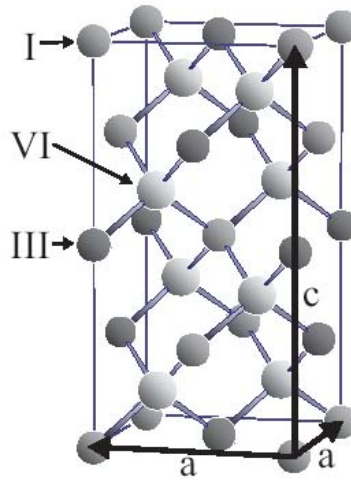


Abbildung 2.3: *Einheitszelle der Chalcopyritstruktur ( $\alpha$ -Phase).*

menzuschließen, der keinen Zustand innerhalb der Bandlücke bildet [21]. Eine regelmäßige Anordnung dieses Defektpaares bildet die  $\beta$ -Phase, die deshalb auch als **Ordered Defect Compound** (ODC) bezeichnet wird.

### **Einfluss von Ga**

Bei der Zulegierung von Ga wird bis zu einem Ga/(Ga+In)-Verhältnis von  $x = 0.3$  eine Wirkungsgradsteigerung erreicht. Für  $x > 0.3$  nimmt der Wirkungsgrad wieder ab [22, 23], so dass der optimale Ga-Gehalt, bei dem die derzeit besten Solarzellen hergestellt werden, bei  $x = 0.2 - 0.3$  liegt.

Die Ursachen für die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von dem Ga-Gehalt werden in der Literatur diskutiert, sind aber noch nicht eindeutig geklärt. Im Folgenden wird die Auswirkung des Ga-Gehaltes auf die Eigenschaften des  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  dargestellt, die Bedeutung dieser Eigenschaften für die Funktionsweise der Heterostruktur wird in Kapitel 7 weiter ausgeführt.

Die teilweise Ersetzung von In Atomen durch Ga bewirkt eine Abnahme der Gitterkonstanten bedingt durch den geringeren Atomradius der Ga-Atome gegenüber dem von In. Daraus resultiert eine Zunahme der Bandlückenenergie  $E_g$ . Die Bandlücke kann durch das Ga/(Ga+In)-Verhältnis  $x$  kontinuierlich von  $1.04 \text{ eV}$  für  $\text{CuInSe}_2$  bis  $1.68 \text{ eV}$  für  $\text{CuGaSe}_2$  eingestellt werden. Für den Zusammenhang zwischen der Bandlückenenergie und  $x$  gilt [24].

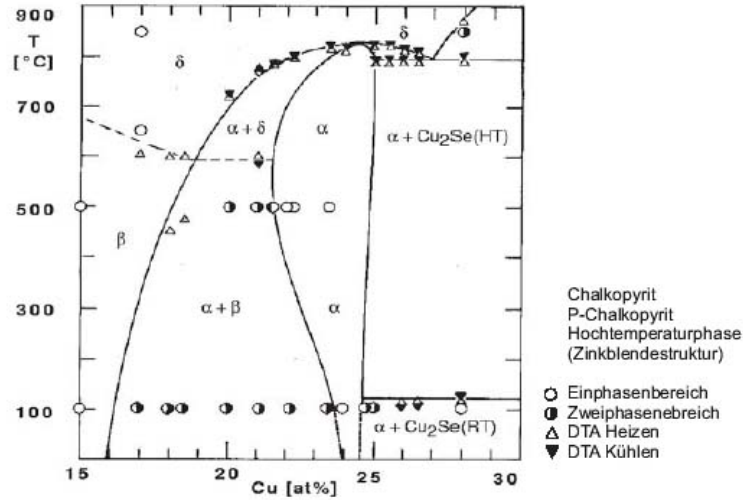


Abbildung 2.4: Gleichgewichtsphasendiagramm entlang des pseudobinären Schnittes  $In_2Se_3 - Cu_2Se$  entnommen aus Ref. [20]. Dreiecke bezeichnen Phasenumwandlungen, die aus der differentiellen Thermoanalyse (DTA) gewonnen wurden. Kreise bezeichnen Kristallproben, an denen Phasenanalysen durchgeführt wurden.

$$E_g(x) = (1 - x) E_g^{CIS} + x E_g^{CGS} - bx(1 - x) \quad (2.1)$$

Dabei ist  $b$  der *bowingkoeffizient* mit experimentell bestimmten Werten zwischen  $b = 0.15$  und  $0.24$ . Die Zunahme der Bandlücke resultiert fast ausschließlich aus einer Anhebung des Leitungsbandminimums [9]. Das Ga/(Ga+In)-Verhältnis beeinflusst die energetische Lage des Leitungsbandminimums, da das Leitungsband von den s-Orbitalen der Kationen gebildet wird.

Eine wichtige Frage ist, wie sich der Ga-Gehalt auf die Bildung intrinsischer Defekte auswirkt. Wei et al. [26] haben die Bildungsenergie und die energetische Lage von Defekten in  $Cu(In,Ga)Se_2$  berechnet. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass die Bildungsenergie des Donators  $Ga_{Cu}$  höher ist als die von  $In_{Cu}$ . Zusätzlich ist  $Ga_{Cu}$  ein tieferer Donator als  $In_{Cu}$ . Dies führt zu einer geringeren Kompensation mit zunehmendem Ga-Gehalt und damit zu einer höheren effektiven p-Dotierung, die auch experimentell beobachtet wurde [25] (Abbildung 2.5).

Ein weiterer Effekt von Ga auf die Eigenschaften des  $Cu(In,Ga)Se_2$  ist eine von Wei et al. [26] berechnete geringere Stabilität der  $\beta$ -Phase mit zunehmendem Ga-Gehalt. Die Zulegierung von Ga führt also zu einer Erweiterung des Existenzbereiches der  $\alpha$ -Phase, die auch experimentell beobachtet wurde [27].

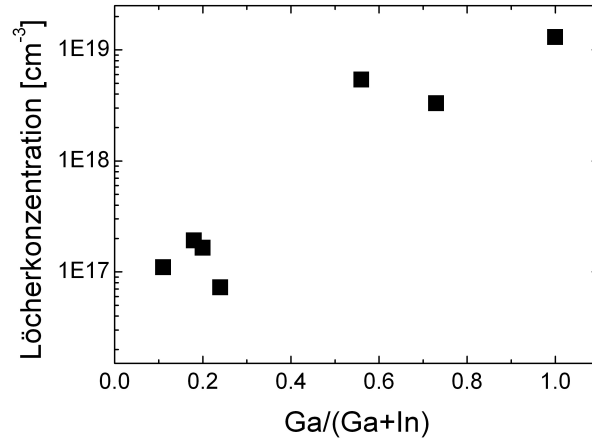


Abbildung 2.5: Aus Hall-Messungen bestimmte Löcherkonzentration in epitaktischen  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Filmen in Abhängigkeit des Ga-Gehaltes entnommen aus Ref. [25].

### 2.1.3 Ausbildung der $\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Grenzfläche

Die Grenzfläche des  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  zum  $\text{CdS}$  ist entscheidend für die Bildung des pn-Übergangs und damit für die Funktion der Solarzelle. Defekte an der Grenzfläche können durch ihre Ladung den Bandverlauf beeinflussen und durch ihre Wirkung als Rekombinationszentren im unmittelbaren Bereich der Raumladungszone den Wirkungsgrad dramatisch beeinflussen [10]. Das Verständnis der Grenzfläche ist deshalb Voraussetzung zur Optimierung von  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen. Die Ausbildung der Grenzfläche wird zusätzlich von speziellen Eigenschaften der  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche bestimmt. Die möglichen Mechanismen, die an der Ausbildung der Grenzfläche beteiligt sind, werden im Folgenden an Hand dreier in der Literatur diskutierter Modelle der  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche beschrieben.

#### Das ODC-Modell

Die mit Photo-Elektronen-Spektroskopie (XPS) bestimmte Zusammensetzung der Oberfläche bei Cu-arm präpariertem  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  entspricht für alle Ga-Gehalte der  $\text{Cu}_1(\text{In},\text{Ga})_3\text{Se}_5$  Phase [17]. Diese Beobachtung deutet auf die Bildung einer  $\beta$ -Phase (ODC) an der Oberfläche des  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  hin. Bei Cu-armem  $\text{CuInSe}_2$  wurde mit XPS an der Oberfläche ein Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzband von 1.1 eV gemessen, der größer ist als die Bandlücke von  $\text{CuInSe}_2$  [28]. Dies zeigt zum einen, dass die Bandlücke an der Oberfläche aufgeweitet ist und zum anderen, dass die Oberfläche invertiert ist. Beide Beobachtungen können mit den Eigenschaften der  $\beta$ -Phase erklärt werden. Die als Volumenmaterial hergestellte  $\beta$ -Phase hat eine gegenüber der  $\alpha$ -Phase erhöhte Bandlücke



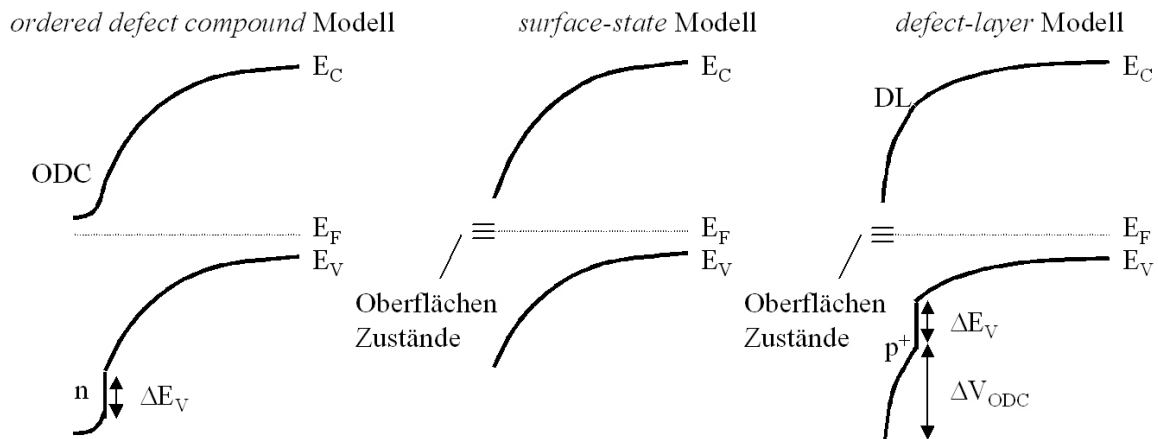


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der drei Modelle zur Beschreibung der  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche. Im ordered defect compound Modell [28, 29] bildet sich an der  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche durch eine regelmäßige Anordnung des Defektkomplexes  $2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}$  eine dünne Schicht der n-leitenden ordered defect compound (ODC). Der pn-Übergang ist also ein n-ODC p- $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  Kontakt. Im surface-state Modell entsteht die Inversion durch donatorartige Oberflächenzustände [30]. Das defect-layer Modell [13] stellt eine Kombination dieser Modelle dar, in dem die Inversion durch Oberflächenzustände eine Cu-Verarmung der Oberfläche bewirkt und so eine stark p-dotierte Defektschicht mit abge- senktem Valenzband entsteht, die hier als DL bezeichnet wird.

(1.3 eV für  $\text{Cu}_1\text{In}_3\text{Se}_5$ ) [29] und ein gegenüber  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  um  $\Delta E_V \approx 0.55$  eV abge- senktdas Valenzband [28]. Weiterhin ist Volumenmaterial der  $\beta$ -Phase n-leitend [29], was die Inversion der Oberfläche erklären kann. Diese Beobachtungen führen zu dem in Abbil- dung 2.6 dargestellten ODC Modell, in dem der pn-Übergang nicht zwischen n-CdS und p- $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  sondern zwischen n-ODC und p- $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  gebildet wird. Um eine In- version der Oberfläche bei einer Schichtdicke der ODC von weniger als 30 nm zu erreichen, wäre eine Donatordichte von  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  nötig. Die n-Dotierung des Volumenmaterials der  $\beta$ -Phase beträgt aber nur  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [29]. Weiterhin haben strukturelle Untersu- chungen der Oberfläche bisher nicht die Existenz einer Phase mit einer von  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  verschiedenen Struktur nachweisen können [31].

### Das surface-state Modell

Die XPS-Messungen zeigen, dass die freie  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche invertiert ist [28]. In dem *surface state* Modell von Cahen und Noufi [30] entsteht die Inversion der Oberfläche

durch donatorartige Oberflächenzustände, die als Se Fehlstellen interpretiert werden. Auf diese Weise kann auch die mit XPS [32] nachgewiesene Abnahme der Bandverbiegung bei Lagerung an Luft durch Passivierung der Se Fehlstellen mit Sauerstoff erklärt werden. Das *surface state* Modell erklärt die Inversion der Oberfläche, aber nicht die Cu-Verarmung und die aufgeweitete Bandlücke an der Oberfläche.

### **Das defect-layer Modell**

Ein Kompromiss zwischen den beiden bisher beschriebenen Modellen stellt das *defect-layer* Modell dar. Die Bildungsenergie von Defekten in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  hängt von der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke ab [33]. Kommt das Fermi-niveau durch die Bandverbiegung an der Oberfläche zu nah an das Leitungsband, verlassen Cu-Atome ihre Gitterplätze und diffundieren in den Absorber [34, 35], wodurch eine Cu-verarmte Oberfläche entsteht. Die Cu-Verarmung tritt ein, wenn das Fermi-niveau mehr als  $0.8 \text{ eV}$  über dem Valenzbandmaximum liegt [34].

Die Tatsache, dass an der Oberfläche immer eine  $\text{Cu}_1(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$  Zusammensetzung gefunden wird, deutet darauf hin, dass die Cu-Verarmung begrenzt ist. Diese Begrenzung könnte dadurch entstehen, dass für eine weitere Cu-Verarmung eine strukturelle Umwandlung der Oberflächenphase nötig ist [27]. Es bildet sich also nicht die  $\beta$ -Phase mit einer eigenen Struktur, sondern eine Cu-verarmte Schicht, die durch eine hohe Konzentration an Cu-Fehlstellen stark p-dotiert ist, und ein gegenüber  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  abgesenktes Valenzband hat. In diesem Modell ist also die Cu-Verarmung nicht die Ursache der Inversion, sondern eine Folge der Bandverbiegung.

Um zu gewährleisten, dass trotz der p-Dotierung der Defektschicht eine Inversion der Oberfläche vorliegt, muss in diesem Modell die positive Ladung des Grenzflächendefektes höher sein als die in der Defektschicht vorhandene negative Ladung.

## **2.2 Ladungsträgertransport in der ZnO/CdS/ Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo Heterostruktur**

### **2.2.1 Die Strom/Spannungs-Kennlinie**

Eine typische Strom/Spannungs-Kennlinie einer  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle unter Beleuchtung mit einem AM 1.5 Sonnenspektrum (die Air Mass Zahl ist das Verhältnis von Lichtweg durch die Atmosphäre zu Dicke der Atmosphäre) ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Der Kurzschlussstrom  $j_{SC}$  ist der Strom bei  $V = 0 \text{ V}$  und die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  die

Spannung bei  $j = 0 \text{ mA/cm}^2$ . Der Wirkungsgrad  $\eta$  ist das Verhältnis aus eingestrahelter Leistung zu abgegebener Leistung im Punkt maximaler Leistung (*maximum power point*) bei dem  $V = V_{mpp}$  und  $j = j_{mpp}$  gilt. Die abgegebene Leistung pro Fläche ergibt sich im *maximum power point* mit dem Füllfaktor  $FF$  zu  $P = FF j_{sc} V_{OC}$  mit

$$FF = \frac{V_{mpp} j_{mpp}}{V_{OC} j_{sc}} \quad (2.2)$$

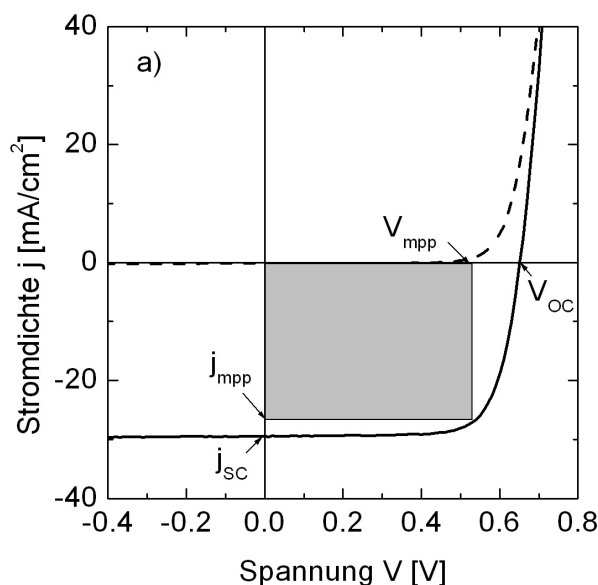


Abbildung 2.7: *Strom/Spannungs-Kennlinie einer  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle ohne Beleuchtung (gestrichelt) mit Beleuchtung (durchgezogen). Die abgegebene Leistung im Punkt maximaler Leistung (engl. *maximum power point*) ergibt sich zu  $j_{mpp} \times V_{mpp}$ .*

Die Strom/Spannungs-Kennlinie kann mit der Diodengleichung 2.3 beschrieben werden, die sich aus dem Ersatzschaltbild (Abbildung 2.8) der  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Zelle im Eindiodenmodell mit einem Parallelwiderstand  $R_p$  und einem Serienwiderstand  $R_s$  ergibt.

$$j(V) = j_0 \left( \exp \left( \frac{e(V - jR_s)}{AkT} \right) - 1 \right) - j_{ph} + \frac{V - jR_s}{R_p} \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet  $j_0$  den Sperrsättigungsstrom,  $j_{ph}$  den Photostrom,  $A$  den Diodenfaktor,  $e$  die Elementarladung,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur.

Unter Vernachlässigung der parasitären Widerstände  $R_s$  und  $R_p$  gilt für den Füllfaktor  $FF$  die empirische Gleichung [36]

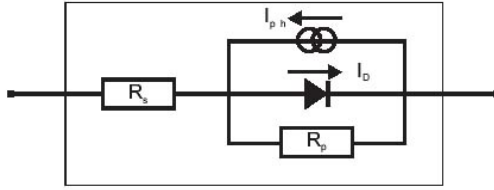


Abbildung 2.8: Ersatzschaltbild einer  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle

$$FF = \frac{\tilde{V}_{OC} - \ln(\tilde{V}_{OC} + 0.72)}{\tilde{V}_{OC} + 1} \quad \text{mit} \quad \tilde{V}_{OC} = \frac{V_{OC}}{AkT}. \quad (2.4)$$

Mit zunehmender normierter Spannung  $\tilde{V}_{OC}$ , also abnehmendem Diodenfaktor oder zunehmender Spannung, nimmt der Füllfaktor zu.

## 2.2.2 Rekombinationsmechanismen

Die Strom/Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle wird durch die Spannungsabhängigkeit der Rekombination von Elektronen und Löchern bestimmt. Die unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen bewirken eine charakteristische Spannungs- und Temperaturabhängigkeit des Rekombinationsstroms. Aus der Temperaturabhängigkeit der Strom/Spannungs-Kennlinie können deshalb Rückschlüsse auf den dominierenden Rekombinationsmechanismus gezogen werden.

Eine erste Einteilung der Rekombinationsmechanismen kann über die Art erfolgen, wie ein Elektron im Leitungsband die Energie abgibt, um einen Zustand im Valenzband einzunehmen. Bei strahlender Rekombination erfolgt die Energieabgabe durch Emission eines Photons. Dieser Mechanismus kann nicht verhindert werden und limitiert den theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad einer Solarzelle [37, 38]. Bei der Augerrekombination erfolgt die Energieabgabe über einen Stoß mit einem anderen Leitungselektron. Dieser Mechanismus kann durch die Wahl einer geeigneten Dotierkonzentration minimiert werden. Bei Störstellenrekombination kann das Elektron die Energie in einzelnen Portionen abgeben, indem es nacheinander die angeregten Zustände der Störstelle durchläuft. Da die Wahrscheinlichkeit der Energieabgabe für kleine Energieänderungen höher ist, ist die Störstellenrekombination sehr effektiv. In  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  liegt eine hohe Dichte von Rekombinationszentren vor, weshalb in diesem Material die Rekombination über Störstellen dominiert. Die unterschiedlichen Rekombinationspfade für die Störstellenrekombination sind in Abbildung 2.9 dargestellt.



und  $\delta p$ . Mit  $n = n_0 + \delta n$  und  $p = p_0 + \delta p$  ergibt sich in einem p-Leiter mit  $p_0 \gg n_0$  und  $\delta n \gg n_0$  aus Gleichung 2.5 für die Lebensdauer der zusätzlichen Minoritätsladungsträger

$$\tau = \frac{\delta n}{R} = \frac{\tau_n (p_0 + \delta n + p^*) + \tau_p (\delta n + n^*)}{p_0 + \delta n}. \quad (2.6)$$

Störstellen können nur dann effektive Rekombinationszentren sein, wenn  $p^* \ll p_0$  und  $n^* \ll p_0$  gilt, der energetische Abstand der Störstelle von den Bandkanten also größer ist als der des Fermi-niveaus vom Valenzband. Für diese Störstellen folgt

$$\tau = \tau_n + \tau_p \frac{\delta n}{p_0 + \delta n}. \quad (2.7)$$

Für eine akzeptorartige Störstelle für die  $\sigma_n \ll \sigma_p$  und damit  $\tau_n \gg \tau_p$  ist, gilt  $\tau = \tau_n$  unabhängig von  $\delta n$ . Für eine donatorartige Störstelle mit  $\sigma_n \gg \sigma_p$  und damit  $\tau_n \ll \tau_p$  wird  $\tau$  abhängig von  $\delta n$ . Für schwache Anregung also  $\delta n \ll p_0$  bleibt  $\tau = \tau_n$  konstant bis  $\delta n/p_0 \approx \tau_n/\tau_p$ . Für  $\delta n \gg p_0$  erreicht die Lebensdauer dann den Wert  $\tau = \tau_p$ .

Daraus resultiert eine für die in Abschnitt 6.3 diskutierten EBIC-Messungen (**E**lectron **B**eam **I**nduced **C**urrent) relevante Schlussfolgerung. Bei elektronenstrahlinduzierter Ladungsträgergeneration kann eine Zusatzladungsträgerkonzentration  $\delta n$  erreicht werden, die nur wenige Größenordnungen kleiner ist als  $p_0$ . Im Fall einer donatorartigen Störstelle, bei der  $\tau_n$  um einige Größenordnungen kleiner ist als  $\tau_p$ , könnte also eine Diffusionslänge bestimmt werden, die gegenüber der unter den Injektionsbedingungen bei Beleuchtung mit einem AM 1.5 Spektrum vorliegenden Diffusionslänge erhöht ist. Die in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> als dominante Rekombinationszentren in Frage kommenden Defekte [41, 42] wurden alle als akzeptorartige Störstellen identifiziert. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die mit JEBIC bestimmten Diffusionslängen mit den unter Standardbedingungen vorliegenden vergleichbar sind.

Im neutralen Bereich ist  $\tau$  unabhängig von  $p^*$  und  $n^*$ , solange  $p^* \ll p_0$  und  $n^* \ll p_0$  gilt. Die Diffusionslänge ist also unabhängig von der energetischen Lage  $E_T$  der dominanten Störstellen. In der Raumladungszone liegt das Fermi-niveau in der Mitte der Bandlücke. In diesem Bereich ist die Effektivität einer Störstelle und damit die erreichbare Spannung stark von  $E_T$  abhängig [43]. Wird die Spannung durch Rekombination in der Raumladungszone bestimmt, gibt es also keine eindeutige Beziehung zwischen der Diffusionslänge und der Spannung. Mit der Annahme einer Störstelle in der Bandmitte erhält man eine untere Abschätzung der Spannung, da sich eine Störstelle bei dieser Energie am stärksten auf die Spannung auswirkt. Der Zusammenhang zwischen der Lebensdauer  $\tau$  im neutralen Bereich und der minimalen Lebensdauer  $\tau_n$ , die nach Gleichung 2.11 bzw. 2.15 die Spannung bestimmt, wird in Anhang B aus der Defektverteilung hergeleitet.

## Rekombination im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Volumen

Der Rekombinationsstrom  $j_r$  bei angelegter Spannung  $V$  lässt sich für alle hier behandelten Rekombinationsmechanismen in der Form

$$j_r = j_0(E_a, T) \exp\left(\frac{eV}{AkT}\right) = j_{00} \exp\left(-\frac{E_a}{AkT}\right) \exp\left(\frac{eV}{AkT}\right) \quad (2.8)$$

darstellen [44]. Die einzelnen Rekombinationsmechanismen werden durch ihren Diodenfaktor  $A$ , die Aktivierungsenergie  $E_a$  und durch einen Vorfaktor  $j_{00}$ , der den Sperrsättigungsstrom  $j_0$  bestimmt, charakterisiert. Im Folgenden werden die in Ref. [44] gegebenen Beziehungen dieser charakteristischen Größen für die einzelnen Rekombinationsmechanismen zusammengefasst. Auf eine genaue Herleitung dieser Beziehungen wird der Einfachheit halber verzichtet.

Für große Diffusionslängen dominiert Rekombination im neutralen Bereich gegenüber Rekombination in der Raumladungszone. In diesem Fall ist die Aktivierungsenergie  $E_a$  gleich der Bandlückenenergie  $E_g$  und der Diodenfaktor ist  $A = 1$ . Für  $j_{00}$  erhält man [45]

$$j_{00} = \frac{eDN_C N_V}{N_A L} \quad (2.9)$$

mit  $N_A$  der Akzeptordichte und  $N_C$  und  $N_V$  den Zustandsdichten von Leitungs- und Valenzband. Für kleine Diffusionslängen wird Rekombination in der Raumladungszone dominierend. Im vorangegangenen Abschnitt wurde dargelegt, dass in der Raumladungszone die Effektivität einer Störstelle als Rekombinationszentrum stark von deren energetischen Lage abhängt. Um Rekombination in der Raumladungszone zu beschreiben, muss also eine Annahme über die energetische Verteilung der Defekte gemacht werden. Walter [46] schlägt eine vom Valenzbandmaximum exponentiell zur Bandlückenmitte hin abfallende Defektdichte

$$dN_T(E_T) = \frac{N_T}{kT^*} \exp\left(-\frac{E_T}{kT^*}\right) dE_T \quad (2.10)$$

vor. Dabei ist  $kT^*$  die charakteristische Energie der Verteilung. Durch Integration der Rekombinationsrate (Gleichung 2.5) über die Energie und die Raumladungsweite erhält Rau [44]

$$j_{00} = \frac{kT}{F_m} \left(\frac{N_C N_V}{\tau_n \tau_p}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\tau_p N_C}{\tau_n N_V}\right)^{\frac{T}{2T^*}} \mathfrak{S}(T/T^*, 1). \quad (2.11)$$

In diese Gleichung geht die Feldstärke am Ort maximaler Rekombination  $F_m = \sqrt{2eN_A V_{bi}/(\epsilon_0 \epsilon_r)}$ , mit  $V_{bi}$  der Diffusionsspannung,  $\epsilon_0$  und  $\epsilon_r$  der Vakuum- und relativen Dielektrizitätskonstante, sowie das Integral  $\mathfrak{S}$  mit einem Wert in der Größenordnung von 10 ein.

$$\mathfrak{S}(\Upsilon, \Psi) = \frac{\pi \Upsilon}{\sin(\pi \Upsilon)} \int_0^\infty \frac{(u^{-1} + u)^{(\Upsilon-1)}}{u^\Psi} du \quad (2.12)$$

Für  $A$  gilt die Beziehung

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{T}{T^*} \right). \quad (2.13)$$

Die Aktivierungsenergie ist für Rekombination in der Raumladungszone ebenfalls gleich der Bandlückenenergie.

Bei hohen elektrischen Feldern in der Raumladungszone können die Ladungsträger in die Defektniveaus tunneln, wodurch die Rekombinationsrate erhöht wird. Hurkx et al. [47] geben einen Ausdruck für die Rekombinationsrate bei tunnelunterstützter Rekombination. Sie ergibt sich durch Ersetzen der Lebensdauern  $\tau_{n/p}$  in Gleichung 2.5 durch  $\gamma_{n/p} = \tau_{n/p} (1 + \Gamma)^{-1}$  mit

$$\Gamma = 2\sqrt{3\pi} \sqrt{\frac{eV_b(x) E_{00}^2}{3kT} \frac{E_{00}^2}{kT^2}} \exp\left(\frac{eV_b(x) E_{00}^2}{3kT} \frac{E_{00}^2}{kT^2}\right), \quad (2.14)$$

wobei  $V_b(x)$  die ortsabhängige Bandverbiegung und  $E_{00} = \frac{e\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_A}{m^* \epsilon \epsilon_0}}$  die charakteristische Tunnelenergie [48] ist.

Durch Integration der Rekombinationsrate über die Raumladungsweite und die Energie mit der durch Gleichung 2.10 gegebenen Defektverteilung erhält Rau [49]

$$j_{00} = 2\sqrt{3\pi} \frac{kT}{F_\Gamma} \left( \frac{N_C N_V}{\tau_n \tau_p} \right)^{\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} \right)} \left( \frac{\tau_p N_C}{\tau_n N_V} \right)^{\frac{T}{2T^*}} \mathfrak{S} \left( T/T^*, 1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} \right). \quad (2.15)$$

Der Diodenfaktor ergibt sich zu

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{T}{T^*} - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} \right). \quad (2.16)$$

Die Aktivierungsenergie ist auch bei tunnelunterstützter Rekombination in der Raumladungszone gleich der Bandlückenenergie.

### Rekombination an der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>CdS-Grenzfläche

Unter der Annahme, dass an der Grenzfläche durch die Inversion  $n \gg p$  erfüllt ist, kann Gleichung 2.5 für Defekte, für die  $n^* \ll n$  gilt, zu  $R = \frac{p}{\tau_p}$  vereinfacht werden. Die Rekombinationsrate an der Grenzfläche wird also durch die Konzentration der Löcher, die durch



den Abstand  $\phi_B$  des Ferminiveaus zum Valenzbandmaximum an der Grenzfläche gegeben ist, bestimmt. Daraus ergibt sich der Rekombinationsstrom nach [50] zu

$$j_r = eS_p N_V \exp\left(\frac{\phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \quad (2.17)$$

mit  $S_p$  der Rekombinationsgeschwindigkeit für Löcher an der Grenzfläche. Für den Diodenfaktor bei klassischer Grenzflächenrekombination gilt  $A = 1$  und für die Aktivierungsenergie  $E_a = \phi_B$ .

Wird die Rekombinationsrate bei hohen elektrischen Feldern durch Tunnelprozesse erhöht, ergibt sich für den Diodenfaktor

$$A = \frac{E_{00}}{kT} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right). \quad (2.18)$$

### 2.2.3 Ladungsträgersammlung

Bei Ladungsträgergeneration mit der Rate  $g(\vec{x})$  nehmen die im thermischen Gleichgewicht vorliegenden Ladungsträgerkonzentrationen  $p_0(\vec{x})$  der Löcher und  $n_0(\vec{x})$  der Elektronen auf  $p(\vec{x})$  und  $n(\vec{x})$  zu. Aus der Kontinuitätsgleichung folgen für  $p(\vec{x})$  und  $n(\vec{x})$  die Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} D_p \Delta p(\vec{x}) - \mu_p \vec{E} \vec{\nabla} p(\vec{x}) - \mu_p p(\vec{x}) \vec{\nabla} \vec{E} - R(\vec{x}) + g(\vec{x}) &= 0 \\ D_n \Delta n(\vec{x}) + \mu_n \vec{E} \vec{\nabla} n(\vec{x}) + \mu_n n(\vec{x}) \vec{\nabla} \vec{E} - R(\vec{x}) + g(\vec{x}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

Mit  $D_p$  und  $D_n$  den Diffusionskonstanten,  $\mu_p$  und  $\mu_n$  den Beweglichkeiten von Löchern und Elektronen. Die Rekombinationsrate  $R$  ergibt sich aus der Shockley-Reed-Hall Theorie [39, 40] (Gleichung 2.5). Ein elektrisches Feld  $E$  ist in der Raumladungszone vorhanden, kann aber auch bei starker und sehr inhomogener Ladungsträgergeneration durch ambipolare Diffusion entstehen. In diesem Fall ist das Differentialgleichungssystem 2.19 über das elektrische Feld  $\vec{E}$  gekoppelt.

In einem p-Leiter ist bei schwacher Anregung also  $\delta n \ll p_0$  und nicht zu unterschiedlichen Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern die Ladungsneutralität erfüllt und es gilt  $\delta p = \delta n$ . Weiterhin kann die Rekombinationsrate als  $R = \delta n / \tau$  ausgedrückt werden, wobei  $\tau$  unabhängig ist von  $\delta n$ . Unter diesen Bedingungen kann der Ladungstransport mit einer Differentialgleichung für die zusätzlich generierten Minoritäten  $\delta n$  beschrieben werden.

$$D_n \Delta \delta n(\vec{x}) + \mu \vec{E} \vec{\nabla} \delta n(\vec{x}) - \frac{\delta n(\vec{x})}{\tau} + g(\vec{x}) = 0 \quad (2.20)$$

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass sich in einem p-Leiter der Kurzschlussstrom  $I$  für ein beliebiges Generationsprofil  $g(\vec{x})$  mit der Sammlungswahrscheinlichkeit  $\varphi(\vec{x})$  als

$$I = e \int_V d^3x \varphi(\vec{x}) g(\vec{x}) \quad (2.21)$$

ausdrücken lässt. Ein beliebiges Generationsprofil lässt sich darstellen als  $g(\vec{x}) = \int_V d^3\acute{x} g(\acute{x}) \delta(\vec{x} - \acute{x})$ . Ist  $\hat{\delta}n(\acute{x}, \vec{x})$  die Lösung der Differentialgleichung 2.20 mit  $g(\vec{x}) = \delta(\vec{x} - \acute{x})$ , folgt aus der Linearität der Differentialgleichung 2.20 für ein beliebiges Generationsprofil:

$$\delta n(\vec{x}) = \int_V d^3\acute{x} \hat{\delta}n(\acute{x}, \vec{x}) g(\acute{x}). \quad (2.22)$$

Der Strom durch eine Grenzfläche  $s$ , im Fall des Kurzschlussstroms der Rand der Raumladungszone, ergibt sich aus  $I = e \int_s d\vec{s} D \vec{\nabla} \delta n(\vec{x})$ . Mit Gleichung 2.22 und nach Vertauschung der Integrationsreihenfolge ergibt sich für den Strom

$$I = e \int_V d^3\acute{x} g(\acute{x}) \underbrace{D \int_s d\vec{s} D \vec{\nabla} \hat{\delta}n(\acute{x}, \vec{x})}_{\varphi(\acute{x})}. \quad (2.23)$$

Die Sammlungswahrscheinlichkeit  $\varphi(\vec{x})$  ist also die Stromantwort eines deltaförmigen Generationsprofils am Ort  $\vec{x}$ . Die Beschreibungsweise des Stroms  $I$  mit einer vom Generationsprofil  $g(\vec{x})$  unabhängigen Sammlungswahrscheinlichkeit  $\varphi(\vec{x})$  wie in Gleichung 2.21 ist nur möglich, wenn das Differentialgleichungssystem 2.19 nicht gekoppelt ist, also  $\vec{E}$  nicht von  $\delta n$  oder  $\delta p$  abhängt und Gleichung 2.20 linear ist, also  $\tau$  unabhängig ist von  $\delta n$ . Beide Bedingungen sind erfüllt, wenn  $\delta n \ll p_0$  gilt.

Wegen der Translationssymmetrie der Struktur parallel zum pn-Übergang ist  $\varphi(\vec{x})$  nur abhängig von  $x$  und der Strom  $I$  kann mit der eindimensionalen Sammlungswahrscheinlichkeit  $\varphi(x)$  und dem eindimensionalen Generationsprofil  $\hat{g}(x) = \int \int g(x, y, z) dy dz$  ausgedrückt werden.

$$I = e \int \varphi(x) \hat{g}(x) dx \quad (2.24)$$

Die Differentialgleichung 2.20 kann zur Berechnung von  $\varphi(x)$  in dem neutralen Bereich des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> verwendet werden. In der Raumladungszone erfolgt der Übergang von p- zu n-Gebiet und es müssen die Differentialgleichungen für beide Ladungsträgersorten gelöst werden. Da die Ladungsträger in der Raumladungszone durch das elektrische Feld

schnell abgezogen werden, wird zur Vereinfachung innerhalb der Raumladungszone perfekte Sammlung angenommen und die Näherung  $\varphi(x) = 1$  gemacht. Weiterhin kann auf Grund des elektrischen Feldes angenommen werden, dass innerhalb der Raumladungszone  $\delta n(x) = 0$  gilt. Beide Annahmen  $\varphi(x) = 1$  und  $\delta n(x) = 0$  sind für  $x = W$ , dem Rand der Raumladungszone, nicht erfüllt, da hier kein Feld vorliegt [51]. Trotzdem wird zur Vereinfachung für die Lösung der Differentialgleichung 2.20 im neutralen Bereich die Randbedingung  $\delta n(W) = 0$  verwendet.

Betrachtet man einen unendlich ausgedehnten Halbleiter, folgt mit der zweiten Randbedingung  $\lim_{x \rightarrow \infty} \delta n(x) = 0$  für die Sammlungswahrscheinlichkeit im neutralen Bereich

$$\varphi(x) = e^{-\frac{x}{L}} \quad (2.25)$$

mit  $L = \sqrt{D\tau}$ , der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger. Ist der Halbleiter durch

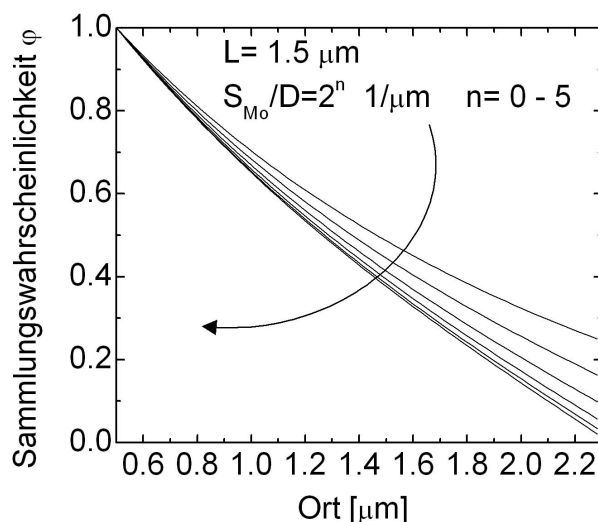


Abbildung 2.10: Mit Gleichung 2.26 berechnete Sammlungswahrscheinlichkeiten im neutralen Bereich für unterschiedlich hohe Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeiten.

einen Rückkontakt am Ort  $x = d$  begrenzt, ergibt sich die zweite Randbedingung aus dem Rekombinationsstrom am Rückkontakt zu  $\frac{\partial \delta n(x)}{\partial x} \Big|_d = S_{Mo} \delta n(d)$  mit  $S_{Mo}$  der Rekombinationsgeschwindigkeit am Rückkontakt.

Für einen Halbleiter mit Rückkontakt ergibt sich daraus für die Sammlungswahrscheinlichkeit im neutralen Bereich:

$$\varphi(x) = \frac{\frac{1}{L} \cosh\left(\frac{x-d}{L}\right) - \frac{S_{Mo}}{D} \sinh\left(\frac{x-d}{L}\right)}{\frac{S_{Mo}}{D} \sinh\left(\frac{d-W}{L}\right) + \frac{1}{L} \cosh\left(\frac{d-W}{L}\right)} \quad (2.26)$$

# 3 Probenpräparation und Charakterisierung

*Dieses Kapitel stellt die in dieser Arbeit verwendeten Varianten des Ko-Verdampfungsprozesses zur Herstellung von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen, sowie die experimentellen Grundlagen der verschiedenen Charakterisierungsmethoden dar.*

## 3.1 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ Ko-Verdampfung

### 3.1.1 Aufbau der Verdampfungsanlage

Der Aufbau der Verdampfungsanlage ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die Elemente Cu, In, Ga und Se werden aus jeweils einer eigenen Quelle für jedes Element verdampft. Die Verdampfungsraten von Cu, In und Ga werden über Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) [52, 53] geregelt. Die Verdampfungsrate des Se wird mit der Tiegeltemperatur der Se Quelle geregelt, so dass ein Überangebot an Se vorliegt. Das Substrat befindet sich auf einem Drehteller, der das Substrat während des Prozesses über die Quellen hinweg bewegt. Dadurch wird ein für die industrielle Anwendung relevanter *in-line* Prozess simuliert [53]. Die zeitliche Abhängigkeit der Raten der einzelnen Elemente an der Wachstumsfront entsteht durch die räumliche Ratenverteilung der einzelnen Elemente und die Drehgeschwindigkeit des Drehtellers. Die räumliche Ratenverteilung kann durch das Blendensystem beeinflusst werden.

Die Substrattemperatur von etwa  $570^\circ\text{C}$  wird durch Halogenstrahler erreicht, unter denen sich das Substrat während des Prozesses hinweg bewegt. Der Druck von weniger als  $1 \times 10^{-5}$  mbar wird durch ein System aus Öldiffusionspumpe, Wälzkolbenpumpe und Drehschieberpumpe erreicht.

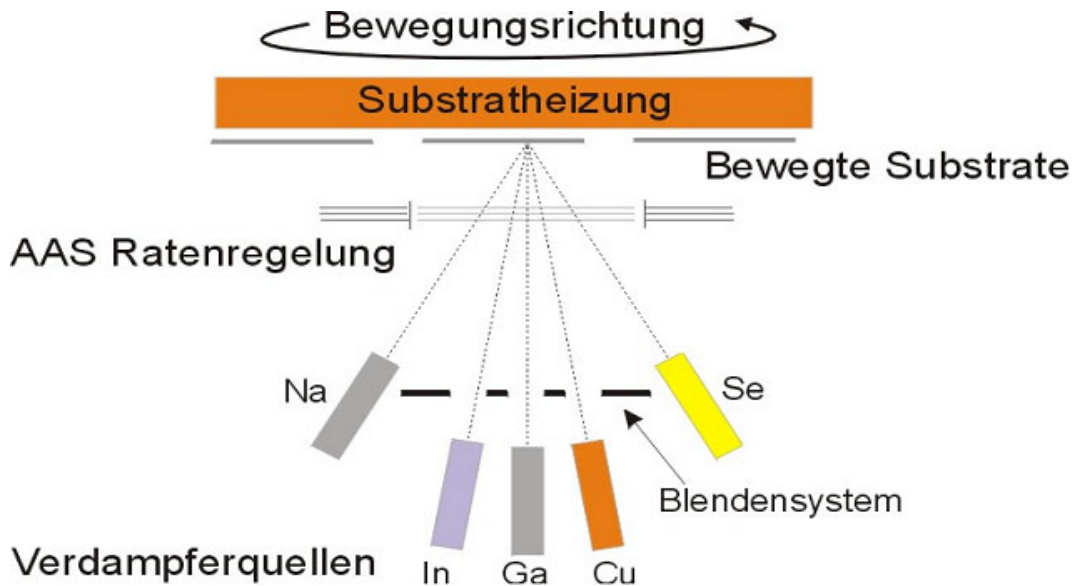


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Verdampfungsanlage.

### 3.1.2 Prozessvarianten

Zur Herstellung von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Dünnschichten mit Ko-Verdampfung sind unterschiedliche Prozessvarianten möglich, die sich durch den Verlauf der integralen Zusammensetzung der Schicht während des Wachstums unterscheiden. In dem ersten im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Prozess erfolgte die Herstellung von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Schichten mit konstanter integraler Zusammensetzung während des gesamten Wachstums (*single-layer*). In dem zweiten verwendeten Prozess wechselt der Cu-Gehalt der Schicht von Prozessbeginn zu Prozessende von Cu-reich (mehr als 25 at.% Cu) zu Cu-arm (weniger als 25 at.% Cu) (*bi-layer*) [54]. Eine Anpassung der Blendöffnungen über der Cu-Quelle, die eine Erhöhung der Cu-Rate zu Prozessbeginn gegenüber der Rate zu Prozessende bewirkt, ermöglicht die Umstellung von *single-layer* Prozess zu *bi-layer* Prozess. Durch die hohe Beweglichkeit des Cu bei der Beschichtungstemperatur von  $570^\circ\text{C}$  entsteht keine Tiefenabhängigkeit des Cu-Gehaltes, sondern das Cu verteilt sich homogen über die Schichtdicke.

