

**Zeitabhängige Leerlaufspannung und Dotierdichte von
Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der MARTIN-LUTHER-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn FLORIAN OBEREIGNER
geb. am 14. Januar 1987 in Halle (Saale)

Erstgutachter: PROF. DR. ROLAND SCHEER

Zweitgutachter: DR. OTWIN BREITENSTEIN

Externer Gutachter: PROF. DR. UWE RAU

Tag der Verteidigung: 03.06.2016

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Definitionen	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Funktionsprinzip einer CIGSe-Solarzelle	5
2.2 pn-Übergang mit konstanten Dotierdichten	11
2.3 pn-Übergang mit inhomogener Absorber-Dotierdichte	13
2.4 Metastabilität von CIGSe-Solarzellen	18
2.5 Das stationäre LANY-ZUNGER-Modell	23
2.5.1 Dynamik der Donator-Akzeptor-Umwandlung	27
2.5.2 Die QNR-Lösung im Dunkeln	29
2.5.3 Die QNR-Lösung nach Langzeitbeleuchtung	31
2.5.4 Die SCR-Lösung im Dunkeln	33
3 Messaufbau und Messmethoden	35
3.1 Untersuchte Proben	35
3.2 Messaufbau	36
3.3 Temperaturregelung und -messung	37
3.4 Kapazitive Messmethoden	38
3.4.1 Frequenzabhängige Kapazitätsmessung	40
3.4.2 Spannungsabhängige Kapazitätsmessung	41
3.4.3 <i>Drive level capacitance profiling</i>	42
3.5 Messung von Transienten der Leerlaufspannung	43
3.6 Messung von Dotierdichte-Transienten	44
3.7 Anmerkung zum relaxierten Zustand	46

4	Transienten der Leerlaufspannung	49
4.1	GGI-Variation Nantes/ZSW	49
4.2	GGI-Variation MLU	50
4.3	Se/Me-Variation MLU	51
4.4	Diskussion	52
4.5	Zusammenfassung	56
5	Dotierdichte-Transienten	57
5.1	GGI-Variation Nantes/ZSW	57
5.2	GGI-Variation MLU	63
5.3	Se/Me-Variation MLU	73
5.4	Verknüpfung von Leerlaufspannung und Dotierdichte	75
6	Simulationen von Transienten der Dotierdichte	83
6.1	Zeitabhängige Kupfer-Migration	83
6.2	Das zeitabhängige LANY-ZUNGER-Modell	86
6.2.1	Die QNR-Lösung unter Beleuchtung	87
6.2.2	Die SCR-Lösung unter Beleuchtung	91
6.2.3	Erweiterung auf mehrere Defekttypen	93
6.2.4	Anpassungen im erweiterten LANY-ZUNGER-Modell	98
7	Diskussion	103
7.1	Zusammenhang zwischen Kapazität und Leerlaufspannung	103
7.2	Analyse der Dotierdichte-Profile	103
7.3	Analyse der zeitabhängigen Simulationen	107
8	Zusammenfassung	113
	Anhang	117
	Publikationsliste	127
	Literaturverzeichnis	135

Abkürzungen und Definitionen

Abb.	Abbildung
d.h.	das heißt
engl.	englisch
Gl.	Gleichung
Gln.	Gleichungen
HZB	HELMHOLTZ-Zentrum Berlin
IF	<i>interface</i> , engl. für Grenzfläche
Kap.	Kapitel
LS	<i>light soaking</i> , engl. für beleuchten
li.	links
Meas	<i>measurement</i> , engl. für Messung
QNR	<i>quasi-neutral region</i> , engl. für quasi-neutrale Region
RB	Randbedingung
Rate	zeitabhängige Änderung einer physikalischen Größe
re.	rechts
Ref.	Referenz
s.	siehe
S.	Seite
SCR	<i>space charge region</i> , engl. für Raumladungszone
Tab.	Tabelle
Transiente	zeitabhängiger Verlauf einer physikalischen Größe
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

Kapitel 1: Einleitung

Defekte spielen im quaternären I-III-VI-Halbleiter $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe) eine wesentliche Rolle beim Verständnis der Materialeigenschaften. So ist zum Beispiel die extrinsische Dotierung per Diffusion oder per Ionenimplantation, wie sie im Fall von Silizium durch Hinzugabe von Phosphor oder von Aluminium eingestellt wird, nicht oder nur kaum möglich. Im Fall von CIGSe liegt eine intrinsische Dotierung vor. Diese wird durch geladene Defekte hervorgerufen, welche bereits während der Präparation des Absorbers entstehen. Gegenwärtig wird davon ausgegangen, dass die negativ geladene Kupferfehlstelle V_{Cu}^- und das positiv geladene Kupferion auf einem Zwischengitterplatz Cu_i^+ die Dotierung bestimmen [1]. Interessanterweise sind sie nicht fest im Kristallgitter lokalisiert, sondern sind in der Lage, bei hohen Temperaturen und bei hohen elektrischen Feldern durch das Material zu wandern [2]. Weiterhin haben Simulationen gezeigt, dass CIGSe bei einer extrinsischen Hinzugabe von positiver Ladung mit einer spontanen Bildung von negativ geladenen Kupferfehlstellen reagiert (Selbstkompensation), wodurch das FERMI-Niveau nicht beliebig nahe in Richtung der Leitungsbandkante verschoben werden kann [3, 4].

Des Weiteren entstehen durch Defekte im CIGSe-Halbleiter und an den Grenzflächen Verlustpfade, welche die Rekombination von Elektronen und Löchern im Dunkeln erhöhen und die Sammlung von photogenerierten Ladungsträgern hemmen können. Beides beschränkt die Umwandlung von Sonnenstrahlung in elektrische Energie.

Außerdem kommen Defekte vor, die ihren Ladungszustand durch Umwandlungsprozesse ändern können. Dieses Konzept wurde bereits vor mehr als 30 Jahren in den Halbleitern GaAs und GaP [5] sowie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [6] entdeckt. Durch eine Erhöhung der Elektrodichte nahe eines solchen Defektes, die sich zum Beispiel aufgrund der Überschussladungsträger durch Beleuchtung einstellt, wird eine Bewegung der benachbarten Atome ausgelöst. Diese Wechselwirkung führt zu einer strukturellen Modifikation des Defektes, die mit einem veränderten Ladungszustand einhergehen kann [7].

Wird der Ladungszustand einer großen Anzahl an Defekten geändert oder tritt eine kollektive Bewegung von mobilen und geladenen Defekten auf, können makroskopische Eigenschaften der Solarzelle beeinflusst werden. Das heißt, es können sich Solarzellenparameter durch Beleuchtung ändern. Eine Rückkehr in den ursprünglichen Zustand ist

durch Abschalten der Beleuchtung möglich. Demzufolge können sich Solarzellenparameter reversibel ändern [8]. Dieses Phänomen wird Metastabilität genannt und seit vielen Jahren in CIGSe-Solarzellen beobachtet. Ein sehr häufig untersuchtes Beispiel eines metastabilen Solarzellenparameters ist die Leerlaufspannung V_{oc} , welche durch Beleuchtung im Zeitraum von Stunden bis zu ~ 30 mV (~ 5 %) ansteigen kann [9, 10]. Auch in anderen Materialien wie CdTe, GaAs oder auch amorphem Silizium konnten zeitabhängige Leerlaufspannungen [11], Photokapazitäten [12], beziehungsweise Dichten von freien Bindungen (engl. *dangling bonds*) [13] nachgewiesen werden. Metastabile Änderungen können in CIGSe-Solarzellen nicht nur durch Beleuchtung, sondern auch im Dunkeln durch Anlegen einer Spannung induziert werden. Ferner treten sie nicht nur in CIGSe-Absorbern auf [14], weswegen eine Untergliederung der metastabilen Effekte sinnvoll ist. Die wichtigsten metastabilen Effekte sind der Rot-, Blau- und Weißlichteffekt sowie der Durchlass- und Sperrspannungseffekt [15].

Der Rotlichteffekt ist ein durch Beleuchtung hervorgerufenes metastabiles Phänomen, welches sich auf den Absorber beschränkt und die größten Änderungen hervorruft [15]. Um den Rotlichteffekt isoliert zu untersuchen, wird sogenanntes Rotlicht verwendet, bei dem das Spektrum des Lichts auf Photonen beschränkt wird, die nur im CIGSe-Halbleiter absorbiert werden können. Welche mikroskopischen Vorgänge den Rotlichteffekt in CIGSe-Solarzellen erzeugen, ist noch nicht geklärt, denn in der Literatur werden sowohl Defekte, die ihren Ladungszustand ändern können [16], als auch mobile geladene Defekte [17] vorgeschlagen. Beide Effekte führen dazu, dass durch Rotlicht im Vergleich zum Zustand der Solarzelle im Dunkeln mehr negative Ladung im p-dotierten Absorber nahe des Frontkontaktes vorliegt. Dies konnte bereits durch Kapazitätsmessungen gezeigt werden [17, 18]. Da die zusätzliche negative Ladung innerhalb des Absorbers direkt mit einer Änderung der Elektronen- und Lochdichten beziehungsweise mit einer Modifizierung des ortsabhängigen Energiebanddiagramms einhergeht, ist die experimentell verifizierte Änderung der Leerlaufspannung qualitativ erklärbar. Jedoch wurde durch weitere Experimente gezeigt, dass auch die Dichte und das Energieniveau von rekombinationsaktiven Defekten sich durch Beleuchtung ändern können [19, 20]. Da die Größe der Leerlaufspannung durch den rekombinationsaktivsten Defekt limitiert ist, folgt auch aus dieser Tatsache eine mögliche Zeitabhängigkeit der Leerlaufspannung. Gegenwärtig ist noch nicht geklärt, ob der zeitabhängige Verlauf der Leerlaufspannung durch die Dotierdichte, durch rekombinationsaktive Defekte oder durch eine Mischung beider Phänomene bestimmt ist.

In der vorliegenden Arbeit wird der metastabile Rotlichteffekt in CIGSe-Solarzellen in Form von zeitabhängigen Messungen der Leerlaufspannung und der Dotierdichte untersucht. Insbesondere wird die Frage geklärt, wie sich das Zeitverhalten der Dotierdichte bei Raumtemperatur auf die Leerlaufspannung auswirkt. Um die Temperaturaktivierung des metastabilen Rotlichteffekts bestimmen zu können, werden die Dotierdichte-Transienten bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 120 – 298 K gemessen. Abschließend wird ein zeitabhängiges mikroskopisches Modell zur Beschreibung des metastabilen Rotlichteffekts entwickelt und mit den experimentellen Daten verglichen.

Im Anschluss folgt Kapitel 2, in dem das Funktionsprinzip von CIGSe-Solarzellen und der Potentialverlauf verschiedener pn-Übergänge diskutiert wird. Anschließend wird die Thematik Metastabilität in CIGSe-Solarzellen eingeführt, indem die experimentelle Befunde aufgezeigt werden und ein stationäres mikroskopisches Modell erläutert wird. In Kapitel 3 werden die Proben dieser Arbeit kurz beschrieben, sowie der Messaufbau und die Messmethoden erklärt. Ergebnisse der zeitabhängigen Leerlaufspannung werden in Kapitel 4 vorgestellt und im Rahmen bestimmter Annahmen diskutiert. Diese Annahmen werden in Kapitel 5 verifiziert, in dem Messungen der zeitabhängigen Dotierdichte gezeigt werden. Mit Hilfe von zwei Modellen werden die experimentellen Befunde durch zeitabhängige Simulationen in Kapitel 6 nachvollzogen und in Kapitel 7 diskutiert. Die Erkenntnisse dieser Arbeit werden im letzten Kapitel zusammengefasst.

Kapitel 2: Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der vorliegenden Arbeit kurz erläutert werden. Zunächst wird auf das Funktionsprinzip einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle eingegangen. Im Anschluss werden die entsprechenden Gleichungen des pn-Übergangs mit homogener und inhomogener Absorber-Dotierdichte gelöst. Abschließend folgen Ausführungen zum Thema Metastabilität von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen, in denen zunächst experimentelle Befunde genannt und im Folgenden theoretische Modelle erläutert werden.

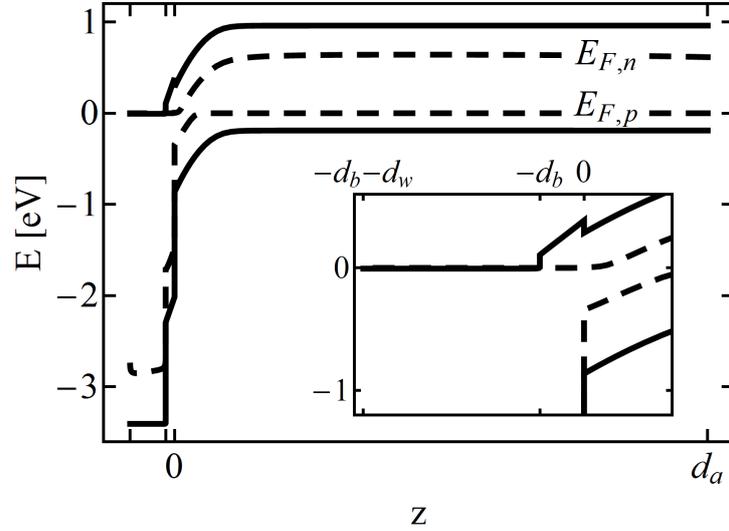
2.1 Funktionsprinzip einer CIGSe-Solarzelle

Die Energieumwandlung in einer Cu(In,Ga)Se₂- (CIGSe) Solarzelle findet im p-dotierten CIGSe-Absorber statt. Durch Absorption eines Photons γ geht ein Elektron e^- aus dem besetzten Valenzband in das fast unbesetzte Leitungsband über. Die Energie des Photons muss dabei größer gleich der minimalen Bandlücke $E_{g,a} = E_{C,a} - E_{V,a}$ (engl. *band gap* für Bandlücke, engl. *absorber* für Absorber) sein, welche durch die Differenz der Leitungs- ($E_{C,a}$, engl. *conduction band*) und Valenzbandkante ($E_{V,a}$, engl. *valence band*) definiert wird. Dies wird durch die Reaktion



dargestellt, wobei Strahlungsenergie der Sonne in chemische Energie umgewandelt wird. Kann das Elektron nicht räumlich vom zugehörigen Loch h^+ getrennt werden, findet nach kurzer Zeit die Rückreaktion von Gl. 2.1 statt. Die chemische Energie kann nur in nutzbare elektrische Energie umgewandelt werden, wenn die Ladungsträger erfolgreich getrennt werden können. Die Ladungsträgertrennung wird durch die Kombination zweier Halbleiterschichten mit unterschiedlichen Dotierungstypen realisiert. Diese bilden den pn-Übergang, der durch ein inneres elektrisches Feld in der Raumladungszone (SCR, engl. *space charge region*) die Ladungsträger in verschiedene Richtungen beschleunigt. Das ortsabhängige Energiebanddiagramm $E(z)$ einer typischen CIGSe-Solarzelle unter Beleuchtung ist in Abb. 2.1 dargestellt. Dabei wird keine Spannung angelegt ($V = 0$). Der pn-Übergang besteht aus dem p-leitenden Absorber (Schichtdicke $d_a \approx 3 \mu\text{m}$) und aus zwei n-leitenden Schichten, dem CdS-Puffer (Schichtdicke $d_b \approx 50 \text{ nm}$, engl. *buffer*) und dem

Abb. 2.1: $E(z)$ -Banddiagramm einer ZnO/CdS/CIGSe-Solarzelle (Schichten von links nach rechts) unter Beleuchtung für $V = 0$ mit Parametern aus Ref. [15] (s. Seite 320 ohne OVC und i-ZnO). Das Licht dringt von links in die Solarzelle ein. Die gestrichelten Linien stellen das Quasi-FERMI-Niveau der Elektronen ($E_{F,n}$) beziehungsweise der Löcher ($E_{F,p}$) dar. Die Vergrößerung des Bildes verdeutlicht die Leitungsbanddiskontinuitäten zwischen den verschiedenen Materialien.



ZnO-Fenster (Schichtdicke $d_w \approx 200$ nm, engl. *window*). Auf dem ZnO-Fenster und unter dem Absorber befinden sich der metallische Front- beziehungsweise Rückkontakt. Das Licht dringt durch das ZnO-Fenster (links in Abb. 2.1) in die Solarzelle ein und generiert gemäß Gl. 2.1 Elektronen-Loch-Paare im Absorber. Die daraus folgende Photostromdichte J_{ph} (photo) ergibt sich aus Löchern, die zum Rückkontakt und aus Elektronen, die zum Frontkontakt fließen. Der konkurrierende Prozess zur Generation ist die Rekombination, bei der Elektronen-Loch-Paare vernichtet werden. Die Rekombinationsstromdichte $J_0(\exp(qV/(AK_B T)) - 1)$ fließt entgegen der Photostromdichte und verringert dadurch die nutzbare Gesamtstromdichte

$$J = J_{ph} + J_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{AK_B T} \right) - 1 \right) = J_{ph} + J_{00} \exp \left(- \frac{E_a}{AK_B T} \right) \left(\exp \left(\frac{qV}{AK_B T} \right) - 1 \right). \quad (2.2)$$

J_0 ist die Sperrsättigungsstromdichte des limitierenden Rekombinationsmechanismus, T ist die Temperatur und $K_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K ist die BOLTZMANN-Konstante. Die Temperaturabhängigkeit der Sperrsättigungsstromdichte ist durch einen BOLTZMANN-Ansatz mit der Aktivierungsenergie E_a und dem A-Faktor A gegeben. Die Aktivierungsenergie ist in der Regel die Bandlücke des Absorbers ($E_a = E_{g,a}$) [15], wobei kleine Abweichungen bei Grenzflächen- (IF, engl. *interface*) Rekombination entstehen können [21, 22]. J_{00} ist der temperaturunabhängige Anteil der Sperrsättigungsstromdichte. Die Rekombination zu verstehen und zu verringern ist eine der wichtigsten Aufgaben zur Steigerung der Effizienz von Solarzellen. Diese kann jedoch nicht vollständig vermieden werden, da nach dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren

mit deren Vernichtung einher geht [23].

Die drei dem pn-Übergang zugrunde liegenden Gleichungen sind eindimensional:

$$\rho = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta \varphi \quad \text{POISSON-Gleichung} \quad (2.3)$$

$$G_e - R_e = \partial n / \partial t - \nabla J_e / q; \quad G_h - R_h = \partial p / \partial t + \nabla J_h / q \quad \text{Kontinuitätsgleichung} \quad (2.4)$$

$$J_e = q D_e \nabla n + \bar{\sigma}_e \mathfrak{E}; \quad J_h = -q D_h \nabla p + \bar{\sigma}_h \mathfrak{E} \quad \text{Drift-Diffusionsgleichung.} (2.5)$$

Die POISSON-Gleichung verknüpft die Ladungsdichte ρ mit der Krümmung des Potentials φ und folgt direkt aus den MAXWELL-Gleichungen. Die elektrische Feldkonstante beträgt $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As/(Vm)}$ und ε_r ist die dimensionslose Dielektrizitätszahl. Die Kontinuitätsgleichung beschreibt das dynamische Verhalten der Ladungsträger mit Dichten n für Elektronen und p für Löcher und deren Stromdichte J_x (mit $x = e, h$ engl. *electron, hole* für Elektron, Loch). Im Gleichgewicht ist die linke Seite identisch Null. Das bedeutet, dass Generationsrate G_x und Rekombinationsrate R_x gleich groß sind. Die Drift-Diffusionsgleichung sagt aus, dass eine Stromdichte durch einen Gradienten der Konzentration oder durch ein elektrisches Feld \mathfrak{E} erzeugt werden kann. D_x ist der Diffusionskoeffizient und $\bar{\sigma}_x$ die Leitfähigkeit des Ladungsträgers. Die Elementarladung beträgt $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Ein grundlegendes Verständnis zur Funktionsweise eines pn-Übergangs kann mit Hilfe der SCHOTTKY-Näherung erlangt werden. Hierbei werden stufenförmige Raumladungsprofile für die verschiedenen Schichten angenommen. Im Fall der CIGSe-Solarzelle gibt es zwei n-dotierte Halbleiter, denn die Dotierdichte vom CdS mit $N_{D,b} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ist sehr niedrig [15]. Deswegen muss zusätzliche Raumladung vom ZnO-Fenster mit einer Dotierdichte von $N_{D,w} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bereit gestellt werden, um die negative Ladung des p-dotierten Absorbers mit der Dotierdichte $N_{A,a}$ zu kompensieren. Das heißt, der Puffer ist vollständig verarmt. Das ZnO-Fenster und der CIGSe-Absorber sind nur in der SCR verarmt, die durch die SCR-Weiten (w_w und w_a) abgegrenzt werden. Außerhalb der SCR befindet sich die quasi-neutrale Region (QNR, engl. *quasi-neutral region*). Die Raumladungen Q_y mit $y = w, b, a$ der verschiedenen Halbleiter müssen sich kompensieren

$$0 = Q_w + Q_b + Q_p = q N_{D,w} w_w + q N_{D,b} d_b - q N_{A,a} w_a, \quad (2.6)$$

um die Ladungsneutralität der Solarzelle zu gewährleisten. In den quasi-neutralen Regionen liegen keine Raumladungen vor, weswegen diese ungeladen sind. Der Potentialabfall des Bauelementes beschränkt sich demzufolge vollständig auf die Raumladungszone.

Die Potentialdifferenz zwischen den QNRs beider Materialien entspricht der Differenz von eingebauter (engl. *built in* für eingebaut) und angelegter Spannung $V_{bi} - V$. Wird eine äußere Spannung V angelegt, befindet sich der pn-Übergang im Nichtgleichgewicht. Jeder Ladungsträgertyp besitzt nun eine eigene FERMI-Energie. Mit den so genannten Quasi-FERMI-Energien $E_{F,n}$, $E_{F,p}$ können die Konzentrationen im Absorber im Nichtgleichgewicht in BOLTZMANN-Näherung

$$n = N_{C,a} \exp\left(-\frac{E_{C,a} - E_{F,n}}{K_B T}\right), \quad p = N_{V,a} \exp\left(-\frac{E_{F,p} - E_{V,a}}{K_B T}\right) \quad (2.7)$$

berechnet werden. Das Massenwirkungsgesetz wird nun verallgemeinert

$$np = N_{C,a} N_{V,a} \exp\left(-\frac{E_{g,a}}{K_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{K_B T}\right) = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{K_B T}\right) \quad (2.8)$$

aufgeschrieben. Eine physikalisch sinnvollere Schreibweise von Gl. 2.5 ist durch die Gradienten der Quasi-FERMI-Energien

$$J = \frac{\bar{\sigma}_e}{q} \nabla E_{F,n} + \frac{\bar{\sigma}_h}{q} \nabla E_{F,p} \quad (2.9)$$

gegeben. Hier wird nicht zwischen Drift- und Diffusionsstromdichte unterschieden, sondern beide Prozesse in Kombination betrachtet [23]. Im thermischen Gleichgewicht ist die resultierende Gesamtkraft Null, also ist der Gradient der Quasi-FERMI-Niveaus und die Gesamtstromdichte Null. Um das makroskopische Strom-Spannungsverhalten eines pn-Übergangs zu verstehen, muss das mikroskopische Verhalten der Ladungsträger untersucht werden. Aus den unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen können verschiedene J - V -Kennlinien abgeleitet werden. Diese werden im Folgenden kurz diskutiert.

Strahlende Rekombination

Bei der strahlenden Rekombination geht ein Elektron im Leitungsband unter Aussendung eines Photons in das Valenzband über. Voraussetzung ist die Existenz eines entsprechenden Lochs im Valenzband. Daher folgt als einfacher Ansatz zur Beschreibung der strahlenden Rekombinationsrate R_{rad} (engl. *radiative* für strahlend) das Produkt aus beiden Konzentrationen

$$R_{rad} = Bnp. \quad (2.10)$$

B ist eine Materialkonstante. Das Strom-Spannungsverhalten eines pn-Übergangs mit strahlender Rekombination wird durch die SHOCKLEY-Gleichung beschrieben [23]

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_{g,a}}{K_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{K_B T}\right) - 1\right). \quad (2.11)$$

Es ergibt sich ein exponentielles Verhalten, wobei für $V = 0$ kein Strom fließt. Für große negative Spannungen konvergiert die Kurve gegen die negative Sperrsättigungsstromdichte $-J_0$. Bei positiven Spannungen wird die Diffusion begünstigt, weswegen die Stromdichte exponentiell steigt.

SHOCKLEY-READ-HALL-Rekombination

Ein weiterer Rekombinationspfad entsteht durch tiefe Defekte innerhalb der Bandlücke. Der Prozess der Rekombination ist hierbei mehrstufig, denn es müssen sowohl Elektronen als auch Löcher zum Defektniveau E_D (engl. *defect* für Defekt) gelangen und dort rekombinieren. Die abgegebene Energie wird in Phononen umgewandelt, weswegen dieser Rekombinationsmechanismus nichtstrahlend ist. Die Rekombinationsrate ist abhängig von den Konzentrationen der Ladungsträger im Defektzustand. Diese hängen von den effektiven Zustandsdichten des Valenz- und Leitungsbands sowie von den Einfangquerschnitten σ_x , von den thermischen Geschwindigkeiten $v_{th,x}$ und von den Emissionskoeffizienten β_x der Ladungsträger ab. Für einen akzeptorartigen Defekt mit der Defektkonzentration N_D , der Energie E_D sowie der Konzentration der besetzten Defekte n_D^- können die Einfang- U_x und Emissionsraten G_x der Ladungsträger im Defekt wie folgt festgelegt werden

$$U_e = \sigma_e v_{th,e} n (N_D - n_D^-) \quad (2.12)$$

$$U_h = \sigma_h v_{th,h} n_D^- \quad (2.13)$$

$$G_e = \beta_e n_D^- \quad (2.14)$$

$$G_h = \beta_h (N_D - n_D^-) . \quad (2.15)$$

Die Differenz $(N_D - n_D^-)$ entspricht der Konzentration der unbesetzten Defekte. Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung und der Ladungsneutralitätsbedingung folgt die SHOCKLEY-READ-HALL-Gleichung, welche Auskunft über die Netto-Rekombinationsrate gibt [24, 25]

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{h0}(n + n^*) + \tau_{e0}(p + p^*)} . \quad (2.16)$$

Hierbei sind die minimalen Lebensdauern mit $\tau_{x0} = (\sigma_x v_x N_D)^{-1}$ gegeben. Die Abkürzungen $n^* = N_{C,a} \exp\left(-\frac{E_{C,a} - E_D}{K_B T}\right)$, $p^* = N_{V,a} \exp\left(-\frac{E_D - E_{V,a}}{K_B T}\right)$ entsprechen den Konzentrationen von Elektronen und Löchern, wenn das FERMI-Niveau im Defektniveau liegt. Aus der SHOCKLEY-READ-HALL-Gleichung kann durch geeignete Näherung und anschließender Ortsintegration die J - V -Kennlinie berechnet werden [15]

$$J = J_{00} \exp\left(\frac{-E_{g,a}}{AK_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{AK_B T}\right) - 1\right) . \quad (2.17)$$

Analog zur SHOCKLEY-Gleichung ergibt sich eine exponentielle Kurve, deren Spannungsabhängigkeit durch den A-Faktor im Vergleich zur SHOCKLEY-Gleichung kleiner ist. In der Regel ist der A-Faktor für Rekombination in der Raumladungszone gleich 2 und ist folglich für die strahlende Rekombination in der quasi-neutralen Region gleich 1.

Ein weiterer Rekombinationsmechanismus ist die AUGER-Rekombination, die ebenso wie die SHOCKLEY-READ-HALL-Rekombination nichtstrahlender Natur ist. Sie tritt vor allem in Solarzellen mit hohen Dotierdichten von etwa 10^{17} cm^{-3} auf, weswegen sie im Bereich der CIGSe-Solarzellen vernachlässigt werden kann [23].

Solarzellenparameter unter Beleuchtung

Die wichtigsten Größen einer beleuchteten Solarzelle werden nun kurz eingeführt. Die Photostromdichte $J_{ph} = -|J_{ph}|$ ist in dieser Arbeit negativ und die Rekombinationsstromdichte $J_0 = |J_0|$ positiv. Damit wird eine dunkle J - V -Kennlinie durch Beleuchtung vom ersten in Richtung des vierten Quadranten des Koordinatensystems verschoben. Nur im vierten Quadranten ist die Leistung der Solarzelle $P = JV$ negativ, das heißt, es wird Energie abgegeben. Die Solarzellenparameter unter Beleuchtung sind:

- Kurzschlussstromdichte (engl. *short circuit*) J_{sc}
Photostromdichte ohne angelegte Spannung ($J_{sc} = J_{ph}(V = 0)$)
- Leerlaufspannung (engl. *open circuit*) V_{oc}
Spannung, bei der die Photostromdichte gleich der Rekombinationsstromdichte ist

$$qV_{oc} = -AK_B T \ln(J_0/J_{ph}) = E_a - AK_B T \cdot \ln(J_{00}/J_{ph}) \quad (2.18)$$

E_a ist die Aktivierungsenergie der limitierenden Rekombination.

- Maximale Leistung (engl. *maximum power*) $P_{mp} = |J_{mp}V_{mp}|$
Punkt, an dem die maximale Leistung abgegriffen werden kann
- Füllfaktor $FF = (J_{mp}V_{mp})/(J_{sc}V_{oc})$
Verhältnis der maximalen Leistung und dem Produkt aus J_{sc} und V_{oc}
- Wirkungsgrad $\eta = P_{mp}/P_{illum}$
Verhältnis der abgegebenen P_{mp} und eingestrahlt (engl. *illuminate*) Leistung P_{illum} standardisierte Lichtintensität (AM 1.5): $P_{illum} = 100 \text{ mW cm}^{-2} = 1000 \text{ W m}^{-2}$

2.2 pn-Übergang mit konstanten Dotierdichten

In diesem Kapitel werden Formeln für die eingebaute Spannung, für die SCR-Weite, für die SCR-Kapazität und für die Lochbarriere an der Grenzfläche zwischen dem p-dotierten CIGSe-Absorber und dem n-dotierten Material ($E_{p,a}^{if}$, s. Abb. 2.2) für verschiedene Schichtsysteme aufgeführt. Diese sind wichtig, um Relationen zwischen gemessener Kapazität und Dotierdichte, sowie zwischen Dotierdichte und IF-Rekombinationsrate berechnen zu können. Die POISSON-Gleichung (Gl. 2.3) jeder dieser Schichtsysteme wird eindimensional und in SCHOTTKY-Näherung gelöst, das heißt, es liegen abrupte Grenzen im Profil der Raumladung vor. Ferner wird davon ausgegangen, dass die Dotierdichte innerhalb eines Materials konstant ist. Hieraus folgt unmittelbar die quadratische Ortsabhängigkeit des Potentials in jeder Schicht. Die zwei Integrationskonstanten des Potentials jeder Schicht werden durch Randbedingungen bestimmt, welche aus den MAXWELL-Gleichungen folgen.

Randbedingungen der POISSON-Gleichung im Gleichgewicht:

- Zwischen den Grenzen der SCR fällt die eingebaute Spannung V_{bi} ab.
- Die Ortsableitung des Potentials verschwindet an den Grenzen der SCR.
- Das Potential ist an jeder Grenzfläche stetig, jedoch nicht differenzierbar, falls die Materialien unterschiedliche Permittivitäten ($= \epsilon_0 \epsilon_y$) haben.
- Die elektrische Flussdichte (d.h. das elektrische Feld multipliziert mit der Permittivität der jeweiligen Schicht) ist an jeder Grenzfläche stetig.

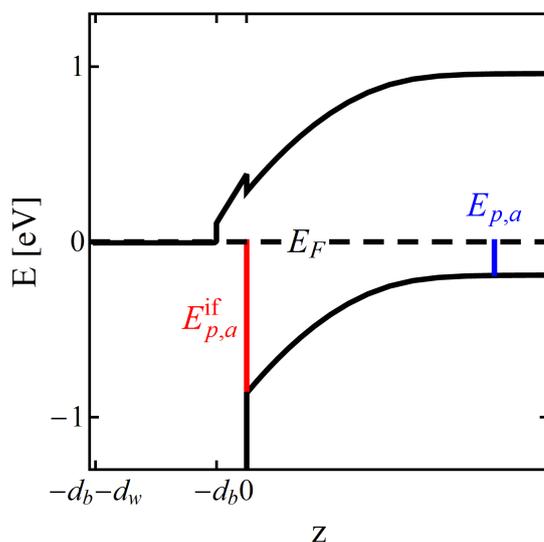


Abb. 2.2: $E(z)$ -Banddiagramm einer ZnO/CdS/CIGSe-Solarzelle (Schichten von links nach rechts) für $V = 0$ mit Parametern aus Ref. [15] (s. Seite 320 ohne OVC und i-ZnO) zur Verdeutlichung der Lochbarriere an der Grenzfläche CdS/CIGSe $E_{p,a}^{if}$ (rot) und der Energiedifferenz zwischen Valenzbandkante und FERMI-Niveau E_F in der QNR des Absorbers (blau). Die Energiedifferenz zwischen Leitungsbandkante und FERMI-Niveau in der QNR des ZnO-Fensters ist aufgrund der hohen Dotierdichte nahezu Null.

Die eingebaute Spannung V_{bi} ist das elektrische Potential, welches der Diffusion von Ladungsträgern innerhalb der SCR entgegen wirkt. qV_{bi} ist das entsprechende energetische Äquivalent zur eingebauten Spannung. Es ergibt sich aus der Energiedifferenz der FERMI-Niveaus, bevor die Halbleiter in Kontakt gebracht werden.

$$qV_{bi} = E_{g,a} - E_{p,a} - E_{n,w} + \Delta E_C \quad (2.19)$$

Ferner müssen im Fall von Heterostrukturen die Banddiskontinuitäten zwischen Absorber und Puffer $\Delta E_C^{a,b}$ und zwischen Puffer und Fenster $\Delta E_C^{b,w}$ berücksichtigt werden ($\Delta E_C = \Delta E_C^{a,b} + \Delta E_C^{b,w}$). Aus der ersten Randbedingung der POISSON-Gleichung folgt, dass diese Energiedifferenz zwischen den Bändern auf der p- und auf der n-Seite durch zusätzliche Schichten innerhalb der gesamten SCR nicht beeinflusst wird.

n⁺p-Übergang

Die Berechnungen und die Formeln für einen symmetrischen pn-Übergang (ähnliche Dotierdichten im p- und n-dotiertem Gebiet) werden an dieser Stelle nicht aufgeführt. Diese können in diversen Büchern über Halbleiter oder Solarzellen nachgelesen werden [23]. Allerdings ist der Grenzfall für ein sehr hochdotiertes n-Material für die ZnO/CdS/CIGSe Solarzelle interessant, denn bei einer Dotierdichte von $N_{D,b} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ im CdS kann die positive Raumladung des n-Materials vollständig durch das CdS bereitgestellt werden. Die SCR-Weite ergibt sich aus der SCR-Weite des symmetrischen pn-Übergangs unter Berücksichtigung von $N_{D,b} \gg N_{A,a}$. Da somit die eingebaute Spannung nahezu vollständig im CIGSe-Absorber abfällt, ergibt sich die SCR-Kapazität aus $C_{scr} = \varepsilon_0 \varepsilon_a / w_a$

$$w_a = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_a (V_{bi} - V)}{qN_{A,a}}} \quad (2.20)$$

$$C_{scr}^{-1} = \sqrt{\frac{2(V_{bi} - V)}{q\varepsilon_0 \varepsilon_a N_{A,a}}} \quad (2.21)$$

$$E_{p,a}^{if} = E_{p,a} + \frac{qN_{D,b}\varepsilon_b}{N_{A,a}\varepsilon_a + N_{D,b}\varepsilon_b} (V_{bi} - V) . \quad (2.22)$$

Die Lochbarriere an der Grenze zwischen CdS und CIGSe ist bestimmt aus dem Potentialabfall im Absorber und der Energiedifferenz zwischen Valenzband und FERMI-Niveau in der QNR des Absorbers $E_{p,a}$ (s. Abb. 2.2) [15].

n⁺np-Übergang

In dieser Arbeit wird stets davon ausgegangen, dass der Puffer so niedrig dotiert ist [15], dass zusätzliche Raumladung durch das ZnO-Fenster bereit gestellt werden muss. Der Puffer ist daher vollständig verarmt. Das heißt, die Weite der SCR im Puffer entspricht

der Dicke des Puffers ($w_b = d_b$). Diese Annahme kann im Kapitel 5.4 durch Analyse von experimentellen Daten bekräftigt werden. Aufgrund der hohen Dotierdichte im Zinkoxid ($N_{D,w} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ist die SCR-Weite in diesem Material sehr klein ($w_w = 1 - 2 \text{ nm}$). Bei Vernachlässigung von Termen die mit w_w^2 skalieren, kann folgender Ausdruck für die SCR-Weite im Absorber hergeleitet werden [22]

$$w_a = -\frac{d_b \varepsilon_a}{\varepsilon_b} + \sqrt{\left(\frac{d_b \varepsilon_a}{\varepsilon_b}\right)^2 + \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_a}{q^2 N_{A,a}} \left(q(V_{bi} - V) + \frac{(qd_b)^2 N_{D,b}}{2\varepsilon_0 \varepsilon_b} \right)}. \quad (2.23)$$

Hieraus ergibt sich ein Ausdruck für die Kapazität der SCR gemäß der seriellen Verschaltung der Kapazitäten der verschiedenen Schichten, wobei C_w^{-1} gegen Null geht und der Puffer vollständig verarmt ist ($w_b = d_b$)

$$C_{scr}^{-1} = C_w^{-1} + C_b^{-1} + C_a^{-1} = \varepsilon_0^{-1} \left(\frac{w_w}{\varepsilon_w} + \frac{w_b}{\varepsilon_b} + \frac{w_a}{\varepsilon_a} \right) \approx \varepsilon_0^{-1} \left(\frac{d_b}{\varepsilon_b} + \frac{w_a}{\varepsilon_a} \right) \quad (2.24)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{d_b}{\varepsilon_0 \varepsilon_b}\right)^2 + \frac{2}{q^2 N_{A,a} \varepsilon_0 \varepsilon_a} \left(q(V_{bi} - V) + \frac{(qd_b)^2 N_{D,b}}{2\varepsilon_0 \varepsilon_b} \right)}. \quad (2.25)$$

Die Lochbarriere an der Grenze zwischen CdS und CIGSe ist die Summe aus dem Potentialabfall im Absorber und $E_{p,a}$ [15, 22]

$$E_{p,a}^{if} = E_{p,a} + \frac{N_{A,a} (qw_a)^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_a} \quad (2.26)$$

$$= K_B T \ln \frac{N_{V,a}}{N_{A,a}} + q \left((V_{bi} - V) + \frac{d_b^2 N_{A,a} q \varepsilon_a}{\varepsilon_0 \varepsilon_b^2} + \frac{d_b^2 N_{D,b} q}{2\varepsilon_0 \varepsilon_b} - \frac{d_b}{\varepsilon_b^2} \sqrt{(d_b N_{A,a} q \varepsilon_a)^2 + (d_b q)^2 N_{A,a} N_{D,b} \varepsilon_a \varepsilon_b + 2N_{A,a} q (V_{bi} - V) \varepsilon_0 \varepsilon_a \varepsilon_b^2} \right). \quad (2.27)$$

2.3 pn-Übergang mit inhomogener Absorber-Dotierdichte

Im vorherigen Kapitel wurden analytische Lösungen der POISSON-Gleichung unter der Annahme von konstanten Dotierdichten in den verschiedenen Schichten genutzt, um Aussagen über die SCR-Weite und -Kapazität treffen zu können. Kapazitätsmessungen deuten jedoch darauf hin, dass der Absorber eine inhomogene Dotierdichte aufweisen kann. Die Dotierdichte ist in diesen Fällen ortsabhängig und kann linear fallen oder steigen [26, 19], beziehungsweise L- oder U-geformt [27, 18, 17] sein. Die Auswirkungen von zusätzlicher negativer Ladung im Absorber werden in diesem Kapitel diskutiert. Vorarbeit wurde hier bereits von MEYER *et al.* geleistet [28, 29], indem ein differentielles Modell in einem n^+p -Übergang mit zusätzlicher Flächenladung an unterschiedlichen Position in der gesamten

Solarzelle entwickelt wurde. Dieses Modell kann analytisch gelöst werden. Es gibt Auskunft darüber, wie sich die SCR-Weite und -Kapazität sowie die Rekombinationsstromdichte und die zugehörige Leerlaufspannung für SCR- und für IF-Rekombination ändern, wenn eine zusätzliche Flächenladung auftritt. Das differentielle Modell kann jedoch nicht ohne Weiteres auf einen n^+np -Übergang (mit verarmtem CdS) übertragen werden, weswegen hierfür eine numerische Routine entwickelt wurde. Qualitative Aussagen des differentiellen Modells können trotzdem übernommen werden.

Qualitative Aussagen des differentiellen Modells nach MEYER *et al.* [28, 29]

- Die SCR-Weite und die -Kapazität werden durch zusätzliche negative Ladung nahe $z = w_a$ stärker beeinflusst ($w_a \searrow$ und $C_{scr} \nearrow$) als nahe $z = 0$.
- Die Lochbarriere an der Grenzfläche zum CdS $E_{p,a}^{if}$ wird durch zusätzliche negative Ladung nahe $z = 0$ stärker beeinflusst ($|E_{p,a}^{if}| \searrow$) als nahe $z = w_a$.
- SCR-Rekombination: Zusätzliche negative Ladung an der Stelle $z = z_r$ beeinflusst die Sperrsättigungsstromdichte ($J_0 \searrow$) und die Leerlaufspannung ($V_{oc} \nearrow$) am stärksten. Der Effekt flacht nahe $z = w_a$ ab und verschwindet fast vollständig für $0 < z < z_r$. Der Punkt höchster SHOCKLEY-READ-HALL-Rekombination ($p\tau_{e0} \equiv n\tau_{h0}$) ist z_r .
- IF-Rekombination: Zusätzliche negative Ladung bei $z = 0$ beeinflusst die Sperrsättigungsstromdichte ($J_0 \nearrow$) und die Leerlaufspannung ($V_{oc} \searrow$) am stärksten. Der Effekt flacht für $z = w_a$ ab.

Numerische Routine zur Lösung der POISSON-Gleichung

Die POISSON-Gleichung unter Annahme der SCHOTTKY-Näherung kann durch doppelte Integration einer beliebigen Dotierdichte-Verteilung gelöst werden. Dies erscheint formal trivial, jedoch müssen die Randbedingungen (RBen) aus Kapitel 2.2 an den richtigen Stellen eingearbeitet werden. Diese Vorgehensweise wird hier kurz geschildert.

Nachdem die Dotierdichte-Verteilung im Puffer sowie im Absorber mit hinreichend kleinen Abständen (z.B. $dz = 5$ nm) diskretisiert wurde, kann diese zunächst einmal integriert werden. Die Trapez-Methode zur numerischen Integration ist hierbei eine schnelle und hinreichend genaue Variante. Aus der ersten Integration ergibt sich das elektrische Feld $\mathcal{E}(z)$ (s. Abb. 2.3 ohne RB) im Puffer und im Absorber mit jeweils einer Integrationskonstanten pro Schicht. Die Integrationskonstanten ergeben sich aus den Randbedingungen, welche zum einen fordern, dass das elektrische Feld im Absorber an der Grenze der SCR

verschwindet ($\mathfrak{E}_a(w_a) = 0$) und zum anderen, dass die elektrische Flussdichte ($\mathfrak{D}_y = \varepsilon_0 \varepsilon_y \mathfrak{E}_y$) stetig vom Puffer in den Absorber übergeht $\varepsilon_0 \varepsilon_a \mathfrak{E}_a(0) = \varepsilon_0 \varepsilon_b \mathfrak{E}_b(0)$. Hierbei entsteht nun folgendes Problem: Da w_a noch nicht bekannt ist, können beide Integrationskonstanten nicht eindeutig bestimmt werden. Es können jedoch verschiedene \tilde{w}_a vorgegeben werden, von denen nur eines mit hinreichender Genauigkeit die POISSON-Gleichung mit den vorgegebenen Randbedingungen löst. Das mögliche Intervall von \tilde{w}_a kann durch Kenntnis der maximalen und minimalen Dotierdichte im Absorber ($N_{A,a}^{max}$ und $N_{A,a}^{min}$) abgeschätzt werden $w_a(N_{A,a}^{max}) \leq \tilde{w}_a \leq w_a(N_{A,a}^{min})$ (s. Gl. 2.23). Nun können die zwei Integrationskonstanten des elektrischen Feldes für jedes \tilde{w}_a gesetzt werden (s. Abb. 2.3 mit RB). Anschließend wird die zweite Integration durchgeführt. Auch hier ergeben sich wieder zwei Integrationskonstanten, von denen eine stets erfüllt ist $\varphi_a(0) = \varphi_b(0)$. Die zweite Konstante fordert, dass der gesamte Potentialabfall im Puffer und im Absorber der eingebauten Spannung $\varphi_b(-d_b) - \varphi_a(w_a) = V_{bi}$ entspricht. In Abb. 2.3 bedeutet dies, dass die Fläche zwischen elektrischem Feld und der z -Achse V_{bi} entspricht. Ein Vergleich des Spannungsabfalls für jedes \tilde{w}_a mit der eingebauten Spannung liefert nun die gesuchte SCR-Weite w_a . Durch geeignete gewichtete Mittelung der beiden \tilde{w}_a , bei denen der Vorzeichenwechsel in

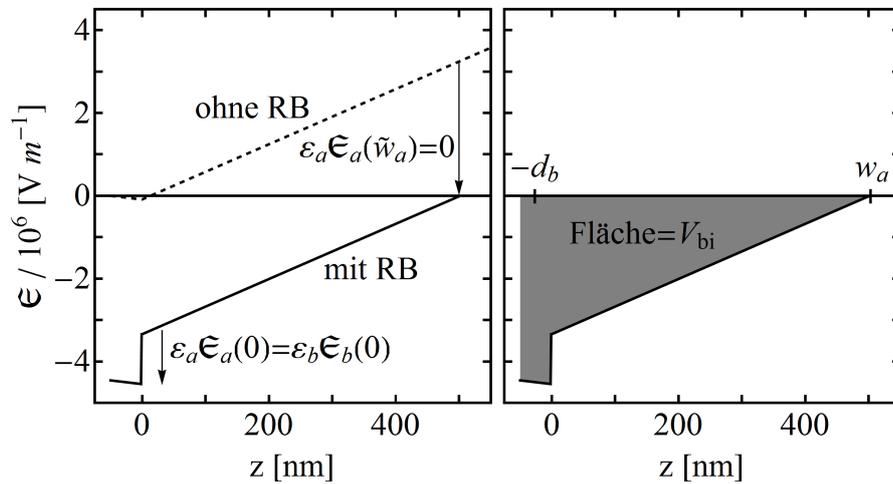


Abb. 2.3: Lösung der POISSON-Gleichung durch doppelte numerische Integration. Aus dem Dotierdichte-Profil ergibt sich nach einer Integration das elektrische Feld (ohne RB), in dem zunächst die Randbedingungen nicht berücksichtigt werden. Wird ein mögliches \tilde{w}_a vorgegeben, können die Randbedingungen $\mathfrak{E}_a(\tilde{w}_a) = 0$ und $\varepsilon_0 \varepsilon_a \mathfrak{E}_a(0) = \varepsilon_0 \varepsilon_b \mathfrak{E}_b(0)$ im elektrischen Feld (mit RB) beachtet werden. Die zweite Integration liefert das Potential, zwischen dessen Grenzen die eingebaute Spannung V_{bi} abfallen muss. Das heißt, die Fläche (grau) zwischen elektrischem Feld und der z -Achse entspricht V_{bi} . Für diese Berechnung wurde eine konstante Dotierdichte von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ im Absorber vorgegeben.

$\varphi_b(-d_b) - \varphi_a(w_a) - V_{bi}$ auftritt, kann das Ergebnis auf etwa $\pm dz/2$ angegeben werden. Ist die SCR-Weite bekannt, kann die Integration mit vorgegebenem w_a ortsabhängig im Absorber und im Puffer berechnet werden. $-q\varphi(z)$ spiegelt dabei den Verlauf der Valenz- und Leitungsbandkante wider.

Gemäß dieser Routine können inhomogene Dotierdichte-Verteilungen integriert werden. In Abb. 2.4 sind die Potentialverläufe im Puffer ($z < 0$) und im Absorber ($z > 0$) für eine konstante Untergrund-Dotierdichte von $N_{A,a} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ im Absorber dargestellt. An verschiedenen Stellen (innerhalb der gestrichelten Linien) in einem 100 nm breiten Bereich wird $N_{A,a}$ durch $N_{A,p} = 5, 6, \dots, 10 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ersetzt. In Abb. 2.4 von links nach rechts wird die zusätzliche Dotierdichte $N_{A,p}$ in Richtung Grenze der SCR verschoben. Die Variation des Potentials ist im Bereich der zusätzlichen Dotierdichte am stärksten. Die qualitativen Aussagen des differentiellen Modells nach MEYER *et al.* können auch für einen n^+np -Übergang gemäß Abb. 2.4 bestätigt werden. Das heißt, die Lochbarriere bei $z = 0$ wird durch zusätzliche negative grenzflächennahe Ladung betragsmäßig stärker verringert und die SCR-Weite im Absorber w_a wird maßgeblich durch zusätzliche negative SCR-nahe Ladung verringert. Ferner wurde die numerische Routine verwendet, um zu studieren, wie sich $-q\varphi(z = 0)$ und w_a für verschiedene Typen von Dotierdichte-Verteilungen unter Erhöhung von $N_{A,p}$ ändern. Im Unterschied zum differentiellen Modell nach MEYER *et al.* wird auch hierbei der Spannungsabfall im CdS-Puffer beachtet und

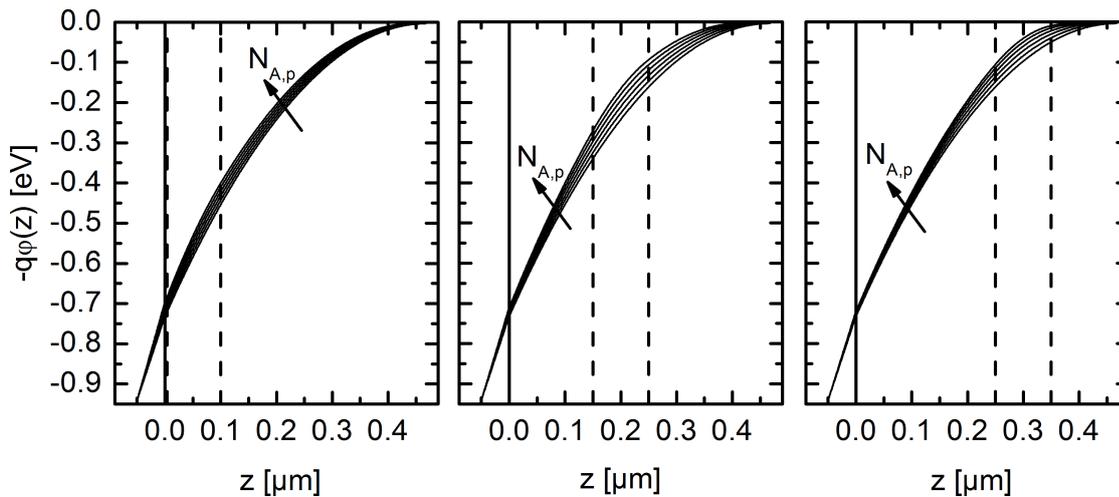


Abb. 2.4: Potentialverlauf für inhomogene Dotierdichte-Verteilungen im Puffer ($z < 0$) und im Absorber ($z > 0$). Die konstante Dotierdichte von $N_{A,a} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ wird im Bereich von $0 \leq z \leq 100 \text{ nm}$ (links), $150 \leq z \leq 250 \text{ nm}$ (Mitte) und $250 \leq z \leq 350 \text{ nm}$ (rechts) auf $N_{A,p} = 5, \dots, 10 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ erhöht.

zusätzliche negative Volumenladungen werden an verschiedenen Positionen im Absorber erforscht. Wie bereits erwähnt, wurden linear fallende oder steigende beziehungsweise L- oder U-geformte Dotierdichte-Verteilungen experimentell bestimmt. Diese werden durch Rechteckprofile angenähert, indem die Untergrund-Dotierdichte $N_{A,a} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in bestimmten Bereichen des Absorbers durch $N_{A,p} = 5, 6, \dots, 10 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ersetzt und erhöht wird. Die schematischen Dotierdichte-Verteilungen (Profile) werden gemäß Tab. 2.1 klassifiziert. In Abb. 2.5 sind linker Hand $-q\varphi(z=0)$ und rechter Hand w_a dargestellt. Für einen besseren Überblick werden oberhalb nur die L- und InverseL-Profile sowie unterhalb nur die U- und InverseU-Profile zusammen mit dem flachen Profil (Flat) wiedergegeben. Änderungen in $-q\varphi(z=0)$ sind im Fall des flachen Profils sowie für L200 am stärksten, da hier die zusätzliche Ladung nahe der Grenzfläche am höchsten ist. Ist die zusätzliche Ladung wie im Fall von InverseL200 weit von der Grenzfläche entfernt, ändert sich $-q\varphi(z=0)$ kaum mit steigendem $N_{A,p}$. Die Änderungen für weitere Profile liegen zwischen diesen Grenzfällen. Änderungen in w_a sind für das flache Profil sowie für U100 und InverseL100 am stärksten signifikant, wohingegen sich die SCR-Weite für L100 und InverseU100 kaum ändert. Dies kann leicht durch das Vorkommen beziehungsweise durch das Fehlen von zusätzlicher Ladung nahe der Position $z = w_a$ begründet werden.

Name	Bereich der $N_{A,p}$ -Variation	Profil
Flat	$z > 0$	
L100 (200)	$0 \leq z \leq 100$ (200) nm	
InverseL100 (200)	$z \geq 100$ (200) nm	
U100 (200)	$0 \leq z \leq 100$ nm und $z \geq 200$ (300) nm	
InverseU100 (200)	$100 \text{ nm} \leq z \leq 200$ (300) nm	

Tab. 2.1: Schematische Dotierdichte-Verteilungen (Profile) mit konstanter Untergrund-Dotierdichte $N_{A,a} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, die in einem bestimmten Bereich (s. Pfeile) durch $N_{A,p} = 5, \dots, 10 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ersetzt und erhöht wird. In der rechten Spalte werden die Profile schematisch dargestellt, wobei links die Grenzfläche zum CdS und rechts der Rückkontakt ist. Die zusätzlichen grauen Linien deuten das Profil in Klammern an.

