

Inhomogene Cu(In, Ga)Se₂ Solarzellen

Von der Fakultät Informatik, Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Peter Grabitz

geboren am 29.06.1974 in Karlsruhe

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. J. H. Werner

Mitberichter: Prof. Dr. phil. E. Kasper

Tag der mündlichen Prüfung: 12.02.2007

Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart

2007

Inhaltsverzeichnis

Abstract	1
Zusammenfassung	3
1 Einleitung	5
1.1 Inhomogene Solarzellen aus Cu(In,Ga)Se_2	5
1.2 Ziel der Arbeit	6
1.3 Aufbau der Arbeit	7
2 Materialien und Methoden	9
2.1 Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se_2	9
2.2 Strom/Spannungs- Kennlinien	11
2.3 Rasterelektronenmikroskop	14
2.3.1 Lock-In-Verstärker	15
2.4 Sekundärionen Massenspektrometrie	16
2.5 Computerprogramme	17
3 Inhomogene Halbleitergrenzflächen	19
3.1 Modelle inhomogener Halbleitergrenzflächen	19
3.1.1 Physikalische Modelle	20
3.1.2 Phänomenologische Modelle	21
3.2 Der Idealitätsfaktor	25
3.2.1 Inhomogenitätsinduzierte Idealität	25
Die Idealität von Schottkykontakten als Grenzflächeneffekt	25
Die Idealität von Solarzellen als Volumeneffekt	27
3.2.2 Alternative Theorien zu Idealitätsfaktoren	28
a) Spannungsabhängigkeit der Schottkybarriere	28
b) Shockley-Read-Hall Rekombination in der Raumladungszone	31

4	Netzwerkmodelle inhomogener Solarzellen	33
4.1	Das Multidiodenmodell	33
4.1.1	Fluktuationen in V_{oc}	35
4.1.2	Simulationsergebnisse	36
4.2	Intrinsisches ZnO als lokaler Serienwiderstand	40
	Stand der Forschung	40
	i-ZnO als lokaler Serienwiderstand	40
4.3	Vollständiges Netzwerkmodell	45
4.4	Die Idealität im Multidiodenmodell	49
4.4.1	Ursachen von Idealitäten in Netzwerkmodellen	53
5	Temperaturabhängige Strom/Spannungs -Kennlinien	56
5.1	Datenanalyse mit Hilfe analytischer Modelle	56
5.1.1	Inhomogenität der Schottky-Barriere	56
	Stand der Forschung	56
5.1.2	Inhomogenität von Solarzellen	58
	Analyse des Sperrsättigungsstroms	58
	Analyse der Leerlaufspannung	59
	Temperaturabhängigkeit der Idealität	61
5.2	Datenanalyse mit Hilfe des Multidiodenmodells	62
6	Ortsaufgelöste Messung der Leerlaufspannung	68
6.1	Methoden zur lokalen Charakterisierung von Halbleiterbauelementen	68
6.2	Elektronenstrahlinduzierte Spannungen	71
6.2.1	Messaufbau	71
	Probenpräparation	71
6.2.2	Kalibrierung des Messaufbaus	71
	Der Generationsstrom	74
	Elektrisches Ersatzschaltbild der Probe	76
	Die Kennlinie des Vorverstärkers	78
	Die Übertragung des Lock-In-Verstärkers	79
	Die Grauwertskala des Rasterelektronenmikroskops	79
6.3	Messungen und Ergebnisse	80
6.3.1	Messungen an multikristallinem Silizium	80
6.3.2	Messungen an Cu(In, Ga)Se_2	81
	Kalibrierung der Grauwertskala	83

Die Längenskala der Inhomogenität	87
6.3.3 Ursachen für Inhomogenitäten in Cu(In,Ga)Se ₂	90
Konzentrationschwankungen von Ga, In, Cu und Se	90
Ortsaufgelöste Na-Konzentration	93
7 Schlussbetrachtungen	97
A Weitere Anwendungen für Electron Beam Induced Voltage	100
A.1 Kontrolle lokal hoch dotierter Emmitter	100
A.2 Weitere mögliche Anwendungen für EBIV	103
Symbolverzeichnis	104
Literaturverzeichnis	106
Danksagung	113

leere Seite

Abstract

Thin-Film solar cells such as Cu(In, Ga)Se_2 solar cells exhibit a large aspect ratio of thickness and lateral dimension. Electronic devices with such an extreme aspect ratio hardly have homogeneous structure and chemical composition throughout the whole area. The structural and compositional inhomogeneities cause fluctuations in the local electronic properties.

This work analyzes the implications of lateral inhomogeneities of the local open circuit voltage. A theoretical part introduces a new model, which connects discrete solar cells with different open circuit voltages via ohmic resistances in parallel to a network. This network represents the inhomogeneous solar cell. The open circuit voltage of the entire device is remarkably lower than the *mean* open circuit voltage of the distribution. The stronger the fluctuations, the stronger is the loss compared to the average. However, a *local* series resistance reduces the deterioration caused by fluctuations. Experiments show, that the layer of intrinsic ZnO, located between the absorber and the transparent front contact in Cu(In, Ga)Se_2 solar cells, plays the role of such a local series resistance.

Measurements of temperature dependent current/voltage curves show, that the model of inhomogeneous solar cells explains the temperature dependence of the saturation current and the open circuit voltage. It also explains large ideality factors, found in Cu(In, Ga)Se_2 solar cells, as a result of inhomogeneities combined with local resistances. In particular, the temperature dependence of these ideality factors is correctly predicted. The standard deviation σ_V of the distribution of the local open circuit voltages as a measure of inhomogeneity is found as $\sigma_V = 140 \text{ mV}$.

The last part presents the development and the implementation of a new measurement technique for scanning electron microscopes (EBIV, electron beam induced voltage). This technique allows the measurement of the local open circuit voltage of solar cells with a μm resolution. The open circuit voltages of solar cells based on Cu(In, Ga)Se_2 are distributed around a mean value. The typical length scale of the

fluctuations is in the range of $50\ \mu\text{m}$. The analysis of the electron beam induced X-rays emitted by the sample shows, that the fluctuations in the voltage are not caused by fluctuations in the composition of Cu, In, Ga, and Se. Instead, Secondary Ion Mass Spectrometry measurements identify the distribution of the local Na-content as the likely origin for the voltage fluctuations.

Zusammenfassung

Bei Dünnschichtsolarzellen, z.B. solchen aus $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, ist der Unterschied zwischen Dicke der Zelle und lateraler Ausdehnung extrem groß. Bei elektronischen Bauelementen mit solch hohem Aspektverhältnis ist es nahezu unmöglich, auf der gesamten Fläche exakt dieselbe Struktur und chemische Zusammensetzung zu erhalten. Fluktuiert beispielsweise die chemische Zusammensetzung lateral, so ändern sich dadurch auch die lokalen elektronischen Eigenschaften.

Diese Arbeit untersucht die Auswirkungen lateraler Fluktuationen der lokalen Leerlaufspannung von Solarzellen. Ein theoretischer Teil stellt ein Modell vor, bei welchem einzelne, unterschiedliche Solarzellen über ohmsche Widerstände zu einem Netzwerk verbunden werden, welches die Gesamtzelle repräsentiert. Es zeigt sich, dass die Leerlaufspannung der Gesamtzelle deutlich kleiner ist als die *durchschnittliche* Leerlaufspannung der Verteilung. Je stärker die Fluktuationen sind, desto höher ist dieser Verlust. Gleichzeitig zeigt sich jedoch, dass ein *lokaler* Serienwiderstand die Verluste zumindest teilweise kompensieren kann. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass die Schicht intrinsischen Zinkoxids, die in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen zwischen Absorber- und Fensterschicht liegt, die Funktion eines solchen lokalen Serienwiderstandes übernimmt.

Messungen temperaturabhängiger Strom/Spannungskennlinien zeigen, dass das Modell inhomogener Solarzellen in der Lage ist, den Verlauf des Sperrsättigungsstroms und der Leerlaufspannung über der Temperatur zu erklären. Das Auftreten von, in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen sehr hohen, Idealitätsfaktoren als Folge von Fluktuationen der Leerlaufspannung in Verbindung mit lokalen resistiven Elementen kann das Modell ebenfalls einfach erklären. Insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Idealitäten wird verständlich. Die Standardabweichung der Verteilung, als Maß für die Fluktuationen, wird mit $\sigma_V = 140 \text{ mV}$ angepasst.

Ein weiterer Teil beschreibt die Entwicklung und den Aufbau eines neuartigen Detektors für Rasterelektronenmikroskope, der die lokale Leerlaufspannung in Solar-

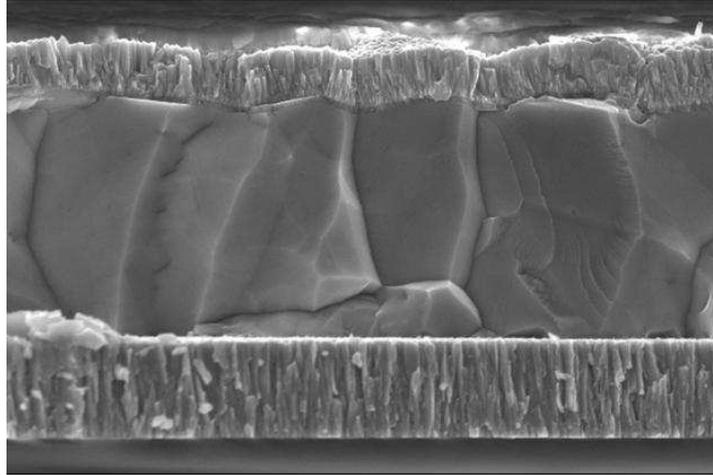
zellen bestimmen kann (Elektronenstrahlinduzierte Spannung, EBIV). Die Leerlaufspannungen in Cu(In, Ga)Se_2 -Solarzellen sind deutlich um einen Mittelwert verteilt. Die typische Längenskala, unter der die Fluktuationen auftreten, ist im Bereich von $50\ \mu\text{m}$. Messungen der Elektronenstrahlinduzierten Röntgenstrahlung zeigen, dass für Schwankungen in der Leerlaufspannung Fluktuationen in der chemischen Zusammensetzung der Elemente Cu, In, Ga und Se nicht verantwortlich sind. Dagegen belegen Messungen mit Sekundärionen Massenspektrometrie, dass Na, welches während des Herstellungsprozesses der Solarzelle in die photovoltaisch aktive Schicht diffundiert, ebenfalls lateralen Schwankungen unterliegt. Diese Schwankungen sind mit den Fluktuationen der Leerlaufspannung deutlich korreliert.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Inhomogene Solarzellen aus $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

Der Photovoltaikmarkt wächst seit einigen Jahren enorm. Dieses Wachstum würde noch stärker ausfallen, wenn nicht der Nachschub an Reinstsilizium für klassische Zellen ein Engpass wäre. Unter anderem aus diesem Grund geraten zur Zeit alternative Zellkonzepte verstärkt in den Fokus des Interesses. Zu nennen sind hier insbesondere Dünnschichtzellen, die weit weniger Material verbrauchen und potentiell preiswerter herzustellen sind als klassische Zellen. Die üblichen Materialien für diese Zellen sind amorphes Si, CdTe und $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$. Wird die Dicke der Zelle im Verhältnis zur Zellfläche, d.h. das Aspektverhältnis, immer kleiner, so tauchen Phänomene auf, wie sie von klassischen Bauelementen nicht bekannt sind. Bild 1.1 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querbruchs einer $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Zelle. Zuunterst ist das Glassubstrat zu erkennen, darauf der Mo-Rückkontakt, die Absorberschicht aus $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ und zuoberst das transparente, leitfähige Fenster aus Al-dotiertem ZnO. Die gesamte Zelle ist ungefähr $5\ \mu\text{m}$ dick. Bereits bei einer Laborzelle, die eine Fläche von typischerweise einem cm^2 hat, beträgt das Aspektverhältnis 2×10^3 . Eine Zelle, die monolithisch in einem Modul verschaltet ist, kann eine Länge von 1 m erreichen. Hier wächst das Aspektverhältnis auf 2×10^5 . Das heißt, einer mikroskopisch dünnen Schicht steht eine makroskopisch große Zellfläche gegenüber. Es erscheint fast unmöglich, dass während der Herstellung der Zelle über solch einer großen Fläche überall exakt dieselben Prozessparameter gelten. Lokal unterschiedliche Parameter führen unweigerlich zu Variationen von Schichteigenschaften wie der Dicke, der chemischen Zusammensetzung oder der Stärke lokaler Verspannungen. Diese Eigenschaften wiederum beeinflussen das



1 μm

Bild 1.1: Der Querbruch einer Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzelle zeigt zuunterst eine Schicht Mo, die auf einem Glassubstrat aufgebracht ist. Darauf befindet sich das polykristalline Cu(In,Ga)Se_2 . Die Schicht aus CdS ist so dünn, dass sie hier nicht sichtbar ist. Abgeschlossen wird die Zelle von einer Fensterschicht aus dotiertem ZnO.

lokale elektrische und optische Verhalten. Werner, Rau und Mattheis zeigten mit Hilfe eines analytischen Modells [1], inwieweit Fluktuationen lokaler elektrischer Eigenschaften von Solarzellen deren maximal möglichen Wirkungsgrad limitieren. Sie zeigten, dass unter bestimmten Annahmen der maximal mögliche Wirkungsgrad für Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen mit 20% bereits erreicht ist.

1.2 Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zunächst, auf theoretischem Wege zu zeigen, welchen Einfluss inhomogene elektrische Eigenschaften auf das Verhalten der Gesamtzelle haben. Die Arbeit beschränkt sich auf Variationen der Bandlückenenergie, was implizit zu Variationen der Sperrsättigungsstromdichte, bzw. der Leerlaufspannung führt. Variationen anderer Parameter sind ebenfalls denkbar, haben auf die Zelleigenschaften aber einen viel geringeren Einfluss. Die Arbeit soll im Unterschied zu den Untersuchungen von Werner et al. [1] den Einfluss lokaler resistiver Elemente, wie Serienwiderstand und Widerstand der Fensterschicht, auf das Verhalten inhomogener Zellen mit berücksichtigen und so zu einer theoretischen Beschreibung

führen, die der physikalischen Realität möglichst nahe kommt.

Im Anschluss daran soll ein experimenteller Teil Methoden entwickeln, die elektrischen Inhomogenitäten experimentell zugänglich zu machen. Der Zugang ist auf zweierlei Art und Weise möglich. Zum einen kann die Inhomogenität als statistische Größe, nämlich als die Standardabweichung einer (Gauß-) Verteilung, verstanden werden. Es zeigt sich, dass diese Größe über die Messung der Strom/Spannungskennlinien bei verschiedenen Temperaturen zugänglich ist, ohne eine direkte Kenntnis der konkreten mikroskopischen Eigenschaften zu besitzen.

In einem weiteren Schritt soll zusätzlich dazu eine Methode entwickelt werden, mit der es möglich ist, die lokale Leerlaufspannung zu messen. Da der Durchmesser von Cu(In, Ga)Se_2 -Kristalliten in der Größenordnung von einem μm liegt, sollte die Auflösung der Methode in diesem Bereich sein. Mit Hilfe dieser Methode soll gezeigt werden, unter welcher Längenskala Inhomogenitäten auftreten, und welches ihre Ursachen sind.

1.3 Aufbau der Arbeit

Das Kapitel Materialien und Methoden, Kapitel 2, behandelt ausführlich die dieser Arbeit zugrunde liegenden Materialien, die verwendeten Methoden, sowie die Computerprogramme, die für die Berechnungen benutzt werden.

Kapitel 3 stellt ausführlich den Stand der Forschung in der theoretischen Beschreibung inhomogener Halbleiterübergänge dar. Neben inhomogenen Solarzellen sind das insbesondere Schottky-Kontakte. Eine eigene Theorie inhomogener Solarzellen berücksichtigt, anders als bisherige Theorien, resistive Elemente in inhomogenen Bauelementen. Der Zusammenhang zwischen Diodenidealität und Inhomogenität wird sowohl anhand der vorhandenen Literatur, als auch mit Hilfe der eigenen Theorie im Detail untersucht. Das vorgestellte Modell ist in der Lage zu erklären, weshalb eine hochohmige Schicht intrinsischen Zinkoxids zwischen Absorber und Fensterschicht die Eigenschaften von Zellen verbessert. Dieser Befund kann mit Hilfe einer Messreihe experimentell untermauert werden (Kapitel 4.2).

Das neue Modell sagt voraus, dass der Einfluss des Mittelwerts der Verteilung von Leerlaufspannungen auf den gesamten Sperrsättigungsstrom der Solarzelle linear mit der inversen Temperatur $1/T$ ist. Die Standardabweichung der Verteilung aber, ein Maß für die Inhomogenität, zeigt eine Proportionalität zu $1/T^2$. Die Messung des temperaturabhängigen Sperrsättigungsstroms zeigt, dass die erhaltenen Kurven

mit dem Modell sehr genau angepasst werden können, und eine Größe für die Inhomogenität gefunden werden kann. Weiterhin ist das Modell in der Lage, den Verlauf der Diodenidealität mit der Temperatur korrekt wiederzugeben.

In Kapitel 6.1 wird eine neue rasterelektronenmikroskopische Methode vorgestellt, welche die Leerlaufspannung lokal mit einer Auflösung von ca. $1\ \mu\text{m}$ misst. An die Messungen schließen sich Analysen an, die untersuchen, wie die örtliche Verteilung der Leerlaufspannungen einer typischen $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle ist, und unter welchen Längenskalen sie auftritt. In einem letzten Schritt wird untersucht, welche Ursachen die Fluktuationen der Leerlaufspannung haben. Messungen mit Sekundärionenmassenspektroskopie legen nahe, dass lokale Schwankungen des Na-Gehalts der photovoltaisch aktiven Schicht für diese Fluktuationen verantwortlich sind.

Ein Anhang zeigt weitere potentielle Einsatzmöglichkeiten der vorgestellten experimentellen Methode, die lokale Leerlaufspannung zu bestimmen.

Kapitel 2

Materialien und Methoden

Für die vorliegende Arbeit sind die Strom/Spannunganalyse von Solarzellen, rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und die Berechnung komplexer elektronischer Schaltungen besonders wichtig. Der folgende Abschnitt behandelt diese Methoden, sowie den Aufbau von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Solarzellen. Ein neuer Detektor für lokale Leerlaufspannungen, der im Rahmen dieser Arbeit entstanden ist, wird als eigene Methode in Kapitel 6.1 behandelt.

2.1 Solarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$

Zur Herstellung von Solarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ emittieren Verdampferquellen auf ein mit Mo als Rückkontakt beschichtetes Glassubstrat gleichzeitig Cu, In, Ga und Se. Die Abscheidung findet im Hochvakuum bei einer Substrattemperatur von ca. 600°C statt [2]. Ein Massenspektrometer kontrolliert während des Aufdampfens den Massenfluss, eine Steuereinheit kann damit die Zusammensetzung der Schicht auf dem Substrat sehr genau regeln. Meist durchläuft die Absorberschicht während des Aufdampfens eine Cu-reiche Phase, an die eine Phase anschließt, während der die optimale Stöchiometrie erreicht wird [3, 4]. Für eine optimale Solarzelle soll der Cu-Gehalt bei ca. 22% liegen und der Se-Gehalt bei 50% [5]. Das Verhältnis von Ga zu In ($\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$) stellt die Bandlücke des Halbleitermaterials ein. Um die für eine Solarzelle optimale Bandlücke von $E_g = 1.1\text{ eV}$ zu erhalten, sollte der Ga-Gehalt bei 8% und der In-Gehalt bei 20% liegen [6]. Während des Aufdampfprozesses diffundiert elementares Na aus dem Glassubstrat in die Absorberschicht bis zu einer Konzentration von ca. 0.1% [7–11]. Wei, Zhang und Zunger zeigten mit Hilfe von Berechnungen, dass Na in der Lage ist, die Leerlaufspannung

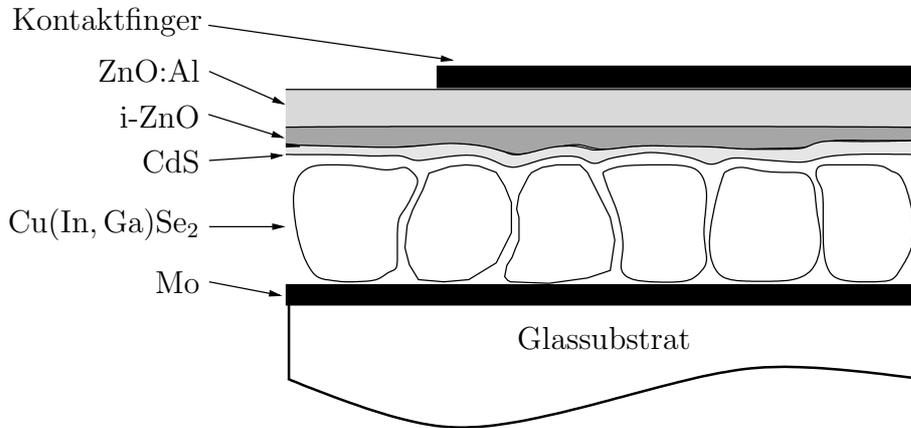


Bild 2.1: Zur Herstellung von Cu(In, Ga)Se_2 -Solarzellen wird auf ein Glassubstrat eine $1.2\ \mu\text{m}$ dicke Schicht Mo aufgebracht. Darauf wächst bei einer Temperatur von ca. 600°C das polykristalline Absorbermaterial Cu(In, Ga)Se_2 durch Koverdampfen der Elemente Cu, In, Ga und Se. Danach folgt eine nasschemisch abgeschiedene Schicht CdS, auf die intrinsisches und mit Al dotiertes ZnO (i-ZnO und ZnO:Al) mit Kathodenstrahlverdampfen aufgebracht wird. Al-Finger kontaktieren die Frontelektrode.

zu erhöhen [12]. Bild 2.1 zeigt die Abfolge der einzelnen funktionellen Schichten der Cu(In, Ga)Se_2 -Solarzelle. Die Absorberschicht wächst polykristallin, die einzelnen Kristallite haben einen typischen Durchmesser von ca. $1\ \mu\text{m}$. Da Cu(In, Ga)Se_2 als direkter Halbleiter einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten hat, ist eine Schichtdicke des Absorbers von ca. $2\ \mu\text{m}$ ausreichend, um die Strahlung nahezu vollständig zu absorbieren. Auf der Absorberschicht wird eine ca. $30\ \text{nm}$ dicke Schicht CdS nasschemisch abgeschieden [13,14]. Eine Anlage zur Kathodenstrahlverdampfung (Sputtern) scheidet darauf im Hochvakuum ca. $50\ \text{nm}$ intrinsisches, nichtleitendes ZnO (i-ZnO) ab, gefolgt von ca. $1\ \mu\text{m}$ mit Al dotiertem ZnO (ZnO:Al) [15]. Auf diese transparente, leitfähige Schicht folgt zuletzt ein Al-Finger, der die Frontelektrode kontaktiert. Die laterale Ausdehnung von im Labor hergestellten Cu(In, Ga)Se_2 -Absorbern beträgt in der Regel maximal $10 \times 10\ \text{cm}^2$. Aus solch einer Fläche kann nur eine sehr begrenzte Zahl von Zellen gefertigt werden. Um sämtliche Messungen untereinander vergleichen zu können, war ich im Rahmen dieser Arbeit auf eine größere mit Absorbermaterial bedeckte Platte angewiesen. Das Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung (ZSW) Stuttgart, bzw. die Firma Würth-Solar waren so freundlich, mir eine Platte mit $30 \times 10\ \text{cm}^2$ zur Verfügung zu stellen. Einzelne Streifen aus dieser Platte zeigen nur sehr geringe Unterschiede in Zusammensetzung und Schichtdicke.

2.2 Strom/Spannungs- Kennlinien

Aus der Strom/Spannungs (J/V)- Kennlinie einer Diode lassen sich die charakteristischen Größen Sperrsättigungsstrom J_0 , Idealitätsfaktor n_{id} , Leerlaufspannung V_{oc} , sowie Serien- und Parallelwiderstand R_s und R_p bestimmen. Wird eine Solarzelle beleuchtet, so ist zusätzlich der Strom im Kurzschluss J_{sc} von Null verschieden und damit eine wichtige Kenngröße. Bild 2.2 zeigt das zugehörige elektrische Ersatzschaltbild, welches üblicherweise für Solarzellen benutzt wird [16]. Der Zusammenhang zwischen Stromdichte J und Spannung V unter Beleuchtung ist damit gegeben durch

$$J(V) = J_0 \exp \left[\frac{q(V - JR_s)}{n_{\text{id}} k_B T} - 1 \right] + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_{\text{sc}}. \quad (2.1)$$

Die Größe k_B ist die Boltzmannkonstante, q die Elementarladung. Die Leerlauf-

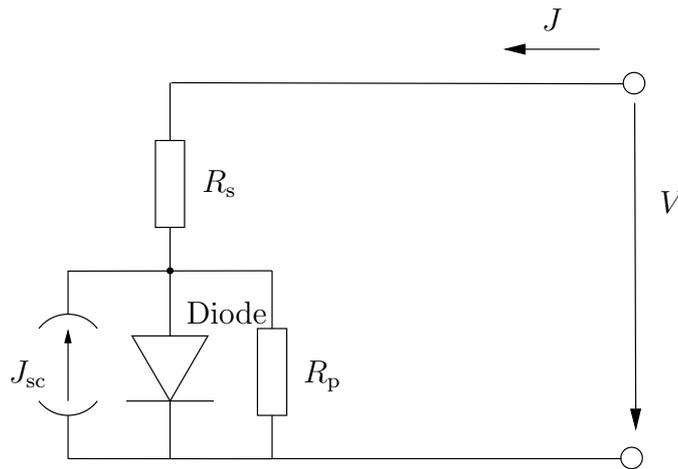


Bild 2.2: Das Ersatzschaltbild einer Solarzelle besteht üblicherweise aus einer Stromquelle J_{sc} für den Photostrom, einer Diode D , einem Parallelwiderstand R_p und einem Serienwiderstand R_s .

spannung V_{oc} ist die Nullstelle der Funktion $J(V)$. Eine Messeinrichtung für J/V - Kennlinien legt an die Solarzelle eine Spannung an und misst den zugehörigen Strom. Üblicherweise wird ein Spannungsbereich von $V = -0.5 \text{ V}$ bis $V = 1.0 \text{ V}$ mit einer Auflösung von 1 mV untersucht. Die J/V -Analyse verläuft automatisiert mit einer kommerziellen „238 High Current Source Measurement unit“ von Keithley.

Das Standardspektrum der Beleuchtung entspricht der Schwarzkörperstrahlung eines Körpers bei 5800 K , der Oberflächentemperatur der Sonne, reduziert um spektrale Anteile, welche die Atmosphäre der Erde absorbiert. Die Intensität der Strah-

lung ist um einen Faktor reduziert, der Verluste beim Durchqueren der Erdatmosphäre unter einem Winkel von 42° beschreibt, dem mittleren Breitengrad in Mitteleuropa und Nordamerika. Das ist die Definition des AM 1.5-Spektrums (Air Mass 1.5), dem Standardspektrum zur Messung von Solarzellenkenngrößen. Spezielle Halogenlampen, die an den Messapparaturen zum Einsatz kommen, entsprechen in Spektrum und Intensität ungefähr dem natürlichen AM 1.5-Spektrum.

Für kleine Spannungen ist die Stromdichte aus Gleichung 2.1 im wesentlichen von R_p dominiert, so dass über die Steigung der J/V -Kennlinie um $V = 0$ üblicherweise der Parallelwiderstand R_p bestimmt wird. Eine elegante Methode nach Werner um n_{id} und R_s zu bestimmen, nutzt die logarithmische Ableitung des Stroms

$$\frac{d[\ln(J)]}{dV} = \frac{G}{J}, \quad (2.2)$$

aufgetragen über dem Leitwert $G = dJ/dV$ [17]. Gleichung 2.1 eingesetzt in 2.2 führt für $R_p \gg R_s$ zu

$$\frac{G}{J} = \frac{k_B T}{q n_{id}} (1 - G R_s), \quad (2.3)$$

einer in G linearen Gleichung. Die Kurve G/J über G folgt einer Geraden. Die Extrapolation zu $G = 0$, d.h. der Schnittpunkt mit der Ordinaten, ist umgekehrt proportional zur Idealität, der Schnittpunkt mit der G -Achse entspricht dem Serienleitwert $G_s = 1/R_s$. Eine typische Auftragung von G/J vs. G zeigt Bild 4.11a.

Die Größe J_0 wird üblicherweise aus Dunkelkennlinien (d.h. J/V -Kennlinien ohne Beleuchtung) bestimmt. Die Auftragung von $\ln J$ über V ist in erster Näherung für höhere Spannungen eine Gerade, die gegen $V = 0$ extrapoliert den Sperrsättigungsstrom ergibt. Bei großen Serienwiderständen R_s sind die Ströme bei höheren Spannungen durch diesen oft so weit beeinflusst, dass dieses Verfahren nicht mehr angewendet werden kann. Einen Ausweg bietet die Messung der Leerlaufspannung V_{oc} unter verschiedenen Beleuchtungsintensitäten. Jede Intensität führt zu einem anderen Kurzschlussstrom J_{sc} . Aus Gl. (2.1) wird für verschiedene J_{sc} in Abhängigkeit von V_{oc}

$$J_{sc}(V_{oc}) = J_0 \exp\left(\frac{qV_{oc}}{n_{id}k_B T} - 1\right) + \frac{V_{oc}}{R_p}. \quad (2.4)$$

Diese Gleichung ist nicht mehr abhängig von R_s . Bild 2.3a zeigt typische Kennlinien einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle, die unter verschiedenen starken Beleuchtungsintensitäten aufgenommen sind. Die Auftragung von $\ln J_{sc}$ über V_{oc} führt in der Regel über die Extrapolation zu $V_{oc} = 0$ zu eindeutigen Werten von J_0 . Die Steigung der Geraden ist umgekehrt proportional zur Idealität n_{id} (Bild 2.3b). Unterschiedliche

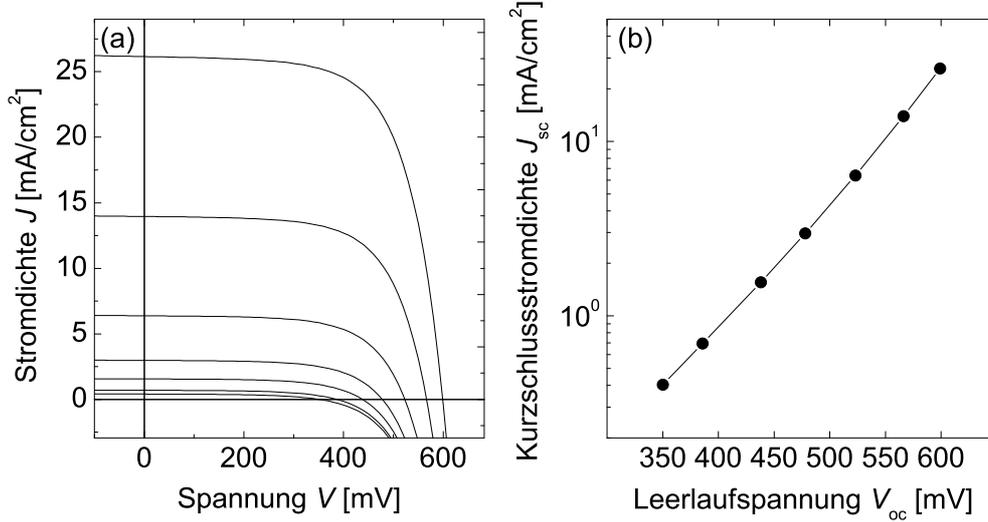


Bild 2.3: a) J/V -Kennlinien von Solarzellen unter unterschiedlich starker Beleuchtung führen zu Paaren von J_{sc} und V_{oc} . Die Kurven stammen aus Messungen an $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen bei einer Temperatur von $T = 300\text{K}$. b) Der Logarithmus $\ln J_{sc}$ aufgetragen gegen V_{oc} führt zu einer Geraden, deren Steigung umgekehrt proportional zur Idealität n_{id} ist. Die Extrapolation auf $V_{oc} = 0$ führt zu $\ln J_0$. Die so gewonnenen Daten sind messtechnisch bedingt unabhängig vom Serienwiderstand.

Beleuchtungsintensitäten lassen sich durch Graufilter realisieren, die die Intensität über das gesamte Spektrum gleichmässig vermindern. Die verwendeten Graufilter absorbieren 0%, 50%, 80%, 95%, 98% und 99% des Lichts.

Zwei weitere wichtige Kenngrößen von Solarzellen sind Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η . Der Füllfaktor ist das Maximum der Funktion $J \times V$, geteilt durch das Produkt aus J_{sc} und V_{oc}

$$FF = \frac{\text{Max}(JV)}{J_{sc}V_{oc}}. \quad (2.5)$$

Der Füllfaktor ist damit eng mit dem Wirkungsgrad verknüpft, dem Verhältnis aus maximaler elektrischer Leistung der Solarzelle, geteilt durch die eingestrahlte solare Leistung integriert über den gesamten Wellenlängenbereich P_{solar}

$$\eta = \frac{\text{Max}(JV)}{P_{solar}} = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{P_{solar}}. \quad (2.6)$$

Für P_{solar} wird bei $T = 25^\circ\text{C}$ üblicherweise $P_{solar} = 1\text{kW/m}^2 = 100\text{mW/cm}^2$

bei einem AM 1.5-Spektrum genommen. Eine Erweiterung der vorgestellten Apparatur um eine Temperatursteuerung ermöglicht die temperaturabhängige Messung der Kenngrößen in einem Bereich von $T = 80$ K bis $T = 300$ K mit einer Genauigkeit von ca. 1 K. Eine Stahlplatte im Vakuum, auf der die Solarzelle befestigt ist, wird abwechselnd mit einem Heizdraht geheizt und mit flüssigem Stickstoff durchspült, bis sich die gewünschte Temperatur stabilisiert hat.

2.3 Rasterelektronenmikroskop

Die lokale Leerlaufspannung wird mit Hilfe eines Elektronenstrahls in einem Rasterelektronenmikroskop erzeugt und vermessen. Am ipe benutzen wir ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (REM) SFEG30 der Firma Fei-Electronics. Eine Feldemissionskatode stellt Elektronen mit einer schmalen Energieverteilung zur Verfügung. Eine Anordnung elektromagnetischer Felder beschleunigt die Elektronen und fokussiert sie zu einem Strahl mit einem Durchmesser, der unter 1 nm liegt. Der Primärstrahl der Elektronen überträgt seine Energie an Elektronen des Festkörpers, die aus einer Tiefe weniger nm aus dem Festkörper emittiert werden. Ein elektrisches Feld beschleunigt diese Sekundärelektronen (SE) auf einen Detektor. Jedes SE erzeugt in dem Detektorkristall ein Photon. Ein Photomultiplier verstärkt dieses Signal. Der Primärstrahl wird in einem rechteckigen Raster über die Probe geführt. Zu jedem Rasterpunkt wird die Stärke des Detektorsignals auf dem Bildschirm des REM als Grauwert dargestellt. Die Emissionswahrscheinlichkeit der SE ist abhängig von der Topographie der Probe. Das SE-Signal bildet diese Topographie ab. Die laterale Auflösungsgrenze unseres REM liegt bei gut leitfähigen Proben bei 1 nm.

Hochenergetische Primärelektronen können auch Elektronen aus inneren Bahnen vom Atomrumpf entfernen. Elektronen höherer Bahnenergien fallen auf die niedrigeren Stufen und emittieren dabei eine für jedes Element charakteristische Strahlung im Röntgenbereich, deren Intensität und Energie ein Detektor misst. Diese Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX) liefert quantitativ die Zusammensetzung der Probe. Detektiert werden alle Elemente schwerer als Bor mit einer Auflösung von ca. 1 at%. Primärelektronen verlieren ihre Energie im Festkörper in einem Volumen, welches abhängig von ihrer Anfangsenergie und dem Material des Festkörpers, einen Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$ und eine Tiefe von ca. $2 \mu\text{m}$ erreicht. Die laterale Auflösung des EDX-Signals liegt damit in derselben Größenordnung. Monte-Carlo-Simulationen machen es möglich, die genaue Form und Größe des An-

regungsvolumens zu berechnen (s. Kapitel 6.1).

2.3.1 Lock-In-Verstärker

Das vom Elektronenstrahl generierte Signal ist sehr schwach und von einem starken Rauschen überlagert. In unserem Messaufbau wird der Primärelektronenstrahl periodisch an- und ausgeschaltet. Dadurch ist das Messsignal getaktet. Ein solches Signal kann mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers besonders einfach vom Rauschen getrennt und verstärkt werden. Allgemein dient der Lock-in-Verstärker zur Verstärkung eines schwachen elektrischen Messsignals, das mit einem (in Frequenz und Phase bekannten) Referenzsignal moduliert ist. Durch die Lock-in-Technik können dem Messsignal überlagerte Gleichspannungen, Wechselspannungen anderer Frequenz, oder Rauschen effizient weggefiltert werden. Die Geräte verbessern dadurch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Als Ausgangssignal stellt der Lock-in-Verstärker im Idealfall eine Gleichspannung zur Verfügung. Sie ist proportional zur Eingangsspannung und zum Kosinus der Phasenverschiebung zwischen Eingangs- und Referenzsignal. Ist das Referenzsignal sinusförmig¹, so gilt für das zeitabhängige Eingangssignal $V_{\text{ein}}(t)$

$$V_{\text{ein}}(t) = V_{\text{ein}}^0 \sin(\omega_{\text{R}}t + \Theta_{\text{ein}}),$$

mit der Spannungsamplitude V_{ein}^0 , der Referenzfrequenz ω_{R} und der konstanten Phase Θ_{ein} . Die Referenzspannung hat die Form

$$V_{\text{R}}(t) = V_{\text{R}}^0 \sin(\omega_{\text{R}}t + \Theta_{\text{R}}),$$

wiederum mit Amplitude V_{R}^0 und konstanter Phase Θ_{R} ; diese Größen sind bekannt. Der Verstärker multipliziert die beiden Signale zu

$$V_{\text{mult}} = \frac{1}{2}V_{\text{ein}}^0 V_{\text{R}}^0 \cos(\Theta_{\text{R}} - \Theta_{\text{ein}}) + \frac{1}{2}V_{\text{ein}}^0 V_{\text{R}}^0 \sin(2\omega_{\text{R}}t + \Theta_{\text{R}} + \Theta_{\text{ein}}).$$

Dieses Produkt hat einen Gleichanteil, der sich durch eine einfache Tiefpassfilterung abseparieren lässt. Dadurch ergibt sich das Signal

$$V_{\text{filter}} = \frac{1}{2}V_{\text{ein}}^0 V_{\text{R}}^0 \cos(\Theta_{\text{R}} - \Theta_{\text{ein}}).$$

Der Verstärker kann die Messgröße V_{ein}^0 nun einfach extrahieren und am Ausgang als Gleichspannung ausgeben. Ein Störsignal $V_{\text{Stör}}(t)$ mit einer Frequenz $\omega_{\text{Stör}} \neq \omega_{\text{R}}$

¹Für nicht-sinusförmige Signale gilt im Prinzip das Gleiche, da sich jedes periodische Signal als Summe sinusförmiger Signale darstellen lässt.

und einer Phase $\Theta_{\text{Stör}} \neq \Theta_{\text{R}}$,

$$V_{\text{Stör}}(t) = V_{\text{Stör}}^0 \sin(\omega_{\text{Stör}}t + \Theta_{\text{Stör}}),$$

welches dem Messsignal überlagert ist, kann der Lock-In-Verstärker auf ähnliche Weise eliminieren. Das Produkt aus Stör- und Referenzsignal hat die Form

$$\begin{aligned} V_{\text{Stör}}(t) \times V_{\text{R}}(t) &= \frac{1}{2} V_{\text{Stör}}^0 V_{\text{R}}^0 \cos[(\omega_{\text{R}} - \omega_{\text{Stör}})t + \Theta_{\text{R}} - \Theta_{\text{Stör}}] \\ &+ \frac{1}{2} V_{\text{Stör}}^0 V_{\text{R}}^0 \sin[(\omega_{\text{R}} + \omega_{\text{Stör}})t + \Theta_{\text{R}} + \Theta_{\text{Stör}}]. \end{aligned}$$

Bei unterschiedlichen Frequenzen $\omega_{\text{Stör}}$ und ω_{R} entstehen zwei Terme unterschiedlicher Frequenz. Ein zeitunabhängiger Term, wie er bei der Multiplikation mit dem Messsignal entsteht, taucht nicht auf, so dass ein schmalbandiger Tiefpassfilter alle Störsignale, die in ihrer Frequenz genügend weit von der Referenzfrequenz entfernt sind, vom Messsignal trennen kann. Der Lock-In-Verstärker gibt das Signal zusätzlich integriert über einen Zeitbereich τ aus. Im Rahmen dieser Arbeit kommt ein Lock-In-Verstärker SR844 von Stanford Research Systems zum Einsatz [18]. Zum einen zeichnet sich dieser Verstärker dadurch aus, dass er bis zu einer Referenzfrequenz von 200 MHz arbeitet. Zum anderen kann er mit einer besonders kurzen Zeitkonstanten τ betrieben werden. Erst damit ist es möglich, ein zeitlich aufgelöstes Bild am Rasterelektronenmikroskop in endlicher Zeit aufzunehmen. Bei einer typischen Rasterdauer von 60 ms pro Zeile und 484 Bildpunkten pro Zeile, hat der Verstärker pro Bildpunkt ungefähr 120 μs Zeit, um einen eingeschwungenen Wert zu finden, der vom vorigen Punkt unabhängig ist. Die kleinste mögliche Zeitkonstante von $\tau = 1 \mu\text{s}$ ist dafür mehr als ausreichend.