Der offensichtlichste Unterschied der im *single-* und *bi-layer* Prozess hergestellten  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Schichten besteht in der Morphologie der Schichten. In Abbildung 3.2 sind Rasterelektronenmikroskop-Bilder von Bruchkanten der im *single-layer* (3.2 a) und *bi-layer* (3.2 b) Prozess hergestellten Zellen mit unterschiedlichen Ga-Gehalten dargestellt.

Ein Vergleich der Prozessvarianten zeigt, dass die im *single-layer* Prozess hergestellten Schichten viele horizontal verlaufende Korngrenzen aufweisen, wohingegen die im *bi-layer*

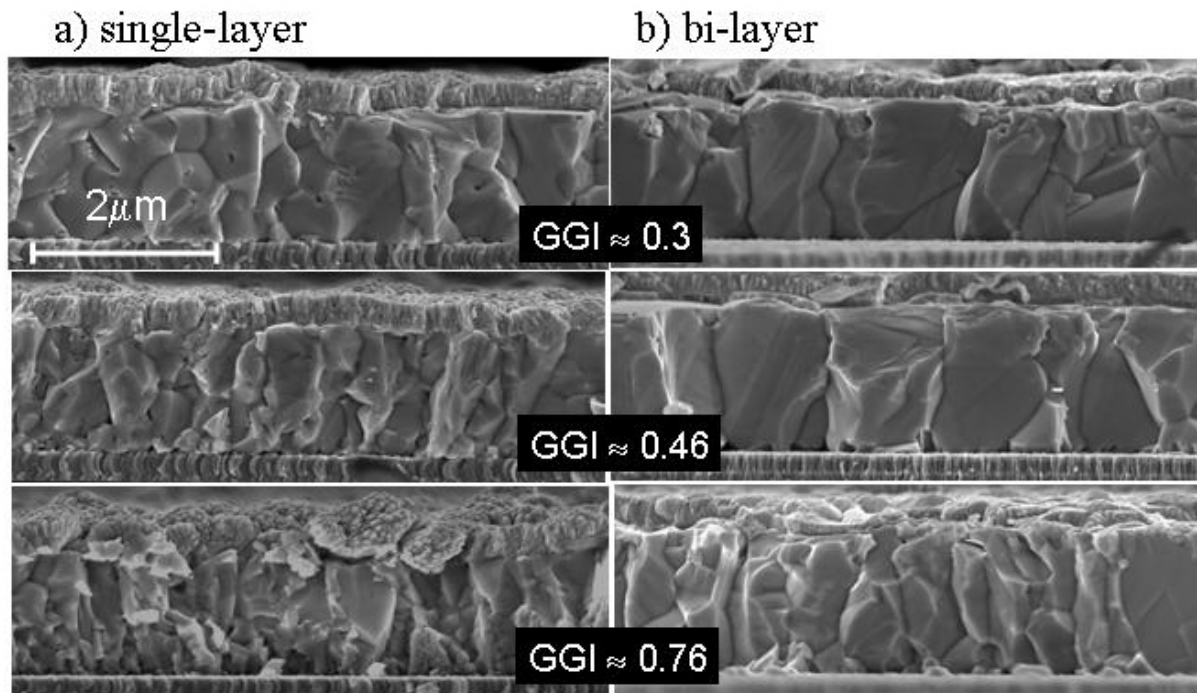


Abbildung 3.2: Bruchkanten von a) im *single-layer* Prozess und b) im *bi-layer* Prozess hergestellten  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  Zolarzellen. Die Zunahme des Ga-Gehaltes führt zu einer Abnahme der Korngröße für beide Prozessvarianten. Die im *bi-layer* Prozess hergestellten Schichten zeigen gegenüber den im *single-layer* Prozess hergestellten Schichten größere und eher kolumnar gewachsene Körner.

Prozess hergestellten Schichten größere und eher kolumnar gewachsenen Körner zeigen. Vergleicht man die Schichten mit unterschiedlichen Ga-Gehalten der einzelnen Prozessvarianten, ist bei den im *single-layer* Prozess hergestellten Schichten eine Tendenz zu kleiner werdenden Körnern mit zunehmendem Ga-Gehalt erkennbar. Die Tendenz abnehmender Korngröße mit zunehmendem Ga-Gehalt zeigt sich auch bei den im *bi-layer* Prozess hergestellten Schichten. Dies eröffnet die Frage, ob die Wirkungsgradabnahme mit zunehmendem Ga-Gehalt auf einen größer werdenden Einfluss von Rekombination an den Korngrenzen zurückgeführt werden kann. Da aber die *bi-layer* Schichten, wie in Abbildung 7.5 erkennbar, trotz einer geringeren Dichte an Korngrenzen keine besseren Wirkungsgrade oder Spannungen aufweisen, kann gefolgert werden, dass Korngrenzen keinen entscheidenden Einfluss auf den Wirkungsgrad haben.

Eine Wirkungsgradsteigerung konnte durch die Verwendung des *bi-layer* Prozesses nicht erreicht werden. Die Bedeutung der im *bi-layer* Prozess hergestellten Schichten für diese

Arbeit besteht in den großen kolumnar gewachsenen Körnern, die eine quantitative Auswertung der in Abschnitt 2.2.3 diskutierten JEBIC-Messungen an diesen Schichten möglich machen. Eine Auswertung der an *single-layer* Schichten gemachten JEBIC-Messungen war nicht möglich, da horizontal verlaufenden Korngrenzen und Topographieartefakte bei diesen Schichten die JEBIC-Messungen verfälschen.

## 3.2 Zellcharakterisierung

### 3.2.1 Quantenausbeute

Zur Bestimmung der externen Quantenausbeute  $EQE$  wird der Photostrom  $I_{PH}$  unter Beleuchtung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $\lambda$  gemessen. Die  $EQE$  ergibt sich dann aus

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{PH}(\lambda)}{e\Phi_{\gamma}(\lambda)}, \quad (3.1)$$

wobei  $\Phi_{\gamma}(\lambda)$  der Photonenfluss bei den jeweiligen Wellenlängen ist. Die interne Quantenausbeute  $IQE$  berücksichtigt die Reflexion  $R$  von Licht und ergibt sich zu  $IQE = EQE / (1 - R)$ .

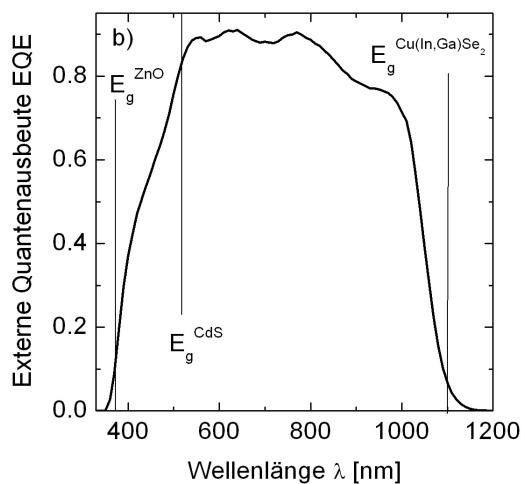


Abbildung 3.3: Externe Quantenausbeute  $EQE$  einer  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle. Die in der  $ZnO$  Fensterschicht absorbierten Photonen tragen nicht, die in der  $CdS$  Pufferschicht absorbierten Photonen teilweise zum Strom bei.

Abbildung 3.3 zeigt die externe Quantenausbeute einer  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle, an der deutlich wird, wie die Bandlücken der einzelnen Materialien den Kurzschlussstrom be-

einflussen. Das im ZnO absorbierte Licht trägt nicht zum Strom bei, das im CdS absorbierte Licht teilweise. Photonen mit einer Energie unterhalb der Bandlückenenergie des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> werden nicht absorbiert und tragen deshalb nicht zum Strom bei.

Mit Gleichung 2.21 ergibt sich

$$EQE = \frac{\int g(x) \varphi(x) dx}{\Phi_\gamma}. \quad (3.2)$$

Da die in der ZnO Fensterschicht generierten Ladungsträger nicht zum Strom beitragen, ist nur die Ladungsträgergeneration im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> relevant, die sich zu  $g(x) = k\Phi_\gamma\alpha e^{-\alpha x}$  ergibt, wobei  $k$  die Reflexion und die Absorption von Licht in der Fensterschicht beschreibt. Wie weit das Licht in das Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> eindringt wird durch den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  bestimmt, dessen Kehrwert als Absorptionslänge  $L_\alpha$  bezeichnet wird.

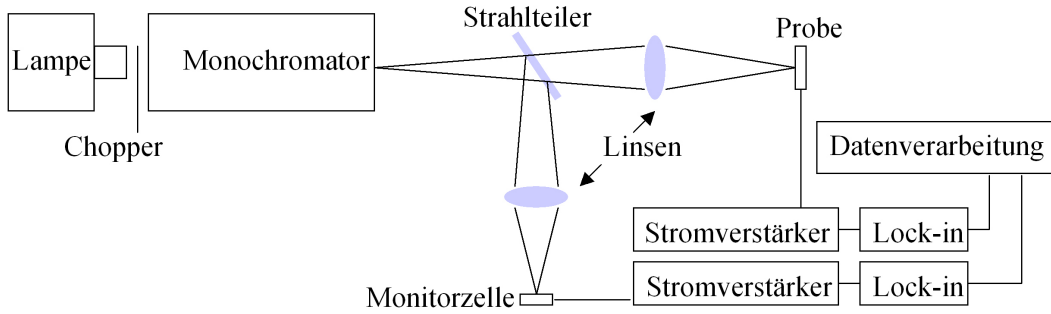


Abbildung 3.4: Messaufbau zur Bestimmung der externen Quantenausbeute.

Die Sammlungswahrscheinlichkeit  $\varphi$  ist für eine Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle im neutralen Bereich des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> durch Gleichung 2.26 gegeben. Da die Messung der EQE und die Kenntnis des Generationsprofils aber zu ungenau ist, um die in dieser Gleichung enthaltenen Informationen zu nutzen, wird in dieser Arbeit eine einfachere Gleichung zur Auswertung der EQE verwendet. Zu deren Herleitung wird unter Vernachlässigung des Rückkontaktes  $\varphi$  mit Gleichung 2.25 beschrieben. Nimmt man weiterhin in der Raumladungszone  $\varphi = 1$  an, folgt für die externe Quantenausbeute die Beziehung

$$EQE = k \left( 1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L} \right) \quad (3.3)$$

Die Stromsammlung wird durch die Weite der Raumladungszone  $W$  und die Diffusionslänge  $L$  bestimmt. Allerdings haben Quantenausbeuten etwa die gleiche Form, wenn sie die gleiche effektive Sammlungslänge  $\bar{L} = W + L$  haben, da sich mit der Beziehung



$e^{-\alpha L} \approx \frac{1}{1+\alpha L}$  für  $L_\alpha \gg L$  Gleichung 3.3 zu

$$EQE = k \left(1 - e^{-\alpha \bar{L}}\right) \quad (3.4)$$

vereinfachen lässt [55]. Die effektive Sammlungslänge ist die Summe aus Raumladungsweite und Diffusionslänge, wenn für die Dicke  $d$  der Solarzelle  $d \gg W + L$  gilt. Ist  $d \approx W + L$ , repräsentiert  $\bar{L}$  das Integral über die Sammlungswahrscheinlichkeit.

$$\bar{L} = \int_0^d \varphi(x) dx. \quad (3.5)$$

Dies lässt sich anschaulich verstehen, wenn man berücksichtigt, dass das Generationsprofil für  $L_\alpha \gg d$  fast konstant ist, also nicht die Form der Sammlungswahrscheinlichkeit, sondern nur die von ihr eingeschlossene Fläche den Strom bestimmt.

### 3.2.2 Temperaturabhängige Strom/Spannungs-Kennlinien

Die temperatur- und intensitätsabhängigen Kennlinien wurden mit dem in Abbildung 3.5 schematisch dargestellten Aufbau durchgeführt. Die Temperatur wird durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff und gleichzeitigem Gegenheizen geregelt. Die Beleuchtungsintensität wird mit auf einem Filterrad angeordneten Graufiltern variiert. Die Beleuchtung erfolgt mit einer Halogenlampe durch ein Fenster im Rezipienten, der mit einer Drehschieberpumpe evakuiert wird.

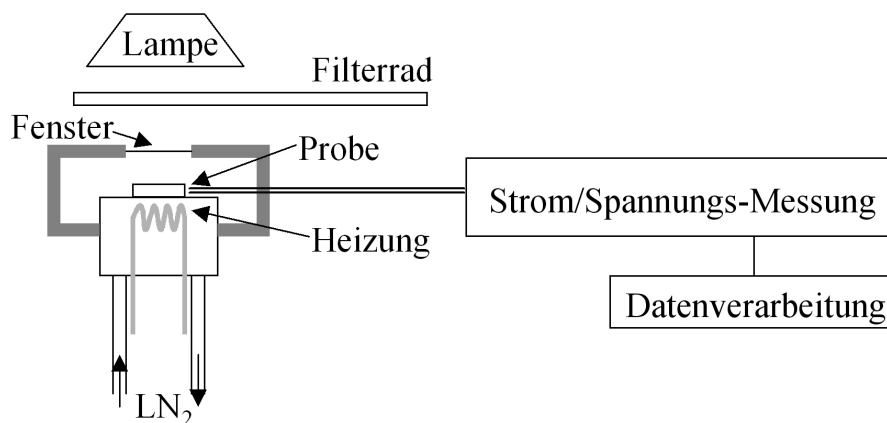


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Messplatzes zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Diodenparameter.

## Bestimmung der Diodenparameter

Zur Bestimmung der Diodenparameter  $j_0$  und  $A$  kann die Dunkelkennlinie ausgewertet werden. Diese ist aber nicht nur durch die Spannungsabhängigkeit der Rekombination bestimmt, sondern kann durch spezielle Transportphänomene beeinflusst werden [13]. Deshalb werden in dieser Arbeit die Diodenparameter aus der Intensitätsabhängigkeit der Leerlaufspannung bestimmt. Unter offenen Klemmen ist die Zelle nicht stromdurchflossen und Transportphänomene und der Serienwiderstand können die Auswertung nicht beeinflussen. Nach Umformung von Gleichung 2.8 mit der Bedingung  $j_r(V_{OC}) = j_{SC}$  ergibt sich

$$\ln(j_{SC}) = \frac{e}{AkT}V_{OC} + \ln(j_0) \quad (3.6)$$

Der Diodenfaktor  $A$  kann also aus der Steigung von  $\ln(j_{SC})$  bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten über der Leerlaufspannung  $V_{OC}$  bestimmt werden. Der Sperrsättigungsstrom  $j_0$  ergibt sich aus der Extrapolation von  $\ln(j_{SC})$  über  $V_{OC}$  zu  $V_{OC} = 0$ .

### 3.2.3 JEBIC

Bei JEBIC-Messungen generiert der Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops (Fei Sirius) Ladungsträger und der durch den pn-Übergang gesammelte Strom in Abhängigkeit des Einstrahlpunktes wird gemessen. Die Messung des Stromsignals erfolgt mit einem Transimpedanzverstärker, der das Stromsignal durch den Spannungsabfall an R1 in ein Spannungssignal umwandelt. Die zur Auswertung der JEBIC-Messungen notwendigen Grundlagen werden in Kapitel 4 dargestellt.

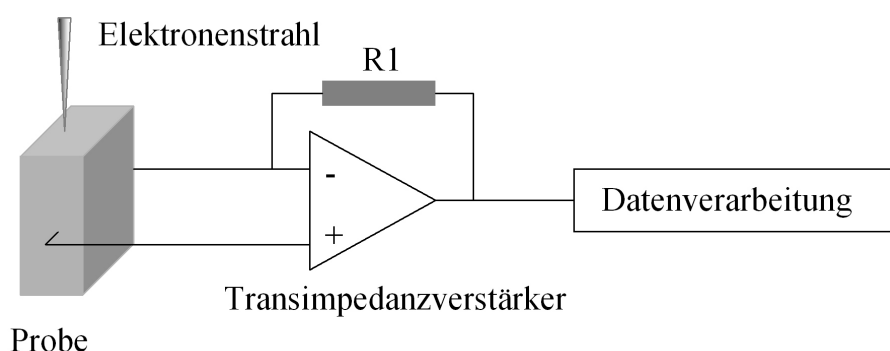


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung des Kurzschlussstroms unter Elektronenbestrahlung.

## 4 Grundlagen der EBIC-Messmethode

*Dieses Kapitel stellt die nötigen Grundlagen zur Untersuchung der Stromsammlungseigenschaften von Halbleiterübergängen mittels elektronenstrahlinduzierter Ströme, auch als EBIC (**E**lectron **B**eam **I**nduced **C**urrent) bezeichnet, dar. Das Prinzip der Messung in planarer- und Bruchkantenanordnung („junction“ EBIC oder JEBIC) wird erklärt. Die EBIC-Messmethode hat gegenüber der Auswertung von Quantenausbeutemessungen den Vorteil einer höheren räumlichen Auflösung, die durch die geringere Ausdehnung des Generationsprofils erreicht wird. Zusätzlich hängt die externe Quantenausbeute von optischen Eigenschaften der Heterostruktur und dem spektralen Absorptionsvermögen des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ab, so dass mit der EBIC-Methode eine direktere Messung der Sammlungseigenschaften möglich ist. Dies setzt eine genaue Kenntnis des elektronenstrahlinduzierten Generationsprofils voraus, weshalb dieses Kapitel ausführlich die Ladungsträgergeneration im  $\text{ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$  Schichtsystem sowohl mit aus der Literatur bekannten empirischen Gleichungen als auch mit Monte Carlo-Simulationen diskutiert.*

### 4.1 Prinzip der Messung

Die EBIC-Methode ermöglicht die orts aufgelöste Untersuchung der Stromsammlung von Halbleiterübergängen, die durch die Sammlungswahrscheinlichkeit  $\varphi(x)$  (Abschnitt 2.2.3) charakterisiert ist. Dabei erfolgt die Ladungsträgergeneration durch den Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops. Die Messung kann in der planaren Anordnung (Abbildung 4.1 a) oder in der Bruchkantenanordnung (JEBIC)(Abbildung 4.1 b) erfolgen. In der planaren Anordnung treffen die Elektronen senkrecht zur Ebene des pn-Übergangs auf und die Tiefenabhängigkeit der Sammlungswahrscheinlichkeit wird durch die Variation der Beschleunigungsspannung  $E_B$  und damit der Eindringtiefe  $R_G$  bestimmt. Bei der Bruchkantenanordnung, bei der die Elektronen parallel zur Ebene des pn-Übergangs auftreffen, wird  $\varphi(z)$  durch die Variation des Einstrahlpunktes  $a$  entlang der x-Richtung bestimmt. Aus dem für die verschiedenen Beschleunigungsspannungen  $E_B$  bzw. Einstrahlpunkte  $a$  gemessenen Kurzschlussstrom  $I(E_B)$  bzw.  $I(a)$  kann bei bekanntem Generationsprofil die

Sammlungsfunktion bestimmt werden. Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben ergibt sich der Kurzschlussstrom unabhängig von der Form des Generationsprofils zu

$$I(X) = \int_0^{\infty} \varphi(x) g(x, X) dx \quad (4.1)$$

mit  $X = E_B$  (planare Anordnung) und  $X = a$  (Bruchkantenanordnung). Der gemessene Kurzschlussstrom ergibt sich also aus der Faltung des Generationsprofils mit der Sammlungsfunktion. Es gibt zwei Möglichkeiten  $\varphi(x)$  aus  $I(X)$  zu berechnen:

1. Entfaltung von  $I(X)$  mit  $g(X, x)$ .
2. Parametrisierung von  $\varphi(x)$  unter vereinfachenden Annahmen mit Parametern  $P_1 - P_n$ . Bestimmung eines Ausdrucks für  $I(X, P_1 - P_n)$  durch Faltung von  $\varphi(x, P_1 - P_n)$  mit  $g(X, x)$ . Die Parameter  $P_1 - P_n$  können dann durch Anpassung von  $I(X, P_1 - P_n)$  an die Messwerte bestimmt werden.

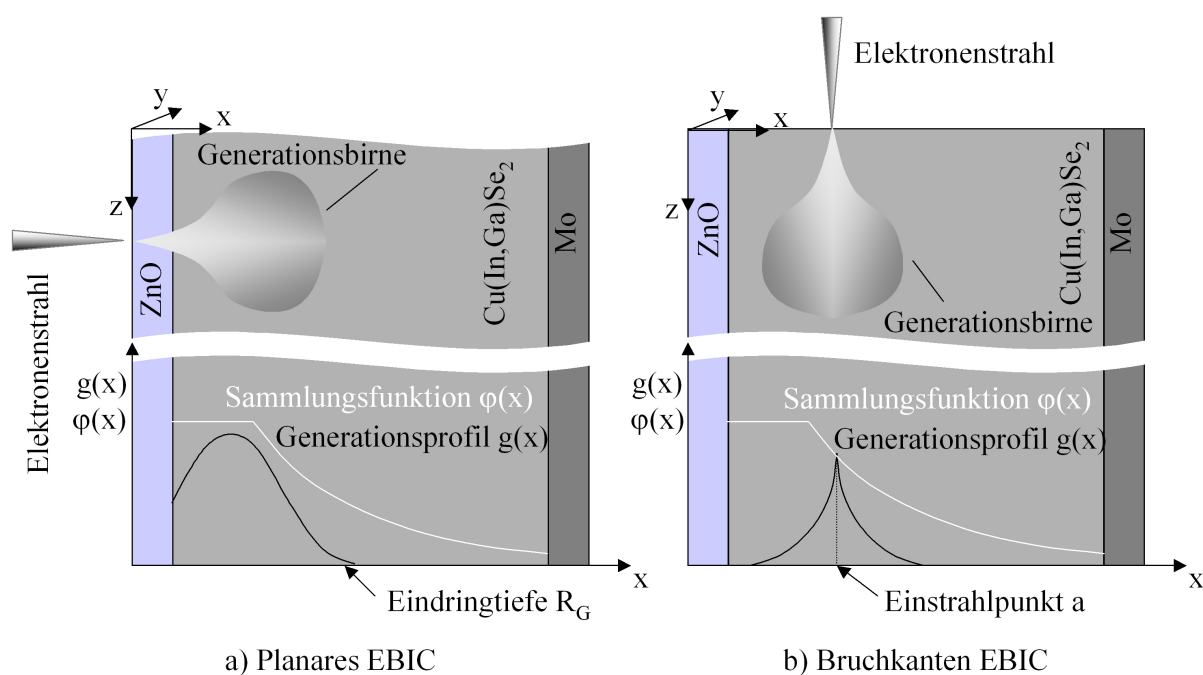


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der EBIC-Messung für a) planares EBIC und b) Bruchkanten EBIC (JEBIC).

Die erste Methode hat den Vorteil, dass keine vereinfachenden Annahmen für  $\varphi(x)$  gemacht werden müssen und so keine Information über die Sammlungsfunktion verloren geht.

Allerdings ist für eine Entfaltung eine genügend große Anzahl von Messpunkten erforderlich. Durch die Entfaltung wird Rauschen, das bei jeder Messung entsteht, verstärkt. Bei einer genügend hohen Anzahl von Messpunkten kann die Messkurve vor der Entfaltung durch ein Mittelungsverfahren geglättet werden. Dieses Verfahren kann für die Auswertung der JEBIC-Messungen angewendet werden, da hier eine große Zahl von Messpunkten vorliegt (200-400 Messpunkte). Im Fall der planaren Anordnung ist die Zahl der Messpunkte geringer (20 Messpunkte), weshalb eine Entfaltung nur mit einem aufwendigen mathematischen Verfahren (regularization) [56] durchgeführt werden kann.

## 4.2 Elektronenstrahlinduzierte Ladungsträgergeneration in einem Halbleiter-Schichtsystem

Zur Auswertung der EBIC-Messungen sind Annahmen über die Form des Generationsprofils erforderlich. Dazu können empirische Gleichungen dienen, die auf experimentell bestimmten Daten beruhen. Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung des Generationsprofils ist die Eindringtiefe  $R_g$ , für die es mehrere empirische Gleichungen gibt, die zu deutlich unterschiedlichen Werten für  $R_g$  führen [57]. Ein Vergleich der empirischen Gleichungen mit Monte Carlo-Simulationen der Generationsprofile zeigt, dass die von Grün [58, 59] gegebene empirische Gleichung für  $R_g$  die für  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  geeignete ist. Die von Kanaya et al. [60] gegebene Beziehung führt zu deutlich anderen Werten für  $R_G$ . Im folgenden ist die Richtung des Elektronenstrahls die z-Richtung.

### 4.2.1 Monte Carlo-Simulation

Die Primärelektronen des Elektronenstrahls wechselwirken mit dem Halbleiter über Streuprozesse mit den Atomrümpfen oder den Elektronen der Elektronenhülle. An den Atomrümpfen werden die Elektronen wegen ihrer geringeren Masse gegenüber den Atomrümpfen elastisch gestreut. Die Elektronen ändern nur ihre Richtung, geben aber keine Energie ab. An den Elektronen der Elektronenhülle werden die Primärelektronen inelastisch gestreut. Dabei ändern sie ihre Richtung nur wenig.

Um das Generationsprofil mittels Monte Carlo-Simulationen zu berechnen wird deshalb oft die Annahme gemacht, dass die Bahn der Primärelektronen nur durch Streuung an den Atomrümpfen bestimmt wird und die Elektronen zwischen den elastischen Stößen kontinuierlich Energie durch unelastische Stöße abgeben, dabei ihre Richtung aber nicht ändern.

Nach der mittleren elastischen freien Weglänge

$$\lambda_{el} = \frac{1}{N \sigma_{el}} \quad (4.2)$$

die sich aus der Atomdichte  $N$  und dem elastischen Streuquerschnitt  $\sigma_{el}$  ergibt, werden die Elektronen um den Winkel  $\Theta$  gestreut.

Für ein Wentzel-Potenzial [61]

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} e^{-r/a_0} \quad \text{mit} \quad a_0 = \frac{Z^{1/3} m e^2}{\hbar^2} \quad (4.3)$$

ergibt sich für den elastischen Streuquerschnitt für ein Elektron der Energie  $E$  in der ersten Bornschen Näherung:

$$\sigma_{el} = \frac{\pi Z^2 e^4}{E^2} \frac{1}{\vartheta(2+\vartheta)} \quad \text{mit} \quad \vartheta = \frac{m e^4 \pi^2}{h^2} \frac{Z^{2/3}}{E} \quad (4.4)$$

Für die Kernladungszahl  $Z$  wird der Mittelwert der in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> vorhandenen Elemente verwendet.

Die Wahrscheinlichkeit  $P(\Theta)$  für ein Primärelektron in den Winkel  $\Theta$  gestreut zu werden beträgt für diesen Streuquerschnitt [62]:

$$P(\Theta) = \frac{(1 + \vartheta/2)(1 - \cos\Theta)}{1 - \cos\Theta + \vartheta} \quad (4.5)$$

Zwischen den Streuvorgängen geben die Elektronen auf der Strecke  $s$  kontinuierlich Energie mit der Rate

$$\frac{dE}{ds} = \frac{2\pi N Z}{E} \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right) \quad (4.6)$$

ab [63]. Dabei ist  $J = Z(9.76 + 58.8Z^{1.19})$  die mittlere Ionisierungsenergie. Die Bahn eines Elektrons wird abgebrochen, wenn seine Energie kleiner als die mittlere Ionisierungsenergie ist.

Der Zusammenhang zwischen abgegebener Energie und generierten Ladungsträgern ist durch die mittlere Energie zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares  $E_{eh}$  gegeben [64].

$$E_{eh} = 2.1E_g + 1.3 \quad (4.7)$$

Unter diesen Annahmen wurde die Ladungsträgergeneration mittels Monte Carlo-Simulationen berechnet. In Abschnitt 4.2.2 werden die so berechneten Generationsprofile mit empirischen Gleichungen verglichen. Die Monte Carlo-Simulation erlaubt es auch das Generationsprofil in einem Mehrschichtsystem zu berechnen, worauf in Abschnitt 4.2.4

eingegangen wird. Empirische Gleichungen liegen nur für die eindimensionalen Generationsprofile  $\hat{g}(z) = \int \int g(x, y, z) dx dy$  und  $\check{g}(x) = \int \int g(x, y, z) dy dz$  vor. Das in Radialrichtung und Tiefe  $z$  aufgelöste Generationsprofil ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Zur Untersuchung der mittleren Generationstiefe innerhalb der Generationsbirne in Abschnitt 4.3.1 wird ebenfalls eine Monte Carlo-Simulation verwendet.

## 4.2.2 Empirische Gleichungen

Die vereinfachenden Annahmen, die für die Monte Carlo-Simulation gemacht werden, können zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Deshalb können empirische Gleichungen, die aus experimentellen Ergebnissen gewonnen wurden, realistischere Annahmen liefern.

Eine solche empirische Gleichung geben Everhart und Hoff [65] für die von einem in  $z$  Richtung einfallenden Elektronenstrahl in der Tiefe  $z$  generierten Ladungsträger  $\hat{g}(z) = \int \int g(x, y, z) dx dy$ .

$$\hat{g}(z) = \frac{\check{A}}{R_G} \gamma(\xi) \quad \text{mit} \quad \gamma = 0.6 + 6.21\xi - 12.4\xi^2 + 5.69\xi^3 \quad \text{und} \quad \xi = \frac{z}{R_G} \quad (4.8)$$

$\check{A}$  ist die Zahl der insgesamt von einem Elektronenstrahl mit der Energie  $E_B$  und der Stromstärke  $I_B$  in dem Halbleiter generierten Ladungsträger.

$$\check{A} = \frac{E_B I_B (1 - \Lambda)}{e E_{eh}} \quad (4.9)$$

Dabei ist  $\Lambda$  ein Faktor, der die Reflexion von Elektronen beschreibt.

Die Grünsche Eindringtiefe  $R_G$  ist die maximale Eindringtiefe der Elektronen. In dieser Arbeit wird für  $R_G$  die von Leamy [59] gegebene Beziehung

$$R_G = \frac{0.043 \mu m g}{\rho \text{ cm}^3} \left( \frac{E_B}{1 \text{ keV}} \right)^{1.75} \quad (4.10)$$

verwendet. Die entscheidende Materialkonstante, die die Eindringtiefe der Elektronen bestimmt, ist die Dichte  $\rho$ .

Rechid [66] gibt eine Gleichung für das laterale Generationsprofil  $\check{g}(x) = \int \int g(x, y, z) dy dz$  senkrecht zur Strahlrichtung  $z$  bei Einstrahlung am Ort  $a$ , die aus den von Schea [67] bestimmten Daten gewonnen wurde.

$$\check{g}(x) = \frac{\check{A}}{R_G} \beta(\zeta) \quad \text{mit} \quad \zeta = \frac{|a-x|}{R_G} \quad \text{und} \quad (4.11)$$

$$\beta = 3 * \exp(-10.3\zeta + 29.7\zeta^2 - 56.9\zeta^3 + 44.8\zeta^4 - 13.5\zeta^5)$$

Sowohl das Generationsprofil  $\hat{g}(z)$ , das für die Auswertung der EBIC-Messungen in planarer Anordnung benötigt wird als auch  $\check{g}(x)$ , das für die JEBIC-Messungen relevant ist, haben für unterschiedliche Materialien in Bezug auf die Koordinate  $\frac{z}{R_G}$  bzw.  $\frac{x}{R_G}$  die gleiche Form. Sie unterscheiden sich nur in ihren Absolutwerten.

In Abbildung 4.2 werden die mittels Monte Carlo-Simulationen bestimmten Tiefendosisfunktionen und lateralen Dosisfunktionen für unterschiedliche Strahlenergien mit den aus den Gleichungen 4.8 und 4.11 gewonnenen Dosisfunktionen verglichen. Da die Ergebnisse der Monte Carlo-Simulation den Effekt der Rückstreuung von Primärelektronen enthalten, kann der Faktor  $\Lambda$  in Gleichung 4.9 durch Anpassung der insgesamt deponierten Energie bestimmt werden. Es ergibt sich  $\Lambda \approx 0.2$ .

Die Dosisfunktionen aus den Monte Carlo-Simulationen zeigen eine gute qualitative Übereinstimmung mit den empirischen Gleichungen. Bei der Auswertung der im folgenden beschriebenen JEBIC-Messungen mit aus Monte Carlo-Simulationen gewonnenen Generationsprofilen ergaben sich allerdings negative Sammlungswahrscheinlichkeiten, die physikalisch nicht sinnvoll sind. Das lässt den Schluss zu, dass für die Simulationen zu stark vereinfachte Annahmen gemacht wurden und die empirischen Gleichungen realistischer sind.

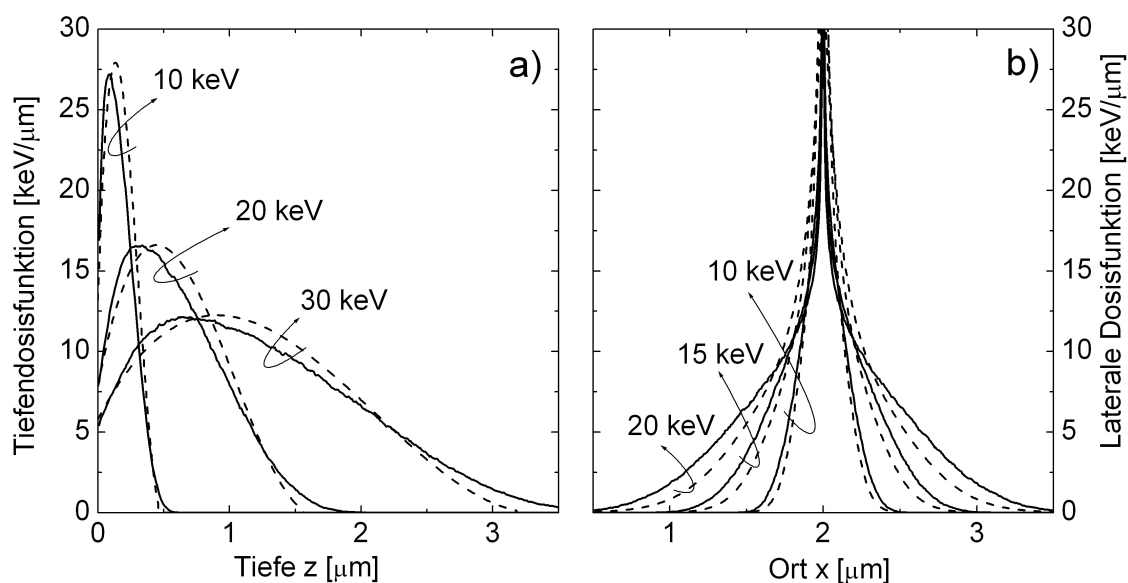


Abbildung 4.2: Im Halbleiter im Mittel von einem Primärelektron deponierte Energie. Durchgezogene Linie: Monte Carlo-Simulation; gestrichelte Linie: a) Tiefendosis nach Everhart und Hoff [65] (Gleichung 4.8), b) laterale Dosisfunktion nach Shea [67] (Gleichung 4.11) mit  $\Lambda = 0.2$ .



### 4.2.3 Injektionsbedingungen unter Elektronenbestrahlung

Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, kann die Stromsammlung nur dann mit einer vom Generationsprofil unabhängigen Sammlungswahrscheinlichkeit beschrieben werden, wenn  $\delta n \ll p_0$  gilt. Bei Elektronenstrahl-induzierter Ladungsträgergeneration kann die Generationsrate deutlich höher sein als unter Beleuchtung mit dem AM 1.5 Sonnenspektrum. Um die Gültigkeit der Annahme  $\delta n \ll p_0$  zu überprüfen, bedarf es einer genaueren Betrachtung der Injektionsbedingungen unter Elektronenbestrahlung.

Dazu wurde das Generationsprofil  $g(\vec{x})$  in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit der Bandlücke  $E_g = 1.2 \text{ eV}$  unter Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl der Energie  $E_B = 20 \text{ keV}$  und der Stromstärke  $I_B = 0.01 \text{ nA}$  mittels einer Monte Carlo-Simulation berechnet.

Die Überschussladungsträgerkonzentration  $\delta \hat{n}(\vec{x})$  wurde durch Lösung der Differentialgleichung 2.20 für ein Generationsprofil  $g(\vec{x}) = \delta(\vec{x} - \hat{x})$  in einem unendlich ausgedehnten Halbleiter bestimmt. Mit Gleichung 2.22 ergibt sich für  $\delta n(\vec{x})$ :

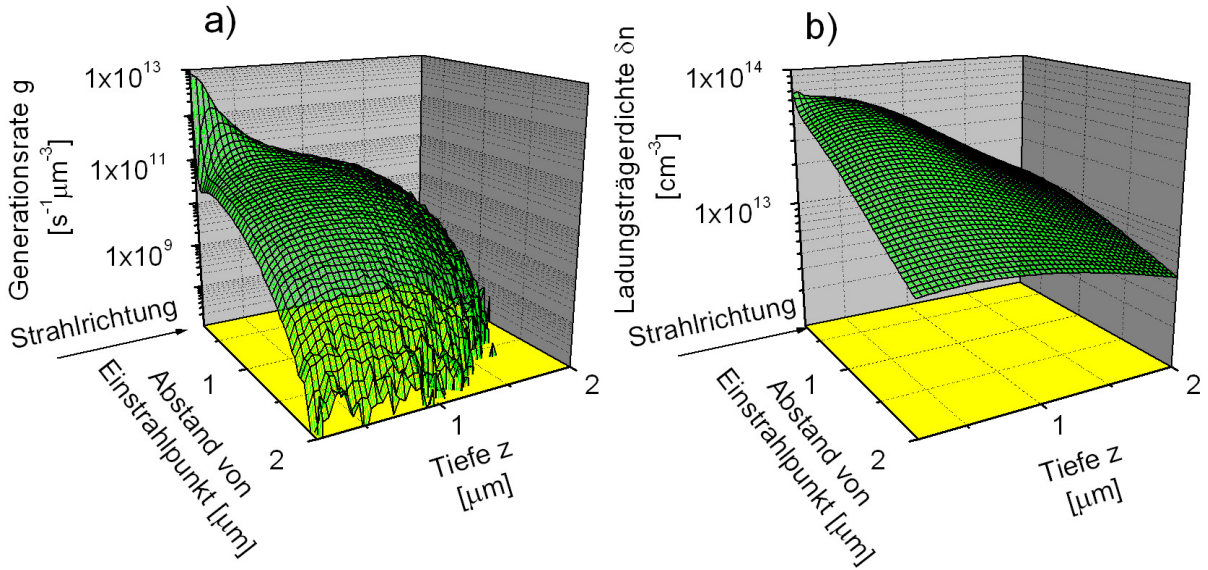


Abbildung 4.3: a) Monte Carlo-Simulation der Generationsrate  $g(\vec{x})$  in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit der Bandlücke  $1.2 \text{ eV}$  bei Bestrahlung mit einer Stromstärke von  $0.01 \text{ nA}$  und einer Strahlenergie von  $20 \text{ keV}$ . b) Mit Gleichung 4.12 aus der Generationsrate in a) berechnete Überschussladungsträgerkonzentration  $\delta n$  mit  $\mu = 100 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  und  $\tau = 15.47 \text{ ns}$ . Als obere Abschätzung ergibt sich  $\delta n < 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

$$\delta n(\vec{x}) = \int_V d^3 \hat{x} \frac{4\pi g(\hat{x})}{D} \frac{e^{-\frac{|\vec{x}-\hat{x}|}{L}}}{|\vec{x}-\hat{x}|} \quad (4.12)$$

Für die Beweglichkeit wurde  $\mu = 100 \frac{cm^2}{Vs}$  und für die Lebensdauer  $\tau = 15.47 ns$  angenommen, so dass sich eine für Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> realistische Diffusionslänge von  $L = 2 \mu m$  ergibt. Durch numerische Integration über das mittels Monte Carlo-Simulation bestimmte Generationsprofil (Abbildung 4.3 a) wurde die Überschussladungsträgerkonzentration in Abbildung 4.3 b berechnet. Auch am Einstrahlpunkt, an dem die höchste Generationsrate vorliegt, bleibt  $\delta n$  unter einem Wert von  $1 \times 10^{14} cm^{-3}$ .

Für die Berechnung wurde die Anwesenheit von Grenzflächen, wie dem Mo-Rückkontakt oder der im Fall der Bruchkantenanordnung vorhandenen zusätzlichen Grenzfläche des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> zum Vakuum vernachlässigt. Auch der Einfluss des pn-Übergangs wurde nicht berücksichtigt. Da die Grenzflächen und der pn-Übergang zu einer Abnahme von  $\delta n$  führen, kann die Berechnung als obere Abschätzung für die Überschussladungsträgerkonzentration in einer realen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle betrachtet werden.

#### 4.2.4 Dosisfunktion in einem Zweischichtsystem

Bei der Untersuchung der Stromsammlungseigenschaften einer Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle mittels JEBIC liegt die Ausdehnung der Generationsbirne in der Größenordnung der Dicken der einzelnen Schichten mit ihren unterschiedliche Dichten. Zur Auswertung ist also die Bestimmung des Generationsprofils in einem Mehrschichtsystem nötig.

Wie das Generationsprofil an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit unterschiedlicher Dichte und Bandlücke berechnet werden kann, soll am Beispiel des eindimensionalen lateralen Generationsprofils  $\check{g}(x)$  (Gleichung 4.11) gezeigt werden [68].

Abbildung 4.4 zeigt die schematische Darstellung des Generationsprofils  $\check{g}(x)$  (durchgezogene Linie) in einem Schichtsystem aus zwei Materialien mit den Eindringtiefen  $R_G^- < R_G^+$ . Der Koordinatenursprung soll an der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien liegen und die Größen werden links der Grenzfläche mit  $-$  und rechts der Grenzfläche mit  $+$  bezeichnet. Da die Generationsprofile für unterschiedliche Materialien in Bezug auf die Koordinate  $\frac{x}{R_G}$  abgesehen von ihrem Absolutwert, der durch  $\check{A}^-$  bzw.  $\check{A}^+$  bestimmt wird, die gleiche Form haben, ist der Teil des Generationsprofils in dem Material mit der Eindringtiefe  $R_G^-$  gleich dem Generationsprofil (gestrichelte Linie), das man erhalten würde, wenn man in ein homogenes Material mit  $R_G^-$  an der Stelle  $\frac{R_G^-}{R_G^+}a$  einstrahlen würde. Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der physikalischen Aussage, dass ein Elektron eine Schicht der Dicke  $d$  und der Dichte  $\rho_1$  mit der gleichen Wahrscheinlichkeit durchdringt und in dieser Schicht die gleiche Energie abgibt wie in einer Schicht der Dicke  $d_{eff} = \frac{\rho_1}{\rho_2}d$  mit

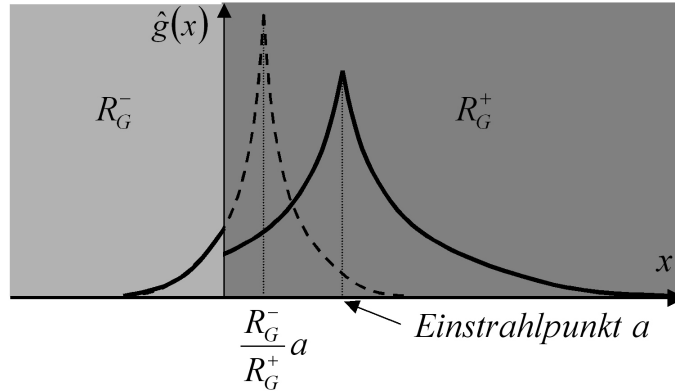


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des lateralen Generationsprofils  $\check{g}(x)$  (durchgezogene Linie) an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit den Dichten  $\rho^-$  und  $\rho^+$  bei Einstrahlung rechts der Grenzfläche. Die Form des Generationsprofils links der Grenzfläche entspricht dem Generationsprofil (gestrichelte Linie) bei Einstrahlung in ein homogenes Material der Dichte  $\rho^-$  im Abstand  $R_G^-/R_G^+ a$  von der Grenzfläche.

der Dichte  $\rho_2$ . Das Generationsprofil lässt sich also abschnittsweise darstellen als:

$$\check{g}(x) = \begin{cases} \frac{\dot{A}_G^+}{R_G^+} \beta \left( \frac{|a-x|}{R_G^+} \right) & x > 0 \\ \frac{\dot{A}_G^-}{R_G^-} \beta \left( \left| \frac{a}{R_G^+} - \frac{x}{R_G^-} \right| \right) & x < 0 \end{cases} \quad (4.13)$$

Analog kann auch das Generationsprofil  $\hat{g}(z)$  bei Bestrahlung eines Zweischichtsystems senkrecht zur Grenzfläche berechnet werden. Diese Methode setzt voraus, dass die Generationsprofile in einem Schichtsystem denen in einem homogenen Material entsprechen. Diese Annahme gilt, wenn die Dichten nicht zu verschieden oder die Schichten nicht zu dünn sind. Der größte Dichteunterschied in einer Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle liegt am Übergang des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> zum Molybdän Rückkontakt vor. Die Gültigkeit der hier beschriebenen Methode kann mit Monte Carlo-Simulationen überprüft werden, indem das Generationsprofil in der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Schicht unter Anwesenheit des Mo-Rückkontaktes verglichen wird mit dem Generationsprofil in einer homogenen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Schicht.