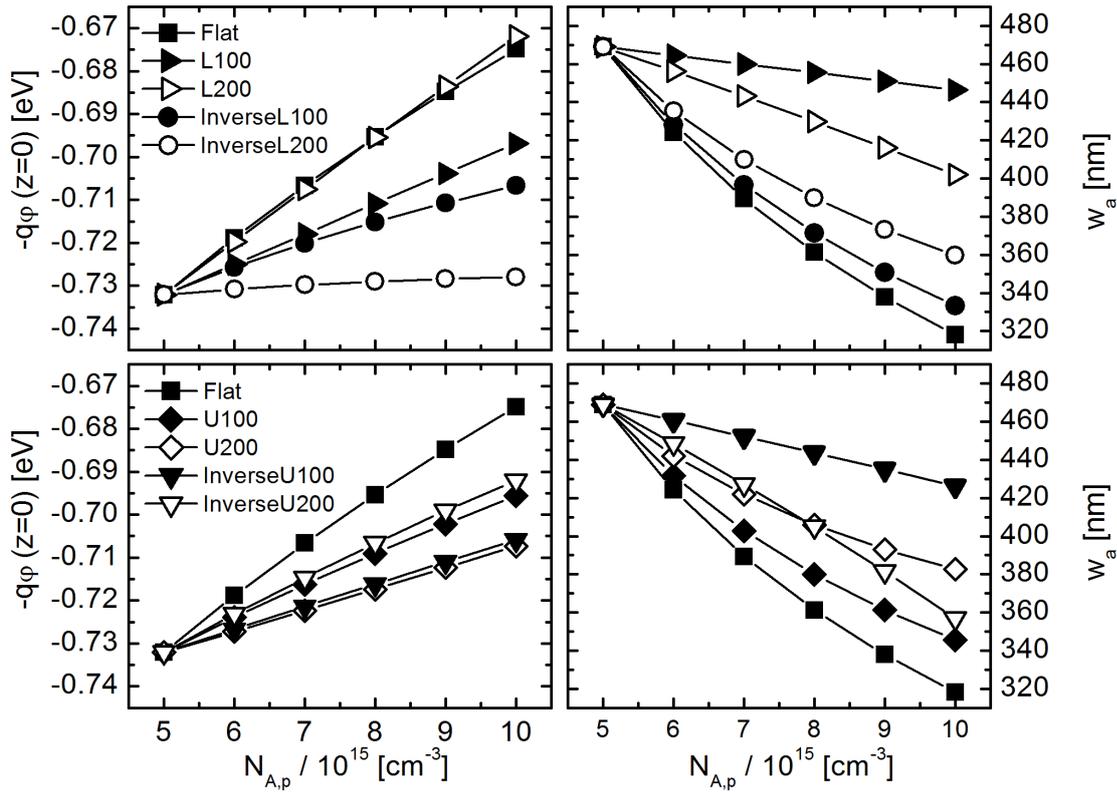


Abb. 2.5: Lochbarriere an der Grenzfläche (li.) und SCR-Weite im Absorber (re.) für die schematischen Dotierdichte-Verteilungen (s. Tab. 2.1) im Absorber. Die konstante Dotierdichte $N_{A,a} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ wird in entsprechenden Bereichen auf $N_{A,p} = 5, 6, 7, 8, 9, 10 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ erhöht.

Aus diesen Erkenntnissen kann geschlussfolgert werden, dass für eine Analyse von Kapazitätsmessungen zur Bestimmung der Dotierdichte ortsabhängige Messungen wichtig sind, um mögliche Verzerrungen der Ergebnisse durch Inhomogenitäten zu vermeiden.

2.4 Metastabilität von CIGSe-Solarzellen

Der Begriff Metastabilität wird nun anhand eines anschaulichen Beispiels erläutert. Hierfür wird ein Elektron in einem Doppelmuldenpotential (s. Abb. 2.6 (li.)) betrachtet, welches sich zunächst im Minimum A befindet. Aus klassischer Sicht kann das Elektron nur durch thermische oder externe Anregung über die Energiebarriere ΔE_{AB} in das Minimum B gelangen. Da die Energien des Systems in beiden Minima A und B gleich groß sind, repräsentieren beide Minima stabile Zustände des Systems. Dieses triviale Beispiel wird erst dann interessant, wenn das Doppelmuldenpotential asymmetrisch vorgegeben wird (s. Abb. 2.6 (re.)), sodass die Energie des Systems im Minimum A niedriger als im Minimum B ist.

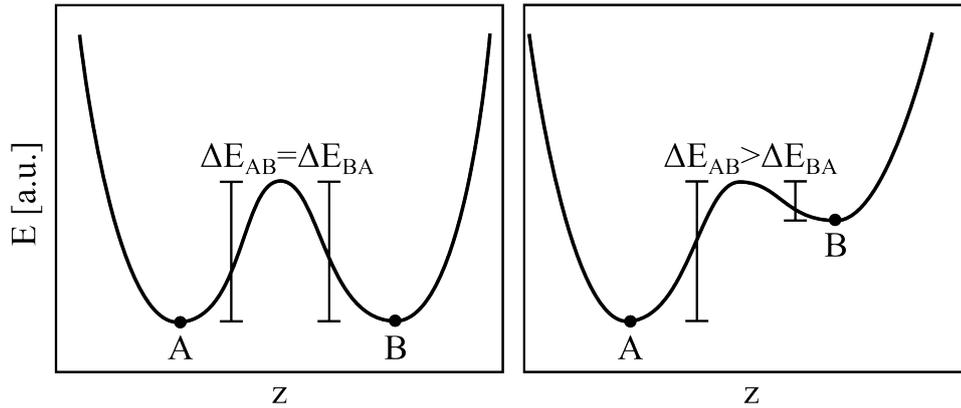


Abb. 2.6: Schematische Darstellung eines symmetrischen (li.) und asymmetrischen (re.) Doppelmuldenpotentials zur Erklärung des Begriffs Metastabilität. Im symmetrischen Doppelmuldenpotential sind die Zustände A und B stabil, wohingegen Zustand B im asymmetrischen Doppelmuldenpotential aufgrund einer höheren Energie des Systems metastabil ist.

Auch hier kann das Elektron in einem klassischen Bild nur durch thermische oder externe Anregung über die Energiebarriere ΔE_{AB} in das Minimum B gelangen. Befindet sich das Elektron im Minimum B, ist die Energie des Systems erhöht. Da diese jedoch stets minimal sein soll, ist das Elektron bestrebt wieder in das Minimum A zu gelangen. Da dieser Prozess durch die Energiebarriere ΔE_{BA} gehemmt ist, verharrt das Elektron eine endliche Zeit im Minimum B. Dieser Zustand ist metastabil, weil sich das System in einem Zustand erhöhter Energie befindet, aus dem es nicht instantan in den stabilen Grundzustand (Minimum A) übergehen kann.

Die zeitabhängigen Phänomene, die in Solarzellen beobachtet werden, zeigen ähnliche Eigenschaften. Durch externe Anregung wie Beleuchtung können metastabile Zustände mit höherer Energie eingenommen werden. Wird die Beleuchtung wieder ausgeschaltet, relaxiert das System in den stabilen Grundzustand mit niedrigerer Energie zurück. Ein häufig untersuchtes Beispiel eines solchen Kreislaufs ist die Zeitabhängigkeit der Leerlaufspannung V_{oc} , die für konventionelle Silizium-Solarzellen einen festen Wert bei gleichen Bedingungen aufweist. Es konnte für CIGSe-Solarzellen gezeigt werden, dass V_{oc} und auch andere Parameter, wie der Füllfaktor FF , durch Beleuchtung verändert werden können. In der Regel ist der Wert nach Langzeitbeleuchtung um etwa 5 – 50 mV größer als zu Beginn der Beleuchtung [9, 10]. Das heißt, die Leerlaufspannung hängt von der Vorgeschichte der Solarzelle ab [8]. Im Rahmen der CIGSe-Solarzelle wird der Begriff Metastabilität auf mehrere Effekte aufgeteilt, deren Eigenschaften im Folgenden kurz aufgelistet werden.

Relaxierter Zustand

Wie bereits erwähnt, kann der aktuelle Wert eines Solarzellenparameters von der Vorgeschichte der Solarzelle abhängen. Um jedoch die verschiedenen metastabilen Effekte genauer untersuchen zu können, ist es wichtig, die Experimente bei einem definierten Zustand zu beginnen. Dieser initiale Zustand wird relaxierter Zustand genannt und in dieser Arbeit dadurch erzielt, dass die Solarzelle im Dunkeln bei einer Temperatur von etwa 40 – 45 °C über Nacht (16 – 17 h) gelagert wird. Diese sogenannte Relaxation führt in der Regel zu schlechteren Solarzellenparametern. Die Dotierdichte des Absorbers ist nach der Relaxation mit $\leq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ relativ gering [27], was zu einer kleineren Leerlaufspannung führt. Dies setzt voraus, dass die Solarzelle durch QNR- oder SCR-Rekombination limitiert ist. Des Weiteren kann der Füllfaktor durch einen Knick (engl. *kink*) in der beleuchteten J - V -Kennlinie oder durch das Kreuzen der dunklen und beleuchteten J - V -Kennlinien bei hohen Spannungen (engl. *cross over*) verringert sein [14, 30]. Verglichen mit der Solarzelle, die bei Raumtemperatur wenige Minuten mit Weißlicht beleuchtet wurde, ist aufgrund dieser Eigenschaften des relaxierten Zustands die Effizienz erkennbar kleiner.

Rotlichteffekt

Der Begriff Rotlicht bedeutet in dieser Arbeit, dass das Spektrum der Lichtquelle, mit der die ZnO/CdS/CIGSe-Solarzellen bestrahlt werden, auf Photonen beschränkt ist, welche nur im CIGSe absorbiert werden. Weil die Bandlücken von Zinkoxid ($E_{g,w} = 3.4 \text{ eV}$) und Cadmiumsulfid ($E_{g,b} = 2.4 \text{ eV}$) höher als von CIGSe ($E_{g,a} = 1.04 - 1.68 \text{ eV}$ abhängig vom GGI) sind [15], kann diese Bedingung durch Langpassfilter mit verschiedenen Grenzwellenlängen im Bereich von 570 – 1000 nm erreicht werden. Durch Rotlichtbeleuchtung steigt die Leitfähigkeit einer CIGSe-Schicht [31] beziehungsweise die Lochdichte des Absorbers in einer Solarzelle [32] bei Raumtemperatur über mehrere Stunden. Dieses Phänomen wird persistente Photoleitfähigkeit genannt und wurde für verschiedene Materialien wie GaAs [33], CdS [34] oder CdTe [35] beobachtet. Aufgrund der gestiegenen Lochdichte im Absorber ist auch die Kapazität des Schichtstapels ZnO/CdS/CIGSe erhöht [27]. Der Rotlichteffekt hat in den meisten Fällen positive Auswirkung auf die Solarzelle. Die Leerlaufspannung steigt durch die erhöhte Lochdichte um etwa 5 – 50 mV [9, 28], falls die Solarzelle durch QNR- oder SCR-Rekombination limitiert ist. Auch ein Anstieg im Füllfaktor wurde beobachtet [36]. Es sind jedoch auch Fälle aufgetreten, in denen die Leerlaufspannung sinkt [19] beziehungsweise der Füllfaktor abnimmt [37]. Nach Ausschalten der Beleuchtung geht die Solarzelle langsam in den relaxierten Zustand über. Die Zeitkonstante bei der Relaxation

ist deutlich größer als bei Beleuchtung. Beide Prozesse sind thermisch aktiviert, wobei die Rotlichtbeleuchtung eine kleinere Aktivierungsenergie zeigt. Das heißt, der Rotlichteffekt kann bei niedrigeren Temperaturen als die Relaxation stattfinden [38].

Blaulichteffekt

Im Gegensatz zum Rot- bedeutet Blaulicht, dass Photonen auch in den Puffer- und Fensterschichten absorbiert werden können. Da ein Großteil der Photonen trotzdem zum Absorber gelangt, mischen sich Rot- und Blaulichteffekt stets. Der Einfluss des Rotlichteffekts kann durch einen Kurzpassfilter verringert werden. Durch Blaulichtbeleuchtung bei Raumtemperatur verschwinden *kink* und *cross over* in der beleuchteten Kennlinie, wodurch der Füllfaktor deutlich steigt [14]. Im Gegensatz zur Rotlichtbeleuchtung nimmt die Kapazität der Solarzelle ab [20].

Weißlichteffekt

Weißlicht wird als eine Kombination von Rot- und Blaulicht verstanden, wobei damit in der Regel die Sonnenstrahlung beziehungsweise eine Beleuchtung mit einem sonnenähnlichem Spektrum (z.B. AM1.5) gemeint ist. Bei Weißlichtbeleuchtung haben Solarzellen in der Regel die höchste Effizienz, da die positiven Effekte der Rot- und Blaulichtbeleuchtung zu höheren Leerlaufspannungen und Füllfaktoren führen.

Durchlass- und Sperrspannungseffekt

Wird an eine Solarzelle im Dunkeln eine positive Spannung angelegt, fließt eine Rekombinationsstromdichte, die eine erhöhte Elektronendichte im Absorber ergibt. Umgekehrt wird der Absorber um freie Ladungsträger verarmt, wenn die angelegte Spannung negativ ist. Beide Situationen können den aktuellen Zustand der Solarzelle beeinflussen, sodass beispielsweise Hysterese-Effekte auftauchen, wenn J - V -Kennlinien mit aufsteigender und absteigender Spannung gemessen werden. Der Durchlassspannungseffekt (engl. *forward bias*) führt in Solarzellen zu ähnlichen Eigenschaften wie der Rotlichteffekt. Das heißt, die Lochdichte und die Kapazität der Probe steigen an. Im Gegensatz dazu führt der Sperrspannungseffekt (engl. *reverse bias*) zu einem kleineren Füllfaktor [8]. Ferner ist die Dotierdichte des Absorbers nahe des CdS deutlich höher als in der QNR [27, 8].

Modelle für Metastabilität

Das Phänomen Metastabilität wird seit vielen Jahren erforscht und diskutiert. Nichtsdestotrotz ist es gegenwärtig noch nicht gelungen, mit einem einzigen Modell alle metastabi-

len Effekte und Eigenschaften zu verstehen. Im Wesentlichen gibt es zwei unterschiedliche Ansätze zur Erklärung der Metastabilität von CIGSe-Absorbern.

Im Modell der Kupfer-Migration durchqueren mobile Kupferionen und Kupferfehlstellen durch Elektro-Migration oder auch durch Diffusion den Absorber. Um dies zu untermauern, konnte gezeigt werden, dass die Bildungsenthalpie von Kupferfehlstellen bei einer FERMI-Energie nahe des Leitungsbands negativ werden kann, wodurch Kupferfehlstellen spontan gebildet werden [39, 40]. Ferner wurde durch radioaktives Kupfer die weiträumige Migration dieser Spezies bei hohen Temperaturen und hohen elektrischen Feldern nachgewiesen [1]. Metastabile Zustände können jedoch auch bei sehr niedrigen Temperaturen und ohne hohe elektrische Felder induziert werden [41], weswegen die Kupfer-Migration vermutlich nur ein zusätzlicher Effekt sein kann.

Ein weiterer Ansatz wurde erstmals von IGALSON und SCHOCK vorgeschlagen, in dem strukturelle Änderungen von Defekten durch die Wechselwirkungen zwischen Elektronendichte und Kristallgitter nahe des Defektes auftreten. Durch eine große Gitterrelaxation (engl. *large lattice relaxation*) wird der Ladungszustand dieser Defekte geändert [16]. LANY und ZUNGER konnten mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen zeigen, dass die Selenfehlstelle beziehungsweise der Defektkomplex aus Selen- und Kupferfehlstelle die beschriebenen Eigenschaften aus Ref. [16] besitzt. Dieses sogenannte LANY-ZUNGER-Modell wurde später auf die Substitutionsatome (engl. *antisite defects*) In_{Cu} und Ga_{Cu} erweitert [42]. Auch hier ist es jedoch nicht möglich, die Gesamtheit aller metastabilen Effekte zu erklären. Zum Beispiel werden in Ref. [38] Messungen der Relaxation der Leitfähigkeit beziehungsweise der Kapazität von CIGSe-Schichten/-Solarzellen gezeigt. Das Verhalten für niedrige Temperaturen sowie die Abhängigkeit von der Zeitspanne des Beleuchtungspulses stehen nicht im Einklang mit dem LANY-ZUNGER-Modell.

Metastabilität in CIGSe-Solarzellen ist jedoch nicht nur auf den Absorber beschränkt. Zum Beispiel kann der Blaulichteffekt einerseits mit einer p^+ -Schicht im Absorber an der Grenze zum Cadmiumsulfid erklärt werden, andererseits existiert auch das Modell der Photodotierung des Cadmiumsulfids. In beiden Fällen werden Löcher, die im Cadmiumsulfid durch Beleuchtung generiert werden, in den metastabilen Schichten eingefangen. Im Fall der CdS-Photodotierung wird dadurch die Dichte an kompensierenden Akzeptoren verringert, weswegen die Dotierdichte im CdS zunimmt [14]. Im Gegensatz dazu neutralisieren die photogenerierten Löcher die zusätzliche negative Ladung in der p^+ -Schicht, das heißt, die Dotierdichte im Absorber nahe der Grenzfläche nimmt ab [43, 44, 20].

2.5 Das stationäre LANY-ZUNGER-Modell

LANY und ZUNGER konnten erstmals zeigen, dass auch im Material $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Defekte auftreten, deren Ladungszustände sich durch eine große Gitterrelaxation ändern. Der Defekt, der hierbei die entscheidende Rolle spielt, ist die Selenfehlstelle V_{Se} beziehungsweise der Defektkomplex aus Selen- und Kupferfehlstelle ($V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$) [45]. Die Ladungszustände dieser Defekte können in Abb. 2.7 abgelesen werden. Hierbei wird die Bildungsenthalpie für V_{Se} , V_{Cu} und ($V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$) abhängig von der Position der FERMI-Energie im Gleichgewicht für CuInSe_2 (CISe) und für CuGaSe_2 (CGSe) dargestellt. Die Bildungsenthalpie eines Defektes ΔH sagt aus, wie viel Energie bei der Bildung des Defektes in einem Kristallgitter benötigt wird. Ist die Bildungsenthalpie negativ, wird bei der Bildung des Defektes Energie frei. Jeder Defekt in Abb. 2.7 weist mindestens zwei Ladungszustände auf, wobei jeder Ladungszustand einer Geraden in der Abbildung entspricht. Die Schnittpunkte der Geraden zweier Ladungszustände q und q' kennzeichnet die Übergangsenergie $\varepsilon(q/q')$ zwischen q und q' . Das heißt, für $E_F < \varepsilon(q/q')$ ist q energetisch günstiger als q' und für $E_F > \varepsilon(q/q')$ ist q' energetisch günstiger als q . Auffällig ist zunächst, dass sowohl für CISe als auch

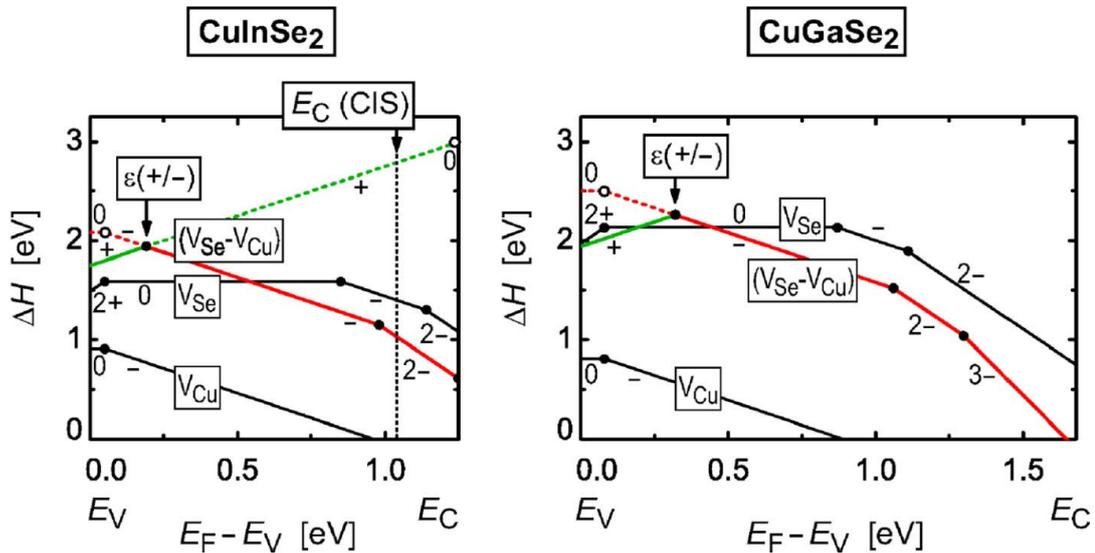


Abb. 2.7: Bildungsenthalpie ΔH der Selen- und der Kupferfehlstelle sowie des Defektkomplexes bestehend aus einer Selen- und einer Kupferfehlstelle abhängig von der Position der FERMI-Energie für CuInSe_2 (li.) und für CuGaSe_2 (re.). Die Wachstumsbedingungen wurden selenreich und kupferarm gewählt. Punkte markieren die Übergangsenergie $\varepsilon(q/q')$ eines Defektes zwischen zwei Ladungszuständen q und q' . Die Übergangsenergien $\varepsilon(+/-)$ des Defektkomplexes sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien symbolisieren Ladungszustände, die energetisch nicht am günstigsten sind, jedoch trotzdem eingenommen werden können. Abb. entnommen aus Ref. [45].

für CGSe die Kupferfehlstelle eine sehr kleine Bildungsenthalpie zeigt und dass diese im negativen Ladungszustand mit steigender FERMI-Energie sinkt. Dies verdeutlicht zum einen die hohe Konzentration von Kupferfehlstellen im Gleichgewicht und zum anderen den Effekt der Selbstkompensation von CIGSe, bei dem extrinsisch zugegebene positive Ladung durch die Bildung von negativ geladenen Kupferfehlstellen kompensiert wird. Der neutrale Ladungszustand der Kupferfehlstelle liegt so nahe an der Valenzbandkante, dass die Kupferfehlstellen in der Regel ionisiert sind. Die Selenfehlstelle sowie der Fehlstellenkomplex zeigen deutlich höhere Bildungsenthalpien, woraus eine deutlich niedrigere Konzentration geschlussfolgert werden muss. Die Gleichgewichtskonzentration liegt bei etwa 10^{12} cm^{-3} und ist im Vergleich zu üblichen Dotierdichten im CIGSe-Absorber von etwa $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [15] zu gering, um das Material merklich zu beeinflussen [46]. Dieser Widerspruch kann nur durch die Annahme einer sehr hohen Nichtgleichgewichtskonzentration beseitigt werden, welche während der Präparation der dünnen Schicht entstehen muss [46]. Die Selenfehlstelle hat vier verschiedene Ladungszustände: $2+$, 0 , $1-$, $2-$, wohingegen die Ladungszustände des Defektkomplexes durch die einfach negativ geladene Kupferfehlstelle um -1 verschoben sind. Entscheidend für das Verständnis von Metastabilität im Rahmen des LANY-ZUNGER-Modells sind die Ladungszustände $2+$ und 0 der Selenfehlstelle beziehungsweise $+$ und $-$ des Defektkomplexes. Dabei sind einzig die Eigenschaften der Selenfehlstelle von Bedeutung, weil durch Addition der Kupferfehlstelle lediglich die entsprechenden Energieniveaus beziehungsweise -barrieren leicht verschoben werden [45]. Die Bindungsenergie des Defektkomplexes wird durch die Differenz zwischen der Bildungsenthalpie des Defektkomplexes und den summierten Bildungsenthalpien der Selen- und der Kupferfehlstelle berechnet ($E_b = \Delta H_{V_{Se}-V_{Cu}} - \Delta H_{V_{Se}} - \Delta H_{V_{Cu}}$). Da diese für fast alle Positionen des FERMI-Niveaus in CIGSe und CGSe negativ ist und die Konzentration an Kupferfehlstellen durch die niedrige Bildungsenthalpie sehr hoch ist, wird geschlussfolgert, dass fast alle Selenfehlstellen in den Defektkomplexen gebunden sind [45]. Der negative/positive Ladungszustand des Defektkomplexes wird im Folgenden Akzeptor-/Donator-Konfiguration genannt. Da die FERMI-Energie für p-dotierte Materialien im Bereich von $0.2 - 0.25 \text{ eV}$ oberhalb der Valenzbandkante liegt, ist die Donator-Konfiguration in der Regel der stabile Zustand, wohingegen die Akzeptor-Konfiguration metastabil ist. Wie viele Defekte als Akzeptoren im thermischen Gleichgewicht vorliegen, hängt vom Umwandlungsmechanismus ab, der den Übergang zwischen Donatoren in Akzeptoren und Akzeptoren in Donatoren charakterisiert. Um diesen Umwandlungs-

mechanismus zu verstehen, ist es zunächst nötig, die zusätzlichen Energieniveaus durch die Anwesenheit der Selenfahstelle im Kristallgitter zu verstehen. Darauf aufbauend wird ein Umwandlungskreislauf zwischen den Ladungszuständen des Defektkomplexes erstellt, aus dem die Übergangsraten von Donator- in Akzeptoren-Konfiguration und Akzeptoren- in Donator-Konfiguration formuliert werden können.

Durch die Anwesenheit der Selenfahstelle beziehungsweise des Defektkomplexes im Kristallgitter bilden sich aus den offenen Bindungen der zwei benachbarten Indiumatome zwei zusätzliche Zustände aus. Die Zustände werden a- und b-Niveau genannt [45]. Beide Niveaus liegen in der Donator-Konfiguration einige eV oberhalb der Bandlücke (s. Abb. 2.8 (a) rechts) und können nicht ohne Weiteres besetzt werden. In der Akzeptor-Konfiguration liegt das a-Niveau jedoch unterhalb der Valenzbandkante, wodurch es leicht mit Elektronen gefüllt werden kann. Das b-Niveau befindet sich nun innerhalb der Bandlücke und ergibt somit einen möglichen Rekombinationspfad (s. Abb. 2.8 (a) links). Zusätzlich zu den a- und b-Niveaus bilden sich nahe an der Valenz- ($E_{V,a} + E_a$) beziehungsweise an der Leitungsbandkante ($E_{C,a} - E_d$) zwei weitere Zustände aus (s. Abb. 2.8 (a)). Diese gestörten Zustände des Kristallgitters (PHS, engl. *perturbed host state*) entstehen aufgrund der zusätzlichen Ladung des Defektkomplexes in Akzeptor- und Donator-Konfiguration durch Abschirmeffekte des COULOMB-Potentials [45].

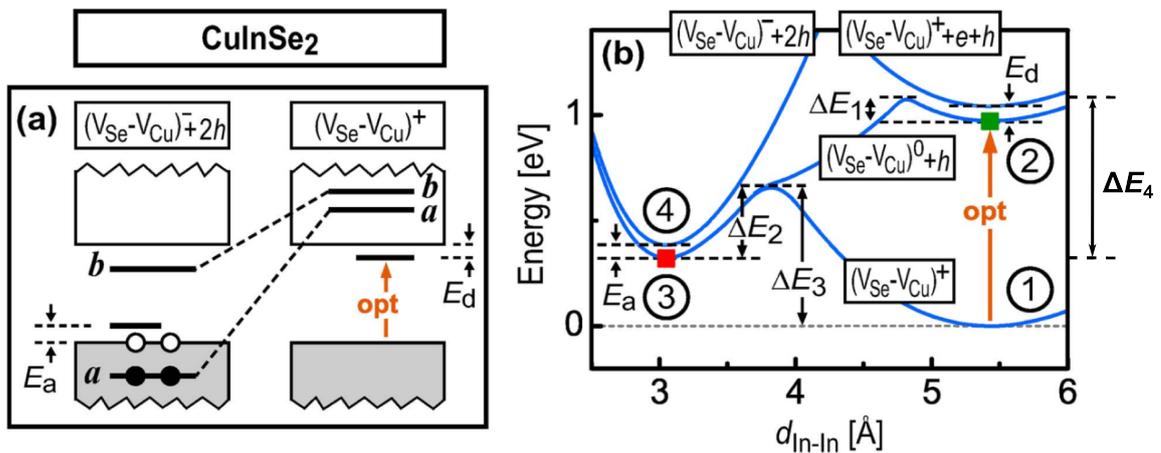
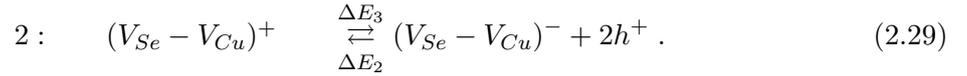
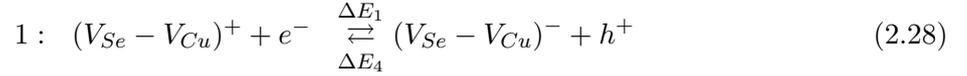


Abb. 2.8: (a) Schematische Darstellung der a- und b-Niveaus und der gestörten Zustände des Kristallgitters (PHS) des $(V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}})$ -Defektkomplexes im Gleichgewicht für CISe in Akzeptor- (links) und Donator-Konfiguration (rechts). (b) Energieniveaus verschiedener Ladungszustände des $(V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}})$ -Defektkomplexes im Gleichgewicht für CISe abhängig vom Indium-Indiumabstand $d_{\text{In-In}}$. Die Energieniveaus sind relativ zum Energieniveau der Donator-Konfiguration mit dem niedrigsten Energieminimum aufgetragen. Abb. entnommen aus Ref. [45]. Zusätzlich wurde die Energiebarriere ΔE_4 gekennzeichnet.

Der Umwandlungskreislauf der Ladungszustände wird im Folgenden beschrieben. Hierfür ist es wichtig zu wissen, dass jeder Ladungszustand q eines Defektes durch einen strukturellen Konfigurationsparameter einhergehend mit einem bestimmten Wert der totalen Energie des Kristallgitters gekennzeichnet ist. Mit Konfigurationsparameter ist im Fall von $(V_{Se} - V_{Cu})$ in CISE der Abstand zwischen den zwei Indiumatomen d_{In-In} gemeint, die neben der Selenfehlstelle vorkommen. Kleine Störungen des Ladungszustands in Form eines geänderten d_{In-In} führen zu einer parabolischen Erhöhung der totalen Energie des Kristallgitters. Jeder weitere Ladungszustand q' kann andere Werte der totalen Energie und des Indium-Indiumabstands besitzen. Der Übergang zwischen zwei Ladungszuständen kann in der Auftragung der totalen Energie gegenüber dem Konfigurationsparameter (d_{In-In}) verstanden werden. Dies ist in Abb. 2.8 (b) für den Übergang zwischen Donator- und Akzeptor-Konfiguration des $(V_{Se} - V_{Cu})$ -Defektkomplexes dargestellt. Der Abstand zwischen den Indiumatomen ist im Fall der Donator-Konfiguration groß (≈ 5.5 nm) und in der Akzeptor-Konfiguration klein (≈ 3 nm). Die Energieparabeln gehen bei bestimmten Indium-Indiumabständen ineinander über und erzeugen dabei Energiebarrieren $\Delta E_1 - \Delta E_4$ (vgl. Abb. 2.8 (b)). Ausgehend von der stabilen Donator-Konfiguration kann ein Kreislauf von Donator- zur Akzeptor- und zurück zur Donator-Konfiguration erzeugt werden, indem zwei Elektronen vom unbesetzten a-Niveau der Selenfehlstelle aufgenommen beziehungsweise abgegeben werden. Ausgehend von der Donator-Konfiguration $(V_{Se} - V_{Cu})^+$ (Punkt 1 in Abb. 2.8 (b)) wird zunächst ein Elektron aus dem Leitungsband vom PHS nahe des Leitungsbands aufgenommen. Der Defektkomplex ist nun neutral (Punkt 2 in Abb. 2.8 (b)) und besitzt einen hohen Wert der totalen Energie. Diese kann dadurch verringert werden, dass der Defektkomplex in den metastabilen Akzeptor-Zustand übergeht. Hierfür muss die Energiebarriere ΔE_1 durch thermische Schwingungen, das heißt durch Absorption von mehreren Phononen, überwunden werden. Die damit einhergehende Auslenkung vom Gleichgewichtszustand der Donator-Konfiguration bewirkt, dass das a-Niveau der Selenfehlstelle unter die Leitungsbandkante verschoben wird, weswegen die Aufnahme des Elektrons aus dem PHS ermöglicht wird. Die totale Energie des Kristallgitters wird nun verringert und der Ladungszustand wechselt von Donator zu Akzeptor, was mit dem geringeren Abstand der zwei Indiumatome einhergeht. Da das a-Niveau nun unterhalb der Valenzbandkante liegt, kann ein Loch vom Defektkomplex emittiert werden (Punkt 4 in Abb. 2.8 (b)). Der Defektkomplex liegt nun in der negativ geladenen Akzeptor-Konfiguration $(V_{Se} - V_{Cu})^-$ vor. Ein weiterer Pfad, um Donatoren in Akzeptoren

umzuwandeln, ist die direkte Abgabe von zwei Löchern verbunden mit der Energiebarriere ΔE_3 . Folglich gibt es auch zwei Rückreaktionen zur Donator-Konfiguration (Punkt 1 in Abb. 2.8 (b)), die mit der Überwindung der Energiebarrieren ΔE_2 und ΔE_4 (von Punkt 3 zu Punkt 2 in Abb. 2.8 (b)) einher gehen. Die Reaktionsgleichungen für beide Pfade zusammen mit den Energiebarrieren als notwendige Bedingung lauten:



Entscheidend für die Umwandlung von Donatoren in Akzeptoren ist die Anzahl an freien Elektronen im Leitungsband n sowie die Temperatur T . Da die Elektronendichte im Dunkeln bei $V = 0$ sehr gering ist $n(E_F = 0.2 - 0.25 \text{ eV}) = n_i^2/N_{A,a} \approx 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-3}$, ist der Anteil an Defektkomplexen in Akzeptor-Konfiguration in der Regel auch gering.

2.5.1 Dynamik der Donator-Akzeptor-Umwandlung

Im Folgenden sollen die Übergangsraten quantitativ beschrieben werden. In den Gleichungen 2.28 und 2.29 wird ersichtlich, dass zur erfolgreichen Umwandlung des Defektkomplexes sowohl Einfang/Emission von Ladungsträgern als auch die Überwindung von Energiebarrieren durch Phononenabsorption nötig ist. Folglich müssen beide Bedingungen in den Übergangsraten in Form eines Produktansatzes verknüpft sein [45]. Einfang- und Emissionsraten τ_{xy}^{-1} von einzelnen Ladungsträgern werden durch die Gleichungen:

$$\tau_{ec}^{-1} = v_{th,e} \sigma_e n \quad (2.30)$$

$$\tau_{he}^{-1} = v_{th,h} \sigma_h N_{V,a} \quad (2.31)$$

$$\tau_{hc}^{-1} = v_{th,h} \sigma_h p \quad (2.32)$$

$$\tau_{ee}^{-1} = v_{th,e} \sigma_e N_{C,a} \quad (2.33)$$

beschrieben [47]. Der Index x steht für den Ladungsträgertyp Elektron (e , engl. *electron*) oder Loch (h , engl. *hole*) und der Index y kennzeichnet den Einfang- (c , engl. *capture*) beziehungsweise den Emissionsprozess (e , engl. *emission*). Einfang- und Emissionsraten sind abhängig von der thermischen Geschwindigkeit des Ladungsträgers $v_{th,x}$, vom ladungsträgerspezifischen Einfangquerschnitt des Defektkomplexes σ_x , sowie von der Elektron- oder Lochdichte für den Einfang beziehungsweise von den effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband für die Emission. Da für jeden Umwandlungsprozess zwei einzelne Einfang-/Emissionsprozesse nötig sind, muss auch hier der Produktansatz verwen-

det werden. Die Übergangsrate des Defektkomplexes ist somit ein Produkt aus den Übergangsrate für die thermische Überwindung der Energiebarriere ΔE , sowie für die zwei Einfang- und Emissionsprozesse von Ladungsträgern

$$\nu = \tau^{-1} = \nu_{ph} \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right) \cdot \prod_{i=1}^{m=2} (\tau_i \nu_{ph})^{-1} = (\tau_1 \tau_2 \nu_{ph})^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right). \quad (2.34)$$

Hier ist ν_{ph} die Phononenfrequenz, die in CISE etwa $5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ beträgt [48]. Im Fall des $(V_{Se} - V_{Cu})$ -Defektkomplexes ergibt sich für die Umwandlung vom Donator zum Akzeptor

$$\nu_{DA1} = (\tau_{ec} \tau_{he} \nu_{ph})^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{K_B T}\right) = v_{th,e} v_{th,h} \sigma_e \sigma_h n N_{V,a} \nu_{ph}^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{K_B T}\right) \quad (2.35)$$

$$\nu_{DA2} = \tau_{he}^{-2} \nu_{ph}^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_3}{K_B T}\right) = (v_{th,h} \sigma_h)^2 N_{V,a}^2 \nu_{ph}^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_3}{K_B T}\right) \quad (2.36)$$

und für die Umwandlung vom Akzeptor zum Donator

$$\nu_{AD1} = (\tau_{hc} \tau_{ee} \nu_{ph})^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_4}{K_B T}\right) = v_{th,e} v_{th,h} \sigma_e \sigma_h N_{C,a} p \nu_{ph}^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_4}{K_B T}\right) \quad (2.37)$$

$$\nu_{AD2} = \tau_{hc}^{-2} \nu_{ph}^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{K_B T}\right) = (v_{th,h} \sigma_h p)^2 \nu_{ph}^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{K_B T}\right). \quad (2.38)$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die Indizierung von Gleichungen 2.28 und 2.29. Aufgrund höherer Energiebarrieren sind die Übergangsrate ν_{DA2} und ν_{AD1} deutlich geringer als ν_{DA1} und ν_{AD2} . Die vier Energiebarrieren sind mit der Übergangsenergie $E_{TR} \equiv \varepsilon(+/-)$ verknüpft, sodass von den insgesamt fünf Parametern nur drei unabhängig von einander gewählt werden können. Die weiteren Größen können mit Hilfe des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts bestimmt werden. Ist die FERMI-Energie des Absorbers im Gleichgewicht identisch mit der Übergangsenergie ($E_F = E_{TR}$), kommen Donatoren und Akzeptoren im Verhältnis 50 : 50 vor (vgl. Abb. 2.7). Dies bedeutet, dass die Übergangsrate von Donator zu Akzeptor gleich den Übergangsrate von Akzeptor zu Donator sein müssen. Gemäß des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts gilt dies für jeden einzelnen Prozess [47]. Aus $\nu_{AD1} = \nu_{DA1}$ und $\nu_{AD2} = \nu_{DA2}$ ergibt sich

$$\Delta E_3 = 2E_{TR} + \Delta E_2 \quad (2.39)$$

$$\Delta E_4 = E_{g,a} + \Delta E_1 - 2E_{TR}. \quad (2.40)$$

Für einen CISE-Absorber folgt mit $\Delta E_1 = 0.1 \text{ eV}$, $\Delta E_2 = 0.35 \text{ eV}$, $E_{TR} = 0.19 \text{ eV}$ und $E_{g,a} = 1.04 \text{ eV}$ [45] die höheren Energiebarrieren $\Delta E_3 = 0.73 \text{ eV}$ und $\Delta E_4 = 0.76 \text{ eV}$. Ist das FERMI-Niveau nicht identisch mit der Übergangsenergie, ist die Dichte der Akzeptoren

ungleich der Dichte der Donatoren. Um den stationären Zustand des Systems zu berechnen, müssen die Übergangsraten für die Umwandlung mit einer vorgegebenen Dichte an metastabilen Defektkomplexen N_T formuliert werden [47]:

$$U_{A \rightarrow D} = N_T^- (\nu_{DA1} + \nu_{DA2}) = f_A N_T (\nu_{DA1} + \nu_{DA2}) = f_A N_T \nu_{DA} \quad (2.41)$$

$$U_{D \rightarrow A} = N_T^+ (\nu_{AD1} + \nu_{AD2}) = f_D N_T (\nu_{AD1} + \nu_{AD2}) = f_D N_T \nu_{AD}. \quad (2.42)$$

Die Umwandlung ist somit selbstlimitierend, denn falls alle Defektkomplexe in einer Konfiguration vorliegen, können nicht noch weitere Defektkomplexe in diese Konfiguration umgewandelt werden. Es ist hilfreich, die Anteile an Akzeptoren $f_A = N_T^- / N_T$ und Donatoren $f_D = N_T^+ / N_T$ als dimensionslose Größen relativ zur Dichte der metastabilen Defektkomplexe N_T einzuführen. Es gilt, dass die Summe der Akzeptoren und Donatoren der Defektdichte entspricht, sowie das Gleichnis $f_A + f_D = 1$. Es ist sinnvoll, die neutralen Ladungszustände der Donatoren und Akzeptoren zu vernachlässigen. Dies ist so lange gewährleistet, wie die Energieniveaus der beiden Zustände sehr nahe an den entsprechenden Bandkanten liegen. Ferner werden negative Ladungszustände höherer Ordnung vernachlässigt, da deren Energieniveaus ebenfalls sehr nahe an der Leitungsbandkante liegen.

2.5.2 Die QNR-Lösung im Dunkeln

Stationäre Lösungen von f_A und f_D für dieses Modell in der quasi-neutralen Region des Absorbers im Dunkeln und ohne angelegte Spannung können durch Gleichsetzen der Übergangsraten gefunden werden

$$f_A = \frac{\nu_{DA}}{\nu_{AD} + \nu_{DA}} \quad (2.43)$$

$$f_D = \frac{\nu_{AD}}{\nu_{AD} + \nu_{DA}}. \quad (2.44)$$

Allerdings muss auch eine Solarzelle mit metastabilen Defekten die Ladungsneutralitätsbedingung erfüllen. Die Lage des FERMI-Niveaus kann dann mit Hilfe von Gl. 2.43 numerisch bestimmt werden, indem Elektron- und Lochdichten mit den Akzeptoren und Donatoren des Defektkomplexes, sowie mit einer nicht-metastabilen Untergrund-Dotierdichte N_{sh} (engl. *shallow* für flach) zusammengerechnet werden [49]

$$p(E_F) - n(E_F) = N_{sh} + N_T^- (E_F) - N_T^+ (E_F) = N_{sh} + N_T (2f_A(E_F) - 1) \quad (2.45)$$

$$p(E_F) = N_{V,a} \exp\left(-\frac{E_F - E_{V,a}}{K_B T}\right) \quad (2.46)$$

$$n(E_F) = N_{C,a} \exp\left(-\frac{E_{C,a} - E_F}{K_B T}\right). \quad (2.47)$$

Im Folgenden wird dieser Ansatz die stationäre QNR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells genannt, da sie die Lösung für einen Absorber ohne Bandverbiegung und mit konstanten Elektronen- und Lochdichten widerspiegelt. Ausgehend von diesen Gleichungen wurde von MACIASZEK *et al.* der Anteil an Akzeptoren sowie die Lochdichte abhängig von der metastabilen Defektdichte der stationären QNR-Lösung im Dunkeln berechnet [49]. Dies konnte für eine metastabile Defektdichte im Bereich von $10^{14} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in Abb. 2.9 verifiziert werden, wobei für die Untergrund-Dotierdichte $N_{sh} = 10^{14}, 10^{15}, 10^{16}, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ gewählt wurde. Weitere Parameter sind die Bandlücke $E_{g,a} = 1.2 \text{ eV}$, die effektiven Massen $m_n/m_0 = 0.09$ und $m_p/m_0 = 0.80$ mit der Elektronenmasse $m_0 = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, die Phononenfrequenz $\nu_{ph} = 5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, die Einfangquerschnitte der metastabilen Defekte $\sigma_e = \sigma_h = 10^{17} \text{ cm}^2$, die Übergangsenergie $E_{TR} = 0.25 \text{ eV}$, sowie die Energiebarrieren $\Delta E_1 = 0.1 \text{ eV}$, $\Delta E_2 = 0.35 \text{ eV}$, $\Delta E_3 = 0.85 \text{ eV}$ und $\Delta E_4 = 0.8 \text{ eV}$. Aus den effektiven Massen m_n und m_p ergeben sich die effektiven Zustandsdichten des Valenz- $N_{V,a}$ und des Leitungsbandes $N_{C,a}$, sowie die thermischen Geschwindigkeiten für Elektronen $v_{th,e}$ und Löcher $v_{th,h}$ [15]. Insofern nicht anders gekennzeichnet, werden dies Parameter für alle Simulation dieser Arbeit verwendet. Interessant ist der Fakt, dass für $N_{sh} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ die FERMI-Energie gepinnt ist und somit f_A und p nahezu unabhängig von der metastabilen Defektdichte sind. Dies ist der Bedingung $\tilde{E}_F \approx E_{TR}$ geschuldet, in der $\tilde{E}_F - E_V =$

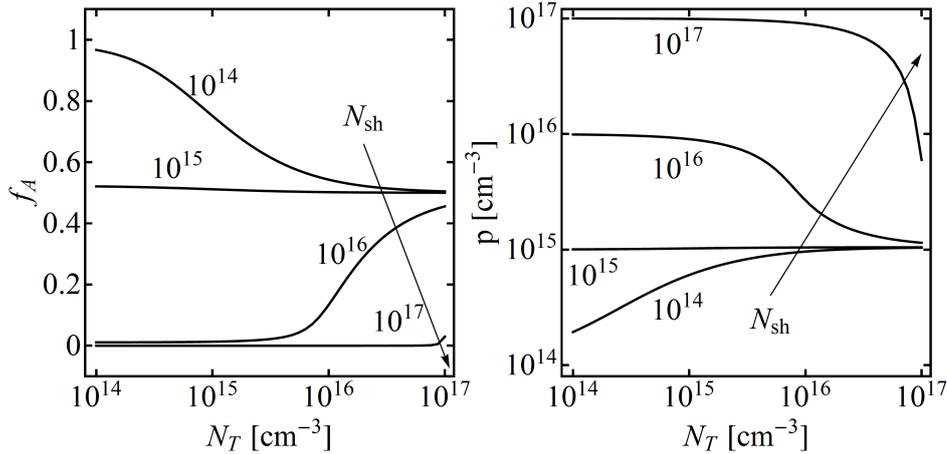


Abb. 2.9: Stationäre QNR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells im Dunkeln für f_A (li.) und p (re.) abhängig von der metastabilen Defektdichte N_T , wobei für die Untergrund-Dotierdichte $N_{sh} = 10^{14}, 10^{15}, 10^{16}, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ gewählt wurde. Weitere Parameter: $E_{g,a} = 1.2 \text{ eV}$, $m_n/m_0 = 0.09$, $m_p/m_0 = 0.80$, $\nu_{ph} = 5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_e = \sigma_h = 10^{17} \text{ cm}^2$, $E_{TR} = 0.25 \text{ eV}$, $\Delta E_1 = 0.1 \text{ eV}$, $\Delta E_2 = 0.35 \text{ eV}$, $\Delta E_3 = 0.85 \text{ eV}$ und $\Delta E_4 = 0.8 \text{ eV}$. Berechnungen angelehnt an [49].

$K_B T \ln(N_{V,a}/N_{sh})$ die FERMI-Energie ohne metastabile Defekte ist. Dies führt zu einer 50 : 50 Verteilung zwischen Donatoren und Akzeptoren im Fall der metastabilen Defekte. Für eine sehr hohe metastabile Defektdichte ($N_T \gg N_{sh}$) kann die Ladungsneutralitätsbedingung nur durch eine Neutralisierung von Donatoren und Akzeptoren erreicht werden. Deshalb ist auch in dieser Situation das FERMI-Niveau gepinnt ($E_F = E_{TR}$) und es gilt $f_A = 0.5$ sowie $p = p(E_F = E_{TR})$. Ist andererseits die Untergrund-Dotierdichte sehr viel höher ($N_{sh} \gg N_T$) wird die Lochdichte und somit auch die FERMI-Energie nur durch die Untergrund-Dotierdichte bestimmt $p = N_{sh}$. Ausgehend von der Position der FERMI-Energie für den Grenzfall ($N_{sh} \gg N_T$) steigt/fällt die FERMI-Energie für eine steigende metastabile Defektdichte, wenn die Untergrund-Dotierdichte N_{sh} größer/kleiner als 10^{15} cm^{-3} ist. Im Fall $N_{sh} > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ist der Anteil an Akzeptoren unterhalb von 50 % und nimmt mit steigender metastabiler Defektdichte zu. Nichtsdestotrotz fällt die Lochdichte mit steigendem N_T . Dies wird von den Autoren dadurch erklärt, dass die Dotierdichte um etwa $\Delta N_T f_A$ zunimmt, jedoch auch die Donatordichte um etwa $\Delta N_T (1 - 2f_A)$ steigt. ΔN_T stellt dabei den Zuwachs an N_T dar. Da $f_A < 0.5$ gilt, ist der zweite Term größer als der erste, weswegen die positive Ladung im Absorber zunimmt und die Lochdichte folglich fällt [49]. Ferner ist die Änderungen des Anteils an Akzeptoren $\Delta f_A > 0$ mit $\Delta N_T > 0$ weniger signifikant für den Wert der Lochdichte. Im Fall $N_{sh} < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ergeben dieselben Überlegungen, dass die Lochdichte mit fallendem $f_A > 0.5$ steigt.

2.5.3 Die QNR-Lösung nach Langzeitbeleuchtung

Die QNR-Lösung im Dunkeln ist nicht der einzige stationäre Zustand, denn auch nach einer langen Beleuchtungszeit kann sich ein Gleichgewicht zwischen Donator-Akzeptor- und Akzeptor-Donator-Umwandlung einstellen. Der beleuchtete stationäre Zustand ist jedoch aufgrund der höheren Elektronendichte ein Nichtgleichgewichtszustand, welcher die Donator-Akzeptor-Umwandlung begünstigt. Das heißt, es liegen mehr metastabile Defekte in Akzeptor-Konfiguration vor als im stationären Zustand im Dunklen. Dies wirft die Frage auf, welchen Einfluss die damit einhergehende Verringerung des Quasi-FERMI-Niveaus der Löcher $E_{F,p}$ auf die metastabile Defektdichte hat. In Abb. 2.7 wurde gezeigt, dass die Bildungsenthalpie ΔH und somit auch die Defektdichte vom FERMI-Niveau abhängig ist. Wie sich dieser Effekt im stationären ($\Delta H(E_{F,p}, E_{F,n})$) beziehungsweise im nichtstationären ($\Delta H(t)$) Nichtgleichgewicht formulieren lässt, ist gegenwärtig unklar, weswegen er vernachlässigt wird.

Um das Quasi-FERMI-Niveau der Löcher $E_{F,p}$ des stationären Nichtgleichgewichtszustands zu berechnen, muss lediglich die Elektronendichte n angepasst werden. Ausgehend von einer Beleuchtungsintensität von 100 mW cm^{-2} ist die Generationsrate $G \approx 10^{28} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Mit einer Lebensdauer der Elektronen im Absorber von etwa $\tau = 1 - 10 \text{ ns}$ ist die Elektronendichte durch Beleuchtung im Bereich von $n = 10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Da ferner die Generationsrate mit der Eindringtiefe im Absorber exponentiell abfällt, wird in den Berechnungen eine mittlere Elektronendichte durch Beleuchtung von $n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ im gesamten quasi-neutralen Bereich angenommen. In Abb. 2.10 wurde der Anteil an Akzeptoren und die Lochdichte abhängig von der Elektronendichte in der stationären QNR-Lösung berechnet. Die Elektronendichte variiert im Bereich von 10^2 bis 10^{12} cm^{-3} und schließt somit die beiden Grenzfälle der stationären Zustände im Dunkeln und nach Langzeitbeleuchtung bei einer Beleuchtungsintensität von etwa einer Sonne ein. Es zeigt sich, dass mit steigender Elektronendichte sowohl der Anteil an Akzeptoren als auch die Lochdichte steigen. Ist die Donator-Akzeptor-Umwandlung mit den Energiebarrieren laut Ref. [45] vorgegeben, strebt für eine hinreichend große Elektronendichte $n \geq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ der Anteil an Akzeptoren $f_A \rightarrow 1$. Das heißt, nach Langzeitbeleuchtung konnten alle Donatoren in Akzeptoren umgewandelt werden. Der stationäre Zustand nach Langzeitbeleuchtung kann jedoch auch kleiner als 1 sein, obwohl n hinreichend groß gewählt wurde. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn die Energiebarriere der Rückreaktion $\Delta E_2 < 0.25 \text{ eV}$ ist.

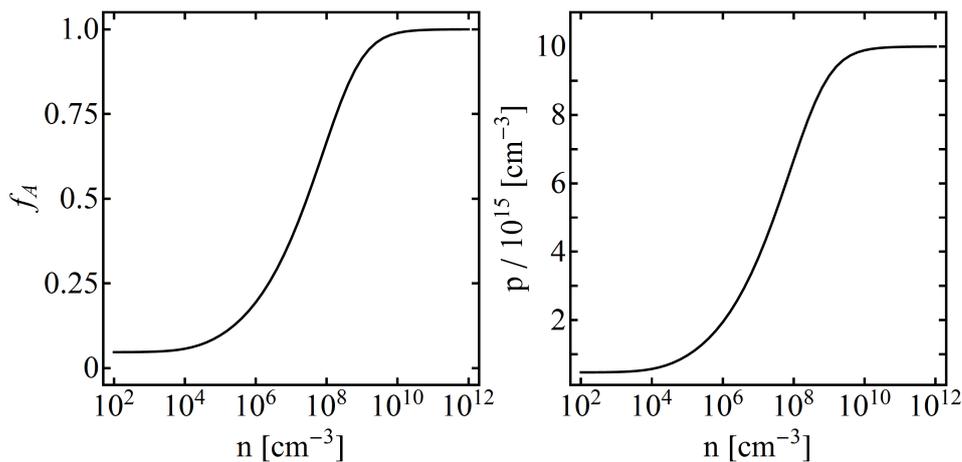


Abb. 2.10: Stationäre QNR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells nach Langzeitbeleuchtung für den Anteil an Akzeptoren f_A (li.) und für die Lochdichte p (re.) abhängig von der Elektronendichte n . Die Untergrund-Dotierdichte sowie die metastabile Defektdichte betragen $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Weitere Parameter wurden wie in Abb. 2.9 gewählt.