2.4 Sekundärionen Massenspektrometrie

Im Verlauf der Analyse der Ursachen, die zu unterschiedlichen lokalen Leerlaufspannungen führen zeigt es sich, dass Methoden benötigt werden, die extrem kleine Konzentrationen von Fremdelementen in einer bekannten Matrix detektieren können.

Die Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS) ist eine Analysemethode, die es möglich macht, die Zusammensetzung von Festkörpern bis zu einer Konzentrationsgrenze weniger ppb (10^{-9}) ortsaufgelöst festzustellen. Die laterale Auflösung beträgt 0.5 bis 10 μm , die Auflösung in der Tiefe bis zu 1 nm. Bei der SIMS-Analyse werden energiereiche O^{2+} - (für positive Sekundärionen) oder Cs^{+} - (vor allem für

negative Sekundärionen) Ionen mit einer Energie von bis zu 15 keV auf die Probenoberfläche beschleunigt. Die Primärionen geben durch Stöße ihre Energie an den Festkörper ab. Die gestoßenen Atome geben ihren Impuls weiter, bis die Energie dissipiert ist. Der Impuls einiger Teilchen ist in Betrag und Richtung günstig für eine Teilchenemission aus der Probe. Das können Atome, Ionen oder ganze Moleküle sein. Der Ionisierungsgrad liegt ungefähr bei 10^{-3} . Ein elektrisches Feld beschleunigt die ionisierten Teilchen in ein Massenspektrometer, welches sie nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/e) trennt. Die prinzipielle Eindeutigkeit der Methode ist dadurch eingeschränkt, da zum Beispiel zweifach geladene Teilchen mit einfach geladenen der halben Masse interferieren. Das Massenspektrometer ist jedoch empfindlich genug, um Isotope unterscheiden zu können. Das natürliche Isotopenverhältnis aller Elemente ist sehr genau bekannt. In den meisten Fällen ist es deshalb möglich, die detektierten Signale eindeutig zuzuordnen. Der Primärstrahl rastert normalerweise über die Probe. Es entsteht ein Sputterkrater, dessen Kantenlänge dem zehnfachen der Halbwertsbreite des Strahldurchmessers entspricht. Um Randeffekte zu unterdrücken, gehen nur Ionen aus dem Zentrum des Kraters in das Signal ein. Bei dieser Methode kann die Konzentrationsänderung einzelner Elemente in einer Festkörpermatrix über der Tiefe detektiert werden. In der vorliegenden Arbeit ist es interessant, Aufschluss über die laterale Verteilung von Na zu erhalten. Statt eines Kraters sputtert der Primärstrahl über eine quadratische Fläche. Die maximale Längsseite dieses Quadrats ist auf 0.5 mm beschränkt. Die laterale Auflösung liegt bei dieser Methode im Bereich von $4\ \mu\text{m}$. Eine Quantifizierung des SIMS-Signals ist nicht leicht. Jedes Element hat in jeder Festkörpermatrix eine unterschiedliche Emissions- und Ionisierungswahrscheinlichkeit. Zusätzlich dazu können die Eigenschaften des Primärstrahls und des Detektors mit der Zeit driften. Im vorliegenden Fall wurde ein Na-Standard benutzt. Für diesen Standard wurde in einen Na-freien $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Absorber gezielt eine bestimmte Menge Na implantiert. Dieser Standard kann als Referenz herangezogen werden.

2.5 Computerprogramme

Für die numerischen Simulationen inhomogener Solarzellen (Kapitel 4.1) und für die quantitative Auswertung von Bildern (Kapitel 6.1) verwende ich eigene Programme, die für die Programmierumgebung Matlab geschrieben sind. Die Algorithmen, die Matlab zur Verfügung stellt, sind nicht für alle Netzwerke von Dioden optimal.

Ein Teil der Berechnungen wird deshalb mit dem P-Spice-Clone SW-CAD von Linear Technologies vorgenommen. Dieses Programm ist darauf optimiert, komplexe Schaltungen elektronischer Bauelemente in relativ kurzer Zeit abzuarbeiten. Ein eigenes Matlab-Programm erzeugt die nötigen SW-CAD-Quellcodes für Schaltungen mit mehreren Millionen Elementen. Die Berechnung des Anregungsvolumens der Primärelektronen im Festkörper übernimmt ein C⁺⁺-Programm. Robert Kniese vom ZSW Stuttgart war so freundlich, mir den Rumpf für dieses Programm zur Verfügung zu stellen.

Kapitel 3

Inhomogene Halbleitergrenzflächen

Polykristalline Cu(In, Ga)Se₂ Solarzellen variieren lateral in ihrer chemischen Zusammensetzung und damit in ihren elektronischen Eigenschaften. Im folgenden Kapitel werden verschiedene Modelle zur Beschreibung inhomogener pn-Übergänge vorgestellt. Es zeigt sich, dass der Idealitätsfaktor von Dioden als Folge von spannungsabhängigen Fluktuationen der Barrierenhöhe, bzw. der spannungsabhängigen Potentialverteilungen in Bandlücken verstanden werden kann. Ein weiterer Abschnitt stellt alternative Konzepte vor, die das Auftreten einer Idealität erklären.

3.1 Modelle inhomogener Halbleitergrenzflächen

Solarzellen und -module sind großflächige elektronische Bauteile mit teilweise sehr großem Aspektverhältnis. Typische Dünnschichtsolarzellen haben eine Dicke der photovoltaisch aktiven Schicht von wenigen μm . Bei der Fläche eines Moduls von ca. 1 m^2 entspricht das einem Aspektverhältnis von 10^6 . Bei solch einem großen Aspektverhältnis ist es unvermeidbar, dass lokale Eigenschaften wie chemische Zusammensetzung und Gitterverspannungen lateral fluktuieren. Diese Fluktuationen führen zu lokalen Variationen der elektronischen Eigenschaften. Selbst relativ kleine Abweichungen von einem Mittelwert führen z.B. in der Strom(J)/Spannungs(V)-Charakteristik zu messbaren Effekten. Für großflächige Dioden wie Solarzellen, insbesondere für solche aus polykristallinem Material, ist der Effekt so groß, dass sie in ihren elektrischen Eigenschaften homogenem Material deutlich unterlegen sind [1, 19, 20]. Ob lokale Fluktuationen chemischer Natur sind, ob sie durch Gitterver-

spannungen verursacht werden oder durch Korngrenzen, spielt für die theoretische Beschreibung eine untergeordnete Rolle. Allen Fluktuationen gemeinsam ist, dass sie beispielsweise die lokale Bandlücke, die lokale Elektrostatik, oder die effektive Dotierung verändern. Gleichrichtende Metall/ Halbleiterkontakte, so genannte Schottky-Kontakte, sind in Aufbau und Beschreibung einfacher als pn -Übergänge, diesen aber ähnlich. Relativ einfache Untersuchungen zu Folgen von Inhomogenitäten wurden an Schottky-Kontakten gemacht und lassen sich teilweise auf Solarzellen übertragen. Um den Einfluss von Fluktuationen lokaler Parameter zu beschreiben, bieten sich verschiedene Modelle an.

3.1.1 Physikalische Modelle

Zunächst erscheint es sinnvoll, beispielsweise die Elektrostatik mit einem vollständigen physikalischen Modell zu beschreiben, welches in drei Dimensionen Wechselwirkungen berücksichtigt und lokale Unterschiede fasst. Meist werden solche Modelle schnell äußerst kompliziert und sind aufwändig zu berechnen. Rau, Güttler und Werner zeigten, dass die dreidimensionale Poissongleichung mit sinnvollen Annahmen über die räumliche Verteilung der Barrierenhöhe in Schottky-Kontakten analytisch gelöst werden kann [21]. Sie fanden mit ihrer Analyse typische Längenskalen, unter denen Inhomogenitäten auftreten, bzw. eine Rolle spielen. Sullivan, Tung und Pinto lösten die Poissongleichung kombiniert mit Transportgleichungen in einem ausführlichen, mehrdimensionalen Modell nach der Methode der Finiten Elemente [22]. In ihrer Untersuchung ist die Inhomogenität durch einen separaten (kreis- bzw. linienförmigen) Bereich gegeben, in dem sich die Barrierenhöhe von der des restlichen Bauteils unterscheidet. Ein vereinfachtes Modell, welches analytisch lösbar ist, führt zu ganz ähnlichen Ergebnissen [23, 24]. Die Autoren von Ref. [23, 24] zeigten, dass das Auftreten eines Idealitätsfaktors $n_{id} \gg 1$ und dessen Temperaturabhängigkeit mit Modellen inhomogener Schottkybarrieren verstanden werden können.

Die vorgestellten Modelle beinhalten, dass Regionen unterschiedlicher elektrischer Eigenschaften in physikalischer Wechselwirkung miteinander stehen. Sind allerdings unterschiedliche Gebiete unabhängig voneinander, ist diese Herangehensweise unnötig kompliziert. Das ist beispielsweise dann der Fall, wenn in pn -Übergängen Regionen mit unterschiedlichen Eigenschaften deutlich größer als die Diffusionslänge sind, oder wenn der Abstand in Schottky-Kontakten größer als die Verarmungszone wird.

Schöftaler, Rau und Werner zeigten in einer numerischen Simulation, dass es

drei relevante Längenskalen gibt, auf denen Inhomogenitäten auftreten können [25]. Im Limit kleiner Abstände ist die Inhomogenität nicht mehr wahrnehmbar. Durch Messungen an solch einem Bauteil kann eine inhomogene Eigenschaft nicht mehr von einem Durchschnittswert unterschieden werden, so dass eine Modellierung nach einem homogenen Modell mit räumlich gemittelten Parametern genügt. Im Limit großer Skalen, das heißt, wenn die einzelnen Bereiche durch große Abstände getrennt sind, ist es unnötig, die komplizierte Physik von Wechselwirkungen, wie sie durch die Poissongleichung oder die Kontinuitätsgleichung beschrieben werden, zur Modellierung heranzuziehen. Einfachere phänomenologische Modelle, die Einzelelemente parallel schalten, reichen in diesem Grenzfall zur Beschreibung des Bauteils aus. Auf allen Längenskalen zwischen den genannten Limits müssen jedoch zu einer korrekten Beschreibung Wechselwirkungen zwischen Gebieten unterschiedlicher Eigenschaften in die Modellierung mit einfließen. Mattheis, Rau und Werner erklärten in einer kürzlich publizierten Arbeit Photolumineszenzspektren von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ mit einer inhomogenen lateralen Verteilung von Bandlückenenergien [26]. Sie ließen in Ihrem Modell alle möglichen Längenskalen zu und zeigten, dass in dem behandelten Fall die Spektren mit sehr kleinskaligen Fluktuationen am besten erklärt werden können.

3.1.2 Phänomenologische Modelle

Auf großen Skalen nach der Definition von Schöftaler et al. [25] wird es möglich, inhomogene pn -Übergänge und Schottky-Kontakte mit einer phänomenologischen Theorie zu beschreiben, die einfacher zu handhaben und zu berechnen ist, als die vollständigen Theorien, die direkt die Grundgleichungen der Elektrostatik benutzen¹. Alle im Folgenden vorgestellten Modelle basieren auf der Idee, einzelne Elemente mit unterschiedlichen, aber jeweils homogenen Eigenschaften, zu einem großen Bauteil parallel zu verschalten, ohne dass die Einzelelemente direkt interagieren. Die einzelnen Elemente werden jeweils mit den für homogene Bauteile üblichen Gleichungen beschrieben. Ein Beispiel für solch ein phänomenologisches Modell publizierten Werner und Güttler 1990 und 1991 [27–29]. Die Modelle beschreiben das Verhalten inhomogener Schottky-Kontakte, indem einzelne Elemente parallel geschaltet

¹Im Fall inhomogener $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ - Solarzellen sind das alle Längen, die größer als die Diffusionslänge (ca. $1 \mu\text{m}$) sind.

werden, die dem J/V -Verhalten homogener Bauteile

$$J = J_{0,\text{ms}} \left[\exp \left(\frac{qV}{k_{\text{B}}T} \right) - 1 \right] \quad (3.1)$$

mit

$$J_{0,\text{ms}} = A^* T^2 \exp \left(- \frac{q\Phi_{\text{B}}}{k_{\text{B}}T} \right) \quad (3.2)$$

genügen, aber unterschiedliche lokale Barrierenhöhen Φ_{B} besitzen. Hierbei ist q die Elementarladung, k_{B} die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, und A^* ist die effektive Richardsonkonstante. Die Barriere fluktuiert in diesem Modell räumlich um einen mittleren Wert $\bar{\Phi}_{\text{B}}$. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer bestimmten Barrierenhöhe Φ_{B} ist um diesen Mittelwert mit der Wahrscheinlichkeit

$$dP_{\text{G}}(\Phi_{\text{B}}, \bar{\Phi}_{\text{B}}, \sigma_{\text{B}}) = d\Phi_{\text{B}} \frac{1}{\sigma_{\text{B}} \sqrt{2\pi}} \exp \left(- \frac{(\bar{\Phi}_{\text{B}} - \Phi_{\text{B}})^2}{2\sigma_{\text{B}}^2} \right) \quad (3.3)$$

gaußverteilt. Die Standardabweichung σ_{B} der Verteilung wird als Maß für die Inhomogenität definiert. Der Gesamtstrom des inhomogenen Kontaktes ergibt sich durch Integration von Gl. (3.1) gewichtet mit Gl. (3.3) über alle möglichen Barrierenhöhen. Für die effektive Barrierenhöhe $\Phi_{\text{B}}^{\text{eff}}$ ergibt sich durch einfache Rechnung

$$\Phi_{\text{B}}^{\text{eff}} = \bar{\Phi}_{\text{B}} - \frac{\sigma_{\text{g}}^2}{2k_{\text{B}}T/q}. \quad (3.4)$$

Dieses Modell lässt sich ohne großen Aufwand auf pn -Übergänge erweitern, deren Bandlücke fluktuiert. Werner, Mattheis und Rau berechneten J/V -Kennlinien inhomogener polykristalliner Solarzellen, deren Einzelelemente durch Rekombination im neutralen Volumen dominiert sind [1, 20]. Der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung ist durch die Kennlinie

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{k_{\text{B}}T} \right) - 1 \right] - J_{\text{sc}} \quad (3.5)$$

gegeben. Hier ist J_0 der Sperrsättigungsstrom und J_{sc} ist der in Solarzellen generierte Photostrom. Der Sperrsättigungsstrom nimmt die Form

$$J_0 = J_{00} \exp \left(\frac{-E_{\text{g}}}{k_{\text{B}}T} \right) \quad (3.6)$$

mit

$$J_{00} = q \frac{DN_c N_v}{L_{\text{eff}} p_0} \quad (3.7)$$

an, wobei D die Diffusionskonstante der Elektronen (Minoritätsladungsträger) ist, L_{eff} ihre effektive Diffusionslänge und p_0 die Majoritätsladungsträgerdichte.

Die effektiven Zustandsdichten in Leitungs- und Valenzband sind N_c und N_v . In Anlehnung an Gl. (3.3) fluktuiert die Bandlücke gaußförmig um einen Mittelwert \bar{E}_g . Analog zu dem Modell für Schottky-Kontakte berechnet sich das J_0 der Gesamtzelle aus der Integration über alle möglichen Bandlückenenergien, die um einen Mittelwert \bar{E}_g mit einer Standardabweichung σ_g normal verteilt sind nach

$$J_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} J_{00} \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right) dP(E_g, \bar{E}_g, \sigma_g) \quad (3.8)$$

mit

$$dP(E_g, \bar{E}_g, \sigma_g) = \frac{1}{\sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\bar{E}_g - E_g)^2}{2\sigma_g^2}\right) dE_g. \quad (3.9)$$

Die Integration führt zu einer effektiven Sperrsättigungsstromdichte

$$J_0 = J_{00} \exp\left[-\left(\frac{\bar{E}_g}{k_B T} - \frac{\sigma_g^2}{2(k_B T)^2}\right)\right]. \quad (3.10)$$

Der effektive Sperrsättigungsstrom ist somit gegenüber dem homogenen Fall mit $\sigma_g = 0$ erhöht. Die experimentell einfach zugängliche und für den Wirkungsgrad der Umwandlung von Strahlungs- in elektrische Energie wichtige Größe der Leerlaufspannung V_{oc} ist mit J_0 eng verknüpft und über die Nullstelle der J/V -Kennlinie aus Gl. (3.5) definiert²

$$0 = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV_{\text{oc}}}{k_B T}\right) - 1 \right] - J_{\text{sc}};$$

daraus folgt

$$V_{\text{oc}} = -\frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{J_0}{J_{\text{sc}}}\right). \quad (3.11)$$

²auf die Größe n_{id} , die Idealität, in der J/V -Kennlinie der Einzelelemente wird hier bewusst verzichtet- s. dazu auch Kapitel 3.2

Mit dem Sperrsättigungsstrom für inhomogene Solarzellen aus Gl. (3.10) wird mit Gl. (3.11) die Leerlaufspannung V_{oc}

$$V_{oc} = \frac{\bar{E}_g}{q} - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_{sc}} \right) - \frac{\sigma_g^2}{2qk_B T} \quad (3.12)$$

$$= \bar{V}_{oc} - \frac{\sigma_g^2}{2qk_B T}, \quad (3.13)$$

mit der Leerlaufspannung \bar{V}_{oc} einer homogenen Solarzelle. In die Berechnung des Wirkungsgrades η einer Solarzelle geht V_{oc} linear ein. Verluste in η wachsen somit mit steigender Inhomogenität σ_g mindestens quadratisch an [20]. Der Einfluss von Inhomogenitäten auf die elektrischen Eigenschaften von Solarzellen bleibt allerdings nicht auf Bandlücken- und Potentialfluktuationen beschränkt.

Andere Autoren wie zum Beispiel Konovalov, Breitenstein und Iwig zeigten, dass lokale Kurzschlüsse den Strom der Gesamtdiode in Vorwärtsrichtung dominieren können [30,31]. Sowohl Mijnaerends, Janssen und Sinke, als auch Isenberg, Dicker und Warta untersuchten den Einfluss lateral unterschiedlicher Diffusionslängen auf die Strom/ Spannungscharakteristik von multikristallinen Si-Solarzellen [32,33]. Sie zeigten mit einem Modell, welches implizit auf große Skalen beschränkt ist, dass große Unterschiede in der Diffusionslänge zur Degradation des Bauteils führen. Eine Gruppe um Karpov und Shvydka beschäftigte sich in einer Vielzahl von Publikationen mit dem Einfluss von Fluktuationen auf die Eigenschaften polykristalliner Solarzellen, mit einem Schwerpunkt auf solchen aus CdTe. Karpov, Compaan und Shvydka modellierten inhomogene Solarzellen, indem sie lokale Einzelzellen mit unterschiedlicher Leerlaufspannung V_{oc} parallel schalteten [34–36]. Karpov und Shvidka zeigten in einem dreidimensionalen Modell, dass einzelne Regionen mit kleinem V_{oc} einen großen Bereich der Solarzelle verschlechtern. Im Zentrum ihrer Arbeiten steht die Erklärung von Degradationsmechanismen in CdTe-Zellen und Modulen, deren Ergebnisse nicht ohne weiteres auf Solarzellen aus anderen Materialien übertragbar sind [37].

In den bisher vorgestellten Arbeiten der Literatur wurde auf die Bedeutung ohmscher Verluste durch Serienwiderstände im Halbleiter nicht eingegangen. Je größer allerdings die betrachtete Größenskala wird, wie z.B. bei der Beschreibung ganzer Solarmodule, desto eher erscheint es sinnvoll, lineare Widerstände zwischen den einzelnen parallel geschalteten Elementen einzuführen. Karpov, Shvydka, Rousillion und andere zeigten qualitativ, dass ein lokaler Serienwiderstand zwischen Fensterschicht und inhomogener photovoltaisch aktiver Schicht zu einer verminder-

ten Degradation der Solarzelle führt [38–40]. Sie erweiterten ihre Untersuchungen auf die Analyse von Modulen aus hintereinander geschalteten Solarzellen und zeigten, dass hier außer dem lokalen Serienwiderstand auch der Widerstand zwischen den einzelnen Zellen die Degradation vermindern kann [41]. In Kapitel 4.1 stelle ich ein eigenes, dem von Karpov und Shvidka verwandtes Modell vor, welches quantitativ zeigt, dass ein lokaler Serienwiderstand den Einfluss von Fluktuationen drastisch reduziert.

3.2 Der Idealitätsfaktor

Der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung ist für Schottkykontakte und für pn -Übergänge wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben im einfachsten Fall gegeben durch

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (3.14)$$

wobei der Sperrsättigungsstrom J_0 für Schottkykontakte eine andere Form hat als für pn -Übergänge. Strom/Spannungskennlinien realer Halbleiterbauelemente lassen sich mit der Kennlinie nach Gl. 3.14 in der Regel nicht korrekt anpassen. Dies gelingt erst mit einer Korrektur durch den „Idealitätsfaktor“ n_{id} nach

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{n_{id} k_B T} \right) - 1 \right]. \quad (3.15)$$

Nicht pathologische Schottkykontakte haben in der Regel Idealitätsfaktoren zwischen $n_{id} = 1.02$ und $n_{id} = 1.12$ (s. z.B. [42]). Solarzellen aus $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ haben bei Raumtemperatur immer Werte, die deutlich höher liegen. So hat zum Beispiel die Zelle mit dem weltweit höchsten Wirkungsgrad eine Idealität von $n_{id} = 1.5$ [43]. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit verschiedenen Mögliche physikalischen Ursachen für das Auftreten von Idealitätsfaktoren.

3.2.1 Inhomogenitätsinduzierte Idealität

Die Idealität von Schottkykontakten als Grenzflächeneffekt

Werner und Güttler zeigten für Schottkykontakte, dass Idealitäten größer eins dann auftreten, wenn Inhomogenitäten der Barriere an der Grenzfläche spannungsabhängig sind [21]. Unter der Annahme, die Barrierenhöhe sei spannungsabhängig und lasse sich in zwei Teile $\Phi_B(V) = \Phi_B^0 + \Delta\Phi_B(V)$ mit einem spannungsunabhängigen Anteil

Φ_B^0 separieren und der Annahme, dieser Effekt würde in n_{id} zum Ausdruck kommen, gilt

$$J = A^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B^0}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{n_{id}k_B T}\right) - 1 \right] \quad (3.16)$$

$$= A^*T^2 \exp\left[-\frac{q(\Phi_B^0 - \Delta\Phi_B(V))}{k_B T}\right] \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (3.17)$$

so folgt unter Vernachlässigen der 1, d.h. für $V \gg k_B T/q$

$$n_{id}^{-1} - 1 = -\frac{\Delta\Phi_B(V)}{V}. \quad (3.18)$$

Mit Gl. (3.4) gilt auch

$$\Phi_B(V) = \bar{\Phi}_B(V) - \frac{\sigma_B(V)^2}{2k_B T/q} \quad (3.19)$$

und damit

$$\Delta\Phi_B(V) = \bar{\Phi}_B(V) - \Phi_B^0 - \frac{\sigma_B(V)^2 - \sigma_B^2}{2k_B T/q} \quad (3.20)$$

$$=: \overline{\Delta\Phi_B}(V) - \frac{\Delta\sigma_B^2}{2k_B T/q}. \quad (3.21)$$

Damit folgt für die Idealität

$$n_{id}^{-1} - 1 = -\frac{\overline{\Delta\Phi_B}(V)}{V} + \frac{\Delta\sigma_B^2}{2k_B T V/q}. \quad (3.22)$$

Sowohl spannungsabhängige mittlere Barrierenhöhen, als auch spannungsabhängige Inhomogenitäten können somit für eine Idealität ungleich eins verantwortlich sein. Experimentell wird festgestellt, dass n_{id} selbst nicht von der Spannung abhängt. Ein in der Spannung linearer Ansatz für die Variation der mittleren Barrierenhöhe $\overline{\Delta\Phi_B}(V)$ und der Inhomogenität $\Delta\sigma_B^2$ trägt dem Rechnung durch

$$\overline{\Delta\Phi_B}(V) =: V\rho_1 \quad (3.23)$$

$$\Delta\sigma_B^2 =: V\rho_2, \quad (3.24)$$

mit den Konstanten ρ_1 und ρ_2 . Die Idealität n_{id} hat damit die Form

$$n_{id}^{-1} - 1 = -\rho_1 + \frac{\rho_2}{2k_B T/q}. \quad (3.25)$$

Daraus folgt eine experimentell gut bestätigte Temperaturabhängigkeit von n_{id} , die linear in $1/T$ ist [27].

Die Idealität von Solarzellen als Volumeneffekt

Das für Schottkykontakte vorgestellte Modell lässt sich ohne Aufwand auf die Physik von pn -Übergängen übertragen, obwohl der Effekt streng genommen kein Grenzflächeneffekt, sondern ein Effekt des Volumenmaterials ist. Werner, Rau und Mattheis unterscheiden zwischen Fluktuationen der Bandlücke, die sie als spannungsunabhängig annehmen und elektrostatischen Potentialfluktuationen, die abhängig von der angelegten Spannung sind: Durch Anlegen einer Spannung verschieben sich die Quasiferminiveaus für Elektronen und Löcher in Richtung der Bandkanten [1]. Ab einer bestimmten Spannung erreichen die Quasiferminiveaus die Energieniveaus der stärksten Fluktuationen und neutralisieren diese. Mit steigender Spannung sollten somit die elektrostatischen Potentialfluktuationen sinken, bis sie bei einer Spannung V_f , der „Flachbandspannung“, ganz verschwinden. Mit einer Argumentationskette und Definitionen, die völlig analog zu denen für Schottkykontakte sind, folgt mit der spannungsabhängigen Standardabweichung $\sigma_{es}(V)$ einer Verteilung elektrostatischer Potentiale

$$\sigma_{es}(V)^2 = \sigma_{es,0}^2 + \Delta\sigma_{es}(V)^2 \quad (3.26)$$

für die Idealität

$$n_{id}^{-1} - 1 = \frac{\Delta\sigma_{es}^2}{2k_B TV/q}. \quad (3.27)$$

$$(3.28)$$

Die Bandlücke E_g wird, anders als die Barrierenhöhe in der Herleitung für Schottkykontakte, als nicht von der Spannung abhängig angenommen. Mit der experimentell abgesicherten Forderung, n_{id} sei spannungsunabhängig, folgt wiederum ein in V linearer Ansatz

$$\Delta\sigma_{es}(V)^2 = \rho V. \quad (3.29)$$

Mit steigender Spannung soll σ_{es} abnehmen, bis zu einer „Flachbandspannung“ V_f , an der die Fluktuationen verschwinden, d.h. $\sigma_{es}(V_f) = 0$. Den Gedanken von Werner et al. [1] weiterführend folgt mit den Gl. (3.26) und (3.29) für ρ

$$\rho = -\frac{\sigma_{es,0}^2}{V_f}$$

und für σ_{es}

$$\sigma_{\text{es}}^2(V) = \sigma_{\text{es},0}^2 \left(1 - \frac{V}{V_f}\right). \quad (3.30)$$

Daraus folgt

$$n_{\text{id}}^{-1} - 1 = \frac{-\sigma_{\text{es},0}^2/V_f}{2k_B T/q} \quad (3.31)$$

Zumindest der Verlauf von n_{id} über T sollte, solange $\sigma_{\text{es},0}$ temperaturunabhängig ist, messbar sein. Kurven dazu sind in Kapitel 5 vorgestellt.

3.2.2 Alternative Theorien zu Idealitätsfaktoren

Außer den vorgestellten Theorien gibt es andere Ansätze, die die physikalische Ursache einer Idealität plausibel erklären. Tabelle 3.1 fasst diese in einem Überblick zusammen. In der zweiten Spalte ist das Modell aufgeführt, welches die physikalische Ursache einer Idealität, bzw. die Art des Rekombinationsprozesses angibt. In der dritten und vierten Spalte ist der Parameter aufgeführt, der zur Idealität führt und sein Grenzwert, unter dem die Theorie in eine Basistheorie übergeht, die nicht mehr weiter idealisiert werden kann. Die vorletzte Spalte gibt an, nach welcher Regel die Idealität berechnet wird, bzw. welchen Verlauf sie mit der Temperatur nimmt. In der letzten Spalte sind die relevanten Zitate aufgeführt.

a) Spannungsabhängigkeit der Schottkybarriere

Ist die thermionische Emission die Basistheorie, auf der aufgebaut wird um $n_{\text{id}} > 1$ zu erklären, so spiegelt sich in der Idealität die Spannungsabhängigkeit der Barrierrhöhe wider (Zeilen 1 bis 4 in Tabelle 3.1) [50]. Geht man im einfachsten Fall davon aus, dass die Barriere Φ_B linear von der Spannung abhängt, d.h. $\Phi_B = \Phi_{B,0} + q\beta V$, so gilt³

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\Phi_{B,0} - q\beta V}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{k_B T} - 1\right). \quad (3.32)$$

³Die Annahme, die Barriere sei lediglich linear von der Spannung abhängig, was sich in einer *spannungsunabhängigen* Idealität zeigt, ist experimentell gut abgesichert.

Tab. 3.1: Diese Tabelle gibt einen Überblick über Theorien, die Ursachen für Idealitätsfaktoren $n_{id} > 1$ erklären. Für verschiedene für pn -Übergänge und Schottkykontakte relevante Transportprozesse. Der für jeden Prozess charakteristische Parameter ist in Spalte drei gezeigt; der Grenzwert des Parameters lässt die Theorie in die jeweilige Basistheorie übergehen (Spalte 4). Die vorletzte Spalte zeigt die Abhängigkeit der Idealität von dem charakteristischen Parameter und der Temperatur, die letzte Spalte gibt die relevante Literatur an.

#	Modell	Param.	Grenzwert	Idealität n_{id}	Referenzen
1	thermionische Emission	–	–	$n_{id} = 1$	[44–46]
1.1	MIS	α	0	$n_{id} = 1 + \frac{\alpha}{d}$	[47–49]
1.2	Bildkrafterniedrigung	$\Delta\Phi$	0	$\frac{1}{n_{id}} \propto 1 - (\Phi_B - \Delta\Phi_B(V, T))^{-3/4}$	[50, 51]
1.3	therm aktiviv. Tunneln an Grenzfl.	E_{00}	0	$n_{id} = \frac{E_{00}}{k_B T} \coth \frac{E_{00}}{k_B T}$	[50, 52–56]
1.4	Potentialfluktuationen	σ	0	$1 - \frac{1}{n_{id}} = \frac{\sigma_0^2 V_f}{2k_B T/q}$	[1, 20, 27–29]
2	SRH in SCR (gleichvert. Defekte)	–	–	$n_{id} = 2$	[57, 58]
2.1	SRH in SCR (Exponentielle Defektvert.)	$k_B T^*$	∞	$\frac{1}{n_{id}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{T^*}\right)$	[52, 53, 59]
2.2	2.1+ Tunneln	E_{00}	0	$\frac{1}{n_{id}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{T^*} - \frac{E_{00}^2}{3(k_B T)^2}\right)$	[52, 53]

Nach der Annahme, in n_{id} spiegele sich die Spannungsabhängigkeit der Barriere, gilt auch

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\Phi_{\text{B},0}}{k_{\text{B}} T}\right) \exp\left(\frac{qV}{n_{\text{id}} k_{\text{B}} T} - 1\right). \quad (3.33)$$

$$(3.34)$$

Daraus folgt durch einfaches Logarithmieren

$$\frac{1}{n_{\text{id}}} = 1 - \beta = 1 - \frac{\partial \Phi_{\text{B}}}{\partial V}. \quad (3.35)$$

Die Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe kann verschiedene physikalische Gründe haben. Mögliche und in der Literatur beschriebene Ursachen sind im Folgenden im Überblick dargestellt.

- **Schottkykontakte mit Zwischenschicht** Unter Nummer 1.1 in Tabelle 3.1 ist der Fall eines Schottkykontaktes aufgeführt, bei dem sich zwischen Metall und Halbleiter eine zusätzliche isolierende Schicht befindet. Üblicherweise werden diese Kontakte als MIS (engl. metal insulator semiconductor) -Kontakte bezeichnet [47–49]. Die isolierende Schicht kann gewollt eingebaut sein, oder auch aus einer Oxidschicht bestehen, die sich in vielen Fällen nicht vermeiden lässt. Damit ein Strom fließen kann, müssen die Ladungsträger durch diese Schicht tunneln. Liegt eine Spannung an, so fällt ein Teil der Spannung über der isolierenden Schicht ab. Dadurch wird die effektive Barrierenhöhe eine Funktion der Spannung. Diese Spannungsabhängigkeit führt mit Hilfe von Gl. (3.35) zu einer Idealität $n_{\text{id}} > 1$. Die Idealität wird von einem Faktor α bestimmt, in dem insbesondere die Dielektrizitätskonstanten ϵ von Halbleiter und Isolator enthalten sind, sowie die Dicke δ des Isolators ($\alpha \propto \frac{\epsilon}{\delta}$). Die Größe d gibt die Weite der Raumladungszone an.
- **Bildkrafterniedrigung** Der Fall 1.2 der Tabelle 3.1 bezieht sich auf Schottkykontakte. Durch die Induktion von Bildladungen über der Barriere wird diese effektiv erniedrigt [50, 51]. Zusätzlich injizierte Ladungsträger induzieren zusätzliche Bildladungen und führen dadurch zu einer weiteren Erniedrigung von Φ_{B} . Die Barrierenhöhe ist über $\Delta\Phi(V, T)$ spannungsabhängig, was zu $n_{\text{id}} > 1$ führt.
- **Thermisch aktiviertes Tunneln an der Grenzfläche** Unter Nummer 1.3 in Tabelle 3.1 ist der Prozess des thermisch aktivierten Tunnelns an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter oder zwischen verschiedenen Schichten

eines Heteroüberganges dargestellt [50, 52–56]. Die charakteristische Tunnelenergie E_{00} ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen durch die Barriere tunneln können. Anschaulich klar ist, dass die Barriere durch das Anlegen einer Spannung schmaler wird und damit die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt. Die effektive Tunnelbarriere ist damit spannungsabhängig, eine Idealität $n_{id} > 1$ kann mit dieser Theorie erklärt werden. Die vorletzte Spalte gibt die Abhängigkeit von n_{id} von E_{00} nach [54] an.

- **Potentialfluktuationen** Fluktuieren Barrierenhöhe bzw. Bandlücke lateral, so führt das ebenfalls zu einer Idealität, die größer als eins ist [1, 20, 27–29]. Kapitel 4.4 dieser Arbeit stellt diesen Fall ausführlich dar. Der Parameter σ_0 als Standardabweichung einer Verteilung ohne anliegende Spannung ist ein Maß für die Stärke der Fluktuationen. Die Größe σ_0 gibt damit die Verteilung der Barrierenhöhen (Bandlücken) ohne Vorspannung an; V_f ist die Flachbandspannung, ab der die Standardabweichung der Verteilung verschwindet (Gleichung nach [27]). Die Theorie inhomogener Schottkykontakte [27] benutzt somit formal ebenfalls eine Spannungsabhängigkeit der Schottkybarriere.

b) Shockley-Read-Hall Rekombination in der Raumladungszone

Für die Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone (RLZ) gelten grundsätzlich andere Zusammenhänge für das Auftreten einer Idealität [45, 57, 58]. Sie ist nicht mehr, zumindest nicht unmittelbar einsichtig, an eine spannungsabhängige Barrierenhöhe gebunden. Für die so genannte Shockley-Read-Hall Rekombination (SRH) in der Raumladungszone kann man im einfachsten Fall eine Idealität von $n_{id} = 2$ berechnen. Dieser Berechnung liegt die Annahme zugrunde, dass innerhalb der Raumladungszone ein Rekombinationszentrum genau in der energetischen Mitte der verbotenen Zone liegt, bzw. dem gleichwertig, dass Defekte um diese Mitte gleich verteilt sind. Zusätzlich wird angenommen, die Einfangquerschnitte von Elektronen und Löchern σ_n und σ_p seien gleich groß. Bereits die Annahme, der Defekt liege näher an einer der beiden Bandkanten, und/oder σ_n sei ungleich σ_p , führt zu Abweichungen von $n_{id} = 2$.

- **Rekombination über Defektverteilungen in der RLZ** In einem weiteren Schritt (Nummer 2.1 in Tab. 3.1) führt der Ansatz, die Energieniveaus der Defekte folgten einer Exponentialverteilung $N_T \propto \exp(-\eta/k_B T^*)$, zu Idealitäten, die zwischen eins und zwei liegen können [52, 53, 59]. In der Gleichung ist N_T

die Defektdichte, η der Abstand des Defekts von der Valenzbandkante und $k_B T^*$ die charakteristische Energie der Verteilung.

- **Durch Tunneln verstärkte Rekombination in der RLZ** Die Rekombination über Defekte in der Raumladungszone wird durch Tunneln der Ladungsträger über die Defekte verstärkt [52, 53]. Ein zusätzlicher Term mit der charakteristischen Tunnelenergie E_{00} tritt auf, der die Idealität wiederum erhöht.

Idealitäten $n_{id} > 1$ treten somit entweder dann auf, wenn ausgehend von der einfachen Theorie der thermionischen Emission zusätzliche Effekte mit berücksichtigt werden, die zu spannungsabhängigen Barrieren oder Bandlücken führen. Oder sie treten auf, wenn Shockley-Read-Hall Rekombination für die Strom/ Spannungscharakteristik eines Übergangs der dominierende Effekt ist. Dies sind zwei völlig unterschiedliche Betrachtungsweisen und Arten der physikalischen Beschreibung. Beiden Effekten den Namen „Idealitätsfaktor“ zu geben ist im Grunde irreführend. Ob der eine oder der andere Effekt für das konkrete Bauelement dominierend ist, kann durch die Messung der Strom/Spannungskennlinie alleine nicht entschieden werden.