In Abbildung 4.5 a sind die Tiefendosisfunktionen in einer reinen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Schicht (durchgezogene) Linie und in einer Struktur aus 2  $\mu\text{m}$  Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> auf Molybdän (gestrichelte Linie) für eine Strahlenergie von  $E_B = 30$  keV dargestellt. Unter Anwesenheit des Rückkontaktes kommt es zu einer leichten Erhöhung der Dosisfunktion im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, da die Elektronen von dem Molybdän „reflektiert“ werden. Der Effekt ist aber vernachlässigbar klein. Der Einfluss des Rückkontaktes kann im Fall der Bruchkantenanordnung

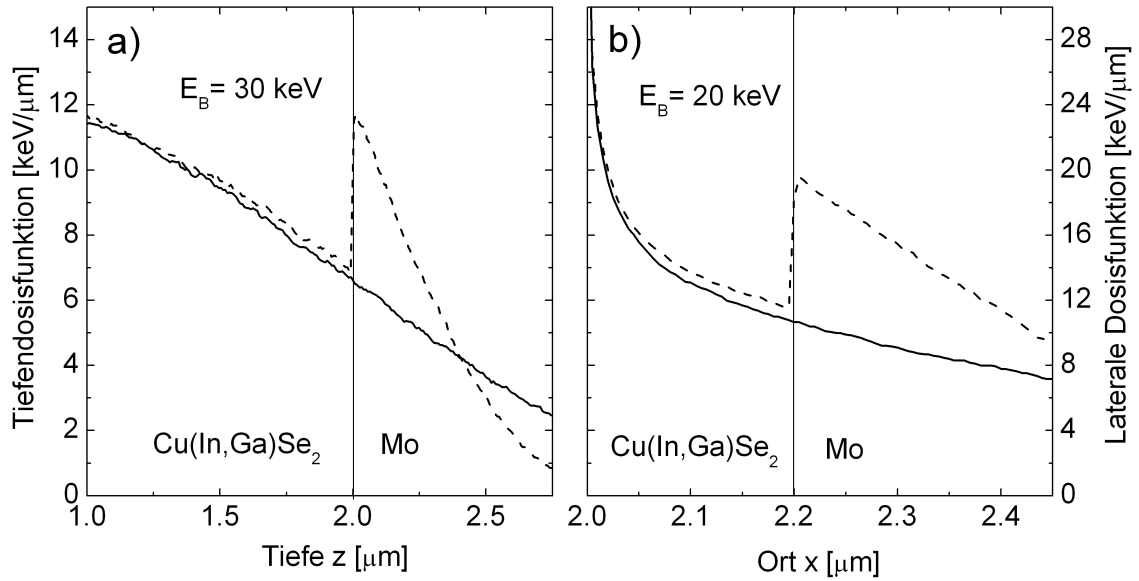


Abbildung 4.5: Vergleich der Dosisfunktionen mit (gestrichelte Linie) und ohne (durchgezogene Linie) Molybdän-Rückkontakt in a) planarer Anordnung bei der Strahlenergie  $E_B = 30 \text{ keV}$  und b) Bruchkantenanordnung bei der Strahlenergie  $E_B = 20 \text{ keV}$ . Unter Anwesenheit des Mo-Rückkontaktes werden Elektronen vom Molybdän „reflektiert“, was zu einer Erhöhung der Dosisfunktion im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> führt.

deutlicher sein, wenn direkt neben dem Rückkontakt eingestrahlt wird. Doch auch hier (Abbildung 4.5 b) ist nur eine geringe Erhöhung der lateralen Dosisfunktion erkennbar.

### 4.3 Auswertung der JEBIC-Messungen

Die Untersuchung der Ladungsträgersammlung mittels JEBIC wurde erfolgreich bei Silizium-Solarzellen angewendet [69], bei denen die Ausdehnung der Generationsbirne gegenüber der Diffusionslänge ( $L \approx 100 \mu\text{m}$ ) vernachlässigt werden kann. Zur Bestimmung von Diffusionslängen  $L < 1 \mu\text{m}$ , wie sie bei Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen vorliegen können, ist dies nicht möglich [70]. Rechid [66] hat eine Methode entwickelt, bei der durch Entfaltung des Stromprofils mit dem eindimensionalen lateralen Generationsprofil  $\check{g}(x)$  auch Diffusionslängen bestimmt werden können, die kleiner sind als die Breite der Generationsbirne. Diese Methode wird auch in der vorliegenden Arbeit verwendet und in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Zunächst muss jedoch die Entfaltung mit dem eindimensionalen Generationsprofil  $\check{g}(x)$  in Hinsicht auf die Tatsache, dass sich der Strom aus der Faltung des

zweidimensionalen Generationsprofils  $g(x, z)$  mit der zweidimensionalen Sammlungswahrscheinlichkeit  $\varphi(x, z)$  ergibt (Gleichung 4.15), gerechtfertigt werden. Diese Frage wurde bisher nicht erörtert.

### 4.3.1 Einfluss der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Vakuum Grenzfläche auf die mit JEBIC bestimmte Sammlungswahrscheinlichkeit

Die bei der Bruchkantenanordnung in der Tiefe  $z$  generierten Ladungsträger rekombinieren nicht nur im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Volumen, sondern können auch zur Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Vakuum Grenzfläche diffundieren und dort rekombinieren. Den in der Tiefe  $z$  generierten Ladungsträgern kann also eine gegenüber der Lebensdauer  $\tau$  im Volumen reduzierte Lebensdauer  $\tau_s(z)$  und damit eine durch die Grenzfläche beeinflusste Diffusionslänge  $L_s(z)$  zugeordnet werden. Diese wird von Jastrzebski [71] und Donolato [69] auf unterschiedliche Weise hergeleitet und ergibt sich zu:

$$L_s^2(z) = L^2 \left( 1 - \frac{sL}{sL + 1} e^{-\frac{z}{L}} \right) \quad \text{mit} \quad s = \frac{S_{Vac}}{D} \quad (4.14)$$

Dabei ist  $S_{Vac}$  die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ Vakuum Grenzfläche und  $D$  die Diffusionskonstante.

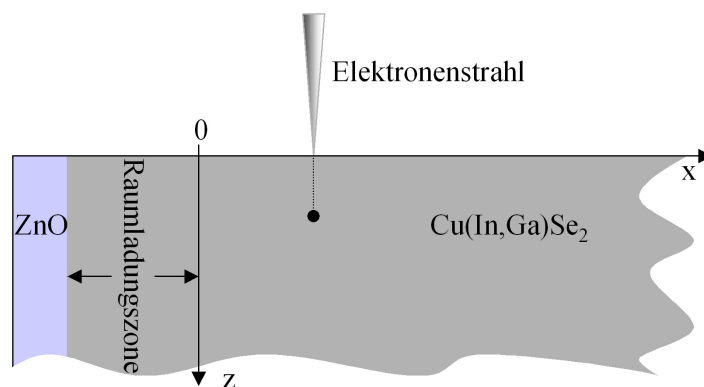


Abbildung 4.6: Die in der Tiefe  $z$  generierten Ladungsträger rekombinieren nicht nur im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> sondern auch an der Grenzfläche zum Vakuum. Sie haben deshalb eine gegenüber der Diffusionslänge  $L$  reduzierte effektive Diffusionslänge  $L_s$ , die entsprechend Gleichung 4.14 von  $L$  und der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{Vac}$  abhängt.

Die Sammlungswahrscheinlichkeit ist also eine Funktion von  $x$  und  $z$ . Der Strombeitrag aus dem neutralen Bereich  $I_{neutral}$  ergibt sich mit der zweidimensionalen Sammlungswah-

scheinlichkeit  $\varphi(x, z)$  zu:

$$I_{neutral} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} g(x, z) \varphi(x, z) dx dz \quad (4.15)$$

Zunächst soll ein unendlich ausgedehnter Halbleiter betrachtet werden, der Einfluss des Rückkontaktes also vernachlässigt werden. Die Sammlungswahrscheinlichkeit ergibt sich in diesem Fall mit Gleichung 2.25 zu  $\varphi(x, z) = e^{-\frac{x}{L_s(z)}}$ . Das Generationsprofil kann mit dem für die Enfaltung verwendeten eindimensionalen Generationsprofil  $\check{g}(x) = \int \int g(x, y, z) dy dz$  und der normierten Funktion  $\tilde{g}_x(z)$  als  $g(x, z) = \check{g}(x) \tilde{g}_x(z)$  dargestellt werden. Für den im neutralen Bereich gesammelten Strom gilt dann

$$I_{neutral} = \int_0^{\infty} \check{g}(x) \bar{\varphi}(x) dx \quad \text{mit} \quad \bar{\varphi}(x) = \int_0^{\infty} \tilde{g}_x(z) e^{-\frac{x}{L_s(z)}} dz. \quad (4.16)$$

Streng genommen ist  $\bar{\varphi}(x)$  in Gleichung 4.16 keine Exponentialfunktion. Zur Vereinfachung wird aber den mit der Tiefenverteilung  $\tilde{g}_x(z)$  generierten Ladungsträgern eine mittlere effektive Diffusionslänge  $L_{eff}$  zugeordnet, so dass  $\bar{\varphi}(x) \approx e^{-\frac{x}{L_{eff}}}$  erfüllt ist. Mit der Beziehung  $\int_0^{\infty} x \bar{\varphi}(x) dx \approx L_{eff}^2$  kann unter der Annahme, dass  $\tilde{g}_x(z)$  nicht von  $x$  abhängt (Rechtfertigung für diese Annahme erfolgt später), mit Gleichung 4.16 der Zusammenhang

$$L_{eff}^2 \approx \int_0^{\infty} \tilde{g}_x(z) L_s^2(z) dz \quad (4.17)$$

hergeleitet werden.

Mit Gleichung 4.14 und Gleichung 4.17 gilt für die mittlere effektive Diffusionslänge  $L_{eff}$  der mit der Tiefenverteilung  $\tilde{g}_x(z)$  generierten Ladungsträger die Beziehung:

$$L_{eff}^2 \approx L^2 \left( 1 - \frac{sL}{sL + 1} \int_0^{\infty} \tilde{g}_x(z) e^{-\frac{z}{L}} dz \right) \quad (4.18)$$

Die mittlere effektive Diffusionslänge  $L_{eff}$  wird also durch das Integral

$$Z = \int_0^{\infty} \tilde{g}_x(z) e^{-\frac{z}{L}} dz \quad (4.19)$$

bestimmt. Ein über den Ort  $x$  gemittelter Wert  $\bar{Z}$  für das Integral kann mit  $\tilde{g}_x(z) = \gamma \left( \frac{z}{R_G} \right)$  aus Gleichung 4.8 und mit Gleichung 4.19 berechnet werden. In Abbildung 4.7 a ist  $\bar{Z}$  für verschiedene Diffusionslängen  $L$  in Abhängigkeit von  $E_B$  dargestellt. So erhält man eine Beziehung zwischen  $L_{eff}$  und der tatsächlichen Diffusionslänge  $L$ .

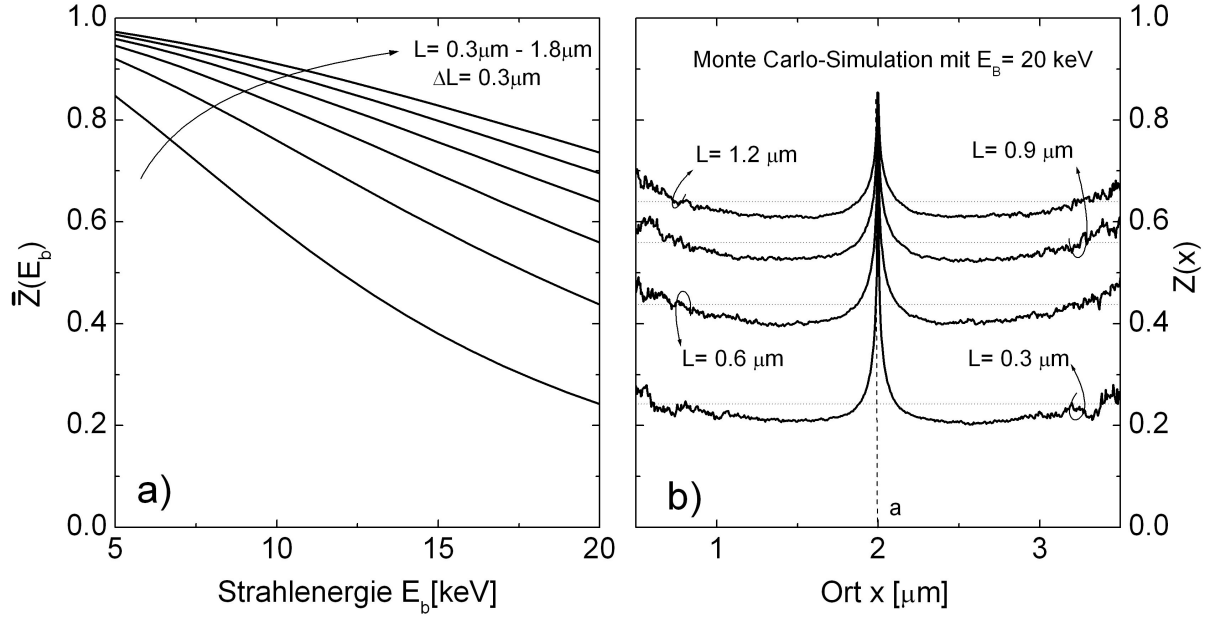


Abbildung 4.7: a) Abhängigkeit des über den Ort  $x$  gemittelten Integrals  $Z$  (Gleichung 4.19) von der Strahlenergie  $E_B$  für unterschiedliche Diffusionslängen  $L$  berechnet durch Integration mit  $\tilde{g}_x(z) = \gamma\left(\frac{z}{R_G}\right)$  aus Gleichung 4.8 b) Vergleich des analytisch berechneten Mittelwertes aus a) bei  $E_B = 20 \text{ keV}$  des Integrals  $Z$  mit orts aufgelöstem Wert  $Z(x)$  gewonnen aus einer Monte Carlo-Simulation.

Die Annahme, dass  $\tilde{g}_x(z)$  nicht von  $x$  abhängt erfordert eine nachträgliche Rechtfertigung. Dazu wurde  $\tilde{g}_x(z)$  mit einer Monte Carlo-Simulation mit  $E_B = 20 \text{ keV}$  berechnet und  $Z(x)$  durch Integration mit verschiedenen Diffusionslängen bestimmt. In Abbildung 4.7 b) wird das so gewonnene Integral  $Z(x)$  (durchgezogene Linien) mit den aus Gleichung 4.8 analytisch gewonnenen Mittelwerten  $\bar{Z}$  für  $E_B = 20 \text{ keV}$  (gestrichelte Linien) bei verschiedenen Diffusionslängen verglichen. Über einen großen Bereich der Generationsbirne ist  $Z(x)$  annähernd konstant und entspricht etwa dem analytisch berechneten Mittelwert. Nur im Gebiet unmittelbar am Einstrahlpunkt werden viele Ladungsträger nahe an der Grenzfläche generiert, wie auch in Abbildung 4.3 deutlich wird. Diese Ladungsträger haben eine geringere mittlere effektive Diffusionslänge als die übrigen Ladungsträger. Dieser Effekt führt dazu, dass  $\bar{\varphi}(x)$  abhängig ist vom Einstrahlpunkt. Da für die Entfaltung Voraussetzung ist, dass die Sammlungswahrscheinlichkeit unabhängig ist vom Einstrahlpunkt, kann dies zu einem Fehler in der Auswertung führen.

Unter der Annahme, dass der Rückkontakt auf die mit der Tiefenverteilung  $\tilde{g}_x(z)$  gene-

rierten Ladungsträger mit der mittleren effektiven Diffusionslänge  $L_{eff}$  unter Anwesenheit der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Vakuum Grenzfläche den gleichen Einfluss hat wie auf Ladungsträger mit der Diffusionslänge  $L = L_{eff}$  ohne zusätzliche Grenzfläche, ergibt sich folgende Vorgehensweise zur Auswertung der JEBIC-Messungen:

1. Entfaltung der geglätteten Stromprofile für verschiedene Strahlenergien  $E_B$  nach der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Methode.
2. Bestimmung der Parameter  $\frac{S_{Mo}}{D}$ ,  $L_{eff}$  und  $W$  durch Anpassung der aus der Entfaltung gewonnenen Funktion  $\bar{\varphi}(x)$  mit Gleichung 2.26.
3. Bestimmung der Diffusionslänge  $L$  und  $\frac{S_{Vac}}{D}$  durch Anpassung von  $L_{eff}(E_B)$  mit Gleichung 4.18.

### 4.3.2 Entfaltung in einem Zweischichtsystem

Eine Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle besteht aus 4 Schichten. Bei der Auswertung muss der Molybdän-Rückkontakt nicht berücksichtigt werden, da er nicht zur Stromsammlung beiträgt. Die CdS Pufferschicht wird bei der Auswertung vernachlässigt, da ihre Dicke (50 nm) unterhalb der Auflösungsgrenze dieser Messmethode liegt. Bei der Auswertung wird die Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Zelle also wie ein Zweischichtsystem aus ZnO und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> behandelt. Um die Sammlungsfunktion  $\varphi(x)$  aus einer JEBIC-Messung zu bestimmen, muss deshalb das Stromsignal  $I(a)$  mit dem eindimensionalen lateralen Generationsprofil  $\check{g}(x)$  in einem Zweischichtsystem (Gleichung 4.13) entfaltet werden. Die Schwierigkeit dabei ist, dass das Generationsprofil von dem Einstrahlort abhängt. Im Folgenden soll gezeigt werden wie durch eine Koordinatentransformation  $\kappa = \frac{x}{R_G^+}$  für  $x > 0$  und  $\kappa = \frac{x}{R_G^-}$  für  $x < 0$  das Stromsignal  $I(a)$  nach Umskalierung zu  $\check{I}(\bar{a})$  mit  $\bar{a} = \frac{a}{R_G^+}$  für  $a > 0$  und  $\bar{a} = \frac{a}{R_G^-}$  für  $a < 0$  mit der Funktion  $\beta(|\bar{a} - \kappa|)$  entfaltet werden kann.

Der Strom  $I(a)$  bei Einstrahlung links der Grenzfläche ergibt sich aus dem Beitrag  $I^-(a)$  links der Grenzfläche und  $I^+(a)$  rechts der Grenzfläche zu  $I(a) = I^-(a) + I^+(a)$ . Nach den Betrachtungen in Abschnitt 4.2.4 gilt für  $I^+(a)$  und  $I^-(a)$  bei Einstrahlung rechts der Grenzfläche:

$$I^+(a) = \frac{\check{A}^+}{R_G^+} \int_0^\infty \varphi(x) \beta\left(\frac{|a-x|}{R_G^+}\right) dx = \check{A}^+ \int_0^\infty \check{\varphi}(\kappa) \beta(|\bar{a} - \kappa|) d\kappa \quad \text{mit } \kappa = \frac{x}{R_G^+} \text{ und } \bar{a} = \frac{a}{R_G^+}$$

$$I^-(a) = \frac{\check{A}^-}{R_G^-} \int_{-\infty}^0 \varphi(x) \beta\left(\left|\frac{a}{R_G^+} - \frac{x}{R_G^-}\right|\right) dx = \check{A}^- \int_{-\infty}^0 \check{\varphi}(\kappa) \beta(|\bar{a} - \kappa|) d\kappa \quad \text{mit } \kappa = \frac{x}{R_G^-} \text{ und } \bar{a} = \frac{a}{R_G^+}$$



Analog gilt bei Einstrahlung links der Grenzfläche:

$$I^+(a) = \frac{\check{A}^+}{R_G^+} \int_0^\infty \varphi(x) \beta \left( \left| \frac{a}{R_G^-} - \frac{x}{R_G^+} \right| \right) dx = \check{A}^+ \int_0^\infty \check{\varphi}(\kappa) \beta(|\bar{a} - \kappa|) d\kappa \quad \text{mit } \kappa = \frac{x}{R_G^+} \text{ und } \bar{a} = \frac{a}{R_G^-}$$

$$I^-(a) = \frac{\check{A}^-}{R_G^-} \int_{-\infty}^0 \varphi(x) \beta \left( \left| \frac{a-x}{R_G^-} \right| \right) dx = \check{A}^- \int_{-\infty}^0 \check{\varphi}(\kappa) \beta(|\bar{a} - \kappa|) d\kappa \quad \text{mit } \kappa = \frac{x}{R_G^-} \text{ und } \bar{a} = \frac{a}{R_G^-}$$

$$\text{mit } \Phi(\kappa) = \begin{cases} \check{A}^+ \check{\varphi}(\kappa) & ; \kappa > 0 \\ \check{A}^- \check{\varphi}(\kappa) & ; \kappa < 0 \end{cases} \quad \text{gilt } \dot{I}(\bar{a}) = \Phi(\kappa) \otimes \beta(|\bar{a} - \kappa|)$$

Aus der Messgröße  $I(a)$  kann also  $\varphi(x)$  nach folgendem Schema gewonnen werden:

*Umskalierung von  $I(a) \rightarrow$  Entfaltung mit  $\beta(|\bar{a} - \kappa|) \rightarrow$  Umskalierung zu  $\varphi(x)$*

$$\left. \begin{array}{l} a > 0; \quad \dot{I}(\bar{a}) = I(R_G^+ \bar{a}) \\ a < 0; \quad \dot{I}(\bar{a}) = I(R_G^- \bar{a}) \end{array} \right\} \dot{I}(\bar{a}) \otimes \beta(|\bar{a} - \kappa|) = \Phi(\kappa) \left\{ \begin{array}{l} \varphi(x) = \frac{1}{A^+} \Phi(x R_G^+) \quad ; x > 0 \\ \varphi(x) = \frac{1}{A^-} \Phi(x R_G^-) \quad ; x < 0 \end{array} \right.$$

Im Folgenden soll noch beschrieben werden, wie  $\dot{I}(\bar{a})$  mit  $\beta(|\bar{a} - \kappa|)$  entfaltet wird.

$$\dot{I}(\bar{a}) = \int \beta(|\bar{a} - \kappa|) \Phi(\kappa) d\kappa$$

Durch Diskretisierung der Funktionen wird das Integral näherungsweise als Summe dargestellt.

$$\dot{I}_j = \sum_i \beta_{i,j} \Phi_i \Delta\kappa$$

So kann die Faltung als Matrixmultiplikation ausgedrückt werden.

$$\dot{\vec{I}} = \vec{\Phi} B \quad \text{mit } B = \beta_{i,j} \Delta\kappa$$

Die Entfaltung von  $\dot{I}(\bar{a})$  wird durch Inversion der Matrix B erreicht.

$$\vec{\Phi} = \dot{\vec{I}} B^{-1}$$

Damit ist die gesamte mathematische Methode zur Auswertung der JEBIC-Messungen gegeben.

# 5 Bedeutung der Bandlückenenergie für den Modulwirkungsgrad

*Großflächige Photovoltaik wird in Form einzelner kleiner in Serie geschalteter Zellen realisiert, einem so genannten Modul. Dies hat den Vorteil einer durch die kleine Einzelzellfläche verringerten Stromdichte. Zusätzlich können sich einzelne Defekte (Kurzschlüsse) nicht auf das gesamte Modul auswirken. Die Serienschaltung bringt Verluste mit sich, die durch eine Erhöhung der Bandlückenenergie verringert werden können. Zur Rechtfertigung der Wissenschaftlichen Anstrengungen den Modulwirkungsgrad durch eine Erhöhung der Bandlückenenergie zu steigern, bedarf es einer Abschätzung des dadurch erreichbaren Wirkungsgradgewinns. Dazu wird zunächst in Abschnitt 5.1 der erreichbare Zellwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Bandlücke berechnet. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass der Rekombinationsmechanismus und die elektronische Qualität des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  unbeeinflusst bleiben von dem Ga-Gehalt. Unter diesen Annahmen resultiert die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Bandlücke aus der Anpassung der Bandlücke an das Sonnenspektrum. Abschnitt 5.2 quantifiziert den möglichen Wirkungsgradgewinn, der sich aus der abnehmenden Temperaturabhängigkeit des Wirkungsgrades mit zunehmender Bandlücke ergibt. Unter Verwendung der Ergebnisse aus der Berechnung des Zellwirkungsgrades erfolgt dann in Abschnitt 5.3 die Simulation des Modulwirkungsgrades. Durch die geringere Stromdichte bei erhöhter Bandlücke können die optischen und resistiven Verluste der Fensterschicht minimiert werden.*

## 5.1 Anpassung der Bandlücke an das Sonnenspektrum

In diesem Abschnitt wird die Wirkungsgradsteigerung berechnet, die durch eine optimale Anpassung der Bandlücke an das Sonnenspektrum möglich wäre, wenn die Bandlückenenergie verändert werden könnte, ohne die Materialeigenschaften und den Rekombinationsmechanismus zu beeinflussen.

Photonen mit der Energie  $E_\gamma = hc/\lambda$  können ein Elektron aus dem Valenzband in das

Leitungsband anregen, wenn  $E_\gamma > E_g$  gilt. Nach Anregung des Elektrons ins Leitungsband gibt dieses schnell die Energiedifferenz  $E_\gamma - E_g$  an das Kristallgitter ab. Diese Energiedifferenz kann nicht in elektrische Energie umgewandelt werden. Von diesem Standpunkt ist eine möglichst große Bandlücke vorteilhaft. Mit zunehmender Bandlücke werden aber immer weniger Photonen absorbiert, so dass es eine optimale Bandlücke gibt, die sich aus der Energieverteilung des Sonnenspektrums ergibt. Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Bandlücke kann bei ausschließlich strahlender Rekombination aus thermodynamischen Überlegungen abgeleitet werden [37]. Da bei Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen Störstellenrekombination dominiert und der Serienwiderstand der Zelle bei der Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Bandlücke eine wichtige Rolle spielt, wird in dieser Arbeit der Wirkungsgrad aus dem Eindiodenmodell abgeleitet. Diese Methode ist auch deshalb sinnvoll, weil die Simulation des Modulwirkungsgrades auf der Basis der Diodenparameter im Eindiodenmodell durchgeführt wird, und so die Ergebnisse aus diesem Abschnitt die Grundlage für die Modulsimulation in Abschnitt 5.4 bilden.

Um den Wirkungsgrad aus der Diodengleichung berechnen zu können, müssen Annahmen über die einzelnen Diodenparameter gemacht werden. Der Photostrom ergibt sich unter Annahme einer konstanten Quantenausbeute durch Integration des spektralen Photonenstroms von der ZnO Bandlücke bis zur Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Bandlücke. Optische Verluste und Sammlungsverluste werden durch einen Vorfaktor  $Q$  berücksichtigt.

$$I_{ph} = Q e \int_{hc/E_g^{ZnO}}^{hc/E_g^{IGS}} \Phi_\gamma(\lambda) d\lambda \quad (5.1)$$

Der Sperrsättigungsstrom  $j_0$  ergibt sich mit Gleichung 2.8 aus der Aktivierungsenergie, für die  $E_a = E_g$  angenommen wird und einem Vorfaktor  $j_{00}$ , der nach Gleichung 2.9 von der Diffusionslänge  $L$ , der Dotierung  $N_A$  und den effektiven Zustandsdichten  $N_C$  und  $N_V$  abhängt. Um den Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Bandlückenenergie unter der Annahme zu berechnen, dass die Materialeigenschaften unabhängig sind vom Ga-Gehalt, werden die Diffusionslänge  $L$  und die Dotierung  $N_A$  als konstant angenommen. Die effektiven Zustandsdichten  $N_C$  und  $N_V$  hängen von der effektiven Masse der Ladungsträger und dadurch auch von der Bandlückenenergie ab. Da eine Änderung der effektiven Zustandsdichten aber nur einen geringen Einfluss hat auf die Zellparameter, wird deren Änderung mit der Bandlückenenergie vernachlässigt, so dass  $j_{00}$  als konstant angenommen werden kann.

Auch der Diodenfaktor  $A$  ist unabhängig von der Bandlücke und kann bei gleichbleibenden Materialparametern und Rekombinationsmechanismus als konstant angenommen werden. Die Konstanten  $Q$ ,  $j_{00}$  und  $A$  wurden den Werten einer guten Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle

Tabelle 5.1: Diodenparameter zur Berechnung des Wirkungsgrades in Abhängigkeit der Bandlückenenergie  $E_g$ .

$A$	$j_{00}$	$R_s$	$R_p$	$Q$
1.4	39000 A/cm <sup>2</sup>	0.25 Ωcm <sup>2</sup>	2 kΩcm <sup>2</sup>	0.77

mit  $E_g = 1.15$  eV angepasst und sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Bandlücke ergibt sich also nur aus der Verschiebung der Integrationsgrenze in Gleichung 5.1 und der Veränderung der Aktivierungsenergie in Gleichung 2.8.

Die Solarzellenparameter  $\eta$ ,  $V_{OC}$ ,  $j_{SC}$  und  $FF$  wurden aus der Diodengleichung berechnet und sind in Abbildung 5.1 in Abhängigkeit der Bandlücke dargestellt.

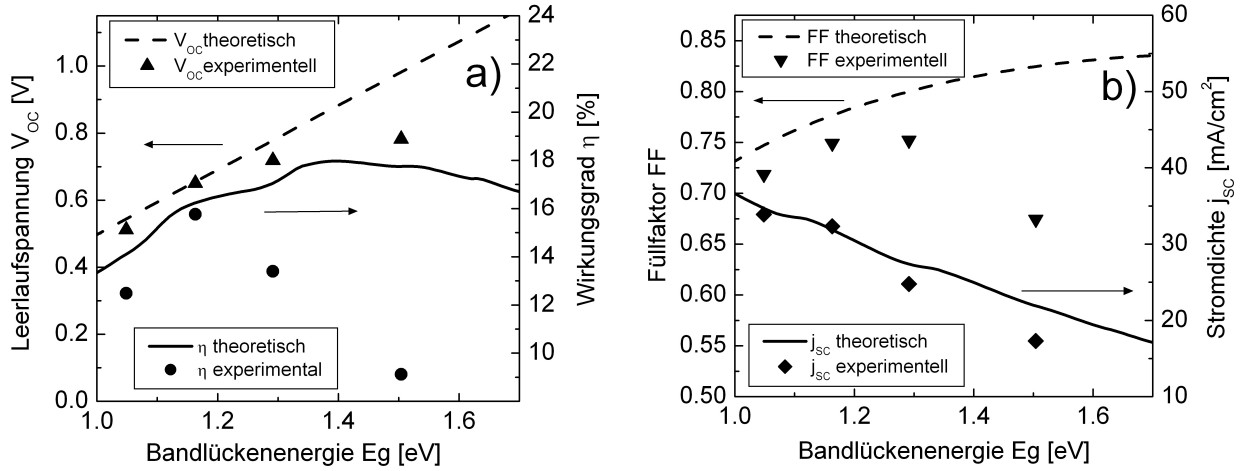


Abbildung 5.1: Aus der Diodengleichung berechnete Zellparameter a) Wirkungsgrad  $\eta$  und Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , b) Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$  und Füllfaktor  $FF$ . Der maximale theoretische Wirkungsgrad wird bei  $E_g = 1.4$  eV erreicht.

Bei einer Bandlücke von 1.4 eV ist der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad maximal. Zum Vergleich sind zusätzlich experimentelle Ergebnisse von Zellen mit unterschiedlichen Ga-Gehalten dargestellt.

Im Gegensatz zu den theoretisch berechneten Werten nimmt der Wirkungsgrad für Bandlücken größer als 1.2 eV ab. Diese Abnahme resultiert aus einer für alle Parameter mit der Bandlücke größer werdenden Differenz zwischen den experimentellen und theoretischen Werten. Die Verluste im Strom werden in Kapitel 6 untersucht und die zu geringen Spannungen und Füllfaktoren bei hohem Ga-Gehalt werden in Kapitel 7 diskutiert.

## 5.2 Temperaturkoeffizient

Der Wirkungsgrad eines Moduls wird bei Standardbedingungen ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) bestimmt. Unter Betriebsbedingungen kann ein Modul aber bis zu  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erreichen. Für den über das Jahr gemittelten Modulwirkungsgrad kann näherungsweise der Wirkungsgrad bei der „Normal Operating Cell Temperature“ (NOCT) angenommen werden. Das ist die Temperatur, die ein Modul bei einer Beleuchtungsintensität von  $800\text{ W/m}^2$ , einer Umgebungstemperatur von  $20\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Windgeschwindigkeit von  $1\text{ m/s}$  erreicht. Übliche NOCT Werte von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Modulen liegen bei etwa  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Neben dem Wirkungsgrad unter Standardbedingungen ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) ist also auch der Temperaturkoeffizient  $\frac{1}{\eta} \frac{\Delta\eta}{\Delta T}$  entscheidend für die im Jahresmittel gewonnene Energie.

Die relative Änderung des Wirkungsgrades mit der Temperatur ergibt sich mit  $\eta = V_{OC}FFj_{SC}$  und bei temperaturunabhängigem  $j_{SC}$  zu:

$$\frac{1}{\eta} \frac{\Delta\eta}{\Delta T} = \frac{1}{FF} \frac{\Delta FF}{\Delta T} + \frac{1}{V_{OC}} \frac{\Delta V_{OC}}{\Delta T} \quad (5.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung  $V_{OC}$  ergibt sich mit Gleichung 2.8 und der Bedingung  $j(V_{OC}) = j_{SC}$  zu:

$$V_{OC} = \frac{E_g}{e} - \frac{AkT}{e} \ln\left(\frac{j_{00}}{j_{SC}}\right) \quad (5.3)$$

Daraus folgt für die absolute Spannungsänderung mit der Temperatur

$$\frac{\Delta V_{OC}}{\Delta T} = \frac{E_g/e - V_{OC}}{T} = \frac{A k}{e} \ln\left(\frac{j_{00}}{j_{SC}}\right). \quad (5.4)$$

Zellen mit gleichem Diodenfaktor  $A$  und gleichem  $j_{00}$  haben die gleiche absolute Spannungsänderung mit der Temperatur, unabhängig von der Bandlücke. Zellen mit großer Bandlücke und damit höherer Spannung zeigen also eine geringere relative Spannungsänderung mit der Temperatur. Nimmt die Qualität des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> mit zunehmender Bandlücke ab, kann die relative Änderung der Spannung durch die größere Differenz  $E_g/e - V_{OC}$  trotz größerer Spannung zunehmen.

Die relative Änderung des  $FF$  mit der Temperatur wurde aus der Diodengleichung 2.3 mit den in Tabelle 5.1 dargestellten Parametern bestimmt und ist in Abbildung 5.2 zusammen mit der relativen Änderung des Wirkungsgrades und der Leerlaufspannung dargestellt. Auch für den  $FF$  wird die relative Änderung mit der Temperatur mit zunehmender Bandlücke schwächer.

Die daraus resultierenden relativen Verluste bei Erhöhung der Temperatur von  $25\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  für die verschiedenen Bandlücken sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

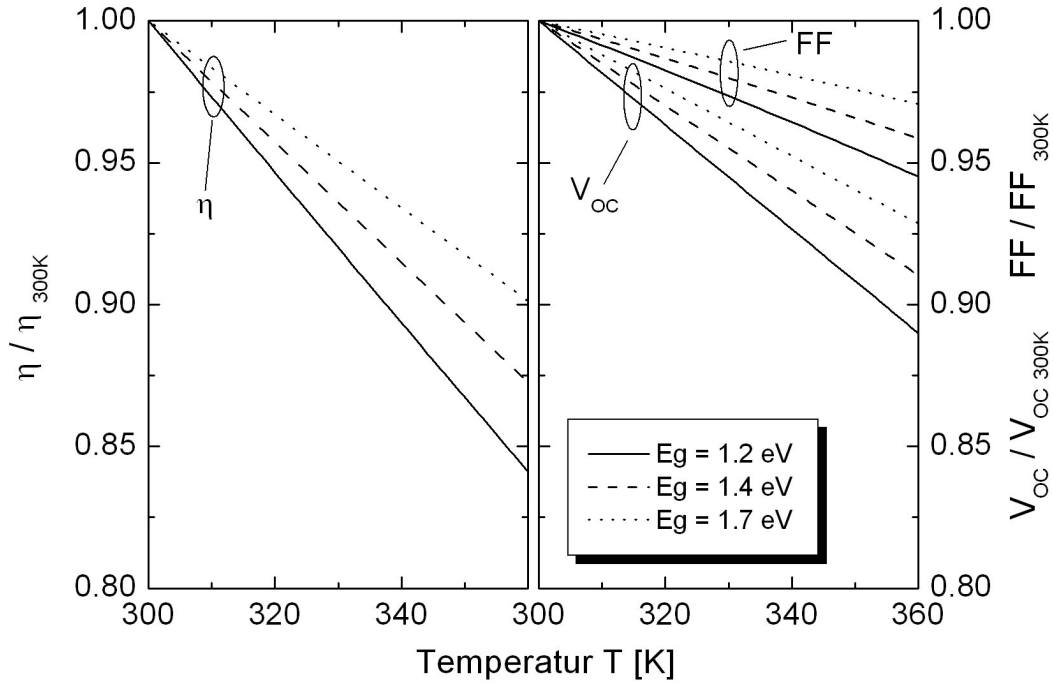


Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeit der Solarzellparameter  $\eta$ ,  $FF$  und  $V_{OC}$  unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von  $j_{00}$  für verschiedene Bandlückenenergien  $E_g$ .

### 5.3 Modulwirkungsgrad

Die in Abbildung 5.3 dargestellte monolithische Verschaltung einzelner Zellen zu einem Modul ermöglicht eine Serienschaltung mit geringem Flächenverlust und geringem prozesstechnischem Aufwand. Durch eine Folge von Strukturierungsschritten zwischen den Depositionsschritten der einzelnen Schichten wird erreicht, dass die Rückkontakte benachbarter Zellen getrennt sind ( $g_1$ ), der Frontkontakt einer Zelle mit dem Rückkontakt der Nachbarzelle verbunden ist ( $g_2$ ) und die Frontkontakte benachbarter Zellen getrennt sind ( $g_3$ ). Das Ersatzschaltbild, mit dem die Strom/Spannungs-Kennlinie simuliert wird, ist ebenfalls dargestellt. Die Simulation des Modulwirkungsgrades erfolgt mit einer Software, die an der Universität Gent entwickelt wurde [72]. Die Zelle wird als Parallelschaltung von einzelnen Elementarzellen mit jeweils einem internen Serienwiderstand  $R_s$  und Parallelwiderstand  $R_p$  beschrieben, die durch diskrete Widerstände  $R_{sq}$  getrennt sind. Durch den Schichtwiderstand  $R_{sq}$  des ZnO kommt es zu einem Spannungsabfall, so dass an jedem Ort  $x$  eine Spannung  $v(x)$  anliegt, die zu einem Stromfluss  $j(v(x))$  führt. Daraus ergibt sich die Differentialgleichung:

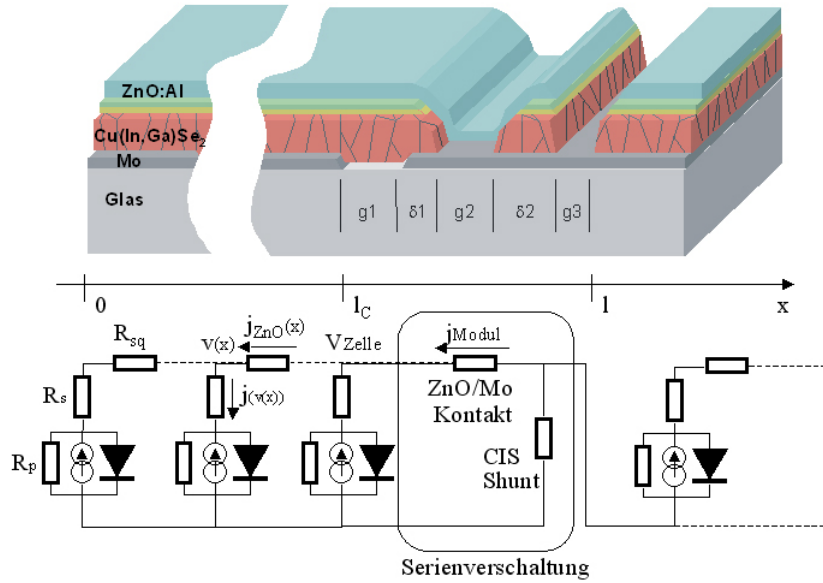


Abbildung 5.3: Darstellung der monolithischen Verschaltung der Einzelzellen zu einem Modul. Zusätzlich ist das Ersatzschaltbild zur Simulation des Modulwirkungsgrades dargestellt.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dv(x)}{dx} &= R_{sq} j_{ZnO}(x) \\ \frac{dj_{ZnO}(x)}{dx} &= j(v(x)) \end{aligned} \right\} \frac{d^2v(x)}{dx^2} = R_{sq} j(v(x)) \quad (5.5)$$

Um aus dieser Differentialgleichung die Modulkennlinie zu berechnen, muss eine Annahme über den Zusammenhang  $j(v)$ , welcher der Kennlinie der Elementarzelle entspricht, gemacht werden. Die Beschreibung dieses Zusammenhangs erfolgt auf der Basis der Diodenparameter im Eindiodenmodell, so dass die Ergebnisse aus Abschnitt 5.1 verwendet werden können. Die für die Simulation verwendeten Diodenparameter für die einzelnen Bandlücken sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Der Kurzschlussstrom  $j_{SC}$  ist der Strom einer Elementarzelle, wenn die Transmission  $T_{ZnO}^{Zelle} = 0.92$  beträgt. Daraus kann der Kurzschlussstrom einer Elementarzelle für das jeweilige Modul ZnO berechnet werden.

Zur Optimierung des ZnO muss ein Kompromiss zwischen Transmission und Leitfähigkeit gefunden werden. Eine große Schichtdicke verringert  $R_{sq}$  und damit resistive Verluste, aber auch die Transmission. Es gibt also eine optimale ZnO Schichtdicke, die durch den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Transmission bestimmt ist. Dieser ist durch Gleichung 5.6 mit den in Tabelle 5.3 dargestellten Parametern gegeben.

Tabelle 5.2: Zellparameter für die Simulation des Modulwirkungsgrades.

$E_g$ [eV]	1.1	1.2	1.4	1.7	<i>gemeinsame</i>	<i>Parameter</i>
$V_{OC}$ [mV]	594	691	884	1170	$A$	1.4
$j_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	33.4	30.3	24.9	17	$R_p$ [k $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	2
$\eta$ [%]	15.2	16.4	18	16.6	$R_s$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	0.25
$FF$ [%]	76.2	78.5	81.6	83.6	$T_{ZnO}^{Zelle}$	0.92

Tabelle 5.3: Geometrieparameter der in Abbildung 5.3 dargestellten Serienverschaltung. Parameter zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Transmission und Leitfähigkeit des ZnO nach Gleichung 5.6.