2.5.4 Die SCR-Lösung im Dunkeln

Aufgrund des Potentialabfalls innerhalb der SCR steigt das Verhältnis n/p in Richtung Cadmiumsulfid, weswegen die Übergangsrate $\nu_{DA}(n)$ erhöht wird. Daher liegen innerhalb der SCR im stationären Zustand bereits viele metastabile Defekte in Akzeptor-Konfiguration vor, wobei für $0 \leq z \leq z_1$ mit $z_1 < w_a$ der Anteil an Akzeptoren 1 ist. In diesem Bereich kann keine Umwandlung durch Beleuchtung mehr stattfinden. Die stationäre Lösung des LANY-ZUNGER-Modells innerhalb der SCR wird im Folgenden stationäre SCR-Lösung genannt. DECOCK *et al.* haben in Ref. [47] gezeigt, wie die Lösung mit einer iterativen Methode bestimmt werden kann. Mit Hilfe dieser Anleitung und der Routine zur Lösung der POISSON-Gleichung (s. Kap. 2.3) konnte die stationäre SCR-Lösung berechnet werden. Auch in diesem Fall werden die ungeladenen metastabilen Defekte vernachlässigt, sodass nur negative Akzeptoren und positive Donatoren auftreten können. In Abb. 2.11 wird die SCR-Lösung exemplarisch für $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $E_{TR} = 0.25 \text{ eV}$ gezeigt. Die SCR-Weite beträgt etwa 395 nm. Innerhalb der Raumladungszone steigt der Anteil an Akzeptoren (li.) sukzessiv an bis für $z_1 \approx 200 \text{ nm}$ alle metastabilen Defekte in Akzeptor-Konfiguration vorliegen. Im rechten Teil der Abb. sind die Elektronen- und Lochdichte dargestellt. Es kann abgelesen werden, dass ausgehend von der QNR das Verhältnis n/p bei $z = z_1$ um etwa vier Größenordnungen gestiegen ist. Der Bereich, in dem jeder

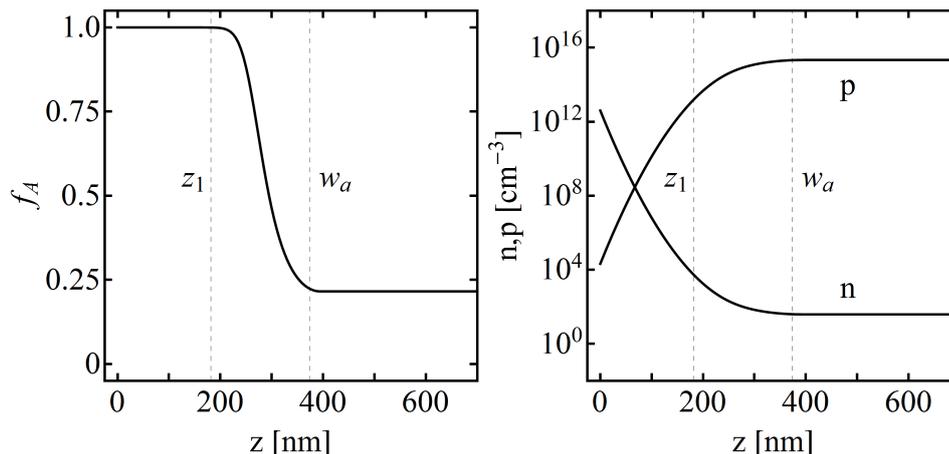


Abb. 2.11: Stationäre SCR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells im Dunkeln für den Anteil an Akzeptoren f_A (li.) und für die Elektronen- n und Lochdichte p (re.) abhängig von der Position im Absorber z . Die Untergrund-Dotierdichte sowie die metastabile Defektdichte betragen $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Weitere Parameter wurden wie in Abb. 2.9 gewählt. Die SCR-Weite w_a sowie die Position z_1 , für die $f_A(z \leq z_1) = 1$ gilt, werden durch gestrichelte Linien markiert.

metastabile Defekt als Akzeptor vorliegt, ist ein Bereich hoher negativer Ladung. Dieser beeinflusst erheblich den Potentialverlauf und somit die messbare SCR-Weite. Es ist daher von Interesse zu wissen, durch welche Parameter des LANY-ZUNGER-Modells z_1 zu einem kleineren Wert verschoben werden kann. Die Parameter müssen den Potentialverlauf unmittelbar verändern, damit die Elektronen- und Lochdichten modifiziert werden. Daher entfallen Größen wie die Energiebarrieren oder die Einfangquerschnitte. Die Dicke des Puffers ist allerdings eine entscheidende Größe, um z_1 zu modifizieren. Bisher wurde in den Rechnungen lediglich der Einfluss des CdSs berücksichtigt. Hier ist es jedoch sinnvoll, das intrinsische ZnO ebenfalls zu berücksichtigen. Im Normalfall ist die Dicke des i-ZnO auf etwa $d_{iw} = 100$ nm beschränkt, sodass der Puffer sich über eine Distanz von etwa 150 nm erstreckt. Der Wert z_1 wird unter Vorgabe eines 150 nm dicken Puffers auf $z_1 = 120$ nm reduziert. Weitere Parameter, die z_1 beeinflussen, sind die Untergrund-Dotierdichte N_{sh} sowie die metastabile Defektdichte N_T . Dies liegt an der Modifizierung der Dotierdichte in der QNR. Wird $N_{A,a}(z = w_a)$ größer, ist auch das Verhältnis p/n in der QNR größer, weswegen z_1 zu kleineren Werten verschoben wird.

Die vorgestellten Lösungen des LANY-ZUNGER-Modells sind Lösungen des stationären Zustands im Gleichgewicht (im Dunkeln und ohne Spannung) und im Nichtgleichgewicht (unter Beleuchtung oder/und mit angelegter Spannung). Um die zeitabhängigen Messungen dieser Arbeit mit den Modellen zu vergleichen, sind zeitabhängige Lösungen der Modelle nötig. Diese Herleitungen wurden für die vorliegende Arbeit durchgeführt und sie werden in Kapitel 6 dargestellt.

Kapitel 3: Messaufbau und Messmethoden

In diesem Kapitel werden die untersuchten Proben beschrieben und es wird der Messaufbau erläutert. Abschließend werden die Messmethoden eingeführt und kurz erklärt.

3.1 Untersuchte Proben

Die untersuchten Proben dieser Arbeit wurden in verschiedenen Laboren/Instituten mittels Co-Verdampfung in Ein- oder Mehrstufenprozessen hergestellt. Nach der Präparation des Absorbers wurden alle Proben standardmäßig mit Cadmiumsulfid (50–70 nm), intrinsischem Zinkoxid (100 nm), Aluminium dotiertem Zinkoxid sowie einem Nickel/Aluminium-Frontkontakt versehen.

Die Zusammensetzung der Absorber wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) bestimmt. Aus diesen Messungen ergeben sich Informationen über den GGI und den CGI. Der GGI gibt das Verhältnis der Konzentrationen von Gallium zu Gallium plus Indium an. Der angegebene GGI ist in Mehrstufenprozessen als ein Mittelwert zu verstehen, da durch das gewollte Einstellen von GGI-Gradienten die Gallium-Konzentration innerhalb des Absorbers in Richtung Rückkontakt zunimmt. Der CGI hingegen gibt das Verhältnis der Konzentrationen von Kupfer (engl. *copper*) zu Gallium plus Indium an. Eine weitere Kenngröße des Absorbers ist das Selen-zu-Metall-Verhältnis (Se/Me). Dieses ist bestimmt aus dem Verhältnis des Selenflusses zum summierten Fluss von Indium und Gallium in der ersten Phase der Präparation des Absorbers.

Erste Ergebnisse dieser Arbeit sind aus zwei GGI-Variationen entstanden. Zum einen wurden von der Universität Nantes Proben mit GGI=0.0, 0.15, 0.36, 0.82, 1.0 im einstufigen CUPRO-Prozess [50] präpariert (indiziert mit Nantes). Zum anderen wurden Proben mit mittlerem GGI=0.0, 0.32, 0.63, 1.0 in einem Dreistufenprozess vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg hergestellt (indiziert mit ZSW). Im Folgenden konnte auch in unserer Fachgruppe eine GGI-Variation in einem Dreistufenprozess mit mittlerem GGI=0.18, 0.33, 0.52, 0.78 präpariert werden (indiziert mit

MLU). Eine weitere Probenreihe wurde in unserer Fachgruppe hergestellt, bei der das Selen-zu-Metall-Verhältnis mit $\text{Se/Me}=2, 3, 5, 7$ variiert wurde. Die mittleren CGIs und GGIs, die elektrischen Kenndaten bei Weißlicht sowie die vorgegebenen Parameter für numerische Berechnungen sind im Anhang in Tab. A.1 für die GGI-Variationen Nantes/ZSW und MLU, sowie in Tab. A.2 für die Se/Me-Variation MLU aufgetragen.

3.2 Messaufbau

Kern des Messaufbaus ist eine wassergekühlte Charakterisierungskammer, in der alle Experimente dieser Arbeit durchgeführt wurden. Die Kammer ist verdunkelt und kann evakuiert werden. Ein Enddruck von etwa $1 - 2 \cdot 10^{-6}$ mbar wird durch die Kombination einer Edwards RV5 Drehschieberpumpe und einer nEXT 240D Turbomolekularpumpe erreicht. Des Weiteren ist die Kammer mit Durchführungen für Strom- und Kühlwasserversorgung, sowie elektrische Leitungen für Messungen der Temperatur und zur Charakterisierung von Solarzellen ausgestattet. An der unteren Seite der Kammer ist ein ARS Cryo CS204F Zwei-Stufen-Kryostat mit Helium-Wärmetauscher angeschlossen. Über ein Schauglas und eine entsprechende Spiegelkonstruktion innerhalb der Kammer kann ein Feld von $5 \cdot 5 \text{ cm}^2$ mit einem Sonnensimulator SF 1 kW der Firma Sciencetech beleuchtet werden. Das Spektrum dieser Xenon-Gasentladungslampe wird mit Hilfe eines Filters auf das Spektrum der Sonne (AM1.5) angepasst. Die maximale Intensität des Lichtstrahls entspricht dem Zweifachen der Sonnenstrahlung. In der Regel wird dieser jedoch auf die einfache Intensität der Sonnenstrahlung eingestellt. Zusätzlich bietet sich die Möglichkeit durch Langpassfilter verschiedener Grenzwellenlängen das Spektrum auf hohe Wellenlängen zu reduzieren. Die Transmission im hohen Wellenlängenbereich beträgt hierfür ungefähr 90 %. Ein elektronisch steuerbarer Schließer (engl. *shutter*) gewährleistet auch im eingeschalteten Zustand des Sonnensimulators ein abgedunkeltes Inneres der Kammer. Die Kontaktierung der Solarzellen wird in der Regel durch einen Vierleiteranschluss realisiert, wobei zwei Leitungen jeweils mit dem Front- und dem Rückkontakt verbunden sind. Im Gegensatz zum Zweileiteranschluss können so Einflüsse von parasitären Widerständen zwischen Solarzelle und Messgerät vermieden werden. Bei Raumtemperaturmessungen werden vier Messspitzen aus Wolfram mithilfe von Sondenhaltern auf der Solarzelle platziert. Im Fall von Kryostatmessungen müssen die Solarzellen mit Hilfe von *bond*-Drähten kontaktiert werden. Hierbei werden jeweils zwei $35 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Golddrähte auf dem Front- und Rückkontakt der Solarzelle sowie auf vergoldeten Stiften aufgebracht (s. Abb. 3.1). Zur Cha-

rakterisierung der Solarzelle werden die vier Leiter an eine Agilent 34970A Schalteinheit übergeben. Auf einen der beiden voneinander getrennten elektrischen Kreisen sind jeweils die beiden Leitungen des Front- und des Rückkontaktes der Solarzelle verschaltet. Die Agilent Bank öffnet und schließt zusätzlich entsprechende Kanäle zum Anschluss an ein Keithley 2400 Strom-Spannungsmessgerät oder an ein Agilent E4980A LCR-Messgerät zur Aufnahme der Admittanz.

3.3 Temperaturregelung und -messung

Die Temperaturregelung in der Charakterisierungskammer wird auf zwei verschiedene Arten durchgeführt. Für Raumtemperaturmessung bei Umgebungsdruck wird ein, zwischen zwei Kupferplatten positioniertes, Peltier-Element TB-127 zusammen mit einem IBRT Linear-Regler von Deltron verwendet. Der IBRT Linear-Regler kontrolliert die Temperaturen der aktiven (oberhalb des Peltier-Elements) und passiven (unterhalb des Peltier-Elements) Kupferplatten und regelt die Temperatur der aktiven Seite. Da Dünnschicht-Solarzellen in der Regel auf Glassubstraten (1 – 3 mm dick) präpariert werden, ist nicht die Temperatur der aktiven Kupferplatte von Interesse, sondern die Temperatur auf dem entsprechenden Glassubstrat der Solarzelle. Durch eine Glasatrappe mit aufgeklebtem PT-1000 Platin-Sensor wird diese Temperatur näherungsweise bestimmt. Es ist darauf zu achten, dass sich auch die Glasatrappe im Lichtfeld des Sonnensimulators befindet, da sich der ausgeleuchtete Bereich der aktiven Kupferplatte aufgrund der hohen Strahlungsintensität erwärmt. Abhängig von der Beleuchtung können so minimal 15 °C und maximal 50 °C Proben temperatur erzielt werden.

Werden in der Charakterisierungskammer Tieftemperaturexperimente bei niedrigem Druck durchgeführt, werden stabile Temperaturen mit Hilfe eines Mantelheizleiters realisiert, dessen Stromfluss über den Cryo Con 32 Temperaturregler gesteuert wird. Der Mantelheizleiter ist um den Kupfer-Probenkopf gewickelt, welcher am oberen Ende des Kryostats aufgeschraubt ist. Auf der Oberseite des Probenkopfes befindet sich ein Kupfer-Probenstisch mit zwei Solarzellen. Diese werden mit einer Wärmeleitpaste aus Silber oder Nickel festgeklebt. Mit Hilfe des Mantelheizleiters wird der Kühlleistung des Kryostats entgegengewirkt, sodass eine konstante Temperatur im Bereich von 80 – 330 K erreicht werden kann. Die Temperatur der Solarzellen kann wie bei den Raumtemperaturmessungen mit Hilfe entsprechender Glasatrappen angenähert werden. Dies ist in Abb. 3.1 (li.)

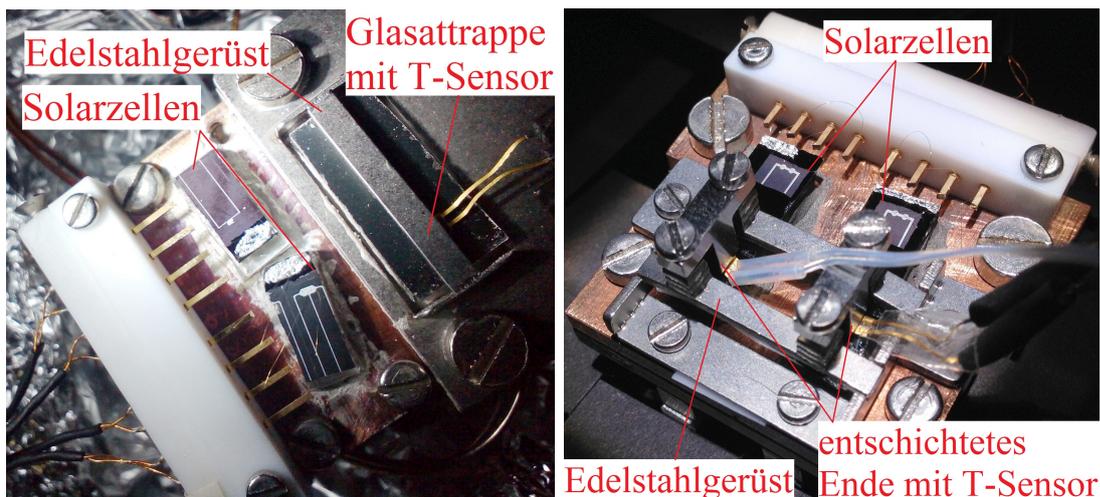


Abb. 3.1: Bestimmung der Temperatur der Solarzellen bei Kryostatmessungen. Die Temperatur wurde in der GGI-Variation Nantes/ZSW auf einer Glasattrappe mit gleicher Schichtdicke bestimmt (li.). Die Temperatur wurde in den GGI- und Se/Me-Variationen MLU auf dem entschichteten Ende der Solarzelle gemessen (re.). In beiden Fällen wurde der T-Sensor durch ein Edelstahlgerüst aufgedrückt.

zu erkennen. Zur Temperaturmessung wird eine CY7 Silizium-Diode von Omega verwendet, welche durch ein Edelstahlgerüst auf die Glasattrappe aufgedrückt wird. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei diesen Bedingungen große Temperaturdifferenzen zwischen Solarzelle und Attrappe entstehen können. Diese sind bedingt durch die unterschiedlichen Größen der Solarzelle und der Attrappe, durch unterschiedlich dicke Filme der Wärmeleitpaste zwischen Kupfer und Glas sowie durch Kühl- oder Heizeffekte zwischen Glasattrappe und Edelstahlgerüst. Deswegen wurde die Messung der Temperatur für die GGI- & Se/Me-Variationen MLU auf den Glassubstraten der Proben durchgeführt (s. Abb. 3.1 (re.)). Hierfür wurden die Glassubstrate auf eine Fläche von etwa $0.5 \cdot 1.8 \text{ cm}^2$ gebrochen. Auf der einen Seite des länglichen Glassubstrates befinden sich die Absorber/Puffer/Fenster/Frontkontakt-Schichten, welche auf der anderen Seite entfernt wurden. Hier kann die Temperatur mit Hilfe des Silizium-Sensors gemessen werden.

3.4 Kapazitive Messmethoden

Die Kapazität von Bauteilen wird in der Regel durch Anlegen einer Wechselspannung gemessen, indem aus der angelegten Wechselspannung sowie dem gemessenen Wechselstrom die Admittanz des Bauteiles bestimmt wird. Die Admittanz \mathcal{A} ist eine komplexe Größe, deren Inverses der komplexe Widerstand oder die Impedanz $\mathcal{Z} = \mathcal{A}^{-1}$ ist. Wird im einfachsten Fall ein Widerstand R_p parallel zu einem Kondensator C , der stellvertretend die

SCR der Solarzelle darstellt, verschaltet (s. Abb. 3.2 (li.)), addieren sich gemäß der KIRCHHOFF'schen Regeln der inverse reale Widerstand und der inverse Scheinwiderstand der Kapazität. Somit folgt für die komplexe Admittanz mit der imaginären Einheit $i = \sqrt{-1}$

$$\mathcal{A}(\omega) = \mathcal{Z}(\omega)^{-1} = G_{Meas}(\omega) + i \omega C_{Meas}(\omega) . \quad (3.1)$$

Sowohl Admittanz als auch Impedanz sind von der angelegten Kreisfrequenz ω der Wechselspannung abhängig. Der Realteil der Admittanz entspricht der realen Leitfähigkeit $G_{Meas}(\omega) = G_p = 1/R_p$, wohingegen der Imaginärteil ($\omega C_{Meas}(\omega)$) das Inverse des Scheinwiderstands des Kondensators widerspiegelt. In der Realität ist es häufig so, dass zusätzlich zur Kombination von R_p und C noch weitere Bauteile innerhalb der Solarzelle oder auch außerhalb im Messaufbau berücksichtigt werden müssen. SCOFIELD zeigte die Auswirkungen auf die Impedanz

$$\mathcal{Z}(\omega) = R_s + i \omega L + \frac{R_p(i \omega C)^{-1}}{R_p + (i \omega C)^{-1}} , \quad (3.2)$$

wenn zusätzlich ein seriell geschalteter Widerstand R_s sowie eine seriell geschaltete Induktivität L eingefügt werden [51] (s. Abb. 3.2 (re.)). Häufig werden induktive Beiträge, welche zum Beispiel durch lange Kabel im Messaufbau entstehen, vernachlässigt. Da auch innerhalb der Solarzelle ein signifikanter Serienwiderstand auftreten kann, führt die Optimierung des Messaufbaus nicht zu einer gänzlichen Reduktion von Widerstandseinflüssen. Wird nun die Kapazität $C_{Meas}(\omega)$ nach Gl. 3.1 unter Vernachlässigung der Induktivität bestimmt, ergeben sich trotzdem signifikante Fehler im hochfrequenten Bereich

$$C_{Meas}(\omega) = \frac{C}{(1 + R_s/R_p)^2 + (\omega R_s C)^2} \quad (3.3)$$

$$\xrightarrow{R_s \ll R_p} \frac{C}{1 + (\omega R_s C)^2} , \quad (3.4)$$

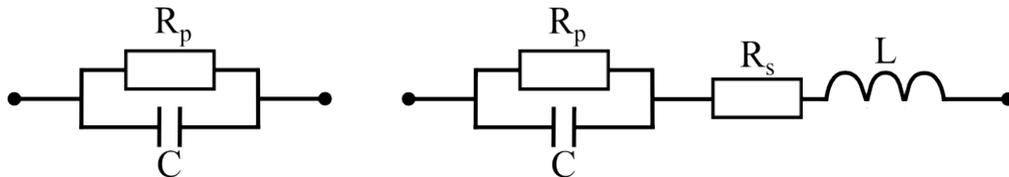


Abb. 3.2: Ersatzschaltbild einer idealen (li.) und einer realen (re.) Solarzelle in einem Wechselstromkreis. Die ideale Solarzelle besteht lediglich aus einer Kapazität C parallel geschaltet zu einem Widerstand R_p . Im Gegensatz dazu weisen reale Solarzellen zusätzlich einen seriell geschalteten Serienwiderstand R_s und eine seriell geschaltete Spule L auf.

wenn $\omega R_s \approx 1/C$ ist. Gilt zusätzlich, dass der Serienwiderstand sehr viel kleiner als der Parallelwiderstand ($R_s \ll R_p$) ist, was bei standardmäßig verwendeten Solarzellen der Fall ist, kann Gl. 3.3 zu Gl. 3.4 genähert werden. Hier wird deutlich, dass der Serienwiderstand zusammen mit der Kapazität einen Tiefpass bilden, welche bei hohen Frequenzen das Signal blockieren. Deswegen ist es wichtig, den Serienwiderstand der zu untersuchenden Solarzelle so gering wie möglich zu halten. Zellflächen von 0.5 cm^2 sind in den meisten Fällen bereits zu hoch, daher werden die Zellflächen der verwendeten Proben dieser Arbeit auf eine Größe von etwa $0.15 - 0.30 \text{ cm}^2$ reduziert. Der Serienwiderstand ist dann kleiner als ein Ohm, sodass die Bedingung $\omega R_s \ll 1/C$ in der Regel erfüllt ist. Zum Beispiel ergibt sich mit $\omega = 1 \text{ MHz}$, $R_s = 1 \text{ } \Omega$ sowie $C = 1 - 10 \text{ nF}$ die Abschätzung $\omega R_s \approx 10^6 \text{ } \Omega/\text{s} \ll (1 - 10 \text{ nF})^{-1} = 10^8 - 10^9 \text{ } \Omega/\text{s}$.

3.4.1 Frequenzabhängige Kapazitätsmessung

Frequenzabhängige Kapazitätsmessungen werden in der Regel dafür verwendet, um Defekte in der Solarzelle zu charakterisieren. Hierfür wird die Kapazität in einem Frequenzbereich von etwa 100 Hz bis 1 MHz bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300 und 140 K aufgenommen. Die Kapazität zeigt dabei verschiedene Stufen, aus deren temperaturabhängigen Übergängen die Energieniveaus und Dichten von flachen oder auch tiefen Defekten bestimmt werden können [52].

Wird die Solarzelle auf noch tiefere Temperaturen gekühlt, ist es möglich, die dynamischen Beiträge von Defekten aus dem Kapazitätsspektrum zu entfernen. Die thermische Energie der Ladungsträger ist zu gering, sodass diese die energetische Differenz zwischen Defektniveau und Valenz- oder Leitungsbandkante nicht mehr überqueren können. Sind die freien Ladungsträger am Rand der SCR noch in der Lage der angelegten Wechselspannung zu folgen, entspricht in diesem Fall die gemessene Kapazität der eines Plattenkondensators, wobei der Plattenabstand durch die beiden Enden der SCR gegeben ist (s. Gl. 2.25). Diese Kapazität der Raumladungszone C_{scr} ist abhängig von der Dotierung der Materialien, weswegen bei Kenntnis der Dotierdichten von CdS und ZnO Rückschlüsse auf die Dotierdichte des Absorbers gezogen werden können (s. Kap. 2.2). Können die freien Ladungsträger der angelegten Wechselspannung nicht mehr folgen, ist die gesamte Solarzelle an freien Ladungsträgern verarmt. Die gemessene Kapazität entspricht dann der eines Plattenkondensators mit der Dicke des gesamten Schichtstapels als Plattenabstand

$$C_{geo} = \varepsilon_0 \left(\frac{d_w}{\varepsilon_w} + \frac{d_b}{\varepsilon_b} + \frac{d_a}{\varepsilon_a} \right)^{-1}, \quad (3.5)$$

weswegen sie auch geometrische Kapazität genannt wird. Die charakteristische Frequenz, bei der die freien Ladungsträger eingefroren werden, ist durch die inverse dielektrische Relaxationszeit gegeben

$$\tau_D^{-1} = \frac{\sigma_p}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = \frac{qp\mu_p}{\varepsilon_0 \varepsilon_a}. \quad (3.6)$$

Durch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ_p und der Lochdichte p ist auch τ_D stark temperaturabhängig. Erst bei sehr niedrigen Temperaturen von etwa 60 – 80 K und hohen Frequenzen im Bereich von 1 MHz kann das Ausfrieren der freien Ladungsträger beobachtet werden [26].

3.4.2 Spannungsabhängige Kapazitätsmessung

Zusätzlich zur Wechselspannung V_{ac} kann eine Gleichspannung V_{dc} an die Solarzelle angelegt werden (s. Abb. 3.3 (li.)). Durch *lock-in*-Technik wird der gemessene Gesamtstrom auf einen Gleich- und einen Wechselstrom aufgeteilt, was es ermöglicht, die Admittanz der Solarzelle zu bestimmen. Durch Variation der angelegten Gleichspannung wird die Grenze der SCR tiefer in den Absorber hinein für eine negative Spannung und näher zur Grenzfläche CdS/CIGSe für eine positive Spannung verschoben. Dadurch ist es möglich, eine Ortsauflösung der Dotierdichte zu erhalten. Hierfür wird üblicherweise $C^{-2}(V)$ aufgetragen. Diese Darstellung wird MOTT-SCHOTTKY-Plot genannt und ist im Fall einer konstanten Dotierdichte eine linear fallende Gerade, welche für $C^{-2} \rightarrow 0$ gegen die eingebaute Spannung V_{bi} extrapoliert. Aus zwei Messungen bei unterschiedlichen Gleichspannungen kann die Ableitung $d(C^{-2})/dV$ (s. Abb. 3.3 (li.)) und somit die ortsabhängige Dotierdichte über Gl. 2.25 berechnet werden

$$N_{A,a}(z) = \frac{2}{q\varepsilon_0\varepsilon_a} \left(\frac{d(C^{-2})}{dV} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

$$z \equiv w_a = \varepsilon_0\varepsilon_a/C - w_w\varepsilon_a/\varepsilon_w - w_b\varepsilon_a/\varepsilon_b \approx \varepsilon_0\varepsilon_a/C - d_b\varepsilon_a/\varepsilon_b. \quad (3.8)$$

Die Position z wird durch die spannungsabhängige Grenze der SCR $w_a(V)$ vorgegeben (s. Gl. 2.24). Werden die C - V -Messungen bei ähnlichen Bedingungen (entscheidend ist T und f) wie die C - f -Messungen durchgeführt, kann auch bei diesen Messungen der dynamische Einfluss von Defekten unterdrückt werden. Jedoch wies KIMERLING bereits 1974 daraufhin, dass tiefe Defekte die Analyse von C - V -Messungen verfälschen können. Im Fall von tiefliegenden, akzeptorartigen Defekten mit größeren Einfangquerschnitten für Löcher als für Elektronen in einem p-Halbleiter ist die kinetische Besetzung der Defekte bei angelegter Spannung im Wesentlichen durch den Abstand zwischen der Quasi-FERMI-Energie der

Löcher und dem Defektniveau gegeben. Bei einer negativen Spannung ist eine große Anzahl an Defekten ionisiert, die demzufolge zur Raumladung beitragen [53]. Dies ist der statische Beitrag von Defekten, der durch niedrige Temperaturen und durch hohe Frequenzen nicht unterdrückt werden kann. Im Fall von positiven Spannungen ist der Einfluss kleiner, weil die Quasi-FERMI-Energie der Löcher größtenteils unterhalb des Defektniveaus liegt.

3.4.3 Drive level capacitance profiling

Drive level capacitance profiling (DLCP) ist eine Methode, um die energie- und ortsauflöste Verteilung von Defekten innerhalb der Bandlücke zu bestimmen, indem die Kapazität der Solarzelle bei verschiedenen Gleich- (V_{dc}) und Wechselspannungen (V_{ac}) gemessen wird. Im Vergleich zu den konventionellen C - V - und C - f -Messungen können durch die zusätzliche Variation der Wechselspannung mehr Informationen aus dem Verhalten der Solarzelle gewonnen werden [54]. Im Fall der DLCP-Messung wird auf die Kleinsignalnäherung $dQ(V_{ac} \rightarrow 0) \approx CdV$ verzichtet und das nichtlineare Verhalten der Solarzelle bei höheren Wechselspannungen

$$\frac{dQ}{dV} = C_0 + C_1dV + C_2dV^2 + \dots \quad (3.9)$$

studiert. Diese Methode wurde bereits 1985 von MICHELSON, GELATOS und COHEN für amorphe Silizium-Schichten entwickelt [54]. HEATH, COHEN und SHAFARMAN haben 2004 die Anwendung der Methode auf Dünnschichtsolarzellen demonstriert [55]. Wie im Fall der

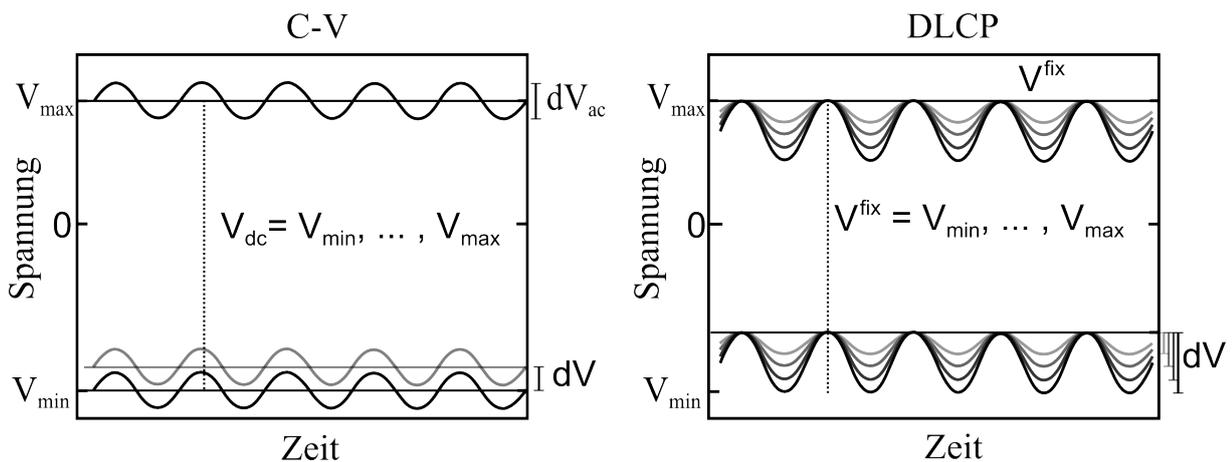


Abb. 3.3: Vergleich von C - V - und DLCP-Messung hinsichtlich der angelegten Gleich- und Wechselspannung. Im Fall der C - V -Messung ergibt sich die Dotierdichte aus dem Differenzenquotient von Kapazitäten bei unterschiedlicher Gleichspannung, wohingegen sich die Dotierdichte in der DLCP-Messung aus den unterschiedlichen Wechselspannungen bei einer festen Gleichspannung ergibt.

C - V -Messung ist es bei der richtigen Wahl der Bedingungen (T , f und V) möglich, lediglich den Beitrag der freien Ladungsträger (d.h. die Dotierdichte) ortsabhängig aufzunehmen. Dabei wird zunächst bei einer vorgegebenen konstanten maximalen Spannung V^{fix} (fix engl. für konstant) sowohl die AC- als auch die DC-Spannung gemäß $V_{dc} = V^{fix} + V_{ac}$ variiert (s. Abb. 3.3). Die gemessenen Kapazitäten fallen quadratisch mit der angelegten Wechselspannung ab. Eine quadratische Anpassung (Gl. 3.9) ergibt die Parameter C_0 , C_1 und C_2 . Danach wird die konstante maximale Spannung V^{fix} von negativen bis zu positiven Werten variiert. HEATH *et al.* haben für einen n^+p -Übergang gezeigt, wie diese Parameter mit der Defekt- und Dotierdichte zusammenhängen. In dieser Herleitung wird die Änderung des Potentials an der Stelle $z = 0$ (Grenzfläche CdS/CIGSe) durch eine zusätzliche negative Spannung bestimmt und über eine TAYLOR-Entwicklung mit der Ableitung dQ/dV verknüpft. Die ortsabhängige Dotierdichte wird dann gemäß

$$N_{A,a}(z) = -\frac{C_0^3}{2q\varepsilon_0\varepsilon_a A^2 C_1}, \quad (3.10)$$

$$z = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_a A}{C_0} \quad (3.11)$$

berechnet [55]. Laut HEATH *et al.* ist diese Methode rein dynamisch, sodass die Ionisierung von tiefen Defekten durch die negative Spannung nicht stattfindet. Weiterhin schlussfolgern die Autoren, dass der Einfluss von Grenzflächendefekten gering ist. Im Gegensatz dazu haben CWIL *et al.* gezeigt, dass CIGSe-Solarzellen in verschiedenen metastabilen Zuständen ähnliche Ergebnisse in C - V - und DLCP-Messungen aufweisen, wobei die DLCP-Messung in der Regel um einen Faktor 2 unter der C - V -Messung liegt [56].

3.5 Messung von Transienten der Leerlaufspannung

Die Messung der zeitabhängigen Leerlaufspannung erfolgt in drei Etappen. Zunächst muss die Probe relaxiert werden. Relaxation bezeichnet in dieser Arbeit das Erreichen eines stationären Zustands im Dunkeln. Dies ist nötig, um Messungen an verschiedenen Tagen jeweils vom gleichen Ausgangspunkt zu starten. Da die Zeitkonstante der Relaxation im Bereich von $10^4 - 10^5$ s bei Raumtemperatur liegt [38, 45], wird der relaxierte Zustand der Solarzelle durch eine mehrstündige (etwa 16 h) Lagerung bei etwa 40°C eingenommen. Der zweite Schritt ist die Messung der V_{oc} -Transiente. Dies beginnt mit dem Abkühlen der Solarzelle im Dunkeln auf etwa $2 - 3$ K unterhalb der Messtemperatur. Wenn der Schließer des Sonnensimulators geöffnet wird, erwärmt sich die Solarzelle innerhalb von wenigen

Sekunden um etwa 2 – 3 K, sodass die eigentliche Messtemperatur nach kurzer Zeit in etwa gehalten werden kann. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in diesem Aufbau bei Raumtemperaturmessungen nicht direkt auf die Temperatur der Solarzelle, sondern auf die Temperatur der aktiven Kupfer-Platte geregelt wird. Dies führt zu einem geringen Drift der Probestemperatur (s. Kap. 3.3) innerhalb der mehrstündigen Messungen, welcher jedoch korrigiert werden kann. Hierfür dient der letzte Schritt der Messung, in dem die Leerlaufspannung der Solarzelle temperaturabhängig gemessen wird. Zum einen sollte dabei die Beleuchtung kontinuierlich fortgesetzt werden und zum anderen die Temperaturabhängigkeit aufsteigend von etwa 15 °C bis etwa 45 °C gemessen werden. Beide Hinweise gewährleisten, dass sich der Zustand der Solarzelle im Vergleich zur Messung der Transienten nicht maßgeblich verändert. Die Temperaturabhängigkeit ist in diesem Bereich linear. Der Anstieg (ca. 2 mV/K) kann genutzt werden, um die gemessene Temperatur der Probe auf 25 °C zu korrigieren. Zusätzlich ergibt sich aus der linearen Extrapolation der $V_{oc}(T)$ -Geraden eine Abschätzung für die Aktivierungsenergie

$$E_a = qV_{oc}(T \rightarrow 0K) \quad (3.12)$$

der Sperrsättigungsstromdichte der limitierenden Rekombination (s. Gl. 2.18).

3.6 Messung von Dotierdichte-Transienten

Ziel dieser Messung ist es, die Dotierdichte der Solarzelle bei Beleuchtung zeitabhängig zu bestimmen. Da die Ergebnisse mit denen der V_{oc} -Transienten verglichen werden sollen, ist es wichtig, beide Experimente bei ähnlichen Bedingungen durchzuführen. Das heißt, die Solarzelle soll auch während der Dotierdichte-Transienten im Leerlauf und bei einer Beleuchtungstemperatur von $T_{LS} = 25$ °C bestrahlt werden. Im Kapitel 3.4 wurden mögliche Methoden für die Messung der Dotierdichte vorgestellt. Alle Methoden haben gemeinsam, dass sie bei einer Messtemperatur von $T_{Meas} = 100 - 120$ K im Dunkeln aufgenommen werden müssen. Demnach muss nach jedem Beleuchtungsintervall die Probe von der Beleuchtungs- auf die Messtemperatur abgekühlt werden. Mit dem vorgestellten Messaufbau in Kapitel 3.2 ist dies mit einer Zeitspanne von ungefähr 30 min verknüpft. Innerhalb dieser Zeitspanne kann die Probe entweder im Dunkeln relaxieren oder unter Beleuchtung an Dotierdichte gewinnen. Ein erster Ansatz ist es, beide Phänomene so wenig wie möglich miteinander zu vermischen. Dies wird dadurch realisiert, dass die Beleuchtung erst kurz vor Erreichen der Messtemperatur ausgeschaltet wird. Nachdem die Probestem-

peratur konstant ist, wird die Kapazitätsmessung (C - f / C - V / DLCP) durchgeführt. Unmittelbar danach wird die Probe wieder beleuchtet und auf die Beleuchtungstemperatur erwärmt. Dies ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Durch abwechselnde Abschnitte von Beleuchtung und Kapazitätsmessung (vgl. C in Abb. 3.4) kann so der zeitabhängige Verlauf der Dotierdichte aufgenommen werden. Offen ist bis jetzt die Frage geblieben, wie die Zeitspannen zwischen der Beleuchtungs- und Messtemperatur behandelt werden. Hierfür werden zwei Zeitmaße definiert. Das Zeitmaß *No Ramp* (engl. ohne Rampe) summiert nur die Zeitspannen auf, in denen sich die Probe bei der Beleuchtungstemperatur befindet. Das Zeitmaß *Total Ramp* (engl. vollständige Rampe) summiert die gesamten Zeiträume auf, in denen die Probe beleuchtet wurde. Ergebnis einer Messung sind somit zwei Dotierdichte-Transienten, die die obere und untere Schranke des Beleuchtungszeitraums angeben. Wäre es möglich, eine Dotierdichte-Transiente ohne solche Kühl- und Heizrampen aufzunehmen, dann muss der gemessene Graph in der $N_{A,a}(t)$ -Darstellung genau zwischen den beiden Graphen der *No Ramp*- und *Total Ramp*-Zeitmaße liegen, wenn die Dotierdichte stetig mit der Beleuchtungstemperatur und -zeit steigt. Um eine temperaturabhängige Analyse der Dotierdichte-Transienten durchführen zu können, wurden Beleuchtungstemperaturen

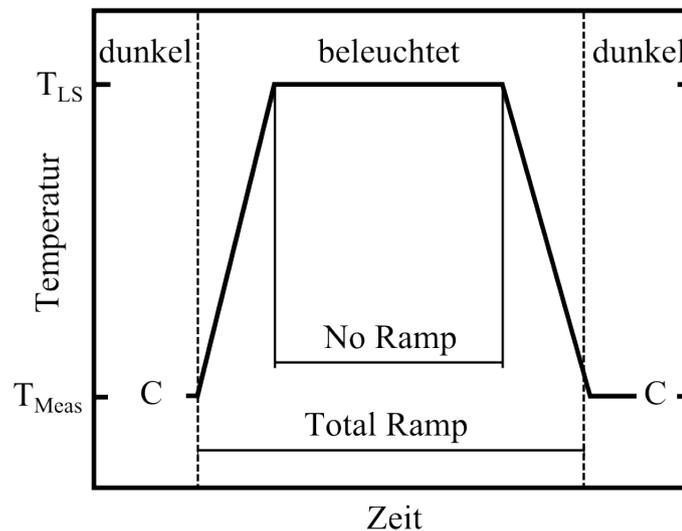


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Messablaufs für Dotierdichte-Transienten. Nach der Kapazitätsmessung ($C \rightarrow C$ - f / C - V / DLCP) im Dunkeln bei der Messtemperatur T_{Meas} wird der Schließer des Sonnensimulators sofort geöffnet und die Probe bis zur Beleuchtungstemperatur T_{LS} erwärmt. Nach einer festgelegten Zeitspanne bei T_{LS} wird die Probe zu T_{Meas} abgekühlt. Der Schließer des Sonnensimulators wird wenige Kelvin oberhalb von T_{Meas} geschlossen und es wird auf eine stabile Temperatur der Probe gewartet. Dann wird eine weitere Kapazitätsmessung (C) durchgeführt, womit der Messablauf von vorn beginnt. Die Zeitspannen unter Beleuchtung im *No Ramp*- und *Total Ramp*-Zeitmaß sind gekennzeichnet.

von 120, 146, 176, 221 und 298 K festgelegt. Diese ergeben sich in Erwartung eines ARRHENIUS-artigen Gesetzes aus einer linearen T^{-1} -Skala.

3.7 Anmerkung zum relaxierten Zustand

Der relaxierte Zustand ist der Ausgangspunkt jeder Messung und wird durch eine 16 stündige Lagerung im Dunkeln bei etwa 315 K erreicht. Dieser Zustand ist im Idealfall stationär und reproduzierbar, das heißt, er kann an aufeinanderfolgenden Messtagen immer wieder eingenommen werden. Dies konnte für die meisten Proben jedoch nicht beobachtet werden. Die Probe Nantes GGI=0.0 zeigt eine systematisch sinkende relaxierte Kapazität (ca. 5 %) im Verlauf der Messtage. Dies ist dem Alter der Probe geschuldet. Nach einigen Messtagen war mit dem Auge wahrnehmbare lokale Delamination auf der Zellfläche zu sehen, die auf den häufigen Temperaturwechsel zurückzuführen ist. Das glänzende Molybdän des Rückkontaktes ist an diesen Stellen sichtbar. Deswegen wird für diese Zelle eine Flächenkorrektur durchgeführt, bei der die Verringerung der Kapazität mit einer kleineren Zellfläche kompensiert wird.

Auch die Proben der MLU (GGI- und Se/Me-Variation) zeigen eine systematisch sinkende relaxierte Kapazität. Hier konnte jedoch keine lokale Delamination festgestellt werden. Deswegen wurden *lock-in*-Thermographieaufnahmen der GGI-Variation MLU erstellt. Diese zeigten sehr homogene Schichten, welche am Rand etwa ein bis drei kleinere ohmsche *hot spots* aufweisen, welche vermutlich beim Entschichten der Proben entstanden sind. Sind diese *shunts* groß genug, fließt der Strom in einem kleinen Bereich nur durch den Widerstand, was zu einer effektiven Reduktion der Zellfläche führen kann. Hierfür muss jedoch die Größe und die Anzahl der *shunts* hinreichend groß sein, um eine makroskopische Änderung der Zellfläche beziehungsweise der Kapazität feststellen zu können. Da weder die *lock-in*-Thermographieaufnahmen noch der Wert der *shunt*-Leitfähigkeit in der *J-V*-Kennlinie auf größere *shunts* hinweisen, muss die Änderung in der relaxierten Kapazität eine andere Ursache haben.

Um die Langzeitphänomene besser verstehen zu können, wurde folgender Versuch gemacht: Nach der Relaxation über Nacht wurde das Prozedere für Dotierdichte-Transienten auf die Proben MLU Se/Me=3 und Se/Me=5 erneut angewandt. An diesem Tag wurden die Proben jedoch nicht beleuchtet, weswegen immer wieder die relaxierte Kapazität gemessen wurde. Da die Werte identisch waren, kann direkt geschlossen werden, dass die

Zellfläche durch mögliche lokale Delamination durch Temperaturwechsel nicht merklich verringert wird. Über Nacht wurden die Proben nochmal relaxiert und ergaben am darauffolgenden Tag eine niedrigere relaxierte Kapazität. Das heißt, die Abnahme der relaxierten Kapazität wird nicht durch Beleuchtung, sondern durch die Relaxation selbst induziert. *shunts* entstehen üblicherweise durch einen lokalen Stromfluss unter Beleuchtung, weswegen eine Bildung von *shunts* im Dunkeln ohne signifikanten Stromfluss unwahrscheinlich ist. Die beobachteten Langzeitphänomene lassen sich besser durch Migration von geladenen Teilchen wie Kupfer- oder Natriumionen erklären, welche durch Beleuchtung im Leerlauf nicht umgekehrt werden kann. Um diese These zu untermauern, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, in dem an die Proben eine negative Spannung von -1 V für etwa ein bis zwei Stunden bei Raumtemperatur angelegt wurde. Die relaxierte Kapazität am darauffolgenden Messtag war wieder größer. Das heißt, in den Proben der MLU liegt ein Migrationseffekt bei Temperaturen im Bereich von $25 - 40$ °C vor, der durch eine negative DC-Spannung umgekehrt werden kann. Anstelle der Flächenkorrektur wird bei diesen Proben die Differenz der relaxierten Dotierdichten vom ersten und vom aktuellen Messtag auf die Dotierdichten zu jeder Beleuchtungszeit addiert, wodurch die relaxierten Dotierdichten aller Messtage wieder identisch sind.

Kapitel 4: Transienten der Leerlaufspannung

In diesem Kapitel werden $V_{oc}(t)$ -Messungen der GGI-Variationen Nantes/ZSW und MLU sowie der Se/Me-Variation MLU vorgestellt. Insbesondere wird hierbei auf die Verwendung verschiedener Spektren der Beleuchtung sowie auf eine erhöhte Beleuchtungstemperatur eingegangen. Die Experimente werden anschließend interpretiert.

4.1 GGI-Variation Nantes/ZSW

Um die zeitabhängige Phänomene während einer V_{oc} -Transiente auf den Absorber zu beschränken, wurde das Spektrum des Sonnensimulators durch einen Langpassfilter modifiziert. Hierfür muss die Energie der Photonen kleiner als die Bandlücke von CdS ($E_{g,b} = 2.4$ eV) sein. Der Langpassfilter, der in der Regel verwendet wird, besitzt eine Grenzwellenlänge von $\lambda_g = 590$ nm (entspricht 2.1 eV). Die entsprechende Grenzenergie liegt somit nur knapp unterhalb der Bandlücke von CdS, sodass weiterhin eine große Anzahl an Photonen in der Solarzelle absorbiert werden kann. Unter Rotlicht ist im Folgenden stets das Licht gemeint, welches durch den Langpassfilter mit 590 nm Grenzwellenlänge modifiziert wurde. Der Vergleich zwischen Weißlicht- und Rotlicht- $V_{oc}(t)$ -Messungen einer Probe ist besonders interessant und für die GGI-Variation Nantes/ZSW in Abb. 4.1 aufgetragen. Die Leerlaufspannungen der Proben Nantes GGI=0.0 und ZSW GGI=0.3 steigen bei beiden Beleuchtungsarten deutlich an. Im Gegensatz dazu fällt die Leerlaufspannung der Probe Nantes GGI=1.0 bei Rotlichtbeleuchtung. Wird diese Zelle mit Weißlicht beleuchtet, fällt V_{oc} zunächst bis rund 600 s und steigt im weiteren Verlauf wieder an. Hier liegt die Vermutung nahe, dass die Probe sich zu Beginn der Beleuchtung etwas stärker erwärmt als der Temperatur-Sensor. Die Aktivierungsenergie der Sperrsättigungsstromdichte E_a wurde nach der Messung der V_{oc} -Transiente bestimmt, indem die Leerlaufspannung mit aufsteigender Temperatur gemessen wurde (vgl. Kap. 3.5). Aus der Extrapolation zu 0 K ergibt sich E_a gemäß Gl. 3.12. Bei den Proben mit niedrigem GGI entspricht im Weiß- und Rotlicht die Aktivierungsenergie der Bandlücke, wohingegen die der Probe Nantes GGI=1.0 mit $E_a \approx 1.33$ eV stets deutlich kleiner als $E_{g,a} = 1.68$ eV ist.

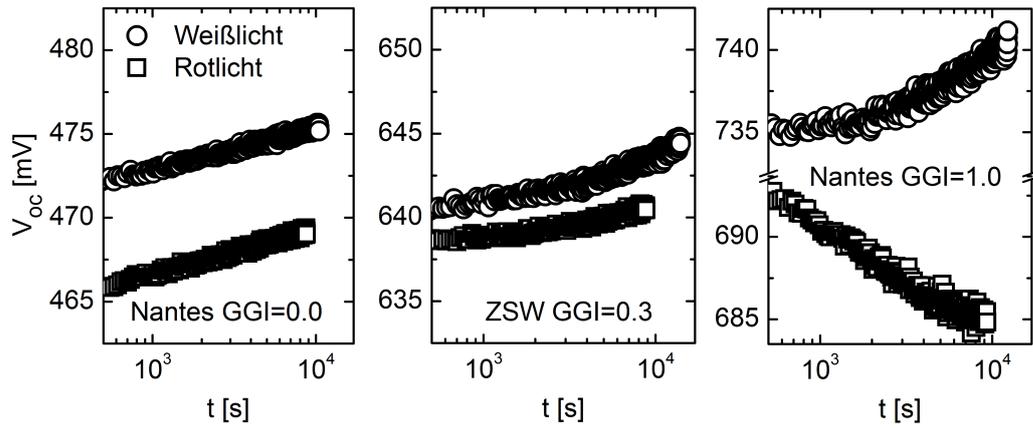


Abb. 4.1: Weißlicht- (Kreise) und Rotlicht- (Quadrat) Transienten der Leerlaufspannung der GGI-Variation Nantes/ZSW bei Raumtemperatur.

4.2 GGI-Variation MLU

In Abb. 4.2 sind die V_{oc} -Transienten der GGI-Variation MLU bei Rotlicht dargestellt. Im Gegensatz zur GGI-Variation Nantes/ZSW zeigen hier alle Proben eine deutlich geringere Änderung in der Leerlaufspannung. Nichtsdestotrotz ist der Trend steigender Transienten bei niedrigerem GGI zu erkennen. Nur die Probe MLU GGI=0.78 ergibt eine tendenziell fallende Transiente. Die Aktivierungsenergien der Proben mit niedrigem GGI entsprechen der Bandlücke, wohingegen die der Probe MLU GGI=0.78 mit $E_a \approx 1.30$ eV deutlich kleiner als $E_{g,a} = 1.50$ eV ist. An der Probe MLU GGI=0.18 wurden noch zusätzliche Experimente durchgeführt. Dabei wurden V_{oc} -Transienten gemessen, bei denen das Spektrum des Lichts durch Langpassfilter mit verschiedenen Grenzwellenlängen λ_g modifiziert wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.3 illustriert. $\lambda_g = 590, 665$ und 780 nm wurde hierbei sukzes-

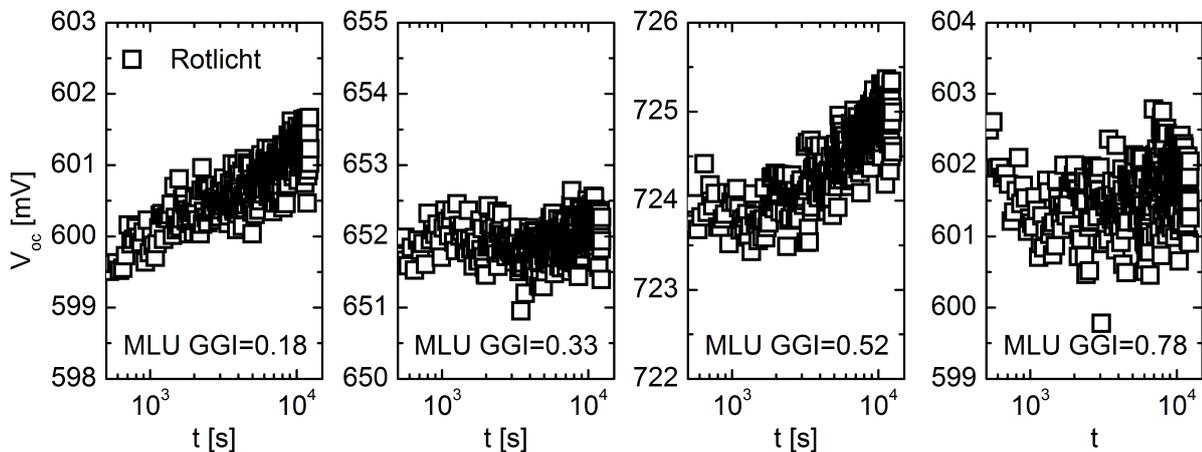


Abb. 4.2: Rotlicht-Transienten der Leerlaufspannung der GGI-Variation MLU bei Raumtemperatur.

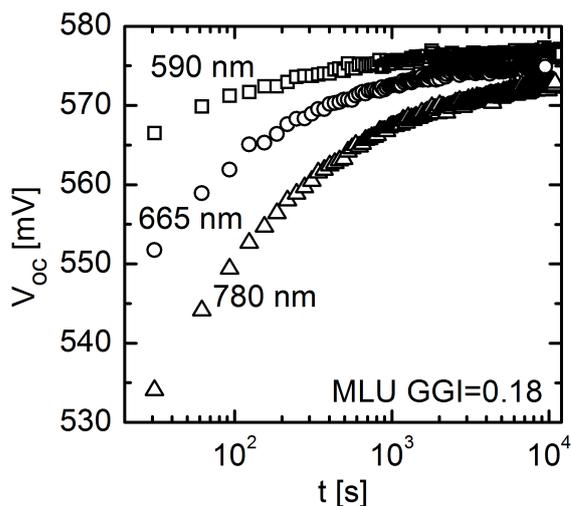


Abb. 4.3: Rotlicht-Transienten der Leerlaufspannung für die Zelle MLU GGI=0.18 bei Raumtemperatur. Die Grenzwellenlänge der Langpassfilter $\lambda_g = 590, 665$ und 780 nm wurde sukzessiv vergrößert. Die Anzahl der absorbierten Photonen wurde durch Regelung der Lichtintensität des Sonnensimulators konstant gehalten.

siv vergrößert. Damit die Anzahl der absorbierten Photonen in den drei Messungen ähnlich ist, wurde die Kurzschlussstromdichte durch Regelung der Lichtintensität des Sonnensimulators konstant gehalten. Diese entspricht der Kurzschlussstromdichte bei Weißlicht mit einer Lichtintensität von 50 mW/cm^2 . Die Transienten sind alle steigend, wobei die Graphen höherer Grenzwellenlängen einen kleineren Wert der Leerlaufspannung besitzen. So ist zum Beispiel die Leerlaufspannung nach etwa 20 s Beleuchtung 566 mV für $\lambda_g = 590 \text{ nm}$ jedoch nur 534 mV für $\lambda_g = 780 \text{ nm}$. Ferner vermitteln die Transienten den Eindruck, dass die Leerlaufspannung unabhängig vom gewählten Langpassfilter für große Zeiten gegen etwa 578 mV konvergiert.

