

Einfluss von Protonen- und Elektronen- bestrahlungen auf die photovoltaischen Parameter von 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
Kristin Weinert
aus Leipzig

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

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. U. Kneißl

Tag der Einreichung: 30. April 2003

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 2004

Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart

2004

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
2	Abstract	9
3	Einleitung	12
4	Grundlagen	14
4.1	Aufbau und Herstellung von Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen	14
4.2	Gleichstromtransport in Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen	18
4.3	Rekombinatorische Verluste in Cu(In,Ga)Se ₂ -Solarzellen	20
5	Analysemethoden	25
5.1	Kennlinienanalyse	25
5.1.1	Hell- und Dunkelkennlinie	25
5.1.2	Bestimmung der Diodenparameter	27
5.1.3	Füllfaktoranalyse	29
5.2	Externe Quantenausbeute	30
5.2.1	Grundlagen	30
5.2.2	Messtechnik	32
5.3	Admittanzspektroskopie	33
5.3.1	Geometrische Kapazität	33
5.3.2	Raumladungskapazität	34
5.3.3	Beitrag einer diskreten Störstelle	34
5.3.4	Beitrag einer kontinuierliche Defektverteilung	36
5.3.5	Messtechnik	37
5.3.6	Vereinfachtes Modell zur Auswertung der Admittanzspektroskopie	37
6	Theoretische Berechnungen von Strahlenschäden	39
6.1	Strahlenschäden durch Elektronen	39
6.1.1	Elektron-Targetatom-Wechselwirkung	40
6.1.2	Targetatom-Targetatom-Wechselwirkung	46
6.1.3	Räumliche Korrelation der Defektgeneration	50
6.2	Strahlenschäden durch Protonen	55

6.2.1	Niederenergetischen Protonenbestrahlungen	56
6.2.2	Hochenergetischen Protonenbestrahlung	58
6.2.3	Räumliche Korrelation der Defektgeneration	61
6.3	Diskussion	65
7	Bestrahlungsexperimente	67
7.1	Elektronenbestrahlungen	67
7.1.1	Photovoltaische Parameter	67
7.1.2	Diodenparameter	70
7.1.3	Externe Quantenausbeute	74
7.1.4	Defektspektroskopie	75
7.1.5	Diskussion	77
7.2	Protonenbestrahlungen	83
7.2.1	Photovoltaische Parameter	83
7.2.2	Diodenparameter	87
7.2.3	Externe Quantenausbeute	91
7.2.4	Defektspektroskopie	93
7.2.5	Diskussion	96
8	Ausheilexperimente	98
8.1	Elektronenbestrahlte Proben	98
8.1.1	Veränderung der Solarzellenparameter	98
8.1.2	Relaxation der Quantenausbeute	99
8.1.3	Defektrelaxation	100
8.2	Protonenbestrahlung	102
8.2.1	Veränderung der Solarzellenparameter	102
8.2.2	Relaxation der Quantenausbeute	104
8.2.3	Defektrelaxation	105
9	Simulationen der Solarzellenparameter	107
9.1	Theoretische Annahmen	107
9.2	Einfluss einer räumlich homogenen Defektverteilung	110
9.2.1	Degradation nach 1-MeV-Elektronenbestrahlung	110
9.2.2	Degradation nach 3-MeV-Elektronenbestrahlungen	114

9.3	Einfluss der Protonenbestrahlung auf den Idealitätsfaktor.....	117
9.4	Einfluss von Inhomogenitäten.....	119
10	Ausblick.....	124

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Auswirkungen von Elektronen- und Protonenbestrahlung auf die elektrischen Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen. Die Schwerpunkte liegen dabei in Bestrahlungsexperimenten mit Elektronen der Energie 1 und 3 MeV und mit Protonen der Energie 110, 210 und 290 keV. Den experimentellen Untersuchungen geht eine theoretische Berechnung der zu erwartenden Strahlenschäden voraus.

Die theoretische Beschreibung von Strahlenschäden durch hochenergetische Elektronen in Cu(In,Ga)Se_2 verlangt eine Unterscheidung in eine primäre, direkt durch eingestrahlte Elektronen verursachte und in eine, durch primär verlagerte Atome bewirkte, sekundäre Schädigung. Die Berechnung der Verlagerungsraten, welche die Anzahl der von den Gitterplätzen entfernten Atome der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht definieren, erfolgt für die Elektronenbestrahlung durch Anwendung eines analytischen Modells, das die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Festkörperatomen beschreibt. Ausgehend von den primären Verlagerungsraten lässt sich mit Hilfe eines Monte-Carlo-Programmes die Auswirkung der verlagerten Atome auf das umgebende Cu(In,Ga)Se_2 -Material untersuchen und damit die Gesamtverlagerungsrate im Cu(In,Ga)Se_2 durch hochenergetischen Elektronen bestimmen. Die theoretische Verlagerungsrate beträgt für die Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen etwa 10 cm^{-1} und für die 3-MeV-Elektronenbestrahlung etwa 50 cm^{-1} . Neben der durch die Elektronenbestrahlung verursachten Verlagerungsraten von Atomen im Cu(In,Ga)Se_2 liefert das Monte-Carlo-Programm auch Informationen über die räumliche Verteilung von Vakanzen, die durch einen primären Treffer eines Elektrons an einem Atom im Cu(In,Ga)Se_2 erzeugt wurden. Die Untersuchung dieser räumlichen Verteilung zeigt, dass ein primärer Treffer eines Elektrons durch den sekundären Verlagerungseffekt eine Vielzahl von Verlagerungen in einer eng lokalisierten Umgebung des primären Treffers verursachen kann. Die lokale Dichte dieser Verlagerungen ist so groß, dass eine Interaktion der erzeugten Punktdefekte und damit die Bildung von Defektkomplexen, die aus mehreren Punktdefekten bestehen, sehr wahrscheinlich wird. Die in den Bestrahlungsexperimenten bestimmten Generationsraten für tiefe Defekte korrelieren nicht mit den theoretischen Verlagerungsraten, sondern mit den abgeschätzten Generationsraten für Defektkomplexe.

Die Untersuchung der Auswirkungen von Protonenbestrahlungen auf Cu(In,Ga)Se₂ erfolgt ebenfalls mit dem Monte-Carlo-Programm. Die in den Bestrahlungsexperimenten gewählten Protonenenergien verursachen theoretisch unter der Voraussetzung eines senkrechten Einfalls der Protonen eine maximale Verlagerungsrate in unterschiedlichen Tiefen des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers: Die Bestrahlung mit 110-keV-Protonen schädigt vor allem eine Schicht des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers, die sich unmittelbar an der Grenzfläche zum CdS befindet, während die Bestrahlung mit 210-keV-Protonen eher in der Mitte der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht und die Bestrahlung mit 290-keV-Protonen im Bereich des Rückkontakts die größte Schädigung verursacht. Aus der Gesamtzahl der in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht erzeugten Vakanzen lassen sich die Verlagerungsraten für die Protonenbestrahlungen bestimmen. Die theoretischen Verlagerungsraten betragen 86000 cm⁻¹ für die Bestrahlung mit 110-keV-Protonen, 119000 cm⁻¹ für die 210-keV-Protonenbestrahlung und 143000 cm⁻¹ für die 290-keV-Protonenbestrahlung. Die Betrachtung der räumlichen Verteilung der durch ein einzelnes Proton verursachten Verlagerungen zeigt, dass der sekundäre Verlagerungseffekt im noch viel stärkeren Maße als für die Elektronenbestrahlungen lokal begrenzte Gebiete mit einer sehr hohen Defektdichte erzeugt. Damit erscheint eine Wechselwirkung dieser Defekte und die Bildung von Defektkomplexen als sehr wahrscheinlich. Die durch die Protonenbestrahlung gebildeten Defektkomplexe können somit der Ursprung der in den Bestrahlungsexperimenten elektrisch gemessenen Störstellen sein.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit stellt die Auswirkungen von Elektronen- und Protonenbestrahlungen auf die äußeren elektrischen Parameter der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle den Auswirkungen der Bestrahlungen auf die energetische Verteilung tiefer Defekte in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht gegenüber.

Die Verringerung des Wirkungsgrads der Solarzellen bei 1-MeV-Elektronenbestrahlungen beruht in erster Linie auf dem Verlust der Leerlaufspannung. Im Gegensatz dazu tritt unter der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen eine Degradation aller Parameter, also auch des Kurzschlussstroms und des Füllfaktors auf. Dabei lässt sich die Degradation unter 3-MeV-Elektronen in zwei Dosisbereiche unterteilen. Bis zu einer Bestrahlungsdosis von 2×10^{17} cm⁻² verringert sich nur die Leerlaufspannung und der Füllfaktor. Für höhere Bestrahlungsdosen tritt dann zusätzlich ein Verlust des Kurzschlussstroms auf. Eine genauere Untersuchung dieses

Stromverlusts mit Hilfe von Quantenausbeutemessungen zeigt, dass sich der Strom im gesamten relevanten Wellenlängenbereich im selben Maße reduziert. Die Verringerung des Kurzschlussstroms nach der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen entsteht also nicht durch die Reduzierung der Elektronendiffusionslänge, sondern auf einer erhöhten Rekombination von Löchern im Bereich der CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche.

Die Admittanzmessungen an 1-MeV-bestrahlten Solarzellen zeigen in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht eine Erhöhung der Dichte eines Defekts, der eine Aktivierungsenergie von 300 meV aufweist (N2-Defekt), mit zunehmender Bestrahlungsdosis. Die 3-MeV-Elektronen-bestrahlung erzeugt einen zusätzlichen Defekt mit einer Aktivierungsenergie von etwa 500 meV (N3-Defekt). Der N3-Defekt tritt so wie der Kurzschlussstromverlust nur für Bestrahlungsdosen größer als $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ auf. Diese Tatsache erlaubt die Vermutung, dass der N3-Defekt für die Reduzierung des Kurzschlussstroms verantwortlich ist. Die mit Hilfe der Admittanzspektroskopie erstellten Defektspektren ermöglichen eine Abschätzung der experimentellen Defektgenerationsraten für den N2- und N3-Defekt. Die so bestimmten Defektgenerationsraten sind für die Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen als auch für die 3-MeV-Bestrahlung mit 0.004 und 0.02 cm^{-1} um etwa 2 Größenordnungen kleiner als die theoretischen Voraussagen für die Verlagerungsraten. Diese Beobachtung legt den Verdacht nahe, dass die in der Admittanzspektroskopie detektierten Defekte keine Punktdefekte, sondern vielmehr das Ergebnis der Wechselwirkung von mehreren Defekten und der Bildung von Defektkomplexen sind.

Die für die 1-MeV-Elektronenbestrahlung bestimmte Generationsrate für den N2-Defekt unterschreitet die in früheren am *ipe* durchgeführten Untersuchungen ermittelte Defektgenerationsrate um eine Größenordnung. Für diese Diskrepanz gibt es zwei Erklärungen: Erstens, ist die Defektdichte der unbestrahlten Solarzellen in dieser Arbeit geringer als bei früheren Untersuchungen. So treffen die durch die Bestrahlung generierten Punktdefekte auf eine niedrigere intrinsische Defektdichte und die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Defektkomplexen verringert sich. Zweitens erfolgten die Bestrahlungen in dieser Arbeit mit geringeren Strahlströmen gegenüber den früheren Untersuchungen. Ein reduzierter Strahlstrom erzeugt weniger Punktdefekte pro Zeiteinheit, und unter der Annahme einer Defektrelaxation schon während des Bestrahlungsvorgangs sinkt die Wahrscheinlichkeit einer Defektkomplexbildung.