<i>Serienverschaltung</i>	<i>ZnO Modell</i>
$g1, g2, g3$ 50 $\mu$ m	$T_2$ 0.96
$\delta1, \delta2$ 150 $\mu$ m	$R_2$ 3.3 $\Omega$
$R_C$ $2 \times 10^{-3}$ $\Omega$ cm <sup>2</sup>	$m$ 3.3

$$T(R_{sq}) = T_2 - \left( \frac{R_2}{R_{sq}} \right)^m \quad (5.6)$$

Bei einer größeren Zellweite  $l_C$  muss ein größerer Strom über eine weitere Wegstrecke transportiert werden, so dass die Leitfähigkeit gegenüber der Transmission an Wichtigkeit gewinnt. Die optimale ZnO Schichtdicke ist also für jede Zellweite unterschiedlich. Deshalb wurde zunächst für jede Zellweite der Wirkungsgrad in Abhängigkeit der ZnO Schichtdicke simuliert und die Werte für den Wirkungsgrad, den Füllfaktor und die Transmission bei der optimalen Schichtdicke zur Berechnung der in Abbildung 5.4 dargestellten relativen Verluste verwendet.

Zunächst soll die Abhängigkeit des relativen Wirkungsgradverlustes von der Zellweite in Abbildung 5.4 a diskutiert werden. Bei kleiner Zellweite wird der Wirkungsgradverlust von dem relativen Flächenverlust dominiert. Die aktive Fläche der Zelle wird durch die Zellweite  $l_C$  bestimmt. Mit  $\Delta l = g1 + g2 + g3 + \delta1 + \delta2$  ergibt sich die Zellperiode zu  $l = l_C + \Delta l$ , der relative Flächenverlust also zu:

$$\frac{\text{aktive Fläche}}{\text{Gesamtfläche}} = 1 - \frac{\Delta l}{l} \quad (5.7)$$

Mit zunehmender Zellweite muss ein größerer Strom über eine weitere Strecke transportiert werden, was zu einem kleineren Füllfaktor durch resistive Verluste führt und ein



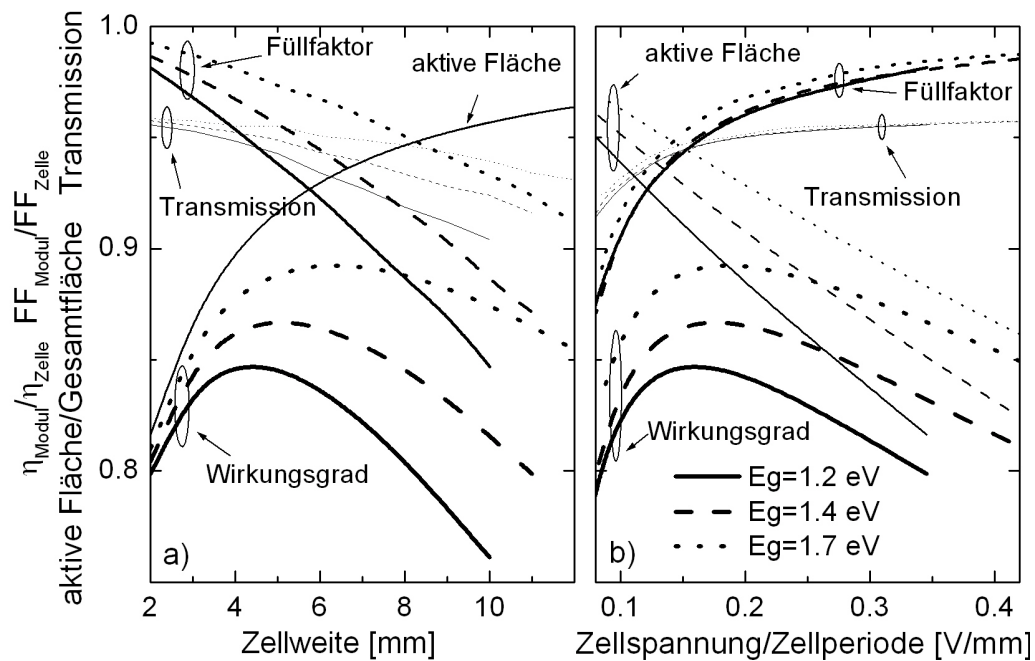


Abbildung 5.4: a) Abhängigkeit der relativen Verluste durch die monolithische Verschaltung von der Zellweite für unterschiedliche Bandlückenenergien. b) Gleiche Daten wie in a) aufgetragen über  $\frac{V_{OC}}{l}$ , was die Erhöhung der Bandlückenenergie unter der Randbedingung konstanter Modulspannung beschreibt. In a) resultiert der Wirkungsgradgewinn mit zunehmender Bandlücke aus einer besseren Transmission und einem besseren Füllfaktor, während in b) der Wirkungsgradgewinn fast ausschließlich durch einen geringeren Verlust an aktiver Fläche entsteht.

dickeres ZnO erfordert, wodurch zusätzlich die Transmission abnimmt. Aus den verschiedenen Verlusten ergibt sich eine optimale Zellweite, die den besten Kompromiss zwischen Flächenverlust einerseits und Füllfaktor und Transmissionsverlust andererseits darstellt.

Um die Abhängigkeit der Verluste von der Bandlücke zu diskutieren, ist es von Bedeutung unter welchen Randbedingungen die Bandlücke variiert wird. In Abbildung 5.4 a erfolgt die Auftragung über der Zellweite, so dass Module mit gleichem Moduldesign verglichen werden. In Abbildung 5.4 b sind die Verluste über der Zellspannung pro Zellperiode ( $V_{OC}/l$ ) aufgetragen, so dass bei der Variation der Bandlücke das Moduldesign so angepasst wird, dass Module mit gleicher Modulspannung pro Modulbreite verglichen werden. Diese Randbedingung ist beispielsweise gegeben, wenn Module mit den Standarddimen-

sionen einer Modulfertigung hergestellt werden sollen, die auf das Spannungsfenster eines Standardwechselrichters angepasst sind.

In Abbildung 5.4 a bleibt der Flächenverlust bei Variation der Bandlücke konstant. Der Wirkungsgradgewinn resultiert aus einem verbesserten Füllfaktor und einer höheren Transmission, da wegen der geringeren Stromdichte resistive Verluste minimiert werden, was die Verwendung eines dünneren ZnO ermöglicht.

In Abbildung 5.4 b bleiben Füllfaktor und Transmission durch die gleichzeitige Verringerung der Stromdichte und der Erhöhung der Zellweite annähernd konstant und der Wirkungsgradgewinn resultiert aus dem geringeren Verlust an aktiver Fläche. Wird der relative Flächenverlust über

$$\frac{\text{Modulspannung}}{\text{Modulbreite}} = \frac{V_{OC}}{l} \quad (5.8)$$

aufgetragen, ergibt sich für den relativen Verlust an aktiver Fläche nach Gleichung 5.7

$$\frac{\text{aktive Fläche}}{\text{Gesamtfläche}} = 1 - \frac{\Delta l}{V_{OC}} \frac{\text{Modulspannung}}{\text{Modulbreite}} \quad (5.9)$$

Daraus ergeben sich einige einfache Zusammenhänge, wenn die Bandlücke unter der Randbedingung konstanter Modulspannung pro Modulbreite variiert wird. Der geringere relative Wirkungsgradverlust bei Verschaltung der Einzelzellen zu einem Modul bei höherer Bandlücke ergibt sich ausschließlich aus dem geringeren Verlust an aktiver Fläche nach Gleichung 5.9.

Der Verlust an Transmission in Abbildung 5.4 b ist für alle Bandlücken gleich, was bedeutet, dass für alle Bandlücken die optimale ZnO Schichtdicke gleich ist und die ZnO Schichtdicke bei Variation der Bandlücke nicht neu optimiert werden muss.

Weiterhin verändert sich der optimale Wert für Modulspannung pro Modulbreite bei Variation der Bandlücke nicht. Die Abnahme des Wirkungsgrades mit zunehmender Modulspannung verläuft durch die geringere Steigung  $\frac{\Delta l}{V_{OC}}$  in Gleichung 5.9 aber flacher, so dass gerade dann, wenn eine hohe Modulspannung auf einer gegebenen Modulbreite erreicht werden muss, eine hohe Bandlücke vorteilhaft ist.

In Abbildung 5.5 sind die absoluten Modulwirkungsgrade für die unterschiedlichen Bandlücken dargestellt. Diese enthalten zusätzlich zu den in Abbildung 5.4 dargestellten Verlusten durch die Modulverschaltung den Einfluss der Anpassung an das Sonnenspektrum. Trotz der geringeren Verluste durch die Modulverschaltung bei einer Bandlücke von 1.7 eV gegenüber einer Bandlücke von 1.4 eV ist der absolute Modulwirkungsgrad bei 1.4 eV höher, der Wirkungsgradgewinn durch die bessere Anpassung an das Sonnenspektrum also höher als die Verluste bei der Verschaltung der Einzelzellen zu einem Modul.

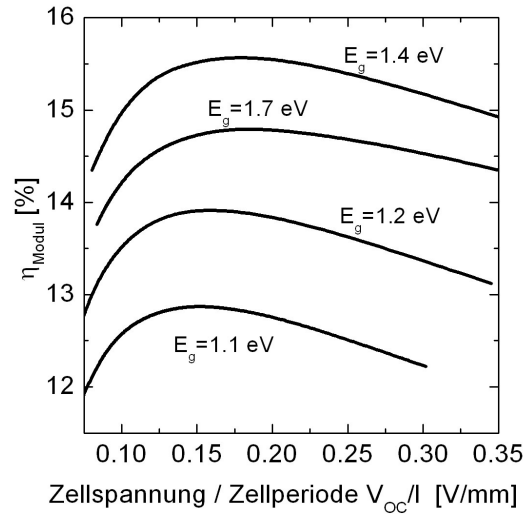


Abbildung 5.5: Mit den in den Tabellen 5.2 und 5.3 dargestellten Parametern simulierte absolute Modulwirkungsgrade bei unterschiedlichen Bandlückenenergien. Unter den optimistischen Annahmen in Abschnitt 5.1 wäre ein Modulwirkungsgrad von 15.6 % bei einer Bandlücke von 1.4 eV erreichbar.

Tabelle 5.3 fasst die einzelnen Verluste bei den verschiedenen Bandlücken zusammen. Der theoretisch erreichbare mittleren Modulwirkungsgrad ergibt sich ausgehend von den aus der Diodengleichung berechneten Zellwirkungsgraden  $\eta_{Zelle}$  (Abschnitt 5.1), dem Verlust durch die gegenüber den Standardbedingungen erhöhte mittlere Betriebstemperatur (Abschnitt 5.2) und dem Verlust durch die Verschaltung der Einzelzellen zu einem Modul (Abschnitt 5.4). Unter Standardbedingungen (25 °C) kann ein Modulwirkungsgrad von 15.6 % bei einer Bandlücke von 1.4 eV gegenüber 13.9 % bei einer Bandlücke von 1.2 eV erreicht werden.

Tabelle 5.4: Zellwirkungsgrad  $\eta_{Zelle}$  berechnet aus der Diodengleichung (Abschnitt 5.1).  $\frac{\eta_{Modul}}{\eta_{Zelle}} - 1$  Verlust durch monolithische Verschaltung (Abschnitt 5.4).  $\frac{\eta_{50^\circ C}}{\eta_{25^\circ C}} - 1$  Verlust durch Temperaturerhöhung auf den NOCT Wert (Abschnitt 5.2).  $\eta_{25^\circ C}^{modul}$  Modulwirkungsgrad unter Standardbedingungen.  $\eta_{50^\circ C}^{modul}$  Modulwirkungsgrad bei der NOCT Temperatur.

$E_g$ [eV]	$\eta_{Zelle}$ [%]	$\frac{\eta_{Modul}}{\eta_{Zelle}} - 1$ [%]	$\frac{\eta_{50^\circ C}}{\eta_{25^\circ C}} - 1$ [%]	$\eta_{25^\circ C}^{modul}$ [%]	$\eta_{50^\circ C}^{modul}$ [%]
1.2	16.4	15.4	6.7	13.9	12.9
1.4	18.0	13.4	5.3	15.6	14.8
1.7	16.6	10.8	4.1	14.8	14.2

## 6 Ladungstrennung in $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ -Solarzellen

*Ziel dieser Arbeit ist es, die Verlustmechanismen zu bestimmen und zu quantifizieren, die zur Abnahme des Wirkungsgrades bei Erhöhung des Ga-Gehaltes in  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  führen. Eine entscheidende Frage dabei ist, wie sich die elektronische Qualität des  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Volumen mit zunehmendem Ga-Gehalt verändert. Die charakteristische Größe für die Materialqualität ist die Diffusionslänge  $L$ . Sie ist maßgeblich für den Strom und durch die Abhängigkeit von der Lebensdauer  $\tau$  auch für die Spannung der Solarzelle. Eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung der Diffusionslänge ist die Auswertung von Quantenausbeutemessungen, welche die Kenntnis des spektralen Absorptionsvermögens voraussetzt. Diese Methode liefert beispielsweise bei Silizium-Solarzellen zuverlässige Werte für die Diffusionslänge. Bei  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen ist der Einfluss der Raumladungszone auf die Stromsammlung im Gegensatz zu Silizium nicht vernachlässigbar. Mit der Quantenausbeute kann deshalb bei  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen nur eine effektive Sammlungslänge bestimmt werden. Zur Bestimmung der Diffusionslänge wurden JEBIC-Messungen durchgeführt, durch deren höhere räumliche Auflösung es möglich ist den Beitrag der Raumladungszone zum Strom, von dem durch Diffusion bestimmten Beitrag des neutralen Bereiches zu trennen. Die Kenntnis der Raumladungsweite ermöglicht Rückschlüsse auf die Feldverteilung in der Heterostruktur, die ebenfalls maßgeblich für die auftretenden Verlustmechanismen ist. Bei elektronenstrahlinduzierter Ladungsträgergeneration kann die sehr hohe und räumlich inhomogene Generationsrate zu besonderen Effekten führen, die bei der Interpretation der Messergebnisse berücksichtigt werden müssen. Diese Effekte werden in Abschnitt 6.1 diskutiert.*

## 6.1 Barriereneffekt

Mittels der JEBIC-Messungen soll die in Abschnitt 2.2.3 eingeführte Sammlungswahrscheinlichkeit  $\varphi(x)$ , und damit die Diffusionslänge  $L$ , die Raumladungsweite  $W$  sowie der Einfluss der Rückkontaktrekombination, der durch das Verhältnis aus Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit und Diffusionskonstante  $S_{Mo}/D$  charakterisiert ist, bestimmt werden. Relevant für die Funktion einer Solarzelle sind die Werte dieser Größen unter den Injektionsbedingungen bei Sonnenbestrahlung. Bei elektronenstrahlinduzierter Ladungsträgergeneration ist die Generationsrate  $g(x)$  deutlich höher als unter Sonneneinstrahlung, die Konzentration der zusätzlich generierten Ladungsträger  $\delta n$  also größer als unter Beleuchtung mit dem Sonnenspektrum. Da die Lebensdauer der Nichtgleichgewichtsladungsträger abhängig ist von deren Konzentration, kann die gegenüber den Bedingungen unter Sonneneinstrahlung erhöhte Generationsrate zu einer Erhöhung der Lebensdauer und damit der Diffusionslänge führen. In Abschnitt 2.2.2 wurde aus der Shockley Reed Hall Theorie abgeleitet, dass für eine akzeptorartige Störstelle die Lebensdauer unabhängig ist von der Konzentration der Nichtgleichgewichtsladungsträger  $\delta n$ . Da die dominanten Störstellen in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  als akzeptorartig identifiziert wurden [41, 42], kann davon ausgegangen werden, dass trotz erhöhter Generationsrate bei den JEBIC Messungen eine Diffusionslänge bestimmt wird, die vergleichbar ist zu der unter Sonnenbeleuchtung.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Stromsammlungseigenschaften unter Sonnen- und Elektronenbestrahlung kann durch die unterschiedliche Form der Generationsprofile entstehen. In Abschnitt 2.2.3 wurde aus der Linearität der Drift-Diffusionsgleichung (Gleichung 2.20) abgeleitet, dass die Sammlungswahrscheinlichkeit unabhängig ist von der Form des Generationsprofils, unter der Voraussetzung, dass die Feldverteilung unabhängig ist von der Verteilung der Ladungsträgerkonzentrationen. Die Besetzungswahrscheinlichkeit und damit deren Ladungszustand von Defekten ist abhängig von der lokalen Elektronen- und Löcherkonzentration. Dadurch kann eine Abhängigkeit der Feldverteilung von der Form des Generationsprofils entstehen. Für eine Abhängigkeit des Bandverlaufes und in der Folge der Sammlungswahrscheinlichkeit von den Generationsbedingungen gibt es experimentelle Hinweise, die in Abschnitt 6.1.1 dargestellt werden. Die experimentellen Ergebnisse deuten auf eine Eigenschaft der Grenzfläche zwischen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  und  $\text{CdS}$  als Ursache für die Veränderung des Bandverlaufs bei verändertem Generationsprofil hin, so dass aus diesen experimentellen Beobachtungen ein Modell der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche abgeleitet werden kann. Abschnitt 6.1.2 beschreibt das Modell qualitativ. Eine analytische Eingrenzung der Modellparameter erfolgt in Abschnitt 6.1.3. In Abschnitt 6.1.4 werden die Stromprofile innerhalb dieses Modells numerisch simuliert und mit den experimentel-

len Ergebnissen verglichen. Aus dem Modell ergeben sich Erkenntnisse, die zur korrekten Auswertung der JEBIC-Messungen in Abschnitt 6.3 unerlässlich sind.

### 6.1.1 Experimentelle Beobachtungen

Bei JEBIC-Messungen werden Ladungsträger durch den Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops generiert. Der Einstrahlpunkt wird dabei an einer Bruchkante senkrecht zum pn-Übergang verschoben. Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, ergibt sich das Stromsignal dabei aus der Faltung des Generationsprofils  $g(x)$  mit der Sammlungswahrscheinlichkeit. Für den Verlauf des Stromprofils würde man also bei einer Sammlungswahrscheinlichkeit wie sie in Abbildung 2.10 dargestellt ist, ein Maximum des Stroms nahe der Grenzfläche und einen kontinuierlichen Abfall des Stromsignals bei Verschiebung des Einstrahlpunktes zum Rückkontakt erwarten. Der zu erwartende Verlauf ist in Abbildung 6.1 a (gestrichelte Linie) skizziert.

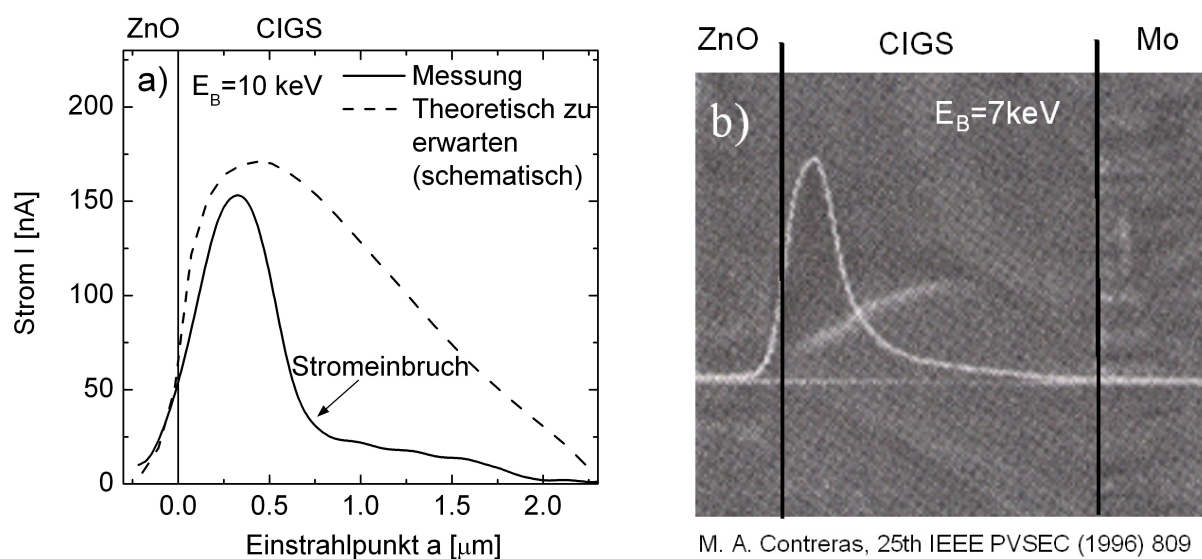


Abbildung 6.1: Stromprofile bei a)  $E_B = 10 \text{ keV}$  (diese Arbeit) und b) bei einer dazu vergleichbaren Strahlenergie von  $E_B = 7 \text{ keV}$  entnommen aus Ref. [29]. Der steile Stromabfall in etwa  $0.5 \mu\text{m}$  Entfernung von der Grenzfläche entspricht nicht dem durch die gestrichelte Linie in a) skizzierten Verlauf, der sich aus einer Faltung der Sammlungswahrscheinlichkeit (Abbildung 2.10) mit dem Generationsprofil ergibt.

Typische Stromprofile, wie man sie bei einer Strahlenergie von etwa  $10 \text{ keV}$  erhält, sind in Abbildung 6.1 a (durchgezogene Linie) und 6.1 b (entnommen aus Ref. [29]) dargestellt. Die

Stromprofile zeigen entgegen der Erwartung einen steilen Stromabfall bei Einstrahlung in etwa  $0.5 \mu\text{m}$  Abstand von der Grenzfläche. Bei weiterer Verschiebung des Einstrahlpunktes zum Rückkontakt nimmt der Strom nur langsam ab. Diese anomale Stromsammlung wurde bisher in der Literatur nicht diskutiert. Einen Hinweis darauf, wie es zu diesem Stromverlauf kommt erhält man, wenn Stromprofile bei unterschiedlichen Strahlenergien aufgenommen werden.

In Abbildung 6.2 sind Stromprofile bei unterschiedlichen Strahlenergien dargestellt. Der Stromeinbruch erfolgt mit zunehmender Strahlenergie in einem größeren Abstand von der Grenzfläche. Die Stromprofile bei den einzelnen Strahlenergien können nicht durch die Faltung der gleichen Sammlungswahrscheinlichkeit entstehen. Daraus kann gefolgert werden, dass die Sammlungsfunktion  $\varphi(x)$  vom Einstrahlort abhängt und diese Abhängigkeit von der Form des Generationsprofils beeinflusst wird.

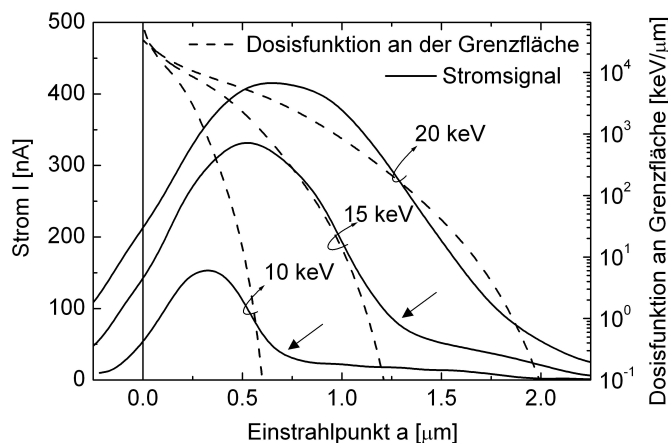


Abbildung 6.2: *Stromprofile bei JEBIC-Messungen mit einer Stromstärke von  $I_B = 0.1 \text{ nA}$  für unterschiedliche Strahlenergien. Die Stromprofile zeigen einen auffälligen Stromabfall in einem Abstand des Einstrahlpunktes von der Grenzfläche, bei dem die Dosisfunktion an der Grenzfläche abnimmt.*

Um diesen Zusammenhang deutlich zu machen, ist in Abbildung 6.2 zusätzlich die Dosisfunktion an der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche dargestellt, die proportional zur Generationsrate ist. Es zeigt sich, dass der Stromeinbruch erfolgt, wenn die Generationsrate an der Grenzfläche zu klein wird. Die Generationsrate an der Grenzfläche beeinflusst also die Sammlungseigenschaften im gesamten  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumen.

An den experimentellen Beobachtungen dieses Abschnittes zeigen sich sehr spezifische Eigenschaften der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche. Dies soll dazu genutzt werden, die aus der Literatur bekannten Modelle zur Beschreibung der Grenzfläche auf ihre Konsistenz

mit diesen Beobachtungen zu überprüfen, und dadurch die Eigenschaften der Grenzfläche genauer zu spezifizieren. Von den in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Modellen ist eine Modellierung der experimentellen Daten nur mit dem *defect-layer* Modell gelungen. Der folgenden Abschnitt beschreibt qualitativ die Wirkungsweise der Grenzfläche innerhalb dieses Modells, die zu dem experimentell beobachteten Verhalten führt.

### 6.1.2 Modell

Das Banddiagramm im *defect-layer* Modell ohne Ladungsträgergeneration ist in Abbildung 6.3 a schematische dargestellt. Grundlage dieses Modells ist die Existenz einer Defektschicht (DL) an der Oberfläche des  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , die stark p-dotiert ist und ein gegenüber dem  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Volumen um  $\Delta E_V$  abgesenktes Valenzband hat. Durch die hohe negative Ladungsdichte kommt es zu einem Potentialabfall  $\Delta V_{DL}$  in der Defektschicht. An der  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche befindet sich ein donatorartiger Grenzflächendefekt  $D$ , dessen Konzentration  $N_D^G$  höher ist als die gesamte in der Defektschicht vorliegende Ladungsmenge. Der Gleichgewichtszustand wird erreicht, wenn der Grenzflächendefekt nur teilweise durch Elektronen besetzt ist, so dass seine positive Ladung die negative Ladung der stark p-dotierten Defektschicht DL kompensieren kann. Das Fermi-niveau ist also an dem Grenzflächendefekt gepinnt (Abbildung 6.3 a).

Um die Ladungstrennung bei hoher Injektionsdichte und räumlich inhomogener Generationsrate zu beschreiben, müssen zwei Fälle unterschieden werden. Im ersten Fall reicht das Generationprofil  $g(x)$  nicht bis zur Grenzfläche (Abbildungen 6.3 b und c). Im zweiten Fall werden auch Ladungsträger an der Grenzfläche generiert (Abbildungen 6.3 d und e).

#### Zustand ohne Generation an der Grenzfläche

Werden nur im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Volumen nicht aber an der Grenzfläche Ladungsträger generiert, führt der Elektronenstrom an der Grenzfläche bei genügend hoher Stromdichte zu einer Anhebung des Elektronenferminiveaus. Werden an der Grenzfläche keine Löcher generiert, bleibt das Löcherferminiveau an der Grenzfläche gegenüber dem Zustand ohne Generation unverändert, da die im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Volumen generierten Löcher zum Rückkontakt fließen. Durch die erhöhte Elektronenkonzentration wird der Grenzflächendefekt zunehmend mit Elektronen besetzt und verliert seine positive Ladung. Abbildung 6.3 b zeigt diesen transienten Zustand. Der zunehmende Verlust an positiver Grenzflächenladung führt zu einer Verschiebung des Potentialabfalls in die Puffer- und Fensterschicht. Als Folge vergrößert sich die Löcherkonzentration an der Grenzfläche bis ein neuer stationärer Zustand erreicht wird (Abbildung 6.3 c). Da jedoch das Valenzband der Defektschicht



gegenüber dem  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumen abgesenkt ist, erfordert dieser stationäre Zustand eine extreme Anhebung der Bänder in der Defektschicht. Als Konsequenz bildet sich durch die negative Ladung in der Defektschicht eine interne Barriere für Elektronen aus.

### Zustand mit Generation an der Grenzfläche

Reicht das Generationsprofil des Elektronenstrahls bis zur Grenzfläche, sind sowohl Elektronen- als auch Löcherkonzentration an der Grenzfläche gegenüber dem Gleichgewicht erhöht. Ist zudem der Einfangquerschnitt des Grenzflächendefekts für Löcher höher als der für Elektronen, wird der Grenzflächendefekt zunehmend mit Löchern besetzt, wodurch dessen positive Ladung zunimmt (Abbildung 6.3 d). Die positive Ladung des Grenzflächendefekts führt damit zu einer Verschiebung des Potentialabfalls in das  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumen, wobei die Elektronenkonzentration an der Grenzfläche ansteigt. Der neue Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn das Verhältnis von Elektronen- zu Löcherkonzentration wieder zu einem Besetzungszustand des Grenzflächendefekts führt, so dass die positive Ladung von  $D$  die negative Ladung der Defektschicht kompensieren kann (Abbildung 6.3 e). In dem neuen stationären Zustand ist die Raumladungsweite im  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  gegenüber dem Zustand ohne Generation erhöht.

Wie durch die Abhängigkeit des Bandverlaufs von den Generationsbedingungen die Stromsammlung so beeinflusst wird, dass es zu dem in Abschnitt 6.1.1 experimentell beobachteten Stromeinbruch kommt, ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Wird in einem Abstand  $a$  von der Grenzfläche eingestrahlt, der kleiner ist als die halbe Breite des Generationsprofils, werden Löcher an der Grenzfläche generiert und die Heterostruktur befindet sich in Zustand A mit einer gegenüber dem Zustand ohne Generation erhöhten Raumladungsweite im  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Durch die erhöhte Raumladungsweite werden die Elektronen gut gesammelt und der Strom  $I(a)$  erreicht ein Maximum. Mit zunehmendem Abstand des Einstrahlpunktes von der Grenzfläche nimmt die Löcherkonzentration an der Grenzfläche durch die abnehmende Generationsrate ab, was zu einer Abnahme der Raumladungsweite führt. Ist der Abstand des Einstrahlpunktes von der Grenzfläche größer als die halbe Breite des Generationsprofils  $g(x)$ , werden keine Löcher mehr an der Grenzfläche generiert und die Heterostruktur geht in Zustand B mit einer Barriere im Leitungsband über. Dieser Barriereneffekt führt zu einer deutlichen Abnahme des Stroms  $I(a)$ . Durch die Abhängigkeit der Breite des Generationsprofils von der Beschleunigungsspannung verschiebt sich der Stromeinbruch mit zunehmender Beschleunigungsspannung zu größeren Abständen von der Grenzfläche.

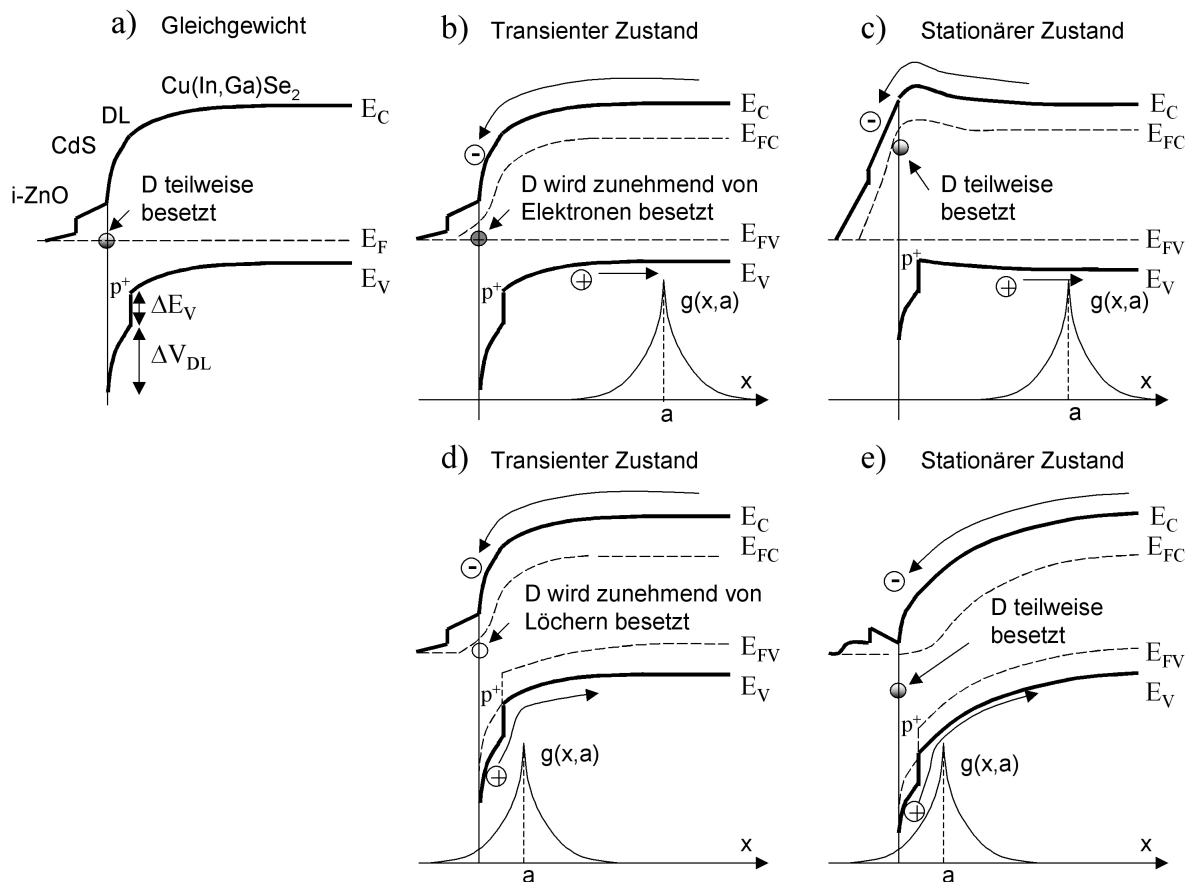


Abbildung 6.3: a) Schematische Darstellung des Banddiagramms im defect-layer Modell ohne Ladungsträgergeneration. An der Oberfläche des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  existiert eine dünne Defektschicht (DL), die stark p-dotiert ist und ein gegenüber dem  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumen um  $\Delta E_V$  abgesenkten Valenzband hat. Durch die hohe negative Ladungsdichte kommt es zu einem Potentialabfall  $\Delta V_{DL}$  in der Defektschicht. An der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche befindet sich ein donatorartiger Grenzflächendefekt D. Aus Gründen der Ladungsneutralität ist ohne Ladungsträgergeneration das Ferminiveau an dem Grenzflächendefekt gepinnt. b) Reicht das Generationsprofil  $g(x)$  nicht bis zur Grenzfläche bewirkt der Elektronenstrom eine Zunahme der Elektronenkonzentration an der Grenzfläche und D wird zunehmenden mit Elektronen besetzt. c) Durch die hohe negative Ladungsdichte der DL verschiebt sich der Potentialabfall in das CdS, bis D wieder nur teilweise besetzt ist. Dabei kommt es zur Feldumkehr im  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . d) Reicht das Generationsprofil  $g(x)$  bis zur Grenzfläche, werden an der Grenzfläche auch Löcher generiert und es kommt zu einer zunehmenden Besetzung von D mit Löchern. e) Durch die Positive Ladung von D verschiebt sich der Potentialabfall in das  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumen, bis D wieder teilweise von Elektronen besetzt ist. Dabei kommt es zu einer Zunahme der Raumladungsweite im  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .

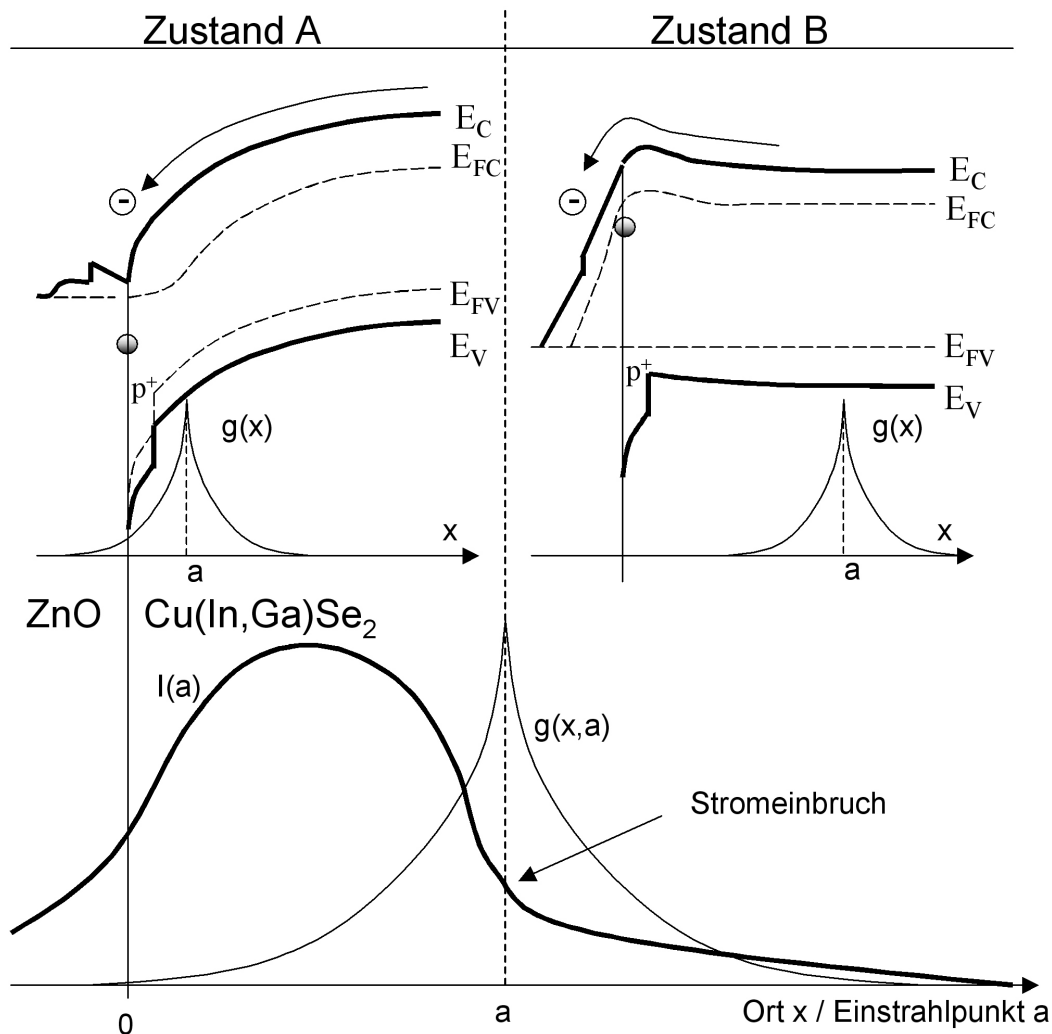


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Entstehung des Stromeinbruchs bei JEBIC-Messungen. Ist der Abstand  $a$  des Einstrahlungspunktes von der Grenzfläche kleiner als die halbe Breite des Generationsprofils  $g(x)$ , werden Löcher an der Grenzfläche generiert und die Heterostruktur befindet sich in Zustand A mit einer gegenüber dem Zustand ohne Generation erhöhten Raumladungsweite. In Zustand A kommt es durch die erhöhte Raumladungsweite zu einer guten Stromsammlung und der Strom  $I(a)$  erreicht ein Maximum. Wird  $a$  größer als die halbe Breite des Generationsprofils, werden keine Löcher mehr an der Grenzfläche generiert und die Heterostruktur geht in Zustand B über. Dabei nimmt  $I(a)$  durch die Ausbildung einer Barriere für Elektronen im Leitungsband stark ab.

### 6.1.3 Analytische Beschreibung

Nach der qualitativen Darstellung der Wirkungsweise der Grenzfläche bei JEBIC-Messungen im vorangegangenen Abschnitt erfolgt in diesem Abschnitt eine analytische Betrachtung, bei der die einzelnen Modellparameter quantitativ eingegrenzt werden. Das Banddiagramm der Heterostruktur im *defect-layer* Modell ist in Abbildung 6.5 a dargestellt. Um zu demonstrieren, dass der „Spike“ im Leitungsband (Abbildung 2.2), der durch den Leitungsbandoffset des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> zum CdS entsteht, keine Relevanz für dieses Modell hat, wurde die Bandlücke des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> zu 1.3 eV gewählt. Im Folgenden wird das Leitungsbandminimum an der Grenzfläche als  $E_C$  bezeichnet, wobei, je nach Leitungsbandoffset zwischen CdS und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, der kleinere Wert der beiden repräsentiert wird. Die wesentlichen Merkmale der Heterostruktur in diesem Modell sind:

1. Eine Schicht der Dicke  $d^{DL} = 30 \text{ nm}$  an der Oberfläche des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> mit einem Valenzbandoffset  $\Delta E_V = 0.3 \text{ eV}$  zum Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Volumen. Diese Schicht wird im Folgenden als DL (**D**efect **L**ayer) bezeichnet.
2. In der DL liegt ein monoenergetischer akzeptorartiger Defekt  $A$  mit der Dichte  $N_A^{DL}$  und einem energetischen Abstand  $E_A$  vom Valenzband vor.
3. Ein donatorartiger Grenzflächendefekt  $D$  mit der Dichte  $N_D^G$  und einem energetischen Abstand  $E_D$  vom Valenzband der DL.
4. Eine geringe Elektronenbeweglichkeit von nur  $5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  im CdS.

Für die Defekte  $A$  und  $D$  wurden monoenergetische Defekte angenommen, um die Wirkungsweise der Defekte deutlicher analytisch beschreiben zu können. Bei energetisch verteilten Defekten gibt es keinen prinzipiellen Unterschied in deren Wirkungsweise zu monoenergetischen Defekten.

Der Gleichgewichtszustand der Heterostruktur ergibt sich aus der Bedingung, dass im Gleichgewicht die Ladungsneutralität erfüllt sein muss.

$$W^{CIS} N_A^{CIS} + d^{DL} \chi_A N_A^{DL} = (1 - \chi_D) N_D^G + d^{CdS} N_D^{CdS} + d^{i-ZnO} N_D^{i-ZnO} + W^{ZnO:Al} N_D^{ZnO:Al} \quad (6.1)$$

Die einzelnen Ladungen erzwingen einen Verlauf des elektrischen Potentials, so dass die Ladungen der Verarmungszonen der Weite  $W$  in dem jeweiligen mit dem Index verdeutlichten Material und die Grenzflächenladung sich zu null addieren. Für die Materialien CdS, i-ZnO und Defektschicht wurde angenommen, dass der Besetzungszustand der Defekte in

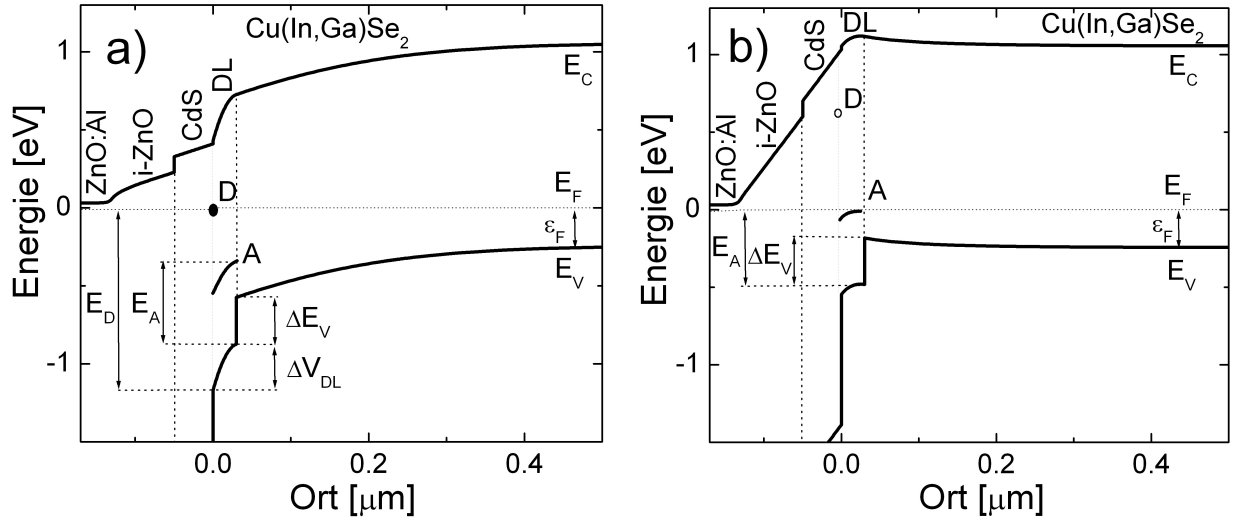


Abbildung 6.5: a) Banddiagramm der Heterostruktur im defect-layer Modell im Gleichgewicht ohne Ladungsträgergeneration. Die hohe Konzentration des Donators  $D$  pinnt aus Gründen der Ladungsneutralität das Fermi-niveau bei  $E_V + E_D$ . b) Hypothetischer Zustand, wenn der Donator ungeladen wäre. In diesem Zustand wäre das Fermi-niveau bei  $E_V + E_A$  gepinnt. Ist  $E_A < \Delta E_V + \epsilon_F$  kommt es zur Bildung einer Barriere im Leitungsband.

der Schicht der Dicke  $d$  konstant ist. Das CdS und i-ZnO sind wegen ihrer geringen Dotierung völlig an Ladungsträgern verarmt, wohingegen der Besetzungszustand des Akzeptors  $A$  durch die Besetzungswahrscheinlichkeit  $\chi_A$  und der des Donators  $D$  durch  $\chi_D$  gegeben ist.