4.3 Se/Me-Variation MLU

Abschließend werden die Ergebnisse der Se/Me-Variation MLU gezeigt. Die Rotlicht-Transienten der Proben MLU Se/Me=2, 3, 5 und 7 sind in Abb. 4.4 (li.) aufgetragen. Die Messungen wurden sowohl bei 25°C (ausgefüllte Kreise) als auch bei 40°C (leere Kreise) durchgeführt. Ziel der erhöhten Beleuchtungstemperatur ist es Sättigungseffekte zu beobachten. Weiterhin sind in Abb. 4.4 (re.) die logarithmischen Anstiege b gemäß der Funktion

$$V_{oc}(t) = a + b \cdot \log(t) \quad (4.1)$$

gegenüber dem Se/Me-Verhältnis aufgetragen. Es zeigen sich in dieser Abbildung drei Systematiken. Erstens: Der absolute Wert der Leerlaufspannung steigt mit höherem Selen-zu-Metall-Verhältnis. Zweitens: Die Transienten werden mit steigendem Selen-zu-Metall-Verhältnis flacher, das heißt, der logarithmische Anstieg b in Millivolt pro Dekade (mV/dec) wird kleiner. Die Probe MLU Se/Me=7 mit dem höchsten Se/Me-Wert weist keine messbare

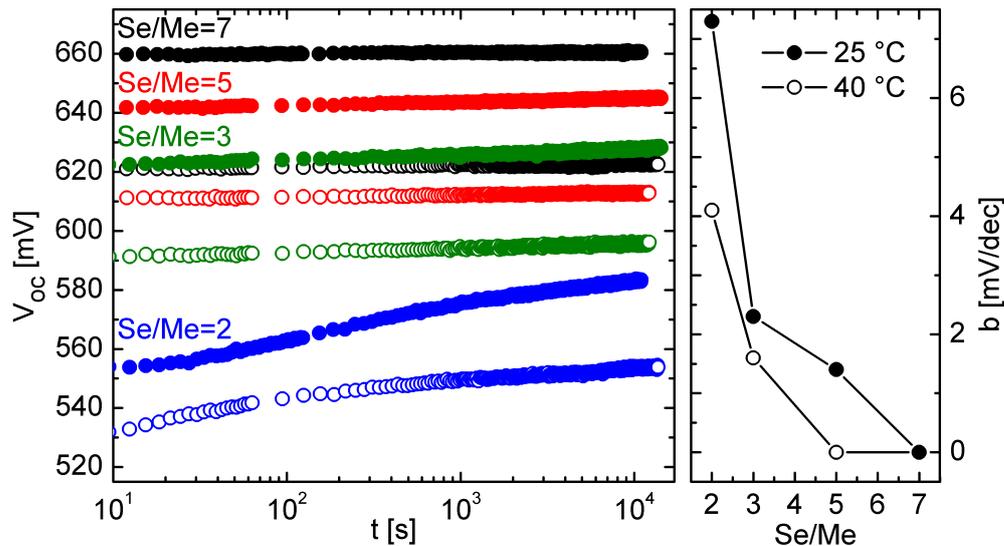


Abb. 4.4: Rotlicht-Transienten der Leerlaufspannung (li.) der Se/Me-Variation MLU. Ausgefüllte Kreise wurden bei 25 °C und leere Kreise wurden bei 40 °C gemessen. Aus der Anpassung $V_{oc}(t) = a + b \cdot \log(t)$ im Bereich von 10^3 bis 10^4 s ergibt sich der logarithmische Anstiege b in Millivolt pro Dekade (mV/dec), der auf der rechten Seite gegenüber dem Se/Me-Wert aufgetragen ist.

Änderung in der Leerlaufspannung auf ($b = 0$). Drittens: Die bei 40 °C gemessenen Transienten sind jeweils flacher als die Transienten, die bei 25 °C aufgenommen wurden. Ferner entsprechen die Aktivierungsenergien der Proben stets der Bandlücke.

4.4 Diskussion

In diesem Kapitel wird das zeitabhängige Verhalten der Leerlaufspannung im Hinblick auf den limitierenden Rekombinationsmechanismus interpretiert. Aus einer Vielzahl an Experimenten ist bereits bekannt, dass die Dotierdichte des Absorbers im relaxierten Zustand (im Experiment $t = 0$) niedriger als im beleuchteten Zustand (im Experiment $t > 0$) ist [17, 18]. Aus diesen Ergebnissen wird postuliert, dass die Dotierdichte während der Beleuchtung monoton ansteigt. Unter dieser Voraussetzung können die Rotlicht-Transienten der Leerlaufspannung wie nachfolgend dargelegt verstanden werden. Steigt die Leerlaufspannung durch Rotlichtbeleuchtung, ist die Probe durch Rekombination innerhalb des Absorbers (SCR oder QNR) limitiert. Dem zugrunde liegt, dass durch eine höhere Dotierdichte die Sperrsättigungsstromdichte (J_0 , s. Gl. 2.2) im Fall der SCR-Rekombination aufgrund eines kleineren Rekombinationsvolumens ($w_a \downarrow$) und im Fall der QNR-Rekombination aufgrund der geringeren Konzentration an Minoritätsladungs-

trägern (hier: Elektronen) sinkt. Fällt im Gegensatz dazu die Leerlaufspannung durch Rotlichtbeleuchtung, ist die Probe durch Rekombination an der Grenzfläche CdS/CIGSe limitiert, weil durch eine höhere Dotierdichte die Rekombinationsstromdichte an der Grenzfläche aufgrund der höheren Konzentration der Minoritätsladungsträger an der Grenzfläche (hier: Löcher) steigt. Dies setzt voraus, dass der Absorber so niedrig dotiert ist ($N_{A,a} < 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), dass eine Typ-Inversion an der Grenzfläche möglich ist. Der Großteil der eingebauten Spannung fällt somit im Absorber ab. Werden Weißlicht-Transienten untersucht muss beachtet werden, dass Rotlicht- und Blaulichteffekt parallel auftreten. Im Allgemeinen dominiert jedoch der Rotlicht- den Blaulichteffekt, weil das CdS nur einen geringen Anteil der Photonen absorbiert [15]. Wird der Blaulichteffekt isoliert betrachtet, führt die Neutralisierung von negativer Ladung im CdS beziehungsweise in der p^+ -Schicht (im Absorber nahe der Grenzfläche zum CdS) zu einem erhöhten Spannungsabfall im Absorber. Hieraus folgt unmittelbar, dass das Rekombinationsvolumen der SCR-Rekombination steigt und dass die Konzentration der Minoritätsladungsträger in der QNR (Elektronen) konstant bleibt und an der Grenzfläche zum CdS (Löcher) sinkt. Diese Systematik ist in Tab. 4.1 schematisch dargestellt. Der Vollständigkeit halber sind Grenzflächenrekombination mit nicht-invertierter Grenzfläche und mit gepinntem FERMI-Level ebenfalls eingetragen. Aufgrund der niedrigen Dotierdichten (Ergebnis der Experimente) wird allerdings davon ausgegangen, dass alle Proben eine invertierte Grenzfläche besitzen. Da Löcher an einer nicht-invertierten Grenzfläche weiterhin Majoritäten sind, ist der zu erwartende Verlauf der Transienten im Vergleich zu einer invertierten Grenzfläche genau umgekehrt. Im Fall von sehr hohen Defektdichten an der Grenzfläche kann das FERMI-

Rekombinationsmechanismus	Rotlicht	Blaulicht
QNR	↗	→
SCR	↗	↘
IF (invertiert)	↘	↗
IF (nicht-invertiert)	↗	↘
IF (gepinnt)	→	→

Tab. 4.1: Zu erwartender Verlauf einer V_{oc} -Transiente unter Voraussetzung, dass die Dotierdichte im Absorber durch Rotlicht monoton steigt und durch Blaulicht negative Ladung im CdS oder im Absorber nahe der Grenzfläche monoton abgebaut wird. Im Fall einer invertierten/nicht-invertierten Grenzfläche sind Löcher nahe der Grenzfläche im Absorber Minoritäten/Majoritäten. Ist das FERMI-Niveau E_F durch eine hohe Defektkonzentration an der Grenzfläche gepinnt, verändert sich die energetische Lage von E_F durch zusätzliche Ladung nicht. Der Blaulichteffekt wird hier isoliert vom Rotlichteffekt betrachtet.

Niveau gepinnt sein. Hierdurch wird die energetische Lage durch zusätzliche Ladung nicht verändert, sodass sowohl im Rotlicht als auch im Blaulicht keine Änderung in V_{oc} zu erwarten ist. Einen zusätzlichen Hinweis auf limitierende IF-Rekombination ergibt sich aus dem Vergleich von Aktivierungsenergie E_a und Absorber-Bandlücke $E_{g,a}$. Ist $E_a < E_{g,a}$, muss IF-Rekombination vorliegen, wohingegen für $E_a \approx E_{g,a}$ IF-Rekombination nicht ausgeschlossen werden kann [21, 22]. Mit dieser Systematik können die Ergebnisse gedeutet werden.

Die Proben Nantes GGI=0.0 und ZSW GGI=0.3 zeigen steigende Leerlaufspannungen für beide Beleuchtungsarten, weswegen hier QNR- oder SCR-Rekombination vorliegen muss. Eine Unterscheidung beider Rekombinationsmechanismen ist jedoch schwierig, da in den Experimenten der Photonenfluss nicht gleich gewählt wurde. Die Lichtintensität in der Rotlicht-Messung ist deutlich kleiner, da lediglich der Langpassfilter in den Strahlengang gestellt wurde, ohne dabei die Lichtintensität zu justieren. Die Probe Nantes GGI=1.0 ist der fallenden Transiente unter Rotlicht zufolge durch IF-Rekombination limitiert. Dies ist für Proben mit hohem GGI aufgrund der negativen Leitungsbanddiskontinuität zwischen Absorber und CdS verständlich [57]. Die Einordnung der steigenden Weißlicht-Transiente ist schwieriger. Es könnte bei limitierender IF-Rekombination erwartet werden, dass der Graph ebenfalls fällt, wobei der logarithmische Anstieg aufgrund des Blaulichteffekts etwas flacher ist. Ferner deuten die Rotlicht- und Weißlicht-Aktivierungsenergien auf IF-Rekombination hin ($E_a < E_{g,a}$). Hier kann die Vermutung aufgestellt werden, dass der Rotlichteffekt durch die deutlich höhere Lichtintensität bei der Weißlicht-Messung bereits sättigt und somit der Blaulichteffekt die Probe bei hohen Beleuchtungszeiten dominiert. Dies würde bedeuten, dass der Rotlichteffekt eine deutlich geringere Zeitkonstante als der Blaulichteffekt besitzt. Dann ist es möglich, dass die Weißlicht-Transiente gemäß Tab. 4.1 (Blaulicht bei invertiertem IF) steigt.

Die Proben der GGI-Variation MLU mit niedrigerem GGI sind alle durch SCR- oder QNR-Rekombination limitiert. Dies legen die steigenden Transienten dieser Proben nahe. Bei der Probe MLU GGI=0.78 ist eine aussagekräftige Entscheidung schwierig, da die Änderung der Leerlaufspannung sehr gering ist. Da die Leerlaufspannung tendenziell sinkt, wird von IF-Rekombination ausgegangen. Die zusätzlichen Experimente der Probe MLU GGI=0.18 (s. Abb. 4.3) deuten ebenfalls alle darauf hin, dass IF-Rekombination ausgeschlossen werden kann. Fraglich ist jedoch, warum die Transienten mit unterschiedlichen Grenzwellenlängen $\lambda_g = 590, 665$ und 780 nm nicht identisch sind. Dies kann erwartet

werden, wenn der Photonenfluss aller Messung identisch ist und wenn die Lebensdauer der Elektronen so groß ist, dass sich ein homogenes Profil der Überschussladungsträger ($\Delta n(z) = const$) einstellt. Da die erste Bedingung durch Justierung der Lichtintensität erfüllt ist ($J_{sc} = const$), muss geschlussfolgert werden, dass die Lebensdauer der Elektronen verhältnismäßig niedrig ist. Das heißt, $\Delta n(z)$ wird durch die Generationsrate $G(z)$ bestimmt, welche in etwa exponentiell mit der Eindringtiefe im Absorber abnimmt. Nahe der Grenzfläche ist somit die Konzentration der Überschussladungsträger höher als tiefer im Absorber, was in Abb. 4.5 schematisch dargestellt ist. Durch eine größere Grenzwellenlänge des Langpassfilters wird die Generationsrate im Absorber flacher, weil Licht größerer Wellenlänge geringer absorbiert wird. Hieraus folgt, dass mit steigender Grenzwellenlänge Δn tief im Absorber größer und nahe der Grenzfläche zum CdS kleiner wird. Da die Überschussladungsträger die metastabilen Umwandlungsprozesse antreiben, ist es naheliegend, dass ein größeres Δn zu einem festen Zeitpunkt t^* eine stärkere Änderung $V_{oc}(t^*) - V_{oc}(0)$ hervorruft. Am Beispiel der Probe MLU GGI=0.18 wird deutlich, dass V_{oc} zu einem festen Zeitpunkt kleiner für größere Grenzwellenlängen ist. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass Δn am Ort der dominierenden Rekombination kleiner mit steigender Grenzwellenlänge ist. Der Ort der dominierenden Rekombination kann deswegen auf einen Bereich nahe der Grenzfläche zum CdS eingeschränkt werden. Dies deutet stark auf vorliegende SCR-Rekombination hin. Um diese These zu untermauern, wäre eine Probe nötig, welche mit steigender Grenzwellenlänge steigende Leerlaufspannungen zeigt. Somit wäre eine Unterscheidung zwischen SCR- und QNR-Rekombination möglich.

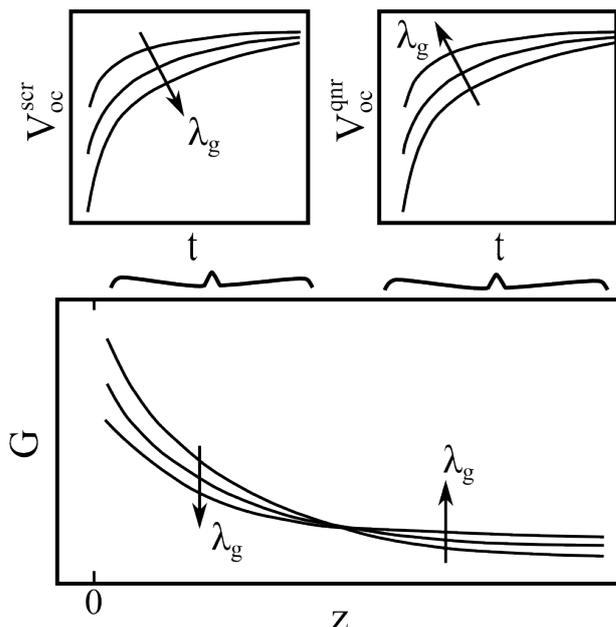


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Generationsrate $G(z)$ innerhalb der Absorbers. Wird die Grenzwellenlänge λ_g des Langpassfilters vergrößert, wird die Generationsrate flacher. Bei identischem Photonenfluss muss die Fläche unterhalb von $G(z)$ gleich bleiben. Hieraus folgt, dass mit steigendem λ_g die Konzentration der Überschussladungsträger im Bereich der SCR/QNR sinkt/steigt. Somit ergibt sich zu einem festem Zeitpunkt mit steigendem λ_g ein niedrigeres V_{oc}^{scr} im Fall von SCR-Rekombination und ein höheres V_{oc}^{qnr} im Fall von QNR-Rekombination.

V_{oc} -Transienten einer Se/Me-Variation (Dreistufenprozess präpariert im Helmholtz-Zentrum Berlin) wurden von unserer Fachgruppe bereits untersucht und 2013 veröffentlicht [58]. Die Transienten wurden bei Weißlicht gemessen und zeigten ein Maximum im logarithmischen Anstieg b bei Se/Me=4-5. Für einen kleinen Selenfluss fielen die Transienten und für einen großen Selenfluss wurden die logarithmischen Anstiege flacher. Im Gegensatz zu den Proben vom Helmholtz-Zentrum Berlin weisen alle Proben der Se/Me-Variation MLU durch steigende Rotlicht-Transienten auf SCR- oder QNR-Rekombination hin. Ferner steigen die Solarzellenparameter mit höherem Selenfluss kontinuierlich an (s. Tab. A.2), was bei den Zellen vom Helmholtz-Zentrum Berlin nicht beobachtet wurde. Jedoch wird in Übereinstimmung mit Ref. [58] der Trend einer immer flacher werdenden V_{oc} -Transiente mit steigendem Selenfluss ersichtlich. Im Fall der Probe MLU Se/Me=7 ist im dargestellten Zeitraum keine Änderung von V_{oc} messbar. Des Weiteren sind die Messungen der Proben MLU Se/Me=2, 3 und 5 bei 40 °C Beleuchtungstemperatur stets flacher als bei 25 °C, was als Sättigung interpretiert werden kann. Unter anderem zeigt die Probe MLU Se/Me=5 Änderungen der Leerlaufspannung bei 25 °C, wohingegen die V_{oc} -Transiente bei 40 °C konstant ist. Dies deutet darauf hin, dass die metastabilen Umwandlungsprozesse neben der Aktivierung durch Überschussladungsträger auch thermisch aktiviert werden müssen.

4.5 Zusammenfassung

CIGSe-Solarzellen besitzen metastabile Eigenschaften wie die Zunahme der Dotierdichte unter Rotlicht. Dass diese Zunahme im gesamten Beleuchtungszeitraum monoton ist, kann auf der Grundlage veröffentlichter Messungen im relaxierten Zustand und nach Beleuchtung (vgl. [17, 18]) bisher lediglich angenommen werden. Nichtsdestotrotz ist es damit möglich, den limitierenden Rekombinationsmechanismus von CIGSe-Solarzellen unter Beleuchtung zu bestimmen. Dies beruht auf der Tatsache, dass das $E(z)$ -Banddiagramm der Solarzelle während des Beleuchtungszeitraums durch zusätzliche Ladung kontinuierlich modifiziert wird. Hieraus ergeben sich Änderungen von makroskopischen Größen wie der Leerlaufspannung. Für die Interpretation der Transienten ist die Forderung des monotonen Verhaltens der Dotierdichte inhärent. Deswegen wurden die zeitabhängigen Experimente auf Kapazitätsmessungen zur Bestimmung der Dotierdichte erweitert. Mit diesen Experimenten, welche im folgenden Kapitel aufgeführt sind, kann das monoton steigende Verhalten der Dotierdichte durch Rotlicht erstmalig bestätigt werden.

Kapitel 5: Dotierdichte-Transienten

In diesem Kapitel werden die transienten Dotierdichten der GGI-Variationen Nantes/ZSW und MLU sowie der Se/Me-Variation MLU vorgestellt. Mit den Resultaten der GGI-Variation Nantes/ZSW wird begonnen. Dabei wird am Beispiel der Zelle Nantes GGI=0.0 dargestellt, wie aus den Kapazitätsspektren (C - f) nach verschiedenen Beleuchtungsintervallen die transiente Dotierdichte bestimmt wird. Die Ergebnisse werden für die anderen Proben zusammengefasst. Im Anschluss wird gezeigt, wie anhand der transienten Dotierdichten das zeitabhängige Verhalten der Leerlaufspannung überprüft werden kann.

5.1 GGI-Variation Nantes/ZSW

Die Auswertung gemessener Kapazitätsspektren zur Bestimmung der transienten Dotierdichte untergliedert sich in drei Schritte. (1) Jedem C - f -Kapazitätsspektrum wird eine SCR-Kapazität C_{scr} zugeordnet. (2) Aus C_{scr} wird gemäß eines Modells des pn-Übergangs die zugehörige Dotierdichte berechnet. (3) Gemäß der Definitionen von *No Ramp* und *Total Ramp* werden die verschiedenen Beleuchtungsintervalle zu Beleuchtungszeiten aufsummiert. Die C - f -Messungen der Zelle Nantes GGI=0.0 sind in Abb. 5.1 (li.) für die Beleuchtungstemperaturen $T_{LS} = 120$ K (durchgezogen) und $T_{LS} = 298$ K (gestrichelt) dargestellt. Die niedrigsten Kapazitätsspektren stellen den relaxierten Zustand der Zelle dar, welcher der Ausgangspunkt für jede Messung ist. Im Allgemeinen treten bei Messtemperaturen im Bereich von $T_{Meas} = 100 - 120$ K zwei Kapazitätsstufen auf. Eine Stufe im Bereich niedriger Frequenzen wird dem N1-Signal zugeordnet, wohingegen die zweite Stufe bei hohen Frequenzen den Übergang von geometrischer zur SCR-Kapazität darstellt. Im Fall von Beleuchtung bei Raumtemperatur wurde bereits berichtet, dass die Stufe des N1-Signals durch eine Verringerung der Aktivierungsenergie zu einer größeren Frequenz hin verschoben wird [27, 59]. Deshalb ist es nötig, die Kapazitätsmessung für $T_{LS} = 298$ K bei $T_{Meas} = 100$ K durchzuführen, damit die Stufe des N1-Signal wiederum zu kleineren Frequenzen verschoben wird. Die Spektren für $T_{LS} = 120$ K können bei $T_{Meas} = 120$ K gemessen werden, weil die Verringerung der Aktivierungsenergie des N1-Signal bei niedrigen Beleuchtungstemperaturen weniger ausgeprägt ist. Die Kapazitätsspektren der Beleuchtung bei 120 K zeigen eine nahezu äquidistante Zunahme der Kapazität für alle Fre-

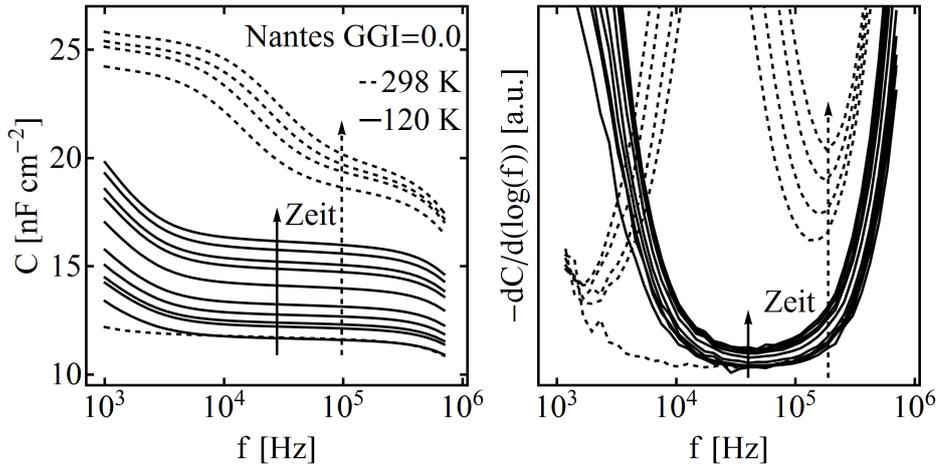


Abb. 5.1: C - f -Kapazitätsspektren (li.) der Zelle Nantes $\text{GGI}=0.0$ nach verschiedenen Beleuchtungsintervallen für Rotlicht-Beleuchtung bei 120 und 298 K. C - f -Kurven wurden für $T_{LS} = 120/298$ K bei $T_{Meas} = 120/100$ K gemessen. Logarithmische Ableitung (re.) der Kapazitätsspektren $-dC/d(\log(f))$. Kapazitätsbeiträge äußern sich durch Minima in der logarithmischen Ableitung, wobei das Minimum bei hohen Frequenzen der SCR zugeordnet wird. Die zeitliche Entwicklung ist durch die Pfeile illustriert.

quenzen nach den verschiedenen Beleuchtungsintervallen. Die Pfeile stellen die zeitliche Entwicklung der Kapazitätsspektren dar. Im Gegensatz zur Beleuchtung bei 120 K wird ein großer Sprung der Kapazität nach dem ersten Beleuchtungsintervall (*Total Ramp*: $t \approx 2800$ s) für Beleuchtung bei 298 K aufgenommen. Die Kapazität bei hohen Frequenzen ist bereits höher als die Kapazität der letzten Messung bei 120 K (*Total Ramp*: $t \approx 10500$ s). Das heißt, Beleuchtung bei höheren Temperaturen führt zu einer größeren Kapazität. Die SCR-Kapazitäten werden anhand des Minimums in der logarithmischen Ableitung $-dC/d(\log(f))$ abgelesen. Dies ist im rechten Teil von Abb. 5.1 dargestellt. Im Fall der Beleuchtung bei 120 K liegen die Minima aller Beleuchtungsintervalle bei $f \approx 5 \cdot 10^4$ Hz nahezu übereinander, wohingegen sich die Minima der Beleuchtung bei 298 K durch den Einfluss des N1-Signals deutlich verschieben ($f \approx 1 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$ Hz). Auch der Wert der logarithmischen Ableitung nimmt hierbei deutlich zu. In Schritt (2) wird nun aus C_{scr} die Dotierdichte des Absorbers bestimmt, wobei das Modell des pn-Übergangs konstante Dotierdichten in sämtlichen Materialien, sowie einen verarmten CdS-Puffer berücksichtigt (n^+np , s. Kap. 2.2). Da sowohl die eingebaute Spannung V_{bi} als auch die SCR-Kapazität C_{scr} von der Dotierdichte abhängen, muss Gl. 2.25 numerisch nach $N_{A,a}$ aufgelöst werden. Ferner sind Dicke und Dotierdichte des Puffers vorzugeben. Die Dicke des Puffers kann mit Hilfe von Elektronenmikroskopaufnahmen abgeschätzt werden, allerdings ist über die Do-

tierdichte nichts Genaueres bekannt. Wie bereits in Kapitel 2.2 angedeutet, wird in dieser Arbeit stets davon ausgegangen, dass der Puffer niedrig dotiert ist ($N_{D,b} \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Sind die Schritte (2) und (3) bewältigt, kann die Dotierdichte zeitabhängig dargestellt werden, was für die Zelle Nantes GGI=0.0 in Abb. 5.2 in einer linearen Auftragung (li.) zu sehen ist. Die Symbole kennzeichnen die Datenpunkte beider Beleuchtungstemperaturen. Es sei angemerkt, dass die Datenpunkte gemäß der zwei Zeitmaße *No Ramp* (leere Kreise) und *Total Ramp* (volle Kreise) in Fällen höherer Beleuchtungstemperatur (z.B. $T_{LS} = 298 \text{ K}$) zweimal dargestellt sind. Da im *No Ramp*-Zeitmaß lediglich die Beleuchtungsintervalle bei der höchsten Temperatur verrechnet werden, sind die Datenpunkte im Vergleich zum *Total Ramp*-Zeitmaß zu kleinen Zeiten (nach links) verschoben. Alle Graphen starten für $t = 0$ bei $N_{A,a}^0 = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und weisen einen starken Zuwachs für kleine Zeiten auf, gefolgt von einer geminderten Zunahme für große Zeiten.

Um einen funktionalen Zusammenhang zu finden, wurden die Daten in Abb. 5.2 (re.) doppelt-logarithmisch aufgetragen. Es zeigt sich, dass sowohl in der linearen als auch in der doppelt-logarithmischen Darstellung ein Potenzgesetz der Form

$$N_{A,a} = N_{A,a}^0 (1 + t/t_c)^\beta \quad (5.1)$$

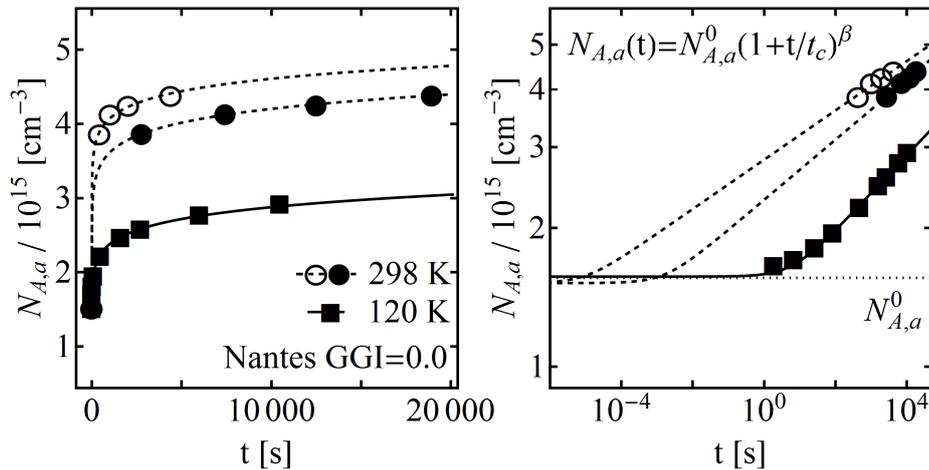


Abb. 5.2: Transiente Dotierdichte der Zelle Nantes GGI=0.0 in einer linearen (li.) bzw. doppelt-logarithmischen (re.) Darstellung für Rotlicht-Beleuchtung bei 120 und 298 K. Leere/volle Symbole verdeutlichen die Datenpunkte gemäß des Zeitmaßes *No Ramp*/*Total Ramp*. Weil Beleuchtungs- und Messtemperaturen bei $T_{LS} = 120 \text{ K}$ identisch sind, überlappen die Datenpunkte beider Zeitmaße. Die durchgezogene und die gestrichelten Linien spiegeln die Anpassung der Daten gemäß eines Potenzgesetzes $N_{A,a} = N_{A,a}^0 (1 + t/t_c)^\beta$ wider. Die gepunktete Linie (re.) zeigt die relaxierte Dotierdichte $N_{A,a}^0$.

die Daten sehr gut wiedergibt. Das Potenzgesetz beinhaltet drei voneinander unabhängige Parameter und weist keinerlei Sättigungseffekte für große Beleuchtungszeiten auf. Dies steht im Einklang mit einer Vielzahl von Experimenten, in denen ebenfalls keine Sättigung von $V_{oc}(t)$ oder $C(t)$ gemessen wurde [9, 10, 28]. Aufgrund des Zusammenhangs $N_{A,a} \propto C^2$ ist das Potenzgesetz sowohl für $C(t)$ als auch für $N_{A,a}(t)$ gültig, wobei der Exponent des Potenzgesetzes für $C(t)$ - halb so groß wie für $N_{A,a}(t)$ -Daten ist. In der doppelt-logarithmischen Darstellung ist der Exponent β durch den Anstieg der Geraden für große Zeiten ($\sim N_{A,a}^0 t^\beta$) charakterisiert. $N_{A,a}^0$ repräsentiert die Dotierdichte im relaxierten Zustand ($t = 0$). Da in der doppelt-logarithmischen Darstellung der Zeitpunkt $t = 0$ nicht aufgetragen werden kann, wird $N_{A,a}^0$ durch eine gepunktete Horizontale angedeutet. Die Zeitkonstante t_c ist die Zeitspanne, die verstrichen sein muss, bis die Zunahme der Dotierdichte startet. Das heißt, für $t < t_c$ befindet sich die Solarzelle weiterhin im relaxierten Zustand, obwohl sie bereits beleuchtet wurde. Für hohe Beleuchtungstemperaturen ist zu beobachten, dass die Zeitkonstante deutlich kleiner wird, was zu ungenauen Ergebnissen in der Kurvenanpassung führt. Daher ergibt sich t_c dadurch, dass die Gerade für hohe Zeiten ($\sim N_{A,a}^0 t^\beta$) in der doppelt-logarithmischen Darstellung zum relaxierten Wert der Dotierdichte (gepunktete Linie) extrapoliert wird. Diese Vorgehensweise wird durch die Messung bei 120 K motiviert, bei der $T_{LS} = T_{Meas}$ gilt und somit Datenpunkte zu kleinen und zu großen Beleuchtungszeiten aufgenommen werden können. Da alle Datenpunkte auf derselben Gerade in der doppelt-logarithmischen Darstellung liegen, ist die zeitliche Entwicklung (d.h. die Dynamik) für kleine und große Zeiten identisch. Somit kann von derselben Dynamik für kleine und für große Beleuchtungszeiten auch bei höheren Beleuchtungstemperaturen ausgegangen werden. Diese Vorgehensweise ist jedoch nur für zwei von 13 untersuchten Proben gerechtfertigt. Als Maß dafür wird der initiale Sprung

$$\Delta N_{A,a}^{\text{ini}} = (N_{A,a}(t \approx 5 \text{ s})/N_{A,a}^0 - 1) \Big|_{T_{LS}=120 \text{ K}} \quad (5.2)$$

in der Dotierdichte nach etwa fünf Sekunden Rotlicht bei 120 K definiert, der lediglich für zwei Proben kleiner als 15 % ist. Sieben der untersuchten Proben hingegen weisen initiale Sprünge von über 50 % auf, sodass kleine Beleuchtungszeiten nicht hinreichend genau aufgelöst werden können. Das heißt, bei diesen Proben wird zur Bestimmung von t_c über viele Dekaden in der Zeit extrapoliert, die jedoch im Experiment nicht verifiziert werden können. Deshalb wird in dieser Arbeit das eingeführte Potenzgesetz (Gl. 5.1) als eine modellfreie Anpassung verstanden, die lediglich zur Beschreibung der Daten im Experimentierzeitraum dient.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der gesamten GGI-Variation Nantes/ZSW gezeigt. Aufgrund der Fülle von Daten wird sich dabei auf das zeitabhängige Verhalten der Dotierdichte $N_{A,a}(t)$ beschränkt. Dies ist in Abb. 5.3 für die Beleuchtungstemperaturen $T_{LS} = 120, 146, 176, 221$ und 298 K dargestellt. Die Datenpunkte werden zur besseren Übersicht durch Linien verbunden und sind für das *No Ramp-/Total Ramp*-Zeitmaß durch leere und volle Symbole gekennzeichnet. Weil Beleuchtungs- und Messtemperaturen bei $T_{LS} = 120$ K identisch sind, überlappen die Datenpunkte beider Zeitmaße. Für die bereits gezeigte Probe Nantes GGI=0.0 (li.) sind drei weitere Beleuchtungstemperaturen dargestellt. In der Abbildung sind zusätzlich die relaxierten Werte der Dotierdichte niedergeschrieben, welche mit größerem GGI erkennbar sinken. Die Probe ZSW GGI=0.32 (mittig) hat nach Beleuchtung die höchste Dotierdichte, die bei $T_{LS} = 221$ K über $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ steigt. Auch diese Probe zeigt ein deutliches N1-Signal, dessen Aktivierungsenergie durch Beleuchtung bei hohen Temperaturen erheblich verringert wird. Deswegen wird die Bestimmung der SCR-Kapazität für $T_{LS} = 298$ K ungenau, was zu höheren Dotierdichten führt. Im Allgemeinen wird deutlich, dass die Dotierdichte zu gleichen Beleuchtungszeiten durch höhere Beleuchtungstemperaturen systematisch steigt. Im Fall der Proben Nantes GGI=0.0 und ZSW GGI=0.32 sind die Graphen in der doppelt-logarithmischen Darstellung nahezu parallel, wohingegen die Probe Nantes GGI=1.0 erkennbar flachere Anstiege

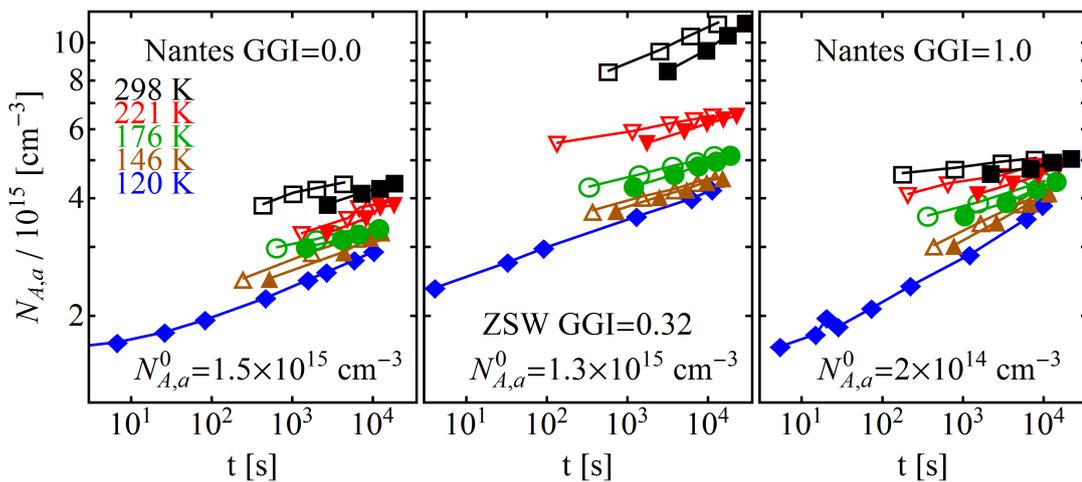
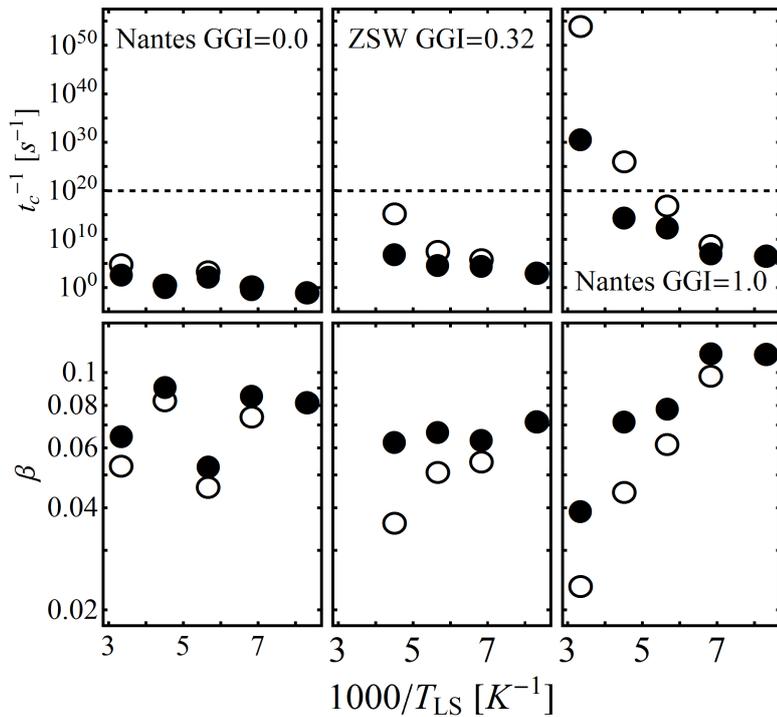


Abb. 5.3: Transiente Dotierdichte der GGI-Variation Nantes/ZSW in einer doppelt-logarithmischen Darstellung für Rotlicht-Beleuchtung bei 120, 146, 176, 221 und 298 K. Leere/volle Symbole verdeutlichen die Datenpunkte gemäß des Zeitmaßes *No Ramp/Total Ramp*. Weil Beleuchtungs- und Messtemperaturen bei $T_{LS} = 120$ K identisch sind, überlappen die Datenpunkte beider Zeitmaße. Die relaxierten Dotierdichten $N_{A,a}^0$ sind notiert.

bei hohen Beleuchtungstemperaturen aufweist. Bei dieser Probe ist bereits die Dotierdichte im relaxierten Zustand auffällig, denn sie ist mit $N_{A,a}^0 \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ sehr niedrig. In der Literatur wird für die Dotierdichte von CGSe-Solarzellen ein Bereich von 10^{14} cm^{-3} [27, 60] bis 10^{17} cm^{-3} [60, 61] abhängig von den Präparationsbedingungen angegeben. Die niedrige Dotierdichte ist nach nur 5 s Beleuchtung bei $T_{LS} = 120 \text{ K}$ um etwa eine Größenordnung gestiegen und hat somit einen initialen Sprung von über $\Delta N_{A,a}^{\text{ini}} > 500 \%$.

Die modellfreien Parameter des Potenzgesetzes (s. Gl. 5.1) werden aus den $N_{A,a}(t)$ -Graphen mit der bereits beschriebenen Vorgehensweise bestimmt und können in Abb. 5.4 eingesehen werden. Auf die Angabe der Parameter der Probe ZSW GGI=0.32 für 298 K wird aufgrund des N1-Signals verzichtet. In dieser Darstellung werden die inversen Zeitkonstanten t_c^{-1} und die Exponenten logarithmisch gegenüber der inversen Beleuchtungstemperatur aufgetragen. Aufgrund der Messungen mit $T_{LS} \neq T_{Meas}$ entstehen auch hierbei jeweils zwei Datenpunkte pro Beleuchtungstemperatur, welche durch leere und volle Symbole das *No Ramp*- und *Total Ramp*-Zeitmaß kennzeichnen. Da das *No Ramp*-Zeitmaß die Datenpunkte zu kleineren Zeiten verschiebt, ist der Exponent stets kleiner als im *Total Ramp*-Zeitmaß. Ferner führt das *No Ramp*-Zeitmaß zu kleineren Zeitkonstanten, was

Abb. 5.4: Inverse Zeitkonstanten t_c^{-1} und Exponenten β gegenüber der inversen Beleuchtungstemperatur $1000/T_{LS}$ der modellfreien Anpassung gemäß Gl. 5.1 für die GGI-Variation Nantes/ZSW bei Rotlicht. Leere/volle Symbole verdeutlichen die Ergebnisse gemäß des Zeitmaßes *No Ramp*/*Total Ramp*. Die Horizontale bei $t_c^{-1} = 10^{20} \text{ s}^{-1}$ stellt eine obere Schranke der inversen Zeitkonstante dar.



in Abb. 5.2 (re.) einfach verdeutlicht werden kann. Der Exponent β fällt mit steigendem T_{LS} leicht, wobei die Probe Nantes GGI=1.0 die größten Änderungen ergibt. Die inversen Zeitkonstanten zeigen zwei Trends, welche an dieser Stelle unkommentiert erwähnt werden. Zum einen steigen sie mit steigender Beleuchtungstemperatur und zum anderen steigen sie mit größerem GGI, wobei die Probe Nantes GGI=1.0 die höchste Dynamik aufweist. Der große initiale Sprung der Probe Nantes GGI=1.0 führt zu entsprechend kleinen Zeitkonstanten für $T_{LS} \geq 176$ K, welche unterhalb einer Femtosekunde liegen. Die minimale Zeitkonstante ist durch die Zeit gegeben, die verstrichen sein muss, damit das Leitungsband mit Überschusselektronen durch Beleuchtung angereichert werden kann. Da das Auffüllen des Leitungsbands in etwa linear in der Zeit ist ($n = Gt$), sind erst nach etwa $n_0/G = n_i^2/(N_{A,a}G) \approx 10^{-20}$ s mehr Elektronen im Leitungsband als im Dunkeln vorhanden. Nach etwa 10^{-9} s, abhängig von der Lebensdauer der Elektronen, ist das Leitungsband mit der maximalen Anzahl an Elektronen aufgefüllt. Folglich sind für $t < 10^{-20}$ s keine zusätzlichen Elektronen vorhanden, welche metastabile Umladungsprozesse auslösen können. Das heißt, $t_c^{-1} > 10^{20} \text{ s}^{-1}$ ist physikalisch nicht möglich, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass die Zeitkonstanten des Potenzgesetzes (Gl. 5.1) zu falschen Schlussfolgerungen führen können. Die untere Schranke von t_c ist in Abb. 5.4 durch die Horizontale bei $t_c^{-1} = 10^{20} \text{ s}^{-1}$ dargestellt.

5.2 GGI-Variation MLU

In diesem Kapitel werden fachgruppeninterne Proben mit unterschiedlichem GGI untersucht. Die Dotierdichte wurde zunächst wieder mit Hilfe der C - f -Spektren bestimmt. In Abb. 5.5 sind die Ergebnisse der C - f -Messungen aufgetragen, die bereits in Dotierdichten umgerechnet wurden. Die Probe MLU GGI=0.18 zeigt die niedrigste Dotierdichte, wobei der relaxierte Wert bei $N_{A,a}^0 = 1.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ liegt und die Dotierdichte durch Beleuchtung auf etwa $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ steigt. Die Graphen der unterschiedlichen Beleuchtungstemperaturen sind in der doppelt-logarithmischen Darstellung nahezu parallel, allerdings ist der Graph bei 298 K durch den Einfluss des N1-Signals tendenziell zu hoch und weist einen zu großen Anstieg auf. Die Proben mit höherem GGI zeigen eine deutlich höhere Dynamik bei 120 K, wobei die Dotierdichte von $1.8 \cdot 10^{15}$ auf $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (GGI=0.33), von $2.1 \cdot 10^{15}$ auf $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (GGI=0.52) und von $2.1 \cdot 10^{15}$ auf über $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (GGI=0.78) steigt. Die Probe MLU GGI=0.52 verhält sich ähnlich wie die Probe MLU GGI=0.18, jedoch laufen die $N_{A,a}(t)$ -Graphen mit steigender Beleuchtungstemperatur etwas mehr zusammen (Expo-

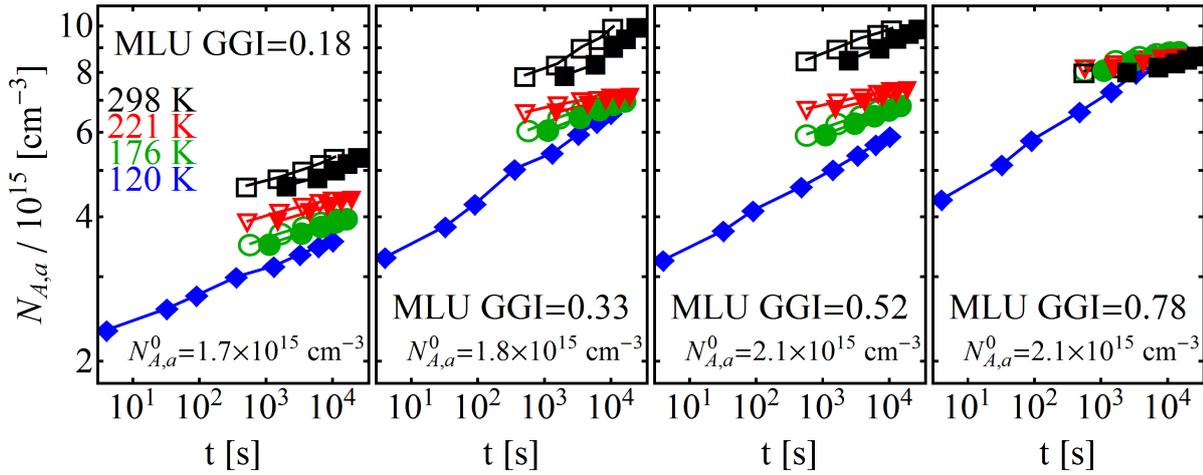


Abb. 5.5: Transiente Dotierdichte der GGI-Variation MLU-2014 in einer doppelt-logarithmischen Darstellung für Rotlicht-Beleuchtung bei 120, 176, 221 und 298 K. Leere/volle Symbole verdeutlichen die Datenpunkte gemäß des Zeitmaßes *No Ramp/Total Ramp*. Weil Beleuchtungs- und Messtemperaturen bei $T_{LS} = 120$ K identisch sind, überlappen die Datenpunkte beider Zeitmaße. Die relaxierten Dotierdichten $N_{A,a}^0$ sind notiert.

ment fällt). Auch für die Proben mit höherem GGI werden durch das N1-Signal die Dotierdichte und der Anstieg bei $T_{LS} = 298$ K überschätzt, weswegen diese Messungen im Folgenden nicht berücksichtigt werden. Die Proben MLU GGI=0.33 und GGI=0.78 haben nach 10^4 s etwa die gleiche Dotierdichte bei jeder Beleuchtungstemperatur. Für $T_{LS} > 120$ K verlaufen die $N_{A,a}(t)$ -Graphen beider Proben sehr flach, was den Eindruck einer Sättigung vermittelt, allerdings sind die Dotierdichten zu größeren Beleuchtungszeiten stets größer. Im Fall der Probe MLU GGI=0.78 sind die Graphen für $T_{LS} = 176, 221$ und 298 K nahezu identisch.

Die Zuordnung des relaxierten Zustands der Proben MLU GGI=0.52 und GGI=0.78 ist dadurch erschwert, dass in den Kapazitätsspektren zwei Stufen bei 120 K auftreten. Hierbei lassen sich Dotierdichten von $N_{A,a}^0 = 1.5 \cdot 10^{15}$ und $2.1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ für die Probe MLU GGI=0.52 beziehungsweise $N_{A,a}^0 = 1.0 \cdot 10^{15}$ und $2.1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ für die Probe MLU GGI=0.78 bestimmen. Beide Proben zeigen für höhere Temperaturen weitere Stufen, die flachen und tiefen Defekten zugeordnet werden können. Deswegen wurde angenommen, dass die zweite Stufe in der C - f -Messung durch eine Bandverbiegung am Rückkontakt entsteht. Mit SCAPS-Simulationen kann verifiziert werden, dass eine zusätzliche Bandverbiegung am Rückkontakt mit positiver Barriere (> 0.1 eV) für Löcher zu einer Stufe in der C - f -Messung führt, welche bei höheren Frequenzen auftritt. Daher kann die niedrigere Dotier-

dichte bei höheren Frequenzen ausgeschlossen werden. Zusätzlich dazu deutet die Analyse der Dotierdichte-Profile darauf hin (vgl. Abb. B.1 und Abb. B.2 oben), dass der tatsächlich Wert der relaxierten Dotierdichte bei der niedrigeren Frequenz vorzufinden ist.

Die Ergebnisse der $N_{A,a}(t)$ -Anpassungen gemäß des Potenzgesetzes (Gl. 5.1) sind in Abb. 5.6 dargestellt. Prinzipiell ergeben sich ähnliche Trends wie in der GGI-Variation Nantes/ZSW. Die Exponenten β fallen und die inversen Zeitkonstanten steigen mit steigender Beleuchtungstemperatur. Aufgrund höherer relaxierter Dotierdichten (s. Abb. 5.7), jedoch ähnlichen Exponenten β , sind die inversen Zeitkonstanten der GGI-Variationen MLU größer als die der GGI-Variationen Nantes/ZSW. Nichtsdestotrotz fällt ein deutlicher Trend in beiden GGI-Variationen auf: Die temperaturabhängigen Änderungen der Zeitkonstante t_c sowie des Exponenten β nimmt mit steigendem GGI zu. Abschließend wird angemerkt, dass in beiden GGI-Variationen die Proben mit mittlerem GGI (ZSW GGI=0.32 und

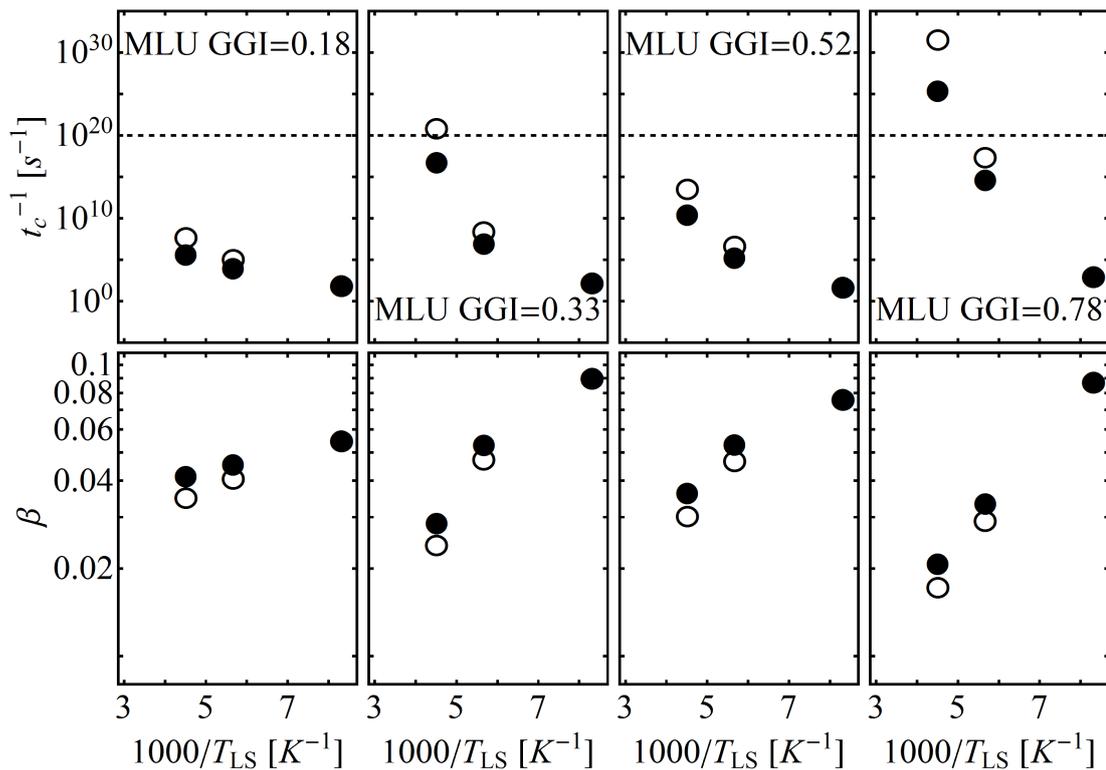
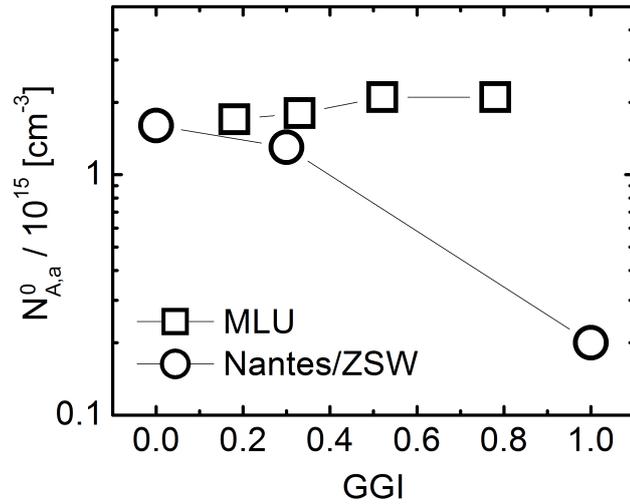


Abb. 5.6: Inverse Zeitkonstanten t_c^{-1} und Exponenten β gegenüber der inversen Beleuchtungstemperatur $1000/T_{LS}$ der modellfreien Anpassung gemäß Gl. 5.1 für die GGI-Variation MLU bei Rotlicht. Leere/volle Symbole verdeutlichen die Ergebnisse gemäß des Zeitmaßes *No Ramp/Total Ramp*. Die Horizontale bei $t_c^{-1} = 10^{20} \text{ s}^{-1}$ stellt eine obere Schranke der inversen Zeitkonstante dar.

Abb. 5.7: Relaxierte Dotierdichte aller Proben der GGI-Variationen Nantes/ZSW und MLU aufgetragen gegenüber dem GGI.



MLU GGI=0.33) den größten Einfluss des N1-Signals auf die Kapazitätsmessungen zeigen. Hieraus kann geschlossen werden, dass sich das Energieniveau des N1-Signals dieser Proben am stärksten zu kleineren Werten verschiebt.

Nachdem mit der vorgeschlagenen Messroutine die Kapazitätsspektren der Beleuchtungstemperaturen $T_{LS} = 120, 176, 221$ und 298 K aufgenommen wurden, wurde dieselbe Messroutine nochmals durchgeführt, wobei ähnliche Beleuchtungsintervalle und dieselben Beleuchtungstemperaturen verwendet wurden. Anstelle der C - f -Messung wurde nun eine C - V - und darauf folgend eine DLCP-Messung durchgeführt. Hierbei ist zunächst unklar, inwieweit die zusätzlichen Messungen mit angelegter Spannung den Zustand der Probe verändern, weswegen zuerst gezeigt wird, dass dies nicht der Fall ist. In Abb. 5.8 werden die Kapazitätsspektren (li.) und spannungsabhängigen Kapazitätsmessungen (mittig) bei einer Beleuchtungstemperatur von $T_{LS} = 221$ K dargestellt. Die Beleuchtungszeit der sechs Graphen im *No Ramp*-Zeitmaß beträgt $t \approx 0, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s. Die Frequenz der C - V -Messung wurde für alle Messungen auf 10^5 Hz gesetzt. Wenn der Zustand der Zelle sich zwischen beiden Messungen nicht unterscheidet, muss der Kapazitätswert für $f = 10^5$ Hz in der C - f -Messung gleich dem Kapazitätswert für $V = 0$ in der C - V -Messungen sein. Die vertikalen Linien bei $f = 10^5$ Hz und $V = 0$ helfen diese Werte zu erkennen. Da eine gute Übereinstimmung nach jedem Beleuchtungsintervall zu erkennen ist folgt, dass bei tiefen Temperaturen zusätzliche spannungsabhängige Messungen den Zustand der Zelle kaum bis gar nicht verändern. Dies konnte für die Probe MLU GGI=0.33 ebenfalls verifiziert werden.