Kapitel 4

Netzwerkmodelle inhomogener Solarzellen

Die im vorigen Kapitel vorgestellten Modelle inhomogener Solarzellen werden zu einem Modell erweitert, welches ohmsche Widerstände mit berücksichtigt. Es zeigt sich, dass ein lokaler Serienwiderstand die Folgen lateraler Fluktuationen der Diodeigenschaften abzumildern vermag. Messungen zeigen, dass die Schicht intrinsischen ZnO in Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen die Aufgabe eines solchen lokalen Serienwiderstandes übernimmt. Eine zusätzliche Erweiterung des Modells, welche die endliche laterale Leitfähigkeit der Solarzelle mit berücksichtigt zeigt, dass dieser laterale Widerstand kaum zusätzlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Bauteils hat. Idealitätsfaktoren können als Folge von Inhomogenitäten verstanden werden, da lokale Serienwiderstände zu einer effektiven Spannungsabhängigkeit der Inhomogenität führen.

4.1 Das Multidiodenmodell

Das in Abschnitt 3.1.2 auf Seite 22 vorgestellte analytische Modell inhomogener Solarzellen [1] kann in mehreren Schritten um ohmsche Widerstände erweitert werden [19, 60, 61]. In [1] sind Dioden ohne ohmsche Widerstände parallel geschaltet. In einem ersten Schritt ersetze ich die einzelne Diode durch das übliche Ersatzschaltbild einer homogenen Solarzelle, wie es in Bild 4.1a dargestellt ist. Zur Diode parallel ist eine Stromquelle geschaltet, die den Photostrom J_{sc} symbolisiert, R_p ist ein Parallelwiderstand, R_s ein Serienwiderstand. Der Zusammenhang zwischen Strom und

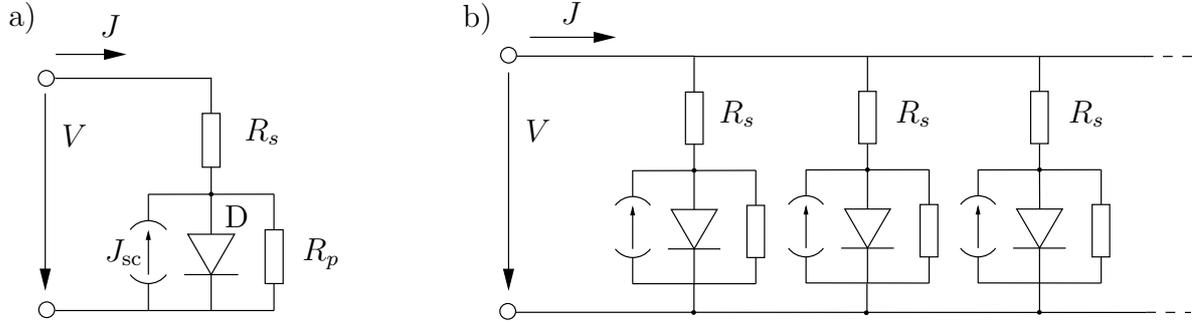


Bild 4.1: a) Das Ersatzschaltbild einer homogenen Solarzelle, bzw. eines Einzelements, besteht aus einer Diode, der eine Stromquelle J_{sc} und ein Widerstand R_p parallel geschaltet sind, sowie einem Serienwiderstand R_s . b) Parallel geschaltete Einzelemente mit unterschiedlichen Diodeneigenschaften und identischen Stromquellen und lokalen Serienwiderständen R_s bilden das Multidiodenmodell.

Spannung erweitert sich damit gegenüber Gl. (3.5) zu

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - JR_s)}{k_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_{sc}, \quad (4.1)$$

welcher für $J(V)$ nur noch numerisch ausgewertet werden kann. Bild 4.1b zeigt zum Multidiodenmodell parallel geschaltete Einzelemente.

Da die Größen R_s , R_p und J_{sc} im Vergleich zur Sperrsättigungsstromdichte J_0 nur wenig fluktuieren [1], beschränken sich die folgenden Untersuchungen ebenso wie die in Kapitel 3.1.2 diskutierten Arbeiten anderer Autoren auf lateral unterschiedliche J_0 . Die konkrete Form des Sperrsättigungsstroms J_0 hängt von der Art des Rekombinationsmechanismus ab. Das folgende phänomenologische Modell soll für eine möglichst große Zahl von Rekombinationsmechanismen gelten und im Prinzip nicht nur für Solarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Gültigkeit besitzen. Allgemeiner als in Gleichung 3.6 ist die Sperrsättigungsstromdichte über

$$J_0 = J_{00} \exp \left(\frac{-E_a}{k_B T} \right). \quad (4.2)$$

gefasst. Die Bandlückenenergie E_g wurde ersetzt durch eine allgemeine thermische Aktivierungsenergie E_a , wodurch auch andere als der bereits diskutierte Rekombinationsmechanismus erfasst werden [6]. Der Vorfaktor J_{00} hängt weiterhin vom konkreten Rekombinationsmechanismus ab, wird aber im Folgenden als konstant vorausgesetzt. Die Sperrsättigungsstromdichte fluktuiert nun über Fluktuationen der Aktivierungsenergie E_a .

4.1.1 Fluktuationen in V_{oc}

Fluktuationen der Aktivierungsenergie lassen sich einfach auf Änderungen in der Leerlaufspannung V_{oc} zurückführen. Der Gesamtstrom J des Diodennetzwerkes wird in analytischen Modellen ohne Serienwiderstände über eine Summe von Einzelströmen berechnet, die mit P_G analog zu Gl. (3.3) gewichtet sind (z.B. ref. [1])

$$J = \int \left[J_{00} e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \left(e^{\left(\frac{q(V - J R_s)}{k_B T}\right)} - 1 \right) + \frac{V - J R_s}{R_p} - J_{sc} \right] dP_G(E_a) \quad (4.3)$$

mit

$$dP_G(dE_a, \bar{E}_a, \sigma_a) = \frac{E_a}{\sigma_a \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\bar{E}_a - E_a)^2}{2\sigma_a^2}\right). \quad (4.4)$$

Mit den Gl. (3.11, 4.2) und (4.4) gilt unter der Annahme, dass J_{00} und J_{sc} nicht fluktuieren, bzw. deren Fluktuationen klein gegen solche von J_0 sind:¹

$$V_{oc} = \frac{E_a}{q} - \frac{k_B T}{q} \ln \frac{J_{00}}{J_{sc}}. \quad (4.5)$$

Daraus folgt

$$E_a = qV_{oc} + k_B T \ln \frac{J_{00}}{J_{sc}}, \quad \Delta E_a = q\Delta V_{oc} \quad (4.6)$$

und

$$\begin{aligned} dP_G &= \frac{dE_a}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\bar{E}_a - E_a)^2}{2\sigma^2}\right] \\ &= \frac{qdV_{oc}}{\sigma_a \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(q\bar{V}_{oc} + k_B T \ln \frac{J_{00}}{J_{sc}} - qV_{oc} - k_B T \ln \frac{J_{00}}{J_{sc}}\right)^2}{2\sigma_a^2}\right] \\ &= \frac{dV_{oc}}{\sqrt{2\pi}\sigma_V} \exp\left[-\frac{(\bar{V}_{oc} - V_{oc})^2}{2(\sigma_V/q)^2}\right]. \end{aligned} \quad (4.7)$$

mit

$$\sigma_V = \frac{\sigma_a}{q}. \quad (4.8)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 4.6 und 4.7 in Gl. 4.3 ist leicht zu sehen, dass ein Modell, welches den Sperrsättigungsstrom J_0 über die Bandlückenenergie E_g

¹Unterschiede in J_{00} und J_{sc} heben sich bei einer Mittelwertbildung auf, im Gegensatz zu Unterschieden in V_{oc} bzw. E_g , die exponentiell in die Mittelung eingehen.

bzw. über eine thermische Aktivierungsenergie E_a variiert, äquivalent zu einem auf Fluktuationen von V_{oc} basierenden Modell ist.

Die Berechnungen in den folgenden Abschnitten beziehen sich auf variierende Sperrsättigungsströme, die durch Fluktuationen von V_{oc} verursacht sind. In Kapitel 6.1 wird gezeigt, dass Fluktuationen in V_{oc} experimentell direkt zugänglich sind. Ein Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Befunden ist somit möglich, ohne dass der dominierende Rekombinationsmechanismus bekannt sein muss.

4.1.2 Simulationsergebnisse

Soll ein Netzwerk einzelner Solarzellen (Bild 4.1b), die alle über einen eigenen, lokalen Serienwiderstand verfügen berechnet werden, geht das Integral der Gl. 4.3 über in eine endliche Summe, welche in einem eigenen Simulationsprogramm numerisch berechnet werden muss. Die einzelnen Elemente der Summe werden dabei mit einer Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens P_G gemäß Gl. 4.7 gewichtet. Es zeigt sich dass für die Simulation ca. $N = 500$ Einzelelemente genügen, um eine gute Statistik zu erhalten. Das heißt, das Ergebnis ändert sich nicht mehr mit einer größeren Zahl einzelner Elemente. Zur Simulation sind die Leerlaufspannungen V_{oc} um einen mittleren Wert von $\bar{V}_{oc} = 0.7 \text{ V}$ verteilt, einem Wert, den eine sehr gute Solarzelle aus Cu(In, Ga)Se_2 erreichen kann. Die Temperatur T liegt für die folgenden Berechnungen bei $T = 300 \text{ K}$, der Parallelwiderstand R_p sei unendlich groß. Die Kurzschlussstromdichte J_{sc} nimmt für alle Elemente den Wert $J_{sc} = 35 \text{ mA/cm}^2$ an, was ebenfalls ein typischer Wert einer guten Solarzelle ist.

Der Serienwiderstand der in Bild 4.2 gezeigten Kennlinien hat in der zu Grunde liegenden Rechnung den Wert $R_s = 1 \Omega\text{cm}^2$, der Parameter σ_V nimmt die Werte 0.005, 0.02, 0.04, 0.06, ... 0.2 V an. Die Leerlaufspannung nimmt mit zunehmender Standardabweichung σ der Verteilung ab, was qualitativ der Aussage in Ref. [1] entspricht.

Eine Analyse von J/V -Kurven mit verschiedenen lokalen Serienwiderständen in den Bildern 4.3a-c zeigt den Verlust in V_{oc} , den Füllfaktor FF und den Wirkungsgrad η mit R_s als Parameter. Die gestrichelte Linie in Bild 4.3a beschreibt den Verlauf von V_{oc} nach Gl. (3.13), der für ein Modell ohne resistive Elemente gilt. Bereits sehr kleine Serienwiderstände von $R_s = 2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ führen zu deutlich verringerten Verlusten in V_{oc} .

Es sollte erwähnt werden, dass bei der analytischen Integration die Aktivierungsenergie E_a von $-\infty$ bis ∞ läuft [1], in der numerischen Simulation allerdings

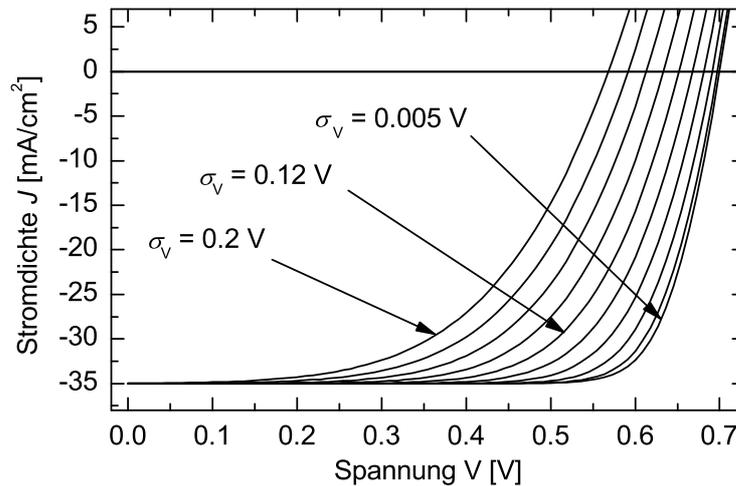


Bild 4.2: Strom/Spannungskennlinien aus Simulationen mit Hilfe des Multidiodenmodells für fluktuierenden Sperrsättigungsstrom J_0 . Die Aktivierungsenergie von J_0 der einzelnen Zellen (bzw. äquivalent dazu die lokale Leerlaufspannung) folgt dabei einer Normalverteilung mit einer Standardabweichung σ_V . Ein Erhöhen von σ_V verschlechtert die Eigenschaften der Zelle (σ_V nimmt die Werte 0.005, 0.02, 0.04, 0.06, ... 0.2 V an). In diesem Beispiel wird ein lokaler Serienwiderstand von $R_s = 1 \Omega\text{cm}^2$ benutzt.

nur von $E_a^{\min} = 0$ bis zu einem endlichen Wert $E_a^{\max} < \infty$. Simulationen mit kleineren unteren Grenzen zeigen jedoch keinen Unterschied zu der Grenze $E_a^{\min} = 0$, was belegt, dass der Effekt eines lokalen Serienwiderstandes nicht in einem numerischen Unterschied der Berechnungen begründet ist. Somit limitieren bereits kleine lokale Serienwiderstände, wie sie im realen Bauteil unabsichtlich z.B. durch Kontaktwiderstände entstehen, die Ströme, die über Bereiche mit erhöhter Rekombination abfließen können. Der Gewinn in V_{oc} geht allerdings zu Lasten des Füllfaktors. Bild 4.3b zeigt, dass der FF nicht nur mit steigendem σ , sondern auch mit steigendem R_s monoton abnimmt. Da die Berechnungen zeigen, dass J_{sc} unabhängig von σ_V ist, hängt der Wirkungsgrad nur noch vom Produkt $V_{oc}FF$ ab.

Bild 4.3c zeigt wie erwartet einen Verlust in η mit steigender Inhomogenität. Allerdings existiert eine kritische Standardabweichung $\sigma_{V,k} \approx 70 \text{ mV}$, in dem sich Kurven mit verschiedenen R_s schneiden. Für einen Bereich unterhalb $\sigma_V = \sigma_{V,k}$

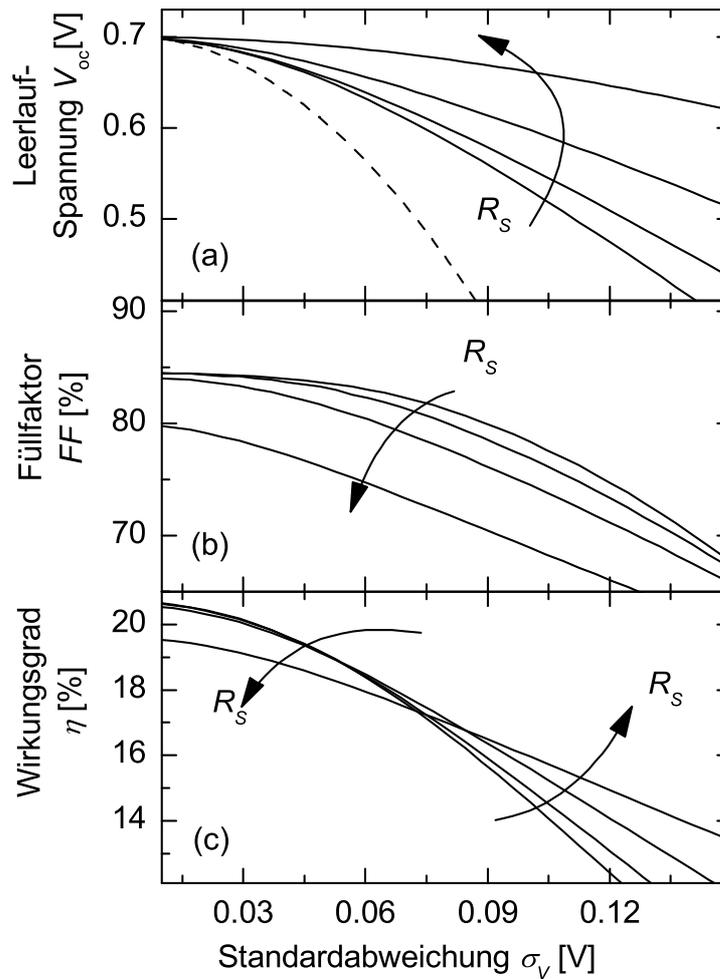


Bild 4.3: Leerlaufspannung V_{oc} a), Füllfaktor FF b) und Wirkungsgrad η c) berechnet mit Hilfe des Multidiodenmodells. Der Serienwiderstand R_s steigt in Richtung der Pfeile an ($R_s = 0.001, 0.01, 0.1$ und $1 \Omega\text{cm}^2$). a) Die Leerlaufspannung nimmt mit steigender Standardabweichung σ_V ab. Je höher R_s ist, desto geringer die Verluste in V_{oc} . Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf von V_{oc} für verschwindenden Serienwiderstand nach Gl. (3.13). Im Gegensatz dazu führt ein höheres R_s zu niedrigeren Füllfaktoren (b). Der Verlauf von η in c) zeigt in einem Bereich $\sigma_V < 0.07$ V einen Verlust durch R_s . In einem Bereich $\sigma_V > 0.07$ V reduziert ein höheres R_s die Verluste durch σ_V .

führen erhöhte Werte von R_s zu einem resistiven Verlust in η , in einem Bereich $\sigma_V > \sigma_{V,k}$ dominiert der abschirmende Effekt von R_s , was zu einem verminderten Verlust in η führt.

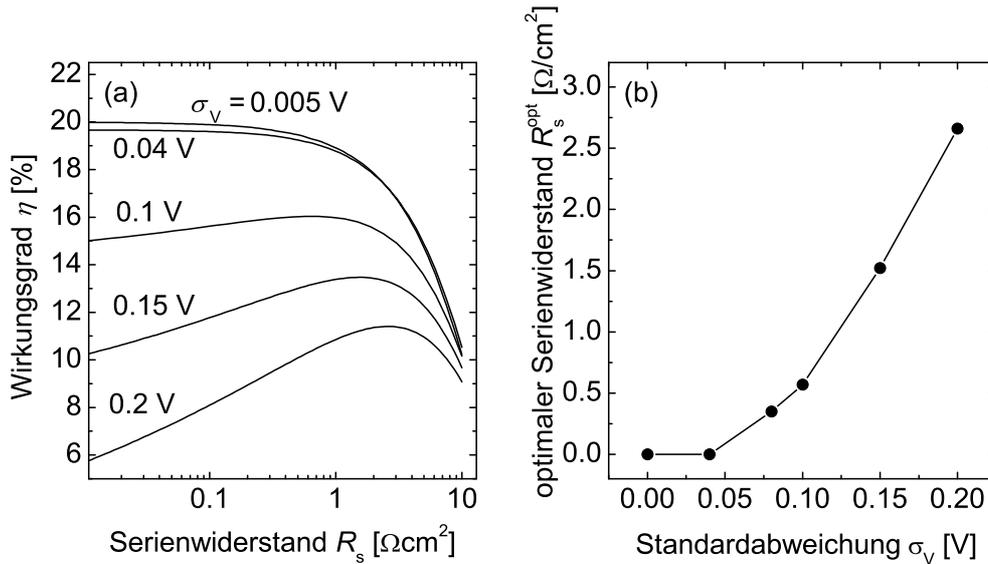


Bild 4.4: a) Für eine gegebene Standardabweichung σ_V mit Werten von $\sigma_V = 0.005, 0.04, 0.1, 0.12$ und 0.2 V lässt sich der Wirkungsgrad in Abhängigkeit von R_s berechnen. Insbesondere für größere Werte von σ_V nimmt dieser ein deutliches Maximum an. b) Der optimale Serienwiderstand $R_{s,\text{opt}}$ einer inhomogenen Solarzelle steigt mit zunehmender Standardabweichung σ_V monoton an.

Bild 4.4a zeigt den simulierten Verlauf von η über R_s mit σ_V als Parameter. Insbesondere für höhere Inhomogenitäten zeigen die Kurven ein ausgeprägtes Maximum. Das heißt, für ein gegebenes σ_V existiert ein optimaler lokaler Serienwiderstand, der im allgemeinen von Null verschieden ist. Bild 4.4b zeigt den Verlauf dieses optimalen Widerstandes über σ_V . Um inhomogene Solarzellen zu optimieren, kann es somit sinnvoll sein, zwischen Fensterschicht und Absorbermaterial eine zusätzliche Schicht einzufügen, deren Widerstand veränderbar ist. Im folgenden Abschnitt wird in diesem Zusammenhang diskutiert, inwiefern die hochohmige Schicht intrinsischen ZnO in Solarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ die Aufgabe eines modifizierbaren lokalen Serienwiderstands übernimmt.

4.2 Intrinsisches ZnO als lokaler Serienwiderstand

Die Überlegungen des vorangegangenen Abschnitts legen nahe, in Solarzellen, welche elektrisch inhomogen sind, technologisch eine Schicht einzuführen, die die Rolle eines lokalen Serienwiderstandes übernimmt. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass Solarzellen auf der Basis von Cu(In, Ga)Se_2 bereits eine solche Schicht enthalten, ohne dass deren Funktion in der Vergangenheit klar war.

Solarzellen auf der Basis von Cu(In, Ga)Se_2 sind aus verschiedenen dünnen Schichten aufgebaut. Als Rückkontakt dient eine Schicht Mo auf einem Glassubstrat. Darauf werden Cu, In, Ga und Se als Absorberschicht im Vakuum aufgedampft. In einem chemischen Bad scheidet sich darauf CdS als Pufferschicht ab. Die leitfähige Fensterschicht aus Al-dotiertem ZnO (ZnO:Al) wächst durch reaktives Kathodenzerstäuben („Sputtern“) auf. Es zeigt sich, dass eine zusätzliche Schicht aus undotiertem, intrinsischem ZnO (i-ZnO) zwischen CdS und ZnO:Al die Eigenschaften, insbesondere die Leerlaufspannung, der Solarzelle nachhaltig verbessert.

Stand der Forschung

Verschiedene Autoren berichten über den Vorteil einer Schicht intrinsischen Zinkoxids (i-ZnO) zwischen der CdS-Schicht und dem mit Al dotierten ZnO im Aufbau von Heterosolarzellen auf der Basis von Cu(In, Ga)Se_2 . Die Autoren berichteten übereinstimmend, dass insbesondere die Leerlaufspannung profitiert [62–64]. Einen ersten, qualitativen Erklärungsansatz lieferten Rau und Schmidt 2001 [65]. Sie gingen ebenfalls von der Annahme aus, die intrinsische, hochohmige Schicht könne den Einfluss einer inhomogenen Verteilung der Leerlaufspannung minimieren. Sie modellierten ihr System, indem sie zwei Elementarzellen mit unterschiedlicher Leerlaufspannung wie sie in Bild 4.1a dargestellt sind, parallel schalteten. Der Einbau eines lokalen Serienwiderstandes erhöht in der Simulation die Leerlaufspannung der Gesamtzelle [65].

i-ZnO als lokaler Serienwiderstand

Die Überlegungen im Rahmen des Multidiodenmodells in Kapitel 4.1 zeigen, dass ein lokaler Serienwiderstand R_s in der Lage ist, den negativen Einfluss von Inhomogenitäten auf Solarzellen zu mildern. Eine Interpretation des i-ZnO als lokalem Serienwiderstand, der seinen Wert über die Dicke verändert, erscheint darum nahe liegend. Bild 4.5a-d zeigt die Abhängigkeiten von Leerlaufspannung V_{oc} (a),

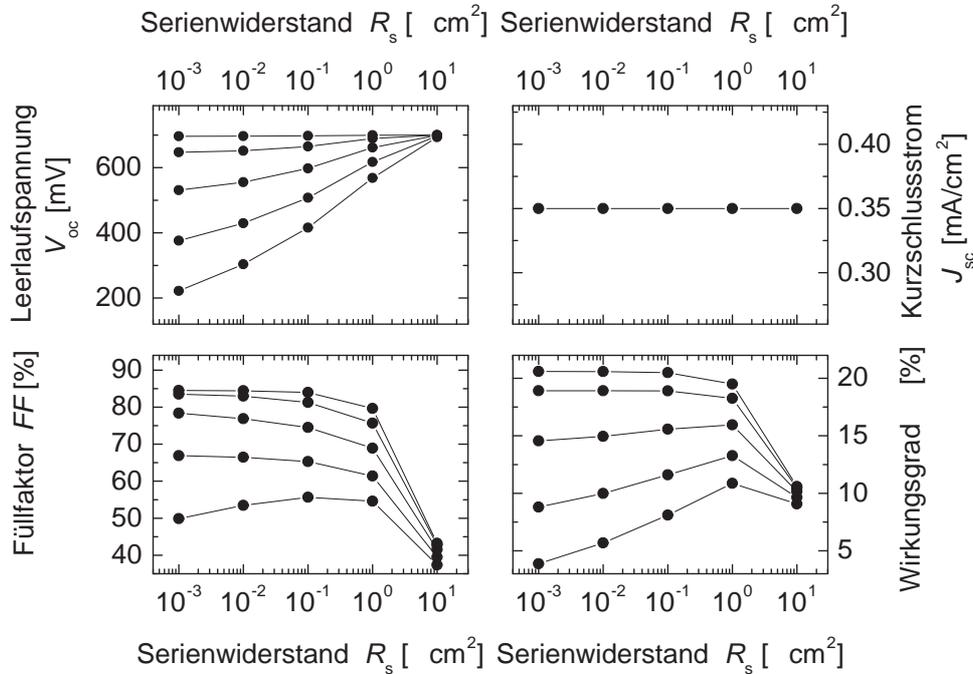


Bild 4.5: Die Abhängigkeit der Kenngrößen a) Leerlaufspannung V_{oc} , b) Kurzschlussstrom J_{sc} , c) Füllfaktor und d) Wirkungsgrad η vom lokalen Serienwiderstand R_s für verschiedene Standardabweichungen σ_V von $\sigma_V = 0.01$ V, 0.05, 0.1, 0.15 und 0.2 V berechnet mit Hilfe des Multidiodenmodells. Diese Kurven werden im Folgenden mit Messkurven von Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen verglichen, bei denen die Dicke der i-ZnO-Schicht variiert.

Kurzschlussstrom J_{sc} (b), Füllfaktor (c) und Wirkungsgrad η (d) vom Serienwiderstand R_s für verschiedene Standardabweichungen σ_V von $\sigma_V = 0.01$ V, 0.05, 0.1, 0.15 und 0.2 V, berechnet mit Hilfe des Multidiodenmodells. Im folgenden werden diese theoretischen Ergebnisse mit gemessenen Kurven verglichen. Die folgenden Messungen der Leerlaufspannung V_{oc} , der Kurzschlussstromdichte J_{sc} , des Füllfaktors FF und des Wirkungsgrades η stammen aus der Auswertung von J/V-Kennlinien an Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen mit unterschiedlich dicken i-ZnO-Schichten.

Die Bilder 4.6a-d und 4.7a-d zeigen jeweils auf der linken Seite eigene Messergebnisse und auf der rechten Seite Ergebnisse von Ishizuka, Sakurai, Yamada et al. aus dem Jahr 2004 [64]. Die typische Dicke der i-ZnO-Schicht liegt bei ca. 50 nm. Die eigenen Dicken folgen einer logarithmischen Variation und haben die Werte 0, 25, 50, 100, 500 und 2500 nm. Ishizuka et al. [64] variierten die Dicke nahezu linear

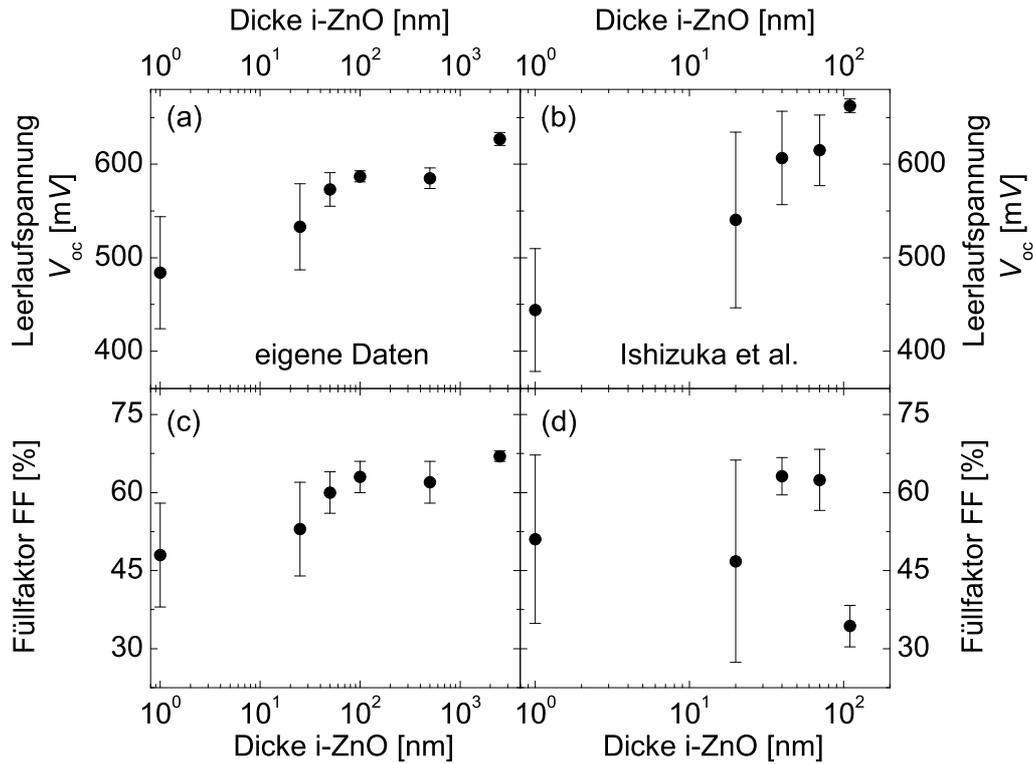


Bild 4.6: Variationen der Dicke des intrinsischen ZnO (i-ZnO) führen zu Veränderungen in den Solarzellenkenngrößen Leerlaufspannung V_{oc} und Füllfaktor FF . Mittelwerte und Fehler der Messwerte stammen aus Messungen an jeweils zehn Zellen, die jede eine Fläche von 0.5 cm^2 haben. Die linke Spalte zeigt eigene Messungen, die rechte solche von Ishizuka et al. [64]. a) V_{oc} nimmt mit steigender i-ZnO-Dicke deutlich zu, der Fehler nimmt stark ab, die Zellen werden einheitlicher. b) Die Messungen von Ishizuka et al. zeigen im Prinzip das gleiche Verhalten. c) Die eigenen Messungen zeigen eine Verbesserung im FF mit dickerem i-ZnO, anders als das Multidiodenmodell vorhersagt. d) Die Messungen von Ishizuka [64] zeigen den theoretisch erwarteten Verlauf. Für sehr dicke i-ZnO-Schichten nimmt der FF deutlich ab.

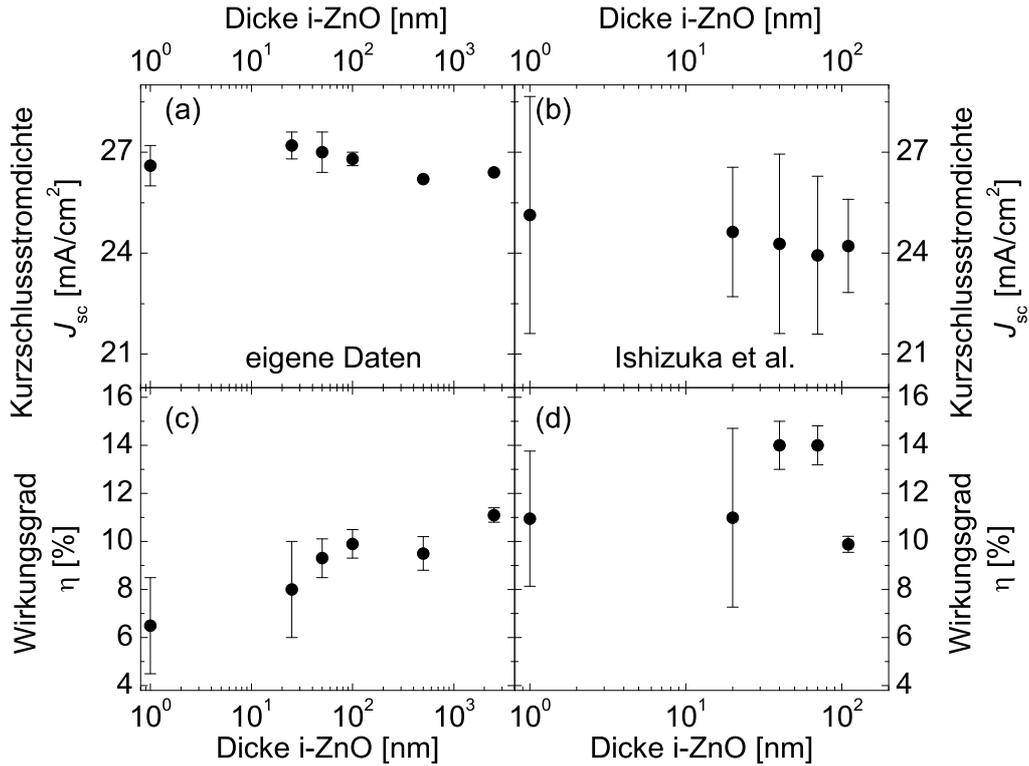


Bild 4.7: Variationen der Dicke des i-ZnO führen zu Veränderungen in Kurzschlussstromdichte J_{sc} und Wirkungsgrad η . Mittelwerte und Fehler der Messwerte stammen aus Messungen an zehn Zellen, die jeweils eine Fläche von 0.5 cm^2 haben. Die linke Spalte zeigt eigene Messungen, die rechte solche von Ishizuka et al. [64]. a) Wie aus dem Modell erwartet, verändert sich J_{sc} mit der Dicke des i-ZnO kaum, b) das gleiche gilt für die Messungen von Ishizuka et al. c) Der Wirkungsgrad, der durch die Änderungen in V_{oc} und FF variiert, verbessert sich mit steigender i-ZnO-Dicke, nimmt aber kein Maximum an, da der FF nur zunimmt. d) Ein anderes Ergebnis zeigen die Messungen von Ishizuka [64]. Der Wirkungsgrad hat bei einer Dicke von 40 bzw. 70 nm ein Maximum und nimmt für dickere Schichten deutlich ab, wie es die Theorie vorhersagt.

mit den Werten 0, 20, 40, 70 und 110 nm [64]. Die Messpunkte in den Graphen 4.6 und 4.7 zeigen die Mittelwerte und als Fehlerbalken die Standardabweichungen aus jeweils zehn Einzelmessungen an Zellen einer Größe von 0.5 cm^2 .

In Bild 4.6a ist zunächst die Leerlaufspannung dargestellt. Mit zunehmender Dicke erhöht sich der Wert von $V_{oc} = 433 \text{ mV}$ auf $V_{oc} = 627 \text{ mV}$. Zusätzlich geht der Fehler von $\pm 60 \text{ mV}$ auf $\pm 7 \text{ mV}$ deutlich zurück. Das i-ZnO verbessert V_{oc} nicht nur, sondern trägt auch zu einer Vereinheitlichung der Werte bei. Ganz ähnlich ist das Ergebnis von Ishizuka et al. [64] in Bild 4.6b [64]. Die Leerlaufspannung wächst von $V_{oc} = 413 \text{ mV}$ auf $V_{oc} = 657 \text{ mV}$, der Fehler nimmt ebenfalls deutlich ab. Dieses erste Ergebnis stimmt sehr gut mit den Vorhersagen des Multidiodenmodell für variierende Dicken des lokalen Serienwiderstandes überein (Bild 4.3a bei einer festen Spannung).

Anders als das Multidiodenmodell vorhersagt, verbessert jedoch ein dickeres i-ZnO in Bild 4.6c den Füllfaktor von $FF = 48\%$ auf $FF = 67\%$ deutlich. Nicht so bei den Messungen von Ishizuka [64]. Bild 4.6d zeigt, dass der FF wenig variiert, für große Dicken des i-ZnO allerdings zu sehr schlechten Werten des FF führt, wie es auch das Multidiodenmodell vorhersagt. Es ist denkbar, dass niedrige lokale Widerstände parallel zur Diode, die das Multidiodenmodell nicht berücksichtigt, in unseren Messungen im Füllfaktor zu einem zusätzlichen positiven Effekt durch ein dickeres i-ZnO führen.

Das i-ZnO beeinflusst, wie vom Multidiodenmodell vorhergesagt, die Kurzschlussstromdichte J_{sc} in beiden Messreihen kaum (Bilder 4.7a, b)).

Die Veränderungen in V_{oc} und FF sind dadurch allein verantwortlich für die Verbesserung des Wirkungsgrades. Bild 4.7c zeigt eine Verbesserung von $\eta = 6\%$ auf $\eta = 11.1\%$. Das Multidiodenmodell sagt mit steigendem lokalen Serienwiderstand ein Maximum im Wirkungsgrad voraus. Verluste für sehr hohe R_s^{lok} stammen der Theorie nach, wie in Kapitel 3 beschrieben, aus Füllfaktorverlusten, die in unseren Messungen nicht auftreten. Die Messungen von Ishizuka indes stimmen sehr gut mit dem Modell überein. In Bild 4.7d ist zu sehen, dass der Wirkungsgrad von $\eta = 11\%$ auf $\eta = 14\%$ bei einer i-ZnO-Dicke von 40 nm bzw. 70 nm ansteigt, um dann bei einer Dicke von 110 nm auf $\eta = 9.9\%$ wieder deutlich abzusinken. Die theoretischen Kurven in Bild 4.4a, z.B. für $\sigma_V = 0.1 \text{ V}$, zeigen qualitativ denselben Verlauf.

Der Unterschied zwischen den eigenen Messungen und denen von Ishizuka [64] und der Theorie können zum Einen wie oben erwähnt in schlechten Parallelwiderständen begründet sein. Es ist zusätzlich denkbar, dass in unserem Fall der Widerstand senkrecht zur i-ZnO-Schicht nicht linear mit der Dicke skaliert. Das

Abscheiden der Schicht geschieht durch Beschuss eines Targets aus i-ZnO mit Ar-Ionen, die eine Energie von ca. 30 keV haben. Unter dem Target liegt die Probe, auf die durch die Primärionen ausgelösten Zn- und O- Ionen beschleunigt werden und sich zu i-ZnO reorganisieren. Es ist bekannt, dass durch zu lange Benutzung eine Sauerstoffverarmung des Targets an der Oberfläche auftritt. Das Abscheiden der Schicht wurde deshalb regelmäßig unterbrochen, um mit einem Argon- Sauerstoffgemisch die Verarmung rückgängig zu machen. Trotzdem ist es denkbar, dass die nominell intrinsische Schicht durch Sauerstoffdefizienzen teilweise dotiert ist. Glasstreifen, die gemeinsam mit den Versuchsschichten mit i-ZnO beschichtet wurden, zeigen alle einen Schichtwiderstand, der außerhalb des Messbereichs unseres Messgerätes lag. In welchem Maße der Schichtwiderstand mit der Dicke steigt, kann mit diesen Messungen somit nicht entschieden werden. Dennoch zeigt der Verlauf der Kurven, dass das Multidiodenmodell in der Lage ist, qualitativ den Einfluss des i-ZnO zu beschreiben und die Funktion dieser Schicht zu erklären.

4.3 Vollständiges Netzwerkmodell

Das in Abschnitt 4.1 vorgestellte Multidiodenmodell ist implizit ein Modell großer Längenskalen. Eine direkte Wechselwirkung zwischen Bereichen mit unterschiedlicher Sperrsättigungsstromdichte J_0 wird nicht berücksichtigt. Ein zusätzlicher lateraler Widerstand R_l , der die Einzelelemente aus Bild 4.1a zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbindet (Bild 4.8), kann eine Längenskala definieren. Dabei steht R_l für die Leitfähigkeit des transparenten Frontkontakts, der so genannten Fensterschicht. Der Rand des so entstandenen vollständigen Netzwerkes bildet eine Reihe von Widerständen R_g , die den Kontaktfinger simulieren, an dem die Spannung anliegt und durch den der Gesamtstrom fließt. Ein solches vollständiges Diodenetzwerk ist bedeutend komplizierter zu berechnen als das Multidiodenmodell. Die einfache Summe in Gl. (4.3) wird zu einem System nichtlinearer gekoppelter Gleichungen. Zudem ist es nicht mehr möglich, die einzelnen Strombeiträge gemäß der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens zu gewichten. Jedes einzelne Element trägt in gleichem Maße zum Gesamtstrom bei. Ein Zufallsgenerator wählt normal verteilte Leerlaufspannungen V_{oc} aus. Es zeigt sich, dass erst ein Netzwerk, welches 10000 Einzelelemente enthält, von der Auswahl des Zufallsgenerators unabhängig ist.