Die Anforderung an die Konzentrationen der Defekte  $A$  und  $D$  in diesem Modell sind

$$N_D^G \gg d^{DL} N_A^{DL} \gg d^{CdS} N_D^{CdS} + d^{i-ZnO} N_D^{i-ZnO}. \quad (6.2)$$

Die hohen Konzentrationen von  $D$  und  $A$  führen dazu, dass die Erfüllung der Ladungsneutralität (Gleichung 6.1) fast ausschließlich durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten  $\chi_D$  und  $\chi_A$  bestimmt wird.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Störstelle der Energie  $E_T$  ist im detaillierten Gleichgewicht durch Gleichung 6.3 gegeben [73].

$$\chi = \frac{\sigma_n \nu_n N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_{FC}}{kT}\right] + \sigma_p \nu_p N_V \exp\left[-\frac{E_T - E_V}{kT}\right]}{\sigma_n \nu_n \left( N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_{FC}}{kT}\right] + N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_T}{kT}\right] \right) + \sigma_p \nu_p \left( N_V \exp\left[-\frac{E_V - E_{FV}}{kT}\right] + N_V \exp\left[-\frac{E_T - E_V}{kT}\right] \right)} \quad (6.3)$$

Mit den in Abschnitt 2.2.2 eingeführten Größen  $n^*$  und  $p^*$  und mit  $\acute{\sigma} = \frac{\sigma_n \nu_n}{\sigma_p \nu_p}$  vereinfacht sich Gleichung 6.3 zu:

$$\chi = \frac{\acute{\sigma} n + p^*}{\acute{\sigma} n + \acute{\sigma} n^* + p + p^*} \quad (6.4)$$

Ein charakteristischer Zustand eines Defekts ist der, bei dem er seinen Besetzungszustand von besetzt zu unbesetzt wechselt. Dieser Zustand wird durch die Bedingung  $\chi = 0.5$  definiert. Aus Gleichung 6.4 folgt für die Ladungsträgerkonzentrationen  $n$  und  $p$  am Ort des Defektes in diesem Zustand die Beziehung

$$p = \acute{\sigma} n - \acute{\sigma} n^* + p^*. \quad (6.5)$$

Teilt man die Ladungsträgerdichten  $n$  und  $p$  auf in die durch Generation zusätzlich erzeugten Ladungsträger  $\delta n$  und  $\delta p$  und die Ladungsträgerdichten  $n_0$  und  $p_0$ , die sich ergeben, wenn die Fermienergie bei gleichem Bandverlauf nicht aufgespalten sind, ist der Umladungszustand erreicht, wenn  $p_0$  die Bedingung

$$p_0^2 + p_0 [\acute{\sigma} (n^* - \delta n) + \delta p - p^*] - \acute{\sigma} n_i^2 = 0 \quad (6.6)$$

erfüllt.

Ohne Ladungsträgergeneration, also für  $\delta p = 0$  und  $\delta n = 0$ , ergibt sich  $p_0 = p^*$  und  $n_0 = n^*$ . Der Defekt lädt sich also um, wenn das Fermienergie im Defektniveau liegt. Bei Ladungsträgergeneration verschiebt sich das Umladungsniveau  $E_0 = kT (\ln(N_V) - \ln(p_0))$  entsprechend der Bedingung in Gleichung 6.6.

Zur Verdeutlichung der Bedeutung des Umladeniveaus für den Gleichgewichtszustand, sollen zwei Spezialfälle diskutiert werden. Auch wenn der Akzeptor  $A$  mit der Wahrscheinlichkeit  $\chi_A = 1$  besetzt ist, also positiv geladen ist, kann die Ladungsneutralität nur erfüllt werden, wenn der Donator  $D$  nur teilweise besetzt ist, also  $0 < \chi_D < 1$  erfüllt ist. Der Gleichgewichtszustand wird also erreicht, wenn die Löcherkonzentration bei nicht aufgespaltenen Fermienergie die Bedingung in Gleichung 6.6 erfüllt. Diese Löcherkonzentration wird im Folgenden als  $p_0^{eq}$  bezeichnet. Im Gleichgewicht liegt also das Umladeniveau  $E_0^D$  des Donators  $D$  bei der Fermienergie und es gilt  $E_0^D = E_F - E_V$ . Ohne Ladungsträgergeneration ist das Fermienergie bei  $E_F = E_D + E_V$  gepinnt (Abbildung 6.5 a).

Ist der Donator mit der Wahrscheinlichkeit  $\chi_D = 1$  besetzt (rein hypothetisch), also ungeladen, muss die Besetzungswahrscheinlichkeit des Akzeptors die Bedingung  $0 < \chi_A < 1$  erfüllen und das Fermienergie ist ohne Ladungsträgergeneration bei  $E_F = E_A + E_V$  gepinnt (Abbildung 6.5 b).

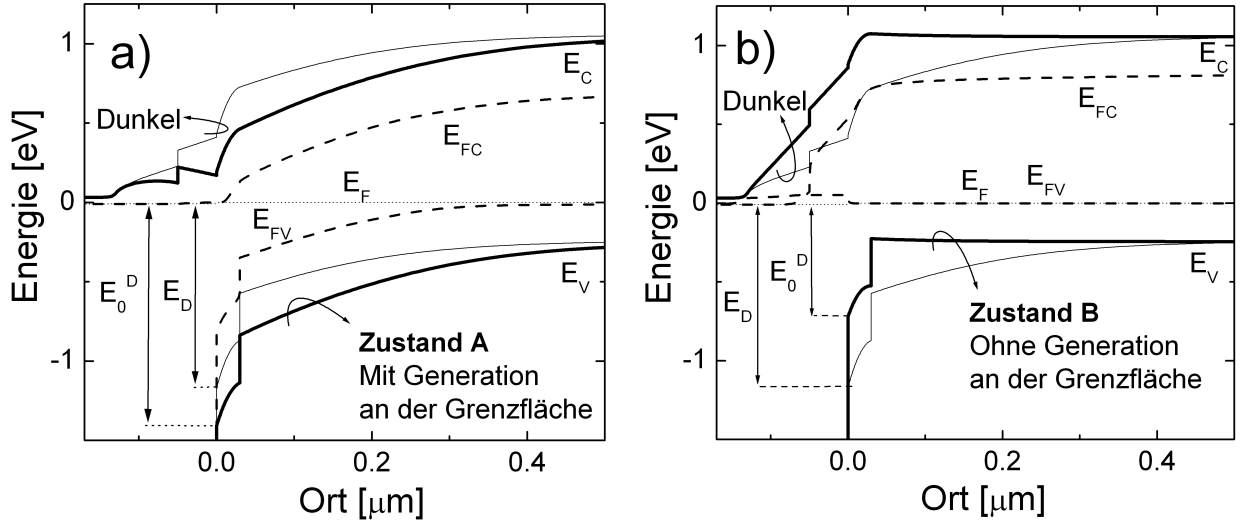


Abbildung 6.6: a) Dünne Linien beschreiben den Zustand ohne Ladungsträgergeneration und dicke Linien den Zustand bei Einstrahlung im Bereich der Grenzfläche mit Ladungsträgergeneration in der Defektschicht. Die an der Grenzfläche generierten Löcher bewirken eine Verschiebung des Umladungsniveaus  $E_0^D$  an dem das Fermi-niveau an der Grenzfläche gepinnt ist zum Leitungsband. Dadurch wird die Bandverbiegung und die Raumladungsweite erhöht. b) Dünne Linien beschreiben den Zustand ohne Ladungsträgergeneration und dicke Linien den Zustand bei Einstrahlung im neutralen Bereich ohne Ladungsträgergeneration an der Grenzfläche. Die sich durch den Strom aus dem neutralen Bereich an der Grenzfläche ansammelnden Elektronen bewirken eine Verschiebung von  $E_0^D$  zum Valenzband und damit eine Abnahme der Bandverbiegung. Für  $E_0^D < \epsilon_F + \Delta E_V + \Delta V_{DL}$  kommt es zur Bildung einer Barriere im Leitungsband.

Bei Ladungsträgergeneration verschiebt sich das Umladungsniveau  $E_0^D$  durch die Anwesenheit der Zusatzladungsträger  $\delta n$  und  $\delta p$  gegenüber dem Defektniveau  $E_D$ . Bei den für die Simulation verwendeten Einfangquerschnitten des Akzeptors  $A$  und den auftretenden Zusatzladungsträgerkonzentrationen verschiebt sich dessen Umladungsniveau nicht und es gilt immer  $E_0^A = E_A$ . Für  $E_A < E_0^D$  gilt  $E_F = E_V + E_0^D$  (Abbildung 6.6 a) und für  $E_0^D < E_0^A$  wäre das Fermi-niveau bei  $E_F = E_V + E_A$  gepinnt.

Für die Modellierung der Messergebnisse innerhalb dieses Modells ist die Ausbildung einer Barriere im Leitungsband bei fehlender Generation in der Defektschicht, wie er in Abbildung 6.6 b dargestellt ist, von entscheidender Bedeutung. Die Umkehrung des Feldes bewirkt, dass die generierten Elektronen nur zu einem geringen Teil das p-Gebiet verlassen können. Ein Großteil der Elektronen rekombiniert in diesem Zustand im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ .

Für die Ausbildung einer Barriere im Leitungsband gibt es zwei Bedingungen:

1. Das Akzeptorniveau  $E_A$  muss unterhalb der Fermienergie im neutralen p-Gebiet liegen:

$$E_A < \epsilon_F + \Delta E_V$$

2. Für das Umladungsniveau des Grenzflächendonators muss gelten:

$$E_0^D < \epsilon_F + \Delta E_V + \Delta V_{DL}$$

Die entscheidende Wirkungsweise des Grenzflächendonators zur Modellierung der experimentellen Daten ist, dass sich sein Umladungsniveau bei Ladungsträgergeneration in der Defektschicht zum Leitungsband verschiebt, wodurch die Bandverbiegung erhöht wird (Abbildung 6.6 a) und bei fehlender Generation in der Defektschicht zum Valenzband verschiebt, wodurch die Bandverbiegung abnimmt (Abbildung 6.6 b). Unterschreitet das Umladungsniveau den Grenzwert  $\epsilon_F + \Delta E_V + \Delta V_{DL}$  kommt es zur Ausbildung einer Barriere im Leitungsband und dadurch zu einer dramatischen Abnahme des Stroms. Hier zeigt sich bereits die Bedeutung des abgesenkten Valenzbands der Defektschicht in diesem Modell.

Um die für dieses Verhalten notwendigen Eigenschaften des Donators abschätzen zu können, wird im Folgenden die durch Gleichung 6.6 gegebene Abhängigkeit des Umladungsniveaus von den Zusatzladungsträgerkonzentrationen  $\delta n$  und  $\delta p$  analysiert.

In Abbildung 6.7 ist die Lösung der Gleichung 6.6 für die im Gleichgewicht vorhandene Löcherkonzentration  $p_0^{eq}$  an der Grenzfläche (linke Achse) und das zugehörige Umladungsniveau  $E_0^D = kT (\ln(N_V) - \ln(p_0^{eq}))$  und damit  $E_F - E_V$  im Gleichgewicht (rechte Achse) in Abhängigkeit von der Zusatzelektronenkonzentration  $\delta n$  an der Grenzfläche dargestellt. Die Kurve beschreibt den Fall, dass in der Defektschicht keine Ladungsträger generiert werden, also für  $\delta p = 0$ . Die Berechnung erfolgte mit den in Tabelle A.1 und Tabelle A.2 zusammengefassten Parametern. Die Näherungen der Lösung in den verschiedenen Grenzfällen sind durch gestrichelte Linie dargestellt.

Für  $\delta n < n^*$  bleibt das Fermi-niveau bei dem Defektniveau  $E_D$ . In diesem Bereich gilt also  $p_0^{eq} = p^*$  unabhängig von  $\delta n$ . Nimmt  $\delta n$  auf einen Wert  $\delta n > n^*$  zu, steigt  $p_0^{eq}$  mit  $p_0^{eq} = \sigma \delta n$  an. Das Fermi-niveau verschiebt sich also zum Valenzband. Bei einer Zusatzelektronenkonzentration von

$$\delta n > \frac{N_V}{\sigma} \exp[-(\epsilon_F + \Delta E_V + \Delta V_{DL}) / kT] \quad (6.7)$$

kommt es zur Barrierenbildung.



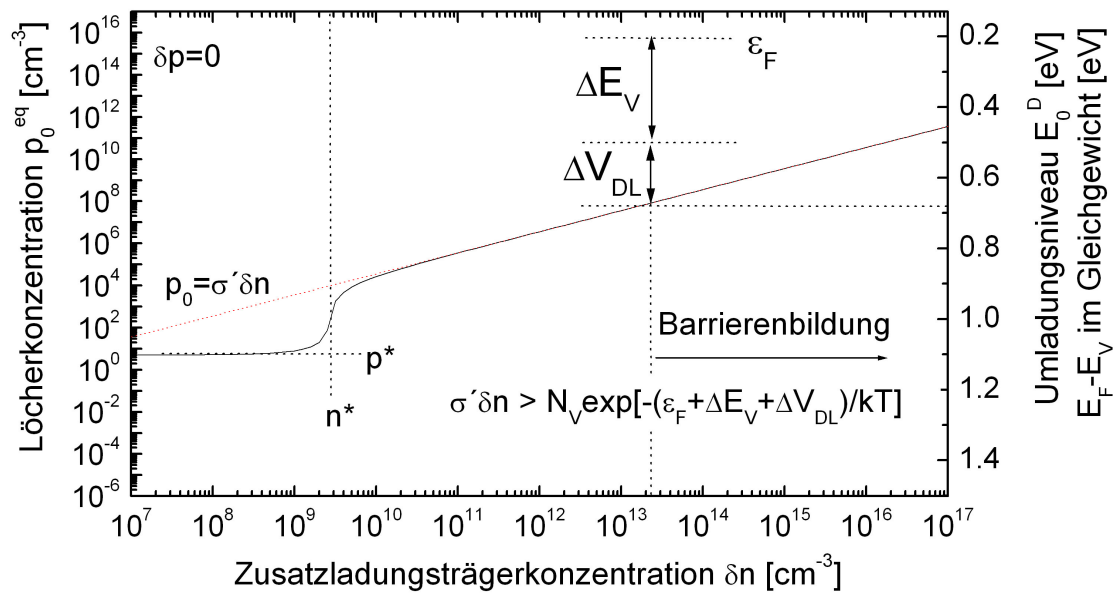


Abbildung 6.7: Lösung der Gleichung 6.6 für die in Tabelle A.1 und A.2 zusammengefassten Parameter mit  $\sigma = 3.6 \times 10^{-6}$  und  $\delta p = 0$  in Abhängigkeit von  $\delta n$ . Beschreibt die Verschiebung des Fermi-niveaus an der Grenzfläche bei Einstrahlung im neutralen Bereich ohne Ladungsträgergeneration in der Defektschicht mit zunehmender Stromdichte, die eine Zunahme der Zusatzladungsträger  $\delta n$  an der Grenzfläche bewirkt. Gilt die Bedingung in Gleichung 6.7, kommt es zur Ausbildung einer Barriere im Leitungsband.

Hier wird die Bedeutung der geringen Elektronenbeweglichkeit im CdS deutlich. Sie unterstützt die Zunahme von  $\delta n$  durch einen „Stau-effekt“ an der Grenzfläche. Eine Überprüfung der Simulationsergebnisse hat gezeigt, dass die Elektronenkonzentration an der Grenzfläche etwa dem aus Abbildung 6.7 entnehmbaren Wert von  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  entspricht.

Weiterhin kann eine Bedingung für das Energieniveau  $E_D$  des Donators abgeleitet werden. Bei einer maximalen Zusatzelektronenkonzentration von  $\delta n_{max}$  muss zur Barrierenbildung  $\delta n_{max} > N_C \exp[-(E_C - E_V - E_D)/kT]$  gelten. Befindet sich der Donator zu nah am Leitungsband, kann  $\delta n$  nicht größer werden als  $n^*$  und das Umladungsniveau verschiebt sich nicht.

Um das Verhalten des Fermi-niveaus bei Verschiebung des Einstrahlpunktes von der Grenzfläche zum Rückkontakt zu verstehen, ist in Abbildung 6.8  $p_0^{eq}$  in Abhängigkeit von  $\delta p$  dargestellt. Da  $\delta n$  hauptsächlich von dem Strom aus dem Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> herrührt und nur zu einem geringen Teil von den in der Defektschicht generierten Ladungsträgern, wurde  $\delta n = 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  konstant gehalten.

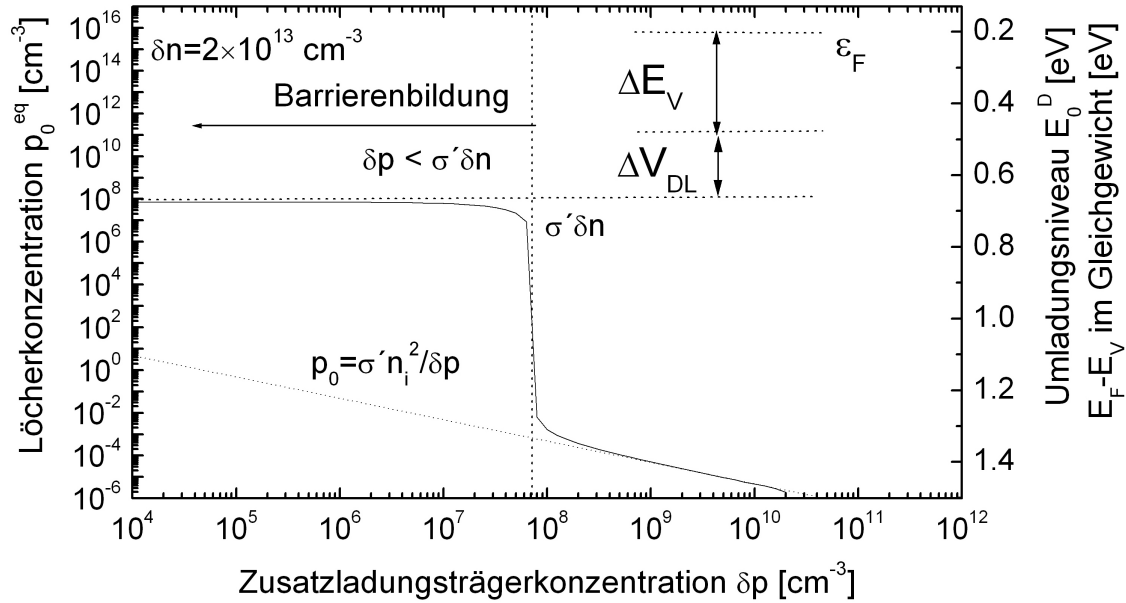


Abbildung 6.8: Lösung der Gleichung 6.6 für die in Tabelle A.1 und A.2 zusammengefassten Parameter mit  $\sigma = 3.6 \times 10^{-6}$  und  $\delta n = 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  in Abhängigkeit von  $\delta p$ . Beschreibt die Verschiebung des Fermi-niveaus an der Grenzfläche, wenn sich der Einstrahlpunkt von der Grenzfläche entfernt und dadurch  $\delta p$  abnimmt. Für  $\delta p > \sigma \delta n$  ist das Fermi-niveau zum Leitungsband und für  $\delta p < \sigma \delta n$  zum Valenzband verschoben.

Werden in der Defektschicht Ladungsträger generiert, so dass  $\delta p > \sigma \delta n$  gilt, ist das Fermi-niveau gegenüber dem Defektniveau zum Leitungsband verschoben, die Bandverbiegung und die Raumladungsweite gegenüber dem Gleichgewichtszustand ohne Ladungsträgergeneration also vergrößert (Abbildung 6.6 a).

Bei Verschiebung des Einstrahlpunktes zum Rückkontakt nimmt die Generationsrate in der Defektschicht ab und damit auch  $\delta p$  an der Grenzfläche. Dabei steigt  $p_0^{eq}$  gemäß  $p_0^{eq} = \sigma n_i^2 / \delta p$  an und die Bandverbiegung nimmt ab. Sinkt  $\delta p$  unter den Wert  $\sigma \delta n$ , verschiebt sich das Fermi-niveau sprunghaft zum Valenzband und der durch  $p_0^{eq} = \sigma \delta n$  charakterisierte Zustand mit einer Barriere im Leitungsband stellt sich ein (Abbildung 6.6 b).

Aus dem Grenzwert  $\delta p < \sigma \delta n$  zur Barriernbildung folgt, dass sich bei gleichem  $\delta n$  mit abnehmendem  $\sigma$  der Stromeinbruch zu einem größeren Abstand des Einstrahlpunktes von der Grenzfläche verschiebt. Ist  $\sigma$  zu klein, kann es aber bei gleichem  $\delta n$  nicht mehr zur Barriernbildung kommen.

Bei einer Zunahme von  $\sigma$  verschiebt sich der Einstrahlpunkt, bei dem der Stromeinbruch erfolgt, zur Grenzfläche. Wird  $\sigma$  zu groß, kann auch die maximale Zusatzlöcherkonzentra-

tion  $\delta p_{max}$  bei Ladungsträgergeneration in der Defektschicht die Barrierenbildung nicht verhindern und es kommt für  $\delta n > n^*$  immer zur Bildung einer Barriere, unabhängig vom Einstrahlpunkt. Daraus kann eine obere Grenze für  $\sigma$  abgeleitet werden, die sich zu  $\sigma < \delta p_{max}/\delta n_{max}$  ergibt.

### 6.1.4 Numerische Simulation der Stromprofile

Nachdem die prinzipielle Wirkungsweise der Grenzfläche im *defect-layer* Modell bei den JEBIC-Messungen im vorangegangenen Abschnitt analytisch beschrieben wurde, erfolgt in diesem Abschnitt die numerische Simulation der Stromprofile. Die Simulationen wurden mit dem an der Universität Gent entwickelten eindimensionalen Device-Simulator „SCAPS“ durchgeführt [74, 75]. Eine exakte Simulation der Messdaten kann nicht Ziel sein, da es sich um ein dreidimensionales Problem handelt, das Simulationsprogramm aber nur eindimensionale Probleme lösen kann. Es soll lediglich die prinzipielle Wirkungsweise der Grenzfläche bei den JEBIC-Messungen nachempfunden werden, um den Einfluss der Grenzfläche zu verstehen und bei der Auswertung der experimentellen Daten berücksichtigen zu können.

Die Materialparameter der einzelnen Schichten sind in Anhang A in Tabelle A.1 und die Defektparameter in Tabelle A.2 zusammengefasst. Die Generationsprofile wurden mit Gleichung 4.11 berechnet. Die absolute Generationsrate wurde so angepasst, dass die Zusatzladungsträgerkonzentration  $\delta n$  etwa dem in Abschnitt 4.2.3 berechneten Wert von  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  entspricht. Um die Simulationen bei den unterschiedlichen Strahlenergien besser vergleichen zu können, wurden die insgesamt generierten Ladungsträger bei den unterschiedlichen Strahlenergien konstant gehalten.

In Abbildung 6.9 werden die simulierten Stromprofile mit den experimentellen Messungen aus Abbildung 6.2 verglichen. Die Stromprofile können in zwei Bereiche eingeteilt werden. In Bereich A werden Ladungsträger in der Defektschicht generiert und die Heterostruktur befindet sich in dem in Abbildung 6.6 a dargestellten Zustand, in dem das Fermi-niveau zum Leitungsband verschoben ist und die Raumladungszone erweitert ist. Bei zunehmendem Abstand des Einstrahlpunktes von der Grenzfläche zum CdS wird Bereich B erreicht. Dabei nimmt die Generationsrate in der Defektschicht ab und die Heterostruktur geht in den in Abbildung 6.6 b dargestellten Zustand über. Bei dem Übergang von Bereich A zu B kommt es zu einer deutlichen Abnahme des Stroms, der aus der Abnahme der Raumladungszonenweite und bei Erreichen von Zustand B aus der Ausbildung einer Barriere für die Elektronen im Leitungsband resultiert.

Durch das mit der Strahlenergie breiter werdende Generationsprofil verschiebt sich der Übergang von Zustand A zu Zustand B zu einem größeren Abstand von der Grenzfläche.

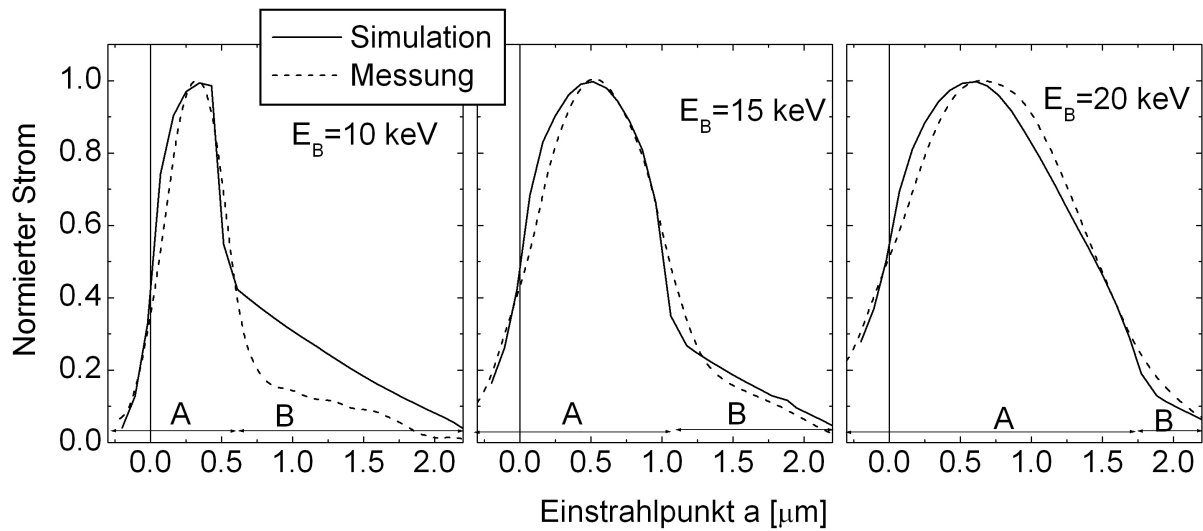


Abbildung 6.9: Vergleich der simulierten und experimentellen Stromprofile bei unterschiedlichen Strahlenergien im Zustand vor Bestrahlung. Mit dem defect-layer Modell kann die Verschiebung des Stromeinbruchs mit zunehmender Strahlenergie zu größeren Abständen von der Grenzfläche gut beschrieben werden.

Bei einer Strahlenergie von  $15 \text{ keV}$  entspricht das simulierte Stromprofil sehr gut dem experimentellen Stromprofil. Der Verlauf des Stromabfalls beim Übergang von Zustand A zu B wird sehr gut durch das Modell beschrieben und auch der fast lineare Abfall des Stroms in Bereich B wird sehr gut beschrieben. Bei einer Strahlenergie von  $10 \text{ keV}$  erfolgt der Stromeinbruch etwa im gleichen Abstand von der Grenzfläche wie bei dem experimentellen Stromprofil, allerdings nimmt der Strom im Experiment stärker ab. Bei einer Strahlenergie von  $20 \text{ keV}$  hingegen ist der Stromeinbruch beim Übergang von Bereich A zu B bei der Simulation deutlicher als im Experiment.

Da hier nicht Ziel ist die experimentellen Daten exakt zu simulieren, sondern den Einfluss der Form des Generationsprofils auf die JEBIC-Messung deutlich zu machen, wurden die Simulationen bei den unterschiedlichen Strahlenergien mit den gleichen Materialparametern durchgeführt. Bei den experimentellen Daten ist daher zu beachten, dass bei geringeren Strahlenergien die effektive Diffusionslänge wegen der geringeren Eindringtiefe geringer ist. Zusätzlich ist die Stromdichte an der Grenzfläche wegen der geringeren Breite der Generationsbirne bei geringeren Strahlenergien höher. Diese bei den Simulationen nicht berücksichtigten Einflüsse können dazu führen, dass der Stromeinbruch beim Übergang von Zustand A zu B mit zunehmender Strahlenergie weniger deutlich ist.

## 6.2 Persistenter Bestrahlungseffekt

### 6.2.1 Experimentelle Beobachtungen

Bei den Experimenten hat sich gezeigt, dass nach längerer Bestrahlung der Stromeinbruch nicht mehr auftritt. Eine Variation des Bestrahlungsortes ergab, dass nur eine Bestrahlung der Grenzfläche zu einer Verbesserung der Stromsammmlung im  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  führt. Diese Beobachtung unterstützt die Schlussfolgerung, dass der Stromeinbruch auf einer Eigenschaft der Grenzfläche beruht. In Abbildung 6.10 sind die Stromprofile aus Abbildung 6.2 und zusätzlich die Stromprofile an der gleichen Stelle nach einer einminütigen Bestrahlung mit einer Strahlenergie von  $E_B = 15 \text{ keV}$  und einer Stromstärke von  $I_B = 0.1 \text{ nA}$  dargestellt. Um eine Veränderung der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche als Ursache für den Bestrahlungseffekt auszuschließen, wurde nur im  $\text{ZnO}$  eingestrahlt, wobei durch die Breite der Generationsbirne auch die Grenzfläche zum  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  im bestrahlten Bereich liegt. Nach der Bestrahlung kommt es nicht mehr zu dem Stromeinbruch und das Stromsignal im Maximum nimmt zu.

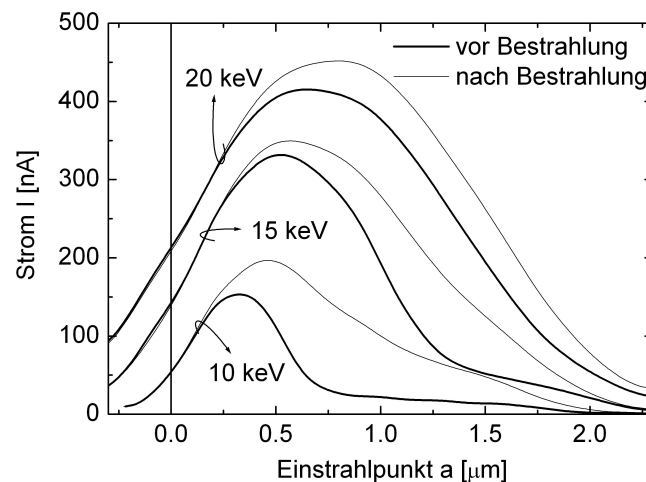


Abbildung 6.10: Vergleich der Stromprofile vor Bestrahlung aus Abbildung 6.2 (dicke Linien) mit den Stromprofilen nach Bestrahlung (dünne Linien) der Grenzfläche mit  $E_B = 15 \text{ keV}$  und  $I_B = 0.1 \text{ nA}$  für eine Minute. Nach Bestrahlung kommt es nicht mehr zu dem Stromeinbruch und der Strom nimmt im Maximum zu. Da nur eine Bestrahlung der Grenzfläche zu einer Aufhebung des Stromeinbruchs führt kann auf eine Eigenschaft der Grenzfläche als Ursache für den Stromeinbruch geschlossen werden.

Die experimentellen Beobachtungen dieses Abschnittes können ebenfalls innerhalb des

*defect-layer* Modells erklärt werden. Im folgenden Abschnitt wird die Auswirkung der Bestrahlung, die zu dem experimentell beobachteten Verhalten führt analytisch beschrieben.

## 6.2.2 Analytische Beschreibung

Die Annahme, dass die Beschaffenheit der Grenzfläche des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> zum CdS die JEBIC-Messungen beeinflusst, basiert auf zwei experimentellen Beobachtungen. Erstens aufgrund der Abhängigkeit der Stromsammlung in der gesamten Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schicht von der Generationsrate an der Grenzfläche zum CdS, und zweitens wegen der Aufhebung dieses Effekts durch Bestrahlung der Grenzfläche. Die Bedeutung der Generationsrate an der Grenzfläche resultiert in dem oben beschriebenen Modell aus der Verschiebung des Umladungsniveaus des Grenzflächendonators zum Valenz- bzw. Leitungsband bei Veränderung der Zusatzladungsträgerkonzentrationen  $\delta n$  und  $\delta p$  an der Grenzfläche. Diese Eigenschaft des Grenzflächendonators ist durch dessen energetische Lage und seine Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher bedingt. Unter der Annahme, dass diese Eigenschaften des Donators  $D$  von der Bestrahlung unbeeinflusst bleiben, kann eine Barrierenbildung bei fehlender Generation an der Grenzfläche nur durch die Aufhebung der Bedingung

$$d^{DL} N_A^{DL} \gg d^{CdS} N_D^{CdS} + d^{i-ZnO} N_D^{i-ZnO} \quad (6.8)$$

verhindert werden. Ist die Bedingung in Gleichung 6.8 nicht erfüllt, wird bei Verschiebung des Umladungsniveaus des Donators zum Valenzband auch bei  $\chi_D = 1$  die Ladungsneutralität für den Zustand

$$W^{CIS} N_A^{CIS} + d^{DL} \chi_A N_A^{DL} = d^{CdS} N_D^{CdS} + d^{i-ZnO} N_D^{i-ZnO} + W^{ZnO} N_D^{ZnO} \quad (6.9)$$

erreicht.

Nach Gleichung 6.9 kann also die Bestrahlung der Grenzfläche zwei mögliche Auswirkungen haben: Entweder eine Verringerung der Konzentration  $N_A^{DL}$  des Akzeptors  $A$  oder eine Erhöhung der Konzentration  $N_D^{CdS}$  der Donatoren im CdS, so dass

$$d^{DL} N_A^{DL} \approx d^{CdS} N_D^{CdS} + d^{i-ZnO} N_D^{i-ZnO} \quad (6.10)$$

erfüllt ist.

Die möglichen Prozesse, die zu einer Veränderung der Ladungsdichten führen können werden in Abschnitt 6.2.5 diskutiert. Das Simulationsprogramm bietet die Möglichkeit, Defekte als neutral zu definieren, die dann unabhängig von ihrer Besetzungswahrscheinlichkeit nicht zur Ladungsdichte beitragen. Hier wird zur Simulation der veränderten Ladungsdichte in der Defektschicht die Konzentration des Akzeptors  $A$  konstant gehalten,

um den Einfluss auf die Rekombination nicht zu verändern, ein Teil der Defekte aber als neutral definiert. Die Erhöhung der Ladungsdichte im CdS wird durch eine Erhöhung der flachen Dotierung simuliert.

In Abbildung 6.11 sind die Banddiagramme der Heterostruktur in den Zuständen ohne Generation, A (mit Ladungsträgergeneration an der Grenzfläche) und B (ohne Ladungsträgergeneration an der Grenzfläche) in den zwei möglichen Konfigurationen nach Bestrahlung dargestellt. In Abbildung 6.11 a wurde die Akzeptorkonzentration  $N_A^{DL}$  von  $2.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  auf  $0 \text{ cm}^{-3}$  reduziert und in Abbildung 6.11 b die Konzentration  $N_D^{CdS}$  von  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  auf  $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erhöht.

Für beide Konfigurationen kommt es in Zustand B nicht zur Ausbildung einer Barriere im Leitungsband, im Gegensatz zu Abbildung 6.6 b. In beiden Fällen kann durch Erfüllung der Bedingung in Gleichung 6.10 der durch Gleichung 6.9 gegebene Gleichgewichtszustand bei voll besetztem, also ungeladenem Grenzflächendonator erreicht werden. In Zustand A ist für beide Konfigurationen die Raumladungsweite gegenüber dem Zustand

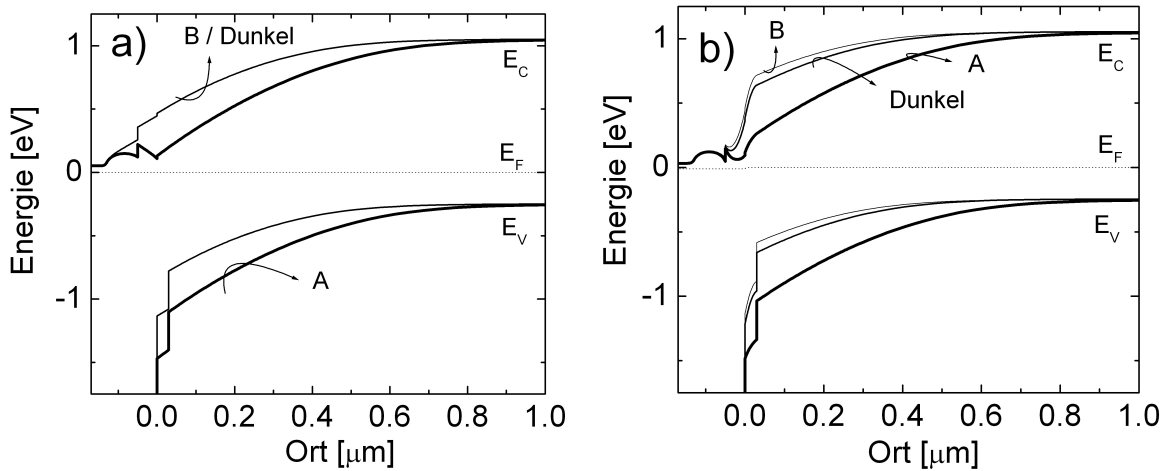


Abbildung 6.11: *Banddiagramme der zwei möglichen Konfigurationen nach Bestrahlung der Grenzfläche in den Zuständen A (mit Generation an der Grenzfläche), B (ohne Generation an der Grenzfläche) und ohne Generation. a) Akzeptorkonzentration durch Bestrahlung auf  $N_A^{DL} = 0 \text{ cm}^{-3}$  verringert und b) Donatorkonzentration im CdS durch Bestrahlung auf  $N_D^{CdS} = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erhöht.*

ohne Ladungsträgergeneration erhöht. Die Zunahme der Raumladungszone resultiert aus der Verschiebung des Fermi-niveaus zum Leitungsband wie in Abbildung 6.6 a. Bei der Konfiguration mit erhöhter Donatorkonzentration im CdS bewirkt zusätzlich eine Abnahme der Besetzungswahrscheinlichkeit  $\chi_A$  des Akzeptors durch die Anwesenheit der Zusatzlö-

cherkonzentration  $\delta p$  bei Ladungsträgergeneration in der Defektschicht eine Zunahme der Raumladungsweite. Dieser Effekt hängt von der energetischen Lage des Akzeptors und den Einfangquerschnitten für Elektronen und Löcher ab. Für einen flachen Akzeptor tritt der Effekt nicht auf. Zusätzlich muss der Besetzungszustand des Akzeptors durch die Lage des Löcherferminiveaus bestimmt sein, also  $\sigma_n < \sigma_p$  gelten.

Die Auswirkung der Abhängigkeit der Raumladungszonenweite von den Generationsbedingungen auf die Stromprofile wird in Abschnitt 6.2.4 numerisch simuliert und ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Die Variation der Raumladungsweite bei Veränderung des Einstrahlpunktes wird in Abschnitt 6.3 experimentell bestätigt und muss bei der quantitativen Auswertung der experimentellen Daten berücksichtigt werden.

### 6.2.3 Numerische Simulation

In Abschnitt 6.2.2 wurde dargelegt, dass die mögliche Wirkungsweise der Bestrahlung in der Angleichung der Ladungsdichten in der Defektschicht und dem CdS besteht. Das führt dazu, dass die Ladungsneutralität gemäß Gleichung 6.9 erreicht werden kann, ohne dass der Grenzflächendonator teilweise unbesetzt sein muss, um die Ladung des Akzeptors zu kompensieren. Zunächst soll entschieden werden, welche der beiden in Abschnitt 6.2.2 genannten Veränderungen zur Angleichung der Ladungsdichten in der Defektschicht und dem CdS die Auswirkung der Bestrahlung besser beschreibt. Dazu wurden Stromprofile mit dem in Tabelle A.1 zusammengefassten Parametersatz simuliert, wobei im ersten Fall die Akzeptordichte in der Defektschicht auf  $N_A^{DL} = 0$  verringert wurde und im zweiten Fall die Donatordichte im CdS auf  $N_D^{CdS} = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erhöht wurde. Da der für die folgende Betrachtung relevante Zustand der mit Ladungsträgergeneration in der Defektschicht ist, wurden die Simulationen für eine Strahlenergie von  $E_B = 20 \text{ keV}$  durchgeführt, bei der Bereich A am größten ist. Die so gewonnenen Stromprofile werden in Abbildung 6.12 a mit dem Stromprofil vor Bestrahlung verglichen.

In beiden Fällen tritt der Stromeinbruch beim Übergang von Bereich A zu B wie erwartet nicht mehr auf. Der Unterschied der beiden Konfigurationen besteht darin, dass bei einer Verringerung der Akzeptordichte in der Defektschicht der Strom insgesamt größer wird, wohingegen bei einer Erhöhung der Donatordichte im CdS der Strom in Bereich A fast exakt dem Strom vor Bestrahlung entspricht. Dieser Unterschied wird verständlich, wenn man die in Abbildung 6.12 b dargestellten Banddiagramme der Heterostruktur für die verschiedenen Konfigurationen in Zustand A vergleicht. Bei einer Erhöhung der Donatordichte im CdS verändert sich das Banddiagramm gegenüber dem unbestrahlten Fall unter diesen Generationsbedingungen nicht deutlich. Die Akzeptoren in der Defektschicht sind teilwei-



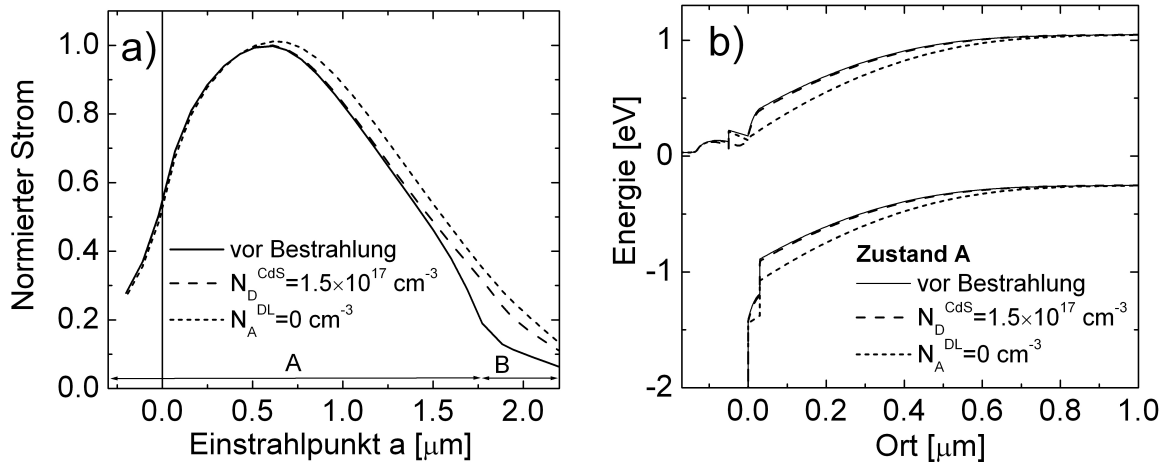


Abbildung 6.12: a) Simulation der Stromprofile in den zwei möglichen Konfigurationen nach Bestrahlung der Grenzfläche mit auf  $N_A^{DL} = 0 \text{ cm}^{-3}$  verringerter Akzeptorkonzentration in der Defektschicht und mit auf  $N_D^{CdS} = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erhöhter Donatorkonzentration im CdS. In beiden Konfigurationen nach Bestrahlung kommt es beim Übergang von Zustand A zu B nicht mehr zu einem Stromeinbruch. Bei verringerter Akzeptordichte in der DL nimmt der Strom im Gegensatz zu der Konfiguration mit erhöhter Donatordichte im CdS auch in Bereich A zu. b) Die Zunahme der Raumladungsweite bei Verringerung der Akzeptorkonzentration in der Defektschicht kann die experimentell beobachtet Stromzunahme in Zustand A gegenüber dem unbestrahlten Fall erklären (Abbildung 6.10).

se besetzt, so dass es zu einem erheblichen Potentialabfall in der Defektschicht kommt. Für die Konfiguration mit verringerter Akzeptordichte in der Defektschicht tritt dieser Potentialabfall nicht auf und die Raumladungsweite ist gegenüber dem unbestrahlten Fall erhöht, was zu der Zunahme des Stroms in Bereich A gegenüber dem unbestrahlten Fall führt. Da die experimentellen Stromprofile in Abbildung 6.10 eine deutliche Stromzunahme nach Bestrahlung in Bereich A zeigen, spricht dies für eine Abnahme der Akzeptordichte in der Defektschicht durch die Bestrahlung. Die experimentell beobachtete Stromzunahme ist noch deutlicher als die bei den simulierten Stromprofilen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass nicht nur die Akzeptordichte in der Defektschicht, sondern auch die Akzeptordichte im bestrahlten Bereich des  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  abnimmt.