Im Folgenden werden die ortsabhängigen C - V - und DLCP-Dotierdichte-Verteilungen (Profile) der GGI-Variation MLU dargestellt. Wie im Kap. 3.4 beschrieben, ergibt sich die C -

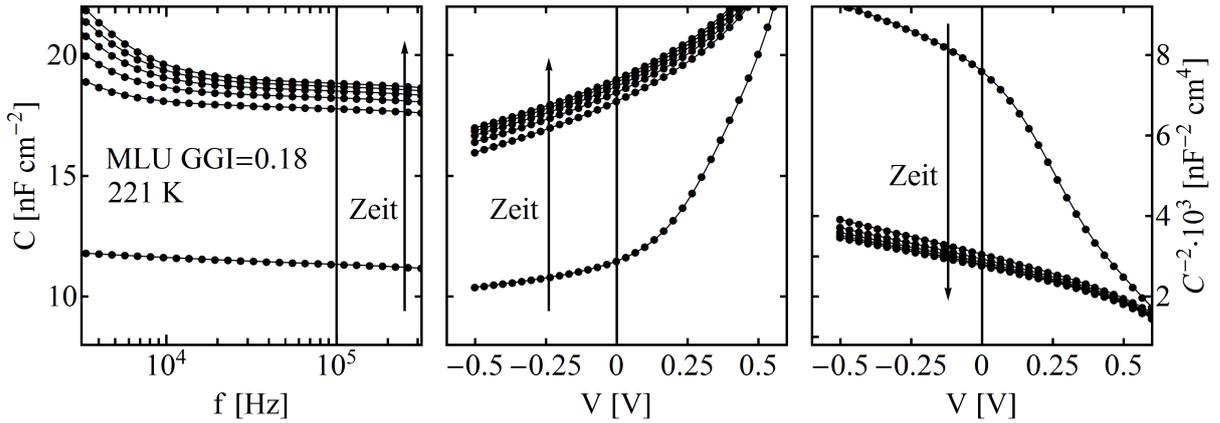


Abb. 5.8: Vergleich von C - f - (li.) und C - V - (mittig) Messungen der Probe MLU GGI=0.18 für Rotlicht bei $T_{LS} = 221$ K für verschiedene Beleuchtungsintervalle, die in beiden Messungen etwa gleich gewählt wurden (*No Ramp*: $t \approx 0, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s). Die Frequenz der C - V -Messung wurde für alle Messungen auf 10^5 Hz gesetzt. Die Kapazitäten für $f = 10^5$ Hz in der C - f -Messung sowie für $V = 0$ in der C - V -Messungen müssen gleich sein. Aus der guten Übereinstimmung kann für diese Probe geschlossen werden, dass bei tiefen Temperaturen zusätzliche spannungsabhängige Messungen den Zustand der Probe nicht verändern. Zusätzlich ist der MOTT-SCHOTTKY-Plot ($C^{-2}(V)$) der C - V -Messung (re.) dargestellt. Die zeitliche Entwicklung ist durch die Pfeile illustriert.

V -Dichte aus der Ableitung der $C^{-2}(V)$ -Daten (MOTT-SCHOTTKY-Plot, s. Abb. 5.8 (re.)) für verschiedene Werte der Gleichspannung, wohingegen sich die DLCP-Dichte aus den Parametern C_0 und C_1 der quadratischen Anpassungen ($C(V_{ac})$) für verschiedene Werte der konstanten maximalen Spannung V^{fix} ergibt. In einem C - V -/DLCP-Profil ist die C - V -/DLCP-Dichte gegenüber der Position im Absorber z aufgetragen. Aufgrund der Komplexität dieser Abbildungen werden die wichtigsten qualitativen Merkmale der Profile am Beispiel der Proben MLU GGI=0.18 und GGI=0.33 aufgeführt und durch schematische Darstellungen veranschaulicht. Da sich diese Merkmale in den weiteren Proben wiederfinden lassen, werden die C - V - und DLCP-Profile der Proben MLU GGI=0.52 und GGI=0.78 in den Anhang (s. Abb. B.1 und Abb. B.2 oben) verschoben. Die C - V - (li.) und DLCP- (re.) Profile der Probe MLU GGI=0.18 mit konstanter Frequenz $f = 10^5$ Hz sind in Abb. 5.9 (oben) gezeigt. Der relaxierte Zustand in den C - V - und DLCP-Profilen ist durch die Graphen mit der niedrigsten Dotierdichte bei mittlerem Abstand z gekennzeichnet. Die Beleuchtungstemperaturen sind durch unterschiedliche Farben indiziert und das Kreuz jedes Graphen stellt den Wert ohne angelegte DC-Spannung dar. Die blauen Graphen verdeutlichen die Entwicklung der Dotierdichte bei $T_{LS} = 120$ K nach $t \approx 0, 5, 35, 95, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s. Die grünen, roten und schwarzen Graphen veranschaulichen hingegen die Zunah-

me der Dotierdichte nach $t \approx 0, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s im *No Ramp*-Zeitmaß bei $T_{LS} = 176, 221$ und 298 K. Die *C-V*- (li.) und DLCP- (re.) Profile der Probe MLU GGI=0.33 mit konstanter Frequenz $f = 10^5$ Hz sind in Abb. 5.9 (unten) dargestellt. Die wichtigsten qualitativen Merkmale (a) - (f) der *C-V*- bzw. DLCP-Profilen werden nun aufgeführt:

- (a) Sowohl die *C-V*- als auch die DLCP-Dichte steigen systematisch mit steigender Beleuchtungszeit und -dauer im Bereich mittlerer z an (s. Abb. 5.10 (a)).

Dies ist gut in beiden Profilen der Probe MLU GGI=0.18 sowie im DLCP-Profil der Probe MLU GGI=0.33 zu erkennen.

- (b) Sowohl die *C-V*- als auch die DLCP-Dichte sind im relaxierten Zustand im Bereich mittlerer z am niedrigsten und steigen für kleine sowie für große z stark an (s. Abb. 5.10 (b)).

Dies ist für jede Probe mit beiden Messmethoden gut zu erkennen.

- (c) Sowohl die *C-V*- als auch die DLCP-Dichte steigen bei zunehmender Beleuchtungszeit und -temperatur für kleine z nicht so stark wie für große z an (s. Abb. 5.10 (c)).

Dieses Verhalten ist bei Probe MLU GGI=0.18 im Bereich von 400 bis $700 \mu\text{m}$ zu erkennen.

- (d) Sowohl im *C-V*- als auch im DLCP-Profil sind zwei Minima in der Dotierdichte zu erkennen, welche ein unterschiedliches Verhalten bei steigender Beleuchtungszeit aufweisen (s. Abb. 5.10 (d)).

Dieses Verhalten ist bei der Probe MLU GGI=0.18 zu erkennen, bei der im relaxierten Profil der Dotierdichte zwei Minima auftreten. Das Minimum bei $z = 0.3 \mu\text{m}$ entwickelt sich sprunghaft, wobei die Dotierdichte nach lediglich fünf Sekunden Rotlicht bei 120 K verdreifacht wird, jedoch nach weiteren Beleuchtungsschritten konstant bleibt. Im Gegensatz dazu steigt die Dotierdichte ausgehend vom Minimum bei $z = 0.6 \mu\text{m}$ schrittweise mit steigender Beleuchtungszeit und -temperatur.

- (e) Das *C-V*-Profil für große z weist gegenüber dem DLCP-Profil eine signifikant kleinere Dotierdichte auf (s. 5.10 (e)).

Dies wird bei Probe MLU GGI=0.33 deutlich, bei der die *C-V*-Dichte im Bereich negativer DC-Spannungen (rechts vom Kreuz) nahezu senkrecht fällt.

- (f) In der Regel ist die *C-V*-Dichte um einen Faktor $\sim 1 - 2$ größer die DLCP-Dichte (s. Abb. 5.10 (f)).

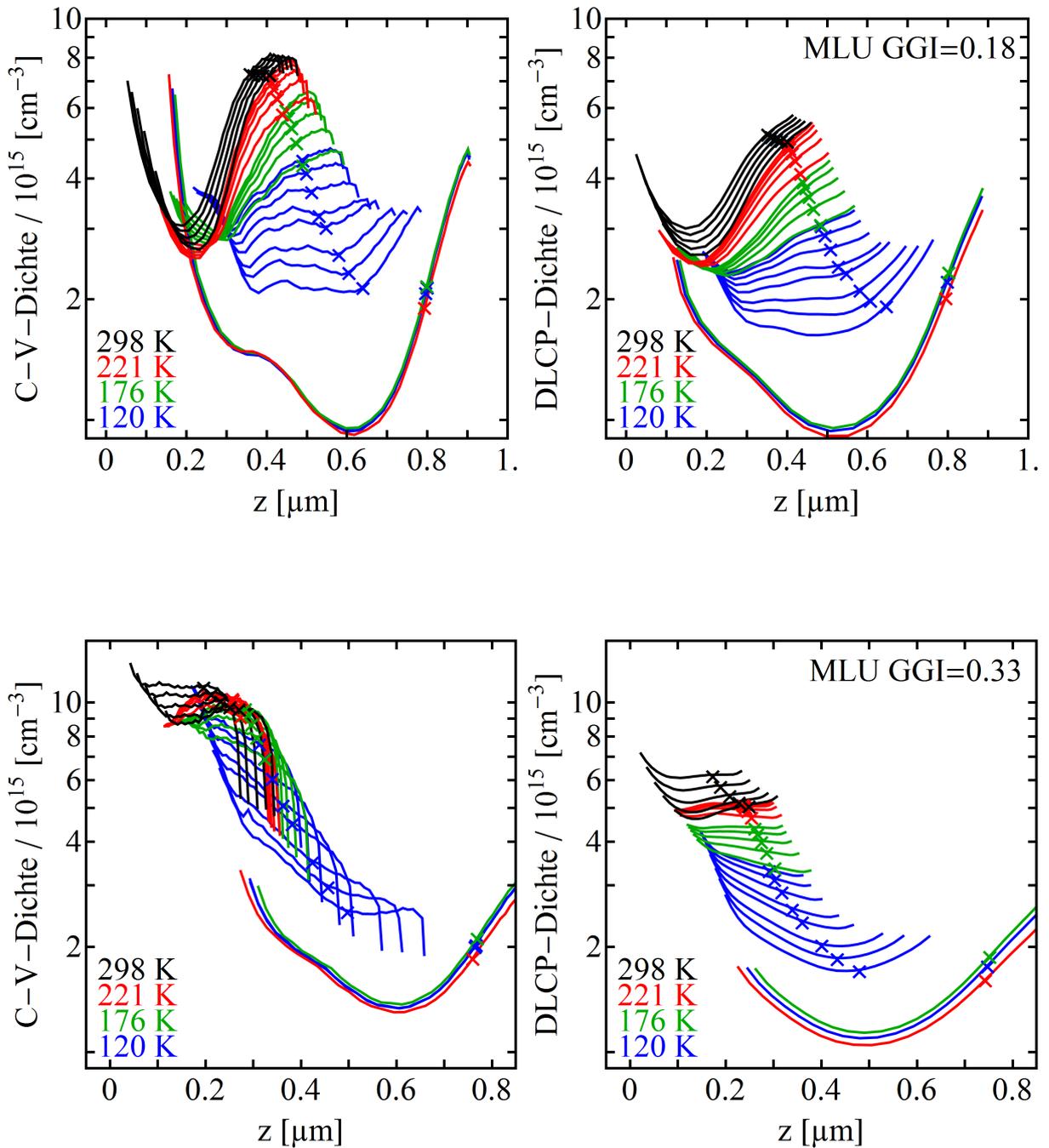
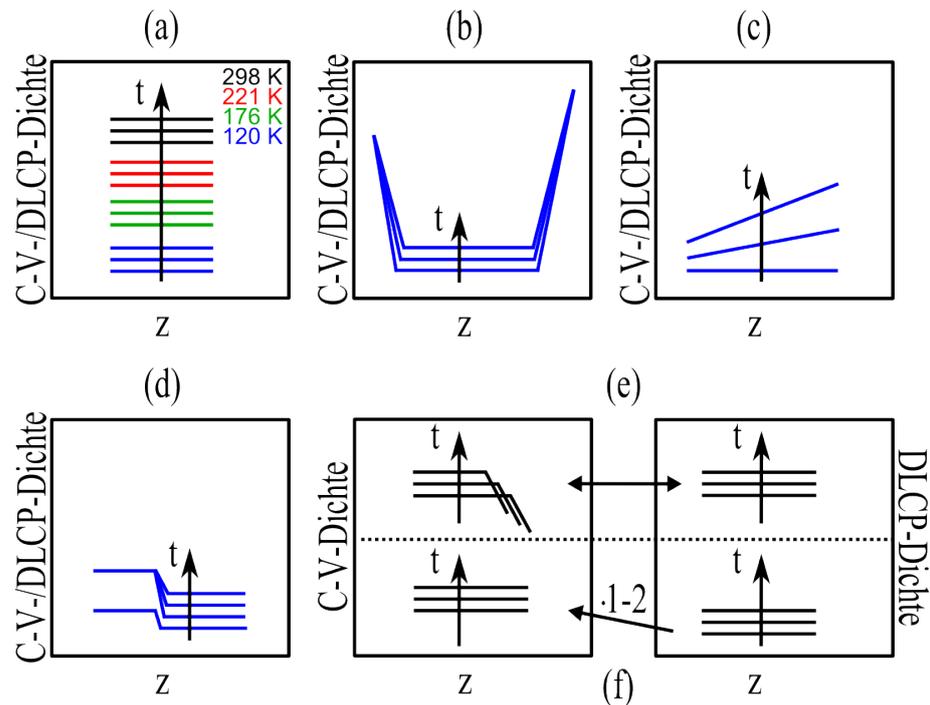


Abb. 5.9: C-V- (li.) und DLCP- (re.) Profile bei Rotlicht nach verschiedenen Beleuchtungsintervallen und bei unterschiedlichen Beleuchtungstemperaturen (s. Legende) der Proben MLU GGI=0.18 und GGI=0.33 mit einer Messfrequenz $f = 10^5$ Hz. Die Beleuchtungsdauer beträgt $t \approx 0, 5, 35, 95, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s für $T_{LS} = 120$ K und $t \approx 0, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s im *No Ramp*-Zeitmaß für $T_{LS} = 176, 221$ und 298 K. Das Kreuz jedes Graphen stellt den Wert für $V = 0$ dar. Die Probe MLU GGI=0.18 bzw. GGI=0.33 weist die Merkmale (a), (b), (c), (d) und (f) bzw. (a), (b), (e) und (f) auf (vgl. Abb. 5.10).

Abb. 5.10: $C-V$ - und DLCP-Profile weisen Merkmale auf, die hier schematisch dargestellt sind. Auf der z -Achse ist links die Grenze zum CdS und rechts das Innere des Absorbers aufgetragen. Der relative Zustand ist durch die geringste $C-V$ - bzw. DLCP-Dichte gegeben und der Pfeil deutet die zeitliche Entwicklung an.



Aus der Literatur ist bekannt, dass die $C-V$ -Dichte um einen Faktor ~ 2 größer als die DLCP-Dichte ist [27]. Es wurde jedoch noch nie berichtet, dass dieselbe Dichte im $C-V$ - und im DLCP-Profil gemessen wurde (s. Probe MLU GGI=0.18 bei $z = 0.6 \mu\text{m}$).

Die Messroutine der $C-V$ - und DLCP-Profile wurde auf Grundlage der Messungen an den Proben MLU GGI=0.18 und GGI=0.33 angepasst. Es ist gut zu erkennen, dass die Graphen der verschiedenen Beleuchtungstemperaturen der Probe MLU GGI=0.18 leicht gegeneinander verschoben sind. Dies ist der fest vorgegebenen Frequenz von 10^5 Hz geschuldet, die im Minimum der logarithmischen Ableitung $-dC/d(\log(f))$ liegen sollte. Bei dieser Probe hat sich das Minimum gerade für höhere Beleuchtungstemperaturen verschoben. Dies beeinflusst die Lage und die Form der Profile, weswegen für weitere Proben die Frequenz für jede Messung angepasst wurde. In Tab. 5.1 sind nun die wichtigsten qualitativen Merkmale (a) - (f) aller Proben der GGI-Variation MLU zusammengefasst. Hierbei wird deutlich, dass sich die Profile der Proben MLU GGI=0.18 und GGI=0.52 sowie die Profile der Proben MLU GGI=0.33 und GGI=0.78 ähnlich verhalten. Dieser Eindruck entsteht vor allem durch das Vorhandensein beziehungsweise das Fehlen des Merkmals (d).

Um die ortsabhängigen Dotierdichte-Profile quantitativ zu analysieren, wurden die Dotierdichten für $V = 0$ der $C-V$ - und der DLCP-Messung (Kreuze in den Profilen) zeitlich aufgetragen und gemäß dem Potenzgesetz (Gl. 5.1) angepasst. In den Messungen bei 120 K werden die ersten Punkte bei kleinen Zeiten ($t < 500$ s) nicht berücksichtigt. Im Gegensatz

Probe	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
MLU GGI=0.18	✓	✓	✓	✓	-	✓
MLU GGI=0.33	✓	✓	-	-	✓	✓
MLU GGI=0.52	✓	✓	✓	✓	✓	✓
MLU GGI=0.78	✓	✓	✓	-	✓	✓

Tab. 5.1: Die wichtigsten qualitativen Merkmale (a) - (f) (vgl. Abb. 5.10) der GGI-Variation MLU (✓ vorhanden, - nicht vorhanden).

zu den Werten bei höheren Beleuchtungszeiten zeigen diese Werte eine geringe (vgl. Abb. 5.9 oben links) oder sogar gegenläufige (vgl. Abb. 5.9 oben rechts) zeitliche Entwicklung. Hierdurch würde das Ergebnis der $N_{A,a}(t)$ -Anpassung verfälscht werden. Für die weiteren Betrachtungen ist lediglich der Exponent β entscheidend, der in Abb. 5.11 gegenüber der inversen Beleuchtungstemperatur aufgetragen ist. Dabei wird der Wert der C - V - (Quadrate) und der DLCP- (Dreiecke) Profile bei $V = 0$ mit den Ergebnissen der C - f -Messung (Kreise) verglichen. Es fällt auf, dass die Exponenten β der Profile bei $V = 0$ bei niedrigen Beleuchtungstemperaturen höher als die Exponenten der C - f -Messung sind. Dies spricht für eine ausgeprägtere zeitliche Entwicklung der Profile bei 120 K im Vergleich zu den Kapazitätsspektren. Um sich dies verständlich zu machen, können die Resultate von Abb. 2.5 verwendet werden. Hierfür müssen zwei Punkte bedacht werden: Die Messgröße der Dotierdichte-Transienten der C - f -Messungen ist die Kapazität beziehungsweise die SCR-Weite im Absorber w_a . Wie in Kap. 5.1 erwähnt, wird zur Berechnung der Dotierdichte aus C_{scr} ein n^+np -Übergang mit konstanten Dotierdichten in sämtlichen Materialien angenommen. Das heißt, in diesem Fall wird das Dotierdichte-Profil des Absorbers als konstant gesetzt. Abhängig vom gewählten Profil des Absorbers, können aus demselben w_a verschiedene Dotierdichte-Werte berechnet werden. Hieraus folgt unmittelbar der zweite Punkt: Die Dotierdichte der Kapazitätsspektren (C - f) stellt einen gemittelten Wert aller Dotierdichten innerhalb der SCR dar. Das heißt, eine größere Kapazität durch Beleuchtung wird als eine größere mittlere Dotierdichte innerhalb der gesamten SCR interpretiert. Dies entspricht dem schematischen Dotierdichte-Profil Flat in Tab. 2.1 beziehungsweise in Abb. 2.5. Im Gegensatz dazu weisen die gemessenen Profile bei 120 K auf eine lokale Zunahme der Dotierdichte gemäß des schematischen Profils InverseL (vgl. Tab. 2.1 bzw. Abb. 2.5) hin, wobei der Bereich nahe der Grenzfläche CdS/CIGSe eine höhere aber konstante Dotierdichte aufweist. Wird durch Beleuchtung negative Ladung lokal im Absorber de-

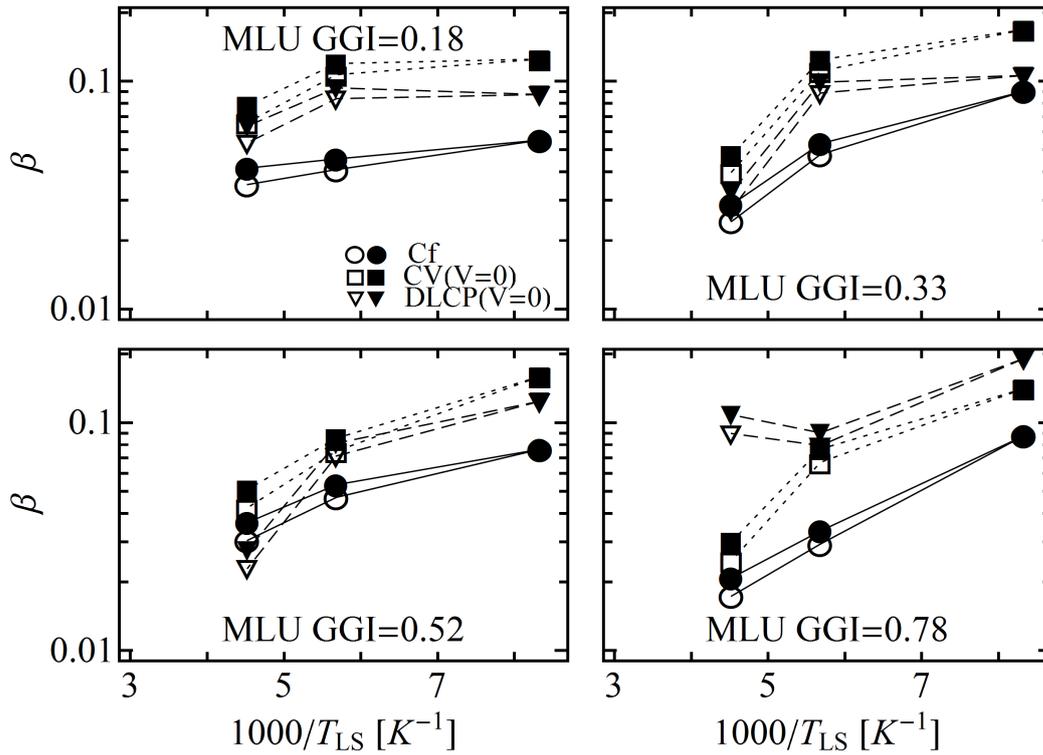


Abb. 5.11: Exponenten β gegenüber der inversen Beleuchtungstemperatur $1000/T_{LS}$ der modellfreien Anpassung gemäß Gl. 5.1 für die GGI-Variation MLU bei Rotlicht. Leere/volle Symbole verdeutlichen die Ergebnisse gemäß des Zeitmaßes *No Ramp/Total Ramp*. Kreise/Quadrate/Dreiecke sind Daten der *C-f/C-V(V = 0)/DLCP(V = 0)*.

poniert, führt dies zu einer geringeren mittleren Dotierdichte gemäß des schematischen Profils Flat und zu einer höheren lokalen Dotierdichte gemäß des schematischen Profils InverseL. Dies erklärt die ausgeprägtere zeitliche Entwicklung der Dotierdichte-Profile bei 120 K im Vergleich zu den Kapazitätsspektren. Der temperaturabhängige Verlauf der Exponenten aller Messungen ist in der Regel fallend mit steigender Beleuchtungstemperatur, allerdings fallen sie stärker für die Profile als für die Kapazitätsspektren. Daher extrapolieren die Exponenten der Profile in sechs von acht Fällen in etwa zu den Werten der Kapazitätsspektren bei 298 K. Ausnahmen bilden hier die DLCP-Profile der Proben MLU GGI=0.52 beziehungsweise GGI=0.78, die niedrigere beziehungsweise höhere Werte ergeben. Das heißt, im Unterschied zu niedrigeren Beleuchtungstemperaturen sind die Profile bei 298 K nahezu homogen, weswegen bei den unterschiedlichen Messmethoden dieselben Ergebnisse entstehen.

5.3 Se/Me-Variation MLU

In diesem Kapitel werden fachgruppeninterne Proben mit unterschiedlichem Se/Me-Verhältnis untersucht. Die Dotierdichte wurde zunächst wieder mit Hilfe der Kapazitätsspektren bestimmt und anschließend folgte die Aufnahme der Dotierdichte-Profile. In Abb. 5.12 sind die Ergebnisse der C - f -Messungen aufgetragen, die bereits in Dotierdichten umgerechnet wurden. Die relaxierten Dotierdichten sind im Vergleich zur GGI-Variation MLU um etwa $2 - 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ höher, wobei die Proben mit mittlerem Se/Me-Verhältnis die niedrigsten Werte besitzen. Die Dynamik bei $T_{LS} = 120 \text{ K}$ ist mit steigendem Se/Me-Verhältnis steigend. Dies äußert sich darin, dass der Zugewinn an Dotierdichte $\Delta N_{A,a} = N_{A,a}(t = 10500 \text{ s}) - N_{A,a}(t = 0)$ zwischen dem relaxierten Wert und dem nach Langzeitbeleuchtung sukzessiv von $3 \cdot 10^{15}$ auf $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ steigt. Die Dotierdichte der Proben wird durch Langzeitbeleuchtung bei der höchsten Beleuchtungstemperatur von 260 K auf etwa $9 - 12 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ angehoben. Die höchste Beleuchtungstemperatur wurde in dieser Variation anstelle von 298 auf 260 K gesetzt, damit der Einfluss des N1-Signals klein gehalten werden kann. Deswegen liegen die roten und schwarzen Graphen für 221 und 260 K sehr nah aneinander. Die $N_{A,a}(t)$ -Graphen der unterschiedlichen Beleuchtungstemperaturen sind bei der Probe Se/Me=2 nahezu parallel, wohingegen sie für die Proben mit höherem

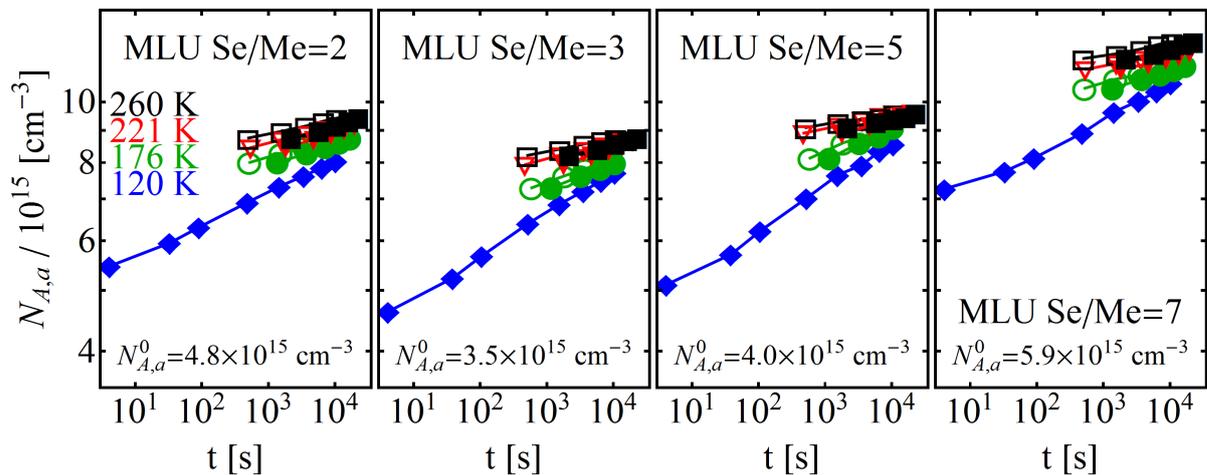


Abb. 5.12: Transiente Dotierdichte der Se/Me-Variation MLU-2014 in einer doppelt-logarithmischen Darstellung für Rotlicht-Beleuchtung bei $120, 176, 221$ und 298 K . Leere/volle Symbole verdeutlichen die Datenpunkte gemäß des Zeitmaßes *No Ramp/Total Ramp*. Weil Beleuchtungs- und Messtemperaturen bei $T_{LS} = 120 \text{ K}$ identisch sind, überlappen die Datenpunkte beider Zeitmaße. Die relaxierten Dotierdichten $N_{A,a}^0$ sind notiert.

Selenfluss bei hohen Beleuchtungsdauern stärker zusammen laufen. Die $N_{A,a}(t)$ -Graphen wurden gemäß des modellfreien Potenzgesetzes (s. Gl. 5.1) angepasst, dessen Parameter im Anhang in Abb. C.1 eingesehen werden können. Die Dotierdichte-Profile wurden mit Hilfe von C - V - und DLCP-Messungen für die unterschiedlichen Beleuchtungsdauern und -temperaturen bestimmt, wobei die Frequenz jeder Messung aus den Minima der logarithmischen Ableitung $-dC/d(\log(f))$ der Kapazitätsspektren abgelesen wurde. Aufgrund der Fülle an Daten wird auf die Angabe der Messfrequenzen verzichtet. Die Probe MLU Se/Me=3 konnte wegen Kontaktierungsproblemen nicht untersucht werden. Die qualitative Analyse der Profile erfolgt anhand der Merkmale (a) - (f) (vgl. Abb. 5.10), welche in Tab. 5.2 zusammengefasst sind. Die Probe MLU Se/Me=5 weist alle Merkmale (a) - (f) auf und auch die Proben MLU Se/Me=2 und Se/Me=7 zeigen alle Merkmale bis auf (e). Daher sehen sich die Profile aller Proben sehr ähnlich. Um die ortsabhängigen Dotierdichte-Profile quantitativ zu analysieren, werden die Dotierdichte für $V = 0$ der C - V - und der DLCP-Messung (Kreuze in den Profilen) zeitlich aufgetragen und gemäß des Potenzgesetzes (Gl. 5.1) angepasst. Für die weiteren Betrachtungen ist lediglich der Exponent β entscheidend, der in Abb. 5.13 gegenüber der inversen Beleuchtungstemperatur aufgetragen ist. Dabei wird der Wert der C - V - (Quadrate) und der DLCP- (Dreiecke) Profile bei $V = 0$ mit den Ergebnissen der C - f -Messung (Kreise) verglichen. Anhand der Ergebnisse der Kapazitätsspektren wird deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit mit steigendem Selenfluss zunimmt. Das heißt, die Exponenten β zeigen beim geringsten Selenfluss die kleinsten temperaturabhängigen Änderungen. Wie bei der GGI-Variation MLU (s. Abb. 5.11) fällt auf, dass die Exponenten β der Profile bei niedrigen Beleuchtungstemperaturen höher als die Exponenten der C - f -Messung sind und dass die Exponenten mit steigender Beleuchtungstemperatur kleiner werden. Auch in dieser Variation fallen die Exponenten der Profile in der Regel etwas stärker als für die Kapazitätsspektren, sodass vier von sechs

Probe	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
MLU Se/Me=2	✓	✓	✓	✓	-	✓
MLU Se/Me=5	✓	✓	✓	✓	✓	✓
MLU Se/Me=7	✓	✓	✓	✓	-	✓

Tab. 5.2: Die wichtigsten qualitativen Merkmale (a) - (f) (vgl. Abb. 5.10) der Se/Me-Variation MLU (✓ vorhanden, - nicht vorhanden). Die Probe MLU Se/Me=3 konnte wegen Kontaktierungsproblemen nicht untersucht werden.

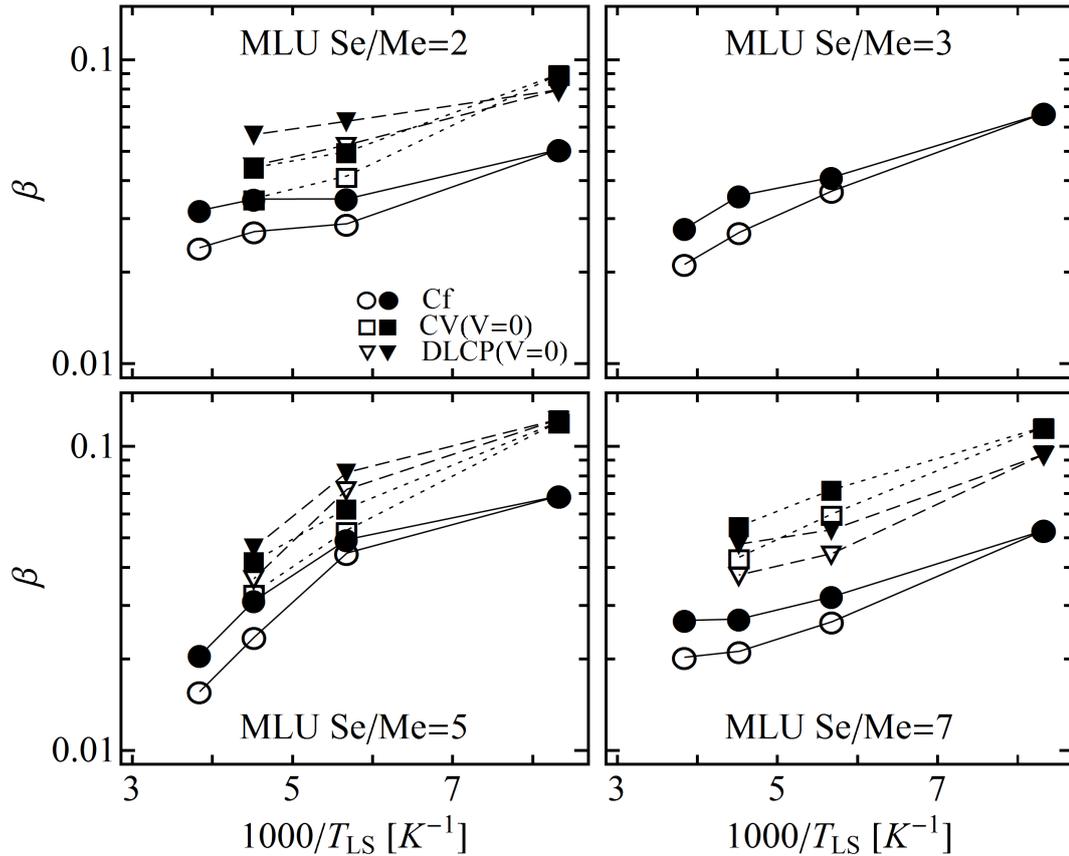


Abb. 5.13: Exponenten β gegenüber der inversen Beleuchtungstemperatur $1000/T_{LS}$ der modellfreien Anpassung gemäß Gl. 5.1 für die Se/Me-Variation MLU bei Rotlicht. Leere/volle Symbole verdeutlichen die Ergebnisse gemäß des Zeitmaßes *No Ramp/Total Ramp*. Kreise/Quadrate/Dreiecke sind Daten der *C-f/C-V(V = 0)/DLCP(V = 0)*. Die Probe MLU Se/Me=3 konnte wegen Kontaktierungsproblemen nicht untersucht werden.

Exponenten der Profile zu den Werten der Kapazitätsspektren bei 298 K extrapolieren. Ausnahmen sind die DLCP-Profile der Proben MLU Se/Me=2 und Se/Me=7, die tendenziell höhere Werte ergeben.

5.4 Verknüpfung von Leerlaufspannung und Dotierdichte

In diesem Kapitel wird die Frage geklärt, ob die zeitliche Änderung der Leerlaufspannung bei Raumtemperatur einzig durch das Zeitverhalten der Dotierdichte entsteht oder ob noch weitere Größen, wie zum Beispiel die Defektdichte, einen Einfluss auf die V_{oc} -Transiente haben. Hierfür wird aus dem Zeitverlauf der Dotierdichte die zeitabhängige Rekombinationsstromdichte J_0 beziehungsweise J_{00} berechnet, welche gemäß Gl. 2.18 die Leerlaufspannung bestimmt. Die Zuordnung der dominierenden Rekombination erfolgt über die

Analyse der V_{oc} -Transienten (s. Kap. 4). Für den temperaturunabhängigen Anteil der Rekombinationsstromdichte gilt bei dominierender SCR-Rekombination [15]

$$J_{00} = \frac{K_B T \pi}{2 \mathfrak{E}_m} \left(\frac{N_{C,a} N_{V,a}}{\tau_{n0} \tau_{p0}} \right)^{1/A}, \quad (5.3)$$

wobei \mathfrak{E}_m das elektrische Feld am Ort maximaler Rekombination ist sowie τ_{n0} und τ_{p0} die minimalen Lebensdauern der Elektronen und Löcher sind. \mathfrak{E}_m ist proportional zur inversen SCR-Weite, wodurch die Abhängigkeit zur Dotierdichte entsteht $\mathfrak{E}_m \sim w_a^{-1} \sim N_{A,a}^{1/2}$. Nun kann das Potenzgesetz (Gl. 5.1) in Gl. 2.18 der Leerlaufspannung eingesetzt werden. Es empfiehlt sich lediglich die Änderung der Leerlaufspannung bezogen auf einen Zeitpunkt t_0 (mit $0 < t_c < t_0$) aufzutragen

$$\Delta V_{oc} = V_{oc}(t) - \Delta V_{oc}(t_0) \approx \frac{AK_B T \beta}{2q \log(e)} \log(t/t_0), \quad (5.4)$$

da die Proben sich durch das Einschalten der Beleuchtung zunächst erwärmen. Gl. 5.4 spiegelt das lineare Verhalten von V_{oc} auf einer logarithmischen Zeitskala wider. Das heißt, unter Verwendung des experimentell bestimmten Zeitverhaltens der Dotierdichte gemäß eines Potenzgesetzes kann der qualitative Verlauf einer $V_{oc}(t)$ -Messung nachgebildet werden. Im Wesentlichen ist der Anstieg b der V_{oc} -Transiente durch den Exponenten des Potenzgesetzes β sowie durch den A-Faktor gegeben. Ist die QNR-Rekombination mit

$$J_{00} = \frac{q D_n N_{C,a} N_{V,a}}{L_n N_{A,a}} \quad (5.5)$$

dominierend, ist Gl. 5.4 ebenfalls gültig. Es muss lediglich der A-Faktor $A \rightarrow 2$ gesetzt werden. In Gl. 5.5 sind D_n und L_n die Diffusionskonstante und -länge der Elektronen. Liegt dominierende IF-Rekombination vor, ist die Größe der Rekombinationsstromdichte durch die Lochbarriere an der Grenzfläche bestimmt. In Kapitel 2.2 wurde $E_{p,a}^{if}$ für einen n^+p - (Gl. 2.22) und einen n^+np - (Gl. 2.26) Übergang analytisch hergeleitet. Es ist für den n^+np -Übergang wichtig, den analytischen Ausdruck zu verwenden, denn die vorgeschlagene Näherung in Ref. [22], welche mit Hilfe einer TAYLOR-Entwicklung um $V = V_{oc}$ bestimmt wurde, weist signifikante Unterschiede zur analytischen Lösung auf. Dies führt zu kleineren Änderungen in V_{oc} . Um dies zu vermeiden, wird die Rekombinationsstromdichte durch die analytische Lösung der Lochbarriere ausgedrückt und mit der Photostromdichte gleichgesetzt, um die Leerlaufspannung numerisch zu berechnen

$$0 = q S_p N_{V,a} \exp\left(-\frac{E_{p,a}^{if}(N_{A,a}, V_{oc})}{K_B T}\right) + J_{ph}. \quad (5.6)$$

S_p ist die IF-Rekombinationsgeschwindigkeit für Löcher. Im Fall eines hochdotierten CdS-Puffers (n^+p) ist eine geringe Änderung in V_{oc} durch die steigende Dotierdichte zu erwarten, da die gesamte eingebaute Spannung im Absorber abfällt. Ist der CdS-Puffer jedoch niedrig dotiert (n^+np), ist die Balance zwischen dem Spannungsabfall im CdS und im Absorber entscheidend, um die Höhe der Lochbarriere an der Grenzfläche einzustellen. Somit können signifikante Änderungen in V_{oc} für einen n^+np -Übergang durch die steigende Dotierdichte erwartet werden.

Die gemessenen V_{oc} -Transienten können nun mit den zeitabhängigen Dotierdichten verglichen werden. Es werden dabei stets die Resultate der C - f -Messungen verwendet, weil für die GGI-Variation Nantes/ZSW die Dotierdichte-Profile nicht aufgenommen wurden und weil die Ergebnisse der C - f -, C - V ($V = 0$)- und DLCP ($V = 0$)-Messungen in Abb. 5.11 und Abb. 5.13 in den meisten Fällen auf ähnliche Exponenten bei 298 K hindeuten. Bei vielen Proben ist es aufgrund des N1-Signals notwendig, die Parameter des Potenzgesetzes für 298 K durch Extrapolation der Werte bei niedrigeren Temperaturen zu bestimmen. Für die GGI-Variation Nantes/ZSW wurden folgende Exponenten verwendet:

β	Nantes GGI=0.0	ZSW GGI=0.32	Nantes GGI=1.0
<i>No Ramp</i>	0.054	0.030*	0.024
<i>Total Ramp</i>	0.065	0.050*	0.039

Die mit einem Stern gekennzeichneten Werte wurden mittels Extrapolation bestimmt. Die gemessenen und berechneten V_{oc} -Transienten für die GGI-Variation Nantes/ZSW sind in Abb. 5.14 gegenübergestellt. Die V_{oc} -Transienten der Proben Nantes GGI=0.0 und ZSW GGI=0.32 steigen. Hier wird SCR-Rekombination mit einem A-Faktor von $A = 2$ angenommen. Die Anstiege der V_{oc} -Transienten gemäß Gl. 5.4 sind im Fall von limitierender QNR- und SCR-Rekombination mit $A = 2$ gleich groß, weswegen dieser Ansatz für steigende V_{oc} -Transienten stets verwendet wird. Da die *No Ramp*- und *Total Ramp*-Zeitmaße die äußeren Grenzen des Beleuchtungszeitraums abstecken, ist zu erwarten, dass die gemessene Transiente zwischen den berechneten Transienten verläuft. Bei beiden Proben sind die berechneten Transienten etwas steiler, was jedoch durch einen kleineren A-Faktor angepasst werden könnte. Die V_{oc} -Transiente der Probe Nantes GGI=1.0 fällt, weswegen zur Beschreibung der Änderung der Leerlaufspannung IF-Rekombination angesetzt wird. Hierbei muss zusätzlich die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche S_p und die Photostromdichte vorgegeben werden. S_p wird durch die thermische Geschwindigkeit

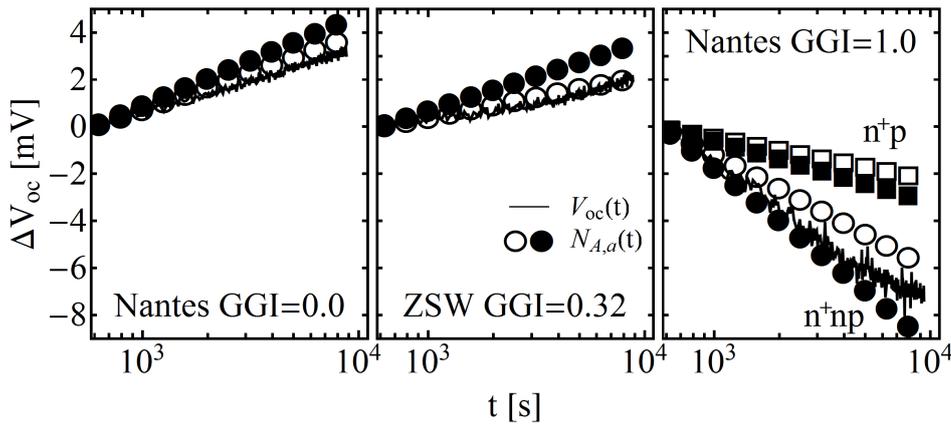


Abb. 5.14: Vergleich von gemessenen und berechneten V_{oc} -Transienten der GGI-Variation Nantes/ZSW für Rotlicht bei 298 K bezogen auf $V_{oc}(t = 580 \text{ s})$. Die berechneten Transienten ergeben sich aus dem Zeitverhalten der Dotierdichte gemäß des Potenzgesetzes im *No Ramp*- (leere Symbole) und *Total Ramp*- (volle Symbole) Zeitmaß. Steigende V_{oc} -Transienten werden mit SCR-Rekombination ($A = 2$) berechnet. Die fallende V_{oc} -Transiente wird durch IF-Rekombination ($S_p = v_{th,p}$) an der Grenzfläche gemäß eines n^+p - (Quadrate) oder n^+np - (Kreise) Übergangs bestimmt.

$v_{th,p} = 1.3 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ maximal gesetzt, wohingegen der Photostrom $J_{ph} = 4.2 \text{ mA/cm}^2$ aus Messungen bestimmt wurde. Ferner wird die Lochbarriere $E_{p,a}^{i,f}$ anhand eines n^+p - (Quadrate) beziehungsweise anhand eines n^+np - (Kreise) Übergangs berechnet. Die gemessene Transiente fällt so stark, dass die Modellierung der Leerlaufspannung durch IF-Rekombination in einem n^+p -Übergang ausgeschlossen werden kann. Lediglich die IF-Rekombination in einem n^+np -Übergang führt zu der experimentell bestimmten drastischen Verringerung der Leerlaufspannung. Da die Rekombinationsgeschwindigkeit S_p für beide Modelle des pn-Übergangs bereits maximal angenommen wurde, führt eine mögliche Zunahme von Defekten an der Grenzfläche zu keiner verstärkten Änderung in der Leerlaufspannung. Es folgt somit für diese Probe, dass die Annahme eines verarmten CdS-Puffers gerechtfertigt ist. Dieser Befund konnte für eine Probe mit identischem GGI vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg bestätigt werden. Die gemessene Leerlaufspannung dieser Probe (im Folgenden ZSW GGI=1.0 genannt) bei niedrigen Temperaturen war jedoch sehr viel niedriger als zu erwarten wäre. Daher bestehen vor allem bei tiefen Temperaturen Zweifel an der Übereinstimmung zwischen gemessener und tatsächlicher Temperatur der Probe, weswegen die Messungen dieser Probe aus der GGI-Variation Nantes/ZSW ausgeschlossen wurden. Trotzdem bestätigen die Ergebnisse bei Raumtemperatur den Befund eines verarmten CdS-Puffers.

Die gemessenen und berechneten V_{oc} -Transienten der GGI-Variation MLU sind in Abb. 5.15 aufgetragen. Hierbei wurden folgende Exponenten verwendet:

β	MLU GGI=0.18	MLU GGI=0.33	MLU GGI=0.52	MLU GGI=0.78
<i>No Ramp</i>	0.030*	0.008*	0.018*	0.005*
<i>Total Ramp</i>	0.038*	0.015*	0.025*	0.013*

Die mit einem Stern gekennzeichneten Werte wurden mittels Extrapolation bestimmt. Die V_{oc} -Transienten der Proben MLU GGI=0.18, GGI=0.33 und GGI=0.52 steigen, weswegen SCR-Rekombination mit einem A-Faktor von $A = 2$ vorgegeben wird. Die Änderung der Leerlaufspannung bei Raumtemperatur ist in dieser Variation verhältnismäßig gering, weswegen die gemessenen Transienten relativ stark schwanken. Die berechneten Transienten der drei Proben liegen stets etwas höher als die gemessenen Änderungen in V_{oc} . Wieder können diese Differenzen durch einen geringeren A-Faktor ausgeglichen werden. Die Probe MLU GGI=0.78 weist eine fallende Transiente auf. Hier wird IF-Rekombination als dominierender Verlustmechanismus angenommen. Die Rekombinationsgeschwindigkeit wird maximal gesetzt und die gemessene Photostromdichte beträgt $J_{ph} = 7.2 \text{ mA/cm}^2$. Die gemessene Transiente fällt so schwach, dass anders als bei der Probe Nantes GGI=1.0 eine Differenzierung zwischen n^+np - und n^+p -Übergang nicht möglich ist. In Anlehnung

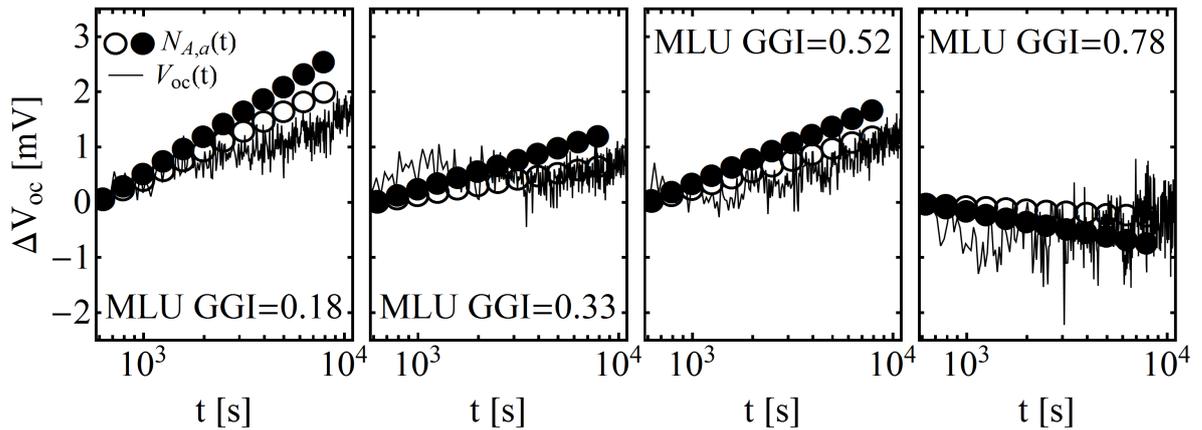


Abb. 5.15: Vergleich von gemessenen und berechneten V_{oc} -Transienten der GGI-Variation MLU für Rotlicht bei 298 K bezogen auf $V_{oc}(t = 580 \text{ s})$. Die berechneten Transienten ergeben sich aus dem Zeitverhalten der Dotierdichte gemäß des Potenzgesetzes im *No Ramp*- (leere Symbole) und *Total Ramp*- (volle Symbole) Zeitmaß. Steigende V_{oc} -Transienten werden mit SCR-Rekombination ($A = 2$) berechnet. Die fallende V_{oc} -Transiente wird durch IF-Rekombination ($S_p = v_{th,p}$) an der Grenzfläche gemäß eines n^+np -Übergangs bestimmt.

an die Ergebnisse der Probe Nantes GGI=1.0 wird ein n^+np -Übergang mit verarmten CdS zur Berechnung der V_{oc} -Transiente verwendet.

Die gemessenen und berechneten V_{oc} -Transienten der Se/Me-Variation MLU sind in Abb. 5.16 aufgetragen. Hierbei wurden folgende Exponenten verwendet:

β	MLU Se/Me=2	MLU Se/Me=3	MLU Se/Me=5	MLU Se/Me=7
<i>No Ramp</i>	0.02*	0.015*	0.01*	0.008*
<i>Total Ramp</i>	0.03*	0.023*	0.018*	0.015*

Die mit einem Stern gekennzeichneten Werte wurden mittels Extrapolation bestimmt. Da die V_{oc} -Transienten aller Proben der Se/Me-Variation steigen, wird stets von SCR-Rekombination mit einem A-Faktor von $A = 2$ ausgegangen. Interessanterweise stimmen die berechneten mit den gemessenen V_{oc} -Transienten nur für die Proben MLU Se/Me=3 und Se/Me=5 überein. Die gemessene V_{oc} -Transiente der Probe MLU Se/Me=2 hat einen signifikant größeren Anstieg als die Ergebnisse der Dotierdichte-Transienten vermuten lassen. Der hierfür verwendete Exponent β ergibt sich aus den Messungen der Kapazitätsspektren, jedoch führen auch die Exponenten der Dotierdichte-Profile für $V = 0$ zu keiner signifikanten Vergrößerung des Anstiegs der berechneten V_{oc} -Transiente. Um die Diskrepanz zwischen $V_{oc}(t)$ und $N_{A,a}(t)$ für diese Probe zu lösen, wäre ein Exponent $\beta \approx 0.16$ nötig. Die gemessene V_{oc} -Transiente der Probe MLU Se/Me=7 hingegen hat einen erkennbar kleineren Anstieg als die berechneten V_{oc} -Transienten. Auch hier führt das Zeitverhalten

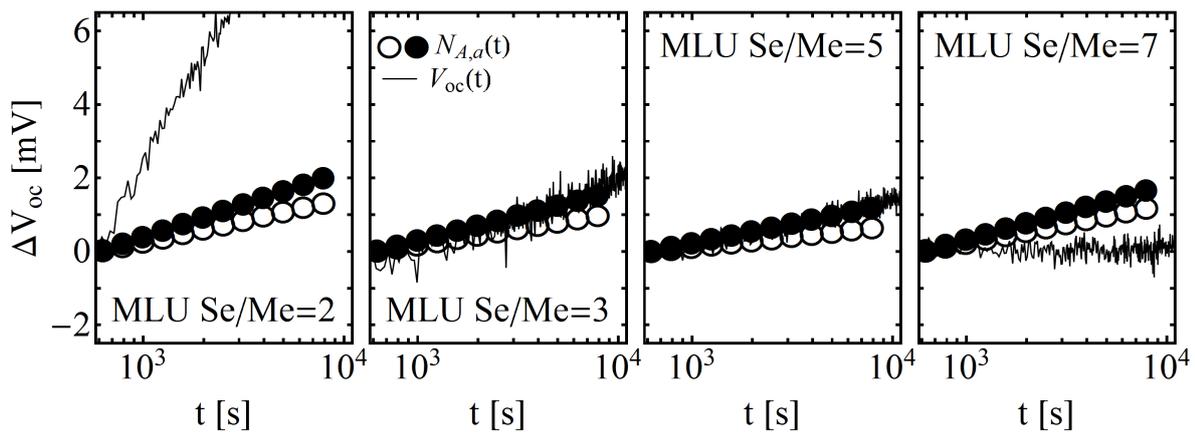


Abb. 5.16: Vergleich von gemessenen und berechneten V_{oc} -Transienten der Se/Me-Variation MLU für Rotlicht bei 298 K bezogen auf $V_{oc}(t = 580 \text{ s})$. Die berechneten Transienten ergeben sich aus dem Zeitverhalten der Dotierdichte gemäß des Potenzgesetzes im *No Ramp*- (leere Symbole) und *Total Ramp*- (volle Symbole) Zeitmaß. Steigende V_{oc} -Transienten werden mit SCR-Rekombination ($A = 2$) berechnet.

der Dotierdichte-Profile für $V = 0$ zu keiner signifikanten Änderung der Anstiege der berechneten V_{oc} -Transienten. Allerdings kann angenommen werden, dass aufgrund der sehr hohen Dotierdichte bei $T_{LS} = 260$ K die effektive Rekombinationszone der SCR bei etwa $z = 100$ nm liegt (s. Abb. B.3). Dort wird die Dotierdichte im Gegensatz zu größeren z für $T_{LS} \geq 176$ K kaum größer (vgl. Abb. 5.10 Merkmal (d)), was die konstante gemessene Leerlaufspannung erklärt. Somit ist die Änderung der Leerlaufspannung lediglich für die Probe MLU Se/Me=2 nicht vollständig durch die Dotierdichte bestimmt. Hier ist es zum Beispiel denkbar, dass die Defektdichte des rekombinationsaktiven Defekts durch Beleuchtung reduziert wird, wodurch $V_{oc}(t)$ stärker steigen würde. Da die Kapazitätsmessungen dieser Arbeit auf die Dotierdichte beschränkt sind, kann letzteres jedoch nicht verifiziert werden.