Aus der dosisabhängigen Degradation der Leerlaufspannung lässt sich eine kritische Dosis bestimmen. Nach einem analytischen Modell, das den Leerlaufspannungsverlust einer erhöhten Rekombination über strahlungsgenerierte Defekte in der Raumladungszone zuschreibt, sollte diese kritische Dosis mit dem Quotienten aus der Defektdichte der unbestrahlten Solarzelle und der Defektgenerationsrate tiefer Defekte korrelieren. Dies ist für die Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen der Fall, für die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen allerdings unterschreitet die kritische Dosis den Wert des Quotienten um eine Größenordnung. Das bedeutet, dass nach der 3-MeV-Bestrahlungen neben der Rekombination über tiefe Störstellen im Cu(In,Ga)Se₂ noch andere Degradationsmechanismen die Leerlaufspannung reduzieren.

In isochronen thermischen Ausheilprozessen erfolgt die Erholung von Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen, die mit 3-MeV-Elektronen bestrahlt wurden, in verschiedenen Temperaturbereichen. Diese Experimente zeigen, dass der Verlust der Leerlaufspannung an die Erhöhung der Dichte des N₂-Defekts koppelt, während die Defektdichteerhöhung des N₃-Defekts vorrangig die Degradation des Kurzschlussstroms bewirkt. Die unterschiedlichen Temperaturbereiche für Kurzschlussstrom- und Leerlaufspannungsrelaxation geben demnach die Temperaturbereiche der Defektrelaxation der entsprechenden Defekte an.

Die Bestrahlung mit niederenergetischen Protonen zieht eine Verringerung aller Solarzellenparameter nach sich, wobei sich auch hier zwei Dosisbereiche unterscheiden lassen. Für niedrigere Dosen bis $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ dominiert der Verlust der Leerlaufspannung und des Füllfaktors, für höhere Dosen beschränkt der Kurzschlussstrom die Höhe des Wirkungsgrads. Die gemessenen Quantenausbeutespektren spiegeln die Eindringtiefe niederenergetischen Protonen und damit die Tiefe der maximalen Schädigung wider. Je näher die durch Protonen stark geschädigte Schicht am Rückkontakt liegt, desto größer fällt der Stromverlust im langwelligen Lichtbereich aus.

Die mit Hilfe der Admittanzspektroskopie erstellten Defektspektren von Protonen-bestrahlten Solarzellen zeigen eine Erhöhung der Dichte des N₂-Defekts mit zunehmender Bestrahlungsdosis. Die Defektgenerationsraten dieses Defekts liegen bei 450 cm^{-1} für die Bestrahlung mit 110-, 210- und 290-keV-Protonen und unterschreiten somit die theoretisch bestimmten Verlagerungsraten um etwa 3 Größenordnungen. Der Vergleich der kritischen Dosis, die aus der Dosisabhängigkeit des Leerlaufspannungsverlustes bestimmt wird, mit dem Quotienten aus der Defektdichte der

unbestrahlten Solarzelle und der Generationsrate des N2-Defekt zeigt, dass die Rekombination über den N2-Defekt nicht allein als Ursache der Leerlaufspannungsdegradation in Frage kommt. Im Gegensatz dazu entspricht eine aus der kritischen Dosis bestimmte Schädigungsrate sehr gut den theoretischen Verlagerungsraten.

Die Simulationen mit Hilfe des Programms SCAPS-1D ermöglichen es den Einfluss der energetischen Defektstruktur in der Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschicht auf die Kennlinien der Solarzellen zu untersuchen. Es gibt zwei sehr gegensätzliche Ansätze zur Beschreibung der räumlichen Defektverteilung im Cu(In,Ga)Se_2 . Frühere Untersuchungen gingen von einer homogenen Defektverteilung in der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht, die durch die Bestrahlung allmählich erhöht wird, aus. Die Berechnungen in dieser Arbeit beruhen auf der Annahme, dass bereits vor der Bestrahlung eine Inhomogenität der räumlichen Defektverteilung in der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht vorhanden ist. In der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht existieren demnach Gebiete mit hoher und niedriger lokaler Defektdichte nebeneinander, und die Bestrahlung erhöht mit zunehmender Bestrahlungsdosis den Anteil an Gebieten mit hoher Defektdichte.

2 Abstract

This thesis investigates the influence of electron and proton irradiation on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. It mainly focuses on the irradiation experiments with 1- and 3-MeV electrons as well as 110-, 210- and 290-keV protons. In addition, this work includes theoretical considerations on irradiation damage.

The theoretical determination of high-energy electron damage in Cu(In,Ga)Se₂ bases on the differentiation in a primary damage caused directly by the incident electrons and in a secondary damage caused by primary displaced atoms of the Cu(In,Ga)Se₂. An analytical model yields the primary displacement rates corresponding to the number of electron induced displacements. Based on these primary displacement rates the number of secondary displacements in Cu(In,Ga)Se₂ is calculated using a Monte-Carlo program. The value of the total displacement rate in Cu(In,Ga)Se₂ is 10 cm⁻¹ for 1-MeV electron irradiation and 50 cm⁻¹ for 3-MeV electron irradiation. Beside the number of displaced atoms the Monte-Carlo program determines the local distribution of the electron-induced vacancies. Investigation of the local defect distribution demonstrates that only one electron can produce several displacements in a narrow vicinity to the primary electron hit. These narrow regions in the Cu(In,Ga)Se₂ absorber layer with high displacement density provide the conditions for defect interaction and for the formation of defect complexes.

The low-energy proton irradiation damage is also calculated using the Monte-Carlo program. Protons incident perpendicularly through the window layers generate a layer of high defect density within the Cu(In,Ga)Se₂ absorber layer. Irradiation with 110-keV protons damages a layer in the Cu(In,Ga)Se₂ absorber close to the CdS/Cu(In,Ga)Se₂ interface. The 210-keV proton irradiation generates a damaged layer in the middle of the Cu(In,Ga)Se₂ absorber, whereas the damaged layer after 290-keV proton irradiation is situated near the back contact. The calculation of the displacement rate under proton irradiation yields 86000 cm⁻¹ for 110-keV protons, 119000 cm⁻¹ for 210-keV protons and 143000 cm⁻¹ for 290-keV protons. Resulting from the program computed local distribution of defects, small volumes with a very high defect density exists in the Cu(In,Ga)Se₂ absorber layer. Thus, low-energy proton irradiation results in the formation of defect complexes.

The 1-MeV electron irradiation causes a reduction of the conversion efficiency dominated by the loss of open circuit voltage. In contrast to 1-MeV irradiation the 3-MeV electron irradiation gives rise to a degradation of all solar cell parameters (open circuit voltage, short circuit current and fill factor). Up to an irradiation fluence of $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, only the open circuit voltage and fill the factor decreases. For higher fluences the short circuit current dramatically drops down to 10 percent of the initial value at a fluence of $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Measurements of the external quantum efficiency unveil a wavelength independent decrease of the current. Thus, the current degradation under 3-MeV electrons is not caused by a reduced electron diffusion length, but by a recombination path of the holes near the CdS/Cu(In,Ga)Se₂ interface. A new defect appears with an activation energy of 500 meV in the Admittance spectra of the 3-MeV electron irradiated samples. This new defect could be the origin of the increased hole recombination. The experimental defect generation rates of deep defects resulting from the Admittance measurements, are 0.004 cm^{-1} for the 1-MeV electron irradiation and 0.02 cm^{-1} for the 3-MeV electron irradiation. The difference between the theoretical displacement rate and the experimental defect generation rate is two orders of magnitude. This fact implies that the single defects caused by the irradiation are not the same as these detected by the Admittance spectroscopy. The defects affecting the admittance spectroscopy should be complexes consisting of several point defects.

The isochronal annealing experiments on the 3-MeV electron irradiated samples show, that the short circuit current recovers for temperatures around 360 K. The relaxation of the open circuit current starts at 360 K, and an open circuit voltage loss remains even at a temperature of 440 K. The different temperature regions of the short circuit current and open circuit voltage relaxation implies different origins of the short circuit current and open circuit voltage loss under 3-MeV electron irradiation.

The low-energy proton irradiation causes a decrease of all solar cell parameters. Resulting from these irradiation experiments, the degradation of the conversion efficiency is dominated by the open circuit voltage and the fill factor loss up to fluences of $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. For higher fluences, the short circuit current limits the efficiency. External quantum efficiency measurements show a reduced current for high wavelength depending on the penetration depth of the protons in the Cu(In,Ga)Se₂ absorber layer. The analysis of the admittance spectra of the proton irradiated Cu(In,Ga)Se₂ solar

cells yields the experimental defect generation rate. The value of this rate is 450 cm^{-1} for all used irradiation energies. Comparing the experimental and theoretical defect generation rates unveils a difference of three orders of magnitude and confirms the assumption, that defect complexes instead point defects are the origin of the defects detected by Admittance spectroscopy.

Assuming different irradiation induced defect distributions, solar cell parameters of the irradiated Cu(In,Ga)Se_2 solar cells are calculated using the device simulator SCAPS-1D. As another main focus, this thesis investigates different models of defect generation in Cu(In,Ga)Se_2 . One model assumes a local inhomogeneous defect density of the Cu(In,Ga)Se_2 absorber layer. Regions with high and low defect density correspond to regions of good and bad electronic properties. The irradiation raises the fraction of high defect density and degrades areas and therefore the efficiency of the whole solar cell degrades. The assumption of this model yields the best agreement between the experimentally determined solar cell parameters and the parameters calculated using the device simulator.

3 Einleitung

Während zu Beginn der Entwicklung von photovoltaischen Systemen die Stromversorgung von Satelliten im Mittelpunkt stand, nimmt in den letzten Jahren die terrestrische Anwendung von Solarzellen einen immer größeren Stellenwert ein. Dank staatlicher Förderung wie dem 100000-Dächer-Programm [1] und dem Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG), das die Einspeisung des Solarstroms regelt [2], konnte sich in Deutschland eine Photovoltaik-Branche für terrestrischen Anwendungen etablieren. Allerdings liefert die Photovoltaik trotz dieser Förderung im Jahr 2002 mit etwa 12 Millionen kWh [3] nur einem verschwindend kleinen Anteil (0.0007 %) am gesamten Primärenergieverbrauch in Deutschland. Ein Hindernis für die Durchsetzung der Photovoltaik auf dem Energiemarkt liegt in den hohen Herstellungskosten von Solarmodulen. Deshalb war bei der Entwicklung der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se_2 die Kostenreduzierung ein wichtiges Argument. Mittlerweile gibt es Pilotanlagen zur Herstellung von Solarmodulen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se_2 [4], und Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen erreichen Laborwirkungsgrade von bis zu 19.2 % [5] und können so mit der etablierten Siliziumtechnologie konkurrieren. Obwohl die Entwicklung der Cu(In,Ga)Se_2 -Technologie in erster Linie für terrestrischen Anlagen erfolgte, haben sich Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen als besonders vielversprechende Kandidaten für Weltraumanwendungen erwiesen [16]. Die außergewöhnliche Strahlungsresistenz gegen Elektronen- und Protonenbestrahlung [6] und die Möglichkeit Cu(In,Ga)Se_2 auf flexiblen und leichten Substraten abzuscheiden [13,14] stellt eine Voraussetzung dar für die Verwendung von Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen zur Stromversorgung im Weltall.