Im Folgenden wird für die Auswirkung der Bestrahlung eine Abnahme der Akzeptordichte in der Defektschicht angenommen. Um die Abhängigkeit der Stromprofile von der Akzeptordichte in der Defektschicht zu simulieren wurde ein Teil der Akzeptoren in der Defektschicht als neutral definiert, so dass bei der ersten Simulation in Abbildung 6.13 eine

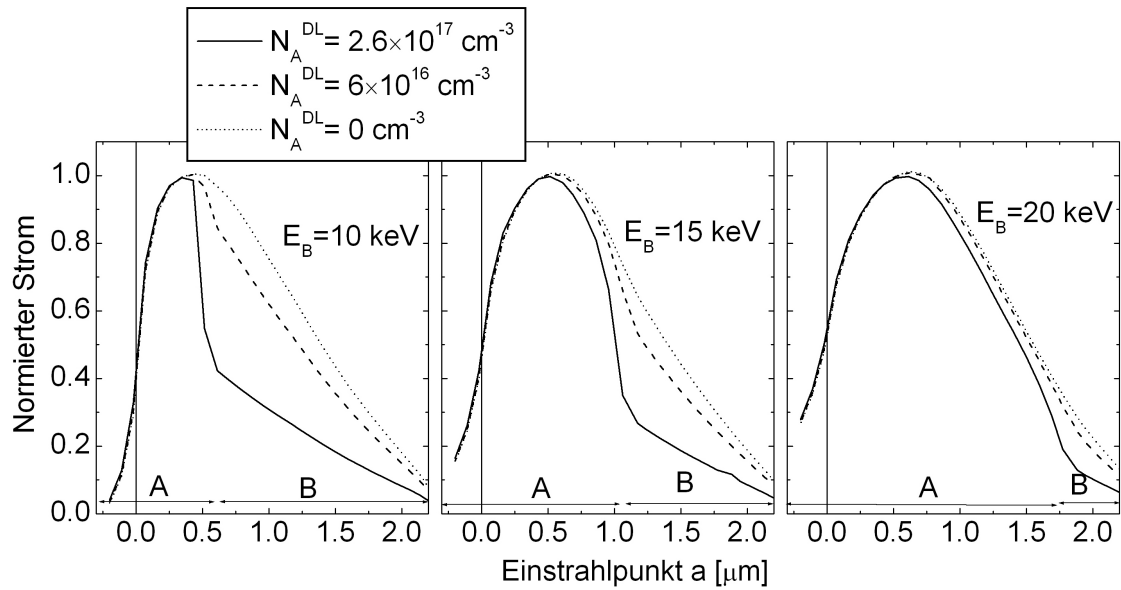


Abbildung 6.13: Simulation der Stromprofile für unterschiedliche Strahlenergien in Abhängigkeit von der Akzeptorkonzentration in der Defektschicht. Mit abnehmender Akzeptorkonzentration wird der Stromabfall beim Übergang von Bereich A zu B geringer.

Dichte  $N_A^{DL} = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  an akzeptorartigen Störstellen und in der zweiten Simulation keine akzeptorartigen Störstellen mehr vorhanden sind. In Abbildung 6.13 werden die simulierten Stromprofile nach Bestrahlung mit den Stromprofilen vor Bestrahlung aus Abbildung 6.9 verglichen. Mit abnehmender Dichte an akzeptorartigen Störstellen in der Defektschicht wird der Stromeinbruch beim Übergang von Bereich A zu B schwächer. Im Zustand nach Bestrahlung kommt es nicht zur Ausbildung einer Barriere wie in Abbildung 6.6 b dargestellt, sondern der Strom nimmt nur wegen der kleiner werdenden Raumladungszone beim Übergang von Zustand A zu B ab (Abbildung 6.11 a).

## 6.2.4 Einfluss des Grenzflächendefekts nach Bestrahlung

Um den Einfluss des Grenzflächendefekts nach Bestrahlung deutlich zu machen, werden in Abbildung 6.14 a die mit  $E_B = 15 \text{ keV}$  simulierten Stromprofile im Zustand nach Bestrahlung mit donatorartigem und mit neutralem Grenzflächendefekt verglichen. Zusätzlich sind in Abbildung 6.14 b die Bandverläufe im Zustand nach Bestrahlung für einen neutralen und einen donatorartigen Grenzflächendefekt in den Zuständen A (mit Generation an der Grenzfläche) und B (ohne Generation an der Grenzfläche) dargestellt.

Bei einem neutralen Grenzflächendefekt hat dessen Besetzungswahrscheinlichkeit keinen

Einfluss auf den Bandverlauf und der Bandverlauf ist, unabhängig von der Generationsrate an der Grenzfläche, für die Zustände A und B gleich. Mit einem donatorartigem Grenzflächendefekt kommt es durch die Verschiebung des Fermi-niveaus zum Leitungsband in Zustand A zu einer Erhöhung der Bandverbiegung in Zustand A gegenüber Zustand B.

Um die Stromprofile zu vergleichen müssen drei Bereiche unterschieden werden:

1. In Bereich B wird der Gleichgewichtszustand bei voll besetztem Grenzflächendefekt erreicht. Der Grenzflächendefekt ist also in beiden Konfigurationen neutral, so dass es keinen Unterschied in den Bandverläufen zwischen den Konfigurationen mit neutralem und donatorartigem Grenzflächendefekt gibt (Abbildung 6.14 b). Als Konsequenz sind in Bereich B auch die Stromprofile mit donatorartigem und neutralem Grenzflächendefekt gleich (Abbildung 6.14 a).
2. In Bereich A ist die Raumladungsweite mit donatorartigem Grenzflächendefekt gegenüber dem Zustand mit neutralem Grenzflächendefekt erhöht (Abbildung 6.14 b). Daraus resultiert eine erhöhte Stromsammlung in Bereich A mit donatorartigem Grenzflächendefekt gegenüber der mit neutralem Grenzflächendefekt. Diese Stromerhöhung wird in Abschnitt 6.3 experimentell nachgewiesen und muss bei der Auswertung der Stromprofile berücksichtigt werden.
3. Bei Einstrahlung im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  nahe der Grenzfläche und im  $\text{ZnO}$  ist der Strom mit donatorartigem Grenzflächendefekt kleiner als der Strom mit neutralem Grenzflächendefekt (Abbildung 6.14 a). Dieser Unterschied kann mit einer schlechteren Sammlung der im  $\text{CdS}$  und  $\text{ZnO}$  generierten Löcher mit donatorartigem Grenzflächendefekt erklärt werden. Für die Simulationen wurde eine hohe Defektdichte im  $i\text{-ZnO}$  und  $\text{ZnO:Al}$  angenommen, die zu einer Diffusionslänge von nur  $16 \text{ nm}$  führt. Dennoch sollte es bei Ausbildung einer Raumladungszone im  $\text{ZnO}$  zu einer merklichen Stromsammlung aus diesem Bereich kommen. Während mit neutralem Grenzflächendefekt sich die Raumladungszone in das  $\text{CdS}$  und  $\text{ZnO}$  erstreckt, kommt es mit einem donatorartigen Grenzflächendefekt durch die erhöhte Bandverbiegung in Zustand A zu einer Abnahme der Bandverbiegung im  $\text{ZnO}$  und zu einer Feldumkehr im  $\text{CdS}$ , wodurch eine Barriere für die im  $\text{ZnO}$  und  $\text{CdS}$  generierten Löcher entsteht (Abbildung 6.14 b). Das simulierte Stromprofil mit donatorartigem Grenzflächendefekt stimmt im Bereich der Grenzfläche sehr gut mit der Faltung einer stufenförmigen Sammlungswahrscheinlichkeit, die an der Grenzfläche zwischen  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  und  $\text{CdS}$  von 0 auf 1 ansteigt, überein. Der Strombeitrag aus dem  $\text{ZnO}$  ist mit donatorartigem Grenzflächendefekt also unterdrückt.

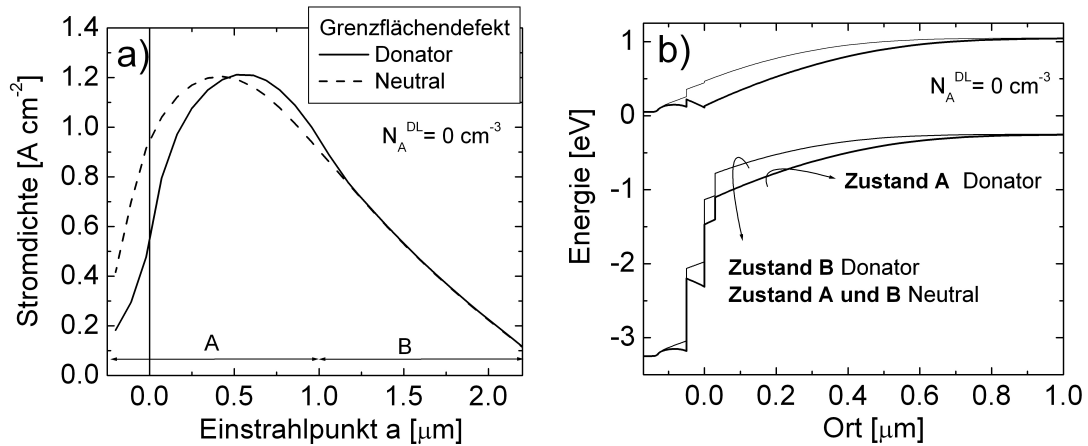


Abbildung 6.14: a) Vergleich der simulierten Stromprofile für einen neutralen und einen donatorartigen Grenzflächendefekt im Zustand nach Bestrahlung. b) Bandverläufe im Zustand nach Bestrahlung mit neutralem und donatorartigem Grenzflächendefekt in den Zuständen A (mit Generation an der Grenzfläche) und B (ohne Generation an der Grenzfläche). Für einen donatorartigen Grenzflächendefekt führt die Verschiebung des Fermi-niveaus in Bereich A zum Leitungsband zu einer Erhöhung des Stroms durch eine Aufweitung der Raumladungszone und gleichzeitig zu einer Unterdrückung des Stroms aus dem ZnO durch die Feldumkehr im CdS.

Die Tatsache, dass die experimentellen Stromprofile bei Einstrahlung im ZnO sehr gut mit den simulierten Stromprofilen mit donatorartigem Grenzflächendefekt übereinstimmen (Abbildung 6.9) deutet darauf hin, dass auch bei den experimentellen Messungen die Stromsammlung im ZnO durch eine Feldumkehr im CdS verhindert wird.

Der Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Stromprofilen in Abbildung 6.9 zeigt eine systematische Abweichung der experimentellen Daten zu geringeren Strömen bei Einstrahlung im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> nahe der Grenzfläche zum CdS. Eine Entfaltung der simulierten Stromprofile würde zu einem stufenförmigen Verlauf der Sammlungswahrscheinlichkeit an der Grenzfläche führen. Der geringere experimentell beobachtete Strom bei Einstrahlung im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> nahe der Grenzfläche zum CdS führt bei der Entfaltung zu einer endlichen Sammlungswahrscheinlichkeit im ZnO und zu einem Abfall der Sammlungswahrscheinlichkeit im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> zur CdS Grenzfläche hin (Abbildung 6.17). Dieses experimentelle Ergebnis steht im Widerspruch zu den Vorhersagen des hier dargestellten Modells. Dieser Widerspruch kann aufgehoben werden, wenn der Stromverlust bei Einstrahlung im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> nahe der CdS Grenzfläche als Artefakt interpretiert wird. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 6.3 diskutiert.

## 6.2.5 Defektchemische Interpretation

Die Veränderung des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  durch die Bestrahlung mit den Primärelektronen des Elektronenstrahls kann grundsätzlich auf zwei unterschiedlichen Arten der Wechselwirkung beruhen. Erstens der direkten Wechselwirkung mit den Primärelektronen des Elektronenstrahls, oder zweitens auf indirekte Weise durch die Wechselwirkung mit den durch die Primärelektronen generierten freien Ladungsträgern.

### Wechselwirkung mit Primärelektronen

Die Überlegungen in Abschnitt 6.1 deuten darauf hin, dass die Bestrahlung mit Elektronen mit Energien größer  $15 \text{ keV}$  zu einer Abnahme der effektiven Akzeptordichte in der Defektschicht und im  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  führt. Die erforderliche Auswirkung der Bestrahlung ist eine Abnahme der effektiven negativen Ladungsdichte. Die Erzeugung von ionisierten Donatoren würde durch die Zunahme der positiven Ladungsdichte bei gleichbleibender Akzeptordichte eine Abnahme der effektiven negativen Ladungsdichte bewirken. Ein erster möglicher Prozess zur Erzeugung eines Donators könnte sein, ein Atom von seinem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz zu verlagern und damit ein Frenkelpaar zu erzeugen. Für diesen Prozess ist ein erheblicher Energieübertrag eines Primärelektrons auf das Atom nötig. Wegen der geringen Masse des Elektrons im Vergleich zur Atommasse, ist der Energieübertrag aber sehr gering, so dass eine Verlagerung eines Gitteratoms auf einen Zwischengitterplatz bei Strahlenergien von  $15 \text{ keV}$  nicht möglich ist [76].

Eine Abnahme der effektiven Akzeptordichte durch Bestrahlung bei JEBIC-Messungen wurde bereits von Matson et al. [77, 78] beobachtet. Matson erklärt die Abnahme der effektiven Akzeptordichte mit einer Zunahme der Kompensation. Die Kompensation in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  entsteht durch donatorartige  $In$  auf  $Cu$  ( $In_{Cu}$ )-Defekte. Diese können von Sauerstoff passiviert werden, so dass eine Oxidation des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  zu einer Erhöhung der effektiven p-Dotierung von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  führen würde. Könnte die Bindung des Sauerstoffs durch die „reduzierend“ wirkenden Primärelektronen aufgebrochen werden, würde die effektive p-Dotierung wieder abnehmen.

### Wechselwirkung mit freien Ladungsträgern

Entsteht die Veränderung der Transporteigenschaften der Heterostruktur unter Elektronenbestrahlung durch die Wechselwirkung mit den generierten freien Ladungsträgern, sollte ein Zusammenhang der Bestrahlungsmetastabilität mit den bekannten Metastabilitäten unter Beleuchtung mit Licht bestehen.

Die Beleuchtung mit Sonnenlicht [79, 80] hat im Gegensatz zu amorphem Silizium [81] in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen einen positiven Effekt auf den Wirkungsgrad. Beleuchtung mit weißem Licht erhöht die Leerlaufspannung und den Füllfaktor der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen. Um die Beleuchtungsmetastabilität zu verstehen, muss zwischen der Beleuchtung mit blauem Licht ( $\lambda < 480 \text{ nm}$ ) und der mit rotem Licht ( $\lambda > 680 \text{ nm}$ ) unterschieden werden [82, 83]. Während blaues Licht hauptsächlich den Füllfaktor verbessert und nur einen geringen Einfluss auf die Spannung hat, verbessert rotes Licht hauptsächlich die Spannung und nur zu einem geringen Teil den Füllfaktor [82, 84]. Die unterschiedliche Wirkungsweise der Beleuchtung mit unterschiedlichen spektralen Verteilungen resultiert aus der unterschiedlichen Absorption in der Heterostruktur. Blaues Licht wird hauptsächlich in der CdS Pufferschicht und im oberflächennahen Bereich des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorbiert, wohingegen rotes Licht hauptsächlich Ladungsträger im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Volumen generiert.

Die Auswirkung von rotem Licht wird durch den persistenten Einfang der im Volumen generierten Elektronen erklärt [85], der auch die in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> beobachteten persistente Photoleitung [86] bewirkt. Durch die Zunahme der effektiven p-Dotierung nimmt die Spannung zu. Die zunehmende p-Dotierung kann auch die unter Beleuchtung mit rotem Licht beobachtete Zunahme der Kapazität durch eine Abnahme der Raumladungsweite erklären.

Die Wirkungsweise von blauem Licht wird auf unterschiedliche Weise erklärt. Durch den persistenten Einfang von photogenerierten Löchern in der CdS Pufferschicht kann sich der Füllfaktor entweder durch eine erhöhte Leitfähigkeit des CdS oder durch eine Verringerung einer Barriere, die das CdS für Elektronen bildet, verbessern [82, 87].

Eine andere Erklärung geht von der Existenz einer stark p-dotierten Schicht an der Oberfläche des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> aus (*defect-layer* Modell), die unter Vorwärtsspannung eine Barriere für Elektronen bildet und dadurch zu Verlusten im Füllfaktor führen kann [88, 89]. Die Generation von Löchern im CdS und dem oberflächennahen Bereich des Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> führt zu einer Injektion von Löchern, die persistent in der Defektschicht eingefangen werden. Durch die Abnahme der negativen Ladungsdichte in der Defektschicht wird der Füllfaktor verbessert. Die Abnahme der negativen Ladungsdichte an der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Oberfläche und die damit verbundene Zunahme der Raumladungsweite kann die unter Beleuchtung mit blauem Licht beobachtete Abnahme der Kapazität erklären [83].

Ob die Injektionsbedingungen unter Elektronenbestrahlung mit der Beleuchtung mit blauem oder rotem Licht vergleichbar sind, hängt von dem Bestrahlungsort ab. Einstrahlung nahe der Grenzfläche ist mit der Beleuchtung mit blauem Licht vergleichbar und Einstrahlung im neutralen Bereich ohne Generation an der Grenzfläche ist mit der Beleuchtung mit rotem Licht vergleichbar. Da die persistente Veränderung unter Elektronenbestrahlung nur bei Einstrahlung nahe der Grenzfläche auftritt, sollte die Bestrahlungsmetastabilität

mit der Metastabilität unter Beleuchtung mit blauem Licht in Zusammenhang stehen.

Die in Abschnitt 6.2.3 gegebene Interpretation der Bestrahlungsmetastabilität ist exakt analog zu der Interpretation der Metastabilität unter Beleuchtung mit blauem Licht in Ref. [83]. Die Ladungsdichte in der Defektschicht nimmt ab, was zu einer Zunahme der Raumladungsweite führt, die in Ref. [83] mit einer Abnahme der Kapazität und bei der Bestrahlungsmetastabilität mit einer Zunahme des Stroms nachgewiesen wurde (Abbildung 6.12). Die Analogie zwischen der Bestrahlungsmetastabilität und der Metastabilität unter Beleuchtung mit blauem Licht deutet auf den persistenten Einfang von Löchern in der Defektschicht als Ursache für die Metastabilität hin.

### Defektchemische Interpretation

Für den dauerhaften Einfang eines Ladungsträgers ist eine hohe Energiebarriere für die anschließende Emission des Ladungsträgers erforderlich. Eine solche Energiebarriere kann durch Potentialfluktuationen entstehen [90]. Ein anderer Mechanismus, der zu einer Energiebarriere für die Emission oder den Einfang eines Ladungsträgers führt ist eine mit der Änderung des Besetzungszustandes verbundene strukturelle Umwandlung durch eine Gitterrelaxation, wie sie von AlGaAs [91] bekannt ist.

Eine mit der Änderung des Besetzungszustandes einhergehende strukturelle Umwandlung zeigt nach Berechnungen von Lany et al. [92] der Defektkomplex  $V_{Cu} + V_{Se}$  in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . Der Defekt  $V_{Cu} + V_{Se}$  kann sowohl einfach negativ als auch einfach positiv geladen sein, wobei sich die unterschiedlichen Besetzungszustände durch den Abstand benachbarter In Atome unterscheiden. Das Übergangsniveau  $\epsilon(+/-)$  von  $(V_{Cu} + V_{Se})^+$  zu  $(V_{Cu} + V_{Se})^- + 2h$  beträgt in  $\text{CuInSe}_2$   $\epsilon(+/-) = 0.31 \text{ eV}$ .

Die Existenz eines Defektes, der sowohl negativ als auch positiv geladen sein kann wurde auch experimentell beobachtet. Mit DLTS (**D**eep **L**evel **T**ransient **S**pectroscopy) haben Igalson et al. [93] einen Defekt beobachtet, der sich bei Elektroneninjektion (Anlegen einer Vorwärtsspannung) von einem flachen Donator in einen tiefen Akzeptor mit einem energetischen Abstand von  $E_a = 260 \text{ meV}$  von dem Valenzbandmaximum umwandelt. Die Annahme, dass es sich bei dem Akzeptor und dem Donator um den gleichen Defekt handelt, resultiert aus der Beobachtung, dass die Zunahme der Akzeptorkonzentration zu der Abnahme der Donatorkonzentration im Verhältnis 1:1 steht [93]. Das experimentell beobachtete Akzeptorniveau  $E_a = 260 \text{ meV}$  ist in guter Übereinstimmung mit dem Defektniveau  $E_a = 270 \text{ meV}$ , das der  $(V_{Cu} + V_{Se})^-$ -Defektkomplex nach den Berechnungen von Lany et al. [92] in der Bandlücke bildet.

Aus den Eigenschaften des  $V_{Cu} + V_{Se}$ -Defektkomplexes ergibt sich eine mögliche Interpre-

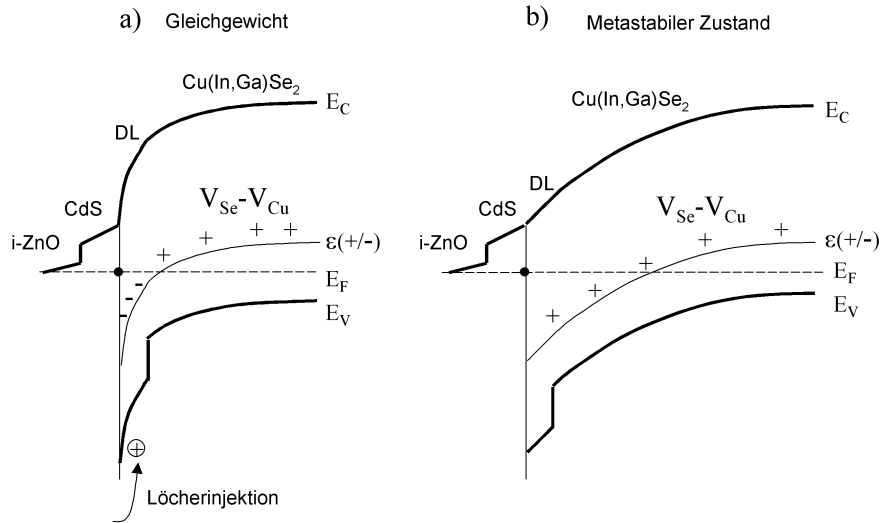


Abbildung 6.15: a) Im Gleichgewichtszustand befindet sich das Fermi-niveau an der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche über dem Übergangsniveau  $\epsilon(+/-) = 0.31 \text{ eV}$ , so dass  $V_{\text{Cu}} + V_{\text{Se}}$  an der Oberfläche negativ geladen ist. b) Bei Löcherinjektion kommt es zur Reaktion  $(V_{\text{Cu}} + V_{\text{Se}})^- + 2h \rightarrow (V_{\text{Cu}} + V_{\text{Se}})^+$ , die zu einer Abnahme der negativen Ladungsdichte im oberflächennahen Bereich des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  führt. Da die Umladung des Defektcomplexes  $V_{\text{Cu}} + V_{\text{Se}}$  mit einer strukturellen Umwandlung verbunden ist [92], ist die Änderung der Ladungsdichte persistent.

tation des persistenten Bestrahlungseffekts, die in Abbildung 6.15 dargestellt ist. Durch die Inversion der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche befindet sich das Fermi-niveau im oberflächennahen Bereich über dem Übergangsniveau  $\epsilon(+/-)$ , so dass der Defektcomplex im Gleichgewicht nahe der Oberfläche als  $(V_{\text{Cu}} + V_{\text{Se}})^-$  vorliegt (Abbildung 6.15a). Werden an der Grenzfläche Löcher injiziert, erfolgt die Reaktion  $(V_{\text{Cu}} + V_{\text{Se}})^- + 2h \rightarrow (V_{\text{Cu}} + V_{\text{Se}})^+$ , die zu einer Abnahme der negativen Ladungsdichte in der Defektschicht und damit zu einer Zunahme der Raumladungswerte führt (Abbildung 6.15b).

### 6.3 Ladungsträgersammlung bei elektronensrahlinduzierter Generation

Ziel der JEBIC-Messungen ist es die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit verschiedenen Ga-Gehalten zu bestimmen, um einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Qualität des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  und dessen Ga-Gehalt herzustellen.



Dazu stellt dieser Abschnitt die Ergebnisse der JEBIC-Messungen an drei Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen mit den Ga/(Ga+In)-Verhältnissen  $x = 0.3$ ,  $x = 0.46$  und  $x = 0.76$  dar. Abbildung 6.16 zeigt die Sekundärelektronenbilder der untersuchten Körner und die JEBIC-Messungen bei unterschiedlichen Strahlenergien. Bei den JEBIC Bildern entsprechen helle Pixel einem hohen Strom bei Einstrahlung am entsprechenden Ort. Es ist zu erkennen, dass die hellen Bereiche mit zunehmender Strahlenergie breiter werden. Dies folgt zum einen aus der zunehmenden Breite des Generationsprofils mit zunehmender Strahlenergie (Abschnitt 4.2.2) und zum anderen aus dem geringeren Einfluss der Grenzflächenrekombination an der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Oberfläche durch die mit der Strahlenergie zunehmende Eindringtiefe (Abschnitt 4.3.1).

In Abbildung 6.17 sind die aus den JEBIC Bildern entnommenen Stromprofile im Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> dargestellt. Aus ihnen wird durch Entfaltung nach dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Verfahren die Sammlungswahrscheinlichkeit  $\bar{\varphi}$  gewonnen, die ebenfalls jeweils für die einzelnen Strahlenergien in Abbildung 6.17 dargestellt ist.

Eine Bestimmung der absoluten Sammlungswahrscheinlichkeit ist nicht möglich, da Stromverluste auf dem Weg zum Kontakt auftreten, die von der Distanz des Kontaktes zu der bestrahlten Stelle abhängen. Diese Verluste können mit einem Modell beschrieben werden, in dem mehrere unbestrahlte Dioden, jeweils durch einen diskreten Serienwiderstand getrennt, parallel zur bestrahlten Diode geschaltet sind. Bei kleinen Strömen können die Kennlinien der unbestrahlten Dioden durch ihren Parallelwiderstand angenähert werden und es ergibt sich ein konstanter Verlustfaktor, der unabhängig ist von der Stromstärke. Für kleine Ströme bleibt die Form der Stromprofile und damit die Form der aus ihnen gewonnenen Sammlungswahrscheinlichkeit unbeeinflusst von den oben genannten Verlusten.

### **Sammlungswahrscheinlichkeit im Bereich der Grenzfläche**

Entsprechend den in Abschnitt 2.2.3 gemachten Annahmen würde man einen Verlauf der Sammlungswahrscheinlichkeit  $\bar{\varphi}(x)$  erwarten, wie er in Abbildung 6.20 dargestellt ist. Bedingt durch das Feld der Raumladungszone sollte  $\bar{\varphi}(x)$  in der Raumladungszone konstant sein. Anstelle des konstanten Verlaufs ergibt sich ein auffälliger Abfall von  $\bar{\varphi}(x)$  zur Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS-Grenzfläche hin und eine endliche Sammlungswahrscheinlichkeit im ZnO.

Die Stromsammlung bei Einstrahlung nahe der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS-Grenzfläche wurde schon in Abschnitt 6.2.4 diskutiert. Nach dem in diesem Abschnitt beschriebenen Modell würde man keinen Strombeitrag aus dem ZnO und perfekte Sammlung in der Raumladungszone erwarten. Der Abfall von  $\bar{\varphi}(x)$  zur Grenzfläche in Abbildung 6.17 bedarf also

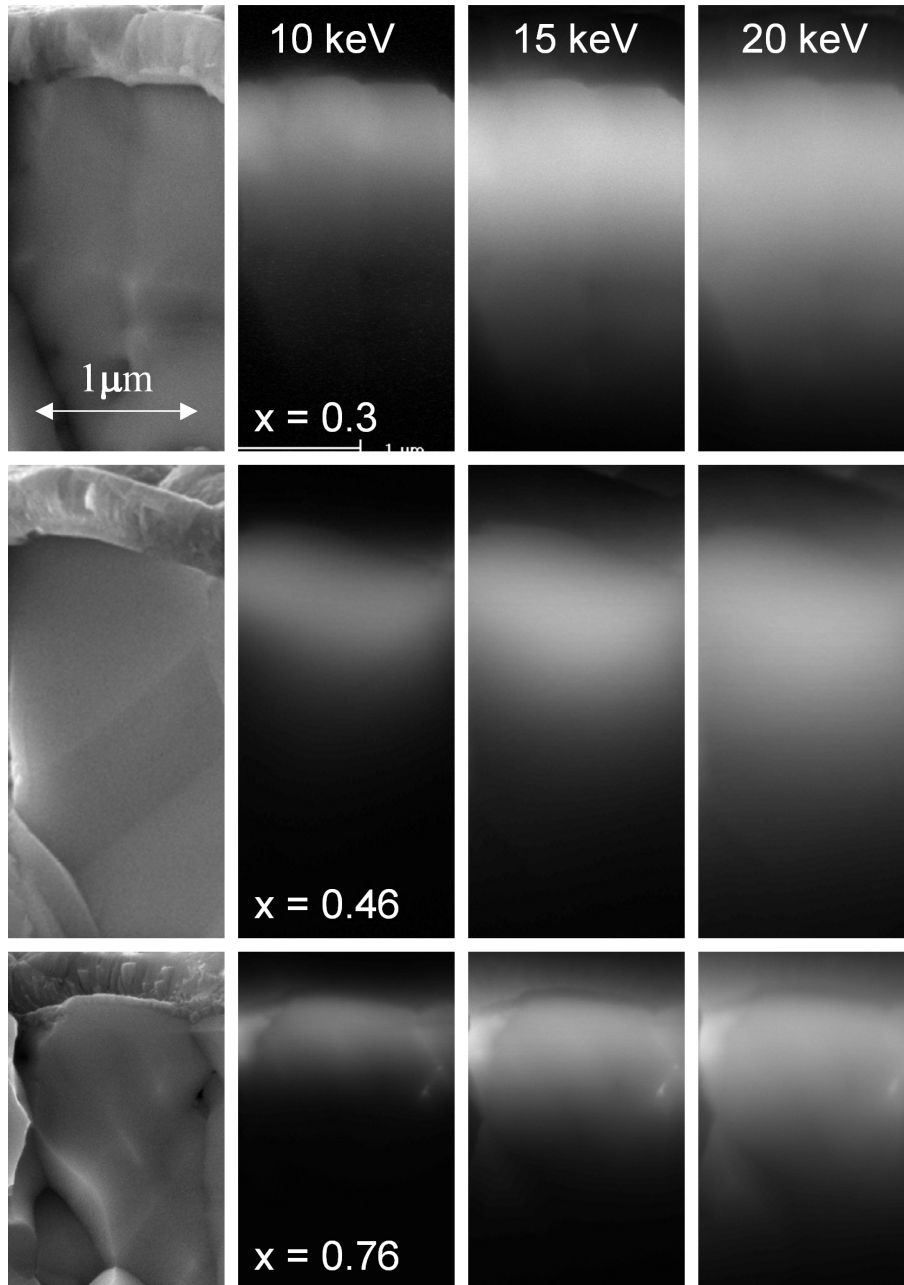


Abbildung 6.16: Sekundärelektronen- und JEBIC Bilder an Bruchkanten von Zellen mit unterschiedlichen Ga-Gehalten.

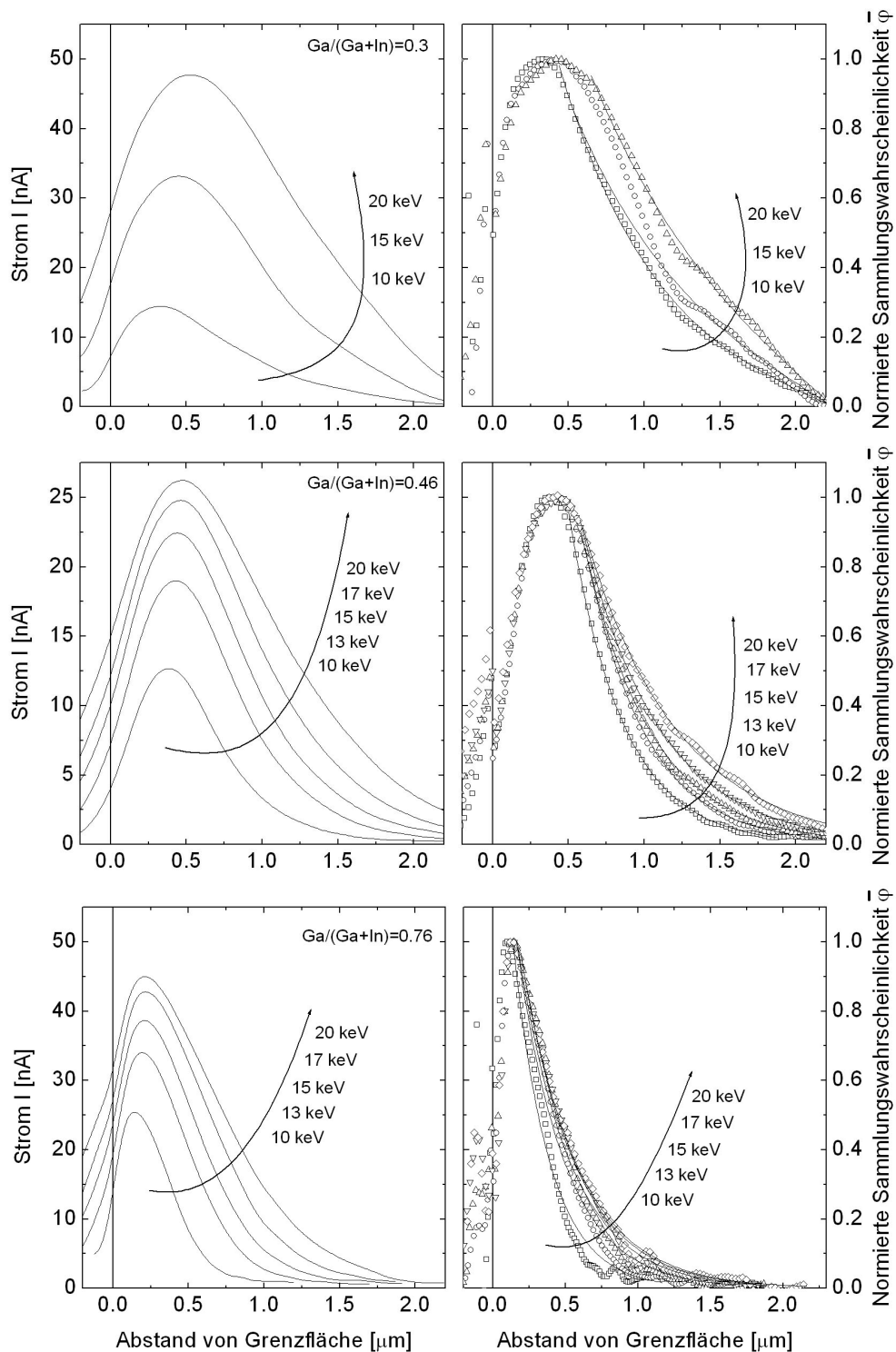


Abbildung 6.17: Aus den in Abbildung 6.16 dargestellten JEBIC Bildern entnommene Stromprofile und die nach dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Schema gewonnenen Sammlungswahrscheinlichkeiten.

einer ausführlichen Betrachtung.

Die geringe Sammlungswahrscheinlichkeit im Bereich der Grenzfläche könnte ein Zeichen für eine schlechte Qualität des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  in diesem Bereich sein, so dass es trotz des Feldes nicht zu einer perfekten Ladungsträgersammlung kommt. Simulationen der Stromprofile mit einer  $200\text{ nm}$  dicken Schicht an der Oberfläche des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  mit geringer Beweglichkeit und hoher Defektdichte haben gezeigt, dass zur Beschreibung der experimentell beobachteten Stromprofile diese Schicht so schlechte Eigenschaften haben muss, dass der Wirkungsgrad unrealistisch niedrig wird. Deshalb kann angenommen werden, dass der Abfall von  $\bar{\varphi}(x)$  zur CdS Grenzfläche hin nicht die realen Sammlungswahrscheinlichkeit einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzelle beschreibt, sondern sich aus den speziellen Bedingungen bei den JEBIC-Messungen ergibt.

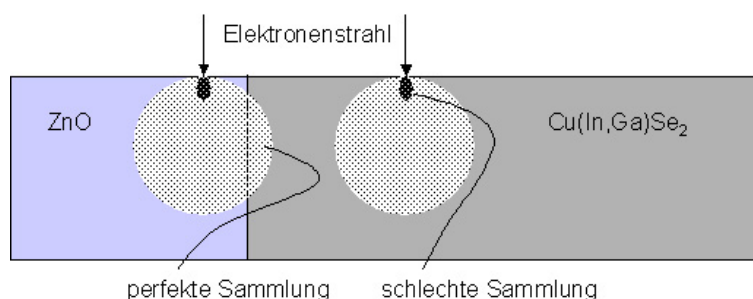


Abbildung 6.18: Die ortsabhängige mittlere Eindringtiefe (Abbildung 4.7) führt zu einer Abhängigkeit der Sammlungswahrscheinlichkeit vom Einstrahlungspunkt. Wird im ZnO eingestrahlt, müssen nur die tief im  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  generierten Ladungsträger gesammelt werden. Wird im  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  eingestrahlt, müssen auch die nahe der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche generierten Ladungsträger gesammelt werden.

Eine mögliche Ursache könnte die Anwesenheit der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche sein. Wie diese zu einer Verfälschung der Auswertung führen kann, ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Die Generationsbirne kann in zwei Bereiche eingeteilt werden. Ein breiter Bereich mit niedriger und homogener Generationsrate und ein kleiner Bereich direkt am Einstrahlungspunkt mit sehr hoher Generationsrate (Abbildung 4.3 a).

Wird im ZnO eingestrahlt, reicht nur der homogene Bereich in großem Abstand von der Oberfläche ins  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , der nur schwach von der Grenzflächenrekombination an der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche beeinflusst wird und deshalb fast perfekt gesammelt wird. Der Bereich mit hoher Generationsrate direkt am Einstrahlungspunkt trägt nicht zum Strom bei, wenn wie in Abschnitt 6.2.4 beschrieben, der Strom aus dem ZnO unterdrückt ist. So kann die gute Übereinstimmung der experimentellen Stromprofile bei Einstrahlung im ZnO mit

den simulierten Stromprofilen (Abbildung 6.9) erklärt werden.

Wird im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  eingestrahlt, müssten alle Ladungsträger, auch die nahe der  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche generierten, mit der gleichen Wahrscheinlichkeit gesammelt werden, um einen Verlauf des Stromprofils, wie er sich bei der Simulation ergibt, zu erhalten. Stellt die  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche ein effektives Rekombinationszentrum für Löcher dar, ist die Sammlungswahrscheinlichkeit der nahe der  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche generierten Ladungsträger in der Raumladungszone verkleinert. So kann der gegenüber der Simulation verringerte Strom bei Einstrahlung in der Raumladungszone erklärt werden.

Eine Entfaltung der simulierten Stromprofile würde zu einer stufenförmigen Sammlungswahrscheinlichkeit mit  $\bar{\varphi}(x) = 0$  im ZnO und  $\bar{\varphi}(x) = 1$  im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  führen. Durch den verringerten Strom bei Einstrahlung im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  wird bei der Entfaltung der experimentellen Stromprofile dem ZnO eine endliche Sammlungswahrscheinlichkeit zugeschrieben und dem  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  eine verringerte. In Wirklichkeit müsste aber der Strombeitrag aus dem ZnO dem  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  zugeschrieben werden.

Der Abfall der Sammlungswahrscheinlichkeit im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  zur CdS Grenzfläche hin und die endliche Sammlungswahrscheinlichkeit im ZnO ist also ein Artefakt, das durch die Abhängigkeit der mittleren Sammlungswahrscheinlichkeit vom Einstrahlungspunkt, bedingt durch die  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche, entsteht.

### **Auswertung der Sammlungswahrscheinlichkeit**

Der Übergang von der maximalen Sammlungswahrscheinlichkeit innerhalb der Raumladungszone zu dem exponentiellen bzw. eher linearen Abfall der Sammlungswahrscheinlichkeit außerhalb der Raumladungszone ist abgerundet. Dieser Verlauf kann damit erklärt werden, dass am Rand der Raumladungszone kein Feld vorhanden ist und das Feld zum Inneren der Raumladungszone nur langsam zunimmt. Die Verluste innerhalb der Raumladungszone können also nicht vernachlässigt werden.

Die Sammlungswahrscheinlichkeit im neutralen Bereich ist die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron die Raumladungszone erreicht, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, dass es diese durchquert. Die Wahrscheinlichkeit die Raumladungszone zu durchqueren ist die Sammlungswahrscheinlichkeit am Rand der Raumladungszone.

Um die Sammlungswahrscheinlichkeit im neutralen Bereich beschreiben zu können, muss Gleichung 2.26 durch einen Verlustfaktor ergänzt werden, welcher der Sammlungswahrscheinlichkeit am Rand der Raumladungszone entspricht. Dem Rand der Raumladungszone wird der Ort zugeordnet, an dem der Übergang von dem flachen abgerundeten zu dem steileren exponentiellen Verlauf stattfindet. Diese Methode kann nur als Abschätzung

betrachtet werden.

Die Sammlungswahrscheinlichkeit an dem so bestimmten Rand der Raumladungszone wird in Gleichung 2.26 als Vorfaktor eingefügt und der Bereich von  $\bar{\varphi}$  zwischen dem Rand der Raumladungszone und dem Rückkontakt angepasst. Dabei sind  $L_{eff}$  und  $S_{Mo}/D$  die einzigen variablen Parameter.

Da der Einfluss der Rückkontaktrekombination bei hohen Diffusionslängen am deutlichsten ist, wird  $S_{Mo}/D$  aus der Messung mit der höchsten Strahlenergie bestimmt und dann bei der Auswertung der Messungen bei geringeren Strahlenergien konstant gehalten.

### **Abhängigkeit der Bandverbiegung von der Generationsrate an der Grenzfläche**

In Abschnitt 6.2.4 wird beschrieben, wie ein donatorartiger Defekt an der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS-Grenzfläche zu einer Abhängigkeit des Bandverlaufs von der Generationsrate an der Grenzfläche führt.

Werden an der Grenzfläche Ladungsträger generiert, ist das Fermi-niveau zum Leitungsband verschoben und die Raumladungsweite erhöht. Reicht die Generationsbirne nicht mehr bis zur Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS-Grenzfläche, nimmt die Weite der Raumladungsweite wieder ab.

Ist die halbe Breite des Generationsprofils kleiner als die Raumladungsweite, ist bei Einstrahlung außerhalb der Raumladungszone diese nicht mehr vergrößert. In diesem Fall kann aus der Sammlungswahrscheinlichkeit die unveränderte Weite der Raumladungszone bestimmt werden.

Bei einer Strahlenergie von 10 keV beträgt die Breite der Generationsbirne etwa 0.5  $\mu\text{m}$ . Bei der Auswertung der Sammlungswahrscheinlichkeiten für  $x = 0.3$  und  $x = 0.46$ , bei denen sich eine Raumladungsweite von etwa 0.5  $\mu\text{m}$  ergibt, kann also davon ausgegangen werden, dass die Weite der Raumladungszone bei  $E_B = 10 \text{ keV}$  für alle Einstrahlpunkte im neutralen Bereich konstant ist.