Zusammenfassend ergibt sich aus der Verknüpfung von V_{oc} und $N_{A,a}$, dass es nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ möglich ist, aus den zeitabhängigen Messungen der Dotierdichte den Verlauf der V_{oc} -Transienten nachzubilden. Dies bedeutet, dass Zeitabhängigkeiten von rekombinationsaktiven Defekten beziehungsweise von Materialeigenschaften, wie Beweglichkeit oder Lebensdauer, einen sehr viel geringeren Einfluss auf die V_{oc} -Transiente haben als die Änderungen der Dotierdichte. Einzige Ausnahme ist die Probe MLU Se/Me=2, die einen sehr viel steileren Verlauf der gemessenen V_{oc} -Transienten zeigt, als die Ergebnisse der Dotierdichte-Transienten vermuten lassen. Ferner kann bei einigen Proben mit vorliegender IF-Rekombination gezeigt werden, dass durch die steigende Dotierdichte die Modifizierung des $E(z)$ -Banddiagramms nur bei einem vollständig verarmten Puffer zu den gemessenen Änderungen in V_{oc} führt. Interessant ist auch der Befund, dass zwar die Transienten der Leerlaufspannung mit steigendem Se/Me-Verhältnis flacher werden, allerdings trotzdem in bestimmten Bereichen des Absorbers metastabile Umwandlungen stattfinden.

Kapitel 6: Simulationen von Transienten der Dotierdichte

In diesem Kapitel werden zeitabhängige Modelle der Dotierdichte entwickelt und dahingehend untersucht, ob Eigenschaften wie die Temperaturabhängigkeit und die ausgedehnte zeitliche Entwicklung der gemessenen Dotierdichte-Transienten verstanden werden können. Zunächst wird eine analytische Lösung der Diffusionsgleichung im Rahmen eines zeitabhängigen Kupfer-Migrationsmodells vorgestellt. Im Anschluss werden die verschiedenen Näherungen des LANY-ZUNGER-Modells zeitabhängig gelöst und abschließend mit den gemessenen Dotierdichte-Transienten verglichen.

6.1 Zeitabhängige Kupfer-Migration

Migration von Ionen sowie Fehlstellen ist ein nachgewiesener Effekt in CIGSe [2]. In vielen Fällen wird dies durch ein hohes elektrisches Feld (Elektro-Migration) [1] oder durch hohe Temperaturen begünstigt. Die verwendeten elektrischen Felder innerhalb dieser Experimente waren allerdings deutlich höher als die internen elektrischen Felder in einer Solarzelle. Trotzdem ist es plausibel anzunehmen, dass während der Relaxation (im Dunkeln, $T \geq 315$ K, $V = 0$) durch das elektrische Feld des pn-Übergangs (vgl. Abb. 6.1 (li.)) oder durch positive Oberflächenladungen eine hochdotierte p^+ -Schicht durch Elektro-Migration von Kupferfehlstellen in Richtung der Grenzfläche CdS/CIGSe entsteht [17]. Wird die Solarzelle danach im Zustand offener Klemmen beleuchtet ($V = V_{oc}$, vgl. Abb. 6.1 (re.)), verringert sich das elektrische Feld des pn-Übergangs auf etwa 32 % des Wertes im Dunkeln ohne angelegte Spannung ($\mathfrak{E}_a(z = 0, V = V_{oc})/\mathfrak{E}_a(z = 0, V = 0) \approx 0.32$). Die Bänder sind nahezu flach, weswegen die inhomogene Verteilung der Dotierdichte durch Migrationsprozesse abgebaut werden kann. Das heißt, die Dotierdichte ist nach einer bestimmten Zeitspanne unter Beleuchtung im gesamten Absorber homogen, falls keine weiteren Elektro-Migrationsprozesse stattfinden. Als Ausgangspunkt eines solchen Migrationsmodells muss eine inhomogene Dotierdichte $N_{A,a}^0(z)$ vorgegeben werden, die sich aus einer grenzflächen-nahen hohen Dotierdichte $N_{A,p}$ und einer grenzflächenfernen niedrigeren Dotierdichte N_{sh}

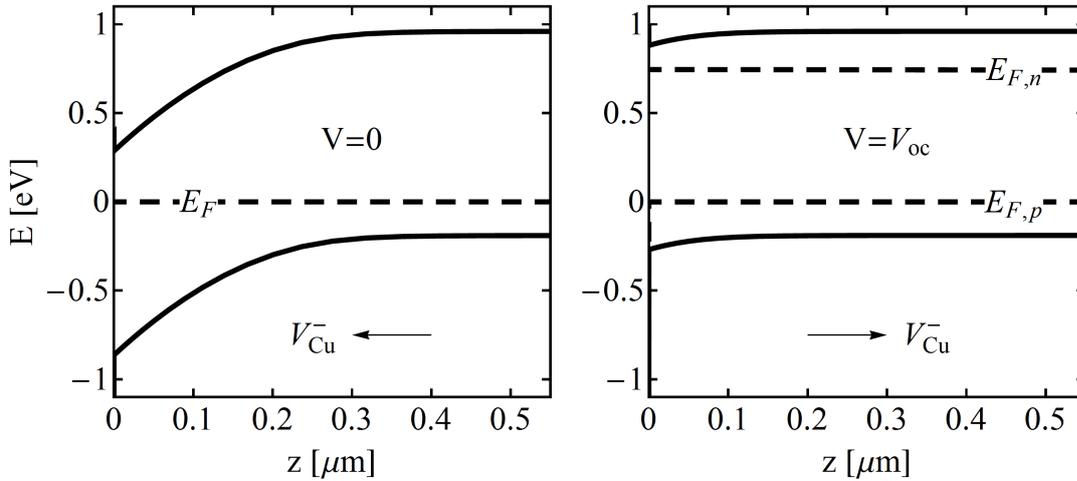


Abb. 6.1: $E(z)$ -Banddiagramm einer ZnO/CdS/CIGSe-Solarzelle im Bereich des Absorbers nahe der Grenzfläche zum CdS im Dunkeln bei $V = 0$ (li.) und unter Beleuchtung bei $V = V_{oc}$ mit Parametern aus Ref. [15] (s. Seite 320 ohne OVC und i-ZnO, vgl. Abb. 2.1).

zusammensetzt

$$N_{A,a}^0(z) = \begin{cases} N_{A,p} & = 10^{17} \text{ cm}^{-3}, \text{ für } z < z_p = 100 \text{ nm} \\ N_{sh} & = 10^{15} \text{ cm}^{-3}, \text{ für } z_p \leq z \leq d_a = 2 \text{ } \mu\text{m} . \end{cases} \quad (6.1)$$

Wenn die Dotierdichte lediglich durch Kupferfehlstellen bestimmt wird, kann die zugehörige Differentialgleichung des Migrationsmodells folgendermaßen formuliert werden:

$$\frac{\partial N_{A,a}(z, t)}{\partial t} = D_{Cu} \frac{\partial^2 N_{A,a}(z, t)}{\partial z^2} \quad (6.2)$$

$$N_{A,a}(z, t = 0) = N_{A,a}^0(z) \quad (6.3)$$

$$0 = \frac{\partial N_{A,a}(z = 0, t)}{\partial z} = \frac{\partial N_{A,a}(z = d_a, t)}{\partial z}, \quad \forall t > 0 . \quad (6.4)$$

Die erste Randbedingung gibt die inhomogene Dotierdichte $N_{A,a}^0(z)$ für $t = 0$ vor, wohingegen in der zweiten gefordert wird, dass die Dotierdichte (stellvertretend für die Kupferfehlstellen) aus dem Absorber nicht hinaus fließen darf. D_{Cu} ist die Diffusionskonstante der mobilen Kupferionen. Die Lösung kann mittels Separationsansatzes $N_{A,a}(z, t) = Z(z) \cdot T(t)$ analytisch angegeben werden

$$N_{A,a}(z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \cos\left(\frac{n\pi z}{d_a}\right) \exp\left(\frac{-n^2\pi^2 D_{Cu} t}{d_a^2}\right) . \quad (6.5)$$

Die Koeffizienten werden durch Integration berechnet

$$c_0 = \frac{1}{d_a} \int_0^{d_a} dz N_{A,a}^0(z) \quad (6.6)$$

$$= \frac{1}{d_a} (N_{A,p} z_p + N_{sh} (d_a - z_p)) \quad (6.7)$$

$$c_n = \frac{2}{d_a} \int_0^{d_a} dz N_{A,a}^0(z) \cos\left(\frac{n\pi z}{d_a}\right), \quad \forall n = 1, 2, \dots \quad (6.8)$$

$$= \frac{2(N_{A,p} - N_{sh})}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi z_p}{d_a}\right), \quad \forall n = 1, 2, \dots, \quad (6.9)$$

wobei für diese Rechnung $n \leq 500$ gesetzt wurde. Experimentell bestimmte Diffusionskonstanten der mobilen Kupferionen schwanken in der Literatur stark $10^{-9} - 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (angegeben für Temperaturen im Bereich von 500 – 700 K), sodass ein Wert von $D_{Cu} = 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für Raumtemperatur angenommen wurde [1, 62, 4]. In Abb. 6.2 ist die ortsabhängige Dotierdichte zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Die Zeitschritte wurden linear in einer logarithmischen Skala gemäß $t(i) = 10^i \text{ s}$, $\forall i = 1, 1.5, \dots, 6$ verteilt. Die stufenförmige Dotierdichte $N_{A,a}^0(z)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ ist ebenfalls dargestellt. Die Pfeile deuten den zeitlichen Verlauf der Dotierdichte an, welcher aufgrund von $N_{A,a}^0(z)$ für $0 < z < z_p$ fallend und für $z > z_p$ steigend ist. Der Gleichgewichtswert der Dotierdichte, der sich für $t \rightarrow \infty$ einstellt, kann durch einen gewichteten Mittelwert von $N_{A,a}^0(z)$ berechnet werden $N_{A,a}(t \rightarrow \infty) = N_{A,a}^\infty = N_{A,p} z_p / d_a + N_{sh} (1 - z_p / d_a)$, $\forall z$ mit $0 < z < d_a$. Nach etwa 10^6 s ist dieser Wert hinreichend genau erreicht. Die Breite und die Höhe der p^+ -Schicht wurden so gewählt, dass eine erkennbare Zunahme der Dotierdichte von 10^{15} cm^{-3} auf

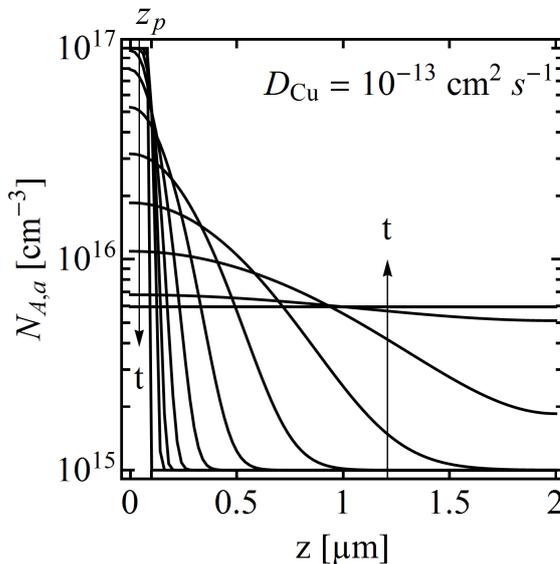


Abb. 6.2: Ortsabhängige Verteilung der Dotierdichte in einem Migrationsmodell bei Raumtemperatur, in dem eine durch Relaxation eingestellte inhomogene Dotierdichte zum Zeitpunkt $t = 0$ durch Diffusion zerfällt. Die Dotierdichte wird im Migrationsmodell durch unkompenzierte Kupferfehlstellen mit einer Diffusionskonstanten von $D_{Cu} = 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bereitgestellt. Die Zeitschritte wurden linear in einer logarithmischen Skala gemäß $t(i) = 10^i$, $\forall i = 1, 1.5, \dots, 5.5, 6$ verteilt. Die stufenförmige Dotierdichte $N_{A,a}^0(z)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ ist ebenfalls dargestellt.

$\sim 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ für $z > z_p$ und $t \rightarrow \infty$ wahrgenommen werden kann. Um den Wert der Dotierdichte $N_{A,p}$ der p^+ -Schicht nicht unrealistisch hoch wählen zu müssen, wurde die Breite $z_p = 100 \text{ nm}$ entsprechend hoch gewählt. Allerdings werden in der Literatur nur Kombinationen von Dotierdichte und Breite der p^+ -Schicht beobachtet, die entweder sehr hoch, dafür jedoch schmal ($N_{A,p} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $z_p \sim 30 \text{ nm}$) [30, 43, 44] oder nicht ganz so hoch, dafür jedoch breiter ($N_{A,p} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $z_p \sim 100 - 200 \text{ nm}$) [56, 27] sind. Die Kombination aus einer sehr hohen und breiten p^+ -Schicht führt zu einer sehr stark ausgeprägten Barriere, die jedoch nicht beobachtet wird. Ein interessanter Aspekt des zeitlichen Verlaufs ist, dass die Dotierdichte für ein festes z innerhalb des Bereiches $z_p < z < 1 \mu\text{m}$ ein Maximum aufweist. Das heißt, zunächst steigt die Dotierdichte ausgehend von N_{sh} bis über den Gleichgewichtswert $N_{A,a}^\infty$. Danach fällt die Dotierdichte und strebt gegen $N_{A,a}^\infty$. Dies entsteht durch das gleichzeitige Zerfallen und Verschieben der p^+ -Schicht, wobei sich das Maximum der Dotierdichte in Richtung Absorberinneres bewegt.

6.2 Das zeitabhängige LANY-ZUNGER-Modell

In diesem Kapitel wird aus den stationären Gleichungen des LANY-ZUNGER-Modells eine zeitabhängige Theorie erarbeitet. Die Grundlagen jedes Lösungsansatzes sind die Ratengleichungen der metastabilen Defekte, welche das zeitabhängige Verhalten in Form von Differentialgleichungen beschreiben. Diese werden zunächst in allgemeinsten Form notiert und im Folgenden mit verschiedenen Annahmen und Vereinfachungen gelöst.

Die zeitliche Änderung der Dichte der metastabilen Defekte in Akzeptor- N_T^- und Donator-Konfiguration N_T^+ kann mit Hilfe der Reaktionsgleichungen (s. Gl. 2.28 und 2.29) und den Übergangsraten der metastabilen Defektkomplexe (s. Gl. 2.41 und 2.42) formuliert werden. Da die Anzahl der metastabilen Defekte in Akzeptor-Konfiguration durch die Hinreaktionen der Gleichungen 2.28 und 2.29 jeweils um einen Defekt zunimmt, geht die Übergangsraten $U_{A \rightarrow D}$ mit einem positiven Vorzeichen in die Ratengleichung ein. Im Gegensatz dazu nimmt die Anzahl der metastabilen Defekte in Akzeptor-Konfiguration durch die Rückreaktionen der Gleichungen 2.28 und 2.29 jeweils um einen Defekt ab, weswegen die Übergangsraten $U_{D \rightarrow A}$ mit einem negativen Vorzeichen in die Ratengleichung eingeht. Ähnliche Überlegungen führen zu umgekehrten Vorzeichen für die Dichte der metastabi-

len Defekte in Donator-Konfiguration:

$$\frac{d}{dt}f_A N_T^- = \frac{d}{dt}N_T^- = f_D N_t(\nu_{DA1}(n) + \nu_{DA2}) - f_A N_t(\nu_{AD1}(p) + \nu_{AD2}(p)) \quad (6.10)$$

$$\frac{d}{dt}f_D N_T^+ = \frac{d}{dt}N_T^+ = -f_D N_t(\nu_{DA1}(n) + \nu_{DA2}) + f_A N_t(\nu_{AD1}(p) + \nu_{AD2}(p)) . \quad (6.11)$$

Durch den Ansatz $dN_T^-/dt = dN_T^+/dt = 0$ können die Gleichgewichtswerte der Anteile an Akzeptoren und Donatoren (Gl. 2.43 und 2.44) berechnet werden. Die Übergangsrate ν_{DA2} hängt lediglich von der effektiven Zustandsdichte der Löcher im Valenzband ab und ist somit unabhängig von n und p . Die Übergangsrate ν_{AD2} (vom Akzeptor zum Donator) hängt quadratisch von der Lochdichte p ab und wird folglich deutlich größer, wenn während des Experiments die Lochdichte ansteigt. LANY und ZUNGER haben auf diese Nichtlinearität in ihrem Artikel hingewiesen [45]. Jedoch war bisher unklar, wie sich diese Nichtlinearität auf die zeitabhängige Umwandlung der metastabilen Defekte auswirkt.

6.2.1 Die QNR-Lösung unter Beleuchtung

Zunächst wird das LANY-ZUNGER-Modell zeitabhängig in der quasi-neutralen Region gelöst. Die Dichten von Elektronen und Löchern im Dunkeln bei $V = 0$ können unter Annahme der Störstellenerzeugung mit $p = N_{A,a}$ und $n = n_i^2/N_{A,a}$ angenähert werden. Im Fall der Beleuchtung bei offenen Klemmen ($V = V_{oc}$) wird stets von einer niedrigen Anregung ausgegangen, weshalb die Lochdichte weiterhin durch die Dotierdichte gegeben ist. Die Elektronendichte innerhalb der QNR wird durch die zeitlich konstante Überschusskonzentration durch Beleuchtung $n = \Delta n + n_0 \approx \Delta n \approx G\tau_e \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ dominiert und ist sehr viele Größenordnungen höher als im Dunkeln bei $V = 0$. Unter Beleuchtung ist der Einfluss einer positiven Spannung (z.B. $V = V_{oc}$) auf die Elektronendichte in der QNR gering, weswegen dieser vernachlässigt wird.

Die Rückreaktion beider Reaktionsgleichungen (s. Gl. 2.28 und 2.29) ist abhängig von der Lochdichte. Um trotzdem eine analytische Lösung zu finden, wurde in einem ersten Ansatz der zeitabhängige Beitrag der Lochdichte in den Übergangsraten ν_{AD1} und ν_{AD2} während der Beleuchtung auf den konstanten Wert $p \rightarrow p_0$ vor der Beleuchtung gesetzt. Dann ergeben sich aus Gl. 6.10 und 6.11 unter Vorgabe von $f_D = 1 - f_A$, beziehungsweise $f_A = 1 - f_D$ und den Abkürzungen

$$\nu_{DA}(n) = \nu_{DA1}(n) + \nu_{DA2} \quad (6.12)$$

$$\nu_{AD}(p) = \nu_{AD1}(p) + \nu_{AD2}(p) \quad (6.13)$$

$$\nu_{tot}(n, p) = \nu_{DA1}(n) + \nu_{DA2} + \nu_{AD1}(p) + \nu_{AD2}(p) \quad (6.14)$$

Differentialgleichungen für den Akzeptor- und Donator-Anteil der metastabilen Defekte:

$$\frac{df_A}{dt} = (1 - f_A)\nu_{DA}(\Delta n) - f_A\nu_{AD}(p_0) \quad (6.15)$$

$$= -f_A\nu_{tot}(\Delta n, p_0) + \nu_{DA}(\Delta n) \quad (6.16)$$

$$\frac{df_D}{dt} = -f_D\nu_{tot}(\Delta n, p_0) + \nu_{AD}(p_0). \quad (6.17)$$

ν_{tot} ist hierbei die Summe aller Übergangsraten. Beide Differentialgleichungen vom Typ $f'_x(t) + f_x(t)\nu_{tot} = \delta_x$ werden durch e -Funktionen der Form $f_x(t) = c_x \exp(-\nu_{tot}t) + \delta_x/\nu_{tot}$:

$$f_A(t) = (f_A^0 - f_A^\infty) \exp(-\nu_{tot}t) + f_A^\infty \quad (6.18)$$

$$f_D(t) = (f_D^0 - f_D^\infty) \exp(-\nu_{tot}t) + f_D^\infty \quad (6.19)$$

gelöst, wobei die Beleuchtung zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet wird. Die Integrationskonstanten $c_x = f_x(t = 0) - \delta_x/\nu_{tot}$ werden durch die stationären (im Dunkeln bei $V = 0$) Anteile an Akzeptoren f_A^0 und Donatoren f_D^0 bestimmt. Für große Beleuchtungszeiten konvergieren beide Lösung gegen die stationären Zustände unter Beleuchtung f_A^∞ und f_D^∞

$$f_A(t = 0) = f_A^0 = \frac{\nu_{DA}(n_0)}{\nu_{tot}(n_0, p_0)}, \quad f_D(t = 0) = f_D^0 = \frac{\nu_{AD}(p_0)}{\nu_{tot}(n_0, p_0)} \quad (6.20)$$

$$f_A(t \rightarrow \infty) = f_A^\infty = \frac{\nu_{DA}(\Delta n)}{\nu_{tot}(\Delta n, p_0)}, \quad f_D(t \rightarrow \infty) = f_D^\infty = \frac{\nu_{AD}(p_0)}{\nu_{tot}(\Delta n, p_0)}. \quad (6.21)$$

Ausgehend von der Ladungsneutralitätsbedingung (Gl. 2.45) kann die Zeitabhängigkeit der Lochdichte und somit auch der Dotierdichte in gleicher Weise

$$N_{A,a}(t) = (N_{A,a}^0 - N_{A,a}^\infty) \exp(-\nu_{tot}t) + N_{A,a}^\infty \quad (6.22)$$

geschrieben werden. In Ref. [63] wurde bereits die exponentielle Zeitabhängigkeit des Anteils an Akzeptoren unter Beleuchtung präsentiert, allerdings tritt in dieser Veröffentlichung fälschlicher Weise ein Faktor $1/2$ im Exponenten auf, der durch das Gleichsetzen von Loch- und Dotierdichte in den Ratengleichungen entsteht. Dieser Fehler wurde von MACIASZEK ET AL entdeckt [64]. Im Einklang mit Gl. 6.18 wurde in Ref. [65] gezeigt, wie die korrekten Gleichungen hergeleitet werden.

Die Differentialgleichungen 6.16 und 6.17 können nur dann analytisch gelöst werden, wenn der Beitrag der Lochdichte in den Übergangsraten während der Beleuchtung konstant gesetzt wird. LANY und ZUNGER haben bereits erwähnt, dass aufgrund der quadratischen Abhängigkeit zwischen der Übergangsrate ν_{AD} und der Lochdichte eine Nichtlinearität im Umwandlungsprozess entsteht [45]. Wie sich dieser Effekt auf das Zeitverhalten

der Lochdichte während der Beleuchtung auswirkt, kann nur durch numerische Lösung der Ratengleichungen

$$\frac{df_A}{dt} = -f_A \nu_{tot}(\Delta n, p) + \nu_{DA}(\Delta n) \quad (6.23)$$

$$\frac{df_D}{dt} = -f_D \nu_{tot}(\Delta n, p) + \nu_{AD}(p) \quad (6.24)$$

$$p = N_{sh} + N_T(2f_A - 1) = N_{sh} + N_T(1 - 2f_D) \quad (6.25)$$

bestimmt werden. Dabei wird der Beitrag der Lochdichte in der Übergangsrate ν_{AD} mit Hilfe der Ladungsneutralitätsbedingung durch die Anteile an Akzeptoren f_A oder Donatoren f_D ausgedrückt. Die analytische (Gl. 6.16) und numerische (Gl. 6.23) Lösung können in Abb. 6.3 eingesehen werden. Die Parameter wurden wie im stationären Fall im Dunkeln (s. Abb. 2.9) gewählt. Die Überschusskonzentration der Elektronen beträgt $\Delta n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Auffällig ist zunächst, dass die Lösungen beider Differentialgleichungen identisch sind, was nur für Energiebarrieren $\Delta E_2 > 0.15 \text{ eV}$ der Fall ist. Für Zeiten kleiner als etwa 10 s befindet sich das System im stationären Zustand im Dunkeln, welcher mit den Werten $f_A^0 \approx 0.2$ sowie $N_{A,a}^0 \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ einhergeht. Das heißt, der Umwandlungsprozess durch Beleuchtung startet erst nach einer gewissen Zeitspanne. Für Zeiten größer als etwa

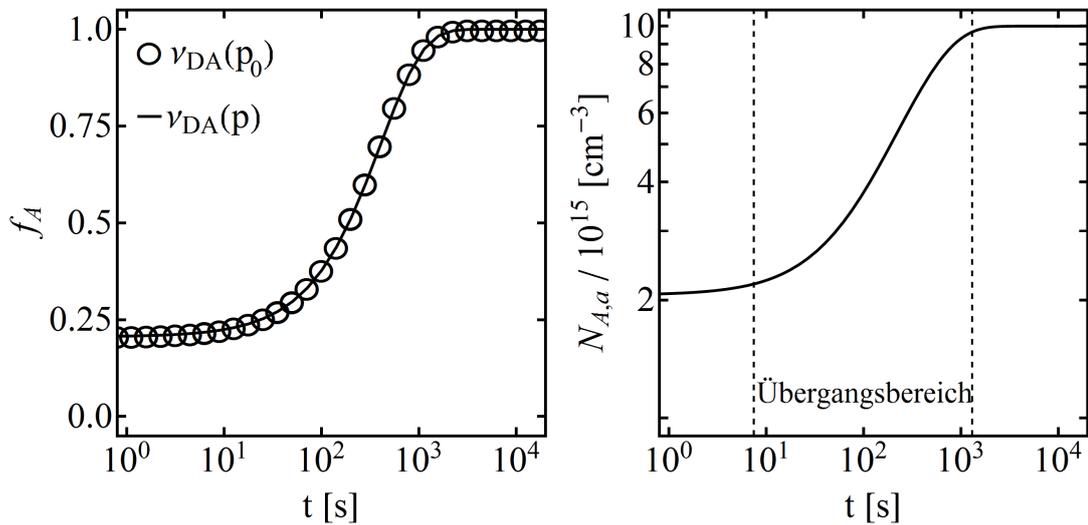


Abb. 6.3: Zeitabhängige QNR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells unter Beleuchtung für den Anteil an Akzeptoren f_A (li.) und die Dotierdichte $N_{A,a}$ (re.) mit Parametern: $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Weitere Parameter wurden wie in Abb. 2.9 gewählt. Kreise stellen die analytische Lösung von f_A (Gl. 6.16) dar, wohingegen die Linien den numerischen Lösungen von f_A und von $N_{A,a}$ gemäß der Gl. 6.23 entsprechen. Die gestrichelten Linien deuten den Übergangsbereich zwischen den stationären Lösungen im Dunkeln für kleine Zeiten und nach Langzeitbeleuchtung für große Zeiten an.

1000 s hingegen befindet sich das System im stationären Zustand nach Langzeitbeleuchtung. Hierbei liegen die metastabilen Defekte vollständig in Akzeptor-Konfiguration vor ($f_A^\infty = 1$), woraus die deutlich höhere Dotierdichte von $N_{A,a}^\infty = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ folgt. Der Zuegewinn an Dotierdichte ist $\Delta N_{A,a} = N_{A,a}^\infty - N_{A,a}^0 = 2\Delta f_A N_T \approx 2 \cdot 0.8 \cdot 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \approx 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, wobei $\Delta f_A = f_A^\infty - f_A^0 \approx 0.8$ bezeichnet. Das Zeitverhalten zwischen beiden stationären Zuständen wird durch die Exponentialfunktion bestimmt. Ein wichtiges Charakteristikum der Exponentialfunktion ist, dass der Übergang zwischen den stationären Zuständen in einer bestimmten Anzahl an Dekaden auf der Zeitskala vollzogen wird. Deswegen empfiehlt es sich, die Zeitskala logarithmisch darzustellen. In Abb. 6.3 wird deutlich, dass die Umwandlungsprozesse im Bereich von 10^1 bis 10^3 s (gestrichelte Linien) stattfinden. Dieser Bereich soll Übergangsbereich bezeichnet werden und ist hier etwa zwei Zeitdekaden groß. Im Folgenden wird der Einfluss der verschiedenen Parameter des LANY-ZUNGER-Modells ($\Delta E_1, \dots, \Delta E_4, E_{TR}, \sigma_{e/h}, \Delta n, N_T, N_{sh}$) auf die zeitabhängige QNR-Lösung untersucht. Diese lassen sich gemäß der folgenden Tabelle

Parameter	beeinflusste Größe
$\Delta E_1, \Delta n, \sigma_{e/h}$	ν_{tot}
E_{TR}, N_{sh}, N_T	f_A^0
$\Delta n, \Delta E_2$	f_A^∞
$\Delta E_3, \Delta E_4$	-

kategorisieren. Die summierte Übergangsrate $\nu_{tot} = \nu_{AD} + \nu_{DA}$ lässt sich im Wesentlichen durch die Energiebarriere ΔE_1 , durch die Elektronendichte unter Beleuchtung $n \approx \Delta n$ sowie durch die Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher beeinflussen. Exemplarisch wird dies für eine variierende Energiebarriere $\Delta E_1 = 0.0 - 0.2 \text{ eV}$ in Abb. 6.4 (li.) gezeigt. Es wird deutlich, dass der Umwandlungsprozess durch ein kleineres ΔE_1 zu kleineren Zeiten startet. Die Ausdehnung des Übergangsbereichs (gestrichelte Linien in Abb. 6.3 (re.)) ist jedoch stets auf etwa zwei Dekaden beschränkt, das heißt, die Graphen sind lediglich auf der logarithmischen Zeitskala verschoben. Weitere Parameter des LANY-ZUNGER-Modells beeinflussen lediglich die stationären Zustände im Dunkeln (f_A^0) und nach Langzeitbeleuchtung (f_A^∞) und führen zu keiner signifikanten Änderung des Zeitverhaltens. Exemplarisch wird hierfür in Abb. 6.4 (re.) die Änderung des stationären Zustands nach Langzeitbeleuchtung für eine Variation der Energiebarriere ΔE_2 dargestellt. Die Graphen verlaufen bis etwa 100 s identisch und konvergieren für größere Zeiten in die verschiedenen stationären Zustände nach Langzeitbeleuchtung. Der Übergangsbereich der QNR-Lösung wird

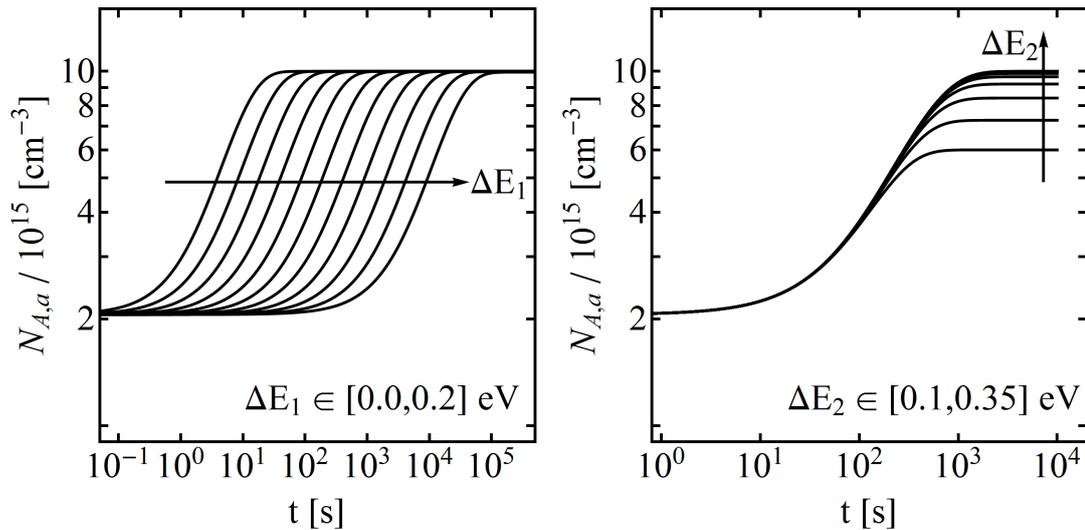


Abb. 6.4: Zeitabhängige QNR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells unter Beleuchtung für die Dotierdichte $N_{A,a}$ mit Parametern: $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $\Delta n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Zum einen wurde ΔE_1 bei einem festem $\Delta E_2 = 0.35 \text{ eV}$ variiert (li.) und zum anderen wurde ΔE_2 bei einem festem $\Delta E_1 = 0.1 \text{ eV}$ variiert (re.). Weitere Parameter wurden wie in Abb. 2.9 gewählt. Die Differentialgleichung wurde numerisch unter Berücksichtigung von $\nu_{AD}(p)$ gelöst.

durch ein sehr kleines ΔE_2 etwas verkürzt. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich beispielsweise, wenn die Übergangsenergie E_{TR} variiert wird. Für ein sehr kleines $E_{TR} \leq 0.2 \text{ eV}$ ist der Anteil an Akzeptoren für den stationären Zustand im Dunkeln bereits sehr hoch, was wiederum zu einem etwas verkürzten Übergangsbereich führt, jedoch den zeitlichen Verlauf von f_A und $N_{A,a}$ prinzipiell nicht verändert. Abschließend kann der Einfluss der Energiebarrieren ΔE_3 und ΔE_4 vernachlässigt werden, da diese im Vergleich zu ΔE_1 und ΔE_2 wesentlich höhere Werte aufweisen. Auch eine Verringerung der Werte dieser Energiebarrieren führt nicht zu einem veränderten zeitlichen Verlauf von f_A oder $N_{A,a}$.

6.2.2 Die SCR-Lösung unter Beleuchtung

Im Folgenden wird das LANY-ZUNGER-Modell zeitabhängig in der Raumladungszone unter Berücksichtigung des Potentials gelöst. Hierbei wird die Routine zur Lösung der POISSON-Gleichung (s. Kap. 2.3) für die ortsabhängigen Beiträge der Elektronen- und Lochdichte verwendet. Die zeitabhängige Differentialgleichung für f_A wird mit dem vierstufigen RUNGE-KUTTA-Verfahren gelöst. Dabei gibt es zwei Fakten, die beachtet werden müssen. Zum einen muss das Potential nach jedem Zeitintervall gemäß der ortsabhängigen Verteilungen der Akzeptoren und Donatoren des metastabilen Defektkomplexes neu berechnet

werden. Da jedoch letztere nun im Nichtgleichgewicht vorliegen, kann hierfür nicht mehr die Berechnungsvorschrift des stationären Zustands (Gl. 2.43 und 2.44) verwendet werden. Deswegen wird angenommen, dass die Zeitschritte so klein gewählt werden, dass das Potential des vorherigen Zeitpunkts das Potential des aktuellen Zeitpunkts immer noch hinreichend genau beschreibt. Zum anderen muss beachtet werden, dass die Umladungsprozesse unter Beleuchtung im Zustand offener Klemmen ($V = V_{oc}$) stattfinden, wohingegen der relaxierte Zustand als Startpunkt jeder Messung im Dunkeln bei $V = 0$ eingenommen wird. In Abb. 6.5 ist das Profil der Dotierdichte zu verschiedenen Beleuchtungszeiten dargestellt. Die Untergrund-Dotierdichte und die metastabile Defektdichte betragen $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und die Überschusskonzentration wurde auf $\Delta n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ gesetzt. Weitere Parameter wurden wie in Abb. 2.9 gewählt. Ferner wurde der Einfluss von 50 nm CdS und 100 nm i-ZnO auf den Potentialverlauf berücksichtigt. Die Zeit wurde im Bereich von 10^{-1} bis 10^4 s logarithmisch diskretisiert. Das Profil mit der niedrigsten Dotierdichte repräsentiert den relaxierten Zustand ($t = 0$), das ausgehend von der QNR ($z > 0.31 \text{ }\mu\text{m}$) in Richtung Grenzfläche zum CdS ($z = 0$) stetig steigt, bis es bei $z_1 = 120 \text{ nm}$ maximal und konstant ist. Der Bereich $z < z_1$ ist für alle Beleuchtungszeiten unverändert.

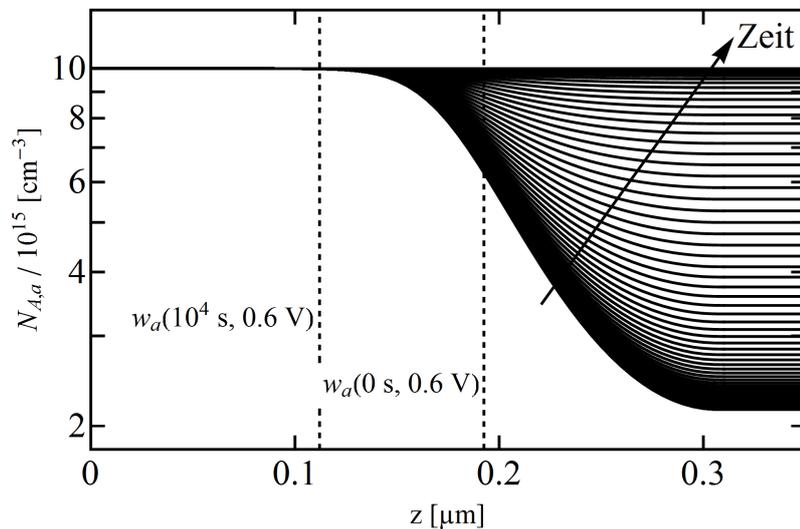


Abb. 6.5: Zeitabhängige SCR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells unter Beleuchtung ($V = 0.6 \text{ V}$, welches V_{oc} entsprechen soll) für die Dotierdichte $N_{A,a}$ mit Parametern: $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $\Delta n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ unter Berücksichtigung von 50 nm CdS und 100 nm i-ZnO. Weitere Parameter wurden wie in Abb. 2.9 gewählt. Die zeitliche Entwicklung im Bereich von 10^{-1} bis 10^4 s (logarithmisch diskretisiert) ist durch den Pfeil illustriert. Die SCR-Weiten unter Beleuchtung ($V = 0.6 \text{ V}$) zu Beginn (0 s) und zum Ende (10^4 s) der Beleuchtung sind durch die gestrichelten Linien angedeutet.

Direkt nach Einschalten der Beleuchtung und im Zustand offener Klemmen, der hier mit $V = 0.6 \text{ V}$ angenähert wird, ist die SCR-Weite $w_a(0 \text{ s}, 0.6 \text{ V}) \approx 180 \text{ nm}$ groß. Das bedeutet, dass der Einfluss des Potentialverlaufs auf die zeitliche Entwicklung der Dotierdichte zu Beginn der Beleuchtung auf den Bereich $z_1 < z < 180 \text{ nm}$ beschränkt ist. Da durch Beleuchtung die Dotierdichte steigt und folglich die SCR-Weite sinkt, verschiebt sich die obere Grenze dieses Bereichs von 180 nm auf $w_a(10^4 \text{ s}, 0.6 \text{ V}) \approx 120 \text{ nm}$ nach etwa 10^4 s . Somit wird der Bereich, in dem der Potentialverlauf einen Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der Dotierdichte hat, unter Beleuchtung systematisch kleiner. Es zeigt sich, dass aufgrund der geringeren SCR-Weite unter Beleuchtung bei $V = V_{oc}$ der Einfluss des Potentials auf die Übergangsrate ν_{tot} sehr gering ist, da der Einfluss auf den Bereich $120 < z < 180 \text{ nm}$ beschränkt ist. Für kleinere z liegen bereits im relaxierten Zustand alle metastabilen Defekte in Akzeptor-Konfiguration vor. Somit entspricht die zeitabhängige SCR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells für $t > 0$ im Bereich von $180 \text{ nm} < z < 310 \text{ nm}$ der QNR-Lösung, wobei durch den Potentialverlauf des relaxierten Zustands die ortsabhängige Dotierdichte für $t = 0$ bereits höher als in der QNR ist.

6.2.3 Erweiterung auf mehrere Defekttypen

In Anlehnung an Arbeiten aus dem Bereich des amorphen Siliziums, in dem metastabiles Verhalten in Form von Defekten mit offenen Bindungen auftritt [66, 67], wird nun postuliert, dass auch in CIGSe-Solarzellen metastabile Defekte mit unterschiedlichen Eigenschaften wie Übergangsraten oder Defektdichten vorkommen. Dieser Ansatz wird im Folgenden erweitertes LANY-ZUNGER-Modell genannt, dessen Ziel es ist, den Übergangsbereich (vgl. Abb. 6.3) zwischen den stationären Zuständen im Dunkeln und nach Langzeitbeleuchtung durch Vorgabe unterschiedlicher Defekttypen zu vergrößern. Mit diesem Ansatz wird es möglich sein zu verstehen, warum die experimentell bestimmten $N_{A,a}(t)$ -Graphen einen Übergangsbereich von mehr als sechs Dekaden besitzen und warum die experimentell bestimmten $N_{A,a}(t)$ -Graphen linear in der doppelt-logarithmischen Darstellung verlaufen. Die Formulierung dieses Ansatzes beruht auf den Grundlagen des LANY-ZUNGER-Modells, das heißt, jeder einzelne metastabile Defekt wird durch die metastabilen Eigenschaften der Selenfehlstelle V_{Se} beziehungsweise des Fehlstellenkomplexes ($V_{Se} - V_{Cu}$) beschrieben. Um diese Theorie auf weitere metastabile Defekttypen zu übertragen, muss lediglich die Übergangsrate an die entsprechenden Umwandlungspfade angepasst werden. Zum Beispiel ist die Umwandlung von der Donator- zur Akzeptor-Konfiguration für

In_{Cu} durch doppelten Elektroneneinfang bestimmt. Das heißt, die Übergangsrate hängt in diesem Fall quadratisch von der Konzentration der Elektronen jedoch nicht mehr von der effektiven Zustandsdichte im Valenzband ab [42, 47]. Ferner wird sich in der Formulierung dieses Ansatzes auf die zeitabhängige QNR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells beschränkt, weil der Einfluss des Potentialverlaufs auf die Übergangsrate ν_{tot} bei einer angelegten Durchlassspannung unter Beleuchtung (z.B. $V = V_{oc}$) gering ist (vgl. Kap. 6.2.2).

Zunächst muss die FERMI-Energie des Systems im relaxierten Zustand mit Hilfe der Ladungsneutralitätsbedingung numerisch bestimmt werden. Im stationären Zustand können die Beiträge der metastabilen Defekte summiert werden (Prinzip des detaillierten Gleichgewichts):

$$\begin{aligned} p(E_F) - n(E_F) &= N_{sh} + \sum_{i=1}^M N_T(i) \left(2f_A(i, E_F) - 1 \right) \\ &= N_{sh} + \sum_{i=1}^M N_T(i) \left(2 \frac{\nu_{DA}(i, E_F)}{\nu_{AD}(i, E_F) + \nu_{DA}(i, E_F)} - 1 \right). \end{aligned} \quad (6.26)$$

Dabei wird jeder Defekt i durch eine Defektdichte $N_T(i)$ und durch Übergangsraten $\nu_{AD}(i)$, $\nu_{DA}(i)$ und $\nu_{tot}(i)$ berücksichtigt. Die zeitabhängige Lösung des Systems wird aus der analytischen QNR-Lösung berechnet, indem die Defektdichten der einzelnen metastabilen Defekte zu vorgegebenen Zeitpunkten summiert werden

$$N_{A,a}(t) = \sum_{i=1}^M \left((N_{A,a}^0(i) - N_{A,a}^\infty(i)) \exp(-\nu_{tot}(i)t) + N_{A,a}^\infty(i) \right). \quad (6.27)$$

Dies setzt voraus, dass die metastabilen Defekte untereinander nicht wechselwirken und somit die zeitabhängige Differentialgleichung für jeden Defekt einzeln gelöst werden kann. Ferner muss die Energiebarriere ΔE_2 hinreichend groß gewählt werden, sodass analytische und numerische QNR-Lösung identisch sind. Natürlich gibt es in einem solchen Modell eine Vielzahl an Möglichkeiten, die verschiedenen Parameter des LANY-ZUNGER-Modells miteinander zu kombinieren. Da es das Ziel ist, den Übergangsbereich zu vergrößern, müssen metastabile Defekte mit unterschiedlichen Übergangsraten

$$\nu_{tot}(i) \approx \nu_{DA1}(i) = \frac{v_{th,e} v_{th,h} n N_{V,a}}{\nu_{ph}} \sigma_e(i) \sigma_h(i) \exp\left(\frac{-\Delta E_1(i)}{K_B T}\right) = \nu_0(i) \exp\left(\frac{-\Delta E_1(i)}{K_B T}\right) \quad (6.28)$$

vorgegeben werden. Um die Übergangsrate zu beeinflussen, kann zum einen der nahezu temperaturunabhängige Faktor $\nu_0(i)$ und zum anderen der stark temperaturabhängige Exponentialterm $\exp(-\Delta E_1(i)/(K_B T))$ variiert werden. $\nu_0(i)$ ist abhängig von den Parametern $v_{th,e/h}$, n , $N_{V,a}$, ν_{ph} und $\sigma_{e/h}(i)$, von denen stellvertretend die Einfangquerschnitte

$\sigma_{e/h}(i)$ variiert werden. Der Exponentialterm ist durch die Energiebarriere $\Delta E_1(i)$ bestimmt. Auf der Grundlage der experimentellen Daten empfiehlt es sich, eine logarithmische Verteilung der Einfangquerschnitte gemäß

$$\sigma_{e/h}(i) = \sigma_{e/h}(1) \exp(i \cdot \nu_\sigma), \text{ dabei ist } \nu_\sigma = \frac{1}{M-1} \ln\left(\frac{\sigma_{e/h}(M)}{\sigma_{e/h}(1)}\right), \quad (6.29)$$

mit zunächst konstanter Energiebarriere vorzugeben. Der Defekt mit Index $i = 1, M$ besitzt die Einfangquerschnitte $\sigma_{e/h}(1, M)$. In Abb. 6.6 sind die berechneten $N_{A,a}(t)$ -Graphen mit $\sigma_{e/h}(i) = 10^{-17} \dots 10^{-14} \text{ cm}^2$ und mit $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (weitere Parameter wie in Abb. 2.9) aufgetragen. Dabei wurden $M = 25$ metastabile Defekte mit konstanten Defektdichten von $N_T(i = 1, \dots, M) = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ vorgegeben. N_T ist in diesem Fall die Summe der Defektdichten aller metastabilen Defekte $N_T = \sum_{i=1}^M N_T(i) = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Im linken Teil der Abb. ist lediglich die Zeitachse logarithmisch aufgetragen, wohingegen im rechten Teil eine doppelt-logarithmische Darstellung gewählt wurde. Entsprechend der Temperaturen im Experiment wurden die Beleuchtungstemperaturen und die Temperatur bei der Relaxation ($T_{relax} = 315 \text{ K}$) gewählt. Es ist gut zu erkennen, dass der Übergangsbereich von zwei (vgl. Abb. 6.3) auf etwa sieben Dekaden vergrößert wurde, weil

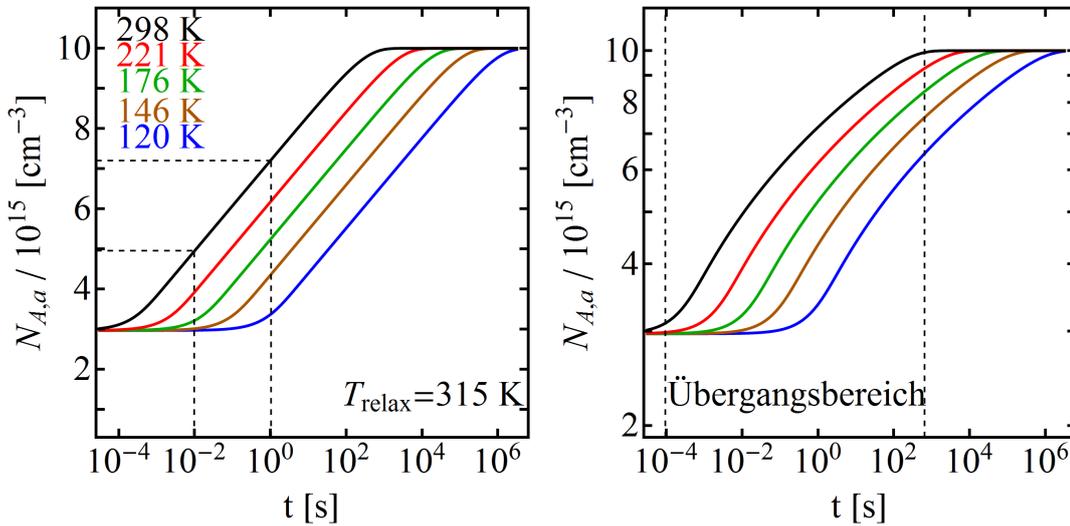


Abb. 6.6: Zeitabhängige QNR-Lösung in einem erweiterten LANY-ZUNGER-Modell für die Dotierdichte $N_{A,a}$ in einer halb- (li.) und in einer doppelt-logarithmischen (re.) Darstellung mit $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $\Delta n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Die summierte Defektdichte N_T wird gleichmäßig auf 25 Defekte aufgeteilt, wobei die Einfangquerschnitte der Defekte logarithmisch im Bereich von $\sigma_{e/h} = 10^{-17} \dots 10^{-14} \text{ cm}^2$ verteilt werden. Weitere Parameter wurden wie in Abb. 2.9 gewählt. In zwei Dekaden (gestrichelte Linien) ist ein Zugewinn von $\approx 2.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in der Dotierdichte zu verzeichnen (li.). Die Beleuchtungstemperaturen sind farbig zugeordnet. Die gestrichelten Linien (re.) stellt den Übergangsbereich dar.

Defekte mit kleinerer Übergangsrate erst zu späteren Zeiten umgeladen werden können. Der Zugewinn an Dotierdichte $\Delta N_{A,a} = N_{A,a}^\infty - N_{A,a}^0$ entspricht dabei jedoch dem Zugewinn in Abb. 6.3, weil N_{sh} und N_T identisch gewählt wurden. In der halb-logarithmischen Auftragung ist die Dotierdichte im gesamten Übergangsbereich nahezu linear, was bedeutet, dass in jeder Dekade gleich viel Zugewinn verzeichnet wird. Dies ist verständlich, denn die Einfangquerschnitte und somit auch die Übergangsraten $\nu_{tot}(i)$ der metastabilen Defekte wurden logarithmisch verteilt. Daher trifft dies auch für die Übergangsbereiche der einzelnen metastabilen Defekte zu. Somit wird in jeder Dekade die gleiche Anzahl an metastabilen Defekten umgewandelt. Da jedem metastabilen Defekt die gleiche Defektdichte zugeordnet wurde, bleibt der Zugewinn an Dotierdichte pro Dekade gleich ($dN_{A,a}/d(\log(t)) = const$). Anhand der vorgegebenen Parameter kann der Zugewinn pro Dekade berechnet werden. Es verteilen sich 25 metastabile Defekte linear auf etwa sieben Dekaden, das heißt, es gibt pro Dekade etwa 3.6 metastabile Defekte. Jeder metastabile Defekt besitzt eine Defektdichte von $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, entsprechend werden pro metastabilem Defekt $2\Delta f_A(i)N_T(i) = 2 \cdot 0.8 \cdot 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} = 3.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ umgewandelt. Im Bereich von zwei Dekaden werden folglich 7.2 metastabile Defekte umgewandelt, was einem Zugewinn an Dotierdichte von $\approx 2.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gleichzusetzen ist. Dies kann im linken Teil von Abb. 6.6 im Bereich von $10^{-2} - 10^0 \text{ s}$ (gestrichelte Linien) abgelesen werden. In der doppelt-logarithmischen Darstellung hingegen sind die $N_{A,a}(t)$ -Graphen konkav gekrümmt. Das Temperaturverhalten äußert sich in einer äquidistanten Verschiebung der $N_{A,a}(t)$ -Graphen auf der logarithmischen Zeitskala, weil die Beleuchtungstemperaturen $T_{LS} = 120, 146, 176, 221$ und 298 K gemäß eines BOLTZMANN-aktivierten Prozesses linear auf der $1/T_{LS}$ -Skala verteilt wurden.

Wird die Übergangsrate durch die Energiebarriere variiert, ist im Gegensatz zur Verteilung der Einfangquerschnitte die Anzahl der Dekaden des Übergangsbereichs temperaturabhängig. Angenommen, die Einfangquerschnitte sowie die Defektdichte sind für jeden metastabilen Defekt identisch und die Energiebarrieren sind linear im Bereich von $\Delta E_1 = 0.0 - 0.2 \text{ eV}$ verteilt, ist das Verhältnis der kleinsten zur größten Übergangsrate bei 298 K gleich $\nu_{tot}(\Delta E_1 = 0.2 \text{ eV})/\nu_{tot}(\Delta E_1 = 0) = 10^{-4}$, wohingegen es gleich 10^{-9} bei 120 K ist. Dies führt dazu, dass die $N_{A,a}(t)$ -Graphen in der einfach-logarithmischen Darstellung zwar stets linear im Übergangsbereich sind, allerdings spalten sie aufgrund unterschiedlicher Anstiege auf. Somit ist die Energiebarriere bei höheren Beleuchtungszeiten größer, weswegen der horizontale Abstand zwischen den Graphen größer als zu niedrige-

ren Beleuchtungszeiten ist. Die $N_{A,a}(t)$ -Graphen sind auch in diesem Fall in der doppelt-logarithmischen Darstellung konkav gekrümmt.

Durch die Annahme einer Verteilung von metastabilen Defekten mit verschiedenen Übergangsraten $\nu_{tot}(i)$ kann zwar der Übergangsbereich (s. Abb. 6.3) verlängert werden, jedoch besteht weiterhin die Frage, warum die experimentell bestimmten $N_{A,a}(t)$ -Graphen linear in der doppelt-logarithmischen Darstellung sind. Dass metastabile Messungen, welche wie gestreckte Exponentialfunktionen verlaufen, mit einer Verteilung von Defektdichten erklärt werden können, wurde von JACKSON [66] und von CRANDALL [67] gezeigt. Deswegen wurde zusätzlich zur Verteilung der Einfangquerschnitte eine Verteilung der Defektdichte der einzelnen metastabilen Defekte eingeführt. Jeder Defekt besitzt eine Übergangsrate $\nu_{tot}(i)$ und eine metastabile Defektdichte $N_T(i)$, welche in die Dotierdichte (Gl. 6.27) durch $N_{A,a}^0(i)$ und $N_{A,a}^\infty(i)$ eingeht. Auch hierbei gibt es wiederum eine Vielzahl an möglichen Verteilungen. Daher wird sich auf die beschränkt, welche im Einklang mit den experimentellen bestimmten $N_{A,a}(t)$ -Graphen zu einem linearen Verhalten in der doppelt-logarithmischen Darstellung führt. Hierfür müssen die Defektdichten $N_T(i)$ ähnlich wie die Einfangquerschnitte $\sigma_{e/h}(i)$ logarithmisch verteilt werden, was in Abb. 6.7 (li.) dargestellt ist. Zusätzlich zeigt die obere Abszisse die Übergangsraten $\nu_{tot}(i)$, welche quadratisch von den Einfangquerschnitten abhängen. Entscheidend ist dabei, dass die metastabilen Defekte mit großer Übergangsrate eine etwas kleinere Defektdichte haben als die metastabilen Defekte mit kleiner Übergangsrate. Das heißt, metastabile Defekte, die zu großen Beleuchtungszeiten umgeladen werden (s. Pfeil in Abb. 6.7), besitzen eine höhere Defektdichte als die metastabilen Defekte, die bereits umgeladen wurden. Die Defektdichten zum Ende der Beleuchtungsdauer sind ungefähr dreimal so groß wie die zu Beginn. Im rechten Teil der Abbildung 6.7 sind die $N_{A,a}(t)$ -Graphen in der doppelt-logarithmischen Darstellung gezeigt. Wie bereits angedeutet, verlaufen sie im Übergangsbereich linear. Für die Untergrund-Dotierdichte und die metastabile Defektdichte wurde $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gewählt (weitere Parameter wie in Abb. 2.9). Da die Energiebarrieren für alle metastabilen Defekte identisch gewählt wurden, sind die $N_{A,a}(t)$ -Graphen durch die Beleuchtungstemperaturen äquidistant auf der logarithmischen Zeitskala verschoben.