Zur Berechnung eines solchen Netzwerkes reichen die gängigen Algorithmen zur Lösung gekoppelter Gleichungen nicht aus. Ein Computerprogramm zur Berech-

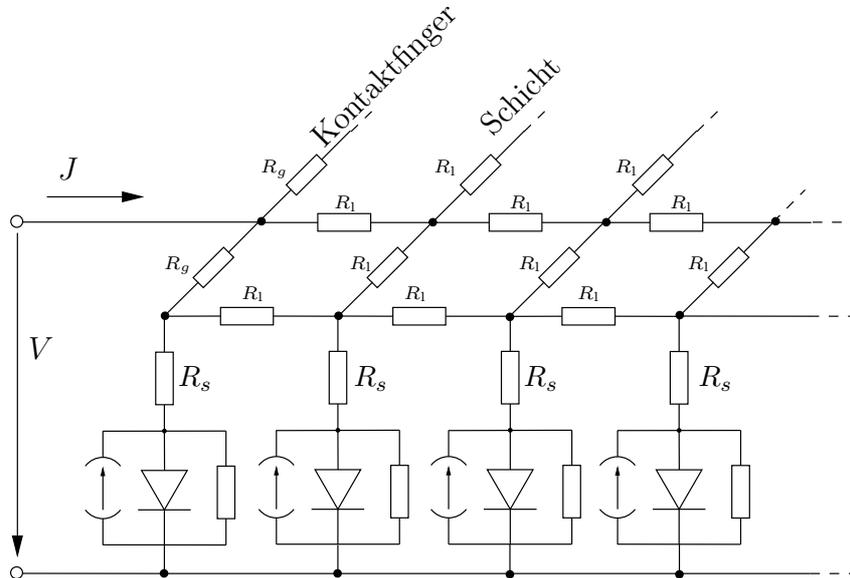


Bild 4.8: Eine Erweiterung des Multidiodenmodells nach Bild 4.1b betrachtet zusätzliche laterale Widerstände R_l zwischen den Einzelelementen. Die Wahl von R_l definiert eine Längenskala. Der Widerstand R_g entspricht dem (niederohmigen) Kontaktfinger, an dem die Spannung anliegt und der Strom gemessen wird.

nung komplexer elektronischer Schaltungen ist der PSpice-Klon SWCAD von Linear Technologies. Normalerweise erwartet das Programm als Eingabe einen graphischen Schaltplan. SWCAD interpretiert diese Zeichnung und erstellt einen Quellcode im Textformat. Erst dieser wird compiliert und berechnet. Im vorliegenden Fall erstellt ein eigenes Programm direkt den Quellcode im Textformat, um nicht für jede J/V -Kennlinie eine Zeichnung mit mehreren 10000 Knoten anfertigen zu müssen. SWCAD bekommt diesen Quellcode als Eingabe und compiliert und berechnet die Schaltung. Die optimierten Algorithmen führen auf einem PC zu einer Rechenzeit von unter zehn Minuten pro Netzwerk.

Bild 4.9a zeigt die berechneten J/V -Kennlinien eines Bauteils mit Fluktuationen der Aktivierungsenergie $\sigma_V = 100 \text{ mV}$ um einen Mittelwert von $V_{oc} = 700 \text{ mV}$ und verschiedenen Größen für den lateralen Widerstand R_l . Der lokale Serienwiderstand R_s hat für alle Kurven den Wert $R_s = 0.1 \Omega \text{ cm}^2$. Die 100×100 Dioden sind so dimensioniert, dass sie jeweils einer Fläche von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ entsprechen. Damit bedeckt das gesamte Netzwerk eine Fläche von $1 \times 1 \text{ mm}^2$.

In Bild 4.9a wird R_l von $R_l = 1 \Omega/\text{sq}$ bis $R_l = 600 \Omega/\text{sq}$ verändert, wobei der Widerstand des Kontaktfingers R_g unverändert bei $R_g = 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ liegt. Die Wi-

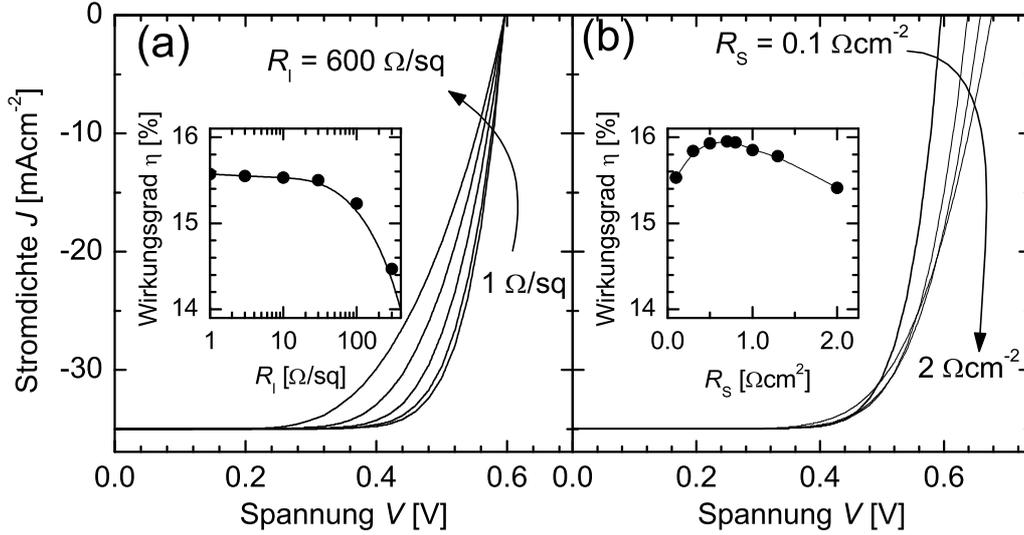


Bild 4.9: a) Berechnete Strom/Spannungskennlinien, nach dem Modell eines vollständigen Netzwerks. Der laterale Widerstand R_l nimmt die Werte $R_l = 1, 10, 100, 300, 600 \Omega/\text{sq}$ an. Der lokale Serienwiderstand ist fest bei $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$, der Kurzschlussstrom bei $J_{sc} = 35 \text{mA}/\text{cm}^2$. Die lokalen Sperrsättigungsströme berechnen sich aus einer Verteilung, deren Standardabweichung $\sigma_V = 100 \text{mV}$ beträgt. Der Einschub zeigt, dass der Wirkungsgrad mit steigendem R_l monoton abnimmt. b) zeigt Strom/Spannungskennlinien, die mit einem festen $R_l = 10 \Omega/\text{sq}$ und mit variablen $R_s = 0.1, 0.5, 1, 2 \Omega\text{cm}^2$ berechnet wurden. Der Einschub zeigt einen maximalen Wirkungsgrad im Bereich von $R_s = 0.7 \Omega\text{cm}^2$.

derstände R_g sind somit immer viel kleiner als R_l , und der Kontaktfinger kann als Äquipotentiallinie angenommen werden. Alle J/V -Kurven in Bild 4.9a haben dieselbe kleine Leerlaufspannung $V_{oc} = 597 \text{mV}$, was den Vorhersagen des Multidiodenmodell in 4.3b entspricht (die zweite Kurve mit $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ bei $\sigma_V = 100 \text{mV}$). Ein Erhöhen von $R_l = 0.1 \Omega/\text{sq}$ bis auf $600 \Omega/\text{sq}$ führt zu Verlusten im Füllfaktor und damit zu einer zusätzlichen Degradation des Wirkungsgrades, wie der Einschub in Bild 4.9a zeigt. Im Gegensatz dazu ist es auch innerhalb des vollständigen Netzwerkmodells möglich, durch Einstellen des Serienwiderstandes R_s zu einem verbesserten Wirkungsgrad zu gelangen, was im Einschub von Bild 4.9b exemplarisch gezeigt ist. Gefunden wird der gleiche optimale Widerstand $R_s \approx 0.7 \Omega\text{cm}^2$ wie der mit den gleichen Parametern für das Multidiodenmodell berechnete (s.Bild 4.4b).

Für die Berechnung der J/V -Kurven in Bild 4.9b variiert R_s von $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ bis $R_s = 2 \Omega\text{cm}^2$. Der laterale Widerstand ist fest bei einem Wert von $R_l = 10 \Omega/\text{sq}$. Die J/V -Kurven zeigen den Gewinn in V_{oc} und den Verlust im FF , die zu dem Optimum in R_s führen. Der Vergleich von Bild 4.9a und 4.9b zeigt den Unterschied zwischen dem Effekt durch R_s , der den Einfluss lokaler Kurzschlüsse limitiert und dem Einfluss des lateralen Widerstandes R_l . Vom Standpunkt der elektronischen Verluste aus gesehen, sollte R_l einfach so klein wie möglich sein, wobei R_s eine Möglichkeit zur Verfügung stellt, durch räumliche Fluktuationen verursachte Verluste zu minimieren.

Autoren, die Netzwerke mit einem R_l , aber ohne einen lokalen Serienwiderstand berechneten, berichteten von abschirmenden Effekten durch R_l [66]. Allerdings beschränken sie sich in ihren Rechnungen auf echte, stark lokalisierte Kurzschlüsse, die weit vom Kontaktfinger entfernt sind. Der laterale Widerstand R_l kann in dieser Situation verhindern, dass der gesamte generierte Strom über den Kurzschluss abfließt; bereits ein kleiner Serienwiderstand würde den Effekt durch R_l übertreffen. Von Problemen mit der speziellen Auswahl von Dioden durch den Zufallsgenerator berichteten andere Autoren [67]. Befindet sich zufällig eine Diode mit besonders hohem J_0 direkt unter dem Kontaktfinger, so dominiert diese alle Berechnungen.

Auch dieses Phänomen tritt in Netzwerken mit lokalem R_s nicht mehr auf, wie Bild 4.10 zeigt. Abgebildet sind Wirkungsgrade η für verschiedene Positionen des Kontaktfingers über der gleichen räumlichen Verteilung von Dioden. In den diesem Graphen zu Grunde liegenden Berechnungen wurden die niederohmigen Kontaktfinger (R_g in Bild 4.8) auf verschiedene Positionen derselben Diodenanordnung gelegt. Die Abszisse in Bild 4.10 zeigt den relativen Ort des Kontaktfingers auf der simulierten Zelle. In dieser Berechnung hat R_l den Wert $R_l = 10 \Omega/\text{sq}$. Der Vergleich zwischen den beiden Kurven mit $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ und $R_s = 0.001 \Omega\text{cm}^2$ zeigt, dass die Unterschiede in η durch die Kontaktfingerposition minimal gegenüber dem Einfluss von R_s sind. Da ein lateraler Widerstand zwar zu einer Verschlechterung der Zelleigenschaften führt, aber das vollständige Diodennetzwerk im Prinzip zu den gleichen Ergebnissen führt, wie das Multidiodenmodell, wird für die folgenden Berechnungen wieder das einfachere Multidiodenmodell verwendet werden.

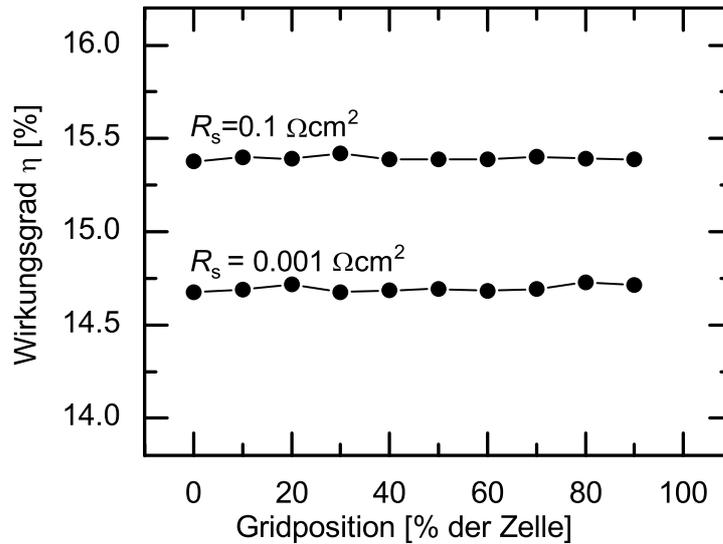


Bild 4.10: Der Wirkungsgrad berechnet nach dem DNM mit $R_i = 10 \Omega/\text{sq}$, einer Standardabweichung $\sigma_V = 100 \text{ mV}$ und einem Serienwiderstand von $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ und $R_s = 0.001 \Omega\text{cm}^2$ für verschiedene relative Positionen des Kontaktfingers auf der simulierten Zelle (Abszisse). Selbst für sehr kleine Werte von $R_s = 0.001 \Omega\text{cm}^2$ hängt der Wirkungsgrad nicht von der relativen Position auf der Zelle ab.

4.4 Die Idealität im Multidiodenmodell

Das in Abschnitt 4.1 vorgestellte Multidiodenmodell nach Bild 4.1b geht von Bandlückenfluktuationen aus, die nicht explizit spannungsabhängig sind. Für die Idealität lässt sich im Rahmen dieses Modells kein analytischer Zusammenhang wie in Gleichung 3.31 finden. Es ist allerdings interessant, die berechneten J/V -Kennlinien mit Methoden zu analysieren, wie sie für gemessene Kurven üblich sind. Eine in Kapitel 2.2 vorgestellte Methode nach Werner nutzt den Leitwert $G = d\ln(J)/dV$ [17]. Die Auftragung von G/J über G führt zu Werten für n_{id} und R_s . Bild 4.11a zeigt Auftragungen nach Gleichung 2.3 für ein homogenes und ein inhomogenes Bauteil, die mit dem Multidiodenmodell berechnet sind. Die Idealität der Einzelelemente ist in beiden Fällen auf $n_{\text{id}} = 1$ gesetzt, der (lokale!) Serienwiderstand R_s hat den Wert $R_s = 1 \Omega\text{cm}^2$. Wie erwartet zeigt die Kurve für $\sigma_V = 0$ eine gera-

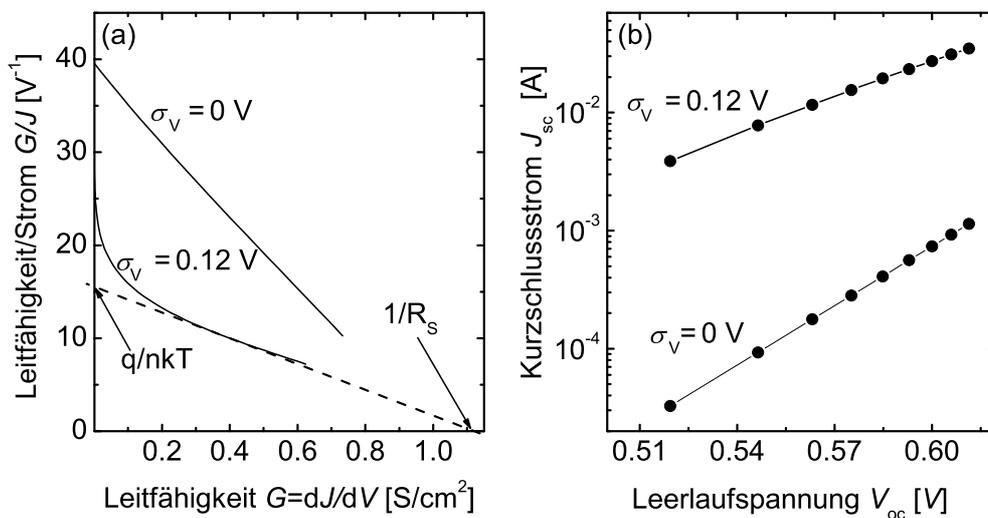


Bild 4.11: a) Der Leitwert $G := dJ/dV$ geteilt durch J , gegen G aufgetragen, führt zur Idealität n_{id} . Extrapolieren des geraden Teils der Kurve zur Ordinate führt zu einem Wert, der umgekehrt proportional zu n_{id} ist. Die obere Kurve gehört zu einer homogenen Zelle, die untere gehört zu einer nach dem Multidiodenmodell berechneten Zelle mit $\sigma_V = 0.12 \text{ V}$. Für homogene Bauelemente ist $n_{id} = 1$, für inhomogene deutlich größer. Der Schnittpunkt mit der Abszisse ist umgekehrt proportional zu R_s . Dieser Wert ändert sich mit steigender Inhomogenität wenig. b) Die Steigung des logarithmierten Kurzschlussstroms $\ln(J_{sc})$ über der Leerlaufspannung V_{oc} ist umgekehrt proportional zur Idealität. Die obere Kurve stammt aus einer Rechnung nach dem Multidiodenmodell für $\sigma_V = 0.12 \text{ V}$, die untere ist die Kurve einer homogenen Solarzelle.

de Linie mit einer Idealität von eins und einen Schnittpunkt mit der G -Achse bei $1/R_s = G = 1 \text{ S/cm}^2$. Im Gegensatz dazu sind die Auftragungen für inhomogene Zellen keine einfachen Geraden mehr, sondern zeigen einen ausgeprägten Knick bei niedrigen Leitwerten. Wird an den linearen Teil der G/J gegen G -Kurven eine Gerade angelegt, die zur y -Achse extrapoliert wird, so ergeben sich Werte für n_{id} , die von eins verschieden sind, wohingegen der Schnittpunkt mit der G -Achse für verschiedene Werte von σ_V nicht wesentlich von $G = 1 \text{ S/cm}^2$ abweicht.

Eine weitere Möglichkeit n_{id} von Solarzellen zu bestimmen, ist die Analyse des Verlaufs des Kurzschlussstroms J_{sc} über der Leerlaufspannung V_{oc} . Strom/Spannungskennlinien unter verschieden starker Beleuchtung führen zu Paaren von J_{sc} und V_{oc} . Aus Gleichung 3.5 wird unter Vernachlässigen der 1 eine Gleichung für $\ln(J_{\text{sc}})$.

$$\ln J_{\text{sc}} = \ln J_0 + \frac{qV_{\text{oc}}}{n_{\text{id}}k_{\text{B}}T} \quad (4.9)$$

Diese Gleichung ist linear in V_{oc} mit einer zu n_{id} umgekehrt proportionalen Steigung.

Bild 4.11b zeigt $J_{\text{sc}}/V_{\text{oc}}$ -Auftragungen aus simulierten J/V -Kurven homogener (untere Kurve) und inhomogener (obere Kurve) Solarzellen, unter verschieden starker Beleuchtung. Die Idealität ist im homogenen Fall genau eins, für inhomogene Kurven deutlich von eins verschieden. Bild 4.12a zeigt Idealitäten, die aus G/J über G -Auftragungen stammen, d.h. über Extrapolation bestimmt wurden, wie in Bild 4.11a gezeigt. Der Idealitätsfaktor n_{id} steigt mit σ_V monoton, über weite Bereiche linear an. Der Wert des lokalen Serienwiderstandes R_s hat nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf von n_{id} .

Bild 4.12b zeigt neben einem Verlauf von n_{id} aus Bild 4.12a Idealitäten, die mit Hilfe von $J_{\text{sc}}/V_{\text{oc}}$ -Auftragungen bestimmt sind; beide Kurven stammen aus Simulationen mit einem Serienwiderstand von $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$. Die Idealitäten aus $J_{\text{sc}}/V_{\text{oc}}$ -Auftragungen haben den qualitativ gleichen Verlauf wie solche aus G/J vs G , allerdings mit einer deutlich geringeren Steigung. Die Auswertungen basieren auf einfachen Gleichungen, die für *homogene* Solarzellen hergeleitet wurden. Offensichtlich sind die vorgestellten Methoden nicht immer in der Lage, für komplexere, inhomogene Zellen zu konsistenten Ergebnissen zu gelangen. Insbesondere die Auswertung von gekrümmten G/J vs. G -plots kann schnell uneindeutig sein. Eine dritte Kurve stammt aus der analytischen Gleichung 3.31 für spannungsabhängige, *elektrostatische* Potentialfluktuationen. Für die Größe V_f wird der Wert $V_f = 1.15 \text{ V}$ benutzt, der gleiche, den Werner et al. für die Berechnung eines maximalen Wirkungsgrades von Cu(In, Ga)Se_2 -Solarzellen benutzen [1]. Der Verlauf von n_{id} liegt zwar in

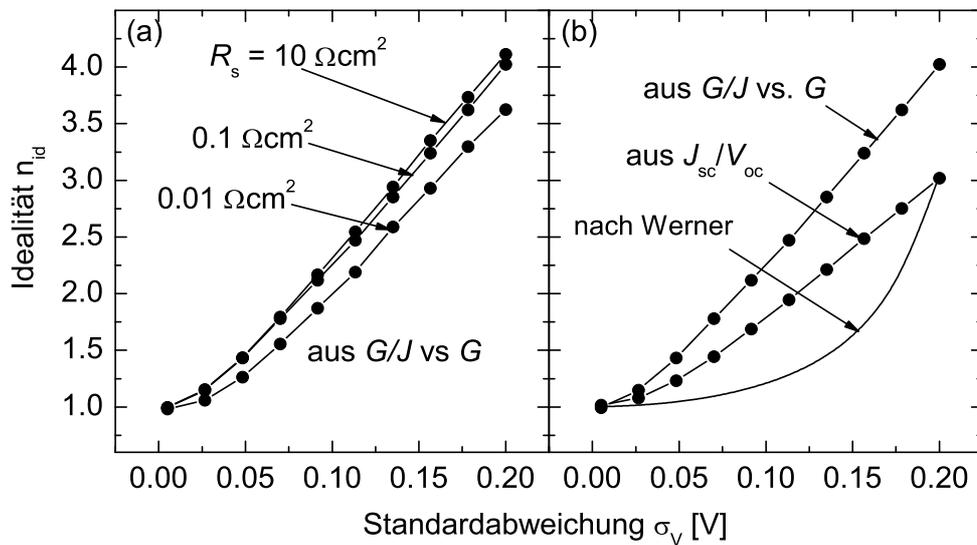


Bild 4.12: a) Idealitäten, die aus G/J über G -Kurven stammen, steigen mit zunehmender Inhomogenität nahezu linear an. Die Steigung der Geraden nimmt mit größerem Serienwiderstand nur wenig zu. Der Serienwiderstand nimmt die Werte $R_s = 0.01, 0.1, \text{ und } 10 \Omega\text{cm}^2$ an. b) Die oberste Kurve stammt aus G/J über G -Auftragungen. Im Vergleich dazu nimmt n_{id} aus J_{sc}/V_{oc} -Auftragungen weniger stark zu, obwohl der prinzipielle Verlauf der gleiche ist. Der Serienwiderstand ist in beiden Fällen $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$. Die dritte Kurve stammt aus dem analytischen Zusammenhang zwischen n_{id} und $\sigma_{es,0}$, der Standardabweichung von *elektrostatischen Potentialfluktuationen* [1], nach Gl. (3.31), die einen grundsätzlich anderen Verlauf zeigt. Die Flachbandspannung nimmt hier den Wert $V_f = 1.15 \text{ V}$ an.

der gleichen Größenordnung, hat aber über die quadratische Abhängigkeit von $\sigma_{es,0}$ einen grundsätzlich anderen Verlauf.

4.4.1 Ursachen von Idealitäten in Netzwerkmodellen

Nach den Überlegungen in Abschnitt 3.2 spiegelt sich in der inhomogenitätsinduzierten Idealität die Spannungsabhängigkeit entweder der Inhomogenität elektrostatischer Potentiale wider (bei Solarzellen), oder die Spannungsabhängigkeit von Barrierenhöhe und Inhomogenität der Barriere (bei Schottky-Kontakten).

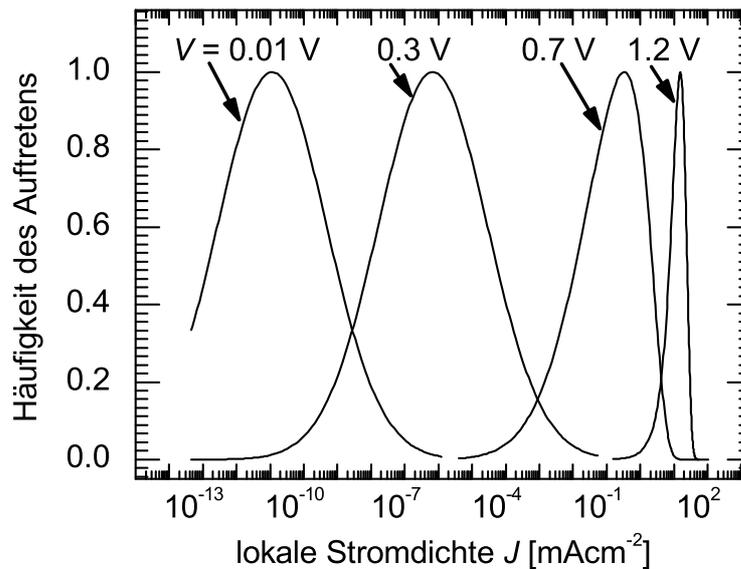


Bild 4.13: Die Auftrittswahrscheinlichkeit von Einzelströmen, die im Multidiodenmodell zu einem Gesamtstrom addiert werden, über dem Logarithmus der Ströme, berechnet für die Spannungen $V = 0.01, 0.3, 0.7$ und 1.2 V. Der Logarithmus der Ströme entspricht für niedrige Spannungen der ursprünglichen Normalverteilung von Bandlücken nach Gl.4.2. Mit höherer Spannung wird die Normalverteilung durch den stärkeren Einfluss resistiver Elemente zunehmend asymmetrisch und schmaler, da lokale Serienwiderstände höhere Ströme stärker begrenzen als niedrige. Die Verteilung und ihre effektive Breite sind damit spannungsabhängig. Der lokale Serienwiderstand ist mit $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ relativ klein gewählt, die Standardabweichung beträgt $\sigma_V = 100$ mV

Im zuletzt vorgestellten Abschnitt wird keine explizite Spannungsabhängigkeit der Bandlückeninhomogenität angenommen. Dennoch lassen sich aus den simulierten J/V -Kurven zum Teil hohe Idealitäten ermitteln. Eine genaue Analyse der Einzelströme, die im Multidiodenmodell zu einem Gesamtstrom addiert werden, zeigt jedoch, dass die effektiv wirkende Inhomogenität von der Spannung abhängig wird. Bild 4.13 zeigt die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines bestimmten Stromes über dem Logarithmus der Einzelströme J_{em} für verschiedene angelegte Spannungen. Der Wert des lokalen Serienwiderstandes R_s ist mit $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ relativ klein gewählt, die Kurven sind für nicht beleuchtete Zellen, d.h. ohne Photostrom J_{sc} gerechnet, die Inhomogenität hat den Wert $\sigma_V = 100 \text{ mV}$. Die Kurven sind nicht auf eins normiert, sondern der besseren Lesbarkeit wegen durch ihren Maximalwert geteilt, so dass sie alle die gleiche Höhe haben. Der Logarithmus der Einzelströme entspricht

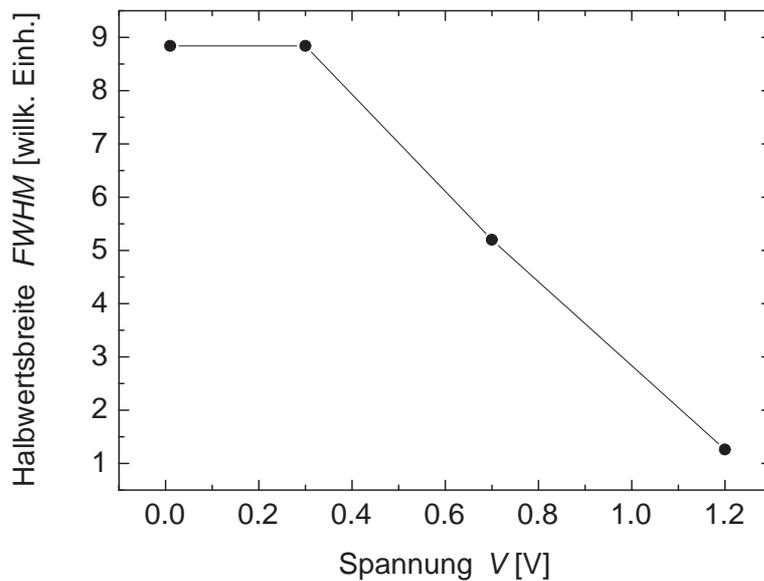


Bild 4.14: Die Halbwertsbreite der Verteilungen der lokalen Ströme aus Bild 4.13 über der Spannung zeigt zu Anfang keine explizite Spannungsabhängigkeit und dann einen linearen Abfall. Die Inhomogenität der Verteilung lokaler Bandlücken wird dadurch implizit spannungsabhängig.

im Modell ohne resistive Elemente der E_g -Verteilung (der Einzelstrom ist gebildet nach Gl. 4.2 mit $E_g = E_a$). Mit steigender Spannung gewinnt der lokale Serienwi-

derstand an Einfluss. Und zwar wird der Einfluss stärker, je höher der lokale Strom tatsächlich ist. Die ursprünglich gaußförmige Verteilung wird dadurch zu höheren Strömen hin gestaucht und deutlich schmaler. Das ursprüngliche Gaußprofil wird zunehmend asymmetrisch, die effektive Verteilung hat eine deutlich andere Form als die ursprüngliche. Das effektiv wirksame σ_V ist somit auch im vorliegenden Fall implizit spannungsabhängig, auch wenn dieser Abhängigkeit ein anderer physikalischer Effekt als von Werner et al. [1] gezeigt zugrunde liegt. Bild4.14 zeigt die Halbwertsbreite der Verteilungen über der Spannung. Nach einer Anfangsphase nimmt die Breite als Maß für eine effektiv wirkende Inhomogenität nahezu linear ab.

Somit kann auch im Rahmen des Multidiodenmodell das Auftreten einer Idealität als Charakterisierung der Spannungsabhängigkeit einer Verteilung interpretiert werden.

Ob die Idealität eines Bauelements tatsächlich durch Inhomogenitäten verursacht ist, oder ob ein anderer physikalischer Grund vorliegt, kann erst durch Messungen, z.B. der Temperaturabhängigkeit der Idealität, geklärt werden. Das folgende Kapitel wird u.a. solche Messungen vorstellen.

Kapitel 5

Temperaturabhängige Strom/Spannungs -Kennlinien

Die Inhomogenität einer Solarzelle als Standardabweichung einer Verteilung von Bandlücken bzw. Leerlaufspannungen kann aus temperaturabhängigen Messungen der Sperrsättigungsstromdichte und der Leerlaufspannung gewonnen werden. Es zeigt sich, dass das analytische Modell inhomogener Zellen grundsätzlich andere Kurvenverläufe vorhersagt als das Multidiodenmodell. Die Messdaten zeigen, dass das Anpassen mit dem Multidiodenmodell zu korrekten Ergebnissen führt. Die Inhomogenität der gemessenen Zellen hat danach einen Wert von $\sigma = 0.14 \text{ eV}$. Das Multidiodenmodell gibt zudem, anders als das analytische Modell, den Verlauf des Idealitätsfaktors über der Temperatur korrekt wieder.

5.1 Datenanalyse mit Hilfe analytischer Modelle

5.1.1 Inhomogenität der Schottky-Barriere

Stand der Forschung

Messung der Inhomogenität σ Ausgangspunkt der experimentellen Untersuchungen an inhomogenen Schottky-Kontakten sind die theoretischen Arbeiten von Werner und Güttler, die in Kapitel 3 ausführlich dargestellt sind [27, 28]. Werner, Güttler und Rau zeigten 1991, dass sich die Inhomogenität, die über die Standardabweichung einer Barrierenverteilung definiert ist, aus temperaturabhängigen Messungen der Sperrsättigungsstromdichte J_0 berechnen lässt [68]. Die Kombination der effektiven Barrierenhöhe (Gl. (3.4)) mit dem Ausdruck für $J/V(T)$ führt zu einem

Ausdruck für J_0

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\bar{\Phi}_B}{k_B T} + \frac{\sigma_B^2}{2k_B T^2}\right), \quad (5.1)$$

mit den gleichen Definitionen wie in Kapitel 3. Die Auftragung von $\ln(j_0/T^2)$ führt zu einem gekrümmten Arrheniusplot

$$-k_B \ln\left(\frac{j_0}{T^2}\right) = \ln(A^*) - \frac{q\bar{\Phi}_B}{k_B} \frac{1}{T} + \frac{\sigma_B^2}{2k_B} \frac{1}{T^2}. \quad (5.2)$$

Der zu $1/T$ lineare Anteil führt zur mittleren Barrierenhöhe $\bar{\Phi}_B$, der quadratische Anteil ist proportional zu σ_B^2 . Durch temperaturabhängige Messungen der J/V -Kennlinie erhalten die Autoren die Funktion $J_0(T)$. Sie messen für einen PtSi/Si-Übergang eine mittlere Barrierenhöhe von $\bar{\Phi}_B = 848$ mV und eine Inhomogenität $\sigma_B = 72$ mV [68]. Andere Autoren untersuchten mit der gleichen oder ganz ähnlichen Methoden die Inhomogenität anderer Schottky-Kontakte. So fanden beispielsweise Tugluoglu, Karadeniz, Sahin und Safak in einer aktuellen Arbeit für einen Ag/ p -SnSe-Kontakt eine mittlere Barrierenhöhe $\bar{\Phi}_B = 610$ mV mit einer Inhomogenität $\sigma_B = 75$ mV [69]. Als weiteres Beispiel sei Biber genannt, der $\bar{\Phi}_B = 798$ mV und $\sigma_B = 81$ mV für einen Cu/ n -GaAs-Übergang fand [70].

Temperaturabhängigkeit der Idealität In Kapitel 3 ist ausführlich dargestellt, auf welche Art und Weise die Idealität n_{id} , welche von Inhomogenitäten verursacht ist, von der Temperatur abhängt. Gleichung (3.25) zeigt, dass n_{id}^{-1} über

$$n_{id}^{-1} - 1 = -\rho_1 + \frac{\rho_2}{2k_B T/q}.$$

linear mit $1/T$ verknüpft ist (Definitionen siehe dort). Es zeigt sich, dass sich die Idealitäten von Schottky-Kontakten von $n_{id} = 1$ so wenig unterscheiden, dass die Größen ρ_1 und ρ_2 zum Teil nicht sicher bestimmt werden können [68]. Tugluoglu et al. versuchten, den Verlauf der Idealität von Ag/ p -SnSe-Kontakten mit $n^{-1} \propto 1/T$ anzupassen, wie es die gängige Theorie erwarten ließe [27, 28]. Die Daten ließen sich allerdings auch mit anderen Proportionalitäten wie $n_{id} \propto 1/T$ anpassen (s. insbesondere die Bilder 3 und 6 aus [70]). Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass die einfache analytische Theorie nicht in der Lage ist, den Verlauf der Idealität inhomogener Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen über der Temperatur korrekt wiederzugeben.

5.1.2 Inhomogenität von Solarzellen

Analyse des Sperrsättigungsstroms

Das analytische Modell inhomogener Solarzellen ohne lokalen Serienwiderstand führt zu einer Abhängigkeit des Sperrsättigungsstroms J_0 von der Inhomogenität σ_a die gegeben ist durch

$$J_0 = J_{00} \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\sigma_g^2}{k_B T}\right).$$

Logarithmieren führt zu

$$\ln(J_0) = \ln(J_{00}) - \frac{E_g}{k_B} \frac{1}{T} + \frac{\sigma_g^2}{k_B} \left(\frac{1}{T}\right)^2. \quad (5.3)$$

Diese Gleichung suggeriert, dass ähnlich wie für Schottky-Kontakte gezeigt, eine Auftragung von J_0 über $1/T$ einer gekrümmten Arrheniusauftragung entspricht. Unter der Annahme, dass J_{00} nicht von der Temperatur abhängt, bzw. dass eine Abhängigkeit höchstens einem Polynom folgt und damit durch den Logarithmus klein bleibt, sollte der lineare Anteil des Graphen die Bandlückenenergie enthalten. Da σ_g mit $1/T^2$ eingeht, sollte sich die Inhomogenität in einer Krümmung niederschlagen. Messtechnisch ist es allerdings nicht einfach, gute und konsistente Werte für J_0 über einen weiten Temperaturbereich zu erhalten. Für bessere Daten eignet sich die Messung von V_{oc} und J_{sc} bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten. Wie in Kapitel 2.2 gezeigt ist, verschwindet der Einfluss eines (globalen !) Serienwiderstandes bei dieser Methode. Bild 2.3a in Kapitel 2.2 zeigt J/V-Kennlinien, die unter verschieden starker Beleuchtung gemessen sind. Aus der daraus resultierenden Geraden $\ln(J_{sc})$ vs. V_{oc} (In Bild 2.3b) ergibt sich J_0 einfach aus der Extrapolation $\ln(J_{sc})$ auf $V_{oc} = 0$. Für jede Sperrsättigungsstromdichte der im Folgenden vorgestellten Messungen wurden sieben J/V-Kennlinien unter unterschiedlich starker Beleuchtung aufgenommen. In den folgenden Graphen sind die Messergebnisse einer Zelle der Fläche 0.5 cm^2 exemplarisch vorgestellt. Wiederholungsmessungen an 9 weiteren Zellen zeigen prinzipiell den gleichen Verlauf. Bild 5.1a zeigt den Verlauf von J_0 über $1/T$. Die Abweichung der Daten von einem Polynom zweiter Ordnung, wie aus Gl. (3.8) zu erwarten wäre, ist relativ groß. Der lineare Anteil führt bei einer Anpassung nach Gl. (5.3) nach der Methode der Minimierung des Fehlerquadrats zu einer Bandlücke von $E_g = 0.3 \text{ eV}$. Der quadratische Anteil führt zu einer Inhomogenität von $\sigma_g = 40 \text{ meV}$. Die Bandlückenenergie ist damit so weit von einem realistischen Wert zwischen $E_g = 1 \text{ eV}$ und $E_g = 1.1 \text{ eV}$ entfernt, dass die Hoffnung, die analytische Gl. (5.3) an experimentelle Daten anpassen zu können, verworfen werden muss.

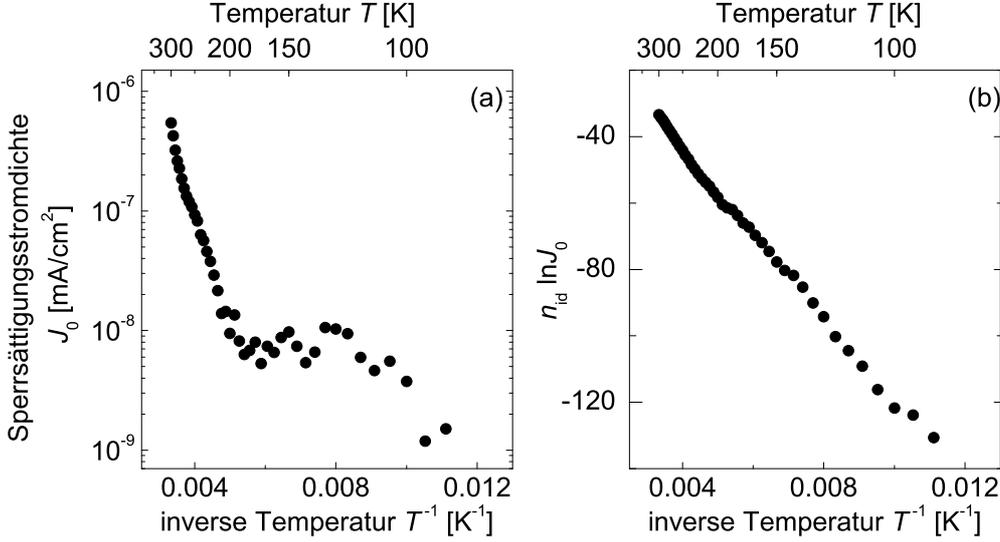


Bild 5.1: a) Messdaten des Sperrsättigungsstroms J_0 über $1/T$. Die Krümmung des Verlaufs von J_0 lässt sich mit einem Polynom nicht anpassen, wie nach Gl. (3.8) zu erwarten wäre. (b) Der Verlauf von $n_{id} \ln J_0$ ist linear über $1/T$. Die Steigung führt zu einer mittleren Bandlückenenergie $\bar{E}_g = 1.08 \text{ eV}$

Bild 5.1b zeigt die logarithmierte Stromdichte $\ln J_0$, multipliziert mit der bei jeder Temperatur gemessenen Idealität $n_{id}(T)$, die aus der Steigung der J_{sc}/V_{oc} -Kurve bestimmt wurde. Ein lineares Anpassen nach der homogenen Gl. (3.6) für J_0 führt zu einer Bandlücke von $E_g = 1.08 \text{ eV}$, ein Wert, der für eine $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Solarzelle sinnvoll ist. Offensichtlich kann eine Multiplikation mit der Idealität eine durch Inhomogenitäten verursachte Krümmung vollständig kompensieren.