Ist die Generationsbirne größer als die Raumladungsweite, findet der Übergang von erhöhter Weite zu unveränderter Weite bei Einstrahlung im neutralen Bereich statt. Der Abfall der Sammlungsfunktion im neutralen Bereich beinhaltet also nicht nur den durch die Diffusionslänge bestimmten exponentiellen Abfall, sondern auch eine Abnahme der Sammlungswahrscheinlichkeit durch die abnehmende Raumladungsweite (Abbildung 6.14).

Die Sammlungswahrscheinlichkeit der Zelle mit  $x = 0.3$  in Abbildung 6.17 zeigt bei 15 keV eine gegenüber 10 keV erhöhte Raumladungsweite. Bei einer Strahlenergie von 15 keV beträgt die halbe Breite der Generationsbirne etwa 1  $\mu\text{m}$ . In dem Bereich  $a < 1 \mu\text{m}$  ist die Raumladungsweite erhöht und erreicht erst bei  $a > 1 \mu\text{m}$  den unveränderten Wert,

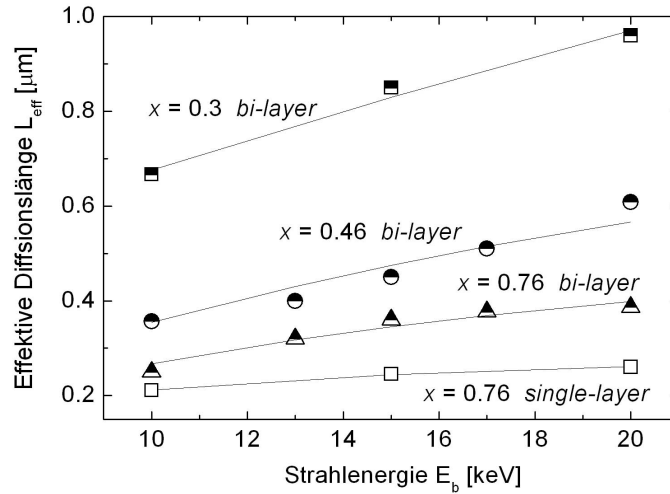


Abbildung 6.19: Effektive Diffusionslängen  $L_{eff}$  in Abhängigkeit der Strahlenergie  $E_B$ , die aus den Sammlungswahrscheinlichkeiten in Abbildung 6.17 mittels Gleichung 2.26 bestimmt wurden. Die Durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die Messwerte mit Gleichung 4.18. Die so bestimmten Werte für  $S_{Vac}/D$  und  $L$  sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

der auch bei der Messung mit  $E_B = 10 \text{ keV}$  bei Einstrahlung im neutralen Bereich vorliegt. Der Wert für  $L_{eff}$  wurde deshalb durch eine Anpassung der Sammlungswahrscheinlichkeit in der Nähe des Rückkontaktes ( $a > 1 \mu\text{m}$ ) mit der aus der Messung bei  $10 \text{ keV}$  bestimmten Raumladungsweite bestimmt. Auf diese Vorgehensweise wurde bei der Auswertung bei  $x = 0.46$  verzichtet, da hier der Effekt der Erhöhung der Raumladungsweite deutlich geringer ist.

Bei der Auswertung für  $x = 0.3$  mit  $E_B = 20 \text{ keV}$  wurde davon ausgegangen, dass die Raumladungsweite für alle Einstrahlungspunkte erhöht ist. Die Sammlungswahrscheinlichkeit wurde deshalb mit der erhöhten Raumladungsweite über den gesamten neutralen Bereich angepasst.

Der Effekt der mit der Strahlenergie zunehmenden Raumladungsweite wird mit zunehmendem Ga-Gehalt der Zellen schwächer. Dies kann mit einer insgesamt zunehmenden Raumladungsdichte bedingt durch eine höhere Dotierung oder eine höhere Dichte tiefer Störstellen erklärt werden.

Die effektiven Diffusionslängen  $L_{eff}$  der einzelnen Zellen sind in Abbildung 6.19 über der Beschleunigungsspannung aufgetragen. Durch anpassen von  $L_{eff}(E_B)$  mit Gleichung 4.18 wurden die in Tabelle 6.1 zusammengefassten Diffusionslängen  $L$  und die Parameter  $\frac{S_{Vac}}{D}$  bestimmt.

Um die Ergebnisse der JEBIC- und der QE-Messungen auf ihre Konsistenz zu überprü-

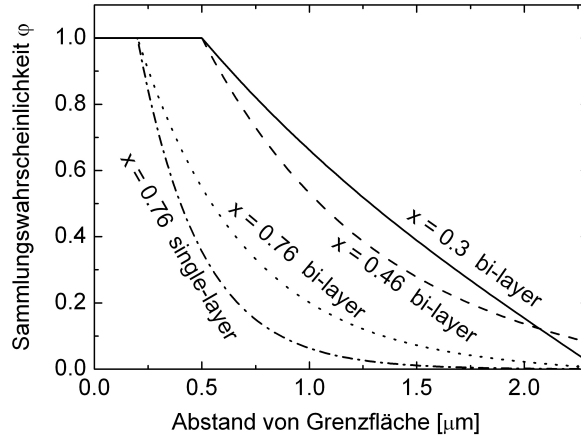


Abbildung 6.20: Aus den in Tabelle 6.1 zusammengefassten Parametern mit Gleichung 2.26 berechnete Sammlungswahrscheinlichkeiten.

fen, wurde mit Gleichung 3.5 die effektive Sammlungslänge  $\bar{L}_{JEBIC}$  durch Integration der sich nach Gleichung 2.26 aus den in Tabelle 6.1 zusammengefassten Parametern ergebenden Sammlungswahrscheinlichkeit berechnet. Die Sammlungswahrscheinlichkeiten sind in Abbildung 6.20 dargestellt.

Für die Ga-Gehalte  $x = 0.3$  und  $x = 0.76$  ergibt sich eine gute Übereinstimmung der effektiven Sammlungslängen  $\bar{L}_{JEBIC}$  und  $\bar{L}_{QE}$ . Bei einem Ga-Gehalt von 0.46 ist die mittels JEBIC bestimmte Sammlungslänge deutlich höher als die aus der Quantenausbeute bestimmte. Eine mögliche Ursache hierfür kann die Erhöhung der Raumladungsweite durch die vorangegangene Bestrahlung (Abschnitt 6.1) sein.

## 6.4 Ladungsträgersammlung bei lichtinduzierter Generation

Die Auswertung der Quantenausbeute erfordert die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ . Zu dessen Bestimmung wurden neben den Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten auf Mo beschichtetem Glas zur Herstellung der Solarzellen im gleichen Prozess auch Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten auf unbeschichtetem Glas präpariert. An diesen Schichten wurde an der Universität Oldenburg der Absorptionskoeffizient aus der spektral aufgelösten Transmission und Reflexion bestimmt [94].

In Abbildung 6.21 a sind die externen Quantenausbeuten (EQE) der aus diesen Schichten präparierten Solarzellen mit Ga/(Ga+In)-Verhältnissen  $x$  von  $x = 0.1$  bis  $x = 1$  darge-



Tabelle 6.1:  $L$  Diffusionslänge,  $W_{10kV}$  Raumladungsweite bestimmt aus der Messung bei  $E_B = 10 \text{ keV}$ ,  $\frac{S_{Vac}}{D}$  Einfluss der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche (Gleichung 4.14),  $\frac{S_{Mo}}{D}$  Einfluss des Rückkontakts (Gleichung 2.26),  $\overline{L_{JEBIC}}$  durch Integration der in Abbildung 6.20 dargestellten Sammlungswahrscheinlichkeit gewonnene effektive Sammlungslänge,  $\overline{L_{QE}}$  Effektive Sammlungslänge aus der externen Quantenausbeute (Abbildung 6.22).

$\frac{Ga}{(Ga+In)}$	$L$ [ $\mu\text{m}$ ]	$W_{10kV}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\frac{S_{Vac}}{D}$ [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	$\frac{S_{Mo}}{D}$ [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	$\overline{L_{JEBIC}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\overline{L_{QE}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
0.3	1.6	0.5	8	20	1.33	1.13
0.46	0.8	0.5	$\infty$	2	1.2	0.85
0.76	0.5	0.2	$\infty$	***	0.7	0.66
0.76	0.29	0.2	4	***	0.49	0.5

stellt. Die Solarzellen in Abbildung 6.21 a wurden in einem *single-layer* Prozess und die in Abbildung 6.21 b in einem *bi-layer* Prozess hergestellt. Zur Auswertung der *bi-layer* Zellen wurden ebenfalls die an den *single-layer* Schichten gemessenen Absorptionsdaten verwendet. Kleine Unterschiede in den Bandlücken wurden durch eine Verschiebung der Energieachse um die Differenz der Bandlücken berücksichtigt.

Entsprechend der Zunahme der Bandlücke verschiebt sich die Bandkante mit zunehmendem Ga-Gehalt zu kürzeren Wellenlängen. Zusätzlich wird die Steigung der *EQE* an der Bandkante, ausgehend von dem Ga-Gehalt  $x \approx 0.3$  zu höheren und geringeren Ga-Gehalten flacher, was ein Zeichen für eine abnehmende effektive Sammlungslänge  $\overline{L_{QE}}$  ist. Diese qualitative Beobachtung zeigt sich auch an der quantitativen Auswertung. Die durch Anpassung der Messdaten im Bereich der Bandkante (durchgezogene Linien) der *EQE* mit Gleichung 3.4 bestimmten Sammlungslängen  $\overline{L_{QE}}$  [55] sind in Abbildung 6.22 über dem Ga-Gehalt aufgetragen. Bei der Anpassung wurde der Vorfaktor  $k$  für alle Ga-Gehalte zu  $k = 0.9$  angenommen. Dieser Faktor entspricht den optischen Verlusten durch Reflexion und Absorption in der ZnO Fensterschicht.

Die größte Sammlungslänge wird für beide Prozessvarianten bei einem Ga-Gehalt von  $x \approx 0.3$  erzielt, bei dem auch die Solarzellen mit dem höchsten Wirkungsgrad hergestellt werden. Mit zunehmendem Ga-Gehalt nimmt der Strom also nicht nur auf Grund der geringeren Absorption bedingt durch die höhere Bandlücke, sondern auch durch eine kürzer werdende Sammlungslänge ab, die dann zu der in Abbildung 5.1 b erkennbaren zunehmenden Differenz zwischen theoretisch erreichbarem und experimentell beobachtetem Strom führt.

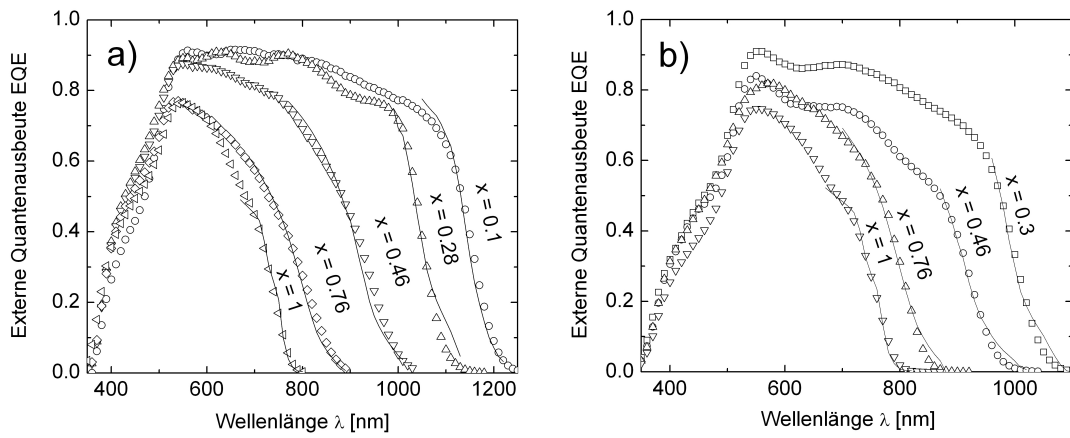


Abbildung 6.21: Externe Quantenausbeuten  $EQE$  (symbole) von a) im single-layer Prozess und b) im bi-layer Prozess hergestellten Solarzellen mit unterschiedlichen Ga-Gehalten  $x$ . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die Messdaten mit Gleichung 3.4 zur Bestimmung der effektiven Sammlungslänge  $\bar{L}$ , die in Abbildung 6.22 über dem Ga-Gehalt aufgetragen ist.

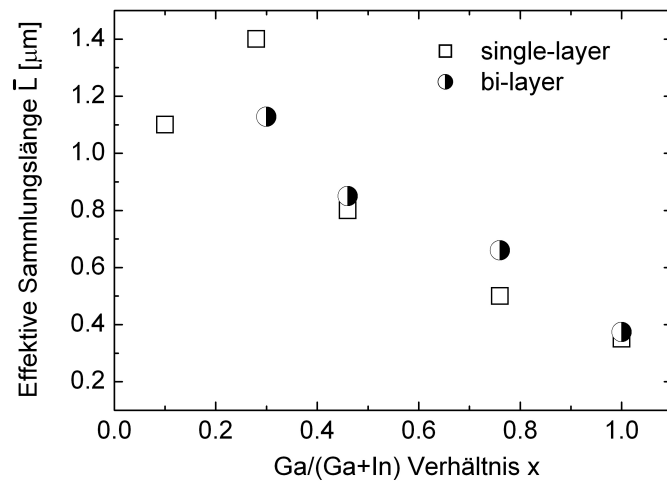


Abbildung 6.22: Effektive Sammlungsängen  $\bar{L}$  in Abhängigkeit des Ga-Gehaltes, die durch Anpassung der in Abbildung 6.21 dargestellten externen Quantenausbeuten mit Gleichung 3.4 bestimmt wurden.

# 7 Ladungstransport unter Spannung

*Zum Verständnis der Verluste, die zu der Wirkungsgradabnahme mit zunehmendem Ga-Gehalt führen, ist neben der im vorangegangenen Abschnitt untersuchten Qualität des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  die Abhängigkeit des dominierenden Rekombinationsmechanismus vom Ga-Gehalt von entscheidender Bedeutung. Anhand der Temperaturabhängigkeit der Strom/Spannungs-Kennlinie können Rückschlüsse gezogen werden, welcher der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Rekombinationsmechanismen dominiert. Die Erhöhung des Ga-Gehaltes beeinflusst die Bandanpassung des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  zum CdS, wodurch der Einfluss der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$  Grenzfläche auf die Rekombination verändert werden kann. Weiterhin kommt es zu einer Abnahme der Raumladungsweite mit zunehmendem Ga-Gehalt, die einerseits das Verhältnis von Rekombination im neutralen Bereich zu Rekombination in der Raumladungszone beeinflusst und andererseits zu einer Tunnelunterstützung der Rekombinationspfade führen kann. Eine weitere wichtige Frage ist, ob die Abnahme der Diffusionslänge aus einer Zunahme der Defektdichte [95] oder einer Verschiebung der energetischen Lage der Defekte zur Bandlückenmitte [42] resultiert.*

*Im Folgenden werden diese Fragen anhand der experimentellen Ergebnisse aus temperaturabhängigen Kennlinienmessungen mit den in Abschnitt 2.2.2 dargestellten Modellen diskutiert. Zusätzlich wird in dieser Arbeit erstmals quantitativ der Zusammenhang zwischen Rekombinationsmechanismus und Wirkungsgrad hergestellt. Dies ist durch die Bestimmung der Diffusionslänge und der Raumladungsweite aus den in Kapitel 6 dargestellten JEBIC-Messungen möglich. Weiterhin kann der Zusammenhang des aus den JEBIC-Messungen abgeleiteten Modells der Grenzfläche und dem dominierenden Rekombinationsmechanismus hergestellt werden.*

## 7.1 Spannungsabhängigkeit des Rekombinationsstroms

### 7.1.1 Rekombination an der $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ Grenzfläche

Die Zunahme der Bandlücke  $E_g$  mit zunehmendem Ga-Gehalt  $x$  resultiert fast ausschließlich aus einer Verschiebung des Leitungsbands zu höheren Energien [9]. Die aus dieser

Annahme resultierenden Banddiagramme für eine  $CuInSe_2$ - und eine  $CuGaSe_2$ -Solarzelle sind in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt. Die Verschiebung des Leitungsbandes zu höheren Energien bewirkt zwar eine Zunahme der Barriere  $E_g$  für Rekombination im  $Cu(In,Ga)Se_2$ , was eine weitere Aufspaltung der Ferminiveaus im  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Volumen ermöglicht, die Barriere  $\Phi_B$  für Rekombination an der Grenzfläche bleibt aber unverändert.

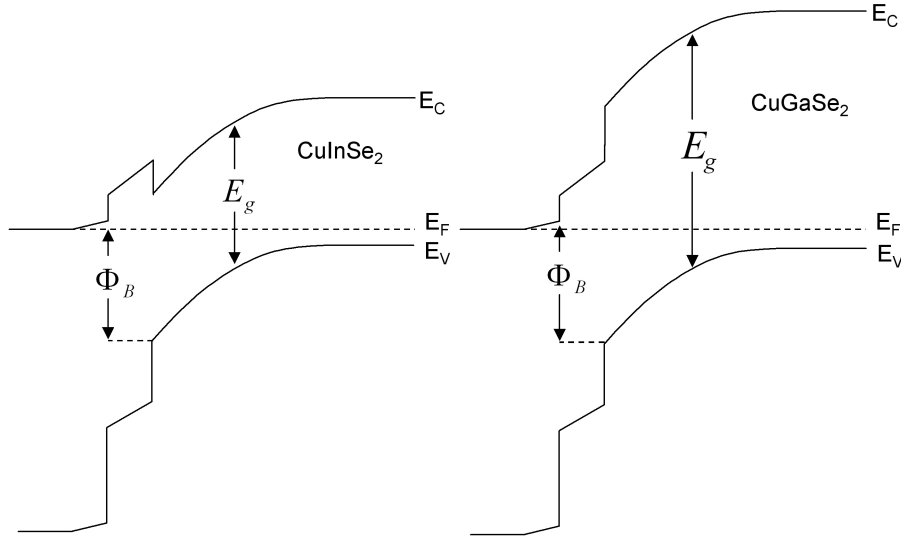


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Banddiagramme für  $CuInSe_2$  und  $CuGaSe_2$ . Die Zunahme der Bandlücke resultiert aus einer Verschiebung des Leitungsbandes zu höheren Energien. Dadurch nimmt die Barriere für Rekombination im Volumenmaterial zu, die Barriere  $\phi_B$  für Rekombination an der Grenzfläche aber nicht.

Diese Tatsache hat zu der Annahme geführt, dass die Sättigung der Leerlaufspannung mit zunehmendem Ga-Gehalt aus dem Übergang des dominierenden Rekombinationsmechanismus von Rekombination im  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Volumen zu Grenzflächenrekombination resultiert [11]. Die Rekombinationsmechanismen können an ihrer Aktivierungsenergie  $E_a$  unterschieden werden. Für Rekombination im  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Volumen gilt  $E_a = E_g$  und für Grenzflächenrekombination  $E_a = \Phi_B$ . Die Aktivierungsenergie kann nach Umformung von Gleichung 2.8 aus der Steigung von  $\ln(j_0)$  über  $\frac{1}{T}$  bestimmt werden.

$$\ln(j_0) = -\frac{E_a}{kT} + \ln(j_{00}) \quad (7.1)$$

In Abbildung 7.2 a) sind die Arrheniusplots nach Gleichung 7.1 für die verschiedenen Ga-Gehalte  $x$  und in Abbildung 7.2 b) die sich ergebenden Aktivierungsenergien  $E_A$  über der

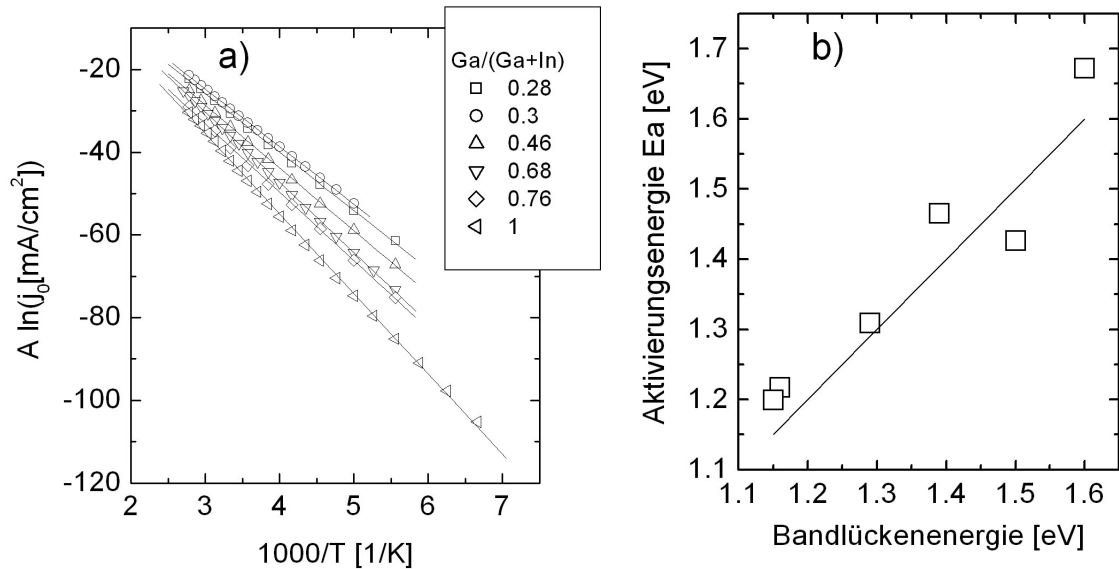


Abbildung 7.2: a) Arrheniusplots nach Gleichung 7.1 zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_a$ . b) aus a) bestimmte Aktivierungsenergien in Abhängigkeit des Ga-Gehaltes. Die Gerade beschreibt  $E_a = E_g$ .

Bandlücke aufgetragen. Die Gerade in Abbildung 7.2 b) beschreibt den Fall  $E_a = E_g$ . Die Aktivierungsenergie folgt der Bandlückenenergie, was auf Rekombination im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  als dominierenden Rekombinationsmechanismus für alle Ga-Gehalte hindeutet.

Diese Beobachtung ist konsistent mit den Ergebnissen von Turcu et al. [18], die im Fall von Cu-arm präpariertem  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  unabhängig von der Bandlückenenergie Rekombination im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Volumen als dominierenden Rekombinationsmechanismus gefunden haben, wohingegen bei Cu-reich präpariertem  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Grenzflächenrekombination dominiert.

Trotz der gegenüber der Bandlückenenergie kleiner werdenden Barriere für Grenzflächenrekombination dominiert Rekombination im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Volumen. Dies kann innerhalb des in Abschnitt 6 aus JEBIC-Messungen abgeleiteten Modells für die Grenzfläche erklärt werden. Durch das um  $\Delta E_V$  abgesenkte Valenzband wird die Zunahme der Löcherkonzentration  $p$  an der Grenzfläche bei Anlegen einer Vorwärtsspannung begrenzt. Damit wird nach den Betrachtungen in Abschnitt 2.2.2 auch die Rekombinationsrate an der Grenzfläche begrenzt. Die Wirkungsweise des abgesenkten Valenzbandes ist bei der Unterdrückung der Grenzflächenrekombination die gleiche wie bei dem in Abschnitt 6.1 beschriebenen Bar-

riereffekt bei JEBIC-Messungen. Der Flachbandzustand kann erreicht werden, ohne dass die Löcherkonzentration an der Grenzfläche stark zunimmt.

Da im Fall von Cu-reich präpariertem  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  keine Cu-verarmte Oberfläche mit abgesenktem Valenzband vorliegt, dominiert in diesem Fall Grenzflächenrekombination.

### 7.1.2 Rekombination im $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Volumen

Um die Rekombination im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  zu beschreiben, müssen zwei Bereiche betrachtet werden. Zum einen die Raumladungszone und zum anderen der neutrale Bereich. Bei Rekombination im neutralen Bereich wird ein Diodenfaktor von 1 erwartet, der unabhängig ist von der Temperatur. Bei Rekombination in der Raumladungszone über Störstellen in der Bandlückenmitte wird ein Diodenfaktor von 2 erwartet, der ebenfalls unabhängig ist von der Temperatur. Erfolgt die Rekombination über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone, kann  $A$  temperaturabhängig werden und Werte kleiner 2 annehmen. Die Tatsache, dass  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen Diodenfaktoren von etwa 1.5 haben, hat zu der Annahme geführt, dass die Rekombination über eine Verteilung von Störstellen in der Raumladungszone erfolgt [46]. Die Verteilung wurde gemäß Gleichung 2.10 angenommen. Die Temperaturabhängigkeit des Diodenfaktors ergibt sich dann mit Gleichung 2.16 aus der Breite der Verteilung, die durch  $kT^*$  gegeben ist und dem Tunnelbeitrag zur Rekombination der durch  $E_{00}$  charakterisiert ist. Mit zunehmender Tiefe der Defekte nimmt der Diodenfaktor zu, bis er für Defekte in der Bandlückenmitte ( $kT^* \rightarrow \infty$ ) den Wert  $A = 2$  erreicht. Bei Absenkung der Temperatur nimmt der inverse Diodenfaktor linear ab. Im Fall klassischer Rekombination in der Raumladungszone extrapoliert die Gerade für  $T = 0$  zu  $\frac{1}{A} = 0.5$ . Tritt zusätzlich eine Tunnelunterstützung der Rekombination auf, kann der Diodenfaktor bei tiefen Temperaturen Werte größer 2 erreichen, der inverse Diodenfaktor also zu Werten kleiner 0.5 extrapolieren. In Abbildung 7.3 a) sind die inversen Diodenfaktoren für unterschiedliche Ga-Gehalte in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Durch anpassen der experimentellen Diodenfaktoren mit Gleichung 2.16 wurden die Parameter  $kT^*$  und  $E_{00}$  bestimmt, die in Abbildung 7.3 b) über dem Ga-Gehalt aufgetragen sind.

Für einen Ga-Gehalt von  $x = 0.28$  ist eine Anpassung des Diodenfaktors nicht möglich, da der Diodenfaktor bei tiefen Temperaturen einen konstanten Verlauf zeigt. In Abschnitt 7.1.3 zeigt sich, dass bei diesem Ga-Gehalt Rekombination im neutralen Bereich dominiert, so dass eine Auswertung mit einem Modell für Rekombination in der Raumladungszone nicht sinnvoll ist.

Mit zunehmendem Ga-Gehalt nimmt der inverse Diodenfaktor ab und zeigt eine stärkere Temperaturabhängigkeit. Dies kann mit einer Zunahme der Tunnelunterstützten Rekombination

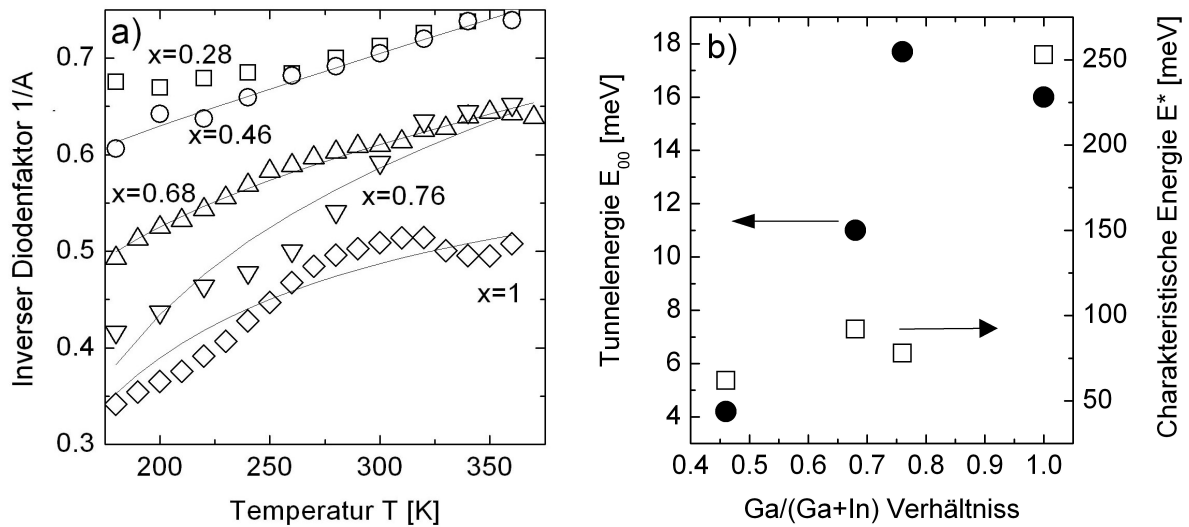


Abbildung 7.3: a) Temperaturabhängigkeit der inversen Diodenfaktoren von Zellen mit unterschiedlichen Ga-Gehalten (Symbole). Anpassung der inversen Diodenfaktoren mit Gleichung 2.16 (Linien) b) Abhängigkeit der aus a) bestimmten Tunnelenergie  $E_{00}$  und Störstellenverteilung  $E^*$  von der Bandlückenenergie.

bination erklärt werden, die in Abbildung 7.3 b an der mit dem Ga-Gehalt zunehmenden Tunnelenergie  $E_{00}$  deutlich wird. Auch die charakteristische Energie  $kT^*$  zeigt eine zunehmende Tendenz.

Für Ga-Gehalte  $x > 0.5$  ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Diodenfaktors in diesem Modell eine Zunahme der Tunnelunterstützten Rekombination und eine Verbreiterung der Defektverteilung, also eine Verschiebung der Defekte zu tieferen Energien.

### 7.1.3 Zusammenhang des Rekombinationsmechanismus mit den Zellparametern

In diesem Abschnitt werden die Tendenzen in den Zellparametern mit den in Abschnitt 2.2.2 dargestellten Modellen abgeschätzt. In die Abschätzung gehen die im vorangegangenen Abschnitt gewonnenen Informationen über den Rekombinationsmechanismus und die in Abschnitt 6.3 bestimmten Diffusionslängen und Raumladungsweiten ein. In Abbildung 7.4 sind die zur Berechnung der Zellparameter relevanten Größen in Abhängigkeit der Bandlücke dargestellt. Anhand der experimentell bestimmten Größen (Symbole) werden Tendenzen der einzelnen Größen (Linien) angenommen und damit die Zellparameter

berechnet, die in Abbildung 7.5 mit den experimentellen Daten verglichen werden. Da die einzelnen Größen teilweise an unterschiedlichen Proben bestimmt wurden und diese sich in ihren Eigenschaften unterscheiden können (Streuung der Werte in Abbildung 7.5), kann diese Berechnung nur als Abschätzung der Tendenzen in den Zellparametern betrachtet werden. Wie die einzelnen Größen die Zellparameter beeinflussen und welche zusätzlichen Annahmen getroffen werden müssen, wird im Folgenden beschrieben.

## Annahmen

Bei Rekombination im neutralen Bereich hängt die Spannung von dem Verhältnis von Lebensdauer  $\tau$  zu Beweglichkeit  $\mu$  ab. Dieser Zusammenhang ist nach Gleichung 2.8 und 6.1 und mit  $D = kT/e\mu$  als

$$V_{OC} = \frac{E_g}{e} - \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{eN_C N_V}{j_{ph} N_A} \sqrt{\frac{kT\mu}{e\tau}} \right) \quad (7.2)$$

gegeben. Bei höherer Lebensdauer spalten die Fermi-niveaus bei gleicher Generationsrate weiter auf, bis der Rekombinationsstrom gleich dem Generationsstrom ist und bei einer kleineren Beweglichkeit verteilen sich die injizierten Ladungsträger über ein kleineres Volumen, so dass die Fermi-niveaus weiter aufspalten, bis  $V_{OC}$  erreicht ist.

Mit der Diffusionslänge  $L = \sqrt{\frac{kT}{q}\mu\tau}$  ist das Produkt aus Beweglichkeit und Lebensdauer gegeben, so dass aus der Spannung und der Diffusionslänge die Beweglichkeit und die Lebensdauer berechnet werden kann. Für die Zustandsdichten für Leitungs- und Valenzband wurden die in Tabelle A.1 dargestellten Werte benutzt. Die Dotierkonzentration  $N_A$  wurde aus den mit JEBIC bestimmten Raumladungsweiten nach

$$N_a = \frac{2V_{bi}\epsilon\epsilon_0}{eW^2} \quad (7.3)$$

berechnet. Mit  $\epsilon = 10$  (Mittelwert aus [96] und [97]) und  $V_{bi} = 0.85 \text{ eV}$  (unabhängig von der Bandlückenenergie [11]) ergibt sich  $\mu = 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $\tau = 10 \text{ ns}$ . Bei Rekombination im neutralen Bereich wird die Spannung von der Lebensdauer der Minoritäten im neutralen Bereich bestimmt, also der Lebensdauer, die auch die Diffusionslänge bestimmt, so dass es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Diffusionslänge und Spannung gibt.

Bei Rekombination in der Raumladungszone hängt die Spannung nach Gleichung 2.11 von  $\tau_n$  und  $\tau_p$  ab, also jenen Lebensdauern, bei welchen alle Störstellen von jeweils der anderen Ladungsträgersorte besetzt sind, und der Verteilung der Defekte in der Bandlücke. Um einen Zusammenhang zwischen der Diffusionslänge und der Spannung abzuleiten muss eine Annahme über die Verteilung der Defekte in der Bandlücke gemacht werden. Dieser



ist durch Gleichung 2.10 und der aus den temperaturabhängigen Kennlinienmessungen gewonnenen charakteristischen Energie  $kT^*$  gegeben. Aus der Defektverteilung und der Diffusionslänge kann durch Integration der Rekombinationsrate über die Bandlücke ein Wert für  $\tau_n$  abgeleitet werden (Herleitung Anhang B):

$$\tau_n = \frac{e L^2}{kT \mu} \left[ \left( \frac{N_a}{N_V} \right)^{\frac{T}{T^*}} \left( \frac{1}{1 - \frac{T}{T^*}} - \frac{\frac{3T}{2T^*}}{2 + \frac{T}{T^*} - \left( \frac{T}{T^*} \right)^2} \right) + \frac{N_a}{N_V} \frac{\frac{T}{T^*}}{\frac{T}{T^*} - 1} - \left( \frac{N_a}{N_V} \right)^2 \frac{\frac{T}{T^*}}{2 \frac{T}{T^*} - 4} \right] \quad (7.4)$$

Mit  $\sigma = \frac{\nu_n \sigma_n}{\nu_p \sigma_p}$  ergibt sich  $\tau_p = \frac{\tau_n}{\sigma}$ . Da  $T^*$  aus der Temperaturabhängigkeit des Diodenfaktors abgeschätzt werden kann und  $\mu$  aus der Diffusionslänge und Spannung bei dominierender Rekombination im neutralen Bereich, muss zur Berechnung der Spannung aus der Diffusionslänge bei Rekombination in der Raumladungszone nur eine Annahme über  $\sigma$  gemacht werden. Ein Wert für  $\sigma$  wurde aus den in Tabelle A.1 dargestellten Werten für die Einfangquerschnitte und thermischen Geschwindigkeiten berechnet. Während die Spannung nur durch das Verhältnis  $\sigma$  bestimmt wird, kann unter Annahme eines absoluten Werts von  $\sigma_n$  und  $\nu_n$  aus  $\tau_n$  die Defektdichte  $N_t$  berechnet werden, die in Abbildung 7.4 in Abhängigkeit der Bandlücke dargestellt ist.

Bei Rekombination in der Raumladungszone muss noch der Tunnelbeitrag zur Rekombination berücksichtigt werden, der durch die Tunnelenergie  $E_{00} = \frac{e\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_a}{m^* \epsilon \epsilon_0}}$  charakterisiert ist. Die aus den temperaturabhängigen Kennlinien bestimmten Werte für  $E_{00}$  sind in Abbildung 7.4 e) dargestellt. Die Tunnelenergie könnte auch aus der Dotierkonzentration berechnet werden, die sich aus der Raumladungsweite ergibt. Die so berechneten Werte für  $E_{00}$  sind aber deutlich kleiner als die aus der Temperaturabhängigkeit des Diodenfaktors bestimmten. Diese Diskrepanz ist auch aus anderen Arbeiten bekannt [98, 99, 100, 101, 102] und kann damit erklärt werden, dass das aus der Dotierkonzentration bestimmte Feld einen Mittelwert darstellt, das reale Feld aber lokal sehr viel höher sein kann, da die Raumladung nicht räumlich homogen verteilt ist, sondern durch diskrete Ladungen entsteht. Eine qualitative Korrelation zwischen der Abnahme der Raumladungsweite und der Zunahme der Tunnelenergie wird aber beim Vergleich der Abbildungen 7.4 d) und e) deutlich.

## Berechnung der Zellparameter

Zunächst wurde der Strom aus der effektiven Sammlungslänge  $\bar{L}$  und dem Sonnenspektrum nach

$$I_{ph} = e \int \Phi_\gamma(\lambda) 0,85 \left( 1 - \exp\left(-\alpha(\lambda) \bar{L}\right) \right) d\lambda \quad (7.5)$$

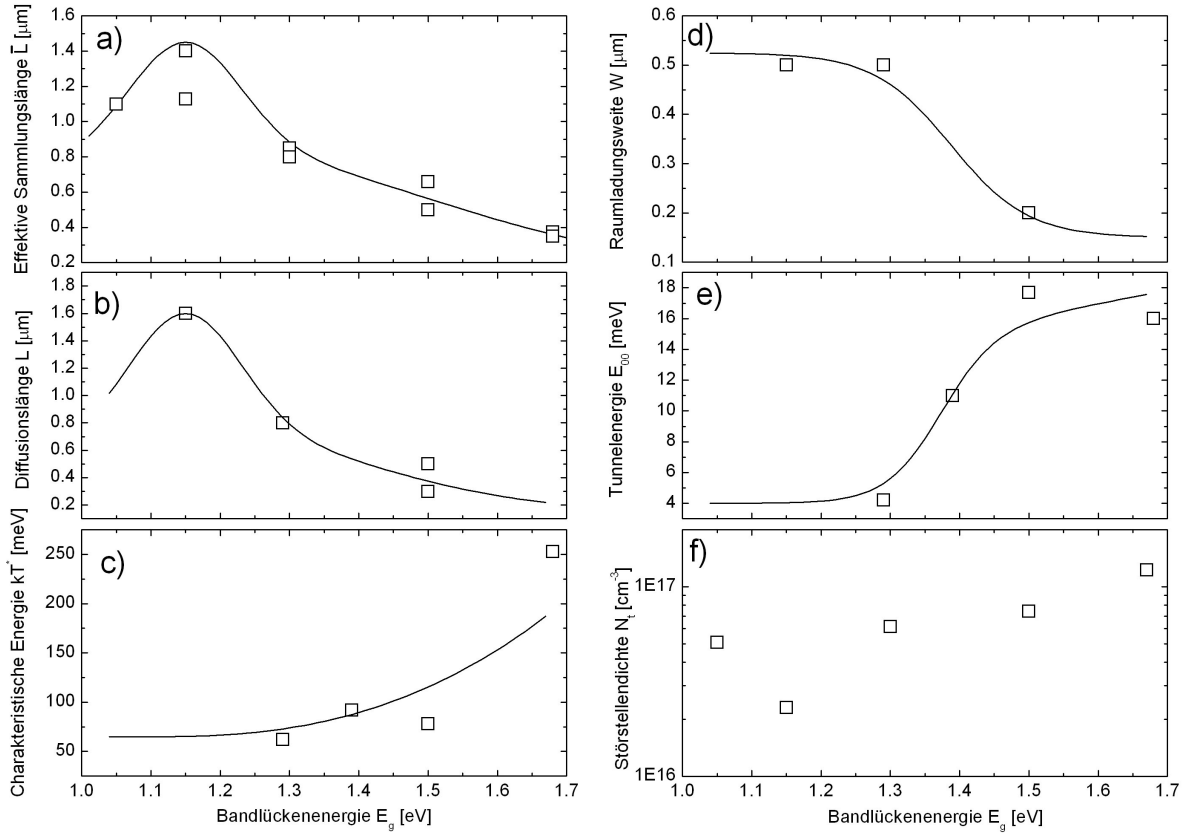


Abbildung 7.4: a) Effektive Sammlungslänge bestimmt aus externen Quantenausbeuten b) Diffusionslänge aus JEBIC-Messungen c) Störstellenverteilung aus der Temperaturabhängigkeit des Diodenfaktors d) Raumladungsweite aus JEBIC-Messungen e) Tunnelenergie aus der Temperaturabhängigkeit des Diodenfaktors f) Störstellendichte berechnet aus der Diffusionslänge und der Störstellenverteilung.

berechnet. Als Aktivierungsenergie wurde  $E_a = E_g$  angenommen. Der Diodenfaktor  $A$  und der Vorfaktor  $j_{00}$  ergeben sich für die verschiedenen Rekombinationsmechanismen nach den in Abschnitt 2.2.2 dargestellten Gleichungen. Bei tunnelunterstützter Rekombination in der Raumladungszone geht die effektive Tunnelmasse  $m^*$  in die Berechnung von  $j_{00}$  ein. Für  $m^*$  wurde  $m^* = 0.1 m_0$  angenommen, wobei  $m_0$  die Elektronenmasse bezeichnet. Dieser Wert entspricht etwa der von Neumann [103] angegebene effektive Masse  $m_n = 0.09 m_0$  der Elektronen in  $\text{CuInSe}_2$ . Die Zellparameter wurden dann aus der Diodengleichung mit  $R_s = 0.5 \Omega\text{cm}^2$  und  $R_p = 5 \text{k}\Omega\text{cm}^2$  bestimmt. Die so berechneten Zellparameter Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$ , Füllfaktor  $FF$  und Wirkungsgrad  $\eta$  werden in Abbildung 7.5 mit experimentellen Werten verglichen.

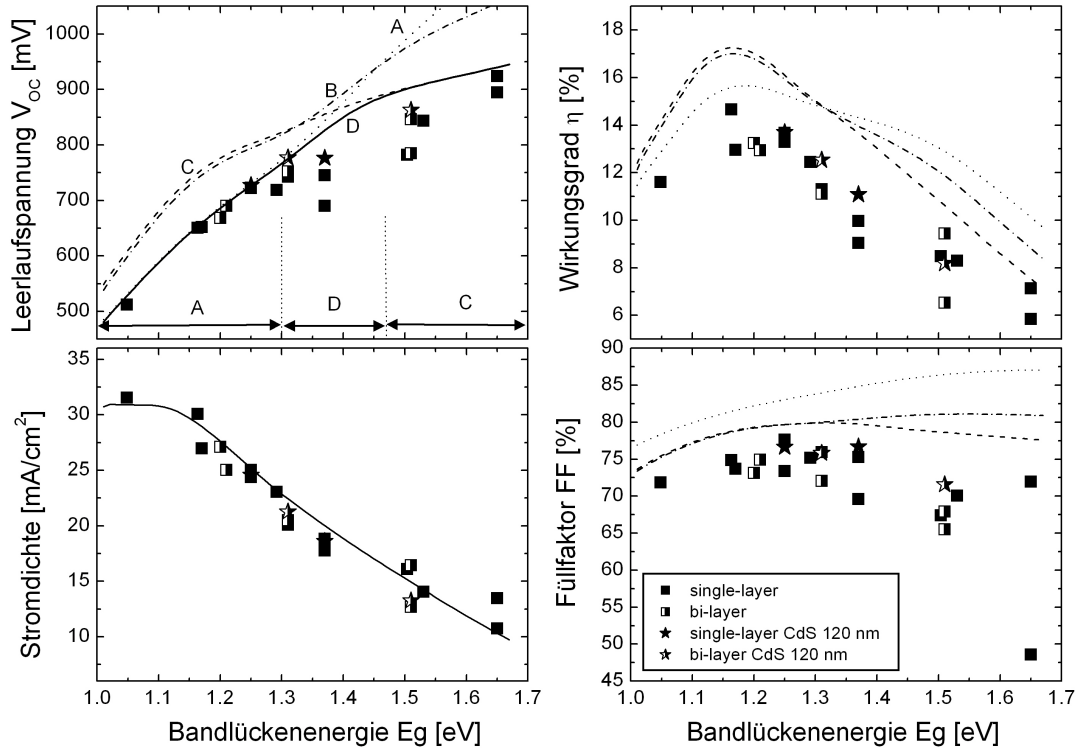


Abbildung 7.5: Vergleich der experimentell bestimmten Zellparameter mit den berechneten Werten für A Rekombination im neutralen Bereich B klassische Rekombination in der Raumladungszone C tunnelunterstützte Rekombination in der Raumladungszone D Überlagerung von den Rekombinationsmechanismen A und C.