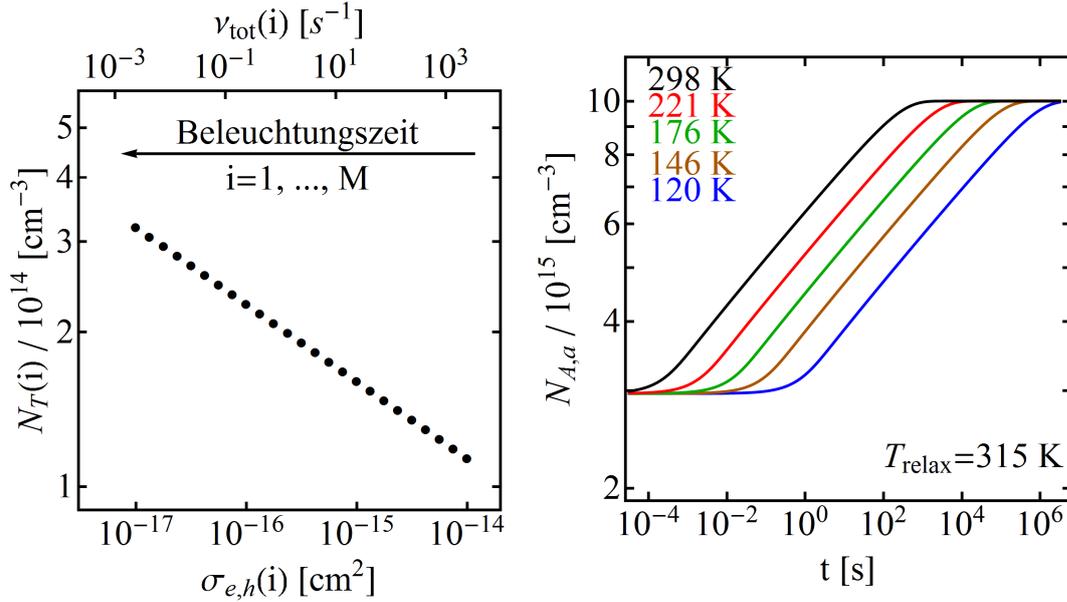


Abb. 6.7: Verteilung der Einfangquerschnitte $\sigma_{e/h}(i)$ und der Defektdichten $N_T(i)$ (li.) der metastabilen Defekte mit Index $i = 1, \dots, M$ in einer doppelt-logarithmischen Darstellung. Die Einfangquerschnitte gehen quadratisch in die Übergangsrate $\nu_{tot}(i)$ ein, wobei metastabile Defekte mit großen/kleinen Übergangsraten zu kleinen/großen Beleuchtungszeiten (oberer Pfeil) umgeladen werden. Zeitabhängige QNR-Lösung in einem erweiterten LANY-ZUNGER-Modell (re.) für die Dotierdichte $N_{A,a}$ in einer doppelt-logarithmischen Darstellung mit Parametern: $N_{sh} = N_T = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $\Delta n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Die Einfangquerschnitte und die Defektdichten der metastabilen Defekte sind logarithmisch verteilt (s. li.). Weitere Parameter wurden wie in Abb. 2.9 gewählt.

6.2.4 Anpassungen im erweiterten LANY-ZUNGER-Modell

Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse aus dem vorherigen Kapitel 6.2.3 werden nun die gemessenen Transienten der Dotierdichte abhängig von der Beleuchtungstemperatur angepasst. Die Parameter wurden hierbei per Hand variiert. Die Transienten der Dotierdichte sind in der doppelt-logarithmischen Darstellung durch logarithmisch verteilte Übergangsraten und Defektdichten linear. Zunächst wird bei der Anpassung die Energiebarriere ΔE_1 aller metastabilen Defekte konstant gehalten, weswegen die berechneten Transienten durch die unterschiedlichen Beleuchtungstemperaturen auf der logarithmischen Zeitskala äquidistant verschoben sind. Sind die experimentell bestimmten Transienten der unterschiedlichen Beleuchtungstemperaturen jedoch nicht äquidistant zueinander verschoben, hat sich die Temperaturaktivierung (ΔE_1) verändert. Das heißt, in diesen Fällen muss zusätzlich die Energiebarriere linear variiert werden. Weiterhin ist es bei einigen Proben nötig, einen zusätzlichen metastabilen Defekt mit niedrigen Einfangquerschnitt-

ten ($\sigma_{e/h}(0)$) und hoher Defektdichte ($N_T(0)$) einzuführen. Dieser ist durch $i = 0$ indiziert und kompensiert den initialen Sprung in der Dotierdichte. Dadurch kann die Verteilung der Einfangquerschnitte der weiteren metastabilen Defekte ($i > 0$) kleiner gewählt werden. Der Übergangsbereich dieses metastabilen Defektes befindet sich bei kleinen Zeiten (< 1 s), welche im Experiment nicht wahrgenommen werden können.

In Tab. 6.1 sind die Parameter für die GGI-Variation Nantes/ZSW aufgelistet. Neben der Verteilung der Defektdichte ($N_T(1) \dots N_T(M)$) ist die summierte Defektdichte $N_T = \sum_{i=0/1}^M N_T(i)$ angegeben. Die Summe läuft von 1 ... M für Proben ohne initialen Sprung und von 0 ... M für Proben mit initialem Sprung in der Dotierdichte. In Abb. 6.8 ist das Ergebnis für die Probe Nantes GGI=0.0 aufgetragen. Im rechten Teil der Abb. sind die Anteile an Akzeptoren der einzelnen Defekte für die Beleuchtungstemperaturen 120 (blau) und 298 K (schwarz) dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die logarithmische Verteilung der Einfangquerschnitte zu einer logarithmischen Verteilung der Übergangsraten führt (s.

Parameter	Nantes GGI=0.0	ZSW GGI=0.32	Nantes GGI=1.0
Δn (cm ⁻³)	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²
M	21	21	21
E_{TR} (meV)	260	260	300
$\Delta E_1(i)$ (meV)	40	70	180 ... 0
N_{sh} (cm ⁻³)	$2.1 \cdot 10^{15}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^{15}$
N_T (cm ⁻³)	$2.4 \cdot 10^{15}$	$5.8 \cdot 10^{15}$	$4.5 \cdot 10^{15}$
$N_T(i)$ (cm ⁻³)	0.5 ... $2.2 \cdot 10^{14}$	1.4 ... $3.6 \cdot 10^{14}$	0.7 ... $2.7 \cdot 10^{14}$
$\sigma_{e/h}(i)$ (cm ²)	$1.8 \cdot 10^{-20} \dots 5.7 \cdot 10^{-23}$	$1.3 \cdot 10^{-19} \dots 4.1 \cdot 10^{-23}$	$1.2 \cdot 10^{-17} \dots 1.9 \cdot 10^{-23}$
$N_T(0)$ (cm ⁻³)	-	$9.0 \cdot 10^{14}$	$1.4 \cdot 10^{15}$
$\sigma_{e/h}(0)$ (cm ²)	-	$2.0 \cdot 10^{-18}$	$7.2 \cdot 10^{-17}$

Tab. 6.1: Parameter der zeitabhängigen QNR-Lösung in einem erweiterten LANY-ZUNGER-Modell als Anpassung der gemessenen $N_{A,a}(t)$ -Graphen der GGI-Variation Nantes/ZSW. Δn Überschusskonzentration der Elektronen durch Beleuchtung, M Anzahl der Defekte mit unterschiedlichen metastabilen Eigenschaften, $\Delta E_1(i)$ Energiebarriere eines Defekts, N_{sh} Untergrund-Dotierdichte, N_T summierte Defektdichte, $N_T(i)$ Defektdichte eines Defekts, $\sigma_{e/h}(i)$ Einfangquerschnitte der Ladungsträger eines Defekts. $\Delta E(i)$ ist linear verteilt: $\Delta E(1) \dots \Delta E(M)$ und $N_T(i)$ (sowie $\sigma_{e/h}(i)$) ist logarithmisch verteilt (s. Gl. 6.29): $N_T(1) \dots N_T(M)$. Die Proben ZSW GGI=0.32 und Nantes GGI=1.0 besitzen einen initialen Sprung in der Dotierdichte, der durch den Defekt mit Index $i = 0$ realisiert wird.

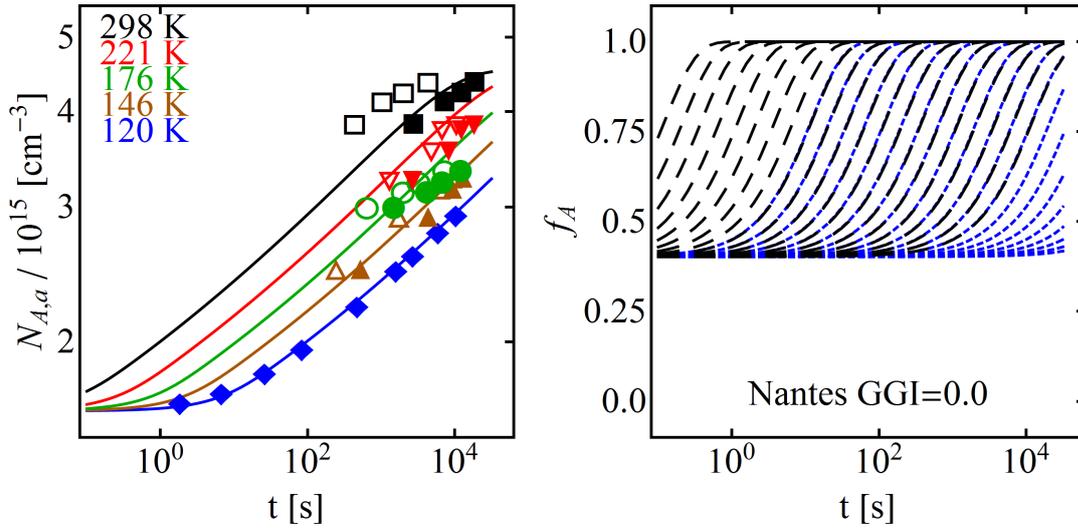


Abb. 6.8: Zeitabhängige QNR-Lösung (Graphen) in einem erweiterten LANY-ZUNGER-Modell (Parameter s. Tab. 6.1) als Anpassung der gemessenen $N_{A,a}(t)$ -Graphen (Symbole) der Probe Nantes GGI=0.0 (li.). Leere/volle Symbole stellen die Ergebnisse im *No Ramp-/Total Ramp*-Zeitmaß dar. Anteile an Akzeptoren f_A (re.) für jeden metastabilen Defekt bei Beleuchtungstemperaturen von 120 (blau) und 298 K (schwarz).

Gln. 2.35-2.38). Ferner verschiebt sich der Übergangsbereich jedes Defektes durch Erhöhung der Beleuchtungstemperaturen zu kleineren Zeiten. Im linken Teil der Abb. sind die Dotierdichten in den *No Ramp-/Total Ramp*-Zeitmaßen sowie die berechneten Transienten der Dotierdichte für die verschiedenen Beleuchtungstemperaturen wiedergegeben. Als Ausgangspunkt der Anpassung wurde die Messung bei 120 K (blaue Symbole) verwendet, welche durch den blauen Graphen sehr gut nachgebildet wird. Auch die Messungen bei höheren Beleuchtungstemperaturen können durch Verschiebung des blauen Graphen auf der logarithmischen Zeitskala gut angepasst werden, woraus eine konstante Energiebarriere von $\Delta E_1 = 40 \text{ meV}$ geschlussfolgert werden kann. Die Anpassungen der Proben ZSW GGI=0.3 und Nantes GGI=1.0 sind in Abb. 6.9 illustriert. Auch die Probe ZSW GGI=0.3 (li.) konnte mit einer konstanten Energiebarriere von $\Delta E_1 = 70 \text{ meV}$ erfolgreich angepasst werden. Hierbei wird jedoch angenommen, dass das N1-Signal sowohl die Messung bei 298 als auch bei 221 K verfälscht. Für die Probe Nantes GGI=1.0 (re.) wird eine Änderung der Energiebarriere von 180 meV auf 0 vorgegeben, damit die Graphen bei hohen Beleuchtungsdauern zusammenlaufen. Der initiale Sprung der Dotierdichte beider Proben nach lediglich 5 s Beleuchtung bei 120 K wird durch einen Defekt mit hoher Defektdichte und großen Einfangquerschnitten realisiert.

In Tab. 6.2 sind die Parameter der $N_{A,a}(t)$ -Anpassung gemäß des erweiterten LANY-

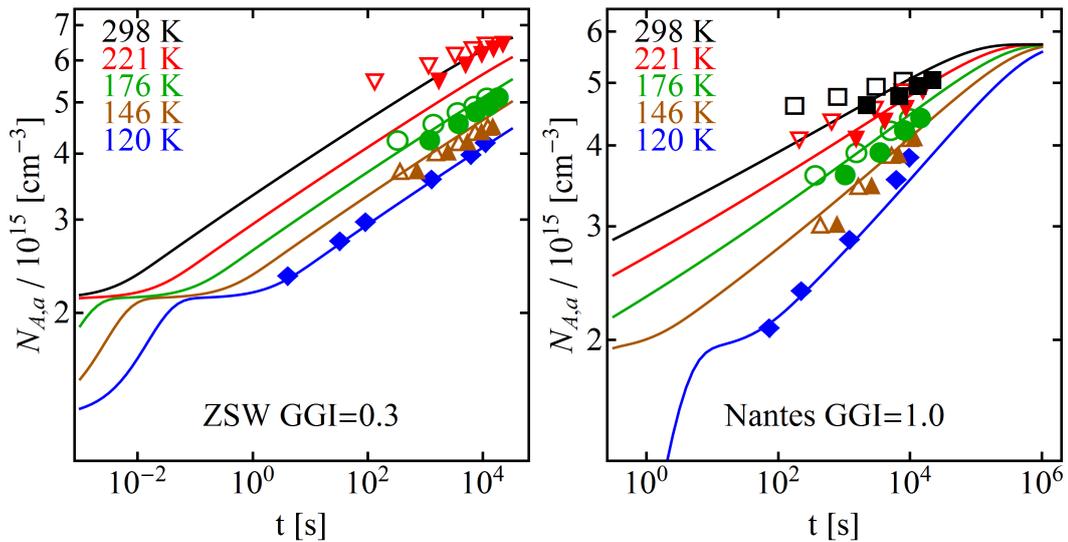


Abb. 6.9: Zeitabhängige QNR-Lösung (Linien) in einem erweiterten LANY-ZUNGER-Modell (Parameter s. Tab. 6.1) als Anpassung der gemessenen $N_{A,a}(t)$ -Graphen (Symbole) der Proben ZSW GGI=0.3 (li.) und Nantes GGI=1.0 (re.). Leere/volle Symbole stellen die Ergebnisse im *No Ramp-/Total Ramp*-Zeitmaß dar. Der initiale Sprung in der Dotierdichte zu kleinen Zeiten beider Proben wird durch einen metastabilen Defekt mit hoher Defektdichte und großen Einfangquerschnitten realisiert.

ZUNGER-Modells für die GGI-Variation MLU und für die Se/Me-Variation MLU aufgelistet. Dabei wird sich auf die Parameter $\Delta E_1(i)$, $\sigma_{e/h}(i)$ und N_T beschränkt. Die Anpassungen wurden sowohl für die $N_{A,a}(t)$ -Daten der *C-f*-Messungen als auch für die $N_{A,a}(t)$ -Daten der *C-V*-Messungen bei $V = 0$ durchgeführt. Grafische Darstellungen sind im Anhang in Abb. D.1 - D.3 zu finden. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens der $N_{A,a}(t)$ -Daten der *C-V*- und DLCP-Messungen bei $V = 0$ wird auf die Anpassung der $N_{A,a}(t)$ -Daten der DLCP-Messungen bei $V = 0$ verzichtet. Im Gegensatz zur GGI-Variation Nantes/ZSW zeigen alle Proben der zwei MLU Variationen zusammenlaufende Dotierdichte-Transienten, was nur durch eine Verteilung der Energiebarriere erklärt werden kann. Die höchste Energiebarriere weist die Probe MLU GGI=0.52 mit $\Delta E_1(1) = 180$ meV auf. Ferner zeigen mehrere Proben eine verschwindende Energiebarriere für hohe Beleuchtungszeiten, was bereits bei der Probe Nantes GGI=1.0 auftrat. Die Differenz der größten und kleinsten Energiebarriere ist mindestens 20 meV (MLU GGI=0.18) und höchstens 150 meV (MLU GGI=0.52 und GGI=0.78). In der GGI-Variation Nantes/ZSW ergab die Probe mit mittlerem GGI die höchste metastabile Defektdichte. Dieser Trend kann in der Variation der MLU bestätigt werden. Interessanterweise vermitteln die Parameter der Se/Me-Variation ein nahezu konstantes Verhalten, wohingegen die Parameter bei verändertem GGI stark streuen.

Parameter	MLU	MLU	MLU	MLU	
	GGI=0.18	GGI=0.33	GGI=0.52	GGI=0.78	
$\Delta E_1(i)$ (meV)	70 ... 40	120 ... 0	170 ... 20	130 ... 0	C - f
$\sigma_{e/h}(1)$ (cm ²)	$1.5 \cdot 10^{-20}$	$1.7 \cdot 10^{-19}$	$2.3 \cdot 10^{-18}$	$5.5 \cdot 10^{-19}$	
$\sigma_{e/h}(M)$ (cm ²)	$3.8 \cdot 10^{-23}$	$2.7 \cdot 10^{-23}$	$1.2 \cdot 10^{-23}$	$8.7 \cdot 10^{-23}$	
N_T (cm ⁻³)	$4.0 \cdot 10^{-15}$	$5.7 \cdot 10^{-15}$	$5.2 \cdot 10^{-15}$	$4.5 \cdot 10^{-15}$	
$\Delta E_1(i)$ (meV)	80 ... 60	140 ... 20	180 ... 30	150 ... 0	C - $V(V=0)$
$\sigma_{e/h}(1)$ (cm ²)	$2.5 \cdot 10^{-20}$	$3.2 \cdot 10^{-19}$	$4.5 \cdot 10^{-18}$	$9.5 \cdot 10^{-19}$	
$\sigma_{e/h}(M)$ (cm ²)	$9.9 \cdot 10^{-23}$	$6.6 \cdot 10^{-23}$	$3.6 \cdot 10^{-23}$	$7.5 \cdot 10^{-23}$	
N_T (cm ⁻³)	$7.2 \cdot 10^{-15}$	$9.1 \cdot 10^{-15}$	$10.0 \cdot 10^{-15}$	$8.2 \cdot 10^{-15}$	
Parameter	MLU	MLU	MLU	MLU	
	Se/Me=2	Se/Me=3	Se/Me=5	Se/Me=7	
$\Delta E_1(i)$ (meV)	80 ... 20	90 ... 10	90 ... 10	90 ... 20	C - f
$\sigma_{e/h}(1)$ (cm ²)	$3.5 \cdot 10^{-20}$	$5.0 \cdot 10^{-20}$	$4.5 \cdot 10^{-20}$	$8.3 \cdot 10^{-20}$	
$\sigma_{e/h}(M)$ (cm ²)	$1.1 \cdot 10^{-23}$	$1.6 \cdot 10^{-23}$	$2.3 \cdot 10^{-23}$	$1.7 \cdot 10^{-23}$	
N_T (cm ⁻³)	$5.2 \cdot 10^{-15}$	$7.2 \cdot 10^{-15}$	$5.1 \cdot 10^{-15}$	$5.5 \cdot 10^{-15}$	
$\Delta E_1(i)$ (meV)	120 ... 60	-	120 ... 50	120 ... 50	C - $V(V=0)$
$\sigma_{e/h}(1)$ (cm ²)	$1.6 \cdot 10^{-19}$	-	$3.0 \cdot 10^{-19}$	$2.0 \cdot 10^{-19}$	
$\sigma_{e/h}(M)$ (cm ²)	$5.1 \cdot 10^{-23}$	-	$7.5 \cdot 10^{-23}$	$6.3 \cdot 10^{-23}$	
N_T (cm ⁻³)	$6.4 \cdot 10^{-15}$	-	$6.3 \cdot 10^{-15}$	$7.1 \cdot 10^{-15}$	

Tab. 6.2: Parameter der zeitabhängigen QNR-Lösung in einem erweiterten LANY-ZUNGER-Modell als Anpassung der gemessenen $N_{A,\alpha}(t)$ -Graphen der GGI-Variation MLU und der Se/Me-Variation MLU. Für alle Proben wurde eine feste Anzahl an metastabilen Defekten von $M = 21$ und die Überschusskonzentration von $\Delta n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ vorgegeben. $\Delta E_1(i)$ ist die Energiebarriere, $\sigma_{e/h}(1, M)$ sind die Einfangquerschnitte der Ladungsträger des Defektes $i = 1, M$ und N_T ist die summierte Defektdichte der metastabilen Defekte. $\Delta E(i)$ ist linear verteilt: $\Delta E(1) \dots \Delta E(M)$ und $\sigma_{e/h}(i)$ ist logarithmisch verteilt (s. Gl. 6.29): $\sigma_{e/h}(1) \dots \sigma_{e/h}(M)$. Die Defektdichten sind ebenfalls logarithmisch verteilt. Auf Angabe weiterer Parameter wird verzichtet. Die letzte Spalte ordnet die Parameter den $N_{A,\alpha}(t)$ -Daten der C - f - und der C - $V(V = 0)$ -Messung zu. Die Dotierdichte-Profile der Probe MLU Se/Me=3 konnten wegen Kontaktierungsproblemen nicht untersucht werden.

Kapitel 7: Diskussion

7.1 Zusammenhang zwischen Kapazität und Leerlaufspannung

In dieser Arbeit wurde die zeitliche Entwicklung der Leerlaufspannung unter kontinuierlicher Rotlichtbeleuchtung bei Raumtemperatur untersucht. Die Änderungen der Leerlaufspannungen wurden auf Änderungen der Kapazität des ZnO/CdS/CIGSe-Schichtstapels zurückgeführt. Die Kapazität der Solarzelle gibt bei den richtigen Bedingungen Aufschluss über die Dotierdichte des Absorbers. Diesen Bedingungen entsprechend, muss die Kapazität der Solarzelle bei niedrigen Temperaturen von etwa 120 K im Dunkeln gemessen werden. Um dennoch die Beleuchtung im Zustand offener Klemmen bei Raumtemperatur zu gewährleisten, wurde das Messprozedere in Kap. 3.6 vorgeschlagen. Dabei wird die Probe abwechselnd unter Beleuchtung auf die Messtemperatur abgekühlt, um die Kapazität im Dunkeln zu messen und im Anschluss unter Beleuchtung auf die Beleuchtungstemperatur erwärmt, um den Zustand der V_{oc} -Transiente einzunehmen. Danach startet das Messprozedere von vorn. Dass der Zustand der Solarzelle sich trotz des Abkühlens und Aufheizens nicht signifikant vom Zustand der V_{oc} -Transiente bei Raumtemperatur unterscheidet, liegt daran, dass die metastabilen Umwandlungsprozesse bei tiefen Temperaturen langsamer verlaufen. Somit sind Änderungen des Zustands der Probe innerhalb der Abkühl- und Aufheizphasen gering. Zusätzlich wurde durch das Abkühlen und Aufheizen unter Beleuchtung gewährleistet, dass sich die unterschiedlichen metastabilen Phänomene so wenig wie möglich miteinander vermischen. Aus dem zeitlichen Verlauf der Dotierdichte konnte dann das Zeitverhalten der Leerlaufspannung bestimmt werden, indem ein dominanter Rekombinationsmechanismus vorgegeben wurde. Dieser konnte auf Grundlage des Vorzeichens des Anstiegs der V_{oc} -Transiente bestimmt werden. Hieraus ergaben sich die guten Übereinstimmungen zwischen gemessenen und berechneten V_{oc} -Transienten in Kap. 5.4.

7.2 Analyse der Dotierdichte-Profile

Die in Kapitel 5.2 eingeführten wichtigsten qualitativen Merkmale (a) - (f) der C - V - und der DLCP-Profile (Dotierdichte-Verteilungen) werden nun in Hinblick auf die gewonnenen Erkenntnisse der zeitabhängigen Simulationen im vorherigen Kapitel diskutiert:

- (a) Sowohl die C - V - als auch die DLCP-Dichte steigen systematisch mit steigender Beleuchtungszeit und -dauer im Bereich mittlerer z an (s. Abb. 5.10 (a)).

Dies ist angesichts der C - f -Messungen zu erwarten, denn die Weite der Raumladungszone im Dunkeln, die die Kapazität bestimmt, wird während der Messung aufgrund der steigenden Dotierdichte kleiner. Somit verschiebt sich auch innerhalb einer C - f -Messung der Bereich, aus dem die Dotierdichte bestimmt wird, in Richtung CdS. Dieses Ergebnis zeigt, dass insbesondere außerhalb der Raumladungszone unter Beleuchtung bei offenen Klemmen ($V = V_{oc}$) Donator-Akzeptor-Umwandlungen stattfinden. Außerhalb der Raumladungszone liegen im Sinne des LANY-ZUNGER-Modells im relaxierten Zustand die meisten metastabilen Defekte in Donator-Konfiguration vor, wohingegen innerhalb der Raumladungszone aufgrund der höheren Elektronendichte mehr metastabile Defekte in Akzeptor-Konfiguration vorhanden sind [45]. Durch Beleuchtung können lediglich Donatoren in Akzeptoren umgewandelt werden, sodass die größten Änderungen des Ladungszustands der metastabilen Defekte außerhalb der Raumladungszone unter Beleuchtung zu erwarten sind. Dies findet in einem Bereich mittlerer z statt, da die Raumladungszone unter Beleuchtung bei $V = V_{oc}$ sehr viel kleiner als im Dunkeln bei $V = 0$ ist. Ferner deutet Merkmal (a) daraufhin, dass die Generation von Ladungsträgern durch Beleuchtung zu einer nahezu homogenen Verteilung der Überschusskonzentration von Elektronen Δn führt, wovon in den Simulationen des zeitabhängigen LANY-ZUNGER-Modells (vgl. Kap. 6.2) stets ausgegangen wird.

- (b) Sowohl die C - V - als auch die DLCP-Dichte sind im relaxierten Zustand im Bereich mittlerer z am niedrigsten und steigen für kleine sowie für große z stark an (s. Abb. 5.10 (b)).

Die zusätzliche Ladung nahe der Grenzfläche CdS/CIGSe kann durch nichtmetastabile Defekte und durch metastabile Defekte in Akzeptor-Konfiguration entstehen. Letztere treten in großer Anzahl im Bereich von $0 < z < z_1$ (vgl. Kap. 2.5.4) auch im relaxierten Zustand auf. Die Ergebnisse der Dotierdichte-Profile deuten darauf hin, dass z_1 für alle verwendeten Proben kleiner als 100 nm sein muss, was in Einklang mit den Simulationen steht, bei denen im Schichtstapel des pn-Übergangs 100 nm intrinsisches ZnO berücksichtigt wurde (vgl. Kap. 6.2.2). Für große z ist im Rahmen des LANY-ZUNGER-Modells eine niedrige Dotierdichte im relaxierten Zustand zu erwarten, da ein Großteil der metastabilen Defekte in Donator-Konfiguration vorliegt. Deswegen ist das Ansteigen der Dotierdichte nur durch den parasitären Einfluss von tiefen Defekten zu erklären [53]. Die negative

DC-Spannung führt zur Ionisierung nichtmetastabiler Defekte in einem größeren Bereich nahe der Grenzfläche CdS/CIGSe, wodurch die Raumladung signifikant steigt.

- (c) Sowohl die C - V - als auch die DLCP-Dichte steigen bei zunehmender Beleuchtungszeit und -temperatur für kleine z nicht so stark wie für große z an (s. Abb. 5.10 (c)).

Das Auftreten dieses Merkmals ist in einem ausgedehnten Bereich mit positiven (z klein) und negativen (z groß) Gleichspannungen zu beobachten, weswegen der parasitäre Einfluss von tiefen Defekten als mögliche Ursache ausgeschlossen werden kann. Merkmal (a) ist bereits als ein Indiz für das LANY-ZUNGER-Modell zu werten, allerdings wird in diesem bei einem einzigen und homogen verteilten metastabilen Defekt erwartet (vgl. Kap. 6.2.1 und 6.2.2), dass das Dotierdichte-Profil nach Langzeitbeleuchtung homogen im gesamten Absorber wird (vgl. Abb. 6.5). Merkmal (c) widerspricht dieser Eigenschaft. Für eine mögliche Interpretation dieses Merkmals ist anzunehmen, dass metastabile Defekte mit unterschiedlichen Defektdichten an unterschiedlichen Positionen im Absorber auftreten. Dabei spielt es keine Rolle, ob sich der Defekttyp ändert. Aus einer Verallgemeinerung dieser Annahme folgt, dass in CIGSe-Solarzellen metastabile Defekte vorkommen, deren Eigenschaften, wie Defektdichte oder Übergangsrate, sich unterscheiden können. Diese Hypothese ist bereits in den zeitabhängigen Simulationen des erweiterten LANY-ZUNGER-Modells (vgl. Kap. 6.2.3) verwendet worden, um die berechneten und gemessenen $N_{A,a}(t)$ -Graphen in Einklang zu bringen.

Um die Ortsabhängigkeit der Profile besser zu verstehen, ist es interessant, den GGI-Gradient der Proben zu untersuchen. Dieser wurde mittels *time-of-flight secondary ion mass spectroscopy* (ToF-SIMS) für eine Probe der MLU mit 2.8 μm Schichtdicke und einem mittlerem GGI (EDX) von 31.5 % bestimmt [68]. Der GGI steigt innerhalb der ersten $\sim 100 - 200$ nm von etwa 30 auf 32 % und sinkt dann linear auf etwa 24 % bis zu einem Abstand von der Grenzfläche zum CdS von $\sim 750 - 850$ nm. Erst für größere Abstände steigt der GGI wieder an, sodass er am Rückkontakt etwa 41 % ist. Das heißt, die Profile der Dotierdichte im Bereich von $\sim 100 - 900$ nm sind im Wesentlichen von der fallenden Flanke des GGIs geprägt. In der Nähe der Grenzfläche zum CdS ist somit die Dichte der Galliumatome wesentlich größer als die der Indiumatome, wohingegen sich die Konzentrationen von Indium und Gallium tiefer im Absorber genau entgegengesetzt verhalten. Potentielle metastabile Defekte, die Indium- beziehungsweise Galliumatome beinhalten, sind In_{Cu} und Ga_{Cu} [42, 47]. Deren Dichten müssen aufgrund des ortsabhängigen GGIs ebenfalls ortsabhängig sein, sodass im vorderen Bereich mehr metastabile Ga_{Cu} -Defekte

und im hinteren Bereich mehr metastabile In_{Cu} -Defekte zu erwarten sind. Da an der GGI-Variation Nantes/ZSW die C - V - und DLCP-Messungen nicht durchgeführt wurden, bleibt offen, ob Proben ohne GGI-Gradient (z.B. Nantes GGI=0.0 und GGI=1.0) das Merkmal (c) ebenfalls aufweisen können. Dieses Merkmal muss jedoch nicht notwendigerweise auf der Grundlage eines variierenden GGIs interpretiert werden. Die physikalischen Ursachen der unterschiedlichen Eigenschaften metastabiler Defekte (hier: Defektdichte) werden im folgenden Kapitel diskutiert.

- (d) Sowohl im C - V - als auch im DLCP-Profil sind zwei Minima in der Dotierdichte zu erkennen, welche ein unterschiedliches Verhalten bei steigender Beleuchtungszeit aufweisen (s. Abb. 5.10 (d)).

Die unterschiedliche zeitliche Entwicklung der zwei Dotierdichte-Minima kann mit Hilfe der Interpretation von Merkmal (c) gemäß dem erweiterten LANY-ZUNGER-Modell (vgl. Kap. 6.2.3) erklärt werden. Das Minimum bei kleinerem z geht mit einem metastabilen Defekt einher, der eine niedrige Defektdichte, jedoch eine sehr hohe Übergangsrate besitzt. Im Gegensatz dazu treten tiefer im Absorber metastabile Defekte mit niedriger Übergangsrate aber hoher Defektdichte auf. Somit entwickelt sich das erste Minimum sehr viel schneller als das zweite. Ebenso kann der initiale Sprung der Dotierdichte (vgl. Abb. 6.9), der im Experiment nicht genauer aufgelöst werden kann, durch einen metastabilen Defekt mit großer Übergangsrate interpretiert werden.

- (e) Das C - V -Profil für große z weist gegenüber dem DLCP-Profil eine signifikant kleinere Dotierdichte auf (s. Abb. 5.10 (e)).

Die Differenzen zwischen beiden Profilen können durch den statischen Beitrag eines tiefen nichtmetastabilen Defekts entstehen, der positiv geladen sein muss, weil die Kapazität in der C - V -Messung erkennbar sinkt. Dieser Beitrag wird zwar in der C - V -, jedoch nicht in der DLCP-Messung aufgenommen.

- (f) In der Regel ist die C - V -Dichte um einen Faktor $\sim 1 - 2$ größer die DLCP-Dichte (s. Abb. 5.10 (f)).

Differenzen zwischen beiden Messmethoden entstehen laut HEATH *et al.* durch die unterschiedliche Sensitivität für Defekte an der Grenzfläche CdS/CIGSe [55]. Somit wird bei der C - V -Messung zusätzlich eine Defektdichte an der Grenzfläche CdS/CIGSe detektiert, welche in der DLCP-Messung nicht wahrgenommen werden kann.

7.3 Analyse der zeitabhängigen Simulationen

Kupfer-Migration

Im Folgenden wird gezeigt, dass die beleuchtungsabhängigen Experimente dieser Arbeit im Rahmen eines Kupfer-Migrationsmodells nicht zu verstehen sind. Die experimentell beobachteten Phänomene können bei niedrigen Temperaturen um 120 K stattfinden und innerhalb kurzer Zeitspannen große Änderungen im Absorber herbeiführen. Ein gutes Beispiel hierfür ist die zeitliche Entwicklung des Minimums der Dotierdichte bei $z = 0.4 \mu\text{m}$ der Probe MLU GGI=0.18. Die Dotierdichte in diesem Minimum ist nach lediglich 5 s Rotlicht bei 120 K dreimal so groß wie der relaxierte Wert (vgl. Merkmal (d) in Abb. 5.10). Diffusion ist im Allgemeinen BOLTZMANN-aktiviert, das heißt, die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante ist durch eine Aktivierungsenergie E_a bestimmt. In der Literatur werden hier verschiedene Angaben mit $E_a = 0.2 - 1.26 \text{ eV}$ [4] gemacht, wobei Aktivierungsenergien mit über einem Elektronenvolt häufiger berichtet werden. Ausgehend vom kleinsten Wert $E_a = 0.2 \text{ eV}$ und der angenommenen Diffusionskonstante $D_{Cu}(T = 300 \text{ K}) = 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für Raumtemperatur in Kapitel 6.1 ergibt sich eine Diffusionskonstante von $D_{Cu}(T = 120 \text{ K}) = 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Folglich ist bei 120 K die Diffusion um den Faktor 10^5 langsamer. Der stationäre Gleichgewichtswert $N_{A,a}^\infty$ (s. Kap. 6.1) stellt sich somit im Kupfer-Migrationsmodell erst nach 10^{11} s ein. Ist die Aktivierungsenergie größer, muss dieser Faktor ebenfalls steigen, weshalb Diffusion bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 120 K in Zeitskalen der Experimentierdauer nicht stattfinden kann. Ferner ergab die Analyse des Kupfer-Migrationsmodells, dass die Dotierdichte für ein festes z innerhalb des Bereiches $z_p < z < 1 \mu\text{m}$ (vgl. Kap. 6.1) ein Maximum aufweisen muss. Dieses lokale Maximum entsteht durch das gleichzeitige Zerfallen und Verschieben der p^+ -Schicht, wobei sich das Maximum der Dotierdichte in Richtung Absorberinneres bewegt. Dieser Verlauf muss in den Profilen der Dotierdichte nachweisbar sein, was jedoch in den C - V - oder DLCP-Messungen nicht beobachtet wurde. Wie jedoch in Kapitel 3.7 angedeutet, ist die Migration von geladenen Teilchen eine mögliche Ursache, um die Langzeiteffekte des relaxierten Zustands verstehen zu können.

Defekte mit großer Gitterrelaxation

Das vorgeschlagene Modell von Defekten mit großer Gitterrelaxation von IGALSON und SCHOCK in Ref. [16] ist im Gegensatz zum Kupfer-Migrationsmodell besser geeignet, um die Summe an metastabilen Effekten innerhalb einer CIGSe-Solarzelle zu erklären. Die

ersten theoretischen Ausarbeitungen von LANY und ZUNGER beziehen sich speziell auf die Eigenschaften der Selenfehlstelle V_{Se} oder des Defektkomplexes $(V_{Se} - V_{Cu})$ [69, 45] und wurden später auf die Substitutionsatome (engl. *antisite defects*) In_{Cu} und Ga_{Cu} erweitert [42]. Die hier vorgestellte zeitabhängige Theorie des LANY-ZUNGER-Modells ist ebenfalls für V_{Se} und $(V_{Se} - V_{Cu})$ formuliert, jedoch ist die Erweiterung auf andere metastabile Defekttypen mit Übergangsraten $\nu_{tot} = \nu_0 \exp(\Delta E_1 / (K_B T))$ bereits enthalten.

Die zeitabhängige Beschreibung des LANY-ZUNGER-Modells ist bereits anspruchsvoll, wenn lediglich ein Defekttyp gemäß Ref. [45] verwendet wird, da durch die Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichten auch die Übergangsraten moduliert werden. Deswegen wurde zunächst die quasi-neutrale Region des Absorbers betrachtet. Die Relevanz der zeitabhängigen QNR-Lösung ist darin begründet, dass die Raumladungszone unter Beleuchtung bei $V = V_{oc}$ wesentlich kleiner als im Dunkeln ohne angelegte Spannung ist. Das heißt, die Umwandlungsprozesse unter Beleuchtung finden zum großen Teil außerhalb der Raumladungszone des Absorbers statt. Die zeitabhängige QNR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells ergibt eine exponentiell steigende Entwicklung der Dotierdichte unter Beleuchtung. Der Übergangsbereich (vgl. Abb. 6.3) umfasst zeitlich lediglich zwei Dekaden, wohingegen die gemessenen Dotierdichte-Transienten einen Übergangsbereich von mindestens sechs Dekaden zeigen. Das heißt, die zeitabhängige QNR-Lösung des LANY-ZUNGER-Modells (s. Kap. 6.2.1) ist nicht in der Lage die gemessenen Dotierdichte-Transienten zu erklären.

Im Anschluss wurde untersucht, ob Änderungen im Zeitverhalten des LANY-ZUNGER-Modells durch die Berücksichtigung der SCR zu erwarten sind. Die Simulationen zeigten, dass die Dotierdichte in der gesamten SCR größer als in der QNR ist, wobei sie für $z \rightarrow w_a$ kleiner wird und gegen den Wert der QNR strebt. In der zeitabhängigen Lösung des gesamten Absorbers mit SCR und QNR müssen beide Lösungen an der SCR-Grenze stetig ineinander übergehen. Somit ergibt sich aus der Berücksichtigung der SCR keine Änderung des Zeitverhaltens gegenüber der zeitabhängigen QNR-Lösung, jedoch eine inhomogene örtliche Verteilung der Dotierdichte durch die große Anzahl an metastabilen Defekten in Akzeptor-Konfiguration nahe der Grenzfläche CdS/CIGSe. Folglich ist auch die Kombination aus zeitabhängiger QNR- und SCR-Lösung (s. Kap. 6.2.1 und 6.2.2) nicht in der Lage die gemessenen Dotierdichte-Transienten zu erklären.

Um die Experimente dennoch im Rahmen eines LANY-ZUNGER-Modells verstehen zu können, wurde das Auftreten verschiedener metastabiler Defekttypen postuliert. Damit

der Übergangsbereich der QNR-Lösung vergrößert wird, ist es nötig, Defekttypen mit unterschiedlichen Übergangsraten ν_{tot} vorzugeben. Somit werden Defekte mit hoher beziehungsweise mit niedriger Übergangsrate zu kleinen beziehungsweise zu großen Beleuchtungszeiten umgewandelt. Mit diesem Ansatz ist es möglich, einen experimentellen Befund zu erklären: Die Abhängigkeit der Kapazitätsrelaxation von der Zeitspanne des Beleuchtungspulses ist dadurch gegeben (s. Ref. [38]), dass bei längeren Beleuchtungspulsen metastabile Defekte mit kleineren Übergangsraten umgewandelt werden können. Somit verschiebt sich die mittlere Übergangszeit der Kapazitätsrelaxation zu größeren Zeiten. Die Übergangsrate der metastabilen Defekte kann durch den nahezu temperaturunabhängigen Faktor $\nu_0(v_{th,e/h}, N_{V,a}, \nu_{ph}, \sigma_{e/h})$ beeinflusst werden, der stellvertretend durch die Einfangquerschnitte $\sigma_{e/h}$ variiert wurde. Im Gegensatz dazu entsteht bei einer Variation des Exponentialterms durch die Energiebarriere ΔE_1 eine temperaturabhängige Verteilung der Übergangsrate der metastabilen Defekte. Aufgrund dieser Temperaturabhängigkeit ist es möglich festzustellen, ob die Variation der Übergangsrate durch eine Verteilung des Faktors oder des Exponentialterms entsteht.

Die Anpassungen im erweiterten LANY-ZUNGER-Modell ergaben, dass die Übergangsraten der metastabilen Defekte über bis zu zehn Größenordnungen variiert werden müssen, um den ausgedehnten Übergangsbereich der experimentell bestimmten Dotierdichte-Transienten nachvollziehen zu können. Die dafür in Frage kommenden physikalischen Parameter des Faktors ν_0 der Selenfehlstelle V_{Se} beziehungsweise des Fehlstellenkomplexes ($V_{Se} - V_{Cu}$) werden in diesem Sinne kurz untersucht. Die effektiven Massen der Ladungsträger bestimmen die thermischen Geschwindigkeiten mit $v_{th,e/h} \propto m_{e/h}^{-1/2}$ sowie die effektiven Zustandsdichten mit $N_{C/V,a} \propto m_{e/h}^{3/2}$, wodurch auch die Übergangsrate $\nu_{tot} \propto v_{th,e} v_{th,h} N_{V,a} \propto m_h \cdot m_e^{-1/2}$ von den effektiven Massen der Ladungsträger abhängt. Die effektiven Massen werden durch die Krümmung des Valenz- beziehungsweise des Leitungsbands im $E(k)$ -Banddiagramm definiert. Abweichungen beziehungsweise Störungen der Bänder können sich zum Beispiel durch nichtmetastabile Defektbänder einstellen. Damit die Störung der Bänder nicht nur durch einen einzelnen metastabilen Defekt entsteht, muss jedoch die räumliche Trennung unterschiedlicher metastabiler Defekttypen gefordert werden. Die Merkmale (c) und (d) der Dotierdichte-Profile (vgl. Abb. 5.10) könnten auf diese räumliche Trennung verschiedener metastabiler Defekte hindeuten. Eine weitere Möglichkeit, unterschiedliche Krümmungen in den Bändern zu motivieren, ist die Berücksichtigung der polykristallinen Struktur des CIGSe-Absorbers. Die unterschiedlichen

Orientierungen von Körnern können ebenfalls zu örtlich getrennten und verschiedenen effektiven Massen führen. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass die Summe dieser Phänomene zu effektiven Massen führen, welche sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden. Die Phononenfrequenz ν_{ph} ist ein weiterer Parameter, der die Übergangsrate beeinflussen kann. ν_{ph} ist die größtmögliche Frequenz der Gitterschwingungen im Material und ergibt sich aus der DEBYE-Temperatur θ_D und dem PLANCK'schen Wirkungsquantum $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js gemäß $\nu_{ph}h = K_B\theta_D$. Die DEBYE-Temperatur variiert in der Literatur von $\theta_D = 222 - 244$ K [70, 48], was zu einer kaum schwankenden Phononenfrequenz von $\nu_{ph} = 4 - 5 \cdot 10^{12}$ Hz führt. Somit verbleiben lediglich die Einfangquerschnitte $\sigma_{e/h}$, um die starke Änderung von ν_{tot} gemäß Gl. 6.28 zu erklären. Die Einfangquerschnitte der Ladungsträger sind die einzigen defektspezifischen Parameter, die den Faktor ν_0 der Übergangsrate beeinflussen und sind durch den nichtstrahlenden Übergang eines Elektrons/Lochs vom Leitungs-/Valenzband in das metastabile Defektniveau definiert. Somit hängen sie sehr stark von der Art beziehungsweise von den Eigenschaften des metastabilen Defekts und von der kollektiven Bewegung der Atome des Kristallgitters ab (Multiphononenemission, s. Ref. [5]). Durch die Anwesenheit weiterer nichtmetastabiler Defekte in der Nähe des metastabilen Defekts können die Einfangquerschnitte zusätzlich gestört werden, sodass im Fall der Einfangquerschnitte tatsächlich eine große Anzahl an freien und schwer zugänglichen Parametern verbleibt. Des Weiteren muss bedacht werden, dass die Übergangsrate gemäß Gl. 6.28 im Rahmen der Selenfehlstelle V_{Se} beziehungsweise des Fehlstellenkomplexes ($V_{Se} - V_{Cu}$) eingeführt wurde. Übergangsraten weiterer metastabiler Defekttypen können von anderen physikalischen Parametern abhängen. Diese defektspezifischen Änderungen der Übergangsrate führen allerdings nicht dazu, dass die nichtexponentiellen Dotierdichte-Transienten durch die Umwandlung lediglich eines metastabilen Defekttyps verstanden werden können. Zusätzlich zur Verteilung des Faktor ν_0 musste die Energiebarriere ΔE_1 bei 11 von 13 Proben linear verteilt werden, um das Aufspalten der $N_{A,a}(t)$ -Graphen bei unterschiedlichen Beleuchtungstemperaturen erklären zu können. Auffällig ist zunächst, dass die kleinste Energiebarriere ΔE_1 für Proben mit einem hohen GGI zu Null wird, was von LANY und ZUNGER vorhergesagt wurde [45]. Trotzdem treten bei diesen Proben auch Energiebarrieren über 100 meV auf. Im Gegensatz dazu werden bei allen Proben der Se/Me-Variation mit moderatem GGI im Bereich von 28 – 33 % nur Energiebarrieren unterhalb von 100 meV beobachtet. Das Auftreten einer Verteilung von Energiebarrieren ΔE_1 kann auf ähnlich Weise physikalisch motiviert werden wie die

Verteilung der Einfangquerschnitte. Das heißt, die Energiebarriere ΔE_1 kann durch die polykristalline Struktur und durch zusätzliche nichtmetastabile Defektbänder verändert werden und durch das Auftreten unterschiedlicher metastabiler Defekttypen (z.B. CISE: $\Delta E_1(V_{Se}) = 100 \text{ meV}$ [45], CGSe: $\Delta E_1(V_{Se}) = 0$ [45], CISE: $\Delta E_1(In_{Ga}) = 80 \text{ meV}$ [47]) variieren. Weiterhin ergaben die Anpassungen der gemessenen Dotierdichte-Transienten im erweiterten LANY-ZUNGER-Modell, dass die metastabile Defektdichte für Proben mit mittlerem GGI am größten ist und dass die Dichte der metastabilen Defekte innerhalb der Se/Me-Variation nahezu konstant ist. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass nicht nur die Selenfehlstelle V_{Se} beziehungsweise der Fehlstellenkomplex $(V_{Se} - V_{Cu})$ zu metastabilem Verhalten führt, sondern dass auch weitere Defekte wie zum Beispiel In_{Cu} oder Ga_{Cu} berücksichtigt werden sollten.

Kapitel 8: Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den metastabilen Rotlichteffekt in CIGSe-Solarzellen in Form von zeitabhängigen Messungen der Leerlaufspannung und der Dotierdichte zu untersuchen. Es sollte die Frage geklärt werden, wie sich das Zeitverhalten der Dotierdichte bei Raumtemperatur auf die Leerlaufspannung auswirkt. Die Temperaturaktivierung des metastabilen Rotlichteffekts wurde durch Messung der Dotierdichte-Transienten im Bereich von 120 – 298 K bestimmt. Ferner sollte ein zeitabhängiges mikroskopisches Modell zur Beschreibung des metastabilen Rotlichteffekts entwickelt und mit den experimentellen Daten verglichen werden.

Die gemessenen V_{oc} -Transienten bei Rotlicht in Kapitel 4 sind in der Regel linear auf der logarithmischen Zeitskala ($V_{oc}(t) = a + b \cdot \log(t)$) und zeigen sowohl positive als auch negative Anstiege b . Eine kontinuierliche Änderung der Leerlaufspannung durch Beleuchtung kann viele Gründe haben. Zum einen ist aus bereits veröffentlichten Experimenten bekannt, dass der Rotlichteffekt zu einer höheren Dotierdichte im Absorber führt [17, 18]. Zum anderen wurden auch beleuchtungsabhängige Änderungen von nichtmetastabilen Defektdichten oder Defektniveaus festgestellt [19, 20]. Um eine aussagekräftige Interpretation der $V_{oc}(t)$ -Verläufe zu erstellen, waren deswegen zeitabhängige Messungen der Dotierdichte nötig. Die Ergebnisse in Kapitel 5 haben erstmalig bestätigt, dass alle untersuchten Solarzellen eine monoton steigende Dotierdichte bei Rotlicht für Beleuchtungstemperaturen von 120 – 298 K und in Zeitskalen von mehreren Stunden aufweisen. Mit diesen Erkenntnissen konnten die V_{oc} -Transienten qualitativ und quantitativ analysiert werden. Aus dem Anstieg b kann der limitierende Rekombinationsmechanismus unter Beleuchtung identifiziert werden. Ist b unter Rotlicht positiv, kann unmittelbar geschlossen werden, dass die dominierende Rekombination im Absorber und somit nicht an der Grenzfläche vorliegt. Ein negatives b unter Rotlicht ist ein eindeutiger Hinweis auf vorliegende IF-Rekombination. In beiden Fällen muss lediglich überprüft werden, ob die Dotierdichte des Absorbers hinreichend klein ist (invertierte CdS/CIGSe Grenzfläche: $N_{A,a} < 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Die Ergebnisse von Proben mit niedrigem GGI und mittlerem bis hohem Se/Me-Verhältnis deuten auf eine absorberlimitierende Rekombination hin. Wie erwartet, weisen die Resultate der Proben mit hohem GGI oder sehr geringem Se/Me-

Verhältnis auf IF-Rekombination hin. Die quantitative Analyse der Daten zeigte, dass in fast allen Fällen die V_{oc} -Transiente von der zeitabhängigen Dotierdichte bestimmt wird, weswegen weitere Effekte wie die Änderung von nichtmetastabilen Defekteigenschaften vernachlässigt werden können. Lediglich die Probe MLU Se/Me=2 hat einen derart großen Anstieg b , dass die Änderung in der Dotierdichte nicht ausreicht, um die großen Änderungen in der Leerlaufspannung zu verstehen. Das heißt, in diesem Fall müssen weitere Größen, wie die Defektdichte, ein signifikantes Zeitverhalten aufweisen. Ein weiteres interessantes Ergebnis des Vergleichs zwischen $N_{A,a}(t)$ und $V_{oc}(t)$ ist, dass für die Proben Nantes GGI=1.0 und ZSW GGI=1.0 ein vollständig verarmter CdS-Puffer nachgewiesen werden konnte. Dies beruht auf der Tatsache, dass eine Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Änderungen in V_{oc} nur mit einer niedrigen Puffer-Dotierdichte von $N_{D,b} < 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und maximaler IF-Rekombinationsgeschwindigkeit möglich ist.

Das zeitabhängige Verhalten der experimentell bestimmten Dotierdichte-Transienten entspricht einem Potenzgesetz der Form $N_{A,a}(t) = N_{A,a}^0 (1 + t/t_c)^\beta$, welches einen ausgedehnten Übergangsbereich ohne Sättigungseffekte beschreibt. Der Exponent β gibt dabei den Anstieg der Geraden in der doppelt-logarithmischen Darstellung wieder und bestimmt maßgeblich den Anstieg b der V_{oc} -Transiente. Die Zeitkonstante t_c stellt die Zeit dar, welche unter Beleuchtung verstrichen sein muss, damit metastabile Defekte umgeladen werden. Sie muss jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, denn sie ergibt sich bei 11 von 13 verwendeten Proben aus einer Extrapolation der Datenpunkte zu kleinen Messzeiten, welche im Experiment nicht aufgelöst werden können. Hierin verbirgt sich somit die Annahme, dass das Zeitverhalten für große und kleine Zeiten identisch ist. Die Zeitkonstanten werden bei hohen Beleuchtungstemperaturen für einige Proben unrealistisch klein ($t_c < 1 \text{ fs}$), sodass obige Annahme nicht bestehen bleiben kann. Der Wert t_c ist daher als ein Parameter der Anpassung zu verstehen und sollte physikalisch nicht genauer interpretiert werden.