Analyse der Leerlaufspannung

Gleichung (3.13) beschreibt den Verlauf von V_{oc} einer inhomogenen Zelle, in Abhängigkeit von der Temperatur, nach dem einfachen analytischen Modell gemäß

$$V_{oc} = \frac{\bar{E}_g}{q} - \frac{\sigma_g^2}{2qk_B T} - \frac{k_B T}{q} \log \left(\frac{J_{00}}{J_{sc}} \right) = \bar{V}_{oc} - \frac{\sigma_g^2}{2qk_B T}.$$

Die Division mit T führt zu

$$\frac{V_{oc}}{T} = \frac{\bar{E}_g}{q} \frac{1}{T} - \frac{\sigma_g^2}{2qk_B} \left(\frac{1}{T} \right)^2 - C, \quad (5.4)$$

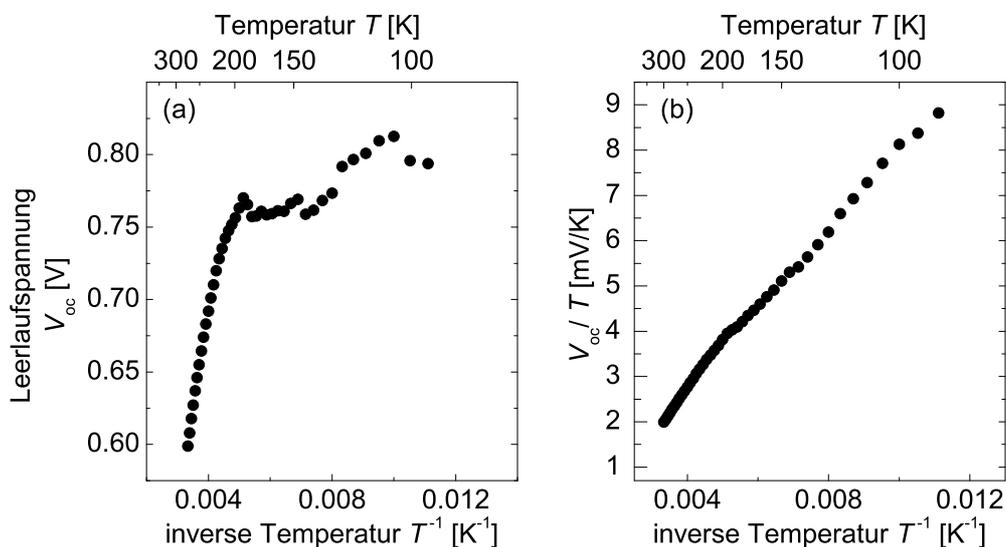


Bild 5.2: a) Der gemessene Verlauf von V_{oc} über $1/T$ ist stark gekrümmt. b) Allerdings zeigt V_{oc}/T , anders als die analytische Gl. (3.13) vermuten lässt, keine Krümmung.

unter der Annahme, dass

$$C = \frac{k_B}{q} \log \left(\frac{J_{00}}{J_{sc}} \right)$$

nicht von der Temperatur abhängt, bzw. dass eine eventuelle Abhängigkeit wiederum höchstens einem Polynom folgt, damit durch den Logarithmus klein ist und nur wenig von T abhängt. Gleichung (5.4) aufgetragen über $1/T$ ergibt auch in diesem Fall einen gekrümmten Arrheniusplot dessen Krümmung proportional zu σ_g sein sollte. Bild 5.2b zeigt den zugehörigen, gemessenen Verlauf. Eine Krümmung ist praktisch nicht zu erkennen. Allerdings ist nach der analytischen Gleichung die Abweichung von der Geraden auch für Werte von σ_g , die im Bereich $\sigma_g = 0.1$ eV liegen, relativ gering. Ein Anpassen der Werte nach Gl. (5.4) führt zu $E_g = 1.03$ eV und $\sigma_g = 0.043$ eV. Andere Krümmungen mit anderem σ_g passen aber beinahe ebenso gut zu den Messdaten, so dass die Werte nur einen groben Anhaltspunkt über die zu erwartende Größenordnung geben können.

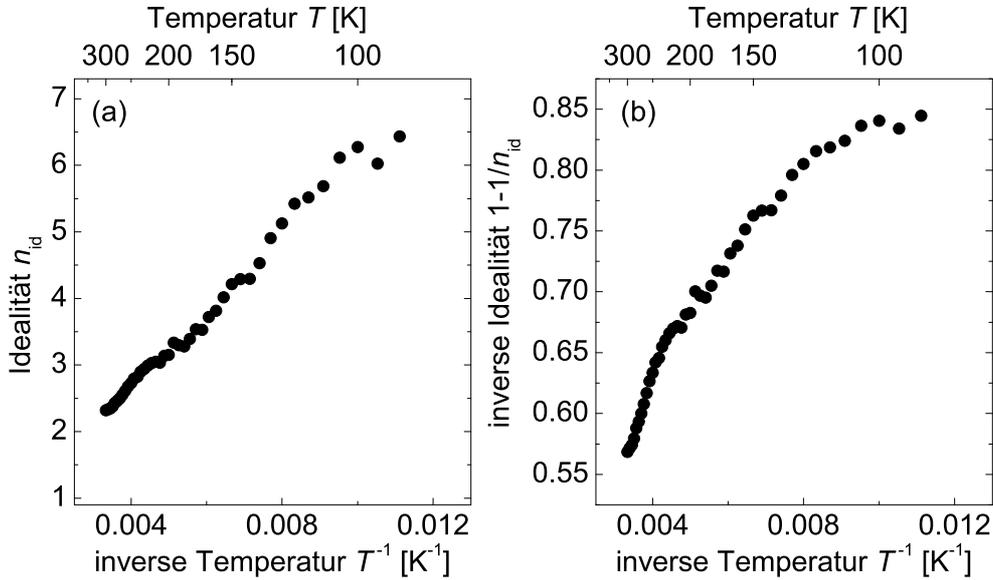


Bild 5.3: a) Die gemessene Idealität n_{id} ist, anders als das analytische Modell vermuten lässt, über $1/T$ linear. b) Entsprechend dazu ist $1 - 1/n_{id}$ deutlich gekrümmt.

Temperaturabhängigkeit der Idealität

Wie in Kapitel 2.2 gezeigt, führt die Extrapolation von $\ln(J_{sc})/V_{oc}$ auf $V_{oc} = 0$ zu J_0 , die Steigung der Kurve ist umgekehrt proportional zu n_{id} . Die Bilder 5.3a, b zeigen gemessene Idealitäten über der inversen Temperatur. Nach Gl. (3.31) gilt

$$n_{id}^{-1} - 1 = \frac{-\sigma_{es,0}^2/V_f}{2k_B T/q}.$$

Für Idealitäten, die durch spannungsabhängige Potentialfluktuationen am pn -Übergang verursacht werden, sollte $1 - 1/n_{id}$ somit linear mit $1/T$ ansteigen. Die in Bild 5.3b gezeigten Messdaten sind allerdings deutlich nicht linear. Bild 5.3a lässt vermuten, dass nicht $1 - 1/n_{id}$, sondern n_{id} linear von $1/T$ abhängt. Einfache, analytische Modelle inhomogener Solarzellen sind offensichtlich nicht in der Lage, Messdaten befriedigend zu erklären. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass sich die vorgestellten Daten mit Hilfe des Multidiodenmodells, welches lokale resistive Elemente mit berücksichtigt, deutlich besser anpassen lassen.

5.2 Datenanalyse mit Hilfe des Multidiodenmodells

Um die gemessenen Daten quantitativ mit Hilfe des Multidiodenmodells anzupassen, stehen fünf Parameter zur Verfügung. Das sind die mittlere Bandlücke \bar{E}_g , der Vorfaktor J_{00} , der lokale Serienwiderstand R_s^{lok} und eine Idealität n^0 , die eventuelle Effekte wiedergibt, die zu einer von inhomogenen Effekten unabhängigen Idealität führen. Die globale Größe σ_g ist der fünfte und, wie sich zeigen wird, der entscheidende Parameter. Die mittlere Bandlückenenergie soll im Folgenden konstant bei $\bar{E}_g = 1.08 \text{ eV}$ liegen, dem Wert, der sich, wie oben gezeigt, aus dem Verlauf von $n_{\text{id}} \ln J_0(T)$ ergibt. Der Vorfaktor J_{00} sei im weiteren wie im analytischen Modell von der Temperatur unabhängig. Der Zusammenhang zwischen J_{00} , \bar{E}_g , V_{oc} und n_{id} ergibt sich aus der J/V -Kennlinie der durch die Idealität „homogenisierten“ Zelle zu

$$n_{\text{id}} V_{\text{oc}} = \frac{E_g}{q} - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_{\text{sc}}} \right).$$

Bei $T = 300 \text{ K}$ führen die Messwerte $V_{\text{oc}} = 599 \text{ mV}$ (bei voller Beleuchtung, d.h. einer Lichtleistung von $P = 100 \text{ mW/cm}^2$), $\bar{E}_g = 1.08 \text{ eV}$ und $n_{\text{id}} = 2.3$ zu $J_{00} = 79.8 \cdot 10^3 \text{ mA/cm}^2$. Alle folgenden Berechnungen benutzen dieses J_{00} für alle Temperaturen, da nach Voraussetzung J_{00} nicht von T abhängen soll.

Die Bilder 5.4a-d zeigen die Messdaten angepasst mit dem Multidiodenmodell für verschiedene σ_g . In einem ersten Schritt sind $n^0 = 1$ und $R_s^{\text{lok}} = 0.1 \Omega \text{ cm}^2$ fest. Die Standardabweichung σ_g nimmt die Werte $\sigma_g = 0.1, 0.12$ und 0.15 eV an. Bild 5.4a zeigt, dass das Multidiodenmodell den linearen Verlauf der Idealität über $1/T$ prinzipiell richtig wiedergibt. Die Steigung von n_{id} hängt dabei empfindlich von σ_g ab, welches offensichtlich Werte annehmen muss, die deutlich größer als $\sigma_g = 0.1 \text{ eV}$ sind. Bild 5.4b zeigt, dass der Verlauf von V_{oc}/T über $1/T$ im Rahmen des Multidiodenmodells nicht erkennbar gekrümmt sein muss. Auch hier führen höhere Werte von σ_g zu einer quantitativ guten Anpassung der Kurven. Der Verlauf von $\ln J_0$, wie in Bild 5.4c gezeigt, ist besonders stark von σ_g abhängig. Auch hier passen die Kurven mit hohen Werten für σ_g am besten zu den Messdaten, wenn auch noch nicht optimal. Die Multiplikation von n_{id} mit $\ln J_0$ führt zu einer Geraden, die, wenig von σ_g beeinflusst, die mittlere Bandlücke \bar{E}_g als Steigung enthält (Bild 5.4d). D.h., auch in der theoretischen Beschreibung vermag die Idealität eine Krümmung, die durch die Inhomogenität hervorgerufen ist, vollständig zu kompensieren. In der Idealität ist somit der gesamte Einfluss der Inhomogenität summiert. Die Bilder 5.5a-d zei-

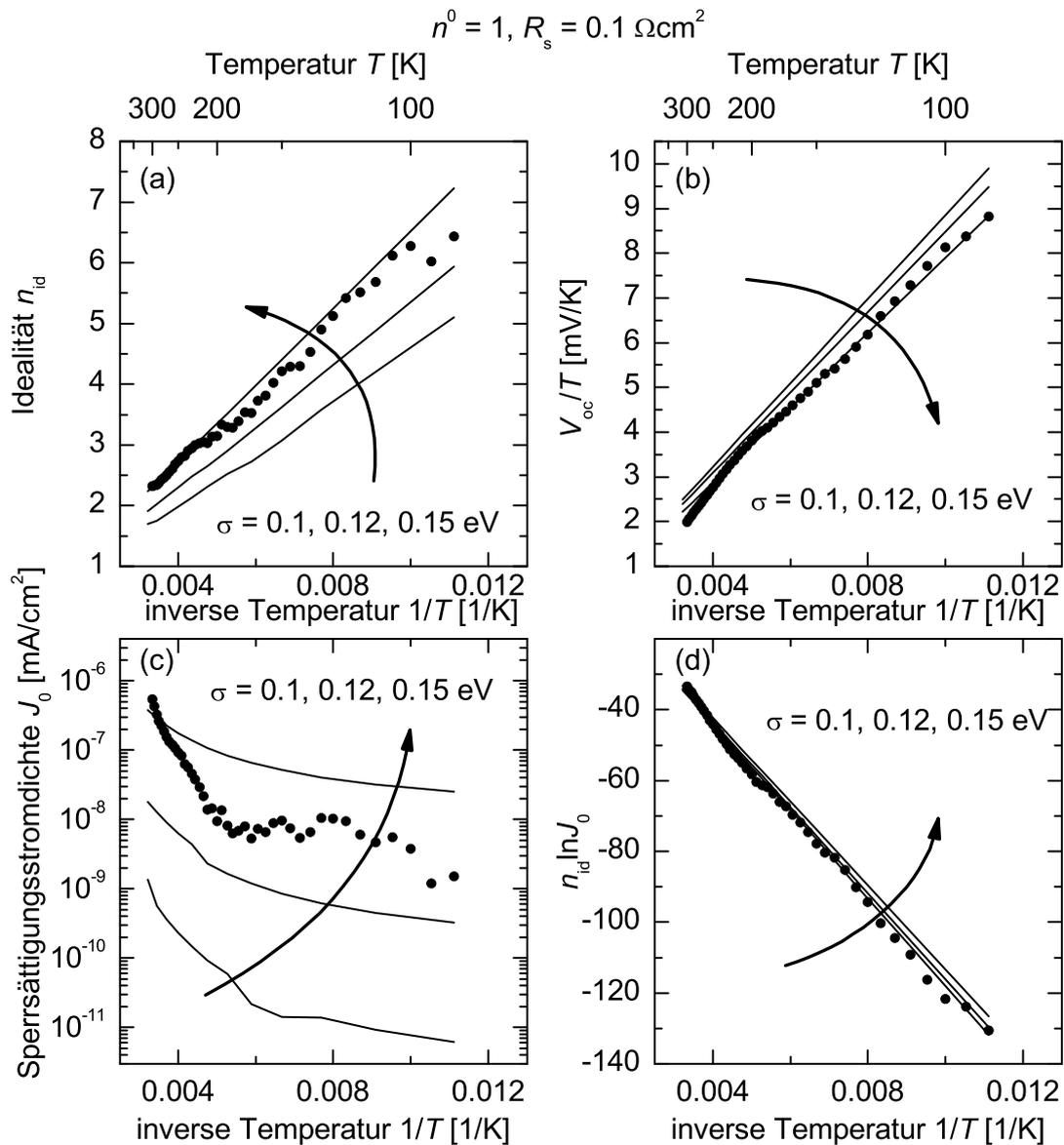


Bild 5.4: Mit Hilfe des Multidiode Modells lassen sich Kurvenverläufe finden, die die Messdaten anpassen. In einem ersten Schritt sei $n^0 = 1$ und $R_s^{\text{lok}} = 0.1 \Omega\text{cm}^2$. Die Standardabweichung nimmt die Werte $\sigma_g = 0.1, 0.12$ und 0.15 eV an, die Pfeile zeigen an, in welche Richtung σ_g ansteigt. a) Das Multidiode Modell gibt den Verlauf der Idealitytät als linear in $1/T$ prinzipiell richtig wieder. Erst eine Inhomogenität, die deutlich größer als $\sigma_g = 0.1$ eV ist, kann die Daten befriedigend anpassen. b) Der nahezu lineare Verlauf von V_{oc}/T kann im Rahmen des Multidiode Modells ebenfalls gut angepasst werden, der Wert von σ_g beeinflusst den Verlauf allerdings wenig. c) Den quantitativen Verlauf von J_0 kann auch für höhere Werte von σ_g das Multidiode Modell noch nicht ausreichend gut beschreiben. d) $n_{\text{id}} \ln J_0$ ist nahezu unabhängig von σ_g .

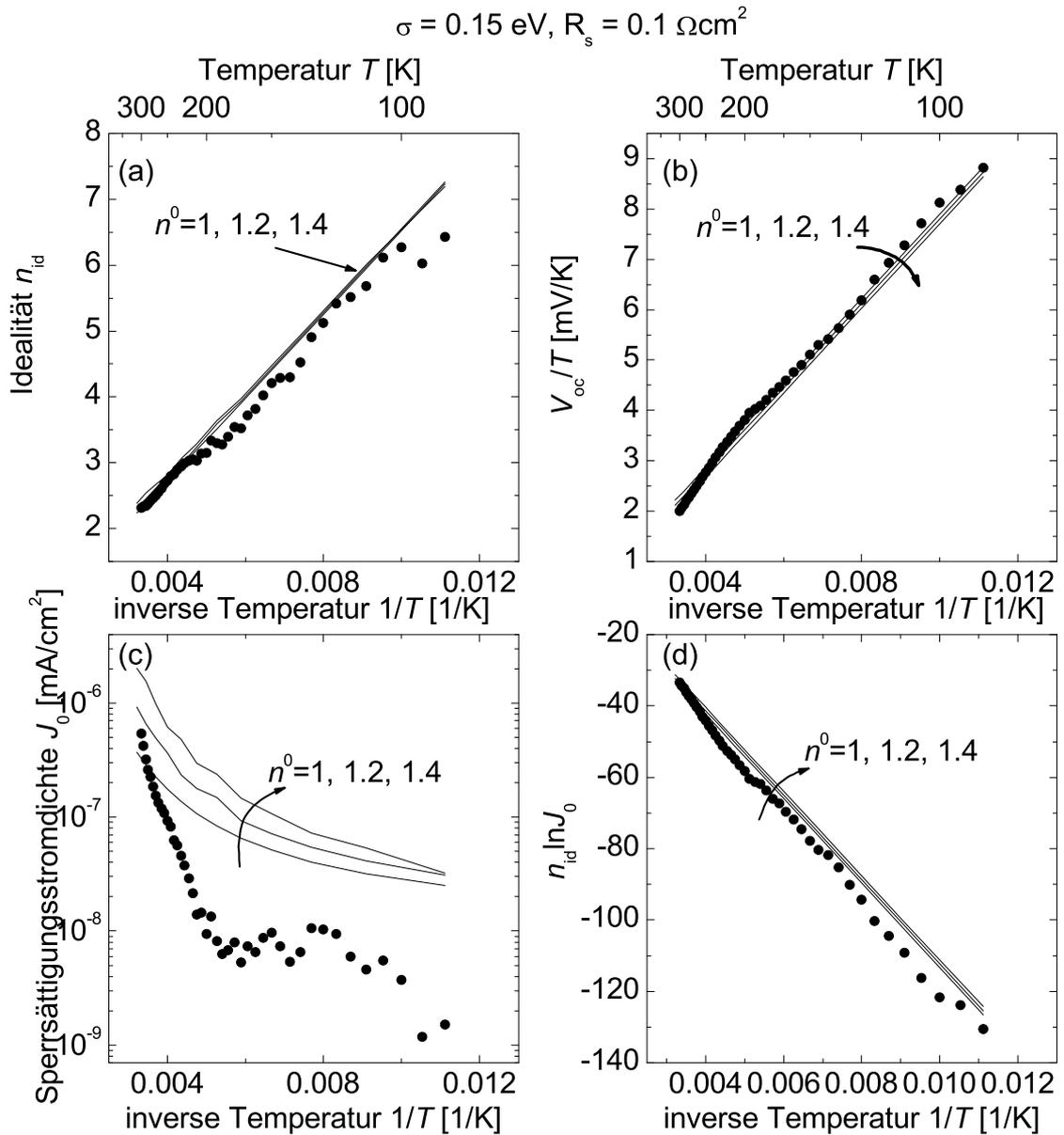


Bild 5.5: In einem zweiten Schritt seien $\sigma_g = 0.15 \text{ eV}$ und $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ konstant. Die Idealität der Elementarzelle variiert mit $n^0 = 1, 1.2, 1.4$. a) Auf die Steigung der Gesamtidealität n_{id} hat n^0 praktisch keinen Einfluss, ebenso wenig auf V_{oc}/T und $n_{id} \ln J_0$ (b und d). Lediglich der Verlauf von J_0 bei höheren Temperaturen ändert sich etwas (c).

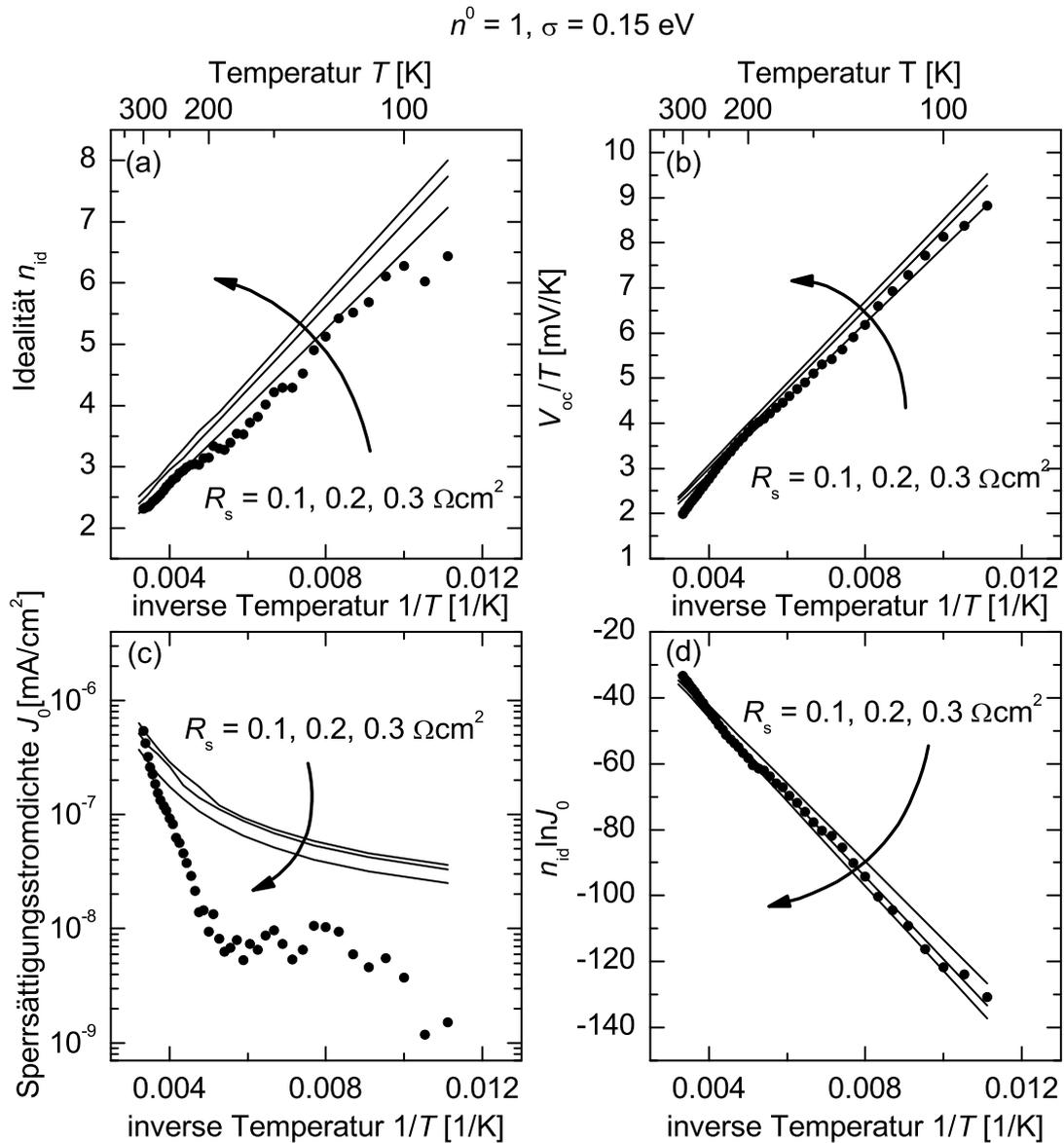


Bild 5.6: In einem weiteren Schritt seien $n^0 = 1$ und $\sigma_g = 0.15 \text{ eV}$ fest, R_s nimmt die Werte $R_s = 0.1, 0.2$ und $0.3 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ an. Die Pfeilrichtung zeigt in Richtung größer werdender R_s . a) Der lokale Serienwiderstand R_s beeinflusst die Steigung von n_{id} relativ stark, höhere lokale Serienwiderstände führen zu höheren n_{id} , wie es im Rahmen des Multidiodenmodell, zu erwarten ist. b) Höhere R_s führen zu besseren V_{oc} und damit zu höheren V_{oc}/T , wie in Kapitel 3 gezeigt. c) Analog dazu führen höhere R_s^{lok} zu kleineren Werten für J_0 . d) Der lokale Serienwiderstand beeinflusst signifikant die Steigung von $n_{id} \ln J_0$. Das zeigt, dass die mittleren Bandlückenenergien, die mit dieser Methode bestimmt werden, in der Regel mit einem Fehler behaftet sind.

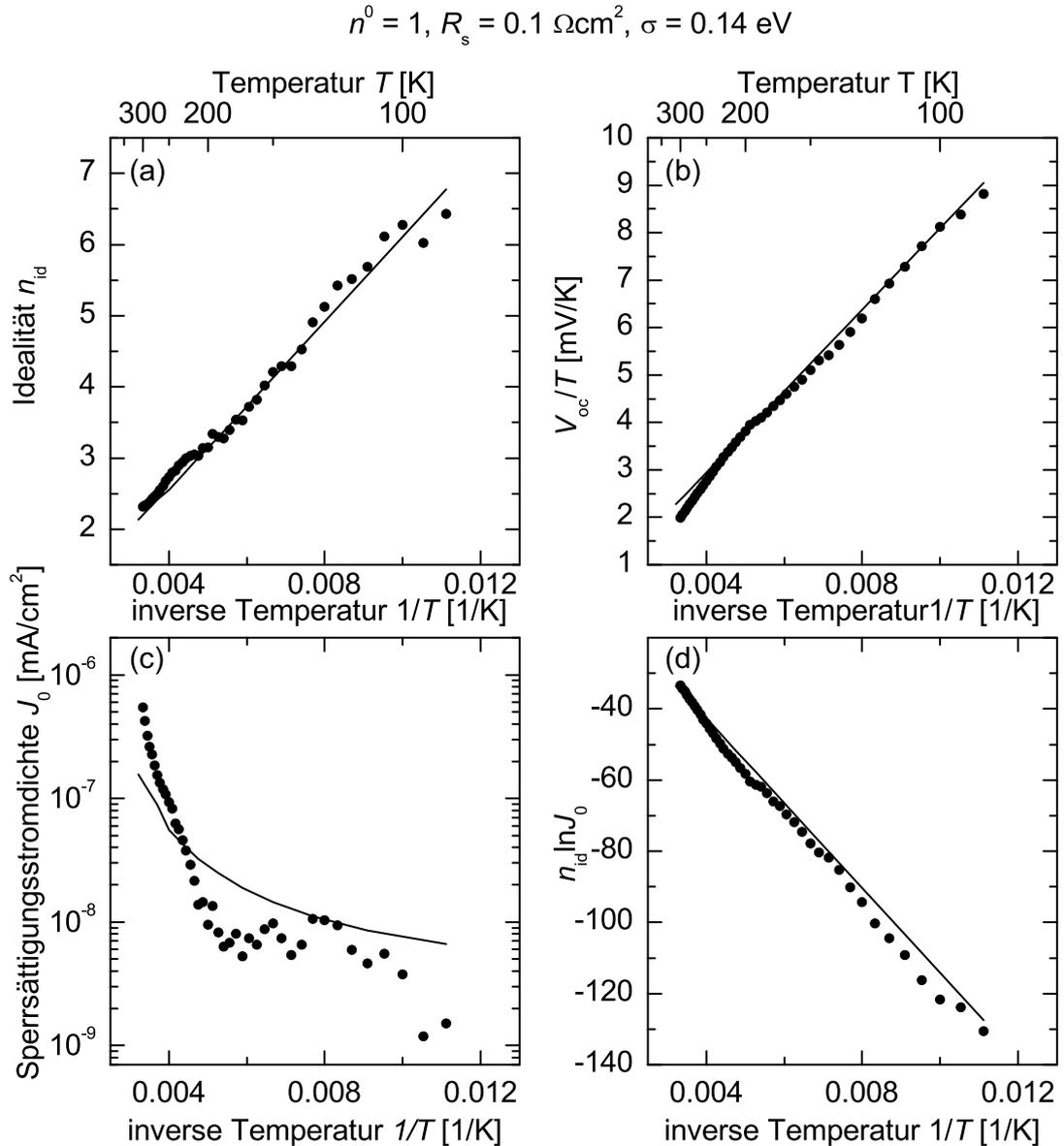


Bild 5.7: Das Multidiodenmodell passt die Messdaten mit den Werten $n^0 = 1$, $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ und $\sigma_g = 0.14 \text{ eV}$ am besten an. Die berechneten und gemessenen Verläufe von n_{id} , V_{oc}/T und $n_{id} \ln J_0$ liegen sehr gut übereinander (a, b, d). c) Der Sperrsättigungsstrom ist ebenfalls besser wiedergegeben, als es im Rahmen des analytischen Modells möglich war. Die theoretische Kurve entspricht keinem Polynom, sondern ist zu Anfang sehr steil und flacht dann stark ab, wie es bei den Messdaten der Fall ist.

gen für eine Standardabweichung $\sigma_g = 0.15 \text{ eV}$, dem bisher besten Wert für σ_g und einem Serienwiderstand $R_s^{\text{lok}} = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ die Variation, die eine zusätzliche Idealität n^0 verursacht. Der Idealitätsfaktor n^0 nimmt die Werte $n^0 = 1, 1.2$ und 1.4 an. Es zeigt sich, dass sich die Verläufe von n_{id} (Bild 5.5a), V_{oc}/T (Bild 5.5b) und $n_{\text{id}} \ln J_0$ (Bild 5.5d) von n^0 nur minimal verändern lassen. Lediglich $\ln J_0$ zeigt eine leichte Abhängigkeit, die bei der Endanpassung der Daten berücksichtigt werden könnte. Eine letzte Variation untersucht den Einfluss des lokalen Serienwiderstands auf den Verlauf der Kurven (Bilder 5.6a-d). Die Standardabweichung σ_g hat wiederum den Wert $\sigma_g = 0.15 \text{ eV}$, n^0 liegt bei $n^0 = 1$. Der lokale Widerstand nimmt die Werte $R_s^{\text{lok}} = 0.1, 0.2, 0.3 \Omega\text{cm}^2$ an. Wie bei den in Kapitel 4.1 gezeigten Kurven erhöht sich V_{oc} (Bild b) mit einem höheren R_s^{lok} , der Verlauf von $\ln J_0$ und $n_{\text{id}} \ln J_0$ hängt nur wenig von R_s^{lok} ab (Bilder c,d). Interessanterweise wird die Steigung von n_{id} über $1/T$ mit steigendem R_s^{lok} höher. Das heißt, dass mit höherem R_s^{lok} die Idealität mit $1/T$ schneller ansteigt, als mit kleinem R_s^{lok} . Das bestätigt noch einmal die Aussage aus Kapitel 4.1, in der Idealität spiegle sich die Spannungsabhängigkeit der effektiven Verteilung der Bandlücken wider. Bild 4.13 zeigt, dass die Verteilung des Logarithmus der Ströme mit zunehmender Spannung schmaler wird. Der Grund dafür sind die lokalen Serienwiderstände des Multidiodenmodells, die hohe Ströme stärker begrenzen. Dass der Effekt mit höherem R_s^{lok} stärker ist, ist an der höheren Idealität, insbesondere für niedrige Temperaturen, zu erkennen. Für das korrekte Anpassen der Daten ist ein R_s^{lok} von $R_s^{\text{lok}} = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ ausreichend. Die beste Anpassung der Kurven zeigt Bild 5.7. Der lokale Serienwiderstand hat hier den Wert $R_s^{\text{lok}} = 0.1 \Omega\text{cm}^2$. Es ist nicht nötig, einen zusätzlichen Effekt anzunehmen, der zu einem Offset in der Idealität führt, n^0 nimmt darum den Wert $n^0 = 1$ an. Eine leichte Korrektur von σ_g gegenüber den bislang gezeigten Werten zu $\sigma_g = 0.14 \text{ eV}$ führt zu einer sehr guten Anpassung der Kurven. Damit ist gezeigt, dass das Multidiodenmodell, anders als ein einfaches analytisches Modell, gemessene Daten korrekt wiedergibt. Außerdem kann auf die zusätzliche Annahme des analytischen Modells, es existiere eine explizite Spannungsabhängigkeit der Inhomogenität bis zu einer Flachbandspannung V_f , im Rahmen des Multidiodenmodells verzichtet werden. Dennoch ist es nicht ohne weiteres möglich, alleine aus der Messung der Idealität auf die Größe der Inhomogenität zu schließen, da der lokale Serienwiderstand den Wert von n_{id} immer mit beeinflusst.

Kapitel 6

Ortsaufgelöste Messung der Leerlaufspannung

Ein neuartiger Detektor für Rasterelektronenmikroskope macht es möglich, die Leerlaufspannung von Solarzellen lokal zu messen. Die Häufigkeitsverteilung der Leerlaufspannungen kann bestimmt werden. Die typische Längenskala, unter der eine Inhomogenität in V_{oc}^{lok} auftritt, liegt bei ca. $50\ \mu\text{m}$. SIMS- Messungen zeigen, dass die Fluktuationen von Änderungen im lokalen Na-Gehalt ausgelöst werden.

6.1 Methoden zur lokalen Charakterisierung von Halbleiterbauelementen

Der theoretische Teil dieser Arbeit (Kapitel 3) behandelt ausführlich den Einfluss von Fluktuationen der lokalen elektrischen Eigenschaften auf Solarzellen. Die Messung der lokalen Eigenschaften sollte es möglich machen, etwas über Art und Größe der Fluktuationen auszusagen.

Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden, um elektrische Eigenschaften von Solarzellen und Halbleiterbauelementen lokal zu bestimmen. Die meisten Methoden rastern mit einem anregenden Signal, in der Regel ein Elektronen- oder ein Lichtstrahl, über die Probe und erfassen mit verschiedenen Detektoren die lokale Antwort des Systems.

Eine wichtige Methode, die Verteilung von Barrierenhöhen an Schottky-Übergängen zu bestimmen, ist die Ballistische Elektronen-Emissions-Mikroskopie (BEEM), die Kaiser und Bell 1987 beschrieben [71]. Über das Verändern des Kollektorstroms

an der Messspitze eines Rastertunnelmikroskops, bei gleichzeitigem Vorspannen des Schottkykontaktes ist es möglich, eine lokale J/V -Kennlinie aufzunehmen, die mit der Barrierenhöhe eindeutig verknüpft ist. Eine Verteilung der Barrierenhöhen zeigt für verschiedene Schottkyübergänge einen Verlauf, der einer Gaußverteilung folgt [72, 73]. Theoretische Arbeiten, die zum Beispiel Idealitäten größer als eins mit inhomogenen Barrieren erklären, können mit den BEEM-Messungen eindrucksvoll bestätigt werden. Die Methode ist allerdings außerordentlich aufwändig und stör anfällig und bleibt in der Anwendung auf Schottky-Kontakte beschränkt.

Methoden, die lokale Bandlücke von pn -Übergängen zu bestimmen, sind Kathodolumineszenz (CL) und Photolumineszenz (PL). Bei der CL beleuchtet der Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops (REM) lokal den pn -Übergang und generiert Elektronen-Loch-Paare, die im internen Feld getrennt werden. Bei der PL wird die Probe zu diesem Zweck mit dem monochromatischen Licht eines Lasers lokal beleuchtet. Die Probe wird bei beiden Methoden in der Regel auf die Temperatur von flüssigem He (ca. $T = 4\text{ K}$) abgekühlt, damit strahlende Rekombination über nicht strahlende dominiert. Ein Spektrometer bestimmt die Wellenlänge des durch strahlende Rekombination emittierten Lichts. Die Energie der Photonen entspricht ungefähr der lokalen Bandlückenenergie. Romero et al. zeigten mit CL an $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, dass die Bandlücke einzelner Kristallite von 0.95 eV bis 1.08 eV schwankt [74]. Die Autoren verzichteten allerdings auf eine statistische Auswertung, so dass keine Information über räumliche Verteilung und Standardabweichung der Bandlücke vorliegt. Aktuelle Arbeiten von Bauer, Gütay und Mitarbeitern zur lokalen PL an $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ zeigten räumliche Unterschiede im Signal einzelner Cluster [75–77]. Die Cluster sind wesentlich größer als einzelne Kristallite. Auf eine absolute Skala der Bandlücken und eine Auswertung der Verteilung wurde in den aktuellen Arbeiten bislang verzichtet. Mattheis, Rau und Werner zeigten, dass PL-Daten ohne laterale Auflösung dennoch statistische Informationen über die Verteilung enthalten [26]. Die Bandlücke von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ verteilt sich um einen Mittelwert von $E_g = 1.1\text{ eV}$ mit einer Standardabweichung σ_g von 15 bis 65 meV. Eine Gaußverteilung der Bandlücken wird dabei angenommen. Die Messungen zeigten, dass die detektierten Inhomogenitäten auf kleinskalige ($< 100\text{ nm}$) Fluktuationen des Ga- und des Cu- Gehalts zurückgeführt werden können.

Die Leerlaufspannung von Solarzellen, deren Basismaterial multikristallines oder EFG¹- Silizium ist, ist ebenfalls durch Inhomogenitäten limitiert [78]. An diesen

¹EFG = edge-defined film-fed growth, aus der Schmelze flächig gezogenes Silizium

Materialien steht üblicherweise die Untersuchung der lokalen Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im Mittelpunkt [78, 79]. Diese ist eng mit V_{oc} verknüpft und anders als in Cu(In, Ga)Se_2 so hoch, dass sie auch lokal messbar ist. Zur ortsaufgelösten Messung der Lebensdauer beleuchtet ein Laser das Material lokal. Das Si reflektiert eingestrahlte Mikrowellen, wobei der Reflexionsgrad abhängig ist von der Anzahl der freien Ladungsträger. Nach Ausschalten des Laser rekombinieren diese. Die Änderung der Mikrowellenreflektion ist proportional zur Änderung der Anzahl der freien Ladungsträger, aus der sich die Lebensdauer direkt ergibt. Beispielsweise zeigten Ostapenko und Romero, dass sowohl die Lebensdauer von mikrokristallinem (mc-) Silizium als auch von EFG- Material räumlich stark schwankt [80]. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Tarasov et al. und Langenkamp et al. [81, 82]. Allerdings verzichteten die Autoren auf eine quantitative Auswertung der räumlichen Verteilung. Damit ist es nicht möglich zu untersuchen, wie groß die Schwankung der Spannung tatsächlich ist und welcher Verteilung sie folgt.