Die außerordentlich geringe Degradation von Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen unter Elektronen- und Protonenbestrahlung ist deshalb auch Untersuchungsziel dieser Arbeit. Um die Ursachen der niedrigen Degradationsraten unter der Bestrahlung zu erkunden [7], wird den durchgeführten Bestrahlungsexperimenten eine ausführliche theoretische Betrachtung von Strahlenschäden vorangestellt. Bisherige Untersuchungen zeigten, dass die Bestrahlung mit Protonen und Elektronen die Dichte tiefer Defekte in der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht erhöht [8]. Allerdings ist über die Natur der strahlungsgenerierten Defekte nur wenig bekannt. Es stellt sich Frage, welcher Art diese Defekte

sind und ob eine Wechselwirkung zwischen den generierten Defekte vorliegt. Der Vergleich von Theorie und Bestrahlungsexperiment soll darüber Aufschluss geben.

Kapitel 4 dieser Arbeit erläutert die Grundlagen der Cu(In,Ga)Se₂-Technologie, sowie die elektrischen Transporteigenschaften der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen.

Kapitel 5 befasst sich mit den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Analyseverfahren. Die Kennlinienanalyse und die Messung der Quantenausbeute liefern die äußeren elektrischen Parameter der Solarzellen. Mit Hilfe der Admittanzspektroskopie lässt sich die energetische Verteilung tiefer Defekte im Cu(In,Ga)Se₂ detektieren.

In Kapitel 6 erfolgen theoretischen Betrachtungen von Strahlenschäden unter der Bestrahlung mit Elektronen und mit Protonen. Das Kapitel beschreibt die Wechselwirkung von einfallenden Partikeln mit dem Cu(In,Ga)Se₂-Absorber. Analytische Berechnungen und numerischen Simulationen liefern die Defektgenerationsraten und ermöglichen eine Aussage über die räumliche Verteilung der strahlungsinduzierten Defekte.

Kapitel 7 ist schließlich den Bestrahlungsexperimenten gewidmet. Die Schwerpunkte der Experimente liegen in der Elektronenbestrahlung mit den Energien 1 und 3 MeV und der Protonenbestrahlung mit den Energien 110, 210 und 290 keV. Das Kapitel dokumentiert sowohl die Auswirkungen der Bestrahlung auf die Kennlinien und Quantenausbeutespektren der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen als auch die Ergebnisse der Admittanzspektroskopie hinsichtlich der strahlungsinduzierten Änderung der Defektdichten im Cu(In,Ga)Se₂-Absorber.

Das Kapitel 8 befasst sich mit thermischen Ausheilexperimente an Elektronen- und Protonenbestrahlten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Die Ausheilexperimente umfassen die Messung der Solarzellenparameter und der Quantenausbeute in einem isochronen thermischen Ausheilzyklus und die Bestimmung der Defektrelaxation mittels Admittanzspektroskopie.

Das abschließende 9. Kapitel beschreibt die Ergebnisse der Simulation von bestrahlten Solarzellen. Unter der Voraussetzung verschiedener möglicher Defektverteilungen, die aus den Betrachtungen aus Kapitel 3 und 6 folgen, bestimmt ein Simulationsprogramm die elektrischen Parameter der Solarzellen, die dann mit dem Experiment verglichen werden.

4 Grundlagen

4.1 Aufbau und Herstellung von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Dieser Abschnitt bespricht den Aufbau und die Eigenschaften der Schichtstruktur von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Die Darstellung umfasst sowohl die Herstellungsmethoden der einzelnen Schichten als auch ihre Funktion in der Solarzelle.

Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau und die Rasterelektronenaufnahme [9,10] einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle. Die Abscheidung der in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen erfolgt auf ein Substrat aus Natrium-Kalk-Glas. Das im Glas enthaltene Natrium hat positive Auswirkungen auf das Wachstum der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht, z. B. auf die Korngröße des Absorbermaterials [11,12]. Außer der Verwendung von Glassubstraten besteht aber auch die Möglichkeit, die Solarzelle auf Kaptonfolie [13,14] oder Metallfolien [15] aufzubringen. Die Verwendung von leichten und flexiblen Substraten würde Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen zu einem viel versprechenden Kandidaten für Weltraumanwendungen machen [16,17]. Den Rückkontakt der Zelle bildet eine mit Elektronenstrahlverdampfung auf dem Substrat aufgebraute, 1 bis 2 µm dicke Molybdän-Schicht. Für die Herstellung der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht gibt es höchst unterschiedlichen Methoden [18,19,20,21]. Die Herstellung der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten der in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen erfolgte durch simultanes Verdampfen der Elemente Kupfer, Indium, Gallium und Selen im Hochvakuum [22]. Die meisten Absorberschichten entstanden im so genannten Drei-Phasen-Prozess [23]. Die erste Phase dieses Prozesses beinhaltet die Abscheidung einer Grundschicht, die kein Kupfer enthält. Anschließend in der zweiten Phase erfolgt die Deposition einer sehr Kupfer-reichen Cu(In,Ga)Se₂-Schicht. Die letzte Schicht im Drei-Phasenprozess besteht aus leicht Indium-reichem Cu(In,Ga)Se₂. Die mit dieser Methode hergestellten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten zeichnen sich durch eine glatte Oberfläche und durch gute elektronische Eigenschaften aus [24,25]. Auf die Cu(In,Ga)Se₂-Absorber-Schicht wird anschließend in einem naßchemischen Verfahren eine 30 bis 50 nm dicke CdS-Pufferschicht aufgebracht [26,27]. Die Deposition einer etwa 50 nm dicken intrinsischen und einer etwa 300 nm dicken Al-dotierten ZnO-Schicht durch Kathodenzerstäubung schließt die Herstellung der n-leitenden Fensterschichten

ab. Den Frontkontakt bildet ein Al/Ni-Gitter, das durch eine Schattenmaske aufgedampft wird. Die mit in diesem Herstellungsprozess gefertigten Solarzellen erreichen einen maximalen Wirkungsgrad von 19.2 % [5]. Mit den am *ipe* üblichen Herstellungsverfahren konnten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 17.8 % hergestellt werden [28].

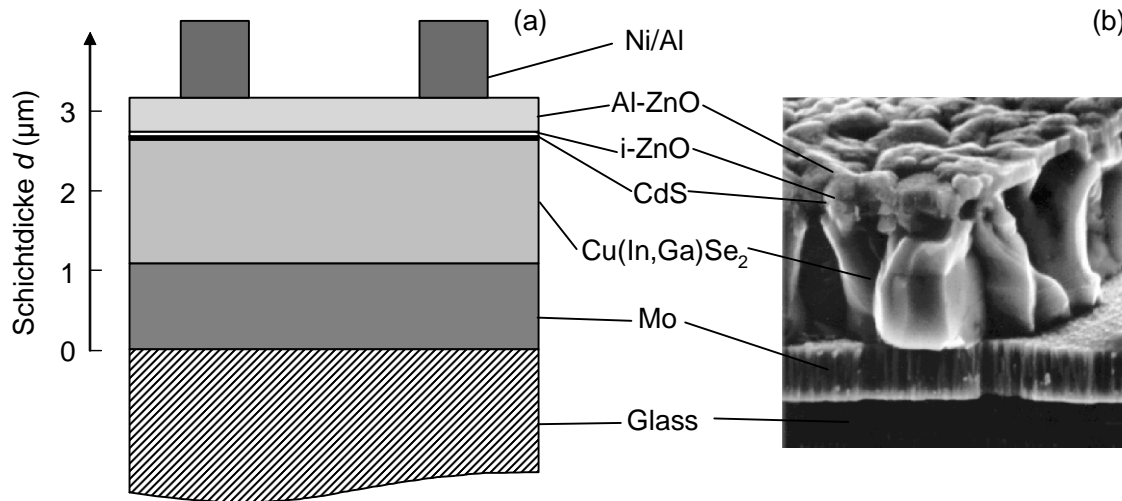


Abbildung 4.1: (a) Schematischer Aufbau einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle. (b) Rasterelektronenaufnahme des Querschnitts einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle.

Die Bandlücke der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht kann durch Variation des Indium/Gallium-Verhältnisse dem Sonnenspektrum angepasst werden, so dass eine optimale Absorption der Strahlung erfolgt [29]. Die in dieser Arbeit verwendeten Solarzellen haben eine Cu(In,Ga)Se₂-Schicht mit einen Galliumanteil von etwa 9 at% und einen Indiumanteil von etwa 17 at% und somit eine direkte Bandlücke E_g von etwa 1.15 eV. Generell besitzt das Cu(In,Ga)Se₂-Materialsystem aufgrund seiner Bandstruktur [30] eine sehr hohe Absorptionskonstante im Bereich von etwa 10^4 cm^{-1} [29], so dass schon 1 µm Cu(In,Ga)Se₂ in der oben genannten Zusammensetzung ausreicht, um praktisch das gesamte Licht eines AM1.5-Lichtspektrums zu absorbieren [31].

Die Cu(In,Ga)Se₂-Schicht weist an der Grenzfläche zum CdS eine Typinvertierung auf, die durch die Ausbildung einer Kupfer-verarmten, defektreichen Cu(In,Ga)Se₂-Schicht erklärbar ist

[32]. Allerdings liegen auch alternative Modelle vor, die die Typinvertierung erklären. So geben die Autoren von Referenz [33] positiv geladene Selen-Vakanzen an der CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche als Ursache der Typinvertierung an. Ein anderes Modell geht von einer durch positive Grenzflächenzustände verursachten Bandverbiegung aus, die dann eine Migration der ebenfalls positiv geladenen Kupferionen bewirkt [34]. Nach dieser Theorie ist die Kupferverarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche nicht die Ursache für die positiv geladenen Grenzflächenzustände, sondern vielmehr deren Folge.

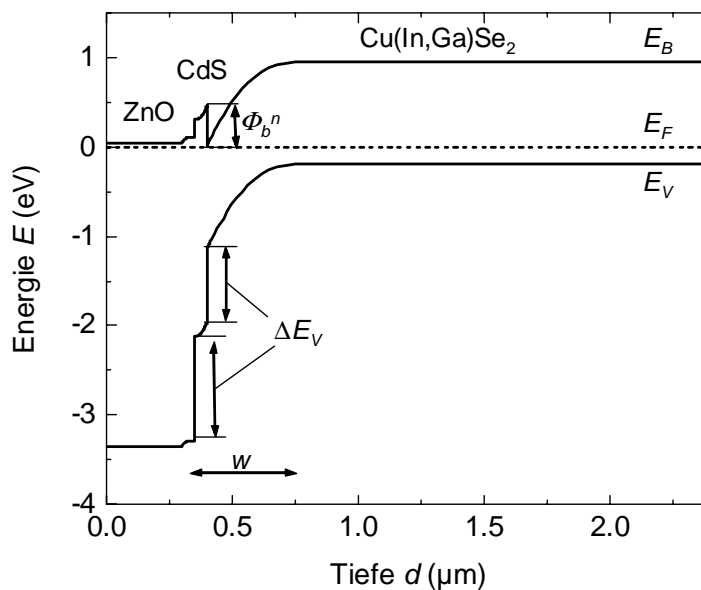


Abbildung 4.2: Banddiagramm einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle: Eingezeichnet sind die Valenzbanddiskontinuitäten ΔE_V an der Cu(In,Ga)Se₂/CdS- bzw. CdS/ZnO-Grenzfläche und die Barrierenhöhe Φ_b^n für Elektronen.