Zunächst soll die Abhängigkeit der Spannung von der Bandlücke diskutiert werden. Für Ga-Gehalte  $x < 0.5$  ( $E_g < 1.3$  eV) ist die Diffusionslänge so groß, dass Rekombination im neutralen Bereich dominiert (Kurve A). Für  $x > 0.5$  dominiert Rekombination in der Raumladungszone. Da mit zunehmendem Ga-Gehalt die Raumladungsweite abnimmt, kann der Spannungsverlust mit klassischer Rekombination in der Raumladungszone (Kurve B) nicht erklärt werden. Bei den Defektkonzentrationen, die sich aus den Werten für die Diffusionslänge ergeben, würde man bei rein klassischer Rekombination in der Raumladungszone höhere Spannungen als die experimentell beobachteten erwarten. Wird zusätzlich die Zunahme der Tunnelunterstützung der Rekombination berücksichtigt (Kurve C), die durch die Zunahme der Tunnelenergie  $E_{00}$  beschrieben wird, ergeben sich für Ga-Gehalte

$x > 0.7$  ( $E_g > 1.5 \text{ eV}$ ) Spannungswerte, die etwa den experimentell beobachteten Werten entsprechen. Bei Ga-Gehalten  $0.5 < x < 0.7$  ( $1.3 \text{ eV} < E_g < 1.5 \text{ eV}$ ) erfolgt der Übergang von Rekombination im neutralen Bereich zu tunnelunterstützter Rekombination in der Raumladungszone. Da keiner der beiden Rekombinationsmechanismen eindeutig dominiert, muss in diesem Bereich eine Überlagerung der beiden Prozesse angenommen werden, was durch eine Parallelschaltung der einzelnen Rekombinationsprozesse erfolgt. Der Rekombinationsstrom ergibt sich in diesem Bereich aus der Summe der Rekombinationsströme der Einzelprozesse. Die sich daraus ergebende Spannung ist mit Kurve D dargestellt. Der Vergleich von Kurve D mit den experimentellen Werten in dem Bereich  $1.3 \text{ eV} < E_g < 1.5 \text{ eV}$  zeigt eine Tendenz zu geringeren experimentellen Spannungen.

Der Füllfaktor wird nach Gleichung 2.4 hauptsächlich von der normierten Spannung  $\tilde{V}_{OC} = \frac{V_{OC}}{AkT}$  bestimmt. Im Fall von Rekombination im neutralen Bereich (Kurve A) wird ein Diodenfaktor  $A = 1$  angenommen, unabhängig von der Bandlücke. In diesem Fall führt die mit der Bandlücke zunehmende normierte Spannung  $v_{OC}$  zu einer Zunahme des Füllfaktors. Die berechneten Werte sind höher als die experimentell beobachteten, da der Diodenfaktor  $A = 1$  kleiner ist als die realen Werte von etwa 1.5. Das Auftreten von Diodenfaktoren größer als 1 bei Rekombination im neutralen Bereich erklären Werner et al. [104] mit elektrostatischen Potentialfluktuationen, deren Stärke von der injizierten Ladungsträgerdichte abhängt und dadurch zu einer veränderten Spannungsabhängigkeit der Rekombination führt.

Unter der Annahme dominierender Rekombination in der Raumladungszone (Kurve B) ist der Füllfaktor kleiner als im Fall A, da die Diodenfaktoren besser den realen Werten entsprechen. Auch die Zunahme des Diodenfaktors mit der Bandlücke wird durch die zunehmende Breite  $kT^*$  der Störstellenverteilung mit Gleichung 2.13 berücksichtigt, was die Zunahme des Füllfaktors mit der Bandlücke im Gegensatz zu A verhindert. Wird zusätzlich Tunnelunterstützung der Rekombination angenommen kommt es durch die mit der Bandlücke zunehmende Tunnelenergie  $E_{00}$  zu einer noch stärkeren Zunahme des Diodenfaktors und damit zu noch kleineren Füllfaktoren gegenüber klassischer Rekombination in der Raumladungszone. Aber auch mit tunnelunterstützter Rekombination in der Raumladungszone können die niedrigen experimentellen Werte des Füllfaktors für Bandlücken  $E_g > 1.5$  nicht erklärt werden. Auf diese Beobachtung wird in Abschnitt 7.2 näher eingegangen.

Durch die zu hohen Füllfaktoren sind auch die theoretisch berechneten Wirkungsgrade höher als die experimentellen Werte. In dem Bereich  $1.3 \text{ eV} < E_g < 1.5 \text{ eV}$  ist die Abweichung der berechneten Wirkungsgrade zu den experimentellen deutlicher, da zusätzlich die Spannungen höher sind als die experimentell beobachteten.

## 7.2 Spannungsabhängigkeit des Photostroms

Die Strom Spannungscharakteristik wird in Gleichung 2.3 als Überlagerung des Rekombinationsstroms (Gleichung 2.8) mit dem Photostrom  $j_{ph}$  beschrieben. Ist der Photostrom unabhängig von der angelegten Spannung, wird die Spannungsabhängigkeit des Stroms und damit der Füllfaktor durch die Spannungsabhängigkeit des Rekombinationsstroms bestimmt, also durch den Diodenfaktor  $A$  und den Sperrsättigungsstrom  $j_0$ . Diese Annahme führt zu den in Abschnitt 7.1.3 berechneten und in Abbildung 7.5 dargestellten Füllfaktoren für die einzelnen Rekombinationsmechanismen. Der Vergleich der berechneten Werte für den Füllfaktor mit den experimentellen Werten zeigt aber besonders bei hohen Bandlücken eine Tendenz zu geringeren experimentellen Werten. Diese Abweichung kann mit einer zusätzlichen Spannungsabhängigkeit des Photostroms erklärt werden [105, 106].

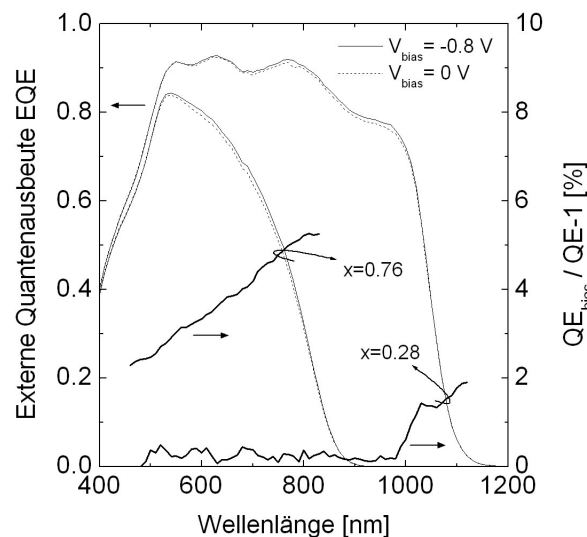


Abbildung 7.6: Externe Quantenausbeuten EQE bei 0 V und -0.8 V Rückwärtsspannung für unterschiedliche Ga-Gehalte und relative Änderung der EQE unter Rückwärtsspannung. Die mit der Wellenlänge zunehmende relative Änderung der EQE unter Rückwärtsspannung der Zelle mit  $x=0.76$  deutet auf eine geringe Diffusionslänge als Ursache für die Spannungsabhängigkeit des Photostroms hin.

Die Spannungsabhängigkeit des Photostroms kann mit Quantenausbeutemessungen unter Vorspannung untersucht werden. Nach den Betrachtungen in Abschnitt 2.2.3 ergibt sich der Photostrom bei Beleuchtung mit monochromatischem Licht nach

$$j_{ph} = \frac{e}{L_\alpha} \int \exp\left(-\frac{x}{L_\alpha}\right) \varphi(x) dx. \quad (7.6)$$

Die Sammlungswahrscheinlichkeit ist innerhalb der Raumladungszone 1 und nimmt außerhalb der Raumladungszone der Weite  $W$  mit  $\varphi(x) = \exp\left(-\frac{x-W}{L}\right)$  ab. Bei Anlegen einer Rückwärtsspannung nimmt die Raumladungsweite um  $\Delta W$  zu. Dadurch entsteht eine relative Änderung der Sammlungswahrscheinlichkeit, die bis zur Raumladungsweite 0 ist, in dem Bereich von  $W$  bis  $W + \Delta W$  auf  $\exp\left(\frac{\Delta W}{L}\right) - 1$  zunimmt und außerhalb der Raumladungszone konstant ist. Die relative Änderung des Photostroms und damit der Quantenausbeute bei Beleuchtung mit monochromatischem Licht ergibt sich mit dem Anteil  $\exp\left(-\frac{W}{L_\alpha}\right)$  der außerhalb der Raumladungszone generierten Ladungsträger zu

$$\frac{QE_{bias}}{QE} - 1 = \exp\left(-\frac{W}{L_\alpha}\right) \left[ \exp\left(\frac{\Delta W}{L}\right) - 1 \right] \quad (7.7)$$

Die relative Änderung der Quantenausbeute unter Rückwärtsspannung ist größer für Zellen mit kleiner Diffusionslänge. Für  $L \gg \Delta W$  kommt es nicht zu einer Änderung der Quantenausbeute. Die relative Änderung der Quantenausbeute nimmt mit zunehmender Absorptionslänge (zunehmender Wellenlänge) zu. Für  $L_\alpha \ll W$  kommt es nicht zu einer Änderung der Quantenausbeute. Die Zunahme der Quantenausbeute ist stärker, wenn  $\Delta W$  größer ist, also bei Zellen mit geringerer Dotierung. In Abbildung 7.6 sind die Quantenausbeuten unter 0.8 V Rückwärtsspannung (durchgezogene Linie) und bei 0 V (gestrichelte Linie) für zwei Zellen mit den Ga-Gehalten  $x = 0.28$  und  $x = 0.76$  dargestellt. Zusätzlich sind die relativen Änderungen der Quantenausbeute unter Rückwärtsspannung dargestellt. Bei einem Ga-Gehalt von  $x = 0.28$  kommt es unabhängig von der Wellenlänge nur zu einer Änderung der Quantenausbeute von weniger als 1 %. Bei der Zelle mit  $x = 0.76$  beträgt die relative Änderung der Quantenausbeute bei einer Wellenlänge von 500 nm bereits 2 % und nimmt auf einen Wert von 5 % im Bereich der Bandlücke zu. Das entspricht dem erwarteten Verhalten, wenn die Spannungsabhängigkeit des Photostroms durch eine geringe Diffusionslänge entsteht. Die Tatsache, dass es bei der Zelle mit  $x = 0.28$  nur zu einer sehr geringen Änderung der Quantenausbeute unter Rückwärtsspannung kommt, kann nur mit einer großen Diffusionslänge erklärt werden, da  $\Delta W$  wegen der geringeren Dotierung (Abschnitt 7.1.3) bei dieser Zelle größer sein sollte als bei der Zelle mit  $x = 0.76$ .

## 8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es die Ursache der Wirkungsgradabnahme von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen bei Erhöhung der Bandlückenenergie auf Werte über  $1.2 \text{ eV}$  zu bestimmen. Zur Klärung dieser Frage ist ein besseres Verständnis der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche und eine Untersuchung der Volumeneigenschaften des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  erforderlich. Zu beiden Aspekten konnte im Rahmen dieser Arbeit ein Beitrag geleistet werden. Dabei steht die Weiterentwicklung des Verständnisses von JEBIC-Messungen an  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Solarzellen im Mittelpunkt.

In Kapitel 6 wurde aus einer Anomalie der JEBIC-Messungen ein Modell der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$  Grenzfläche abgeleitet, das *defect-layer* Modell [13]. Die Anomalie besteht in einem Stromabfall, wenn der Abstand des Einstrahlpunktes von der Grenzfläche größer wird als die halbe Breite des Generationsprofils des Elektronenstrahls. Dieser Stromabfall wurde mit der Ausbildung einer internen Barriere für Elektronen erklärt, die in einer dünnen Defektschicht an der Oberfläche des  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  entsteht, wenn die Elektronenkonzentration an der Grenzfläche durch einen großen Elektronenstrom erhöht ist, gleichzeitig aber keine Löcher an der Grenzfläche generiert werden. Eine Modellierung der experimentellen Daten ist nur möglich, wenn alle drei Komponenten des *defect-layer* Modells vorhanden sind:

1. Hohe Akzeptordichte in der Defektschicht
2. Gegenüber dem  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Volumen abgesenktes Valenzband der Defektschicht
3. An donatorartigen Oberflächenzuständen gepinntes Fermi-niveau

Die anhand des Barriereneffekts abgeleitete hohe p-Dotierung der Defektschicht steht im Widerspruch zu einem anderen Modell der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Oberfläche, das eine n-Dotierung der Defektschicht annimmt [14].

Um den Barriereneffekt zu verhindern, muss zunächst die Akzeptordichte in der Defektschicht verringert werden. Dies kann durch Bestrahlung der Grenzfläche mit Elektronen erreicht werden. Die Auswirkung des persistenten Bestrahlungseffekts kann in Analogie

zu der Interpretation der Beleuchtungsmetastabilität unter blauem Licht mit dem persistenten Einfang von photogenerierten Löchern in der Defektschicht erklärt werden [83]. Als möglicher Defekt, der persistent seinen Besetzungszustand ändern kann kommt der Defektkomplex  $V_{Se} - V_{Cu}$  in Frage [92].

Aus der Zunahme des Stroms bei der Bestrahlungsmetastabilität konnte in Abschnitt 6.2.3 persistente Photoleitung in der CdS Pufferschicht als Ursache für die persistente Veränderung durch Löcherinjektion ausgeschlossen werden. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit unterstützen also das in Ref. [83] gegebene Modell für die Beleuchtungsmetastabilität gegenüber dem konkurrierenden Modell [87], das einen persistenten Einfang von Löchern in der CdS Pufferschicht als Ursache für die Beleuchtungsmetastabilität unter Beleuchtung mit blauem Licht annimmt.

Nach der Bestrahlung wird die JEBIC-Messung noch von dem Grenzflächendefekt beeinflusst, der eine Abhängigkeit der Bandverbiegung von der Generationsrate an der Grenzfläche bewirkt. Dadurch wird die Raumladungsweite und in der Folge die Sammlungswahrscheinlichkeit abhängig von dem Einstrahlpunkt. Dieser Effekt muss bei der Auswertung der JEBIC-Messungen berücksichtigt werden.

Die quantitative Auswertung der JEBIC-Messungen ermöglicht die Bestimmung der Raumladungsweite und der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in Abhängigkeit des Ga-Gehaltes. Es zeigt sich, dass die schlechter werdende Stromsammlung mit zunehmendem Ga-Gehalt aus einer Abnahme der Diffusionslänge und für Ga-Gehalte  $x > 0.5$  zusätzlich aus einer Abnahme der Raumladungsweite resultiert. Die Ergebnisse aus den JEBIC-Messungen wurden durch den Vergleich mit den aus Quantenausbeuten bestimmten effektiven Sammlungslängen bestätigt. Die Abnahme der Raumladungsweite für  $x > 0.5$  ist in guter Übereinstimmung mit der von Schröder [25] beobachteten Zunahme der effektiven p-Dotierung für  $x > 0.5$ .

Die Bestimmung der Raumladungsweite und der Diffusionslänge aus den JEBIC-Messungen stellt die Grundlage für die in Kapitel 7 dargestellte quantitative Untersuchung des dominierenden Rekombinationsmechanismus dar.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Strom/Spannungs-Kennlinie bestimmte Aktivierungsenergie der Rekombination in Abhängigkeit des Ga-Gehaltes folgt der Bandlückenenergie, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Turcu et al. [18] auf Rekombination im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Volumen als dominierenden Rekombinationsmechanismus unabhängig von der Bandlückenenergie hindeutet.

Die Erklärung dafür, dass trotz der ungünstigen Bandanpassung zwischen  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  und CdS bei hohen Bandlücken nicht Grenzflächenrekombination dominiert, kann innerhalb des aus den JEBIC-Messungen abgeleiteten Modells der Grenzfläche gegeben werden.



Durch das abgesenkte Valenzband wird die Löcherkonzentration und damit die Rekombinationsrate an der Grenzfläche reduziert. Die Wirkungsweise des abgesenkten Valenzbands der Defektschicht ist bei der Unterdrückung der Grenzflächenrekombination die gleiche wie bei dem Barriereeffekt bei den JEBIC-Messungen. Der Flachbandzustand kann erreicht werden, ohne dass die Löcherkonzentration an der Grenzfläche dramatisch zunimmt. Im Fall der Unterdrückung der Grenzflächenrekombination wird dadurch die Rekombinationsrate verringert und im Fall des Barriereeffekts wird die Besetzung des Grenzflächendonators mit Löchern und damit die positive Aufladung des Defekts verhindert.

Zur Untersuchung der Rekombination im  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Volumen wird in Kapitel 7 die Temperaturabhängigkeit des Diodenfaktors untersucht, aus der die Breite der Verteilung der Defekte und der Tunnelbeitrag zur Rekombination bestimmt werden kann. Es ergibt sich eine Verschiebung der Defekte zu tieferen Energien mit zunehmendem Ga-Gehalt und eine Zunahme der tunnelunterstützten Rekombination für  $x > 0.5$ , was qualitativ mit der aus den JEBIC-Messungen bestimmten Abnahme der Raumladungsweite für  $x > 0.5$  übereinstimmt.

Aus der Kenntnis der Raumladungsweite, der Diffusionslänge, der Defektverteilung und dem Tunnelbeitrag zur Rekombination konnten die zu erwartenden Solarzellparameter mit den einzelnen Modellen in Abhängigkeit des Ga-Gehaltes  $x$  berechnet werden. Für  $x < 0.4$  dominiert Rekombination im neutralen Bereich. Bei Ga-Gehalten von  $0.4 < x < 0.6$  erfolgt der Übergang von Rekombination im neutralen Bereich zu Rekombination in der Raumladungszone. Die experimentell beobachteten Spannungen können mit rein klassischer Rekombination nicht erklärt werden. Erst die Berücksichtigung der Zunahme tunnelunterstützter Rekombination kann die hohen Spannungsverluste bei hohen Ga-Gehalten erklären.

Die durch die Spannungsabhängigkeit der Rekombination berechneten Füllfaktoren sind besonders bei hohen Ga-Gehalten deutlich größer als die experimentell bestimmten. Diese Diskrepanz kann mit einer zusätzlichen Spannungsabhängigkeit des Photostroms erklärt werden, die mit Quantenausbeute-Messungen unter Biasspannung nachgewiesen wurde.

# Literaturverzeichnis

- [1] K. Hynes, N. Pearsall, R. Hill, *22nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (IEEE, New York, 1991) 822.
- [2] E. A. Alsema, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **8**, 17 (2000).
- [3] T. M. Bruton, J. M. Woodstock, K. Roy, B. Garrard, J. Alonso, J. Nijs, A. Räuber, A. Vallera, H. Schade, E. Alsema, R. Hill, B. Dimmler, Technical report APAS RENA CT94 0008, Europäische Kommission (1998).
- [4] M. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuSchama, F. Hasoon, D. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **13**, 209 (2005).
- [5] K. Ramanathan, M. Contreras, C. Perkins, S. Asher, F. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, *Prog. Photov. Res. Appl.* **11** (2003).
- [6] M. Powalla, B. Dimmler, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (WCPEC-3 Org. Comm., Osaka, 2003) 313, Hrsg. K. Kurokawa, L. L. Kazmerski, B. Mc Nellis, M. Yamguchi, C. Wronski and W. C. Sinke.
- [7] V. Probst, W. Stetter, J. Palm, R. Tölle, S. Visbeck, H. Calwer, T. Niesen, H. Vogt, O. Hernandez, M. Wendel, F. H. Karg, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (WCPEC-3 Org. Comm., Osaka, 2003), Hrsg. K. Kurokawa, L. L. Kazmerski, B. Mc Nellis, M. Yamguchi, C. Wronski and W. C. Sinke.
- [8] Hideyuki Takakura, *Jap. J. Appl. Phys.* **31**, 2394 (1992).
- [9] M. Turcu, O. Pakma, U. Rau, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2598 (2002).
- [10] R. Klenk, *Thin Solid Films* **387**, 135 (2001).

- [11] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Koble, H. W. Schock, B. Dimmler, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **49**, 227 (1997).
- [12] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **87**, 584 (2000).
- [13] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos, H. W. Schock, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **6**, 407 (1998).
- [14] C. S. Jiang, F. S. Hasoon, H. R. Moutinho, H. A. Al-Thani, M. J. Romero, M. M. Al-Jassim, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 127 (2003).
- [15] J. Malmström, J. Wennerberg, M. Bodegard, L. Stolt, *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (WIP-ETA, Florence, 2001) 1265, Hrsg. B. Mc Nellis, W. Palz, H. A. Ossenbrink and P. Helm.
- [16] M. Ruckh, D. Schmid, H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **76**, 5945 (1994).
- [17] T. Schulmeyer, R. Kniese, R. Hunger, W. Jaegermann, M. Powalla, A. Klein, *Thin Solid Films* **451-452**, 420 (2004).
- [18] M. Turcu, I. M. Kötschau, U. Rau, *Appl. Phys. A* **73**, 769 (2001).
- [19] A. Niemegeers, M. Burgelman, A. De Vos, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 843 (1995).
- [20] T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, M. Rühle, R. Herberholz, H. W. Schock, C. Beilharz, K. W. Benz, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, 249 (1998).
- [21] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).
- [22] W. N. Shafarman, R. Klenk, B. E. McCandless, *25th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (IEEE, New York, 1996) 763.
- [23] H. W. Schock, U. Rau, T. Dullweber, G. Hanna, M. Balboul, T. Margorian-Fiedlmeier, A. Jasenek, I. Kötschau, Kerber, H. Wiesner, *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (James & James Ltd., London, 2000) 304, Hrsg. H. Scheer, B. Mc Nellis, W. Palz, H. A. Ossenbrink, P. Helm.
- [24] Su-Huai. Wei, A. Zunger, *J. Appl. Phys.* **78**, 3846 (1995).
- [25] D. J. Schroeder, J. L. Hernandez, G. D. Berry, A. A. Rocket, *J. Appl. Phys.* **83**, 1519 (1998).

- [26] Su-Huai Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3199 (1998).
- [27] R. Herberholz, H. W. Schock, U. Rau, J. H. Werner, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz, C. Cahen, *26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (IEEE, New York, 1998) 323.
- [28] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **73**, 2902 (1993).
- [29] M. A. Contreras, H. Wiesner, D. Niles, K. Ramanathan, R. Matson, J. Tuttle, J. Keane, R. Noufi, *25th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (IEEE, New York, 1996) 809.
- [30] D. Cahen, R. Noufi, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 558 (1988).
- [31] Y. Yan, K. M. Jones, J. Abushama, M. Young, S. Asher, M. M. Al-Jassim, R. Noufi, *Solar Program Review Meeting NCPV*, 2003 52.
- [32] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H. W. Schock, J.-F. Gillemoles, L. Kronik, D. Cahen, *J. Appl. Phys.* **86**, 497 (1999).
- [33] S. B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).
- [34] A. Klein, W. Jaegermann, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2283 (1999).
- [35] K. Gartsman, L. Chernyak, V. Lyahoviskaya, D. Cahen, *J. Appl. Phys.* **82**, 4282 (1997).
- [36] M. Green, *Operation Principles Technology and System Applications*. University of New South Wales, 1992
- [37] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [38] P. Würfel, *J. Phys. C* **15**, 3967 (1982).
- [39] W. Shockley, W. T. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
- [40] R. N. Hall, *Phys. Rev.* **83**, 228 (1951).
- [41] U. Rau, M. Schmidt, A. Jasenek, G. Hanna, H. W. Schock, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **67**, 137 (2001).
- [42] J. T. Heath, J. D. Cohen, W. N. Shafarman, D. X. Liao, A. A. Rockett, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4540 (2002).

- [43] P. Würfel, *Physik der Solarzellen* (Spektrum Akad. Verl., Heidelberg Berlin, 2000) S. 88.
- [44] U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, F. Engelhardt, Th. Meyer, *Thin Solid Films* **361-362**, 298 (2000).
- [45] P. Würfel, *Physik der Solarzellen* (Spektrum Akad. Verl., Heidelberg Berlin, 2000) S. 133.
- [46] T. Walter, R. Herberholz, H. W. Schock, *Solid State Phenom.* **51-52**, 309 (1996).
- [47] G. A. M. Hurkx, D. B. M. Klaasen, M. P. G. Knuvers, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-39**, 331 (1992).
- [48] F. A. Padovani, R. Stratton, *Solid-State Electron* **9**, 695 (1966).
- [49] U. Rau, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 111 (1999).
- [50] R. H. Bube, *Photoelectronic Properties of Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991) S. 258.
- [51] N. Tabet, R.J. Tarento, *Philosophical Magazine B* **59** No. 2, 243 (1989).
- [52] C. Lu, Y. Guan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1797 (1995).
- [53] M. Powalla, G. Voorwinden, B. Dimmler, *14th European Photovoltaic Solar Energy Conf* (H. S. Stephens & Associates, Bedford, 1997) 1270, Hrsg. H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman.
- [54] R. Mickelsen, W. Chen, *16th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (IEEE, New York, 1982) 781.
- [55] R. Klenk, H. W. Schock, *12th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (H. S. Stephens & Associates, Bedford, 1994) 1588, Hrsg. R. Hill, P. Helm, W. Palz.
- [56] C. Donolato, *J. Appl. Phys.* **69**, 7287 (1991).
- [57] Keung L. Luke, *J. Appl. Phys.* **76**, 1081 (1994).
- [58] A. E. Grün, *Z. Naturforschung* **12A**, 89 (1957).
- [59] H. J. Leamy, *J. Appl. Phys.* **53** (1982).

- [60] K. Kanaya, S. Okayama, J. Phys. D: Appl. Phys **5**, 43 (1972).
- [61] G. Wentzel, Z. Phys. **40**, 590 (1927).
- [62] A. Miotello, M. Dapor, Phys. Rev. B **56**, 2241 (1997).
- [63] H. A. Bethe, Handbuch der Physik **24**, 519 (1933).
- [64] D. B. Holt, SEM Microcharacterisation of Semiconductors, Academic Press Limited
- [65] T. E. Everhart, P. H. Hoff, J. Appl. Phys. **42**, 5837 (1971).
- [66] J. Rechid, A. Kampmann, R. Reineke-Koch, Thin Solid Films **361-362**, 198 (2000).
- [67] S. P. Shea, L. D. Partain, P. J. Warter, Scanning Electron Microscopy **1**, 435 (1978).
- [68] H. Mohr, D. J. Dunstan, Journal of Microscopy **187**, 119 (1997).
- [69] C. Donolato, Appl. Phys. Lett. **43**, 120 (1983).
- [70] K. L. Luke, O. Roos, L. J. Cheng, J. Appl. Phys. **57**, 1978 (1985).
- [71] L. Jastrebski, J. Lagowski, H. C. Gatos, Appl. Phys. Lett. **27**, 537 (1975).
- [72] M. Burgelman and A. Niemegeers, Solar Energy Materials and Solar Cells **51**, 129 (1998).
- [73] P. Würfel, *Physik der Solarzellen* (Spektrum Akad. Verl., Heidelberg Berlin, 2000)
- [74] A. Niemegeers, M. Burgelman, *25th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (IEEE, New York, 1996) 901.
- [75] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degraeve, Thin Solid Films **361**, 527 (2000).
- [76] Axel Jasenek, *Eigenschaften von Defekten in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> nach Elektronen- und Protonenbestrahlung* (Schaker Verlag, Aachen, 2002) S. 37.
- [77] R. J. Matson, L. L. Kazmerski, R. Noufi, D. Cahen, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 230 (1989).
- [78] R. J. Matson, R. Noufi, R. K. Ahrenkiel, R. C. Powell, Solar Cells **16**, 495 (1986).
- [79] M. N. Ruberto, A. Rothwarf, J. Appl. Phys. **61**, 4662 (1987).

- [80] R. A. Sasala, J. R. Sites, *23th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (IEEE, New York, 1993) 543.
- [81] D. L. Staebler, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
- [82] U. Rau, A. Jasenek, R. Herberholz, H. W. Schock, J. F. Guillemoles, D. Lincot, L. Kronik, *2nd World Conf. on Photovolt. Energy Con.* (E. C. Joint Res. Centre, Ispra, 1998) 428, Hrsg. J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann and E. D. Dunlop.
- [83] P. Zaberowski, U. Rau, M. Igalson, *Thin Solid Films* **387**, 147 (2001).
- [84] U. Rau, K. Weinert, Q. Nguyen, M. Mamor, G. Hanna, A. Jasenek, H. W. Schock, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **668** (2001).
- [85] Th. Meyer, M. Schmidt, F. Engelhardt, J. Parisi, U. Rau, *Eur. Phys. J. AP* **8**, 43 (1999).
- [86] U. Rau, M. Schmitt, J. Parisi, W. Riedel, F. Karg, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 223 (1998).
- [87] I. L. Eisgruber, J. E. Granatan, J. R. Sites, J. Hou, J. Kessler, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **53**, 367 (1998).
- [88] M. Igalson, M. Bodegard, L. Stolt, A. Jasenek, *Thin Solid Films* **431-432**, 153 (2003).
- [89] M. Igalson, M. Bodegard, L. Stolt, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **80**, 195 (2003).
- [90] M. K. Scheikman A. Y. Shik, *Sov. Phys. Semicond.* **10**, 873 (1976).
- [91] D. J. Chadi, K. J. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 873 (1988).
- [92] S. Lany, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **im Druck** (2005).
- [93] M. Igalson, H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **80**, 5765 (1996).
- [94] R. Brüggemann, G. H. Bauer, *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (WIP-ETA, Florence, 2004) 1999, Hrsg. W. Hoffmann, J.-L. Bal, H. A. Ossenbrink, W. Palz and P. Helm.
- [95] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, H. W. Schock, *Phys. Stat. Sol. (a)* **179** (2000).
- [96] S. M. Wasim, *Sol. Cells* **16**, 289 (1986).

- [97] K. K. Chattopadhyay, I. Sanyal, S. Chaudhuri, A. K. Pal, *Vacuum* **42**, 915 (1991).
- [98] S. J. T. Owen, T. L. Tansley, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 954 (1976).
- [99] T. L. Tansley, S. J. T. Owen, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-23**, 1123 (1976).
- [100] M. G. Peters, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **64**, 3106 (1988).
- [101] J. A. Aranovich, D. Golmayo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **51**, 4260 (1980).
- [102] J. B. Joo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **68**, 4694 (1990).
- [103] A. Rocket, R. W. Birkmire, *J. Appl. Phys.* **70**, 81 (1991).
- [104] J. H. Werner, J. Mattheis, U. Rau, *Thin Solid Films* **480**, 399 (2005).
- [105] W. N. Shafarman, R. Klenk, B. E. McCandless, *J. Appl. Phys.* **79**, 7324 (1996).
- [106] X. X. Liu, J. R. Sites, *J. Appl. Phys.* **75**, 577 (1993).



# Formelzeichen und Abkürzungen

$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\beta$	normiertes, laterales Generationsprofil
$\chi$	Besetzungswahrscheinlichkeit
$\delta(x - \hat{x})$	Deltafunktion
$\epsilon$	relative Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\epsilon_F$	Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzband
$\varphi$	Sammlungswahrscheinlichkeit
$\bar{\varphi}$	über die tiefenabhängige Generationsrate gemittelte Sammlungswahrscheinlichkeit
$\hat{\varphi}$	Sammlungswahrscheinlichkeit im $\frac{x}{R_G}$ Raum
$\phi$	Sammlungswahrscheinlichkeit im $\frac{x}{R_G}$ Raum ohne Amplitudenkorrektur
$\phi_B$	Löcherbarriere an der CdS Grenzfläche
$\phi_\gamma$	Photonenfluss
$\Gamma$	Korrekturfaktor zur Beschreibung tunnelunterstützter Rekombination
$\gamma$	normiertes, tiefenabhängiges Generationsprofil
$\eta$	Wirkungsgrad
$\kappa$	Ort im $\frac{x}{R_G}$ Raum
$\Lambda$	Anteil der reflektierten Elektronen
$\lambda$	Wellenlänge

$\mu_{n/p}$	Beweglichkeit von Elektronen, Löchern
$\nu_{n/p}$	Thermische Geschwindigkeiten von Elektronen, Löchern
$\vartheta$	Konstante
$\Theta$	Streuwinkel
$\rho$	Dichte
$\sigma_{n/p}$	Einfangquerschnitt für Elektronen, Löcher
$\sigma_{el}$	elastischer Streuquerschnitt
$\tau$	Lebensdauer von Elektronen im neutralen Bereich
$\tau_{n/p}$	minimale Lebensdauer von Elektronen, Löchern
$\xi$	Abstand von der Oberfläche im $\frac{x}{R_G}$ Raum
$\zeta$	Abstand vom Einstrahlpunkt im $\frac{x}{R_G}$ Raum
$A$	Diodenfaktor
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AM	Air Mass
$\check{A}$	insgesamt in einem Halbleiter generierte Ladungsträger
$a$	Einstrahlpunkt
$\bar{a}$	Einstrahlpunkt im $\frac{x}{R_G}$ Raum
$a_0$	Konstante
Bias	Vorspannung
$b$	Bowingparameter
$c$	Lichtgeschwindigkeit
DL	Defektschicht (engl. defekt layer)
$D_{n,p}$	Diffusionskonstante von Elektronen, Löchern
$E_a$	Aktivierungsenergie
$E_A$	Akzeptorenergie
$E_D$	Donatorenergie
EBIC	Electron Beam Induced Current
$E_B$	Energie der Primärelektronen
$E_F$	Fermienergie

$E_{FV}$	Löcherfermioniveau
$E_{FC}$	Elektronenfermioniveau
$E_g$	Bandlückenenergie
$E_{ch}$	Energie zur Erzeugung eines Elektron-Loch Paares
$E_{L,V}$	Energie des Leitungsbandminimums, Valenzbandmaximums
$\Delta E_V$	Valenzbandoffset
$\Delta E_C$	Leitungsbandoffset
EQE	externe Quantenausbeute
$e$	Elementarladung
$FF$	Füllfaktor
$g(x, y, z)$	Dreidimensionale Generationsrate
$\hat{g}(z)$	Tiefenabhängige eindimensionale Generationsrate
$\check{g}(x, a)$	Laterale eindimensionale Generationsrate
$\tilde{g}_x(z)$	Tiefenabhängige eindimensionale Generationsrate am Ort $x$
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$I$	Strom
$I_B$	Strahlstrom
$I_{neutral}$	Strombeitrag des neutralen Bereichs
IPE	Institut für Physikalische Elektronik
JEBIC	Bruchkanten EBIC
$j$	Stromdichte
$j_0$	Sperrsättigungsstromdichte
$j_{00}$	Vorfaktor der Sperrsättigungsstromdichte
$j_{mpp}$	Stromdichte am mpp
$j_{SC}$	Kurzschlussstromdichte
$k$	Boltzmannkonstante
$\bar{L}$	Effektive Sammlungslänge

$L_s$	effektive Diffusionslänge der in der Tiefe $z$ generierten Ladungsträger
$L_{eff}$	mittlere effektive Diffusionslänge der mit einer Tiefenverteilung generierten Ladungsträger
mpp	Punkt maximaler Leistung (engl. Maximum Power Point)
$N_{A,D}$	Dichte der Akzeptoren, Donatoren
ODC	Ordered Defect Compound
$P$	Leistung pro Fläche
$R_{s,p}$	Serien- und Parallelwiderstand
$R_{sq}$	Flächenwiderstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
$T$	Temperatur
$V$	Spannung
$\tilde{V}_{OC}$	Normierte Leerlaufspannung
$V_b$	Bandverbiegung
$V_{mpp}$	Spannung am mpp
$V_{OC}$	Leerlaufspannung
$\Delta V_{DL}$	Potenzialabfall in der Defektschicht
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

# A Materialparameter

Tabelle A.1: *Materialparameter für die Simulation der JEBIC Stromprofile.*

	ZnO:Al	iZnO	CdS	DL	Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>
$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.34	0.08	0.05	0.03	2.2
$E_g$ [eV]	3.3	3.3	2.42	1.6	1.3
$\chi$ [eV]	4.5	4.5	4.4	4.38	4.38
$N_C$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$5 \times 10^{18}$	$5 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$6.7 \times 10^{17}$	$6.7 \times 10^{17}$
$N_V$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$5 \times 10^{18}$	$5 \times 10^{18}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.5 \times 10^{19}$	$1.5 \times 10^{19}$
$\nu_n$ [ $\text{cm/s}$ ]	$1 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	$2.6 \times 10^7$	$3.9 \times 10^7$	$3.9 \times 10^7$
$\nu_p$ [ $\text{cm/s}$ ]	$1 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	$1.3 \times 10^7$	$1.4 \times 10^7$	$1.4 \times 10^7$
$\mu_n$ [ $\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ ]	10	100	5	10	100
$\mu_p$ [ $\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ ]	10	100	5	10	100
Dotierung [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{15}$	$1.1 \times 10^{15}$

Tabelle A.2: Parameter der Defekte in den einzelnen Materialien.

	Grenzfläche	DL	Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>
Typ	Donator	Akzeptor	Akzeptor
$\sigma_n$ [ $\text{cm}^2$ ]	$1 \times 10^{-18}$	$1 \times 10^{-17}$	$1 \times 10^{-15}$
$\sigma_p$ [ $\text{cm}^2$ ]	$1 \times 10^{-13}$	$1 \times 10^{-13}$	$1 \times 10^{-13}$
$E_T - E_V$ [eV]	1.1	0.5	0.3
$N_T$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$1 \times 10^{13}$	$2.6 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{15}$

## B Zusammenhang zwischen Defektverteilung und Lebensdauer

Mit der Diffusionslänge  $L$  im neutralen Bereich ist bei bekannter Beweglichkeit die Lebensdauer  $\tau$  gegeben. Um bei Rekombination in der Raumladungszone einen Zusammenhang zwischen der Spannung und der Diffusionslänge mit Gleichung 2.11 bzw. 2.15 zu erhalten, muss aus der Defektverteilung und der Lebensdauer  $\tau$  im neutralen Bereich die Größe  $\tau_n$  berechnet werden.

Mit der Rekombinationsrate

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n^*) + \tau_n(p + p^*)}$$

und der Defektverteilung

$$dN_T(E_T) = \frac{N_T}{E^*} \exp\left(-\frac{E_T}{E^*}\right) dE_T$$

ergibt sich in einem p-Leiter ( $p_0 \gg n_0$  und  $\delta n \gg n_0$ ) die differentielle Rekombinationsrate  $dR$  bedingt durch die Defekte in dem Energieintervall  $dE_T$  mit  $d\frac{1}{\tau_n} = dN_t \sigma_n \nu_n$  zu

$$dR = \frac{\delta n p}{(p + p^*) \tau_n} \frac{1}{E^*} \exp\left(-\frac{E_T}{E^*}\right) dE_T \quad \text{mit } \tau_n = (N_t \sigma_n \nu_n)^{-1}$$

Mit  $\frac{1}{\tau} = \frac{R}{\delta n}$  folgt

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_n E^*} \int_0^{E_g} \frac{p}{(p + p^*)} \exp\left(-\frac{E_T}{E^*}\right) dE_T$$

Mit  $p^* = N_V \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)$  und  $\frac{dp^*}{dE_T} = -\frac{p^*}{kT}$  folgt

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{\tau_n E^*} \int_{N_{Vg}}^{N_V} \frac{p}{p^* (p + p^*)} \exp\left(-\frac{E_T}{E^*}\right) dp^* \quad \text{mit } N_{Vg} = N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

Mit

$$\left(\frac{p^*}{N_V}\right)^{\frac{kT}{E^*}} = \exp\left(-\frac{E_T}{E^*}\right) \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{kT}{E^*}$$

folgt

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\alpha}{\tau_n} \int_{N_{Vg}}^{N_V} \frac{p \left(\frac{p^*}{N_V}\right)^\alpha}{p^* (p + p^*)} dp^*$$

Mit  $\nu^* = \frac{p^*}{N_V}$  und  $\nu = \frac{p}{N_V}$  folgt

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\alpha}{\tau_n} \int_0^1 \frac{\nu^{*\alpha}}{\left(1 + \frac{\nu^*}{\nu}\right) \nu^*} \underbrace{\exp\left(-\frac{E_g}{kt}\right)}_{\approx 0} d\nu^*$$

Mit der Näherung

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{\alpha}{\tau_n} \left( \int_0^\nu \nu^{*(\alpha-1)} \left(1 - \frac{\nu^*}{2\nu}\right) d\nu^* + \int_\nu^1 \nu \nu^{*(\alpha-2)} \left(1 - \frac{\nu}{2\nu^*}\right) d\nu^* \right)$$

ergibt sich

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{\tau_n} \left[ \nu^\alpha \left( \frac{1}{1-\alpha} - \frac{\frac{3}{2}\alpha}{2+\alpha-\alpha^2} \right) + \nu \frac{\alpha}{\alpha-1} - \nu^2 \frac{\alpha}{2(\alpha-2)} \right]$$

Und mit  $L = \sqrt{\frac{kT}{e}} \mu \tau$

$$\tau_n = \frac{e L^2}{kT \mu} \left[ \left(\frac{N_a}{N_V}\right)^{\frac{T}{T^*}} \left( \frac{1}{1 - \frac{T}{T^*}} - \frac{\frac{3T}{2T^*}}{2 + \frac{T}{T^*} - \left(\frac{T}{T^*}\right)^2} \right) + \frac{N_a}{N_V} \frac{\frac{T}{T^*}}{\frac{T}{T^*} - 1} - \left(\frac{N_a}{N_V}\right)^2 \frac{\frac{T}{T^*}}{2\frac{T}{T^*} - 4} \right]$$

# Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. H. Kalt für die Übernahme des Hauptberichts und seine Anregungen bedanken, die mir während der Arbeit und beim Schreiben eine wichtige Hilfe waren. Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. habil. Uwe Rau für die Übernahme des Zweitberichts und seine Unterstützung, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Durch seine Erfahrung, seinen Ideenreichtum und seine Hilfsbereitschaft habe ich viel gelernt. Bei Michael Powalla bedanke ich mich für die Freiheit, die ich am ZSW bekommen habe und für viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen.

Dem gesamten ZSW Team danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit bei Skiausflügen und anderen gemeinsamen Aktivitäten. Weiter danke ich allen, die bei der Prozessierung der Solarzellen und deren Charakterisierung mitgewirkt haben. Besonders Dimitri Hariskos, der sich immer Zeit genommen hat für einen Dip und mit seinem Wissen aus langjähriger CIS-Forschung ein wichtiger Diskussionspartner war. Stefanie Spiering danke ich für Strukturierung und Grid, Wolfgang Dittus für Beschichtungen in der CIS-2 und Georg Voorwinden für Diskussionen und die Hilfe bei der Simulation von Ratenprofilen. Marco Lammer danke ich, dass er mir durch die Hilfe bei der HV-Projektarbeit und bei Anlagenproblemen den Rücken frei gehalten hat. Alessandro Virtuani danke ich für die schöne Zeit und Hilfe in allen Lebenslagen. Anna Vabitsch danke ich für die Durchsicht der Arbeit.

Ein Großteil der in dieser Arbeit dargestellten Messungen wurden am IPE durchgeführt. Ohne die unkomplizierte Zusammenarbeit wäre diese Arbeit nicht entstanden. Dafür möchte ich dem gesamten IPE danken. Besonders danke ich Gerda Gläser, Peter Grabitz, Julian Mattheis, Kristin Weinert, Mircea Turcu und Axel Jasenek für die Hilfe mit den Messgeräten und die Bereitstellung von Messzeit.

Meinen Eltern danke ich für die moralische Unterstützung und das Interesse an meiner Arbeit. Meinem Bruder danke ich für die Hilfe mit Latex und anderen Rechnerproblemen.



# Lebenslauf

<b>Name</b>	Robert Kniese
<b>Geboren</b>	12.06.1974 in Heilbronn
<b>Gymnasium</b>	1986-1993 Hohenstaufen-Gymnasium Bad Wimpfen
<b>Zivildienst</b>	1993-1994 Arbeiter-Samariter-Bund Heilbronn
<b>TH-Karlsruhe</b>	1994-2000 Physikstudium
<b>Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden Württemberg Stuttgart</b>	2001-2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Stuttgart, den 24.10.2005

(Robert Kniese)