Eine weitere, weit verbreitete Methode, die lokalen Eigenschaften von Halbleiterbauelementen zu bestimmen, ist die Messung des Elektronenstrahlinduzierten Stroms (engl. Electron Beam Induced Current, EBIC). Der Elektronenstrahl eines REM erzeugt in einer Diode lokal Elektronen-Loch-Paare, die im internen Feld getrennt werden. Ein Detektor misst den generierten Strom im Kurzschluss. Durch Korrelieren der Position des Elektronenstrahls mit dem Detektorsignal ergibt sich eine Karte des lokalen Kurzschlussstroms J_{sc} . Der theoretische Teil dieser Arbeit in Kapitel 3 untersucht den Einfluss von V_{oc} -Verteilungen auf Solarzellen. Diese Größen sind von J_{sc} nur in geringem Masse abhängig, deshalb ist die Information, die EBIC liefert, für meine Messungen von untergeordnetem Interesse.

Das Ziel der folgenden Abschnitte ist es, eine dem EBIC verwandte Methode vorzustellen, die lokale Leerlaufspannungen misst. Die Methode ist in der Elektronenmikroskopie unter dem Namen „Electron Beam Induced Voltage“ (EBIV) bekannt. Zhu, Rau und Yang stellten diese Methode vor, die pn -Übergänge im Leerlauf lokal vermessen kann [83–85]. Ein dünner Draht ring wird ca. $200\ \mu\text{m}$ über der Probe aufgehängt. Der Elektronenstrahl beleuchtet gepulst durch den Ring die Probe und erzeugt im Halbleiter Elektronen-Loch-Paare, die im internen Feld getrennt werden. Die Ladung im Halbleiter erzeugt eine Spiegelladung im Draht ring, die bestehen bleibt, solange der gepulste Strahl eingeschaltet ist. Im Moment des Abschaltens rekombinieren die Ladungen im Halbleiter, und der Draht ring entlädt sich. Der Lade-Entladevorgang, der proportional zur lokalen Spannung ist, kann über einen Lock-In-Verstärker detektiert werden. Wir verändern die Methode von Zhu et al. [83, 84],

indem wir den Kondensator, den der Drahring bildet, durch einen aufgesputterten Kondensator ersetzen, der eine wesentlich größere Kapazität besitzt, und erstmals auf Solarzellen anwenden. Wir erhalten durch die höhere Kapazität zudem eine wesentlich verbesserte Auflösung der Leerlaufspannung.

6.2 Elektronenstrahlinduzierte Spannungen

6.2.1 Messaufbau

Probenpräparation

Die $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Proben werden im Prinzip genauso hergestellt, wie in Kapitel 2.1 für $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen beschrieben. Allerdings wird für die EBIV-Messung auf das CdS statt der ZnO-Fensterschicht eine 300 nm dicke Schicht SiO_2 als Dielektrikum mit reaktivem Kathodenstrahlverdampfen (Sputtern) von Si aufgebracht. Darauf aufgedampft werden ca. 200 nm Al. Ein Polieren der letzten Schicht mit Hilfe einer Diamantpaste führt zu einer mikroskopisch glatten Oberfläche. Dadurch können Primärelektronen während der Messung nicht mehr unterschiedlich stark in den Absorber einkoppeln und zu Messartefakten führen. Proben aus multikristalinem Silizium sind im Prinzip ähnlich aufgebaut. Auf den diffundierten Emitter folgt ein Dielektrikum, auf welches Metallkontakte, die mit dem Emitter nicht leitend verbunden sind, aufgebracht werden.

6.2.2 Kalibrierung des Messaufbaus

Der gepulste Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops koppelt senkrecht zur Oberfläche durch Al und Dielektrikum in die Absorberschicht ein, wie in Bild 6.1 schematisch gezeigt ist. Die Primärelektronen erzeugen Elektronen-Loch-Paare, die am internen pn -Übergang des $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ getrennt werden. Lokal bildet sich unter dem Dielektrikum eine Leerlaufspannung $V_{\text{oc}}^{\text{lok}}$ aus. Durch die geringe laterale Leitfähigkeit des $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, bzw. durch die kleine Diffusionslänge von ca. $1 \mu\text{m}$ bleibt das $V_{\text{oc}}^{\text{lok}}$ lokal definiert, ohne dass es mit Nachbarregionen interferiert. Die $V_{\text{oc}}^{\text{lok}}$ erzeugt durch Induktion einen Strom J_{mess} im Dielektrikum. Ein Unterbrechen des Elektronenstrahls führt dazu, dass die Elektronen über die Bandlücke rekombinieren und $V_{\text{oc}}^{\text{lok}}$ abgebaut wird. Dieser Vorgang dauert einige Nanosekunden, der typischen Lebensdauer von Elektronen und Löchern in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ [86, 87]. Ein gepulster Elektronenstrahl führt zu einem stetigen Laden und Entladen der leitenden Schicht.

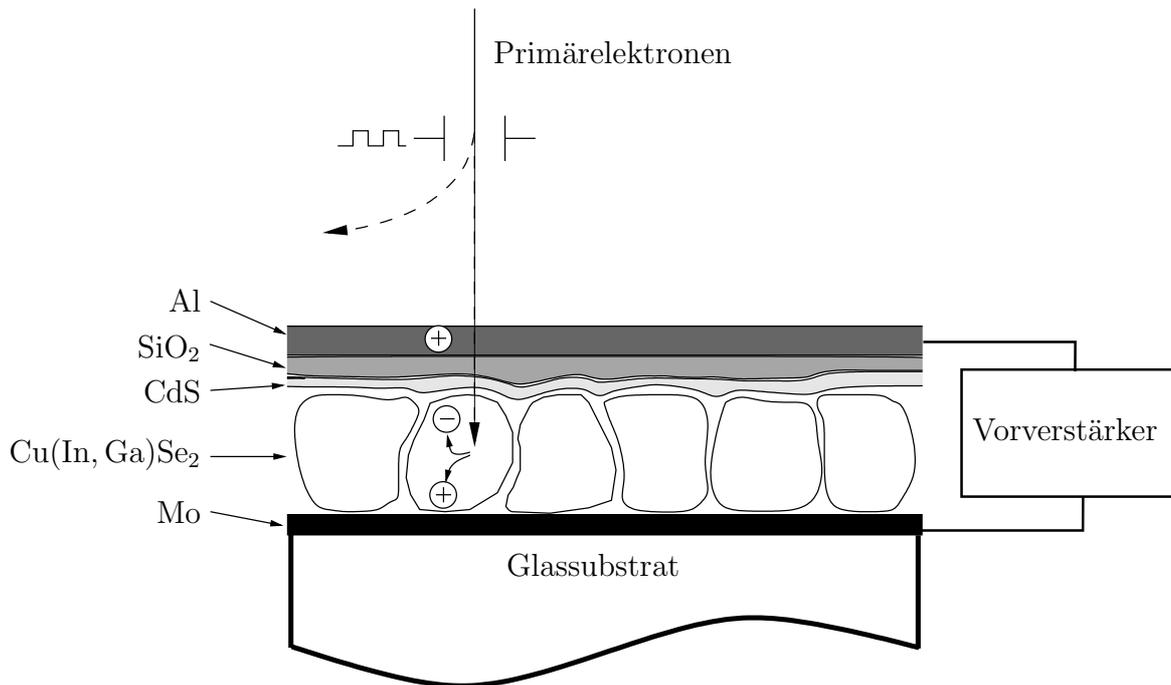


Bild 6.1: Ein Strahl von Primärelektronen, mit einer Energie von bis zu $E_{\text{Prim}} = 25 \text{ keV}$, trifft mit $f = 600 \text{ kHz}$ gepulst auf eine Cu(In, Ga)Se_2 -Schicht auf. Im Cu(In, Ga)Se_2 generieren die Primärelektronen Elektronen-Loch-Paare, die das interne Feld trennt. Da sich das Bauelement im Leerlauf befindet, bildet sich lokal eine Leerlaufspannung aus. Die lokale Ladung induziert eine Spiegelladung in einem aufgedampften Kondensator mit 300 nm SiO_2 als Dielektrikum und einem 200 nm dicken Al-Kontakt. Das Pulsen des Elektronenstrahls führt zu einem ständigen Laden und Entladen des Kondensators. Ein Vorverstärker verstärkt dieses Signal und gibt es an einen Lock-In-Verstärker weiter, der die Amplitude des periodischen Signals an das Rasterelektronenmikroskop gibt, wo es als lokaler Grauwert dargestellt wird.

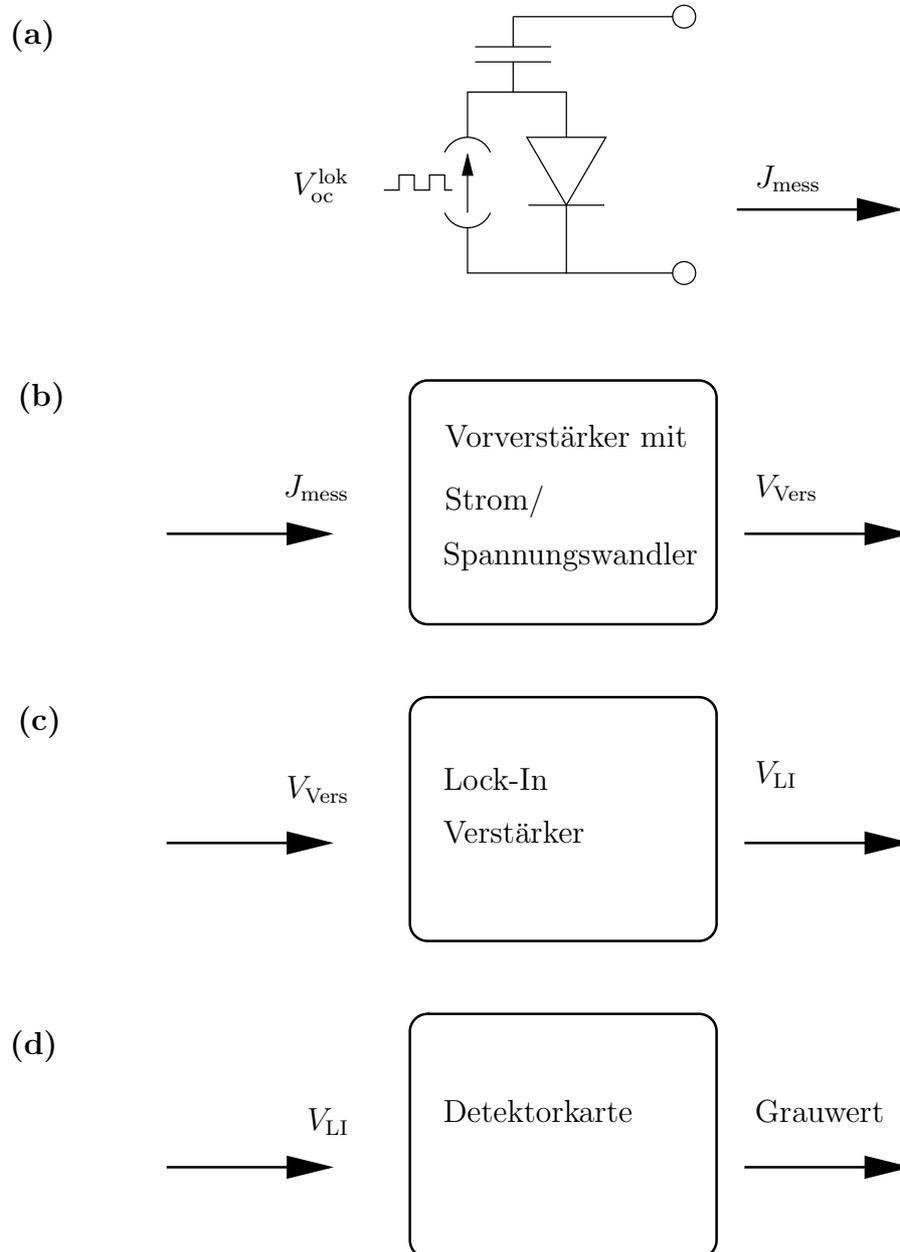


Bild 6.2: Der Weg von der lokalen Leerlaufspannung V_{oc}^{lok} bis zu einem am Rasterelektronenmikroskop dargestellten Grauwert führt über verschiedene Zwischenstufen. a) Der getaktete Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops generiert einen lokalen Photostrom, der zu einer Spannungsänderung V_{oc}^{lok} unterhalb des auskoppelnden Kondensators führt. b) Die Spannung induziert einen Strom J_{mess} , der vom Vorverstärker verstärkt und zur Spannung V_{Vers} umgewandelt wird. c) Der Lock-In-Verstärker wandelt dieses Signal in die Gleichspannung V_{LI} um. d) diese stellt Detektorkarte des REM als Grauwert dar.

Dieses Signal durchläuft verschiedene Verstärkerstufen, deren Übertragungscharakteristik genau bekannt sein muss, um aus dem Endsignal auf das ursprüngliche Signal rückschliessen zu können. Bild 6.2 zeigt schematisch den Weg, den das Signal nimmt. Der gepulste Elektronenstrahl erzeugt einen lokalen Photostrom J_{EB} , der, da die Diode im Leerlauf ist, eine lokale Spannung unterhalb des Kondensators erzeugt (Bild 6.2a). Ein Vorverstärker verstärkt den induzierten Strom J_{mess} (Bild 6.2b) und gibt ihn als Spannung V_{Vers} an einen Lock-In-Verstärker weiter (Bild 6.2c), der die Amplitude des Lade- Entladevorgangs misst. Am Ausgang des Lock-In liegt eine zur Amplitude proportionale Spannung an, die das REM in einen Grauwert umwandelt (Bild 6.2d). Durch Rastern des Absorbers mit dem Strahl entsteht so eine Karte lokaler Spannungen, d.h. das ursprüngliche lokale Signal wird zuerst verstärkt, dann von einem Lock-In-Verstärker in eine Gleichspannung umgewandelt und zuletzt vom REM als Grauwert wiedergegeben. Für eine absolute Skala der V_{oc}^{lok} muss sowohl der Verstärkungsfaktor des Vorverstärkers, als auch die Übertragungskennlinie zwischen Lock-In-Verstärker und Grauwert-Skala bekannt sein. Die folgenden Abschnitte behandeln detailliert jeden dieser Schritte.

Der Generationsstrom

Der getaktete Primärelektronenstrahl erzeugt zuerst einen Generationsstrom. Die Primärelektronen des Rasterelektronenmikroskops generieren im Halbleiterübergang wesentlich mehr Elektronen-Loch-Paare pro Flächeneinheit, als Licht normaler Intensität. Es zeigt sich im Folgenden, dass zur korrekten Kalibrierung der Grauwertskala auf lokale Spannungen die Größenordnung des Generationsstroms bekannt sein muss. Die Stromstärke des Primärelektronenstrahls kann bei einer Energie von $E_{Prim} = 25 \text{ keV}$ auf die Werte $J_{Prim} = 10, 30, 100, 300$ und 1000 pA eingestellt werden. Die Elektronen verlieren ihre Energie im Material durch Stöße mit Atomen. Im einfachsten Fall lösen sie Elektronen aus dem Atom und verlieren selbst die Bindungsenergie des generierten Elektrons. Gleichzeitig erfahren sie durch den Stoss eine Richtungsänderung. Mit Monte-Carlo Simulationen kann ein dreidimensionales Generationsprofil im Festkörper berechnet werden [88, 89]. Eingabeparameter sind, neben Energie und Intensität des Primärstrahls, Eigenschaften der Schichten, wie Schichtdicke, Dichte und Kernladungszahl. Robert Kniese vom Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg war so freundlich, mir den Rumpf eines C^{++} -Programms zur Verfügung zu stellen, welches Generationsprofile berechnet. Die Generation im Volumen $G_{Vol}(r, z, \varphi)$ in Zylinderkoordinaten

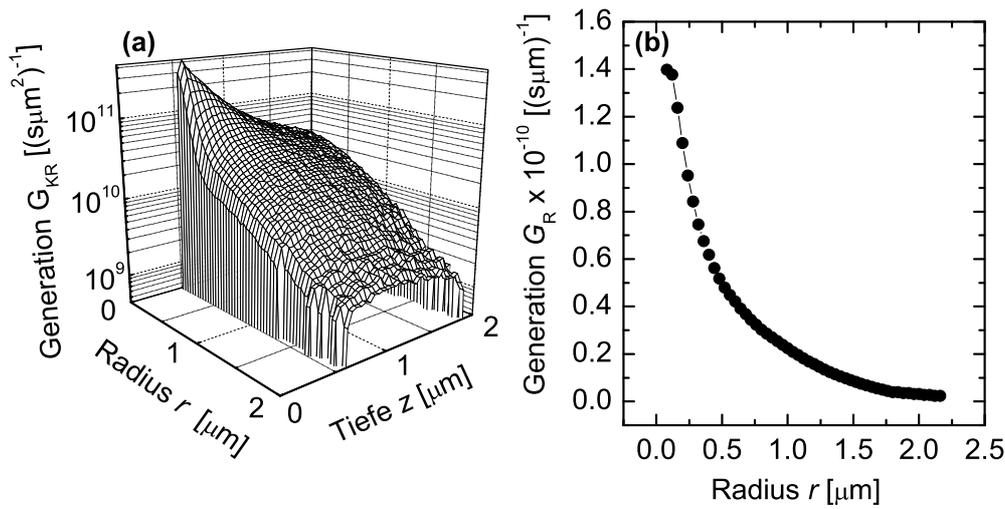


Bild 6.3: a) Das Generationsprofil, welches durch Bestrahlung mit Elektronen in einem Schichtsystem, wie in Bild 6.1 dargestellt, entsteht, kann mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen berechnet werden. In der linken unteren Ecke des Graphen befindet sich der Einstrahlungspunkt. Da die Probe lateral isotrop angenommen wird, ist die Generation von vornherein integriert über einen Winkel von $\varphi = 360^\circ$ dargestellt. Der Radius bezieht sich auf den Abstand auf der Probenoberfläche. Die Generation beginnt mit Erreichen der Cu(In, Ga)Se₂-Absorberschicht in einer Tiefe von 600 nm. b) Eine Integration über die Tiefe führt zu einem Generationsprofil, welches nur noch vom Abstand zum Einstrahlungspunkt abhängt. Durch eine Integration über den Radius, die Division durch die integrierte Kreisfläche und die Multiplikation mit der Elementarladung q , wird aus der Generation die Generationsstromdichte J_{EB} .

ist abhängig vom radialen Abstand r vom Einstrahlpunkt und der Tiefe z im Material. Da das Material für die Berechnungen in der Ebene isotrop angenommen wird, ist das Profil radialsymmetrisch und hat keine Abhängigkeit vom Winkel φ . Die Integration über φ gibt die Generation G_{KR} in einem Kreisring im Abstand r und in der Tiefe z an

$$G_{\text{KR}}(r, z) = \int_0^{2\pi} G_{\text{Vol}}(r, z, \varphi) 2\pi r d\varphi. \quad (6.1)$$

Bild 6.3a zeigt die Generation $G_{\text{KR}}(r, z)$ in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, nachdem die Primärelektronen eine Al- und eine SiO_2 -Schicht durchquert haben. Die Energie der Elektronen liegt in dieser Rechnung bei $E_{\text{Prim}} = 25 \text{ keV}$, der Strom der Primärelektronen bei $J_{\text{Prim}} = 10 \text{ pA}$. Bild 6.3b zeigt dasselbe Profil zusätzlich über der Tiefe integriert nach

$$G_{\text{R}}(r) = \int_0^{\infty} G_{\text{KR}}(r, z) dz. \quad (6.2)$$

Die Integration der Generation $G_{\text{R}}(r)$ bis zu einer Grenze r_x , bei der die Funktion weitgehend abgeklungen ist und der Division durch eine Fläche ergibt eine Größe, die direkt proportional zur generierten Stromdichte

$$J_{\text{EB}} = q \frac{\int_0^{r_x} G_{\text{R}}(r) dr}{\pi r_x^2} \quad (6.3)$$

ist. Für die Integrationsgrenze $r_x = 1 \mu\text{m}$ und den Primärstrom $J_{\text{Prim}} = 10 \text{ pA}$ hat der Generationsstrom die Größe $J_{\text{EB}} = 0.275 \text{ A/cm}^2$. Der Generationsstrom ist linear vom Strom der Primärelektronen abhängig. Bei höheren J_{Prim} steigt J_{EB} damit auf $J_{\text{EB}} = 0.825 \text{ A/cm}^2$ bei $J_{\text{Prim}} = 30 \text{ pA}$ und $J_{\text{EB}} = 2.75 \text{ A/cm}^2$ bei $J_{\text{Prim}} = 100 \text{ pA}$ an.

Elektrisches Ersatzschaltbild der Probe

Bei einer gepulsten Beleuchtung einer Probe mit einem Elektronenstrahl nach der vorgestellten Methode ist es nicht unmittelbar klar, dass ein gemessenes Signal tatsächlich zur lokalen Leerlaufspannung proportional ist. Ein Ersatzschaltbild der Probe aus Dioden, Stromquellen und Kondensatoren soll helfen, den Mechanismus der Signalentstehung zu verstehen. Bild 6.4 zeigt das Ersatzschaltbild einer Solarzelle, in der ein Elektronenstrahl lokal einen mit $f = 600 \text{ kHz}$ gepulsten Strom generiert. Da der typische Durchmesser eines Bereiches, in dem Primärelektronen mit einer Energie $E_{\text{Prim}} = 25 \text{ keV}$ Elektronen-Loch-Paare generieren, in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}$ liegt (s. vorangegangener Abschnitt), ist die der Beleuchtung zugeordnete Fläche mit $1 \mu\text{m}^2$ gewählt. Eine mit $f = 600 \text{ kHz}$ getaktete Stromquelle repräsentiert

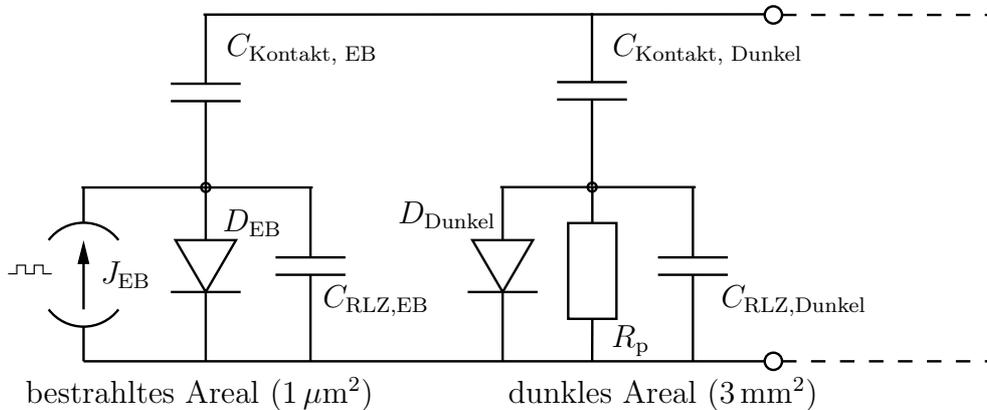


Bild 6.4: Ein Ersatzschaltbild der EBIV-Probe hilft, die Ursache der Signalentstehung zu verstehen. Der Elektronenstrahl verursacht in einem Bereich von einem μm^2 einen mit $f = 600\text{ kHz}$ gepulsten Strom J_{EB} . Dazu parallel geschaltet ist eine Diode und ein Kondensator der Raumladungszone $C_{\text{RLZ,EB}}$. Kontaktiert ist dieses Areal über den Kontaktkondensator C_{Kontakt} . Das nicht beleuchtete Areal, mit einer Fläche von 3 mm^2 , unterscheidet sich vom beleuchteten lediglich durch die Fläche, das Fehlen der Stromquelle und den Parallelwiderstand R_p . Parallel geschaltet sind die beiden Areale nur über den Kontaktkondensator.

den durch die Primärelektronen generierten Strom J_{EB} , der zu einer lokalen Leerlaufspannung führt, die sich wiederum über die Diode D_{EB} , oder den Kondensator $C_{\text{RLZ,EB}}$ abbaut. Für die Kapazität der Raumladungszone steht $C_{\text{RLZ,EB}}$. Der Vorverstärker koppelt ein Signal kapazitiv über den Kondensator C_{Kontakt} aus, der für den aufgedampften Kondensator steht. Dem beleuchteten Areal ist ein dunkles Gebiet parallel geschaltet, welches ebenfalls eine Diode D_{Dunkel} und einen Kondensator $C_{\text{RLZ,Dunkel}}$ enthält. Der dunkle Bereich entspricht dem Teil der unbeleuchteten Solarzelle, der sich unter dem Kontaktkondensator befindet. Er hat eine Fläche von ca. 3 mm^2 . Da die Diffusionslänge in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ im Bereich von $1\text{ }\mu\text{m}$ liegt, sind beleuchteter und unbeleuchteter Bereich nur über den Kondensator zur Auskopplung verbunden. Dieses prinzipielle Ersatzschaltbild der Probe korrekt zu berechnen, ist nahezu unmöglich, da kleine Veränderungen der Parameter zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen führen. Die folgenden Überlegungen beschränken sich darauf, den Zusammenhang zwischen gemessenem Signal und dem Signal am Ausgang des Ersatzschaltbildes nach Bild 6.4 zu bestimmen.

Die Kennlinie des Vorverstärkers

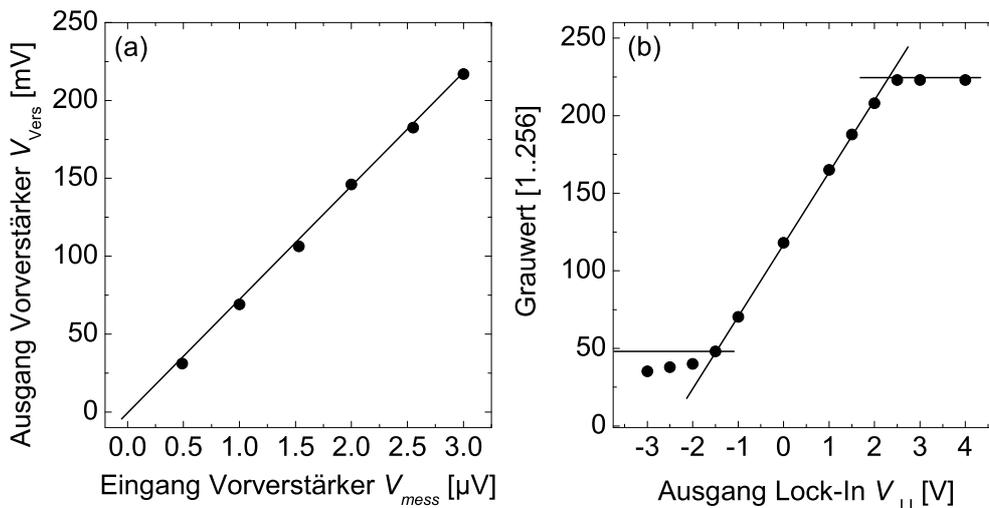


Bild 6.5: a) Eine kleine Spannung am Eingang des Vorverstärkers erlaubt dessen Kalibrierung. Ein zweistufiger mit $f = 600$ kHz getakteter Spannungsteiler stellt die Eingangsspannung zur Verfügung. Der Zusammenhang ist linear, ohne dass ein Offset auftritt. b) Der Zusammenhang zwischen der (Gleich-) Spannung am Ausgang des Lock-In-Verstärkers und der Grauwertskala des REM ist ebenfalls in einem gewissen Bereich linear. Spannungen kleiner als -1.5 V und größer als 2 V werden nicht mehr linear wiedergegeben.

Der in Bild 6.2b gezeigte Vorverstärker verstärkt extrem kleine Signale. Deshalb darf zur Kalibrierung nur eine Spannung im μV -Bereich anliegen, die getaktet sein muss mit der gleichen Frequenz $f = 600$ kHz, wie sie auch bei der EBIV-Messung verwendet wird. Zu diesem Zweck taktet ein Rechteckgenerator mit einem Transistor als Schalter einen zweistufigen, variablen Spannungsteiler mit einer 1.5 V-Batterie als Spannungsquelle, dessen Widerstände so gewählt sind, dass er zu einer Untersetzung von ca. 10^6 führt. Diese Spannung fällt am Eingangswiderstand des Vorverstärkers (ca. 3Ω) ab. Zur Kalibrierung misst der Lock-In-Verstärker die Amplitude der Spannung des Vorverstärkers. Bild 6.5a zeigt, dass diese Übertragung linear ist, ein Offset tritt nicht auf.

Die Übertragung des Lock-In-Verstärkers

Der Zusammenhang zwischen der vom Lock-In-Verstärker gemessenen Spannung V_{Vers} und der Spannung V_{LI} , die an seinem Ausgang anliegt, berechnet sich laut Datenblatt [18] durch

$$V_{\text{LI}} = \left(\frac{V_{\text{Vers}}}{\text{Messbereich}} + \text{Offset} \right) \times 10 \text{ V}. \quad (6.4)$$

Der Messbereich hat die Einheit V, der Offset ist eine Korrektur, die die Helligkeit des Bildes steuert.

Die Grauwertskala des Rasterelektronenmikroskops

Die Detektorkarte des Rasterelektronenmikroskops wandelt eine anliegende Spannung in einen Grauwert um. Die dadurch entstehenden Bilder werden im .tiff -Format (Tagged Image File Format) abgespeichert. Die Grauwerte sind in ganzen Zahlen zwischen 1 und 256 kodiert. Je größer die Zahl, desto heller ist der dargestellte Bildpunkt. Eine konstante, bekannte Spannung, die am Eingang der Detektorkarte des REM anliegt, führt zu einem Bild mit nur einem Grauwert. Durch Anlegen verschiedener Spannungen entsteht die Kennlinie zwischen V_{LI} und dem Grauwert, die in Bild 6.5b gezeigt ist. Die Kennlinie ist nur in einem Bereich zwischen -1.5 V und 2.0 V linear, so dass nur Bilder eindeutig ausgewertet werden können, deren Grauwerte zwischen 50 und 250 liegen. Abgesehen von den Grenzen der Grauwertskala, ist die Gesamtübertragung vom Signal bis zum vom REM ausgegebenen Grauwert somit in jedem Fall linear. Für eine absolute Skala lokaler Spannungen muss die Grauwertskala des Rasterelektronenmikroskops linear verschoben werden. Dazu muss der korrekte Nullpunkt festgestellt werden. Eine Möglichkeit hierzu ist beispielsweise die Messung des Signals am Lock-In-Verstärker, wenn der Primärstrahl einen Bereich außerhalb des Auskoppelkondensators beleuchtet; einer Stelle an der nominell kein Signal entsteht. Neben dem Nullpunkt muss die Steigung des linearen Zusammenhangs bestimmt werden. Dazu muss eine weitere Spannung absolut bekannt sein. Im Falle des untersuchten $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ist die Annahme sinnvoll, die effektive Leerlaufspannung der Verteilung liege bei $V_{\text{oc}}^{\text{eff}} = 600 \text{ mV}$. Die Schritte dieser Kalibrierung sind in Abschnitt 6.1 ausführlich dargestellt.

6.3 Messungen und Ergebnisse

6.3.1 Messungen an multikristallinem Silizium

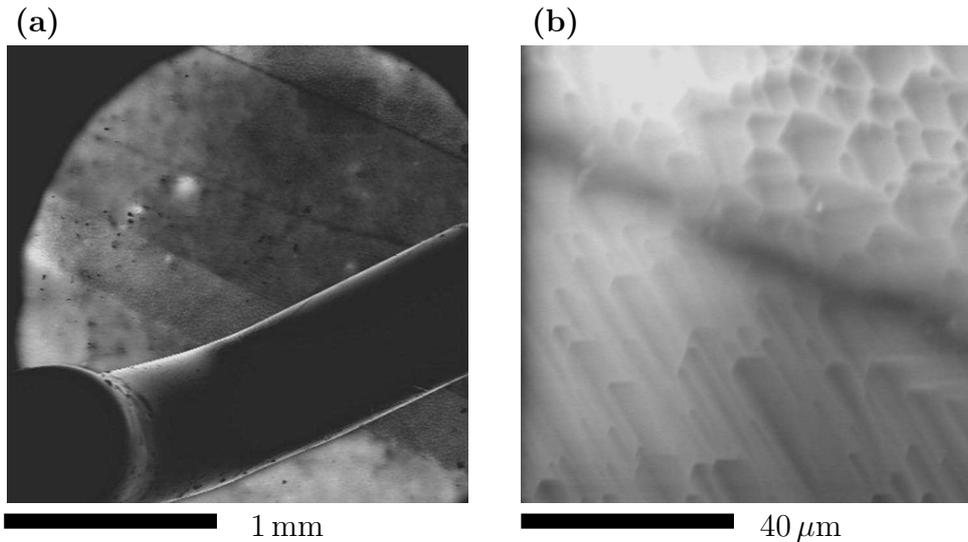


Bild 6.6: a) Die EBIV- Aufnahme eines Kondensators auf multikristallinem Si erscheint in der Aufnahme hell, die umgebende Fläche zeigt kein Signal. Unten im Bild ist der Kontaktfinger zu erkennen. Die dunklen Linien auf dem Kondensator gehören zu Korngrenzen im Si, die nicht zum Signal beitragen. b) Unter stärkerer Vergrößerung ist wiederum die Korngrenze als schwarze Linie von links oben nach rechts unten zu erkennen. Hier ist das Signal deutlich kleiner. Der Bereich oberhalb der Korngrenze zeigt ein stärkeres Signal als der Bereich unterhalb. Die sichtbare Überstruktur kommt von einer alkalischen Textur der Oberfläche.

Bild 6.6a zeigt das EBIV-Bild eines (runden) Kondensators, der auf eine multikristalline Solarzelle aufgebracht ist. Innerhalb der Kondensatorfläche ist ein deutliches, helles Signal zu erkennen, die Solarzellenfläche ohne Kondensator zeigt kein Signal. Der Kontaktstift zeichnet sich im unteren Bildbereich dunkel ab. Die dunklen Linien innerhalb der Kreisfläche stammen von Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristallen. Einzelne Kristalle zeigen deutlich unterschiedliche Signalstärken. Das entspricht qualitativ dem Ergebnis von Nakayashiki et al. für Inhomogenitäten in multikristallinem Silizium [78]. In Bild b ist ein Teil der Kondensatorfläche stark vergrößert dargestellt. Der dunkle Strich quer durch das Bild von links oben nach rechts unten entspricht wiederum einer Korngrenze, die zu einem kleineren Signal

führt. Die Bereiche oberhalb und unterhalb der Korngrenze zeigen eine deutliche Überstruktur. Diese entstand durch ein alkalisches Ätzen der Oberfläche des multikristallinen Si. Kalilauge oder Natronlauge ätzt die Oberfläche anisotrop, dadurch entstehen auf einer (100)-orientierten Si-Oberfläche Pyramiden, deren Spitzen zur Oberfläche normal orientiert sind. Auf multikristallinem Si zeigt die Spitze der Pyramide in unterschiedliche Richtungen, je nachdem, wie der einzelne Kristall ausgerichtet ist [90].

6.3.2 Messungen an $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$

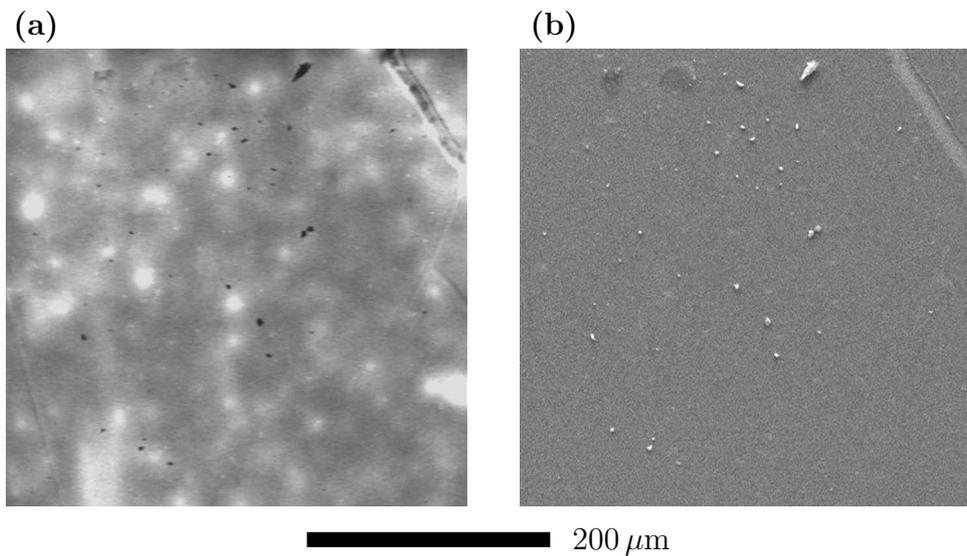


Bild 6.7: a) Die EBIV-Karte eines $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers kodiert im Grauwert die lokale Leerlaufspannung V_{oc}^{lok} . Helle Bereiche stehen für ein hohes V_{oc}^{lok} , dunkle für ein niedriges. Areale gleicher Leerlaufspannung haben einen Durchmesser von ungefähr $50 \mu\text{m}$, deutlich größer als der mittlere Kristallitdurchmesser. b) Sekundärelektronenbild zu Bild a. Bis auf einen Kratzer in der Oberfläche (rechts oben) und kleinere Schmutzpartikel besteht keine Korrelation zwischen a und b. Die Karte der V_{oc}^{lok} ist somit nicht von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe dominiert.

Bild 6.7a zeigt eine EBIV-Messung an einem $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Absorber. Dunkle Stellen stehen für ein niedriges Signal, helle Stellen für ein hohes. Das Sekundärelektronenbild der selben Stelle in Bild 6.7b zeigt, dass ein Kratzer in der rechten oberen Ecke EBIV-Werte heller erscheinen lässt, weil an der Stufe Primärelektronen besser einkoppeln und damit ein höheres Signal erzeugen. Verschmutzungen auf der

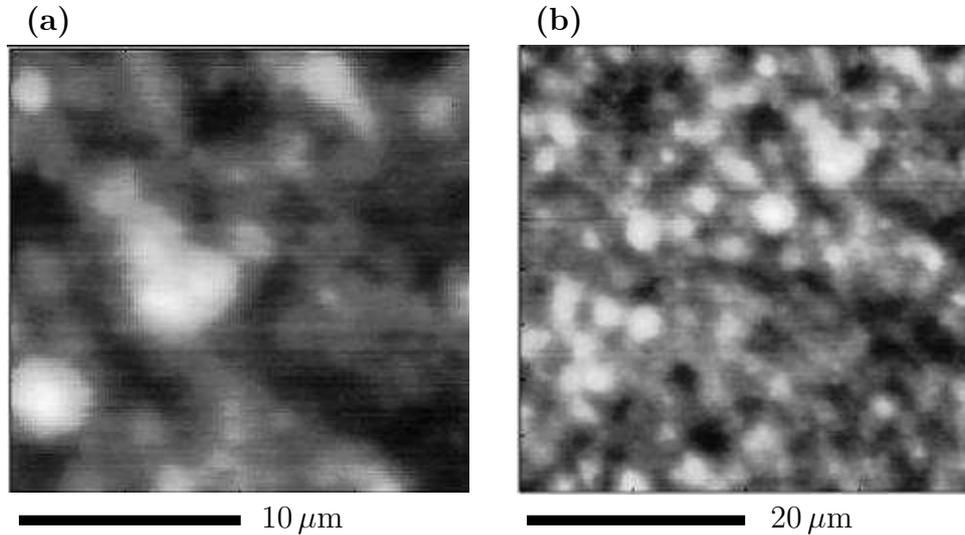


Bild 6.8: a),b) Karten der lokalen Photolumineszenz, die mit der Leerlaufspannung eng verknüpft ist, zeigen wie die EBIV-Karten Cluster mit gleichem V_{oc}^{lok} , deren Durchmesser deutlich größer ist als der mittlere Kristallitdurchmesser, allerdings kleiner als die mit EBIV gemessenen Cluster. Die Aufnahmen verschieden starker Vergrößerung stammen aus [76]

Oberfläche verhindern, dass der Primärstrahl in den pn -Übergang einkoppelt, hier wird kein Signal gemessen. Ansonsten ist keinerlei Korrelation zwischen der Oberfläche und dem EBIV-Signal zu erkennen. Topographieeffekte durch unterschiedlich starkes Einkoppeln der Primärelektronen in den Absorber spielen hier offensichtlich keine Rolle. Es sind Cluster mit ähnlicher Spannung zu erkennen, deren Durchmesser ungefähr $50 \mu\text{m}$ beträgt. Somit tritt die mit EBIV gemessene Inhomogenität auf einer Längenskala auf, die deutlich größer ist als der mittlere Kristallitdurchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$.