Die Abbildung 4.2 zeigt den energetischen Verlauf des Valenzbands E_V und des Leitungsband E_C in einer ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Heterostruktur. Die Berechnung des Banddiagramms setzt eine 300 nm dicke Al-dotierte ZnO-Schicht mit einer Dotierung von $N_D = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und einer Bandlücke von $E_g = 3.4 \text{ eV}$ voraus, die als entartet angesehen werden kann. Auf eine 50 nm dicke intrinsische ZnO-Schicht mit einer Dotierung von $N_D = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ folgt eine 50 nm dicke CdS-Schicht mit einer Dotierung von $N_D = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und eine Bandlücke von $E_g = 2.4 \text{ eV}$. Die 2 µm dicke Cu(In,Ga)Se₂-Schicht besitzt eine Dotierung von $N_A = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Somit liegt der

überwiegende Teil der Raumladungszone w im Cu(In,Ga)Se₂-Absorber. Nicht berücksichtigt ist in Abbildung 4.2 die Indium-reiche Grenzschicht des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers zum CdS hin.

In der Abbildung 4.2 bezeichnet die Energie E_F das Fermi-niveau. Die Valenzdiskontinuitäten ΔE_V zwischen Cu(In,Ga)Se₂ und CdS betragen 0.8 eV und zwischen CdS und ZnO 1.2 eV [35, 36]. Die für die Sammlungseigenschaften entscheidende Barrierenhöhe für Elektronen Φ_b^n [37] an der CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche setzt sich aus dem Leitungsbandoffset ΔE_C und dem Abstand ΔE_{Fn} zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandkante an der Grenzfläche zusammen. Die Dominanz der Rekombination im Volumen des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers über die Rekombination an der CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche, zeigt, dass die Barrierenhöhe Φ_b^n für Elektronen nicht den hier berechneten 0.42 eV entsprechen kann (siehe Abschnitt 4.3 und Referenz [51]), sondern niedriger sein muss. Sowohl der Nachweis einer Interdiffusion an der CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche [38,39] als auch die Tatsache, dass der p-n-Übergang einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle um 30 bis 80 nm in den Cu(In,Ga)Se₂-Absorber verschoben ist [40, 41], sprechen ebenfalls für eine relativ geringe Barrierenhöhe Φ_b^n für Elektronen.

4.2 Gleichstromtransport in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Das Strom (j)-Spannungs (V)-Verhalten einer unbeleuchteten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle ist durch die Diodengleichung

$$j = j_0 \exp\left(\frac{qV}{n_1 kT} - 1\right) \quad (4.1)$$

beschreibbar. In der Gleichung (4.1) bezeichnet kT/q die thermische Spannung, wobei q die Elementarladung, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist. Der Wert j_0 gibt den Sperrsättigungsstrom der Solarzelle an. Der Idealitätsfaktor n_1 beinhaltet Einflüsse, die dem idealen Verhalten einer Diode zuwider laufen. Er wäre im Idealfall 1, nimmt aber in einer realen Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle meist Werte zwischen 1 und 2 an (siehe Abschnitt 7.1.2).

Die Beleuchtung mit Licht einer Energie größer als die Bandlücke E_g des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers bewirkt die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Diese Elektron-Loch-Paare werden durch das am p-n-Übergang vorliegende elektrische Feld getrennt und tragen zum Photostrom j_{ph} bei. Die Abbildung 4.3 illustriert das elektrische Verhalten einer idealen Solarzelle im beleuchteten und unbeleuchteten Fall. Der durch Beleuchtung erzeugte Photostrom j_{ph} verhält sich wie eine Stromquelle, die in Durchlassrichtung der Solarzelle gepolt ist. Entspricht die Beleuchtung der Solarzelle dem AM1.5-Spektrum [42], so entspricht der Photostrom j_{ph} dem Kurzschlussstrom j_{sc} .

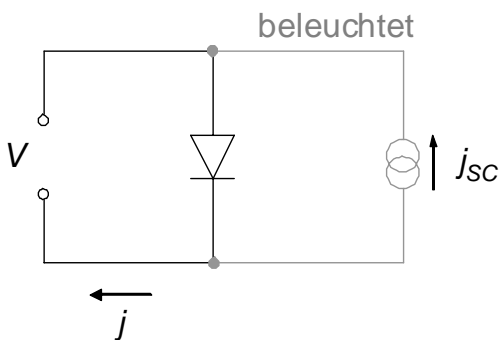


Abbildung 4.3: Ersatzschaltbild einer idealen Solarzelle im unbeleuchteten Fall (schwarz) und im beleuchteten Fall (grau und schwarz). Der in der Solarzelle durch die Beleuchtung mit einem AM1.5-Spektrum erzeugte Kurzschlussstrom j_{sc} fließt in Durchlassrichtung zur Solarzelle.

Die Berücksichtigung des Kurzschlussstroms in der Diodengleichung (4.1) liefert

$$j = j_0 \exp\left(\frac{qV}{n_1 kT} - 1\right) - j_{sc} \quad (4.2)$$

für die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle unter Beleuchtung. Mit der Gleichung (4.2) ergibt sich für die Leerlaufspannung V_{oc} der Solarzelle

$$V_{oc} = \frac{n_1 kT}{q} \ln\left(\frac{j_{sc}}{j_0}\right) \quad (4.3)$$

wenn der Strom $j = 0$ ist, und der zweite Term in Gleichung (4.2) vernachlässigt wird.

4.3 Rekombinatorische Verluste in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen

Die Rekombination über Störstellen ist der dominierende Verlustmechanismus in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Die Beschreibung dieser Rekombination erfolgt mit Hilfe der Shockley-Read-Hall(SRH)-Statistik [43,44] beschrieben werden kann. Die strahlende Rekombination und die Auger-Rekombination spielen eine untergeordnete Rolle [45]. Die Abbildung 4.4 illustriert die in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen wichtigen Rekombinationspfade. Die Rekombination über Defekte an der CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche [46 , 47] ((c) in Abbildung 4.4) trägt bei hocheffizienten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen nur wenig zum Gesamtverlust bei. Auch die Rekombination am Mo-Rückseitenkontakt ((d) in Abbildung 4.4) ist vernachlässigbar, insbesondere dann, wenn ein durch einen Galliumgradienten erzeugtes Rückseitenfeld [48 , 49 , 50] vorliegt. Bei Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen ist in der Regel die Rekombination über Störstellen in der Raumladungszone der dominierende Verlustmechanismus [51].

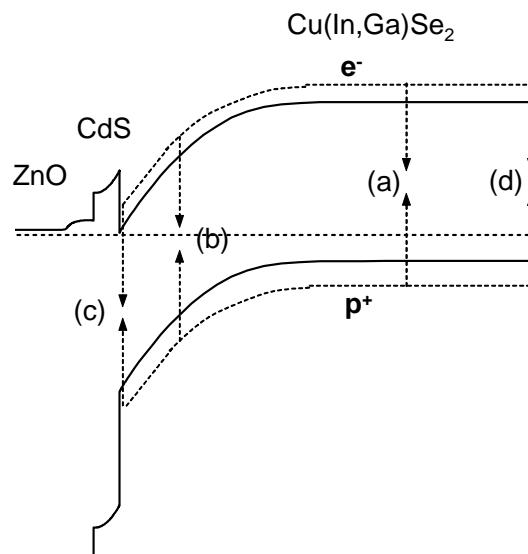


Abbildung 4.4: Rekombinationspfade in einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle: (a) Rekombination über Störstelle im neutralen Volumen der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht, (b) Rekombination in der Raumladungszone, (c) Rekombination über Grenzflächenzustände, (d) Rückseitenrekombination

Die Admittanzspektroskopie und Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) liefern den Nachweis für einen Akzeptor im Cu(In,Ga)Se₂-Absorber, der etwa 300 meV von der Valenzbandkante entfernt ist [52]. Die SRH-Rekombination über diesen Akzeptor scheint der limitierende Faktor für die Leerlaufspannung V_{OC} von hocheffizienten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen zu sein [53,54]. Dieser Defekt ist nicht monoenergetisch, sondern nimmt nach Admittanzuntersuchungen von Walter [55,56] eine kontinuierliche Defektverteilung $D_t(E_A)$ nach der Gleichung

$$\frac{dD_t(E_A)}{dE_A} \propto \exp\left(\frac{-E_A}{kT^*}\right) / kT^* \quad (4.4)$$

ein. Die Energie E_A ist der Aktivierungsenergie des Akzeptors. Dessen Defektdichte hat ihr Maximum an der Valenzbandkante und verringert sich zu Bandmitte hin. Die Energie kT^* entspricht der charakteristischen Energie E_{char} im Kapitel 9.1 und gibt an wie stark die Defektdichte zur Bandmitte abfällt.

Die SRH-Rekombinationsrate über die kontinuierlichen Defektverteilung $D_t(E_A)$ bestimmt Rau et al. [57] durch Integration der klassischen SRH-Rate [58] über die gesamte Bandlücke E_g . Der Rekombinationstrom j ergibt sich aus der räumlichen Integration über die Raumladungszone der Solarzelle. Die Berechnung des Stroms j liefert mit N_C und N_V als effektive Zustandsdichten für Valenz- und Leitungsband

$$j = \frac{kT}{F_m} \left(\frac{N_C N_V}{\tau_n \tau_p} \right)^{1/2} \left(\frac{\tau_p N_C}{\tau_n N_V} \right)^{T/2T^*} \Lambda(T/T^*, 1) \left[\exp\left(\frac{qV - E_g}{kT} \right) \right]^{(T/T^*+1)/2} \quad (4.5)$$

Das Integral Λ wird in der Referenz [57] definiert. In der Gleichung (4.5) sind τ_n und τ_p die Lebensdauern für Elektronen und Löcher, die sich nach

$$\tau_{n/p} = \frac{1}{v_{th,n/p} \sigma_{n,p} N_t} \quad (4.6)$$

berechnen lassen, wobei $v_{th,n/p}$ die thermische Geschwindigkeit für Elektronen bzw. Löcher und $\sigma_{n/p}$ den Einfangquerschnitt des betrachteten Defekts der Dichte N_t für Elektronen bzw. Löcher darstellt. Der Wert F_m in Gleichung (4.5) entspricht dem elektrischen Feld am Ort der maximalen Rekombinationsrate und beträgt

$$F_m = \sqrt{2 \frac{q N_A V_{bi}}{\epsilon \epsilon_0}} \quad (4.7)$$

Der Wert V_{bi} ist die Diffusionsspannung in der Solarzelle, ϵ die relative Dielektrizitätskonstante und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Aus dem Vergleich von Gleichung (4.1) und (4.5) lässt sich für den Idealitätsfaktors schreiben [56]

$$n_t = 2 \left(1 + \frac{T}{T^*} \right)^{-1} \quad (4.8)$$

Es ergibt sich so eine vereinfachte Form des Rekombinationstrom j . Er beträgt

$$j = j_{00} \exp\left(\frac{qV}{n_t kT}\right) \exp\left(\frac{-E_g}{n_t kT}\right) \quad (4.9)$$

Diese grundsätzliche Abhängigkeit des Rekombinationstroms j von der Bandlücke E_g gilt auch für die Rekombination im feldfreien Raum der Solarzelle [59] und für die tunnelgestützte Rekombination [60]. Nur die Referenzstromdichte j_{00} und die Idealität n_t variieren mit Art des Rekombinationsprozesses.