Die temperaturabhängigen Dotierdichte-Transienten dieser Arbeit sind im Rahmen eines Kupfer-Migrationsmodells nicht zu verstehen, denn die experimentell beobachteten Phänomene können bei niedrigen Temperaturen um 120 K stattfinden und innerhalb kurzer Zeitspannen große Änderungen im Absorber herbeiführen. Im Gegensatz dazu ist die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie der Kupferionen im Kristall zu groß [4], um bei niedrigen Temperaturen kollektive Bewegungen von geladenen Teilchen beziehungsweise von Fehlstellen in Zeitskalen der Experimentierdauer auszulösen. Wie jedoch in Kapitel 3.7 angedeutet, ist die Migration von geladenen Teilchen eine mögliche Ursache, um die

Langzeiteffekte des relaxierten Zustands bei erhöhten Temperaturen zu verstehen. Ein mikroskopisches Verständnis der zeitabhängigen Dotierdichte konnte mit Hilfe des LANY-ZUNGER-Modells (s. Ref. [45]) entwickelt werden. Es stellte sich heraus, dass das Zeitverhalten eines metastabilen Defekts mit einem exponentiellen Anwachsen der Dotierdichte einhergeht, welches einen Übergangsbereich von etwa zwei Zeitdekaden besitzt. Im Gegensatz dazu weisen die experimentellen Befunde auf einen Übergangsbereich von mehr als sechs Zeitdekaden hin. Motiviert aus Arbeiten im Bereich des amorphen Siliziums (s. Ref. [66, 67]) wurde deshalb postuliert, dass auch in CIGSe-Solarzellen metastabile Defekte mit unterschiedlichen Übergangsraten beziehungsweise Defektdichten vorkommen. Dieser Ansatz wurde erweitertes LANY-ZUNGER-Modell genannt und wird durch die Merkmale (c) und (d) der gemessenen Dotierdichte-Profile (vgl. Abb. 5.10) bekräftigt. Mit dem erweiterten LANY-ZUNGER-Modell ist es möglich, den ausgedehnten Übergangsbereich sowie die Linearität der experimentell bestimmten $N_{A,a}(t)$ -Graphen in der doppelt-logarithmischen Darstellung zu verstehen. Der initiale Sprung der Dotierdichte kann durch einen metastabilen Defekt mit sehr hoher Übergangsrate erklärt werden. Des Weiteren kann dieses Modell veranschaulichen, warum die Kapazitätsrelaxation von der Zeitspanne des Beleuchtungspulses abhängt (s. Ref. [38]). Mit den Anpassungen der gemessenen Dotierdichte-Transienten im erweiterten LANY-ZUNGER-Modell stellte sich heraus, dass der Faktor ν_0 der Übergangsrate $\nu_{tot} = \nu_0 \exp(\Delta E_1 / (K_B T))$ der metastabilen Defekte um mindestens fünf bis maximal zehn Größenordnungen variieren muss. Die Analyse der Parameter des Faktors ν_0 gemäß des LANY-ZUNGER-Modells zeigte, dass hierfür lediglich die Einfangquerschnitte $\sigma_{e,h}$ in Frage kommen. Des Weiteren muss bedacht werden, dass die Übergangsrate anderer metastabiler Defekte von abweichenden Parametern abhängen kann und somit auch dadurch eine Verteilung der Übergangsrate möglich ist. Zusätzlich zur Verteilung des Faktors ν_0 musste die Energiebarriere ΔE_1 bei vielen Proben verteilt werden. Die kleinste Energiebarriere ΔE_1 für Proben mit einem hohen GGI ist ungefähr Null, was die Theorie von LANY und ZUNGER bekräftigt (s. Ref. [45]). Interessanterweise treten bei diesen Proben auch Energiebarrieren über 100 meV auf, was bei Proben mit unterschiedlichen Se/Me-Verhältnis nicht beobachtet wurde. Abschließend bekräftigen die Ergebnisse dieser Arbeit die Theorie der Selenfehlstelle V_{Se} beziehungsweise des Fehlstellenkomplexes ($V_{Se} - V_{Cu}$) von LANY und ZUNGER, jedoch sind diese nur ein Teil der in CIGSe vorkommenden metastabilen Defekte. Somit sollte der Fokus der Forschung zukünftig auch auf andersartige metastabile Defekte gerichtet werden.

Anhang A: Daten der Proben

Hier werden Informationen über die Proben der GGI-Variationen Nantes/ZSW und MLU sowie der Se/Me-Variation MLU aufgeführt. Der mittlere CGI sowie der mittlere GGI wurden mittels EDX bestimmt. Die Schichtdicken des intrinsischen Zinkoxids (i-ZnO) und des Cadmiumsulfids (CdS) wurden in einem Elektronenmikroskop abgeschätzt. Die elektrischen Solarzellenparameter wurden mit einem Weißlichtspektrum (\sim AM1.5) bei 25 °C gemessen. Zusätzlich sind die angenommenen Parameter für die numerischen Berechnungen aufgelistet: Die Bandlücke des Absorbers $E_{g,a}$ und die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_C ergeben sich aus dem mittleren GGI und die effektiven Massen für Elektronen m_n und Löcher m_p werden laut Ref. [15] zugeordnet.

Tab. A.1: Mittlere CGIs und GGIs, Schichtdicken von i-ZnO und CdS, elektrische Solarzellenparameter sowie die angenommenen Parameter für numerische Berechnungen der GGI-Variationen Nantes/ZSW und MLU.

	Nantes	ZSW	Nantes	MLU	MLU	MLU	MLU
	GGI	GGI	GGI	GGI	GGI	GGI	GGI
	=0.0	=0.32	=1.0	=0.18	=0.33	=0.52	=0.78
CGI [%]	95	82	97	92	87	88	91
GGI [%]	0	32	100	18	33	52	78
$d_{i\text{-ZnO}}$ [nm]	100	100	100	100	100	100	100
d_{CdS} [nm]	50	50	50	50	50	50	50
η [%]	13.5	15.8	6.2	16.1	13.0	13.0	5.1
FF [%]	68.0	73.5	70.1	72.8	61.5	62.9	59.5
J_{sc} [mA/cm ²]	41.2	31.5	11.8	36.8	32.4	28.1	13.1
V_{oc} [mV]	474	647	740	601	653	736	658
$E_{g,a}$ [eV]	1.04	1.15	1.68	1.13	1.21	1.32	1.50
ΔE_C [eV]	0.11	0.00	-0.53	0.06	-0.02	-0.13	-0.31
m_n/m_0	0.09	0.09	0.55	0.09	0.09	0.09	0.55
m_p/m_0	0.80	0.80	0.55	0.80	0.80	0.80	0.55

Tab. A.2: Mittlere CGIs und GGIs, Schichtdicken von i-ZnO und CdS, elektrische Solarzellenparameter sowie die angenommenen Parameter für numerische Berechnungen der Se/Me-Variationen MLU.

	MLU Se/Me=2	MLU Se/Me=3	MLU Se/Me=5	MLU Se/Me=7
CGI [%]	90	91	88	90
GGI [%]	28	31	30	33
$d_{i\text{-ZnO}}$ [nm]	80	80	80	80
d_{CdS} [nm]	50	50	50	50
η [%]	9.4	13.6	15.2	16.0
FF [%]	70.1	70.6	75.2	73.1
J_{sc} [mA/cm ²]	22.0	30.0	30.9	32.5
V_{oc} [mV]	608	639	656	673
$E_{g,a}$ [eV]	1.20	1.20	1.20	1.20
ΔE_C [eV]	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
m_n/m_0	0.09	0.09	0.09	0.09
m_p/m_0	0.80	0.80	0.80	0.80

Anhang B: C - V - und DLCP-Profile

Hier werden die weiteren C - V - und DLCP-Profile der GGI-Variation MLU und der Se/Me-Variation MLU dargestellt. Im Unterschied zu den im Fließtext dargestellten Proben wurden die hier gezeigten Profile mit Proben-spezifischer Frequenz aufgenommen. Aufgrund von Kontaktierungsproblemen bei der Probe MLU Se/Me=3 wird auf die Darstellung der C - V - und DLCP-Dotierdichte-Verteilungen verzichtet.

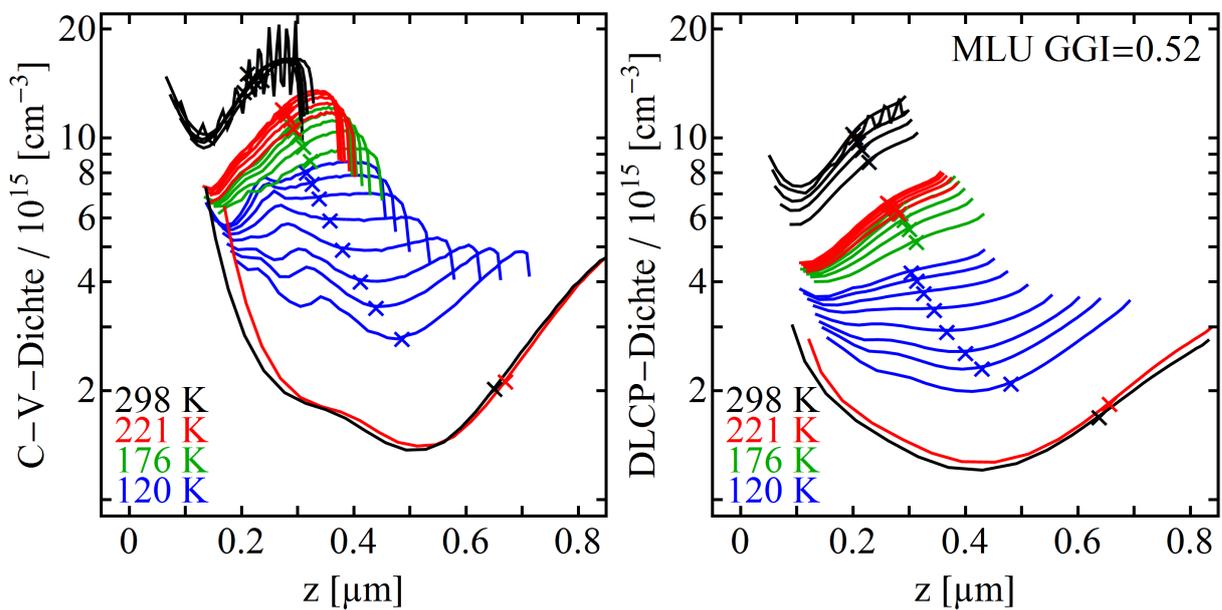


Abb. B.1: C - V - (li.) und DLCP- (re.) Profile bei Rotlicht nach verschiedenen Beleuchtungsintervallen und bei unterschiedlichen Beleuchtungstemperaturen (s. Legende) der Probe MLU GGI=0.52 mit angepasster Messfrequenz (aus C - f). Die Beleuchtungsdauer beträgt $t \approx 0, 5, 35, 95, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s für $T_{LS} = 120$ K und $t \approx 0, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s im *No Ramp*-Zeitmaß für $T_{LS} = 176, 221$ und 298 K. Das Kreuz jedes Graphen stellt den Wert für $V = 0$ dar. Die Probe weist die Merkmale (a), (b), (c), (d), (e) und (f) auf (vgl. Abb. 5.10).

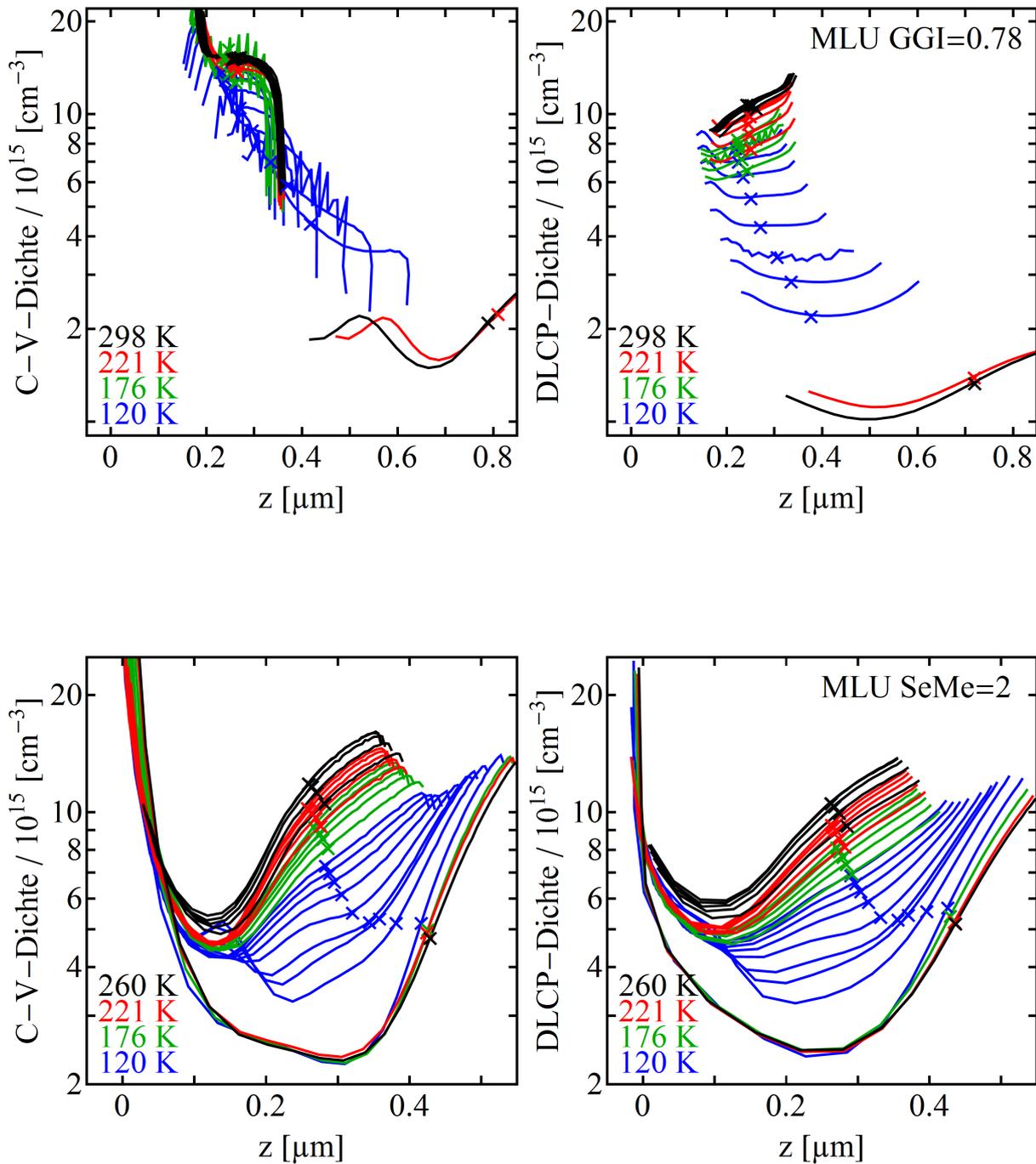


Abb. B.2: C-V- (li.) und DLCP- (re.) Profile bei Rotlicht nach verschiedenen Beleuchtungsintervallen und bei unterschiedlichen Beleuchtungstemperaturen (s. Legende) der Proben MLU GGI=0.78 (oben) und Se/Me=2 (unten) mit angepasster Messfrequenz (aus C-f). Die Beleuchtungsdauer beträgt $t \approx 0, 5, 35, 95, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s für $T_{LS} = 120$ K und $t \approx 0, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s im *No Ramp*-Zeitmaß für $T_{LS} = 176, 221$ und 298 K. Das Kreuz jedes Graphen stellt den Wert für $V = 0$ dar. Die Probe MLU GGI=0.78 bzw. Se/Me=2 weist die Merkmale (a), (b), (c), (e) und (f) bzw. (a), (b), (c), (d) und (f) auf (vgl. Abb. 5.10).

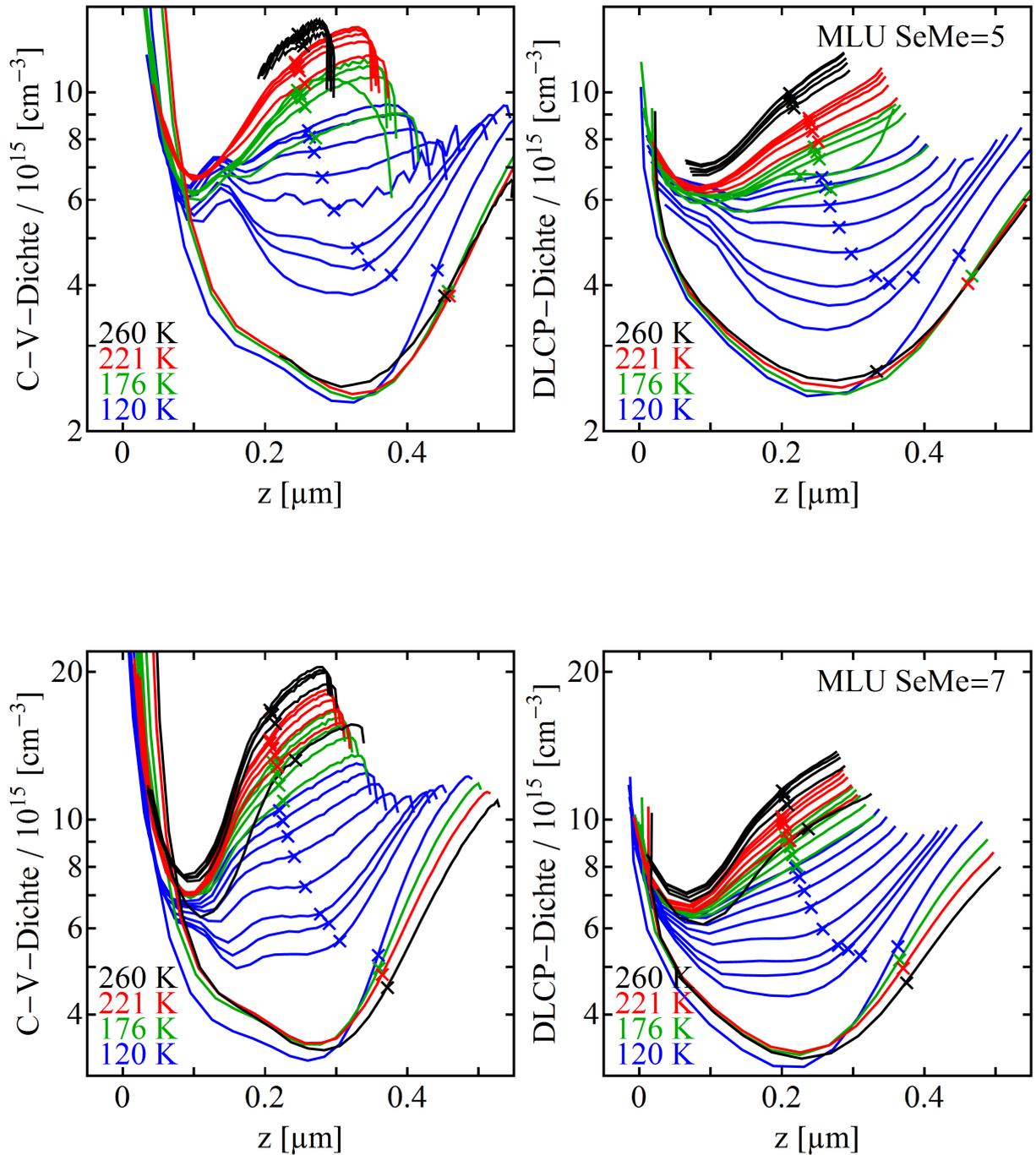


Abb. B.3: *C-V*- (li.) und *DLCP*- (re.) Profile bei Rotlicht nach verschiedenen Beleuchtungsintervallen und bei unterschiedlichen Beleuchtungstemperaturen (s. Legende) der Proben MLU Se/Me=5 (oben) und Se/Me=7 (unten) mit angepasster Messfrequenz (aus *C-f*). Die Beleuchtungsdauer beträgt $t \approx 0, 5, 35, 95, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s für $T_{LS} = 120$ K und $t \approx 0, 500, 1500, 3500, 6500$ und 10500 s im *No Ramp*-Zeitmaß für $T_{LS} = 176, 221$ und 298 K. Das Kreuz jedes Graphen stellt den Wert für $V = 0$ dar. Die Probe MLU Se/Me=5 bzw. Se/Me=7 weist die Merkmale (a), (b), (c), (d), (e) und (f) bzw. (a), (b), (c), (d) und (f) auf (vgl. Abb. 5.10).

Anhang C: $N_{A,a}(t)$ -Anpassung der Se/Me-Variation

Hier werden die modellfreien Parameter des Potenzgesetzes (s. Gl. 5.1) der Se/Me-Variation MLU dargestellt.

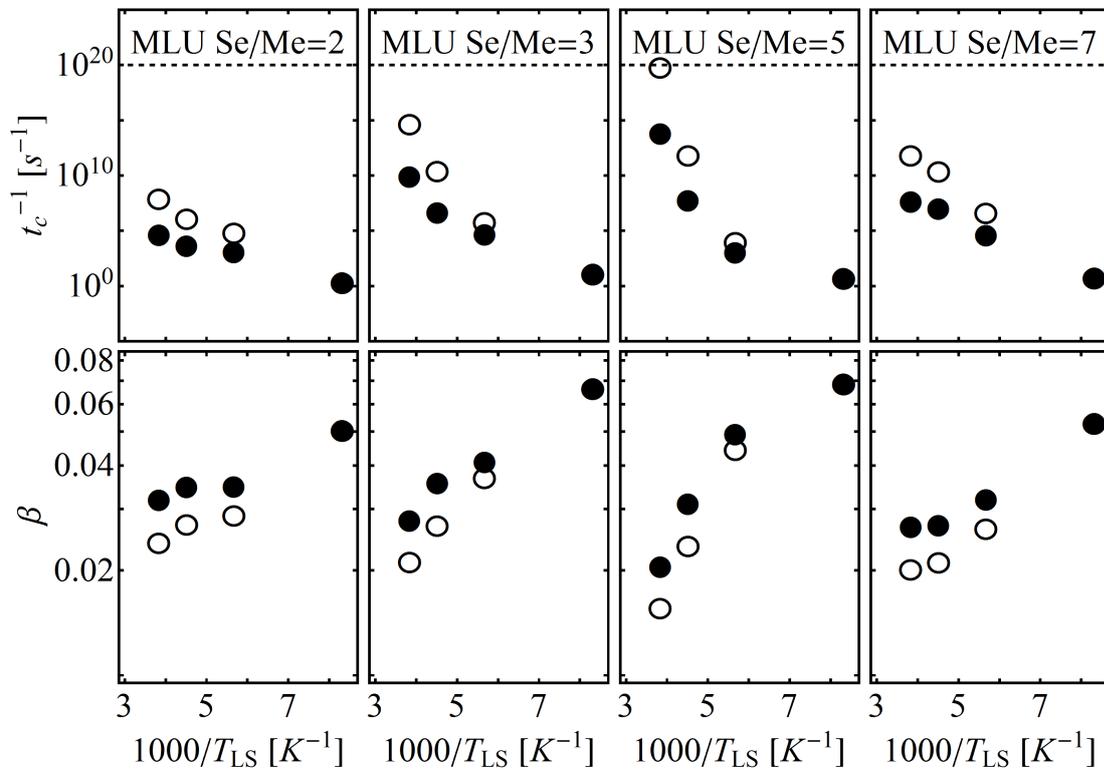


Abb. C.1: Inverse Zeitkonstanten t_c^{-1} und Exponenten β gegenüber der inversen Beleuchtungstemperatur $1000/T_{LS}$ der modellfreien Anpassung gemäß Gl. 5.1 für die Se/Me-Variation MLU bei Rotlicht. Leere/volle Symbole verdeutlichen die Ergebnisse gemäß des Zeitmaßes *No Ramp/Total Ramp*. Die Horizontale bei $t_c^{-1} = 10^{20} s^{-1}$ stellt eine obere Schranke der inversen Zeitkonstante dar.

Anhang D: Anpassungen im erweiterten LANY-ZUNGER-Modell

Hier werden die Anpassungen der $N_{A,a}(t)$ -Daten der C - f - und C - $V(V = 0)$ -Messungen im erweiterten LANY-ZUNGER-Modell der GGI-Variation MLU und der Se/Me-Variation MLU dargestellt. In den Messungen bei 120 K werden die ersten Punkte bei kleinen Zeiten ($t < 500$ s) nicht berücksichtigt. Der initiale Sprung in der Dotierdichte wird durch einen Defekt mit hohem $\sigma_{e/h}$ simuliert. Dieser überbrückt das Ansteigen der Dotierdichte ausgehend vom relaxierten Wert bis zur Dotierdichte bei ~ 500 s der Messung bei 120 K.

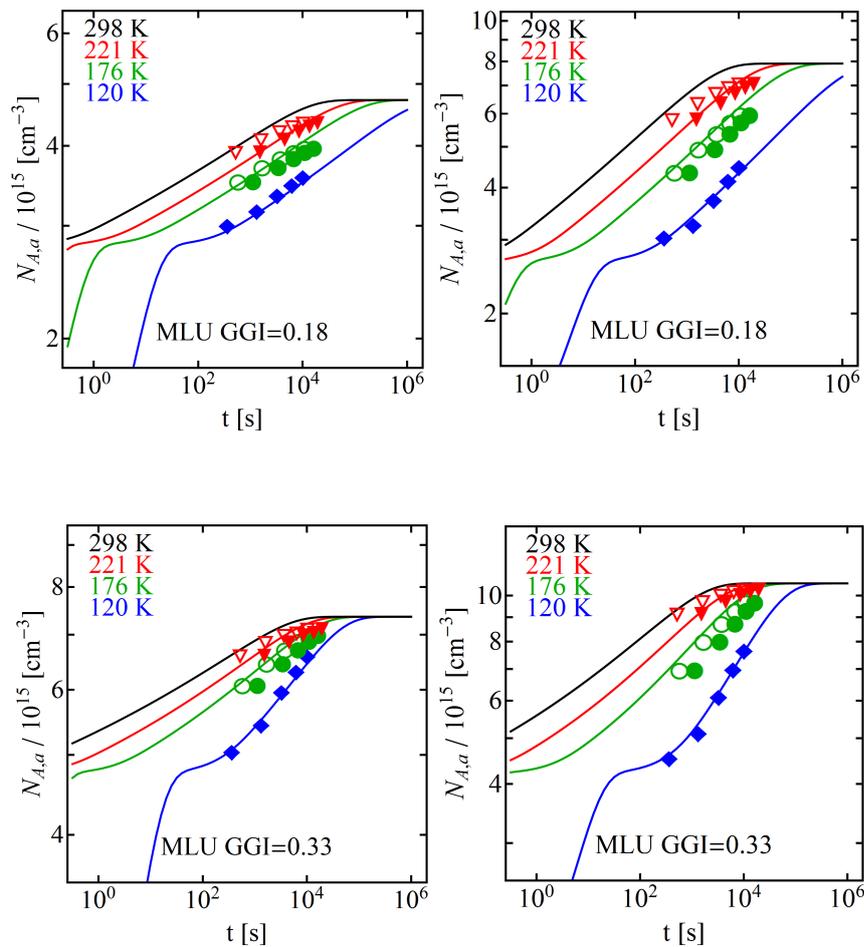


Abb. D.1: Anpassungen (Graphen) der $N_{A,a}(t)$ -Daten (Symbole) der C - f - (li.) und C - $V(V = 0)$ -Messungen (re.) im erweiterten LANY-ZUNGER-Modell der Proben MLU GGI=0.18 und GGI=0.33. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 6.2 aufgelistet.

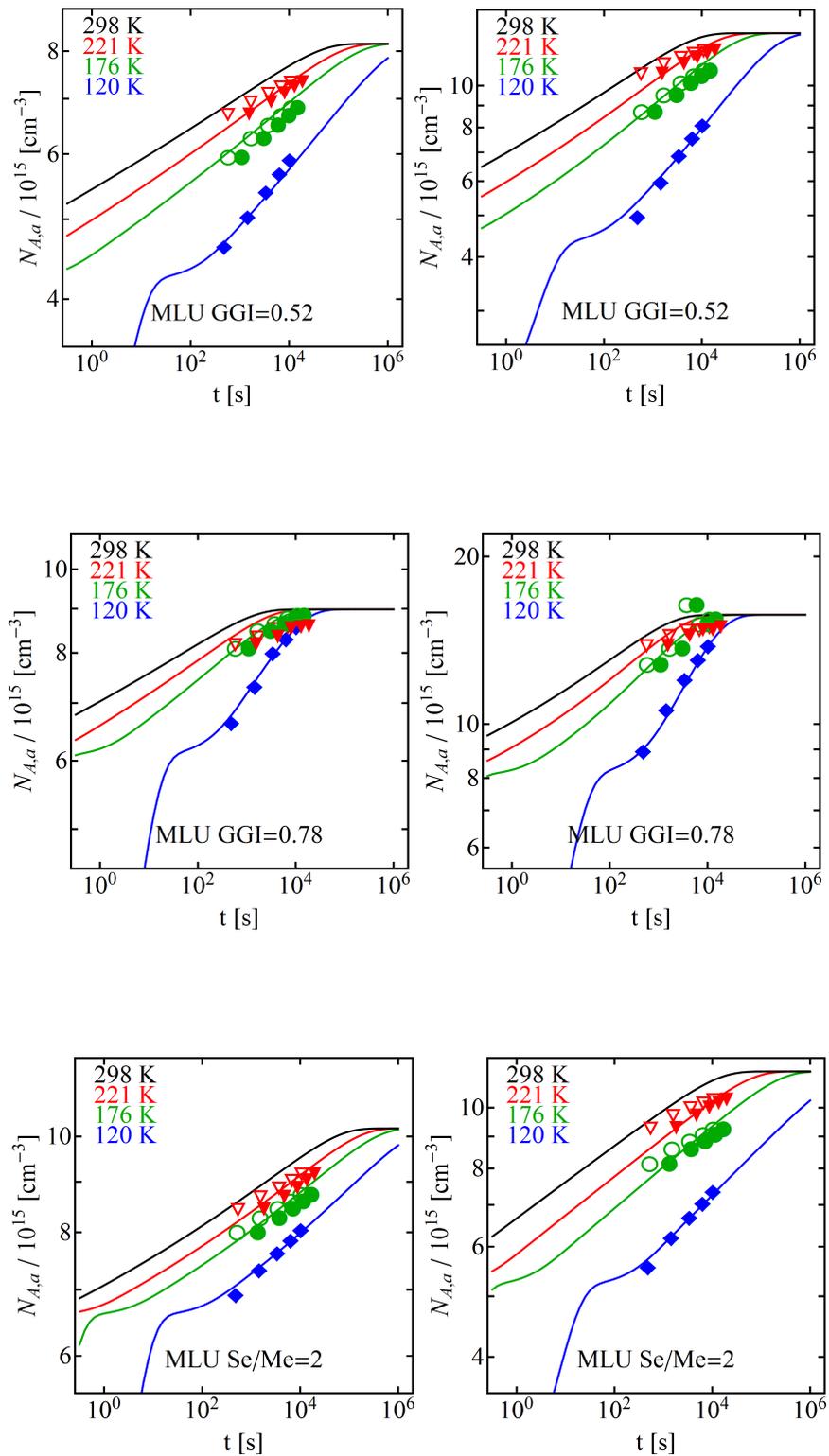


Abb. D.2: Anpassungen (Graphen) der $N_{A,a}(t)$ -Daten (Symbole) der C - f - (li.) und C - V ($V = 0$)-Messungen (re.) im erweiterten LANY-ZUNGER-Modell der Proben MLU GGI=0.52, GGI=0.75 und Se/Me=2. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 6.2 aufgelistet.

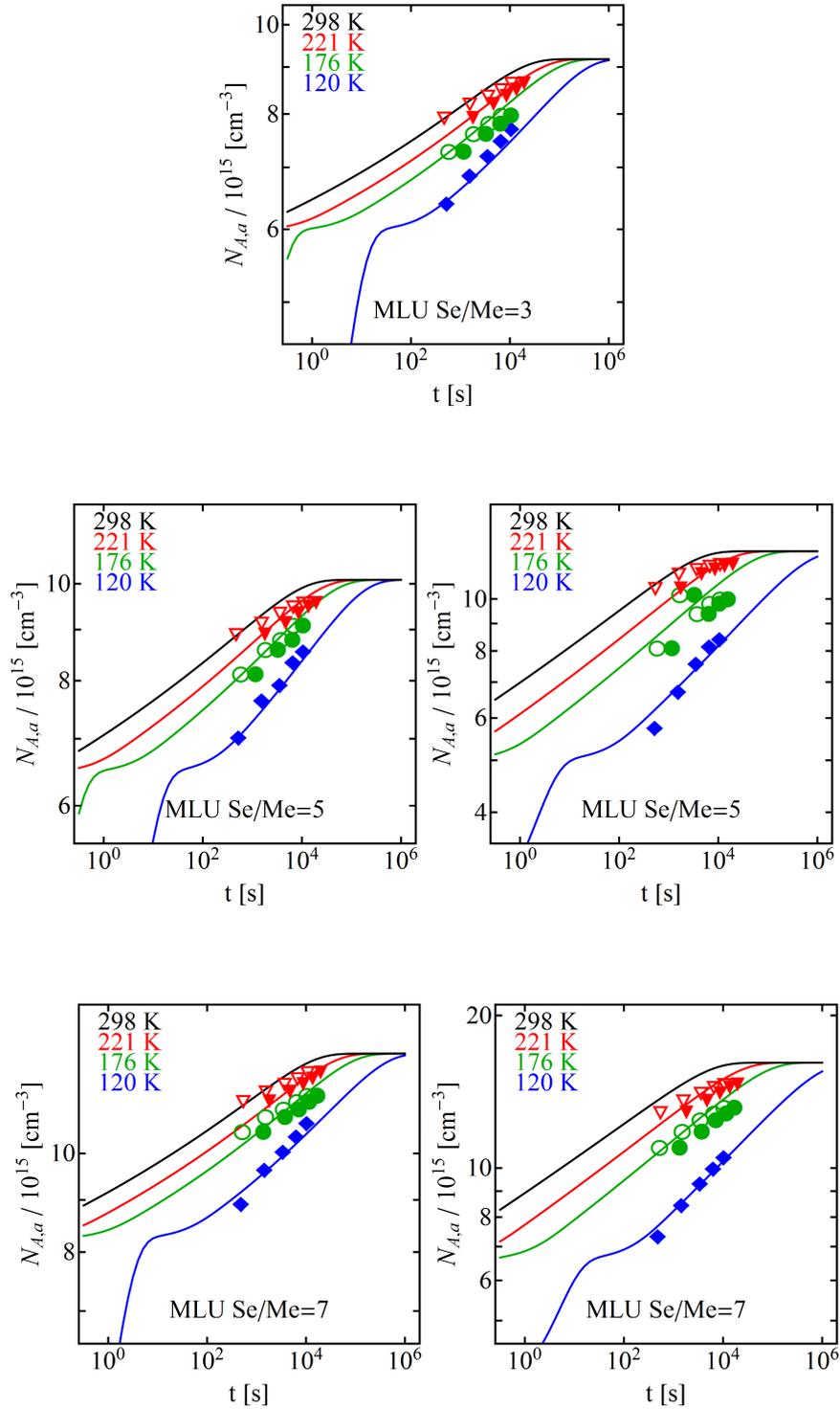


Abb. D.3: Anpassungen (Graphen) der $N_{A,a}(t)$ -Daten (Symbole) der C - f - (li.) und C - V ($V = 0$)-Messungen (re.) im erweiterten LANY-ZUNGER-Modell der Proben MLU Se/Me=3, Se/Me=5 und Se/Me=7. Aufgrund von Kontaktierungsprobleme der Probe MLU Se/Me=3 wird auf die Darstellung der $N_{A,a}(t)$ -Anpassungen der C - V -Messungen verzichtet. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 6.2 aufgelistet.

Publikationsliste

- **F. Obereigner**, N. Barreau, W. Witte and R. Scheer. Open-circuit and doping transients of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with varying Ga content. *J. Appl. Phys.*, 117:055704, 2015.
- E. Jarzembowski, M. Maiberg, **F. Obereigner**, K. Kaufmann, S. Krause and R. Scheer. Optical and electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with varied absorber layer thickness. *Thin Solid Films*, 576:75, 2015.
- **F. Obereigner** and R. Scheer. Determining diode parameters of illuminated current density-voltage curves considering the voltage-dependent photo current density. *EPJ Photovoltaics*, 5:50101, 2014.
- H. Kempa, T. Rissom, U. Hlawatsch, M. Gaudig, **F. Obereigner**, C. A. Kaufmann and R. Scheer. Metastability of solar cells based on evaporated chalcopyrite absorber layers prepared with varying selenium flux. *Thin Solid Films*, 535:340, 2013.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Gartsman, L. Chernyak, V. Lyahovitskaya, D. Cahen, and V. et al. Didik. Direct evidence for diffusion and electromigration of Cu in CuInSe₂. *J. Appl. Phys.*, 82:4282, 1997. (Zitiert auf S. 1, 22, 83 und 85)
- [2] L. Chernyak, K. Gartsman, D. Cahen, and O. Stafsudd. Electronic effects of ion mobility in semiconductors: semionic behavior of CuInSe₂. *J. Phys. Chem. Solids*, 56(9):1165, 1995. (Zitiert auf S. 1 und 83)
- [3] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, 57(16):9642, 1998. (Zitiert auf S. 1)
- [4] J. Pohl and K. Albe. Thermodynamics and kinetics of the copper vacancy in CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂ from screened-exchange hybrid density functional theory. *J. Appl. Phys.*, 108:023509, 2010. (Zitiert auf S. 1, 85, 107 und 114)
- [5] C. H. Henry and D. V. Lang. Nonradiative capture and recombination by multiphonon emission in GaAs and GaP. *Phys. Rev. B*, 15(2):989, 1977. (Zitiert auf S. 1 und 110)
- [6] D. V. Lang, R. A. Logan, and M. Jaros. Trapping characteristics and a donor-complex (DX) model for the persistent-photoconductivity trapping center in Te-doped Al_xGa_{1-x}As. *Phys. Rev. B*, 19(2):1015, 1979. (Zitiert auf S. 1)
- [7] D. Redfield and R. H. Bube. *Photoinduced defects in semiconductors*. Cambridge University Press, 1996. (Zitiert auf S. 1)
- [8] M. Igalson, M. Bodegard, and L. Stolt. Reversible changes of the fill factor in the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80:195, 2003. (Zitiert auf S. 2, 19 und 21)

- [9] M. N. Ruberto and A. Rothwarf. Time-dependent open-circuit voltage in CuInSe₂/CdS solar cells: Theory and Experiment. *J. Appl. Phys.*, 61(9):4662, 1987. (Zitiert auf S. 2, 19, 20 und 60)
- [10] U. Rau, M. Turcu, and A. Jasenek. Time constants of open circuit voltage relaxation in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 515:6243, 2007. (Zitiert auf S. 2, 19 und 60)
- [11] R. A. Sasala and J. R. Sites. Time dependent voltage in CuInSe₂ and CdTe solar cells. *Proceedings 23th PVSC*, page 543, 1993. (Zitiert auf S. 2)
- [12] M. Skowronski, J. Lagowski, and H. C. Gatos. Metastability of the midgap level EL2 in GaAs: Relationship with the As antisite defect. *Phys. Rev. B*, 32(6):4624, 1985. (Zitiert auf S. 2)
- [13] M. Stutzmann, W. B. Jackson, and C. C. Tsai. Kinetics of the Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon. *Appl. Phys Lett.*, 45:1075, 1984. (Zitiert auf S. 2)
- [14] I. L. Eisgruber, J. E. Granata, J. R. Sites, J. Hou, and J. Kessler. Blue-photon modification of nonstandard diode barrier in CuInSe₂ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 53:367–377, 1998. (Zitiert auf S. 2, 20, 21 und 22)
- [15] R. Scheer and H.-W. Schock. *Chalcogenide Photovoltaics - Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. WILEY-VCH, 2011. (Zitiert auf S. 2, 6, 7, 9, 11, 12, 13, 20, 24, 30, 53, 76, 84 und 117)
- [16] M. Igalson and H.-W. Schock. The metastable changes of the trap spectra of CuInSe₂ based photovoltaic devices. *J. Appl. Phys.*, 80(10):5765, 1996. (Zitiert auf S. 2, 22 und 107)
- [17] R. Herberholz, U. Rau, H.-W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K.W. Benz, and D. Cahen. Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se₂. *Eur. Phys. J. AP*, 6:131, 1999. (Zitiert auf S. 2, 13, 52, 56, 83 und 113)
- [18] M. Igalson, M. Cwil, and M. Edoff. Metastabilities in the electrical characteristics of CIGS devices: Experimental results vs theoretical predictions. *Thin Solid Films*, 515:6142, 2007. (Zitiert auf S. 2, 13, 52, 56 und 113)
- [19] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman. Distinguishing metastable changes in bulk CIGS defect densities from interface effects. *Thin Solid Films*, 431-432:426, 2003. (Zitiert auf S. 2, 13, 20 und 113)

- [20] M. Igalson, A. Urbaniak, P. Zabierowski, H. Abdel Maksoud, M. Buffiere, N. Barreau, and S. Spiering. Red-blue effect in Cu(In,Ga)Se₂-based devices revisited. *Thin Solid Films*, 535:302, 2013. (Zitiert auf S. 2, 21, 22 und 113)
- [21] R. Scheer. Activation energy of heterojunction diode currents in the limit of interface recombination. *J. Appl. Phys.*, 105:104505, 2009. (Zitiert auf S. 6 und 54)
- [22] H. Wilhelm, H.-W. Schock, and R. Scheer. Interface recombination in heterojunction solar cells: Influence of buffer layer thickness. *J. Appl. Phys.*, 109:084514, 2011. (Zitiert auf S. 6, 13, 54 und 76)
- [23] P. Würfel. *Physik der Solarzelle*. Spektrum Akademischer Verlag, 2000. (Zitiert auf S. 7, 8, 10 und 12)
- [24] W. Shockley and W. T. Read. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Phys. Rev.*, 87(5):835, 1952. (Zitiert auf S. 9)
- [25] R. N. Hall. Electron-Hole recombination in germanium. *Phys. Rev.*, 87:387, 1952. (Zitiert auf S. 9)
- [26] J. W. Lee, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman. The determination of carrier mobilities in CIGS photovoltaic devices using high-frequency admittance measurements. *Thin Solid Films*, 480-481:336, 2005. (Zitiert auf S. 13 und 41)
- [27] M. Cwil, M. Igalson, P. Zabierowski, and S. Siebentritt. Charge and doping distributions by capacitance profiling in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *J. Appl. Phys.*, 103:063701, 2008. (Zitiert auf S. 13, 20, 21, 57, 62, 70 und 86)
- [28] T. Meyer, M. Schmidt, F. Engelhardt, J. Parisi, and U. Rau. A model for the open-circuit voltage relaxation in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 8:43, 1999. (Zitiert auf S. 13, 14, 20 und 60)
- [29] T. Meyer. *Reversible Relaxationsphänomene im elektrischen Transport von Cu(In,Ga)Se₂*. PhD thesis, Universität Oldenburg, 1999. (Zitiert auf S. 13 und 14)
- [30] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos, and H.-W. Schock. Model for electronic transport in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 6:407, 1998. (Zitiert auf S. 20 und 86)

- [31] T. Meyer, F. Engelhardt, and J. Parisi. Spectral dependence and Hall effect of persistent photoconductivity in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, 91(8):5093, 2002. (Zitiert auf S. 20)
- [32] F. Engelhardt, M. Schmidt, T. Meyer, O. Seifert, J. Parisi, and Rau U. Metastable electrical transport in Cu(In,Ga)Se₂ thin films and ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterostructures. *Phys. Lett. A*, 245:489–493, 1998. (Zitiert auf S. 20)
- [33] L. W. Aukerman, P. W. Davis, R. D. Graft, and T. S. Shilliday. Radiation effect in GaAs. *J. Appl. Phys.*, 34:3590, 1963. (Zitiert auf S. 20)
- [34] R. H. Bube. Mechanism of photoconductivity in microcrystalline powders. *J. Appl. Phys.*, 31:2239, 1960. (Zitiert auf S. 20)
- [35] J. Trzmiel, E. Placzek-Popko, Z. Gumienny, K. Weron, and P. Becla. On the relaxation rate distribution of the photoionized DX centers in indium doped Cd_{1-x}Mn_xTe. *J. Phys.: Cond. Matter*, 21:215803, 2009. (Zitiert auf S. 20)
- [36] U. Rau, A. Jasenek, R. Herberholz, H.-W. Schock, J.-F. Guillemoles, D. Lincot, and L. Kronik. The inherent stability of Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells. *Proceedings 2nd World Photovoltaic Solar Energy Conference*, page 428, 1998. (Zitiert auf S. 20)
- [37] M. Igalson, A. Kubiacyk, and P. Zabierowski. Deep centers and fill factor losses in the CIGS devices. *MRS*, page p. H9.2.1, 2001. (Zitiert auf S. 20)
- [38] A. Urbaniak and M. Igalson. Creation and relaxation of light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂. *J. Appl. Phys.*, 106:063720, 2009. (Zitiert auf S. 21, 22, 43, 109 und 115)
- [39] A. Klein and W. Jaegermann. Fermi-level-dependent defect formation in Cu-chalcopyrite semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 74:2283, 1999. (Zitiert auf S. 22)
- [40] Y.-J. Zhao, C. Persson, S. Lany, and A. Zunger. Why can CuInSe₂ be readily equilibrium-doped n-type but the wider-gap CuGaSe₂ cannot? *J. Appl. Phys.*, 85(24):5860, 2004. (Zitiert auf S. 22)
- [41] P. Zabierowski, U. Rau, and M. Igalson. Classification of metastabilities in the electrical characteristics of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 387:147, 2001. (Zitiert auf S. 22)

- [42] S. Lany and A. Zunger. Intrinsic DX centers in ternary chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 100:016401, 2008. (Zitiert auf S. 22, 94, 105 und 108)
- [43] R. Kniese, M. Powalla, and U. Rau. Characterization of the CdS/Cu(In,Ga)Se₂ interface by electron beam induced currents. *Thin Solid Films*, 515:6163, 2007. (Zitiert auf S. 22 und 86)
- [44] M. Nichterwitz, R. Caballero, C. A. Kaufmann, H.-W. Schock, and T. Unold. Generation-dependent charge carrier transport in Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO thin-film solar-cells. *J. Appl. Phys.*, 113:044515, 2013. (Zitiert auf S. 22 und 86)
- [45] S. Lany and A. Zunger. Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells caused by the (VSe-VCu) vacancy complex. *J. Appl. Phys.*, 100:113725, 2006. (Zitiert auf S. 23, 24, 25, 27, 28, 32, 43, 87, 88, 104, 108, 110, 111 und 115)
- [46] J. Pohl. *Atomistic simulation of defects in Cu(In,Ga)Se₂ and silicon absorbers*. PhD thesis, Technical University Darmstadt, 2012. (Zitiert auf S. 24)
- [47] K. Decock, P. Zabierowski, and M. Burgelman. Modeling metastabilities in chalcopyrite-based thin film solar cells. *J. Appl. Phys.*, 111:043703, 2012. (Zitiert auf S. 27, 28, 29, 33, 94, 105 und 111)
- [48] B. Fernandez and S. M. Wasim. Sound velocities and elastic moduli in CuInTe₂ and CuInSe₂. *Phys. Stat. Sol. A*, 122:235, 1990. (Zitiert auf S. 28 und 110)
- [49] M. Maciaszek, P. Zabierowski, and K. Decock. Modeling of the impact of Se-vacancies on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and junctions. *Thin Solid Films*, 535:371, 2013. (Zitiert auf S. 29, 30 und 31)
- [50] J. Kessler, C. Chityuttakan, J. Lu, J. Schöldström, and L. Stolt. Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with a Cu-poor/rich/poor sequence: growth model and structural considerations. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11:319, 2003. (Zitiert auf S. 35)
- [51] J. H. Scofield. Effects of series resistance and inductance on solar cell admittance measurements. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 37(2):217, 1995. (Zitiert auf S. 39)
- [52] T. Walter, R. Herberholz, C. Müller, and H.-W. Schock. Determination of defect distributions from admittance measurements and application to Cu(In,Ga)Se₂ based heterojunctions. *J. Appl. Phys.*, 80(8):4411, 1996. (Zitiert auf S. 40)

- [53] L. C. Kimerling. Influence of deep traps on the measurement of free carrier distributions in semiconductors by junction capacitance techniques. *J. Appl. Phys.*, 45:1839, 1974. (Zitiert auf S. 42 und 104)
- [54] C. E. Michelson, A. V. Gelatos, and J. D. Cohen. Drive-level capacitance profiling: Its application to determining gap state densities in hydrogenated amorphous silicon films. *Appl. Phys. Lett.*, 47(4):412, 1985. (Zitiert auf S. 42)
- [55] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman. Bulk and metastable defects in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films using drive-level capacitance profiling. *J. Appl. Phys.*, 95(3):1000, 2004. (Zitiert auf S. 42, 43 und 106)
- [56] M. Cwil, M. Igalson, C. A. Zabierowski, P. Kaufmann, and A. Neisser. Capacitance profiling in the CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 515:6229, 2007. (Zitiert auf S. 43 und 86)
- [57] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, and H.-W. Schock. Electronic properties of CuGaSe_2 -based heterojunction solar cells. Part I. Transport analysis. *J. Appl. Phys.*, 87(1):584, 2000. (Zitiert auf S. 54)
- [58] H. Kempa, T. Rissom, U. Hlawatsch, M. Gaudig, F. Obereigner, C. A. Kaufmann, and R. Scheer. Metastability of solar cells based on evaporated chalcopyrite absorber layers prepared with varying selenium flux. *Thin Solid Films*, 535:340, 2013. (Zitiert auf S. 56)
- [59] T. Eisenbarth, R. Caballero, M. Nichterwitz, C. A. Kaufmann, and H.-W. Schock. Characterization of metastabilities in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells by capacitance and current-voltage spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 110:094506, 2011. (Zitiert auf S. 57)
- [60] A. Jasenek, U. Rau, V. Nadenau, and H.-W. Schock. Electronic properties of CuGaSe_2 -based heterojunction solar cells. Part II. Defect spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 87(1):594, 2000. (Zitiert auf S. 62)
- [61] S. Schuler, S. Siebentritt, S. Nishiwaki, N. Rega, J. Beckmann, S. Brehme, and M. Ch. Lux-Steiner. Self-compensation of intrinsic defects in the ternary semiconductor CuGaSe_2 . *Physical Review B*, 69:045210, 2004. (Zitiert auf S. 62)
- [62] D. Cahen and L. Chernyak. Dopant electromigration in semiconductors. *Adv. Mater.*, 9(11):861, 1997. (Zitiert auf S. 85)

- [63] F. Obereigner, N. Barreau, W. Witte, and R. Scheer. Open-circuit and doping transients of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with varying Ga content. *J. Appl. Phys.*, 117(5):055704, 2015. (Zitiert auf S. 88)
- [64] M. Maciaszek and P. Zabierowski. Comment on “Open-circuit and doping transients of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with varying Ga content” [J. Appl. Phys. 117, 055704 (2015)]. *J. Appl. Phys.*, 118:136101, 2015. (Zitiert auf S. 88)
- [65] K. Macielak, M. Maciaszek, M. Igalson, P. Zabierowski, and N. Barreau. Persistent Photoconductivity in Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films: Experiment Versus Theoretical Predictions. *IEEE J. Photovoltaics*, 5(4):1206, 2015. (Zitiert auf S. 88)
- [66] W. B. Jackson. Role of band-tail carriers in metastable defect formation and annealing in hydrogenated amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 41(2):1059, 1990. (Zitiert auf S. 93, 97 und 115)
- [67] S. R. Crandall. Defect relaxation in amorphous silicon: Stretched exponentials, the Meyer-Neldel rule, and the Staebler-Wronski effect. *Phys. Rev. B*, 43(5):4057, 1991. (Zitiert auf S. 93, 97 und 115)
- [68] E. Jarzembowski, M. Maiberg, F. Obereigner, K. Kaufmann, S. Krause, and R. Scheer. Optical and electrical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with varied absorber layer thickness. *Thin Solid Films*, 576:75, 2015. (Zitiert auf S. 105)
- [69] S. Lany and A. Zunger. Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B*, 72:035215, 2005. (Zitiert auf S. 108)
- [70] K. J. Bachmann, F. S. L. Hsu, F. A. Thiel, and H. M. Kasper. Debye temperature and standard entropies and enthalpies of compound semiconductors of the type I-III-VI₂. *J. Electr. Mat.*, 6(4):431, 1977. (Zitiert auf S. 110)

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich herzlich bei PROF. DR. ROLAND SCHEER für die Zusammenarbeit in den vergangenen vier Jahren bedanken. Er hat mir nicht nur ein breites Wissen im Bereich der Photovoltaik vermittelt, sondern stand mir stets bei wissenschaftlichen Fragen und Ausarbeitungen beiseite. Ferner waren die Hilfestellung beim Verfassen wissenschaftlicher Texte für mich von großer Bedeutung.

Den weiteren Gutachtern, sowie den Mitgliedern der Prüfungskommission danke ich dafür, dass sie sich dieser Arbeit angenommen haben.

Großen Dank möchte ich an DR. WOLFGANG FRÄNZEL richten, der sich um die technologischen, finanziellen und bürokratischen Belange der Fachgruppe Photovoltaik gekümmert hat und mir bei der Lösung technischer Probleme stets geholfen hat. Für die tolle Zusammenarbeit und die gegenseitige Unterstützung während unserer Promotionen möchte ich ENRICO JARZEMBOWSKI, STEFAN HARTNAUER und MATTHIAS MAIBERG zu tiefst danken. Ferner danke ich den weiteren Mitgliedern der Fachgruppe Photovoltaik für die angenehme Atmosphäre und für die zahlreichen wissenschaftlichen Gespräche.

PROF. DR. GEORG SCHMIDT und DR. BODO FUHRMANN gilt ebenso mein Dank, denn nur durch die Möglichkeit die Solarzellen mittels *bond*-Verfahren zu kontaktieren, waren die zahlreichen Tieftemperaturmessungen dieser Arbeit möglich.

Des Weiteren rechne ich die Leistung der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt hoch an, die unter der Führung der Meister LOTHAR BÜTTNER und DIRK SCHMETZDORF eine Vielzahl an Bauteilen für mich angefertigt haben und mir bei der Weiterentwicklung technischer Ideen und Konstruktionen beiseite standen.

Für die Bereitstellung von Solarzellen danke ich DR. WOLFRAM WITTE vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg. Thanks to DR. NICOLAS BARREAU from the University of Nantes for the supply of solar cell samples.

I also would like to express my heartfelt gratitude to scientists from the University of Warsaw, in particular to DR. PAWEL ZABIEROWSKI, who had kindly welcomed me in Warsaw for fruitful discussions on the theory of metastability in CIGSe solar cells.

Für die Ablenkung nach der Uni möchte ich mich bei zahlreichen Freunden aus der Schule und vom Sport bedanken. Auch nach längerer Abwesenheit wurde mir stets freundlich ein Bier beziehungsweise ein Badminton-Schläger in die Hand gedrückt - häufig auch beides. Insbesondere möchte ich DR. RALPH GOLBIK und DR. SASCHA REUTER für die kompetente Unterstützung bei der Ausarbeitung meiner Publikationen und dieser Arbeit danken.

Abschließend möchte ich mich zutiefst bei meiner Freundin, MARIA GAUDIG, bei meiner Mutter, CAROLA OBEREIGNER, und bei meinen Großeltern, LOTHAR und ELFRIEDE OBEREIGNER dafür bedanken, dass sie mir Kraft und offene Ohren gespendet und mich moralisch immer wieder aufgebaut und motiviert haben.

Angaben zur Person und zum Bildungsgang

Name: M.Sc. Florian Obereigner
Geburtstag & -ort: 14.01.1987 in Halle (Saale)
Geschlecht: Männlich
Adresse: Magdeburger Str. 28, 06112 Halle (Saale)
Nationalität: Deutsch

Akademische Ausbildung

11/2012-09/2015 Doktorand
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)
voraussichtlicher Abschluss: Doktor der Naturwissenschaften

10/2010-09/2012 Studium Master Physik
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)
Abschluss: Master of Science (Note: 1,4)

10/2007-09/2010 Studium Bachelor Physik
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)
Abschluss: Bachelor of Science (Note: 2,1)

08/1999-07/2006 Gymnasium
Christian-Wolff-Gymnasium, Halle (Saale)
Abschluss: Abitur (Note: 1,9)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, FLORIAN OBEREIGNER, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel: **Zeitabhängige Leerlaufspannung und Dotierdichte von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen** in allen Teilen selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Textstellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Ferner liegen gegen mich weder gerichtliche Vorstrafen vor, noch sind staatsanwaltliche Ermittlungen oder Disziplinarverfahren eingeleitet worden.

Des Weiteren erkläre ich hiermit, dass ich bisher keine andere Arbeit zur Promotion eingereicht noch mit einer anderen Arbeit den Versuch zur Promotion unternommen habe.

Halle (Saale), den 30. Juni 2016

FLORIAN OBEREIGNER