Ein starker Hinweis darauf, dass das gemessene Signal tatsächlich der lokalen Leerlaufspannung entspricht, ergibt sich aus dem Vergleich mit orts aufgelösten Messungen anderer Gruppen. Die Bilder 6.8a, b zeigen Aufnahmen der lokalen Stärke des Photolumineszenzsignals (PL) an $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Absorbern [76]. Das PL-Signal korreliert mit der lokalen Leerlaufspannung. Die Durchmesser der Cluster mit ähnlicher Signalstärke sind zwar deutlich kleiner als die von uns gemessenen, aber immer noch größer als die $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Kristallite. Unter der Annahme, dass die unterschiedliche Clustergröße dadurch bedingt ist, dass das Material von unterschiedlicher

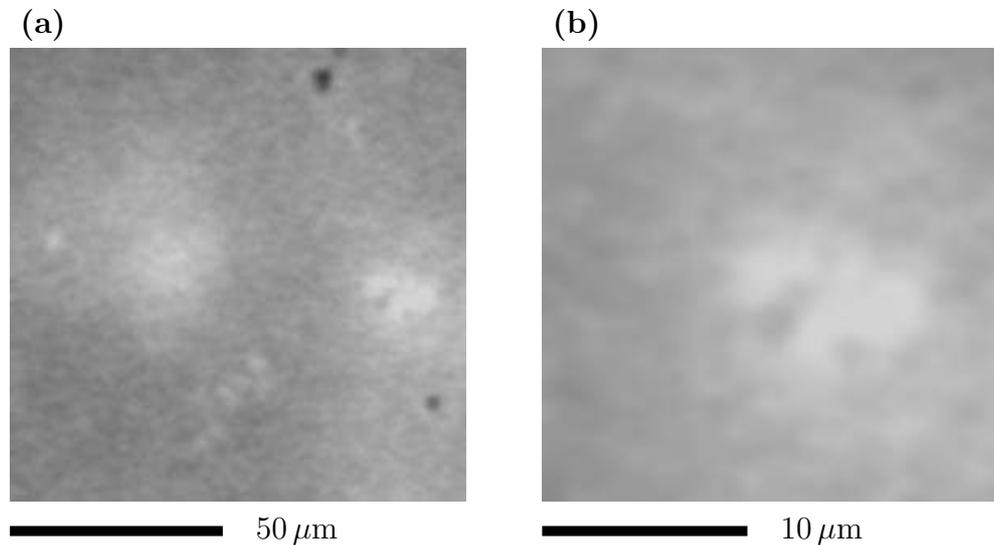


Bild 6.9: a) Auch unter stärkerer Vergrößerung als in Bild 6.7a ist in der EBIV-Karte zunächst keine kleinere Struktur zu erkennen. b) Erst bei einer Vergrößerung, die nahe an der Auflösungsgrenze der Methode (ca. $1\ \mu\text{m}$, die Diffusionslänge in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$) liegt, sind Strukturen zu erkennen, die ungefähr in der Größenordnung der Kristallite liegen.

Qualität ist und aus verschiedenen Aufdampfungen stammt, zeigen die beiden Methoden qualitativ das Gleiche. Die Annahme, das EBIV-Signal spiegle die lokale Leerlaufspannung wider, scheint gerechtfertigt zu sein.

Die Bilder 6.9a, b zeigen Ausschnitte aus der EBIV-Karte aus Bild 6.7 unter stärkerer Vergrößerung. Erst bei sehr hoher Vergrößerung (Bild 6.9b) ist eine weitere Struktur in der $V_{\text{oc}}^{\text{lok}}$ -Verteilung zu erkennen, die in der Größenordnung einzelner Kristallite liegt. Bild 6.9b zeigt gleichzeitig, dass die Auflösungsgrenze der Methode erreicht ist. Die Diffusionslänge der Elektronen in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ liegt in der Größenordnung von ca. $1\ \mu\text{m}$. Ungefähr ebenso groß ist der Durchmesser der Anregungsbirne der Primärelektronen (Bild 6.3). Areale, die näher zusammen liegen, werden von der Methode nicht mehr unterschieden. Die EBIV-Messung zeigt (vorerst) qualitativ, dass V_{oc} über dem Absorber, wie im theoretischen Teil dieser Arbeit angenommen, nicht homogen verteilt ist.

Kalibrierung der Grauwertskala

Eine Auftragung der Häufigkeit des Auftretens einer bestimmten lokalen Spannung, d.h. ein Histogramm von Bild 6.7a, führt zu einer Verteilung der lokalen Spannungen.

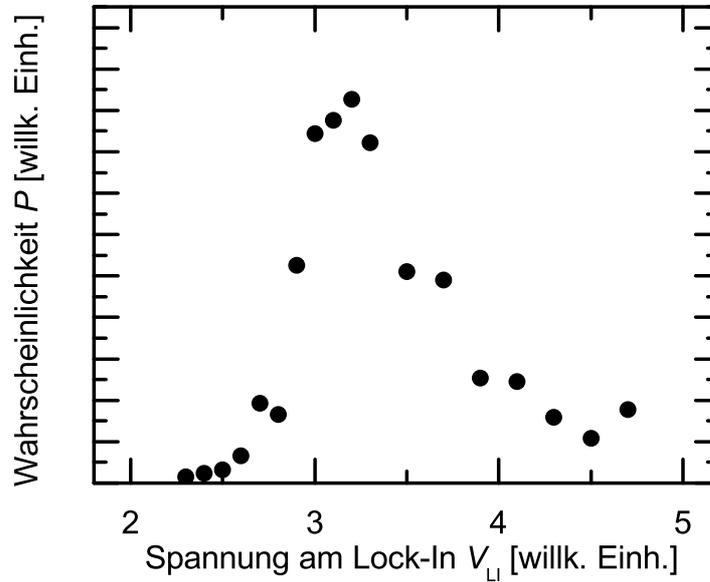


Bild 6.10: Das Histogramm des EBIV-Bildes 6.7 entspricht einer Grauwertverteilung, bzw. der Spannung am Lock-In-Verstärker V_{LI} . Die Häufigkeit des Auftretens eines bestimmten V_{LI} ist auf der Ordinate dargestellt.

Der Graph in Bild 6.10 zeigt das Histogramm der Spannungen, die der Lock-In-Verstärker misst.

In Abschnitt 6.2.2 dieses Kapitels wird gezeigt, dass der Zusammenhang zwischen lokaler Spannung und der Grauwertskala des Rastermikroskops linear ist. Die Abszisse des Histogramms kann deshalb mit Hilfe von zwei Größen skaliert werden. Diese sind der Nullpunkt und eine Steigung. Das vom Lock-In-Verstärker an einem Punkt neben dem Auskoppelkondensator gemessene Signal ist ein sinnvoller Nullpunkt. Die Steigung zu bestimmen gestaltet sich als wesentlich aufwändiger.

Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen, die aus vergleichbaren Absorberschichten wie die mit EBIV vermessenen bestehen, haben unter Beleuchtung mit dem Licht des Sonnenspektrums eine effektive Leerlaufspannung $V_{oc}^{eff} = 600 \text{ mV}$. Die Spannungsskala der Verteilung soll so umskaliert werden, dass der Effektivwert dieser Verteilung am Ende $V_{oc}^{eff} = 600 \text{ mV}$ entspricht.

Für die Spannung am Ausgang des Lock-In-Verstärkers gilt

$$V_{LI}^* = V_{LI} - V_{Null}, \quad (6.5)$$

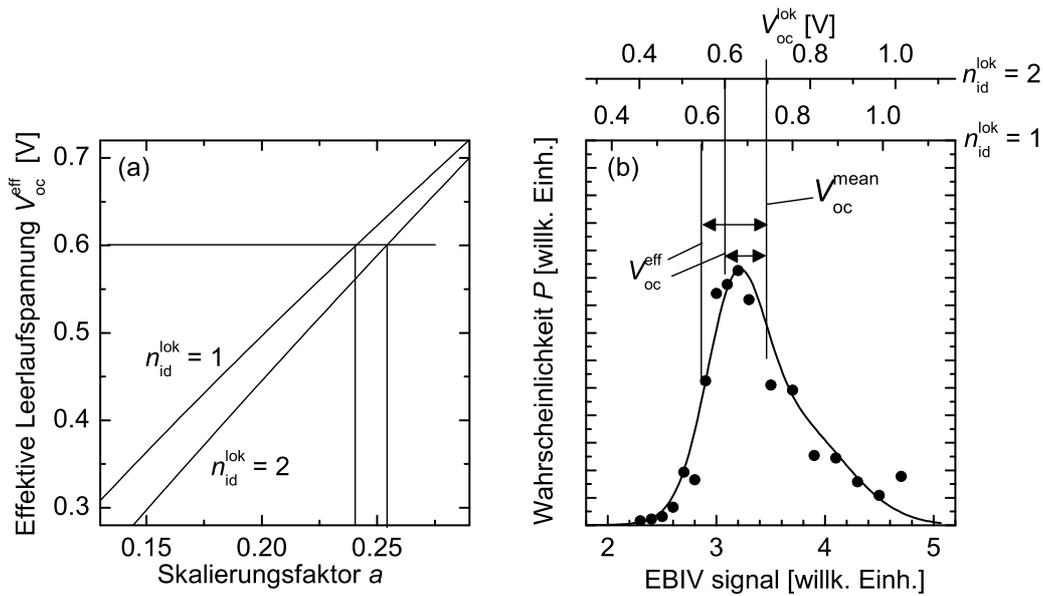


Bild 6.11: a) Ein Skalierungsfaktor a bildet die Verteilung der EBIV-Signale in einen Spannungsbereich ab, der zu einer effektiven GesamtLeerlaufspannung von V_{oc}^{eff} führt. Auf der Abszisse ist die effektive Leerlaufspannung der V_{oc}^{lok} -Verteilung abhängig vom Skalierungsfaktor a angegeben. Zusätzlich kann angenommen werden, dass die lokalen Elemente eine eigene Idealität besitzen. Die Kurven sind gerechnet für $n_{id} = 1$ und $n_{id} = 2$. Für $n_{id} = 1$ ist bei $a_1 \approx 0.24$ die effektive Leerlaufspannung bei $V_{oc}^{eff} = 600$ mV. Für $n_{id} = 2$ liegt dieser Wert bei $a_2 = 0.254$. b) Die mit einem Faktor $a_1 = 0.24$, bzw. $a_2 = 0.254$ skalierte Spannung V_{LI} führt zu einer realistischen Verteilung der V_{oc}^{lok} (obere Skalen). Für $n_{id} = 1$ ist die mittlere Leerlaufspannung mit $V_{oc}^{mean} = 750$ mV deutlich größer als der Effektivwert V_{oc}^{eff} . Für $n_{id} = 2$ ist mit $V_{oc}^{mean} = 700$ mV der Unterschied zwischen V_{oc}^{mean} und V_{oc}^{eff} deutlich kleiner.

wobei V_{Null} der Messwert ist, der neben dem Kondensator gemessen wird. Wird dieser Wert von V_{LI} abgezogen, so ist V_{LI}^* direkt proportional zur lokalen Spannung unter Elektronenbestrahlung V_{EB} , d.h es existiert ein Skalierungsfaktor a , so dass

$$V_{\text{EB}} = a \times V_{\text{LI}}^* \quad (6.6)$$

gilt. Um den passenden Skalierungsfaktor zu erhalten, der am Ende zu $V_{\text{oc}}^{\text{eff}} = 600 \text{ mV}$ führt, wird a variiert und mit Gl.(6.6) zunächst J_0 mit Hilfe von

$$J_0^{\text{eff}} = \int J_{\text{EB}} \exp\left(\frac{-qV_{\text{oc}}^{\text{lok}}}{n_{\text{id}}k_{\text{B}}T}\right) P(V_{\text{oc}}^{\text{lok}}) dV_{\text{oc}}^{\text{lok}} \quad (6.7)$$

berechnet. Die normierte Funktion $P(V_{\text{oc}}^{\text{lok}})$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes $V_{\text{oc}}^{\text{lok}}$ zu finden. Diese Funktion ist die Verteilung, die unskaliert in Bild 6.10 gezeigt ist. Mit n_{id} ist hier eine eventuell vorhandene Basisidealität der Elementarzelle gemeint, die *nicht* durch Inhomogenitäten verursacht ist. Mit diesem effektiven Sperrsättigungsstrom J_0^{eff} kann die effektive Leerlaufspannung $V_{\text{oc}}^{\text{eff}}$ unter normaler Beleuchtung bestimmt werden nach

$$V_{\text{oc}}^{\text{eff}} = \frac{n_{\text{id}}k_{\text{B}}T}{q} \ln\left(\frac{J_{\text{sc}}}{J_0^{\text{eff}}}\right). \quad (6.8)$$

Für den Kurzschlussstrom gelte $J_{\text{sc}} = 30 \text{ mA/cm}^2$. Bild 6.11a zeigt die Abhängigkeit der effektiven Leerlaufspannung vom Skalierungsfaktor a für die Idealitäten $n_{\text{id}} = 1$ und $n_{\text{id}} = 2$. Bei einem Wert von $a_1 = 0.240$ für $n_{\text{id}} = 1$ und $a_2 = 0.254$ für $n_{\text{id}} = 2$ nimmt $V_{\text{oc}}^{\text{eff}}$ den Wert $V_{\text{oc}}^{\text{eff}} = 600 \text{ mV}$ an. Die oberen Achsen in Bild 6.11b zeigen für beide Idealitäten die skalierte Spannung. Der Effektivwert liegt, wie gefordert, für beide Verteilungen bei $V_{\text{oc}}^{\text{eff}} = 600 \text{ mV}$, was aber unterschiedlichen Stellen in der Verteilung entspricht. Dagegen liegt der Mittelwert $V_{\text{oc}}^{\text{mean}}$ jeweils an der selben Stelle auf der Verteilung, aber bei unterschiedlichen Spannungen.

Die Verteilung lässt sich nicht ohne weiteres mit einem Gaußprofil anpassen. Insbesondere zu höheren Spannungen hin weicht die Verteilung deutlich ab. Als Vehikel, um die Daten dennoch mit dem Ansatz einer Gaußverteilung im Modell vergleichen zu können, bietet sich der Unterschied zwischen Effektiv- und Mittelwert an. Nach Gl. (3.13) ist der Unterschied bei normal verteilten $V_{\text{oc}}^{\text{lok}}$ zwischen $V_{\text{oc}}^{\text{eff}}$ und $V_{\text{oc}}^{\text{mean}}$ quadratisch in σ_V . In Bild 6.11b ist der Unterschied zwischen Effektiv- und Mittelwert $\Delta V_{\text{oc}} = 141 \text{ mV}$ für $n_{\text{id}} = 1$ und $\Delta V_{\text{oc}} = 97 \text{ mV}$ für $n_{\text{id}} = 2$. Je nachdem, welchen Wert die lokale Idealität annimmt, werden sich die Unterschiede in den Spannungen zwischen diesen beiden Werten bewegen. Wäre der Unterschied zwischen $V_{\text{oc}}^{\text{eff}}$

und V_{oc}^{mean} durch eine Normalverteilung verursacht, so würden zu diesen Werte nach Gl. (3.13) die Standardabweichungen $\sigma_1 = 84 \text{ mV}$ für $n_{id} = 1$ und $\sigma_2 = 71 \text{ mV}$ für $n_{id} = 2$ gehören. Es erscheint deshalb sinnvoll, bei weiteren theoretischen Untersuchungen die Auswirkung anderer Verteilungen, wie z.B. einer Lorentzverteilung oder einer Lognormalverteilung zu untersuchen.

Die Längenskala der Inhomogenität

Außer der Verteilung ist mit den EBIV-Aufnahmen die räumliche Längenskala der Inhomogenität und die Verteilung der Arealgrößen gegeben. Den mittleren Durch-

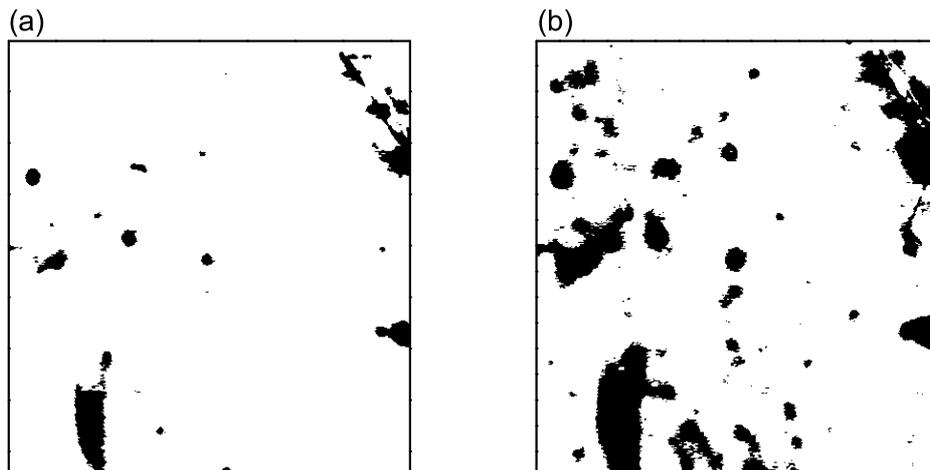


Bild 6.12: Zum Bestimmen der Größe von Clustern gleicher Leerlaufspannung muss das Grauwertbild 6.7a in ein binäres Bild umgewandelt werden, damit eine eindeutige Grenze der Cluster festliegt. a) zeigt das binäre Bild mit einer Grenze bei einem Grauwert von 140. Das heißt, jeder Grauwert in Bild 6.7a, der kleiner als 140 ist, ist auf Null gesetzt, jeder größere auf eins. b) Liegt die Grenze bei einem Grauwert von 100, ist die Größe der Cluster eine völlig andere. Diese rein qualitative Methode der Größenbestimmung führt offensichtlich nicht zu eindeutigen Ergebnissen.

messer der Cluster mit ähnlicher Inhomogenität zu bestimmen, gestaltet sich schwieriger, als nach Bild 6.7a zu vermuten ist. Die Flanken der Cluster sind flacher, als optisch in der Grauskala erkennbar. Die Bilder 6.12a, b zeigen dieselbe EBIV-Karte in Schwarz-Weiß-Werte übertragen. In Bild 6.12a sind alle Grauwerte, die größer

sind als 140 auf den Wert 1 gesetzt, kleinere sind auf null gesetzt. In Bild 6.12b liegt die Grenze bei einem Grauwert von 100. Da die Clustergröße von der Wahl der Grenze zwischen hohem und niedrigem Signal stark abhängt, sind eindeutige Ergebnisse mit dieser Methode nicht möglich. Eine weniger phänomenologische

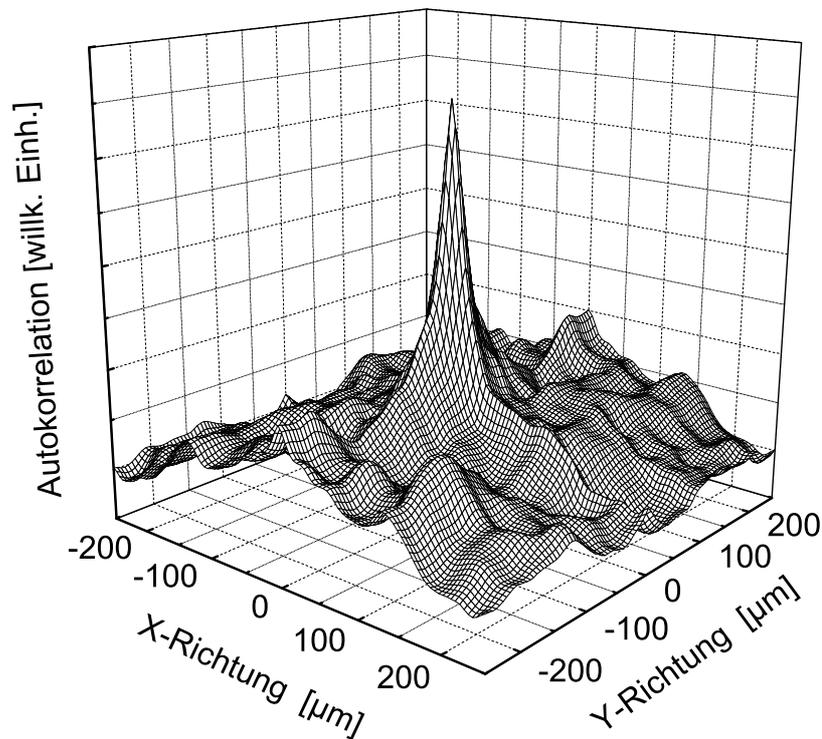


Bild 6.13: Die Autokorrelationsfunktion der Karte der lokalen V_{oc}^{lok} nimmt um den Nullpunkt nahezu exponentiell ab. Nach dem exponentiellen Abfall erscheinen Nebenmaxima, die entweder aus der periodischen Randbedingung des ursprünglichen Bildes stammen oder zufällig entstehen.

Methode, Längenskalen quantitativ zu bestimmen, ist die Autokorrelationsanalyse. Die eindimensionale Autokorrelation $A(\tau)$ einer Funktion $f(x)$ ist definiert über

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \times f(x - \tau) dx. \quad (6.9)$$

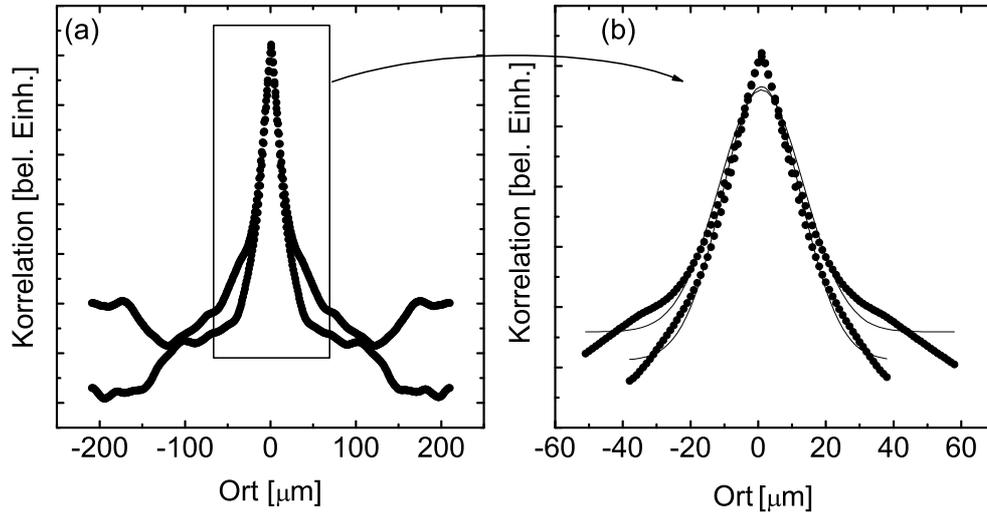


Bild 6.14: a) Schnitte durch das zweidimensionale Autokorrelationsprofil von Bild 6.13 parallel zu X- und Y-Achse zeigen um den Nullpunkt einen deutlichen Abfall. b) Ein Anpassen dieses Abfalls mit $\exp(-x^2/x_0^2)$ führt zu Korrelationslängen von $x_{0,x} = 49 \mu\text{m}$ in X- und $x_{0,y} = 46 \mu\text{m}$ in Y-Richtung.

Das heißt, von dem Produkt einer Funktion mit sich selbst um τ verschoben, wird der Mittelwert in Abhängigkeit von τ gebildet. Die Autokorrelation einer Funktion, deren Wert $f(x+dx)$ nicht mit $f(x)$ korreliert ist, wird sofort auf Null abfallen, Autokorrelationen von periodischen Funktionen sind wiederum periodisch. Funktionen, deren Korrelation mit dem Abstand monoton abnimmt, führen zu Autokorrelationen, die in der Regel exponentiell mit der Korrelationslänge x_0 abfallen. Die Autokorrelation ist über das Wiener-Khinchin-Theorem mit der Fouriertransformation verknüpft [91]. Für $A(\tau)$ gilt mit FT als Abkürzung für die Fouriertransformation

$$A(\tau) = FT(FT(f(x)) \times FT(f(x))^*). \quad (6.10)$$

Für die Berechnung der Fouriertransformierten existieren gute und schnelle Algorithmen, so dass die Berechnung der Autokorrelation über 6.10 besonders schnell ist und sich einfach auf zwei Dimensionen erweitern lässt. Für Funktionen, die nur auf einem Teilbereich des \mathbb{R}^2 definiert sind wird mit der Methode nach Gl. (6.10) an das Ende des Definitionsbereiches die gleiche Funktion wieder angehängt. Für

Werte von τ , die in die Größenordnung des Definitionsbereiches der ursprünglichen Funktion kommen, ist die Autokorrelationsfunktion damit im allgemeinen falsch.

Bild 6.13 zeigt die Autokorrelationsfunktion der EBIV-Karte aus Bild 6.7a, bestimmt nach Gl. (6.10). Die Raumrichtungen sind in μm angegeben, der Nullpunkt liegt in der Mitte des Graphen. Um das Maximum bei Null ist ein exponentieller Abfall nach allen Seiten zu erkennen. Nebenmaxima entstehen entweder durch die periodische Randbedingung, oder durch das zufällige Überlagern weit voneinander entfernter Cluster, die nicht miteinander korreliert sind. Für eine EBIV-Karte eines größeren Ausschnitts, die mit der vorliegenden Methode nicht bestimmt werden kann, sollte die Autokorrelation weit weg von $\tau = 0$ verschwinden. Die Bilder 6.14a, b zeigen eindimensionale Schnitte durch den Graphen aus Bild 6.13. Die Kurven lassen sich mit der Funktion $\exp(-x^2/x_0^2)$ mit den Korrelationslängen in x - und y -Richtung $x_{0,x} = 49.6 \mu\text{m}$ und $x_{0,y} = 46.3 \mu\text{m}$ anpassen. Die Korrelationslänge wird im Folgenden als Maß für die Längenskala benutzt, unter der die gezeigten Inhomogenitäten auftreten.

6.3.3 Ursachen für Inhomogenitäten in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Für Fluktuationen der Leerlaufspannung sind verschiedene Ursachen denkbar. Insbesondere die chemische Zusammensetzung des Festkörpers bestimmt die Bandlückenenergie und damit wesentlich die Leerlaufspannung. Ändert sich die Zusammensetzung lokal, so wäre das Ursache für Änderungen von $V_{\text{oc}}^{\text{lok}}$. Über die Konzentration der Elemente Ga und In lässt sich die (globale) Bandlücke E_g einstellen. Ebenso verursacht die Konzentration von Cu einen Unterschied in E_g [92]. Außerdem ist bekannt, dass Na, welches während des Aufdampfens von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ aus dem Glassubstrat in den Absorber diffundiert, die Leerlaufspannung positiv beeinflusst [7, 12]. Theoretische Arbeiten versuchen, den Einfluss von Na auf V_{oc} quantitativ zu fassen [12]. Für alle diese Elemente ist denkbar, dass ihre Konzentration lokalen Schwankungen unterliegt, und sie damit für eine Fluktuation der Leerlaufspannung sorgen können. Der folgende Abschnitt zeigt, welche Elemente für die mit EBIV gezeigten Schwankungen in $V_{\text{oc}}^{\text{lok}}$ verantwortlich sind.

Konzentrationschwankungen von Ga, In, Cu und Se

Die Elemente Ga, Cu, In und Se kommen im Absorbermaterial $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ in Konzentrationen vor, die deutlich höher als 1at% sind. Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse EDX, die in Kapitel 2.3 erklärt ist, kann alle Elemente schwerer als

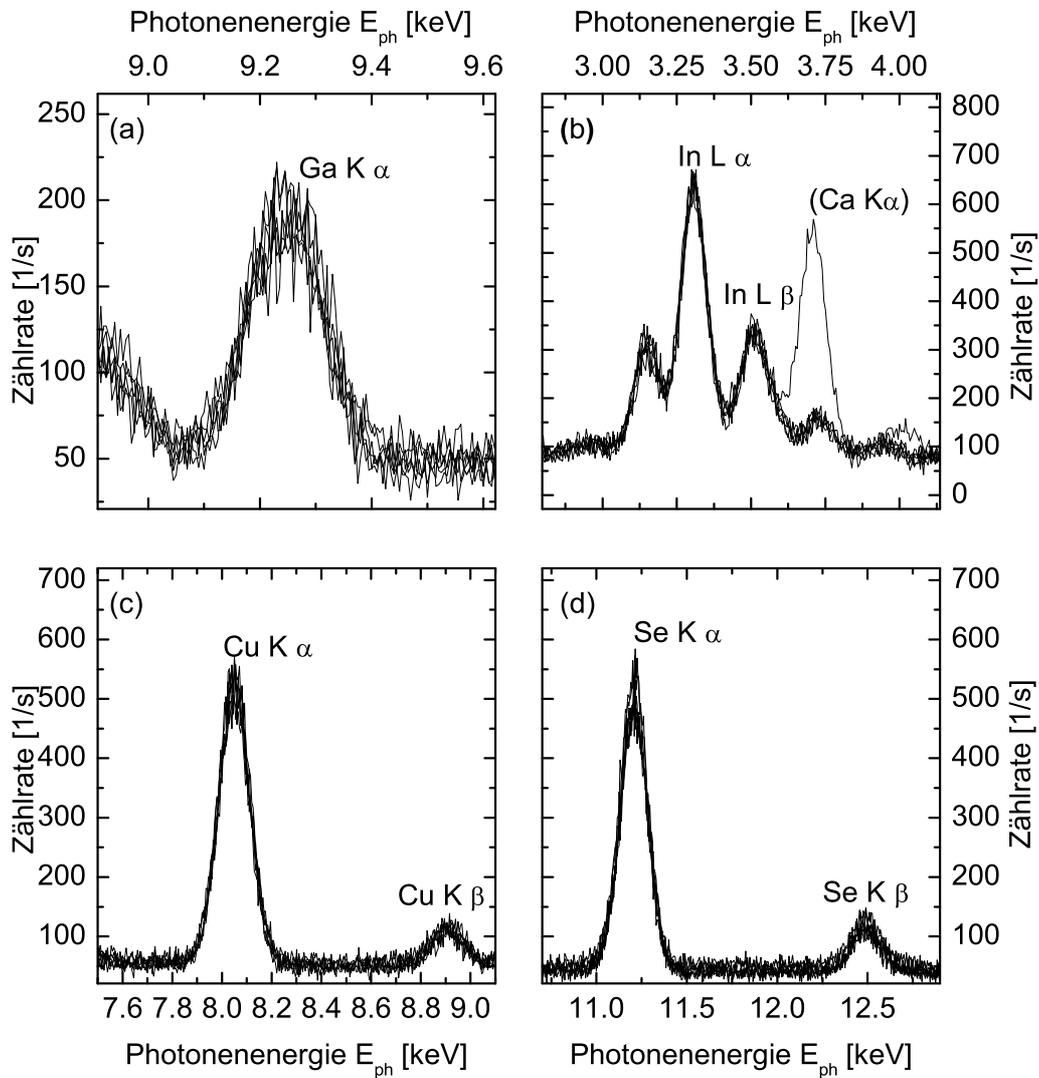


Bild 6.15: Die Zählrate der Röntgenphotonen pro Sekunde, die die Probe unter Elektronenbeschuss emittiert, ändert sich für verschiedene Punkte auf der Probe nicht. Jeder der Graphen zeigt EDX-Spektren für vier verschiedene Areale, je für zwei mit hoher und mit niedriger lokaler Leerlaufspannung. Diese zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit des EDX keinen Unterschied in der Zusammensetzung der Elemente Ga ($K\alpha$ -Linie in Bild a), In ($L\alpha$ und $L\beta$ in b), Cu ($K\alpha$ in c) und Se ($K\alpha$ in d). Eine der Stellen zeigt eine starke Rate bei Ca $K\alpha$. Dieses Element ist in Cu(In, Ga)Se_2 üblicherweise nicht in größeren Mengen enthalten. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine organische Verschmutzung auf der Probenoberfläche handelt.

B und in Konzentrationen von über 1% im Festkörper quantitativ nachweisen. Die Auflösungsgrenze der Methode liegt für alle Konzentrationen bei ca. 1%. Der Elektronenstrahl des REM erzeugt während der EBIV-Messung Röntgenstrahlen, die simultan detektiert werden können. Die Bilder 6.15a-d zeigen EDX-Spektren der $K\alpha$ und $L\alpha$ -Linien von Ga, In, Cu und Se an vier verschiedenen Punkten auf dem Absorber. Die Spektren stammen jeweils von einem Punkt in der Mitte eines Clusters ähnlicher V_{oc}^{lok} . Die räumliche Auflösungsgrenze von EDX ist durch den Durchmesser der Anregungsbirne gegeben der, wie in Abschnitt 6.2.2 gezeigt, bei ca. $1\ \mu\text{m}$ liegt. Die gezeigten Spektren unterscheiden sich in keiner Weise, egal, ob sie an Stellen mit besonders niedriger oder besonders hoher Leerlaufspannung aufgenommen sind. Unterschiede in den Konzentrationen der betrachteten Elemente sind somit kleiner als 1at%.² Bild 6.16 zeigt den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen

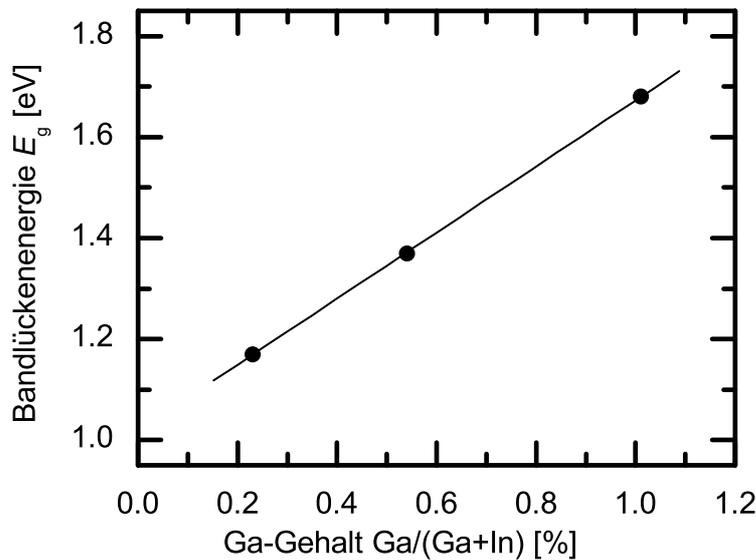


Bild 6.16: Der Zusammenhang zwischen der Bandlückenenergie E_g und dem Konzentrationsverhältnis zwischen Ga und In ist nahezu linear. Die Werte stammen aus [6].

der Elemente Ga und In und der Bandlücke E_g [6]. Danach würde ein Unterschied

²Einer der Cluster zeigt ein deutliches Ca-Signal. Es stammt vermutlich von einer organischen Verschmutzung auf der Oberfläche der Probe.

beispielsweise in der Ga- Konzentration von 1 at% zu einem Unterschied in der Bandlückenenergie von $\Delta E_g \leq 5 \text{ meV}$ führen. Die hier gemessenen Unterschiede sind aber deutlich größer. Fluktuationen in der Konzentration von In, Ga, Cu und Se kann als dominierende Ursache der mit EBIV gemessenen Inhomogenitäten somit ausgeschlossen werden.

Ortsaufgelöste Na-Konzentration

Außer den genannten Elementen ist es denkbar, dass Schwankungen im Na-Gehalt für Unterschiede in V_{oc}^{lok} verantwortlich sind, was theoretische Arbeiten von Wei, Zhang und Zunger nahe legen [12]. Experimentelle Hinweise, dass Na das Verhalten der Zellen positiv beeinflusst finden sich beispielsweise in Ref. [6, 93, 94].

Na ist in einer Konzentration von deutlich unter 1 at% im Absorbermaterial enthalten und kann damit nicht mit EDX detektiert werden. Eine Methode, Konzentrationen selbst von Dotierelementen im Festkörper zu bestimmen, ist die Sekundärionen Massenspektroskopie SIMS, die in Abschnitt 2.4 erklärt ist. Es ist leider nicht möglich, SIMS an exakt derselben Stelle zu machen, an der vorher die EBIV-Aufnahmen entstanden sind. Der Vergleich zwischen EBIV und der SIMS-Karte kann deshalb nur qualitativ sein.

Normalerweise wird ein SIMS-Profil über einem größerem Bereich ohne laterale Ortsauflösung aufgenommen. Von Interesse sind Konzentrationsverläufe in die Tiefe. Es ist allerdings möglich, den Strahl der Primärionen auf einer Fläche von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ zu rastern und für 128×128 Punkte jeweils die Zählrate eines bestimmten Elements zu detektieren. Mit jeder aufgenommenen Karte werden einige nm des Festkörpers abgetragen. Durch Wiederholung der Messung entstehen Konzentrationskarten verschiedener Tiefen. Bild 6.17a zeigt die Karte lokaler, mit SIMS gemessener Na-Konzentrationen in einem Cu(In, Ga)Se₂-Absorber, der aus derselben Serie stammt, wie der, an dem EBIV gemessen wurde. Die Messung stammt aus einer Tiefe von ca. 50 nm unter der CdS-Schicht. Helle Stellen entsprechen hohen Na-Konzentrationen, dunkle Stellen niedrigen Konzentrationen. Zur Kalibrierung des SIMS-Signals wurde eine definierte Menge Na in Na-freies CIGS implantiert und gemessen. Durch den Vergleich mit dieser Messung ist eine Kalibrierung der Grauwertskala möglich. Dabei sollte beachtet werden, dass die Unsicherheit in der absoluten, mit SIMS gemessenen Konzentration ungefähr einen Faktor zwei beträgt. Die wenigen, sehr hellen Areale in Bild 6.17a haben nach der Kalibrierung eine Na-Konzentration von $[Na] = 0.8 \%$. Für sehr dunkle Bereiche gilt $[Na] = 0.04 \%$, der

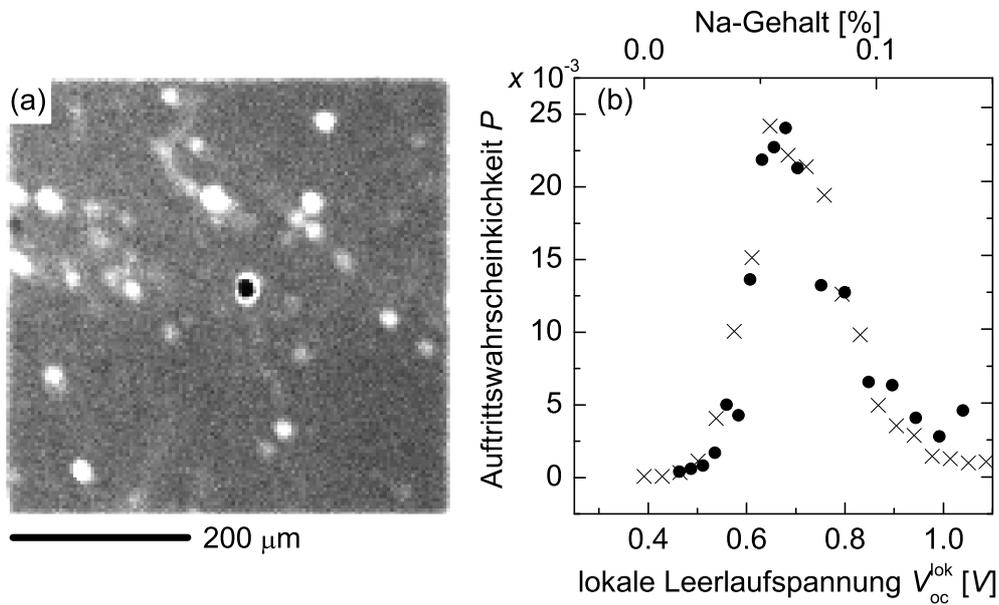


Bild 6.17: a) Ortsaufgelöste Na-Konzentration in einer $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Absorberschicht, in einer Tiefe von ca. 50 nm unter dem CdS, gemessen mit SIMS. Helle Stellen deuten auf eine hohe Na-Konzentration, dunkle auf eine niedrige. Die Strukturen ähneln deutlich der Verteilung lokaler Leerlaufspannungen in Bild 6.7a. b) Ein Histogramm dieser Struktur zeigt praktisch denselben Verlauf wie das Histogramm des EBIV-Bildes. Runde Symbole gehören zu dem EBIV-Histogramm, die Kreuze zu dem SIMS-Histogramm.