Für die Solarzelle im Leerlauf ist unter der Vernachlässigung parasitärer Widerstände der Rekombinationsstrom j gleich der Kurzschlussstromdichte j_{sc} . Dann lässt sich die Gleichung (4.5) unter Verwendung von Gleichung (4.6) nach der Leerlaufspannung V_{oc} umformen [61]. Es ergibt sich

$$V_{OC} = \frac{E_g}{q} - \frac{n_I kT}{q} \ln \left(\frac{N_C N_V \sigma_n \sigma_p v_{th,n} v_{th,p}}{j_{SC}} \frac{kT}{F_m} \left(\frac{\sigma_n v_{th,n} N_C}{\sigma_p v_{th,p} N_V} \right)^{T/2T^*} \Lambda N_t \right) \quad (4.10)$$

Bei der Interpretation der Bestrahlungsexperimente in Kapitel 7 wird davon ausgegangen, dass die Bestrahlung eine Erhöhung der Dichte N_t tiefer Defekte verursacht. Unter der Voraussetzung, dass sich die Defektdichte N_t nach der Gleichung

$$N_t(\phi_{e,p}) = N_t(0) + \gamma_{e,p} \phi_{e,p} \quad (4.11)$$

linear mit der Bestrahlungsdosis $\phi_{e,p}$ von Elektronen bzw. Protonen erhöht, lässt sich mit der Gleichung (4.10) der Leerlaufspannungsverlust ΔV_{OC} aufgrund der Elektronen- bzw. Protonenbestrahlung mit der Beziehung

$$\Delta V_{OC} = \frac{n_I kT}{q} \ln \left(1 + \frac{\phi_{e,p}}{N_t(0) / \gamma_{e,p}} \right) \quad (4.12)$$

beschreiben. Die Gleichung (4.12) liefert die Defektgenerationsrate $\gamma_{e,p}$ der Elektronen- bzw. Protonenbestrahlung, sofern die Defektdichte $N_t(0)$ vor der Bestrahlung bekannt ist.

Der Vergleich von Gleichung (4.2) und (4.5) zeigt unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.6) und (4.8), dass der Sperrsättigungsstrom j_0 linear von der Defektdichte N_t abhängig ist. Unter der Voraussetzung, dass die Defektdichte N_t linear mit der Bestrahlungsdosis $\phi_{e,p}$ von Elektronen bzw. Protonen steigt, lässt sich mit der Beziehung

$$\frac{j_0(\phi_{e,p})}{j_0(0)} = 1 + \frac{\phi_{e,p}}{N_t(0) / \gamma_{e,p}^{j_0}}. \quad (4.13)$$

aus der Dosisabhängigkeit des Sperrsättigungsstroms $j_0(\phi_{e,p})$ ebenfalls eine Defektgenerationsrate $\gamma_{e,p}^{j_0}$ bestimmen. In der Gleichung (4.13) ist $j_0(0)$ der Sperrsättigungsstrom vor der Bestrahlung. Inwiefern das eben vorgestellte Modell, dass die Veränderung der Leerlaufspannung V_{OC} und des

Sperrsättigungsstroms j_0 nach Elektronen- bzw. Protonenbestrahlung mit der Erhöhung der Dichte N_t tiefer Defekte erklärt, konsistent ist, sollen die Bestrahlungsexperimente in Kapitel 7 klären.

5 Analysemethoden

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden. Es handelt sich dabei um elektrische Charakterisierungsmethoden, die Einblick in Transportvorgänge für die Ladungsträger in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen liefern sollen.

5.1 Kennlinienanalyse

5.1.1 Hell- und Dunkelkennlinie

Die Bestimmung der Hell- und Dunkelkennlinie stellt die Grundcharakterisierung einer Solarzelle dar. Aus den Kennlinien lassen sich die wichtigen äußeren Solarzellenparameter wie Kurzschlussstrom j_{SC} , Leerlaufspannung V_{OC} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η ermitteln. Außerdem erlaubt die Bestimmung der Idealitäten n_i einen Einblick in die dominierenden Rekombinationsprozesse der Solarzelle [51].

Die Messung der Kennlinien erfolgt mit einer Vier-Spitzen-Kontaktierung, um die Kontaktwiderstände zwischen Solarzelle und Front- bzw. Rückkontakt zu eliminieren [62]. Die Beleuchtung bei der Bestimmung der Hellkennlinie liefert eine Halogenlampe, die annähernd ein AM1.5-Spektrum [42] besitzt. Eine mit einem Peltier-Element gekühlte Kupferplatte dient als Unterlage für die Solarzellen, um während der Messung eine Temperatur von etwa 25 °C zu gewährleisten. Die Kennlinienmessung während der Ausheilexperimente erfolgt an einer Messapparatur mit Kryostat. (Abschnitt 8.1.1 und 8.2.1).

Die Abbildung 5.1 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle mit und ohne Beleuchtung. Die Abbildung liefert neben Leerlaufspannung V_{OC} und der Kurzschlussstrom j_{SC} auch die Lage des Arbeitspunktes unter Beleuchtung. Der Arbeitspunkt markiert den Punkt maximaler Leistung $P_{max} = j_{AP}V_{AP}$ in einer Solarzelle. Mit P_{ph} als eingestrahelte Lichtleistung ergibt sich für den Wirkungsgrad η einer Solarzelle

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ph}}. \quad (5.1)$$

Der Füllfaktor FF einer Solarzelle ist definiert als

$$FF = \frac{P_{\max}}{j_{sc} V_{oc}}. \quad (5.2)$$

Der Füllfaktor FF spiegelt Einflüsse von Parallel- und Serienwiderstand wider (siehe Füllfaktoranalyse, Abschnitt 5.1.3).

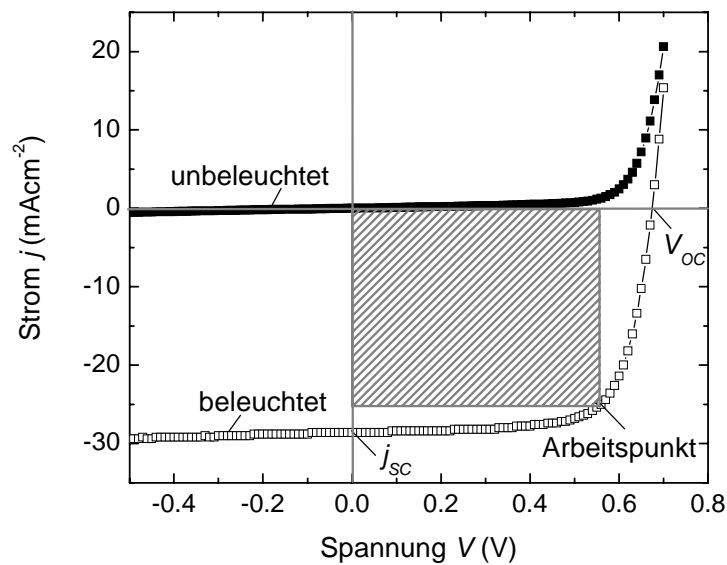


Abbildung 5.1: Hell- und Dunkelkennlinie einer Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzelle. Die Abbildung zeigt die Lage des Arbeitspunktes P_{\max} sowie die Beträge für Leerlaufspannung V_{oc} und Kurzschlussstroms j_{sc} .

Somit lässt sich für den Wirkungsgrad einer Solarzelle mit

$$\eta = \frac{j_{sc} V_{oc} FF}{P_{ph}} \quad (5.3)$$

aus den Solarzellenparametern Kurzschlussstrom j_{sc} , Leerlaufspannung V_{oc} und Füllfaktor FF bestimmen.

5.1.2 Bestimmung der Diodenparameter

Der idealen Diodencharakteristik nach Gleichung (4.2) steht das Bild einer realen Diode entgegen. Die reale Diode ist gekennzeichnet durch das Auftreten von parasitären Widerständen. Die Abbildung 5.2 zeigt das entsprechende Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle. Der Serienwiderstand R_S setzt sich aus den Kontaktwiderständen zwischen den Halbleitermaterial und den Kontaktmetallen sowie aus den ohmschen Widerständen der gesamten Zelle zusammen. Ein reduzierter Parallelwiderstand R_P entsteht durch Kriechströme, die am Rand der Solarzellen sowie in Korngrenzen auftreten können.

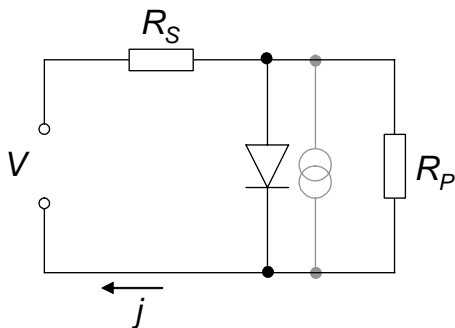


Abbildung 5.2: Ersatzschaltbild einer realen Solarzellen: Der Serienwiderstand R_S und der Parallelwiderstand R_P sind berücksichtigt. Unter Beleuchtung liegt eine zusätzliche Stromquelle (grau) vor.

Die Bestimmung dieser Widerstände sowie der Idealitäten n_I erfolgt mit der Kleinsignal-Näherung nach Werner [63]. Für die Dunkelkennlinie einer realen Solarzellen gilt

$$j = j_D + j_P = j_0 \exp\left(\frac{q(V - jR_S)}{n_I kT} - 1\right) + \frac{V - jR_S}{R_P}. \quad (5.4)$$

Der Gesamtstrom j spaltet sich in den Diodenstrom j_D und Parallelstrom j_P auf. Alle Parameter R_S , R_P und n_I sind unabhängig von der angelegten Spannung V . Der Parallelwiderstand R_P lässt sich für Rückwärtsspannungen $-qV \gg kT$ aus dem Anstieg der Strom-Spannungs-Kurve bestimmen. Dann ist der Diodenstrom j_D in Gleichung (5.4) vernachlässigbar. Für $R_P \gg R_S$ kann bei großen negativen Spannungen auch der Serienwiderstand R_S im zweiten Term von Gleichung (5.4) gegenüber dem Parallelwiderstand R_P vernachlässigt werden. Die Ableitung

$$\frac{dj}{dV} = G_p = \frac{1}{R_p} \quad (5.5)$$

liefert so den Paralleleitwert G_p bzw. den Parallelwiderstand R_p . Bei angelegter Vorwärtsspannung gilt $V - jR_s \gg kT/q$, und somit lässt sich die 1 im exponentiellen Term der Gleichung (5.4) vernachlässigen. Der Abzug von V/R_p vom Gesamtstrom j ergibt dann

$$j_D = j_0 \exp\left(\frac{q(V - jR_s)}{n_1 kT}\right) \quad (5.6)$$

für den Diodenstrom j_D , der jetzt nur noch vom Serienwiderstand R_s beeinträchtigt ist. Die Ableitung von Gleichung (5.6) liefert

$$\frac{1}{j_D} G = \frac{q}{n_1 kT} (1 - GR_s) \quad (5.7)$$

mit der Voraussetzung, dass

$$G = \frac{dj}{dV} \quad (5.8)$$

ist. Mit Gleichung (5.7) lässt sich nun der Serienwiderstand R_s und die Idealität n_1 bestimmen. Die Untersuchungen dieser Arbeit beruhen auf dem Plot A aus Referenz [63]. Der Wert G/j_D wird über G aufgetragen. Der Schnittpunkt mit y-Achse entspricht dann $q/n_1 kT$ und der Schnittpunkt mit der x-Achse $1/R_s$. Der Anstieg der extrapolierten Geraden ist $qR_s/n_1 kT$. Die semilogarithmische Auftragung des um den Serienwiderstand bereinigten Stroms j_{DD}

$$\ln j_{DD} = \ln j_0 + \frac{qV}{n_1 kT} \quad (5.9)$$

ermöglicht die Bestimmung des Sperrsättigungsstroms j_0 .