Mittelwert liegt bei $[Na] = 0.08\%$. In der SIMS-Analyse treten praktisch dieselben Strukturen auf, wie sie von dem EBIV-Bild 6.7a bekannt sind. Es sollte erwähnt werden, dass SIMS-Karten der Elemente Ga und Cu derselben Stelle keine Schwankungen zeigen. Leider ist es nicht möglich, wie für die EBIV-Karten geschehen, eine gute Autokorrelationsanalyse anzufertigen. Es zeigt sich, dass kleine Strukturen, die auf 128×128 Bildpunkte verteilt sind, von der Analyse kaum vom Rauschen unterschieden werden. Ein Histogramm dieser Messung in Bild 6.17b zeigt aber, dass die Verteilung der Na-Konzentrationen sehr große Ähnlichkeiten zur Verteilung der lokalen Leerlaufspannungen hat. Runde Symbole gehören zum Histogramm der Spannungen, die Kreuze zum Histogramm der Na-Konzentrationen.

Es ist bekannt, dass Na in SiO_2 diffundiert und eine lokale Ladung hervorrufen kann [95]. Es wäre im Prinzip möglich, dass während unseres Herstellungsprozesses

ses Na in die Kondensatorschicht diffundiert und wir im Experiment nicht lokale Leerlaufspannungen beobachten, sondern lediglich Ansammlungen von Na im SiO_2 . Allerdings zeigen andere Experimente, dass die Beweglichkeit von Na in SiO_2 erst bei Temperaturen ab $T = 100^\circ\text{C}$ und der Anwesenheit eines starken elektrischen Feldes signifikant wird [95]. Beides kann in unserem Fall ausgeschlossen werden. Zusätzlich haben wir EBIV an Schichtsystemen aus Cu(In, Ga)Se_2 , CdS, ZnO und SiO_2 durchgeführt. Die Schichtdicke des intrinsischen Zinkoxids lag bei 60 nm. Bild 6.18 zeigt die zugehörige Verteilung der lokalen Spannungen. Es ist bekannt, dass ZnO eine sehr gute Barriere gegen Na ist [96]. Bild 6.18 zeigt dennoch im Prinzip die gleichen Strukturen wie sie in Bild 6.7 zu sehen sind.

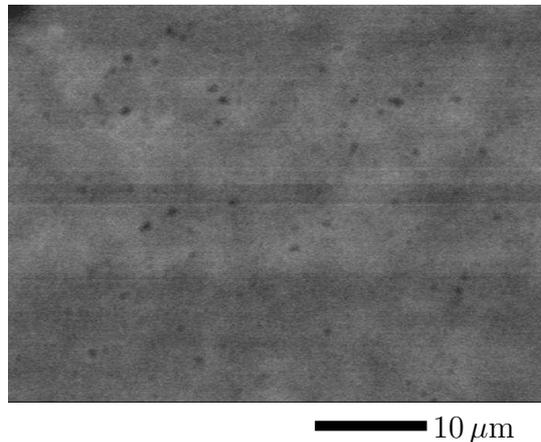


Bild 6.18: Verteilung lokaler Leerlaufspannungen mit einer zusätzlichen Schicht intrinsischen Zinkoxids zwischen CdS und SiO_2 . Die Strukturen sind im Prinzip die gleichen wie sie aus Bild 6.7 bekannt sind. ZnO ist eine gute Diffusionsbarriere gegen Na. Damit ist gezeigt, dass die beobachteten Strukturen nicht von Na im *Dielektrikum* hervorgerufen wird.

Obwohl die Argumentationskette an dieser Stelle auf den direkten Vergleich der Karten beschränkt bleibt, zeigen PL und EBIV verblüffend ähnliche Strukturen. Entweder das Glassubstrat, aus welchem während des Aufdampfens Na in den Absorber diffundiert, ist eine inhomogene Quelle, oder aber das Na aggregiert in der Absorberschicht. Es ist sehr schwierig, SIMS direkt von der Glasoberfläche anzufertigen, da sich der Isolator schnell auflädt und eine direkte Messung der Diffusionsquelle unmöglich macht. Trotzdem spricht für die erste These, dass sich die Na-Verteilung über der Tiefe im Absorber wenig verändert. Auch würde man annehmen, dass sich das Na, sollte es aggregieren, an Stellen zu finden ist, die mit der Korngröße in

irgend einer Weise korreliert sind.

Kapitel 7

Schlussbetrachtungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde ein Modell vorgestellt, welches es erlaubt, Fluktuationen elektrischer Eigenschaften von Solarzellen theoretisch zu fassen und ihren Einfluss auf das Gesamtverhalten der Zelle vorherzusagen. Zwei verschiedene Methoden werden vorgestellt, um die Größe der Inhomogenität zu messen, die temperaturabhängigen Strom/Spannungs (J/V)-Kennlinien und die Messung der elektronenstrahlinduzierten Leerlaufspannungen EBIV. Hier soll zum Abschluss dieser Arbeit die vorliegende Analyse mit Resultaten aus der kombinierten Absorbanz mit Photolumineszenz (PL) [26, 97–99], bzw. mit denen der orts aufgelöste Photolumineszenz (μ -PL) [67, 75, 76], verglichen werden. Die untersuchten Längenskalen der Fluktuationen unterscheiden sich bei den verschiedenen Experimenten erheblich. Tabelle 7 vergleicht die vorliegenden Ergebnisse mit den in den Kapiteln 6.1 und 5 vorgestellten.

In der ersten Spalte steht die angewandte Methode, in der zweiten, ob Fluktuationen der Bandlückenenergie E_g , oder der lokalen Leerlaufspannung V_{oc}^{lok} untersucht werden. In der dritten Spalte steht die Längenskala, die die vorgestellte Methode abdeckt. In der vorletzten Spalte steht der gemessene Wert der Standardabweichung σ und in der letzten Spalte sind die mutmaßlichen Ursachen für die detektierten Inhomogenitäten aufgeführt.

Die Absorbanz ist eine rein optische Methode, die gemeinsam mit der PL unter der Annahme normal verteilter Bandlückenenergien, zu einer Standardabweichung von $\sigma = 20 - 65$ meV führt [26, 97, 98]. Messungen verschiedener Absorber mit unterschiedlichen Ga- und Cu- Gehalten zeigen, dass die Inhomogenität stark von diesen Elementen abhängt. So ist σ bei einem Ga zu In Verhältnis $Ga/(Ga+In) = 0.8$ am höchsten. Die Extremwerte $Ga/(Ga+In) = 0$, bzw. $Ga/(Ga+In) = 1$ zeigen dagegen

Tab. 7.1: Verschiedene Methoden, um Fluktuationen elektrischer Eigenschaften in Solarzellen zu bestimmen (Spalte 1), bestimmen entweder Fluktuationen der Bandlückenenergie E_g , oder der lokalen Leerlaufspannungen V_{oc}^{lok} (Spalte 2). Spalte 3 zeigt die Längenskala, unter der die Methode misst, Spalte vier die gefundene Größe der Inhomogenität. Die letzte Spalte nennt mögliche Ursachen für die jeweils gefundenen Inhomogenitäten.

Methode	Fluk. von	Skala	σ	Ursache
Absorbanz	E_g	ohne	20 – 65 meV	Ga-, Cu- Variationen
EBIV	V_{oc}^{lok}	$> 1 \mu\text{m}$	70 – 85 mV	Na-Fluktuationen
PL	E_g, V_{oc}^{lok}	$< 100 \text{ nm}$	20 – 65 meV	Ga-, Cu- Variationen
μ -PL	E_g, V_{oc}^{lok}	$> 1 \mu\text{m}$?	Na-Fluktuationen (?)
$J/V(T)$	V_{oc}^{lok}	$> 1 \mu\text{m}$	140 mV	$> L_D$

viel kleinere Werte für σ . Daraus lässt sich schließen, dass die elektrischen Fluktuationen auf Variationen im Ga- bzw. In-Gehalt zurückgeführt werden können. Ähnlich verhält es sich mit dem Cu-Gehalt. Nahe an der idealen Stöchiometrie in Cu(In, Ga)Se_2 , bei der der Cu-Gehalt einen Wert von 24% hat, sind die Fluktuationen sehr klein. Mit sinkendem Cu- Gehalt steigt dagegen σ . Es entstehen viel mehr mögliche Cu- Fehlstellen, die von unterschiedlichen Elementen okkupiert werden können, wodurch die Inhomogenität steigt [98]. Der Vergleich von Absorbanz- und PL-Messungen zeigt, dass die Längenskala dieser Fluktuationen deutlich unterhalb von 100 nm liegt.

Im Gegensatz dazu findet die orts aufgelöste μ -PL eine Längenskala, die in der Größenordnung einiger zehn μm liegt [75, 76]. Die Autoren gaben keine Auskünfte über absolute Stärke der Fluktuationen und zu Grunde liegende Ursachen. Allerdings ähneln die Strukturen sehr stark den mit EBIV gemessenen. Im Falle der EBIV-Messungen kann die Stärke der Fluktuationen nicht vergleichbar festgelegt werden, da die Verteilung, anders als in der theoretischen Beschreibung angenommen, keiner Normalverteilung folgt. Der Unterschied zwischen Mittel- und Effektivwert macht nur einen ungefähren Vergleich möglich. Der Einfluss dieses Unterschieds würde bei einer Normalverteilung dem Einfluss einer Standardabweichung von ca. $\sigma_V = 85 \text{ mV}$ entsprechen. Die Ursache für die mit EBIV und μ -PL gefundene Struktur ist nicht in unterschiedlichen Ga- und Cu -Konzentrationen begründet. Dagegen finden sich deutliche Hinweise darauf, dass sie durch lokal unterschiedliche Konzentrationen von Na verursacht ist. Die Auflösungsgrenze der Methode liegt bei etwa $1 \mu\text{m}$, die

typische Längenskala liegt bei $50 \mu\text{m}$.

Damit untersucht Absorbanz mit PL eine grundsätzlich andere Längenskala als μ -PL und EBIV. Zudem sind die identifizierten Ursachen für Inhomogenitäten unterschiedliche, d.h die Methoden identifizieren zwei voneinander unabhängige Fluktuationen, mit unterschiedlichen Auswirkungen auf die Physik der Bauelemente. Das vorgestellte Multidiodenmodell ist nur zur Beschreibung von Fluktuationen geeignet, die auf Längenskalen stattfinden, die deutlich größer als die Diffusionslänge sind. Die Auswirkung kleinskaliger, durch Ga- und Cu- Fluktuationen verursachter Inhomogenitäten können mit diesem Modell nicht beschrieben werden.

Die temperaturabhängigen J/V -Kennlinien können dagegen mit dem Multidiodenmodell gut beschrieben werden. Hier wird für die Standardabweichung der Normalverteilung ein Wert von $\sigma_V = 140 \text{ mV}$ gefunden. Das heißt, offensichtlich spiegelt der Verlauf von $J/V(T)$ den Einfluss von V_{oc} -Fluktuationen wider, die auf einer Längenskala auftreten, die vom Multidiodenmodell korrekt beschrieben werden kann.

Anhang A

Weitere Anwendungen für Electron Beam Induced Voltage

Im vorigen Abschnitt 6.1 ist dargestellt, inwieweit die EBIV-Methode in der Lage ist, lokale Leerlaufspannungen mit hoher Ortsauflösung zu detektieren. In diesem Anhang wird unabhängig von Überlegungen zu Inhomogenitäten gezeigt, dass die Methode in der Lage ist, Gebiete mit hoher von solchen mit normaler Dotierung zu unterscheiden. Neuartige Laserschritte in der Produktion von Solarzellen können damit charakterisiert werden.

A.1 Kontrolle lokal hoch dotierter Emitter

Der Füllfaktor hocheffizienter Solarzellen auf der Basis von monokristallinem Si erhöht sich potentiell, wenn der Widerstand zwischen Frontkontakt und Emitter erniedrigt wird. Ist der Emitter lokal, genau unter dem Kontaktfinger, deutlich höher dotiert, so erniedrigt sich der Kontaktwiderstand deutlich. Würde der gesamte Emitter hoch dotiert, so würde die Rekombination deutlich ansteigen und damit die Leerlaufspannung verschlechtern. In einem neuen Verfahren untersuchen Carlsson, Köhler und Werner am ipc Stuttgart [100, 101], inwiefern Laser in der Lage sind, lokal sehr gezielt zu dotieren. Während der Emitterdiffusion bei hohen Temperaturen bildet sich auf der Oberfläche des Si eine ca. 10 nm dicke Schicht aus SiO_2 und P_2O_5 . Dieses Phosphorglas wird im Standardprozess für Solarzellen üblicherweise abgeätzt. In einem neuen Prozessschritt erhitzt ein Laser lokal entlang einer Linie das Si und das Phosphorglas kurzzeitig so stark, dass zusätzlicher P in den Emitter eindiffundiert. Bild A.1 zeigt das Prinzip dieses Aufbaus. Entlang dieser Linie

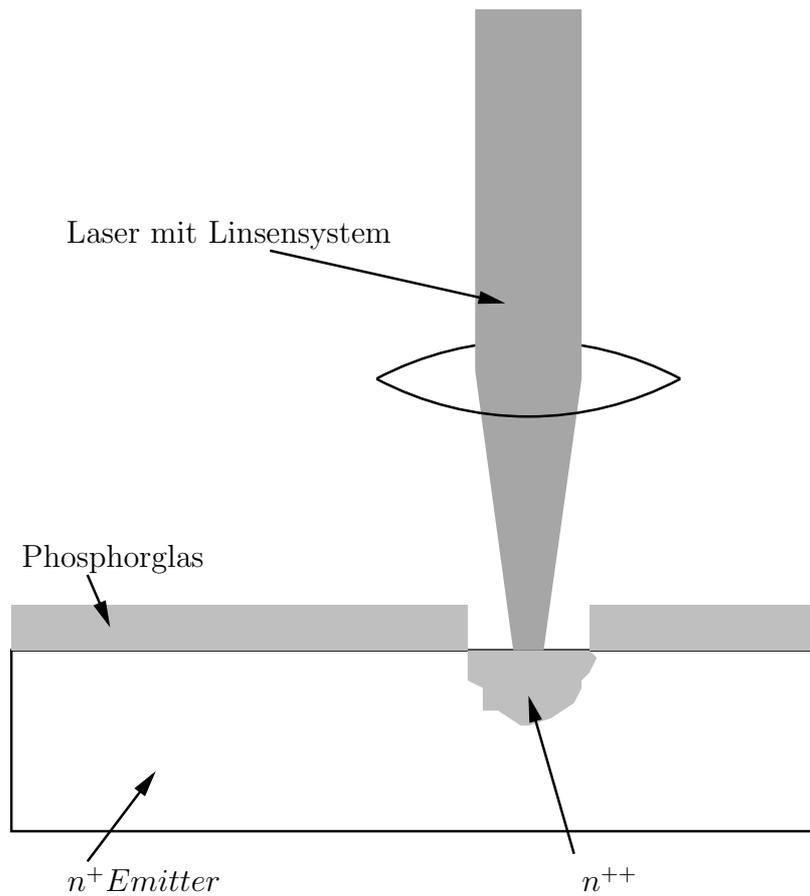


Bild A.1: Während der Diffusion des n^+ -Emitters in Si entsteht auf der Oberfläche eine amorphe Schicht aus SiO_2 und P_2O_5 , sogenanntes Phosphorglas. Ein Laser erhitzt das Si lokal so stark, dass zusätzliches P aus der Phosphorglasschicht in den Emitter diffundiert und ein hochdotiertes n^{++} -Gebiet mit erhöhter Rekombination erzeugt. An dieser Stelle aufgebrachte Kontaktfinger verursachen deutlich geringere ohmsche Verluste.

entsteht ein Gebiet mit höherer Dotierung und damit höherer Rekombination. Mit bisherigen Verfahren ist es nicht möglich, eine Aussage darüber zu machen, wie breit und wie scharf die Linie des hochdotierten Gebietes ist, d.h. wie weit der Laser in dem Material zur Eindiffusion beiträgt. Mit einem aufgedampften bzw. aufgesputterten Kondensator ist es möglich, genau wie für Cu(In, Ga)Se_2 gezeigt die lokale Spannung zu messen. In diesem Fall heißt das, Gebiete höherer von solchen niedrigerer Rekombination zu unterscheiden. Bild A.2a zeigt die EBIV -Aufnahme eines

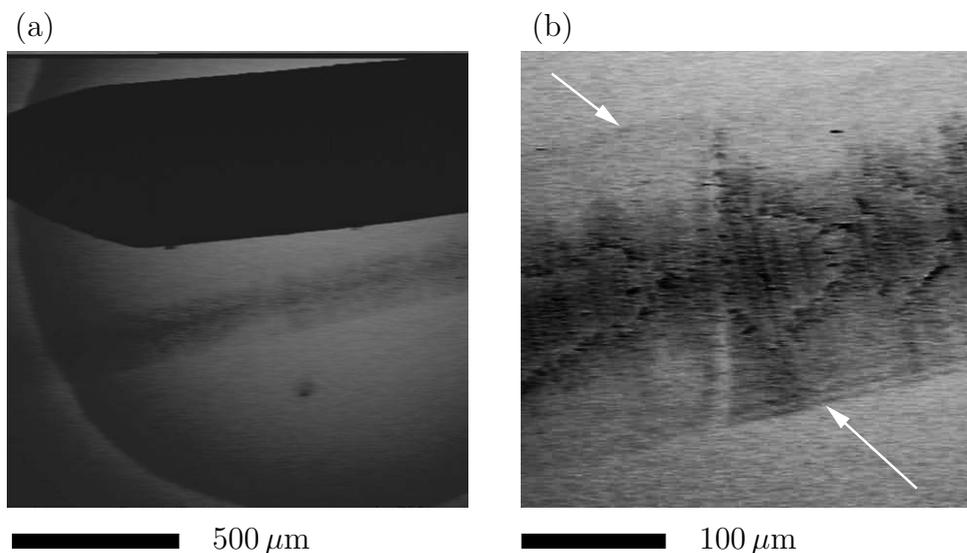


Bild A.2: a) Das EBIV -Bild eines Emitters auf monokristallinem Si zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen dem normalen Emitter (heller Bereich) und dem hochdotierten Bereich (dunkle Linie), den der Laser verursacht hat. Oben im Bild ist der Kontaktfinger zu erkennen, unten links das Ende des Kontaktkondensators. b) Eine Ausschnittsvergrößerung des gelaserten Bereiches zeigt, dass das Laserprofil in der Mitte eine deutlich höhere Energie abgibt. Hier ist die Si-Oberfläche angegriffen. Gleichzeitig ist die Rekombination am stärksten. Das hochdotierte Gebiet ist vom Rest des Emitters deutlich unterschieden. Die Pfeile zeigen, an welcher Stelle der Bereich erhöhter Rekombination aufhört.

Kondensators, der auf monokristallines Si mit diffundiertem Emitter ausgebracht ist, nachdem ein Laser entlang einer Linie ein Gebiet hoher Dotierung geschaffen hat. Am oberen Bildrand ist der Kontaktfinger zu erkennen und am linken unteren Rand das Ende der runden Kondensatorfläche. Der schwarze Strich quer durch das Bild gehört zu einem mit dem Laser bestrahlten Gebiet. Das deutlich niedrigere Signal ergibt sich aus der lokal erhöhten Rekombination. In Bild A.2b ist eine Ver-

größerung des vom Laser bestrahlten Gebiets gezeigt. In der Mitte der Linie war die Laserleistung am stärksten und hat ausgereicht, um einen Teil des Si abzutragen. Hier ist die Rekombination am stärksten. Der Bereich, in dem der Laser für die Dotierung wirksam war, ist deutlich vom restlichen Emitter unterschieden. Die Pfeile zeigen auf die begrenzenden Linien, ab denen keine erhöhte Rekombination mehr zu erkennen ist. Prinzipiell sollte es möglich sein, diese Messung zu kalibrieren und damit die Grauskala des Bildes einer lokalen Lebensdauer zuzuordnen.

A.2 Weitere mögliche Anwendungen für EBIV

Im Prinzip ist es möglich, mit der gezeigten Methode Gebiete mit n - von solchen mit p -Dotierung zu unterscheiden. Insbesondere für neuartige Zellen, die sowohl Emitterkontakt als auch Basiskontakt auf die Rückseite der Zellfläche verlagern („Rückseitenzelle“) hat die Methode ein hohes Potential, Ort und Qualität des Emitters zu bestimmen. So müssen bei diesen Zellen die jeweiligen Kontaktfinger sehr genau mit den dotierten Gebieten übereinstimmen, damit es zu keinen Kurzschlüssen kommt, der Ort der dotierten Gebiete solle somit genau bekannt sein. Diese Information ist mit EBIV zugänglich.

Ebenfalls ist es denkbar, dass ganze Schaltkreise, deren Strukturgröße im μm -Bereich liegt, auf ihre Funktion hin überprüft werden.

Formelzeichen und Abkürzungen

E_a	Aktivierungsenergie
\bar{E}_a	Mittlere Aktivierungsenergie
E_g	Bandlückenenergie
\bar{E}_g	Mittlere Bandlückenenergie
J_{mess}	Vom Vorverstärker gemessener Strom
J_0	Sperrsättigungsstromdichte
J_{00}	Proportionalitätsfaktor
J_{sc}	Kurzschlussstrom
k_B	Boltzmannkonstante
n_{id}	Idealitätsfaktor
Φ_B	Barrierrhöhe
$\bar{\Phi}_B$	Mittlere Barrierrhöhe
R_l	Lateraler Widerstand
R_p	Parallelwiderstand
R_s	Serienwiderstand
R_s^{lok}	Lokaler Serienwiderstand
σ_a	Standardabweichung der Verteilung von Aktivierungsenergien
σ_B	Standardabweichung der Barrierrverteilung

σ_g	Standardabweichung der Bandlückenverteilung
σ_V	Standardabweichung der Verteilung von Leerlaufspannungen
V_{oc}	Leerlaufspannung
V_{oc}^{eff}	Effektive Leerlaufspannung
V_{oc}^{lok}	Lokale Leerlaufspannung
\bar{V}_{oc}	Mittlere Leerlaufspannung

Literaturverzeichnis

- [1] J. H. WERNER, J. MATTHEIS UND U. RAU, *Thin Solid Films* **480-481**, 399 (2005).
- [2] V. NADENAU, D. BRAUNGER, D. HARISKOS, M. KAISER, C. KÖBLE, A. OBERACKER, M. RUCKH, U. RÜEHLE, R. SCHÄFFLER, D. SCHMID, T. WALTER, S. ZWEIGHART UND H. SCHOCK, *Progr. Photovolt. Res. Appl.* **3**, 363 (1995).
- [3] A. GABOR, J. TUTTLE, D. ALBIN, M. CONTRERAS, R. NOUFI UND A. HERMANN, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 198 (1994).
- [4] J. KESSLER, K. VELTHAUS, M. RUCKH, R. LAICHINGER, H. SCHOCK, D. LINCOT, R. ORTEGA UND J. VEDEL, in *Proc. 6th Int. Photovolt. Sci. Eng. Conf.*, HRSG. V. B. DAS UND S. SINGH (Oxford and IBH, New Delhi, 1992), S. 1005.
- [5] P. MIGLIORATO, J. SHAY, H. KASPER UND S. WAGNER, *J. Appl. Phys.* **46**, 1777 (1975).
- [6] U. RAU UND H. W. SCHOCK, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **69**, 131 (1999).
- [7] G. HANNA, *Determination and Influence of Na Supply and Se Flux During Growth of Cu(In, Ga)Se₂ Thin Films*, Dissertation, Universität Stuttgart (2004).
- [8] D. BRAUNGER, D. HARISKOS, G. BILGER, U. RAU UND H. SCHOCK, *Thin Solid Films* **361-362**, 161 (2000).
- [9] M. RUCKH, D. SCHMID, K. KAISER, R. SCHÄFFLER, T. WALTER UND H. SCHOCK, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **41-42**, 335 (1996).

-
- [10] B. KEYES, F. HASOON, P. DIPPO, A. BALCIOGLU UND F. ABOULFOUTH, in *Proc. 26th IEEE Photovol. Spec. Conf.* (IEEE, New York, 1997), S. 479.
- [11] U. RAU, M. SCHMITT, F. ENGELHARDT, O. SEIFERT, J. PARISI, W. RIEDL, J. RIMMASCH UND F. KARG, *Solid State Commun.* **107**, 59 (1998).
- [12] S.-H. WEI, S. B. ZHANG UND A. ZUNGER, *J. Appl. Phys.* **85**, 7214 (1999).
- [13] K. RAMANATHAN, M. CONTRERAS, C. PERKINS, S. ASHER, F. HASOON, J. KEANE, D. YOUNG, M. ROMERO, O. METZGER, R. NOUFI, J. WARD UND A. DUDA, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **11**, 255 (2003).
- [14] U. RAU UND H. SCHOCK, in *Series on Photoconversion of Solar Energy*, HRSG. V. M. ARCHER UND R. HILL (Imperial College Press, London, 2001).
- [15] B. RUCKH, D. HARISKOS, U. RÜHLE UND H. SCHOCK, in *Proc. 25th IEEE Photovol. Spec. Conf.* (IEEE, New York, 1996).
- [16] P. WÜRFEL, *J. Phys. C* **15**, 3967 (1982).
- [17] J. H. WERNER, *Appl. Phys. A* **47**, 291 (1988).
- [18] Stanford Research Systems, Inc., *User's Manual Model SR844 RF Lock-In Amplifier*, Handbuch (1997).
- [19] U. RAU, P. O. GRABITZ UND J. H. WERNER, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6010 (2004).
- [20] U. RAU UND J. H. WERNER, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3735 (2004).
- [21] U. RAU, H. H. GÜTTLER UND J. H. WERNER, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **260**, 245 (1992).
- [22] J. P. SULLIVAN, R. T. TUNG UND M. R. PINTO, *J. Appl. Phys.* **70**, 7403 (1991).
- [23] R. TUNG, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2821 (1991).
- [24] R. T. TUNG, *Phys. Rev. B* **45**, 13509 (1992).
- [25] M. SCHÖFTHALER, U. RAU UND J. H. WERNER, *J. Appl. Phys.* **76**, 4168 (1994).

-
- [26] J. MATTHEIS, U. RAU UND J. H. WERNER, *Light Absorbtion and Emission in Semiconductors with Band Gap Fluctuations- A Study on cigs Thin Films* (2005), Submitted.
- [27] J. H. WERNER UND H. H. GÜTTLER, J. Appl. Phys. **69**, 1522 (1990).
- [28] J. H. WERNER UND H. H. GÜTTLER, Physica Scripta **T39**, 258 (1991).
- [29] H. H. GÜTTLER UND J. H. WERNER, Appl. Phys. Lett. **56**, 1113 (1990).
- [30] I. E. KONOVALOV, O. BREITENSTEIN UND K. IWIG, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **48**, 53 (1998).
- [31] O. BREITENSTEIN, K. IWIG UND I. E. KONOVALOV, Phys. Status Solidi A **160**, 271 (1997).
- [32] P. E. MIJNARENDS, G. J. M. JANSSEN UND W. C. SINKE, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **33**, 345 (1994).
- [33] J. ISENBERG, J. DICKER UND W. WARTA, J. Appl. Phys. **94**, 4122 (2003).
- [34] V. G. KARPOV, A. D. COMPAAN UND D. SHVYDKA, Appl. Phys. Lett. **80**, 4256 (2002).
- [35] V. G. KARPOV, Phys. Rev. Lett. **91**, 226806 (2003).
- [36] D. SHVYDKA, J. P. RAKOTONIAINA UND O. BREITENSTEIN, Appl. Phys. Lett. **84**, 729 (2004).
- [37] D. SHVYDKA, V. KARPOV UND A. COMPAAN, Appl. Phys. Lett. **82**, 2157 (2003).
- [38] V. G. KARPOV, A. D. COMPAAN UND D. SHVYDKA, Phys Rev. B **69**, 1 (2004).
- [39] D. SHVYDKA UND V. G. KARPOV, *Modeling of non-uniformity losses in integrated large-area solar cell modules* (2005), Persönliche Mitteilung.
- [40] Y. ROUSSILLION, D. M. GIOLANDO, D. SHVYDKA, A. D. COMPAAN UND V. G. KARPOV, Appl. Phys. Lett. **84**, 616 (2004).
- [41] D. SHVYDKA UND V. G. KARPOV, Phys. Rev. B **71**, 1 (2005).

-
- [42] M. NATHAN, Z. SHOSHANI, G. ASHKINAZI, B. MEYLER UND O. ZOLOTAREVSKI, *Solid-St. Electron.* **39**, 1457 (1996).
- [43] K. RAMANATHAN, M. CONTRERAS, C. PERKINS, S. ASHER, F. HASOON, J. KEANE, D. YOUNG, M. ROMERO, W. METZGER UND R. NOUFI, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **11**, 225 (2003).
- [44] W. SHOCKLEY, *Bell Syst. Tech. J.* **28**, 435 (1949).
- [45] C. SAH, R. NOYCE UND W. SHOCKLEY, *Proc. IRE* **46**, 1228 (1957).
- [46] S. SZE, *Semiconductor devices: physics and technology* (Wiley, 2002).
- [47] H. CARD UND E. RHODERICK, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 1589 (1971).
- [48] H. CARD UND E. RHODERICK, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 1602 (1971).
- [49] V. STRIKHA, *Radio-Engng Electron. Phys.* **4**, 552 (1964).
- [50] E. RHODERICK UND R. WILLIAMS, *Metal-Semiconductor Contacts* (Clarendon Press, Oxford, 1988).
- [51] M. MISSOUS UND E. H. RHODERICK, *Electron. Lett.* **22**, 477 (1986).
- [52] U. RAU, A. JASENEK, H. SCHOCK, F. ENGELHARDT UND T. MEYER, *Thin Solid Films* **361-362**, 298 (2000).
- [53] U. RAU, *Appl Phys. Lett.* **74**, 111 (1999).
- [54] F. PADOVANI UND R. STRATTON, *Solid-St. Electron.* **9**, 695 (1966).
- [55] C. CROWELL UND V. RIDEOUT, *Solid-St. Electron.* **12**, 89 (1969).
- [56] G. HURKX, D. KLAASEN UND M. KNUVERS, *IEEE Trans. Electron. Devices* **ED-39**, 331 (1992).
- [57] W. SHOCKLEY UND W. READ, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
- [58] R. HALL, *Phys. Rev.* **87**, 387 (1952).
- [59] T. WALTER, R. HERBERHOLZ UND H.-W. SCHOCK, *Solid State Phenom.* **51/52**, 309 (1996).

- [60] P. O. GRABITZ, U. RAU UND J. H. WERNER, *Thin Solid Films* **487**, 14 (2005).
- [61] P. O. GRABITZ, U. RAU UND J. H. WERNER, *Physica Status Solidi (a)* **202**, 2920 (2005).
- [62] Y. NAGOYA, B. SANG, Y. FUJIWARA, K. KUSHIYA UND O. YAMASE, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **75**, 163 (2003).
- [63] T. YAMAGUCHI, T. TANAKA UND A. YOSHIDA, *J. Vac. Sci. Tech.* **20**, 1755 (2002).
- [64] S. ISHIZUKA, K. SAKURAI, A. YAMADA, K. MATSUBARA, P. FONS, K. IWATA, S. NAKAMURA, Y. KIMURA, T. BABA, H. NAKANISHI, T. KOJIMA UND S. NIKI, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87**, 541 (2004).
- [65] U. RAU UND M. SCHMIDT, *Thin Solid Films* **387**, 141 (2001).
- [66] J. DICKER, J. ISENBERG UND W. WARTAIN *Proc. 17th Europ. Photov. Solar Energy Conf.*, HRSG. v. W. PALZ, H. OSSENBRINK UND P. HELM (WIP-Renewable Energies, München, 2002), S. 2191.
- [67] G. BAUER UND L. GÜTAY (2005), Pers. Mitteilung.
- [68] J. H. WERNER, H. H. GÜTTLER UND U. RAU, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **260**, 311 (1991).
- [69] N. TUĞLUOĞLU, S. KARADENİZ, M. SAHİN UND H. SAFAK, *Semicond. Sci. Tech.* **19**, 1092 (2004).
- [70] M. BIBER, *Physica B* **325**, 138 (2003).
- [71] W. J. KAISER UND L. D. BELL, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1406 (1987).
- [72] B. A. MORGAN, K. M. RING, K. K. L., A. A. TALIN, R. S. WILLIAMS, T. YASUDA, T. YASUI UND Y. SEGAWA, *J. Appl. Phys.* **79**, 1532 (1996).
- [73] A. A. TALIN UND R. S. WILLIAMS, *J. Vac. Sci. Technol B* **12**, 2634 (1994).
- [74] M. J. ROMERO, K. RAMANATHAN, M. A. CONTRERAS, M. M. AL-JASSIM, R. NOUFI UND P. SHELDON, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4770 (2003).

- [75] L. GÜTAY UND G. H. BAUER, *Thin Solid Films* **487**, 8 (2005).
- [76] T. JÜRGENS, L. GÜTAY UND G. H. BAUER, *Correlation of Inhomogeneity Effects in Cu(In, Ga)Se₂-Absorbers from Luminescence and LBIC Studies with submicron Lateral Resolution* (2005), To be published.
- [77] K. BOTHE, G. H. BAUER UND T. UNOLD, *Thin Solid Films* **403**, 453 (2002).
- [78] K. NAKAYASHIKI, V. MEEMONGKOLKIAT UND A. ROHATKI, *IEEE Trans. Elec. Dev.* **52**, 2243 (2005).
- [79] O. PALAIS UND A. ARCARI, *J. Appl. Phys.* **93**, 4686 (2003).
- [80] S. OSTAPENKO UND M. ROMERO, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **27**, 55 (2004).
- [81] I. TARASOV, S. OSTAPENKO, K. NAKAYASHIKI UND A. ROHATGI, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4346 (2004).
- [82] M. LANGENKAMP UND O. BREITENSTEIN, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **72**, 433 (2002).
- [83] S. Q. ZHU, E. I. RAU, F.-H. YANG UND H.-Z. ZHENG, *Chin. Phys. Lett.* **19**, 1329 (2002).
- [84] S. Q. ZHU, E. I. RAU UND F.-H. YANG, *Semicond. Sci. Technol* **18**, 361 (2003).
- [85] W. WONG, E. RAU UND J. THONG, *Ultramicroscopy* **101**, 183 (2004).
- [86] R. BRENDDEL UND U. RAU, *Solid State Phenom.* **67/68**, 81 (1999).
- [87] N. JENSEN, U. RAU, S. UPPAL, L. OBERBECK, R. BERGMANN UND J. WERNER, *J. Appl. Phys.* **87**, 2639 (2000).
- [88] K. MURATA, T. MATSUKAWA UND R. SHIMIZU, *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 678 (1971).
- [89] A. MIOTELLO, *Phys. Rev. B* **56**, 2241 (1996).
- [90] A. GOETZBERGER, *Physik und Technologie der Solarzelle* (B.G. Teubner, 1997).

-
- [91] L. COUCH, *Digital and Analog Communications Systems* (Prentice Hall, New Jersey, 2001).
- [92] I. DIRNSTORFER, M. WAGNER, D. M. HOFFMANN, M. D. LAMPERT, F. KARG UND B. K. MEYER, *Phys. Stat. Solidi A Appl. Res.* **168**, 163 (1998).
- [93] J. HEDSTRÖM, H. OHLSEN, M. BODEGARD, A. KYLNER, L. STOLT, D. HARISKOS, M. RUCKH UND H. W. SCHOCK, in *Proc. 23rd IEEE Photov. Spec. Conf.* (IEEE, New York, 1993), S. 364.
- [94] A. ROCKETT, K. GRANATH, S. ASHER, M. AL-JASSIM, F. HASOON, R. MATSON, B. BASOL, V. KAPUR, J. BRITT, T. GILLESPIE UND C. MARSHALL, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **59**, 255 (2000).
- [95] E. H. SNOW, A. S. GROVE, B. DEAL UND C. T. SHAH, *J. Appl. Phys.* **36**, 1664 (1965).
- [96] P. J. ROSTAN, J. MATTHEIS, G. BILGER, U. RAU UND J. H. WERNER, *Thin Solid Films* **SS**. 480–481.
- [97] J. MATTHEIS, T. SCHLENKER, M. BOGICEVIC, U. RAU UND J. H. WERNER, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **54**, F16.4 (2005).
- [98] T. SCHLENKER, *Growth of Cu(In, Ga)Se₂ thin films* (2005), Doktorarbeit eingereicht bei der Universität Stuttgart.
- [99] T. SCHLENKER, J. MATTHEIS, M. BOGICEVIC, U. RAU UND J. H. WERNER in *Proc. 20th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.*, HRSG. V. W. PALZ, H. OSSENBRINK UND P. HELM (WIP-Renewable Energies, München, 2005), S. 1775.
- [100] C. CARLSSON, M. AMETOWOBLA UND J. KÖHLER (2006), Pers. Mitteilung.
- [101] A. ESTURO-BRETON, M. AMETOWOBLA, J. KÖHLER UND J. WERNER in *Proc. 20th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.*, HRSG. V. W. PALZ, H. OSSENBRINK UND P. HELM (WIP-Renewable Energies, München, 2005), S. 851.

Danksagung

Mein Dank gilt vielen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Dies sind insbesondere

Herr Prof. Jürgen H. Werner, der mir ermöglicht hat, an seinem Institut meine Promotionsarbeit anzufertigen. Seine Unterstützung in allen Belangen der Arbeit war von unschätzbarem Wert. Er hat mir außerdem ermöglicht mich neben der Arbeit am *ipe* an zwei Tagen der Woche der Erziehung meiner Kinder zu widmen. Ich bin ihm sehr dankbar, dass das in dieser Form möglich war.

Herr Dr. Uwe Rau, der mich während meiner Arbeit betreut hat. Sein Reichtum an Ideen scheint unerschöpflich zu sein. Er hat mich gelehrt, kritisch mit den eigenen Ergebnissen umzugehen und nicht zu leicht zufrieden zu sein.

Herr Dr. Gerhard Bilger, der mich in allen Bereichen der Technologie, der Elektronik und der Analytik unterstützt und angeleitet hat. Mit seinem SIMS-Baby bringt er wahre Zauberwerkstücke zustande. Ich habe ihm sehr viel zu verdanken.

Thomas Schlenker und Julian Mattheis, mit denen lange, interessante und fruchtbare Diskussionen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Alle Kollegen am *ipe*, insbesondere Mawuli Ametowobla, Caroline Carlsson, Hannes Rostan, Anas Al-Tarabshe, Günther Palfinger, Matthias Kurz, Michael Reuter und Rainer Merz, sowie Leo Bauer, Klaus Brenner und Anton Riss.

Christoph Aly, Alex und Inge Grabitz, Julian Mattheis, Mawuli Ametowobla und Michael Reuter haben meine Arbeit kritisch gelesen. Vielen Dank dafür.