5.1.3 Füllfaktoranalyse

Der Füllfaktor FF der Solarzelle ist von der Leerlaufspannung V_{OC} , von der Idealität n_I sowie von Serien- und Parallelwiderstand abhängig [64]. Aus der gemessenen Diodencharakteristik lässt sich durch die Berücksichtigung von Gleichung (5.5) ein Füllfaktor bestimmen, der frei von Einflüssen des Serien- und Parallelwiderstands ist [65]. Die Reduktion des gemessenen Stroms j um V/R_p führt zu einem Diodenstrom j_D , der keine Komponente des Parallelwiderstands R_p enthält. Anschließend wird die gemessene Spannung V um den Betrag jR_s erhöht, um den Einfluss des Serienwiderstands R_s zu eliminieren. Die so bestimmte Diodencharakteristik hängt nun nur noch von der Idealität n_I ab. Diese Idealität ist noch durch nicht-lineare Serienwiderstände verfälscht. Die Untersuchungen dieser Arbeit berücksichtigen diesen Einfluss jedoch nicht. Aus den so ermittelten Diodencharakteristiken lässt sich nun der widerstandsbereinigte Füllfaktor bestimmen.

5.2 Externe Quantenausbeute

5.2.1 Grundlagen

Die Bestimmung der externen Quantenausbeute EQA erfolgt durch die Messung des Photostroms j_{ph} unter der Beleuchtung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen λ . Die externe Quantenausbeute EQA ist definiert als

$$EQA(\lambda) = s(\lambda) \frac{hc}{q\lambda}, \quad (5.10)$$

wobei $s(\lambda)$ der spektralen Empfindlichkeit entspricht, die die Höhe des Photostrom j_{ph} pro eingefallene Lichtleistung P_{ph} angibt (in Einheiten von A/W). In Gleichung (5.10) ist h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Die Berücksichtigung der Reflexion $R(\lambda)$ ergibt die interne Quantenausbeute IQA

$$IQA(\lambda) = \frac{EQA(\lambda)}{1 - R(\lambda)}, \quad (5.11)$$

deren Untersuchung allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Das Hauptaugenmerk bei der Untersuchung der externen Quantenausbeute liegt auf den optischen und rekombinatorischen Stromverlusten, die an Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen auftreten. Die Abbildung 5.3 zeigt das typische Quantenausbeutespektrum einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle. Im kurzwelligen Bereich ist die externe Quantenausbeute EQA begrenzt durch Bandlücke des ZnO mit $E_g = 3.3$ eV. Auch der Einfluss der CdS-Bandlücke mit $E_g = 2.4$ eV ist als eine Reduktion der Quantenausbeute im Bereich zwischen 400 und 500 nm zu erkennen. Die Verluste, die durch die Fensterschichten entstehen, sind beträchtlich. Deshalb ist es ein Anliegen der momentanen Solarzellenoptimierung diese Verluste zu begrenzen, z. B. durch eine Reduzierung der Schichtdicke der Fensterschichten [28] oder durch den Einsatz alternativer Pufferschichten mit höherer Transmission [66,67].

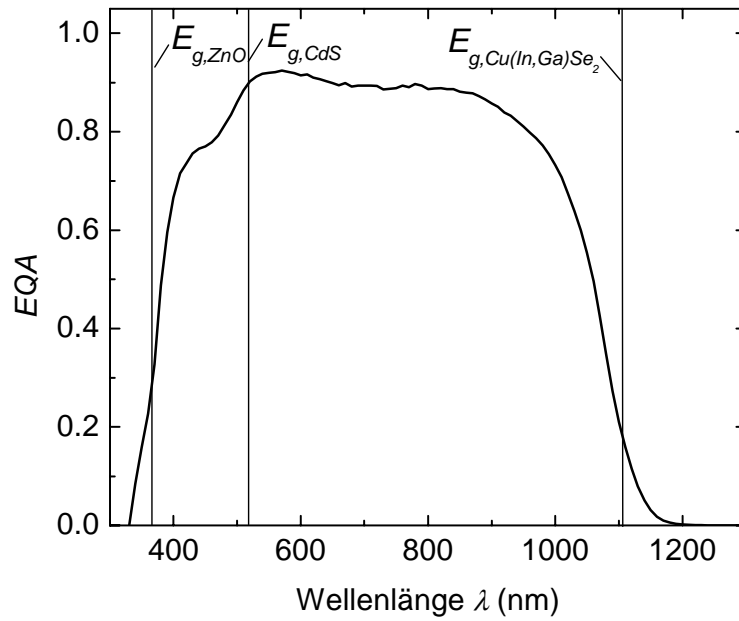


Abbildung 5.3: Externe Quantenausbeute EQA einer $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzellen. Die Abbildung zeigt auch die Lage der Bandlücken E_g der Fensterschichten ZnO und CdS sowie des $Cu(In,Ga)Se_2$ -Absorbermaterials.

Den Einfluss der Absorption $\alpha(\lambda)$ auf die Eindringtiefe d des einfallenden Lichts beschreibt das Lambert-Beer-Gesetz [68]

$$P_{ph}(\lambda, d) = P_{ph}(\lambda, 0) \exp(-\alpha(\lambda)d). \quad (5.12)$$

In der Gleichung (5.12) steht $P_{ph}(\lambda, 0)$ für die einfallende Lichtleistung der Wellenlänge λ und $P_{ph}(\lambda, d)$ für die Lichtleistung in der Tiefe d des Materials. Bei einem direkten Halbleiter mit parabolischen Bändern lässt sich die Absorption $\alpha(h\nu)$ beschreiben [69] mit

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (5.13)$$

Die Kombination von Gleichung (5.12) und (5.13) zeigt, dass Licht mit einer großen Wellenlänge λ tiefer in die $Cu(In,Ga)Se_2$ -Schicht eindringen kann als kurzwelliges Licht. Die Quantenausbeutemessung erlaubt es also Absorptions- und Sammlungseigenschaften in unterschiedlicher Tiefe der

Solarzelle zu untersuchen. Zudem ist es nach Gleichung (5.13) möglich die Bandlücke E_g des Cu(In,Ga)Se₂-Materials durch die Auftragung von $(EQA h\nu)^2$ über der Energie $h\nu$ zu bestimmen [70]. Die lineare Extrapolation der langwelligen Flanke von $(EQA h\nu)^2$ liefert als Schnittpunkt mit der Energieachse die Bandlücke E_g .

5.2.2 Messtechnik

Die Erzeugung des monochromatischen Lichts zur Quantenausbeutemessung erfolgt durch eine Xenon-Lampe, ein Filterrad und einen Doppelmonochromator. Die einfallende Licht wird moduliert und dann das Messsignal mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers gemessen. Die Kalibrierung der Lichtintensität erfolgt mit einem Pyrodetektor und einer Silizium-Solarzelle, deren spektrale Empfindlichkeit bekannt ist. Um Schwankungen der Lichtintensität während der Messungen auszugleichen, erfasst eine Referenzdiode über einen Strahlteiler ebenfalls das auf die zu messende Solarzelle treffende Licht. Das Messprogramm korrigiert dann automatisch auftretende Schwankungen der Lichtintensität. Neben der Messung bei Raumtemperatur besteht auch die Möglichkeit, die Proben in einem Kryostat (siehe Messplatz in Abschnitt 5.3.5) zu beleuchten und so temperaturabhängige Quantenausbeutemessung vorzunehmen.

5.3 Admittanzspektroskopie

Die Admittanz gibt die Wechselstromleitfähigkeit eines Systems an. Die Bestimmung der Admittanz dient in dieser Arbeit zu Untersuchung von Störstellen [71]. Als Ersatzschaltbild für der Admittanz einer Diode gilt in dieser Arbeit eine Kapazität C und ein parallel dazu liegender Leitwert G . Für die Admittanz $Y(\omega)$ lässt sich dann schreiben

$$Y(\omega) = G(\omega) + iC(\omega), \quad (5.14)$$

wobei ω der Kreisfrequenz der angelegten Wechselspannung entspricht. Im folgenden beschränken sich die Untersuchungen auf Veränderungen der Kapazität C . Da der Leitwert G über die Kramers-Kronig-Relationen [72] mit der Kapazität C zusammenhängt, könnten die analogen Betrachtungen auch mit Hilfe des dem Leitwerts G erfolgen.

5.3.1 Geometrische Kapazität

Für sehr niedrige Temperaturen wirkt die Solarzelle wie ein Dielektrikum. In diesem Fall ist die Leitfähigkeit so weit erniedrigt, dass bei endlicher Messfrequenz keine freien Ladungsträger zur Kapazität beitragen [73]. Dieser Zustand wird auch als „Ausfrieren“ der Ladungsträger bezeichnet. Für die geometrische Kapazität C_{geo} , die nur von der Ausdehnung d der Solarzelle zwischen Front- und Rückkontakt und von der Dielektrizitätskonstante $\epsilon\epsilon_0$ des Solarzellenmaterials abhängt, gilt

$$C_{geo} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}. \quad (5.15)$$

Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen haben etwa eine Dicke von $d = 2 \mu\text{m}$ und eine mittlere relative Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 10$. So lässt sich eine geometrische Kapazität C_{geo} von etwa 4 nF pro 1 cm² Zellfläche bestimmen.

5.3.2 Raumladungskapazität

Bei moderaten Temperaturen und in Abwesenheit von Störstellen wird die Kapazität der Solarzelle von den Eigenschaften der Raumladungszone ihres p-n-Übergangs dominiert. Die Kapazität der Raumladungszone C_{RLZ} lässt sich mit der Gleichung

$$C_{RLZ} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{w}, \quad (5.16)$$

beschreiben, wobei w für die Raumladungszonenweite steht. Die Weite der Raumladungszone w hängt bei einem einseitigen p-n⁺-Übergang wie er bei Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen vorliegt folgendermaßen von der Dotierung N_A und der Diffusionsspannung V_{bi} im p-Gebiet ab:

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_A} V_{bi}}. \quad (5.17)$$

So ergibt sich für die Kapazität der Raumladungszone C_{RLZ}

$$C_{RLZ} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 q N_A}{2V_{bi}}}, \quad (5.18)$$

sofern die Ladungsträger im untersuchten Temperaturbereich der angelegten Wechselspannung folgen können.

5.3.3 Beitrag einer diskreten Störstelle

Dieser Abschnitt beschreibt den Beitrag einer diskreten Störstelle zu Kapazität der Solarzelle. Der Einfachheit halber beschränkt sich die Bezeichnung der physikalischen Größen auf den Fall eines Akzeptors im p-leitenden Gebiet. Natürlich gelten die Angaben analog auch für andere Konstellationen.

Der Kapazitätsbeitrag eines diskreten Defekts lautet nach Zhota [74]

$$C(\omega) = C_{h\omega} + \frac{C_{l\omega} - C_{h\omega}}{1 + \omega^2 \tau'^2}. \quad (5.19)$$

Diese Gleichung gilt im Gegensatz zu dem Ausdruck in Referenz [75] auch für den Fall, dass die Defektdichte N_t nicht mehr gegen die Dotierung N_A vernachlässigbar ist. Die Kapazitäten $C_{h\omega}$ und $C_{l\omega}$ geben die Höhe der Kapazität im Hoch- und Niedrig-Frequenz-Grenzfall an. Die Kapazität $C_{h\omega}$ entspricht der Raumladungskapazität C_{RLZ} , während $C_{l\omega}$ von der Dotierung und der Dichte der diskreten Störstelle abhängt. Die Zeitkonstante τ' hängt ebenfalls von Defektdichte und Dotierung ab. Für den Grenzfall $N_t \ll N_A$ entspricht τ' der Zeitkonstante τ für die Umladung der Störstelle. Die Zeitkonstante τ lässt sich mit

$$\tau = \frac{1}{\nu_t} \quad (5.20)$$

in einer Grenzfrequenz ν_t überführen. Für Frequenzen $\omega < \omega_0$ ist eine Umladung der diskreten Störstelle und damit ein Kapazitätsbeitrag dieser Störstelle möglich. Die Grenzfrequenz ν_t wird bestimmt durch die Aktivierungsenergie E_A und den Einfangquerschnitt σ_p des Defekts. Mit N_V als effektive Zustandsdichte lässt sich für ν_t schreiben [76]

$$\nu_t = 2N_V \nu_{th} \sigma_p \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right). \quad (5.21)$$

Unter der Voraussetzung eines temperaturunabhängigen Einfangquerschnitt σ_p ergibt sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit von ν_{th} und N_V für die Grenzfrequenz ν_t [77]

$$\nu_t = \xi_0 T^2 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right), \quad (5.22)$$

wobei der Emissionsfaktor ξ_0 mit

$$\xi_0 = \sqrt{6\pi} 4\pi \frac{m_p k^2}{h^3} \sigma_p \quad (5.23)$$

ist. In der Gleichung (5.23) entspricht m_p der effektiven Löchermasse.

5.3.4 Beitrag einer kontinuierliche Defektverteilung

Die Berechnung des Einflusses einer kontinuierlichen Defektverteilung auf die Kapazitätsspektren ist sehr komplex [71,78]. Deshalb basiert die Auswertung der Admittanzspektroskopie in dieser Arbeit auf einem Verfahren von Walter et al. [55], das von einer Kleinsignalnäherung ausgeht. Walter et. al gibt eine Abhängigkeit zwischen der spektralen Defektdichte $D_t(E_\omega)$ der Defektverteilung und der Kapazität C wie folgt an

$$D_t(E_\omega) = - \frac{2V_{bi}^{3/2}}{w\sqrt{q}\sqrt{qV_{bi} - (E_g - E_\omega)}} \frac{dC}{d\omega} \frac{\omega}{kT}. \quad (5.24)$$

Die Defektdichte $D_t(E_\omega)$ ist also direkt proportional zur Ableitung der Kapazität C nach der Kreisfrequenz ω . Ist bei einer festen Temperatur die Kreisfrequenz sehr hoch, dann können nicht alle Defekte der Defektverteilung dieser Frequenz folgen und zur Kapazität beitragen. Nur Defekte mit einer Energie zwischen der sog. Demarkationsenergie E_ω und dem Fermi-niveau E_{Fp} liefern dann einen Beitrag zu Kapazität C . Die Demarkationsenergie lässt E_ω sich aus der Gleichung (5.21) für die Grenzfrequenz bestimmen. Sie beträgt

$$E_\omega = kT \ln \frac{2\sigma_p v_{th} N_V}{\omega}. \quad (5.25)$$

Somit liefert die Gleichung (5.25) die Energieachse der Defektverteilung $D_t(E_\omega)$, die sich mit der Gleichung (5.24) aus der Kapazität C berechnen lässt.

5.3.5 Messtechnik

Die Abbildung 5.4 zeigt den Aufbau des elektrischen Messplatzes, der zur Untersuchung der Admittanz dient. Die mit Goldspitzen kontaktierten Solarzellen können in einem Kryostat durch eine geregelten Heizung und Gegenkühlung mit flüssigem Stickstoff auf eine feste Temperatur im Bereich von 80 bis 440 K gebracht werden. Der Messung der Admittanz erfolgt mit einem Impedanzanalyser HP4192A. In der Regel erfolgt die Messung im Temperaturbereich von 80 bis 360 K und unter einer eingepprägten Wechselspannung von 50 mV im Frequenzbereich von 10^2 bis 10^6 Hz

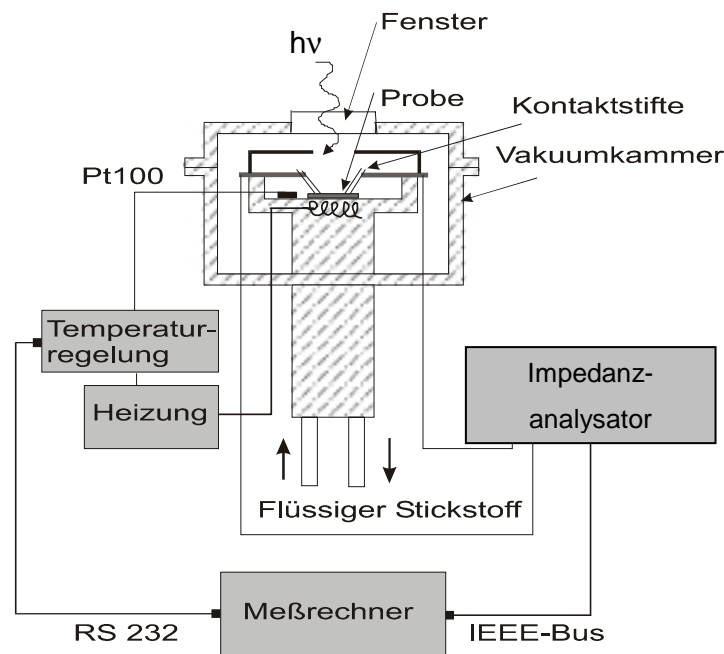


Abbildung 5.4: Aufbau des elektrischen Meßplatzes

5.3.6 Vereinfachtes Modell zur Auswertung der Admittanzspektroskopie

Während der aufwendigen Bestrahlungsexperimente (Kapitel 7) war es nicht immer möglich von jeder Solarzelle ein komplettes Admittanzspektrum aufzunehmen. In diesen Fällen kommt ein vereinfachtes Auswerteverfahren [8] zum Einsatz, das nur zwei Kapazitätswerte (bei 80 und 300 K) benötigt. Unter der Voraussetzung, dass für die Temperatur $T = 80$ K keine tiefen Störstellen zur Kapazität C beitragen, lässt sich die Gleichung (5.18) umformen zu

$$N_A = \frac{2V_{bi}}{q\epsilon\epsilon_0} C^2 (80K). \quad (5.26)$$

Für niedrige Temperaturen trägt also nur die Dotierung N_A zur Kapazität C bei. Für höhere Temperaturen um $T = 300$ K sollte die angelegte Frequenz alle Störstellen im Material umladen können. Somit enthält die Konzentration N_G , die mit

$$N_G = \frac{2V_{bi}}{q\epsilon\epsilon_0} C^2 (300K) \quad (5.27)$$

aus der Kapazität C berechnet wird, sowohl die den Beitrag der Dotierung N_A als auch den Beitrag der Störstellen. Für die Konzentration N_t der Störstellen lässt sich also schreiben

$$N_t = N_G - N_A. \quad (5.28)$$

6 Theoretische Berechnungen von Strahlenschäden

6.1 Strahlenschäden durch Elektronen

Dieser Abschnitt beschreibt die Wechselwirkung von hochenergetischen Elektronen mit dem Targetmaterial $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Diese Wechselwirkung umschließt sowohl die primäre Generation von Frenkelpaaren infolge von direkten Elektronenbestrahlungen (Abschnitt 6.1.1) als auch die sekundäre Erzeugung von Frenkelpaaren durch Stöße von primär verlagerten Atomen mit den umgebenden Targetatome (Abschnitt 6.1.2). In Abbildung 6.1 sind die (a) primären und (b) die sekundären Prozesse, die durch Elektronenbestrahlung bewirkt werden, schematisch dargestellt. Die theoretischen Betrachtungen zu Strahlenschäden durch Elektronen beschränken sich auf die Elektronenenergien 1 und 3 MeV, da diese auch für die experimentellen Untersuchungen verwendet werden.

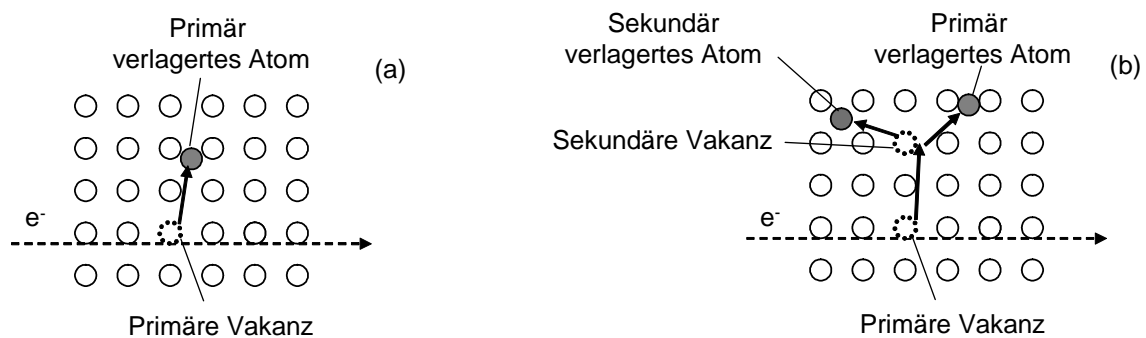


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Stoßvorgänge in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ durch Elektronenbestrahlungen. Unterscheidung zwischen (a) primären direkt durch Elektronen bewirkten Verlagerungen und (b) sekundären Verlagerungen, die durch Stöße von bereits verlagerten Atomen an den Targetatomen verursacht werden.

6.1.1 Elektron-Targetatom-Wechselwirkung

Die relativ schwache Wechselwirkung hochenergetischer Elektronen mit dem Targetmaterial hat zwei Konsequenzen: Erstens, sollte bei einer hochenergetischen Elektronenbestrahlung der größte Teil der Elektronen die Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle durchdringen können. Außerdem ist der Energieübertrag vom Elektron auf ein Targetatom aufgrund der hohen Elektronengeschwindigkeit so gering, dass nur ein unwesentlicher Verlust der kinetischen Energie und kaum eine Richtungsänderung für das auftreffende Elektron entstehen. Diese unwesentliche Beeinflussung der Elektronen durch die Targetatome hat zweitens zur Folge, dass die Stärke der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Targetatomen nicht vom Ort der Wechselwirkung in der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle abhängig ist, sondern von einer räumlich gleichmäßig verteilten Wechselwirkung auszugehen ist.

Die Elektronenenergien E_e von einigen MeV überschreiten den Wert der Elektronenruheenergie von 511 meV. Deshalb muss die Berechnung der primären Strahlenschäden durch Elektronen mit einer Energie E_e von 1 und 3 MeV relativistisch erfolgen. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Elektronen und den Targetatomen im Cu(In,Ga)Se₂ ist durch das Coulombpotential [79] bestimmt. Mott [80] liefert unter Verwendung dieses Potentials den Ausdruck für die Abhängigkeit des relativistischen differentiellen Streuquerschnitts $d\sigma$ vom Ablenkwinkel θ des Elektrons. McKinley und Feshbach [81] vereinfachen diesen Ausdruck zu

$$d\sigma = (1 - \beta^2) \left(1 - \beta^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \pi \alpha \beta \sin \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \right) \right) d\sigma_c \quad (6.1)$$

Der Wert $d\sigma_c$ berechnet sich nach

$$d\sigma_c = \frac{\pi b^2}{4} \cos \frac{\theta}{2} \cos^3 \frac{\theta}{2} d\theta \quad (6.2)$$

und ist abhängig vom Stoßparameter b , dem klassisch berechneten, minimalen Abstand zwischen dem Targetatom und dem einfallenden Elektron. Für den Stoßparameter gilt die Gleichung

$$b = \frac{2Z_2 q^2}{m_e v^2} \quad (6.3)$$

mit Z_2 als Ordnungszahl des getroffenen Targetatoms, m_e als Elektronenruhemasse und v als Elektronengeschwindigkeit. Die Größe β entspricht v/c mit c als Lichtgeschwindigkeit. Sie lässt sich mit den Gleichungen

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (6.4)$$

und

$$E_e = m_e c^2 (\gamma - 1). \quad (6.5)$$

auf die Elektronenenergie E_e zurückführen.

Die Energie E_T , die beim Zusammentreffen von Elektron und Targetatom übertragen wird, ist durch die Beziehung

$$E_T = E_{Tm} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (6.6)$$

gegeben [82]. Der Energieübertrag E_T vom Elektron auf das Targetatom hängt dabei vom Ablenkwinkel θ des Elektrons und von der maximal übertragbaren Energie E_{Tm} ab. Für die maximal vom Elektron auf das Targetatom transferierte Energie E_{Tm} gilt der Ausdruck [82]

$$E_{Tm} = 2 \frac{m_e}{M_2} \frac{1}{m_e c^2} (E_e + 2m_e c^2) E_e. \quad (6.7)$$

In die Gleichung (6.7) gehen vor allem die Masse M_2 des Targetatoms und Elektronenenergie E_e ein. Die berechneten Werte für E_{Tm} zeigt die Tabelle 6.1 für alle Atomsorten im Cu(In,Ga)Se₂.

Unter Verwendung der Gleichung (6.6) lässt sich nun für den differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma$ hochenergetischer Elektronen [82] die Gleichung

$$d\sigma = \frac{\pi b^2}{4\gamma} E_{Tm} \left[1 - \beta^2 \frac{E_T}{E_{Tm}} + \pi\alpha\beta \left\{ \sqrt{\frac{E_T}{E_{Tm}}} - \frac{E_T}{E_{Tm}} \right\} \right] \frac{dE_T}{E_T^2} \quad (6.8)$$

angeben, wobei $\alpha = Z_2/137$ ist.

Abbildung 6.2 zeigt die Abhängigkeit des differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma$ vom Energieübertrag E_T für die Bestrahlung von Selen-Atomen mit 1- bzw. 3-MeV Elektronen.

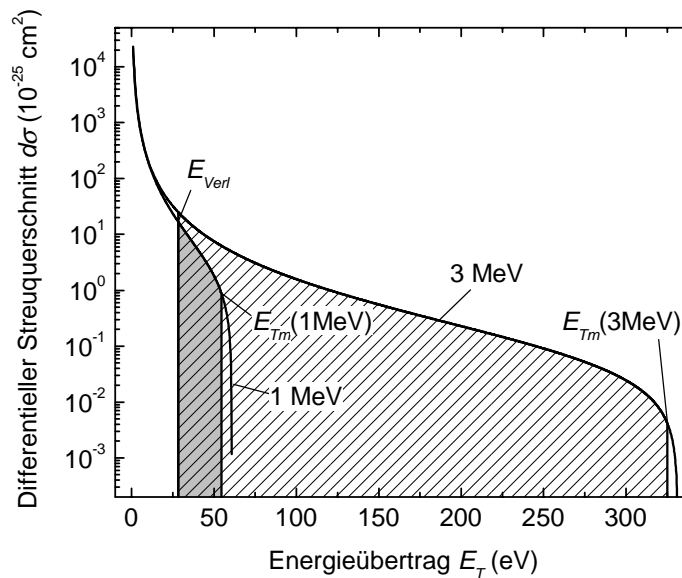


Abbildung 6.2: Differentieller Streuquerschnitt $d\sigma$ bei der Elektronenbestrahlung von Selen-Atomen aufgetragen über dem Energieübertrag E_T . Die durchgezogenen Linien zeigen die Abhängigkeit von $d\sigma$ nach einer 3-MeV- bzw. 1-MeV-Elektronenbestrahlung. Die dunkel hinterlegte bzw. schraffierte Fläche zwischen den Energiewert für die Verlagerungsschwelle E_{Verl} und den maximalen Energieübertrag E_{Tm} entspricht dem Verlagerungsquerschnitt σ_V für Selen-Atome durch 1- bzw. 3-MeV-Elektronen.

Die Berechnung des Verlagerungsquerschnitts σ_V , d.h. des Anteils des Streuquerschnitts σ , der tatsächlich eine Verlagerung von Atomen nach sich zieht, erfolgt mit der Gleichung

$$\sigma_V = \int_{E_{Verl}}^{E_{Tm}} d\sigma \quad (6.9)$$

durch Integration des differentiellen Streuquerschnitts $d\sigma$ über den Energieübertrag E_T beginnend bei der Verlagerungsenergie E_{Verl} und endend bei einem maximalen Energieübertrag E_{Tm} (vgl. dunkel hinterlegte bzw. schraffierte Fläche in Abbildung 6.2). Die Verlagerungsenergie E_{Verl} ist definiert als die Energie, die mindestens notwendig ist, um ein Atom von seinem Gitterplatz zu entfernen. Die Bestimmung dieser Energie erfolgt durch ein Modell von Van Vechten [83].

Tabelle 6.1: Die Tabelle beinhaltet die wichtigsten Parameter zur Berechnung der Verlagerungsraten nach der Bestrahlung mit Elektronen: Den maximaler Energieübertrag E_{Tm} vom Elektron auf das jeweilige Targetatom für 1- und 3-MeV-Elektronenbestrahlungen, die Bildungsenthalpien von Vakanzen $\Delta H(V_A)$ und Zwischengitteratomen $\Delta H(A_i)$ sowie die Verlagerungsenergie E_{Verl} der vorkommenden Atomsorten im Cu(In,Ga)Se₂

Atom- sorte A	maximaler Energieübertrag E_{Tm} (eV)		Bildungsenthalpie einer Vakanz $\Delta H(V_A)$ (eV)	Bildungsenthalpie eines Zwischengitteratoms $\Delta H(A_i)$ (eV)	Verlagerungs- energie E_{Verl} (eV)
	1 MeV	3 MeV			
	Cu	67.7	403.9	2.6	4.4
In	37.5	223.6	2.8	9.1	15.6
Ga	61.7	368.1	2.7	6.9	12.4
Se	54.5	325.1	2.4	22.4	28.5

Demnach entspricht E_{Verl} der Enthalpie $\Delta H(A)$, die zur Erzeugung eines Frenkelpaars einer Atomsorte A nötig ist. Diese Enthalpie setzt sich aus der Enthalpie $\Delta H(V_A)$ zur Bildung einer Vakanz V_A , aus der Enthalpie $\Delta H(A_i)$ zur Bildung eines Zwischengitteratoms A_i und aus der Energie E_L zur Verbiegung des Gitters beim Erzeugen des Frenkelpaars zusammen. Diese Abschätzung wurde erstmals von Jasenek [8] auf das Materialsystem Cu(In,Ga)Se₂ angewendet. Mit dem „Makroskopischen Kavitätsmodells“ liefert Van Vechten und Phillips [84,85] ein Modell

zur Berechnung der Bildungsenthalpie $\Delta H(V_A)$ einer Vakanz, mit dem „Dielektrischen Zweibandmodell“ [86,87] zur Berechnung der Bildungsenthalpie eines Zwischengitteratoms $\Delta H(A_i)$.

Neumann [88] verwendet die theoretischen Grundlagen von Van Vechten und Phillips und bestimmt die entsprechenden Bildungsenthalpien von Vakanzen und Zwischengitteratomen in Cu(In,Ga)Se_2 . Die Tabelle 6.1 präsentiert eine Zusammenstellung der berechneten Bildungsenthalpien. Die Energie E_L zur Verbiegung des Gitters schätzt Van Vechten [83] als das hundertfache der Energie eines Phonons am Rand der Brillouin-Zone ab. Bei Zugrundelegung der Energie eines longitudinal optischen Phonons [89,90] ergibt sich für E_L ein Wert von 2.8 eV.

Tabelle 6.2: Berechnete Parameter, die die primären Strahlenschäden nach 1- bzw. 3-MeV-Elektronenbestrahlungen beschreiben: Verlagerungsquerschnitt σ_V für die Atome in Cu(In,Ga)Se_2 , Atomdichte der verschiedenen Atomsorten δ_A in Cu(In,Ga)Se_2 , Anzahl der primär durch Elektronen erzeugten Verlagerungen ν_e^p (pro Elektron)

Atom- sorte	Ververlagerungsquerschnitt σ_V (10^{-23}cm^2)		Atomdichte δ_A (10^{21}cm^{-3})	Anzahl primär erzeugter Frenkelpaare ν_e^p (‰)	
	1 MeV	3 MeV		1-MeV	3-MeV
Cu	13.7	17.7	14.2	0.389	0.503
In	6.1	15.6	5.0	0.062	0.156
Ga	9.6	14.1	4.7	0.090	0.133
Se	1.6	5.52	22.9	0.071	0.252
Gesamt				0.612	1.043

Die Gesamtenthalpien zur Bildung eines Frenkelpaares (=Ververlagerungsenergie E_{verl}) für alle Cu(In,Ga)Se_2 -Atomsorten sind ebenfalls in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Unter Verwendung der ermittelten Verlagerungsenergien E_{verl} lässt sich nun der Verlagerungsquerschnitt σ_V berechnen. Tabelle 6.2 gibt die entsprechenden Werte für Elektronen einer Energie von 1 bzw. 3 MeV wieder. Die Multiplikation des Verlagerungsquerschnittes σ_V mit der Atomdichte δ_A der jeweiligen Atomsorte liefert die primäre Verlagerungsrate γ_e^p , d. h. die Anzahl von Frenkelpaaren, die primär pro Elektron und Längeneinheit erzeugt werden. Zur Berechnung der Atomdichte sind die

jeweiligen Anteile der Atome im Cu(In,Ga)Se₂ (Kupfer 25 at%, Indium 16 at%, Gallium 9 at%, Selen 50 at%), die Molare Masse M_{mol} der Atomsorte und die Gesamtdichte ($\delta = 6 \text{ g/cm}^3$) des Materials zu berücksichtigen.

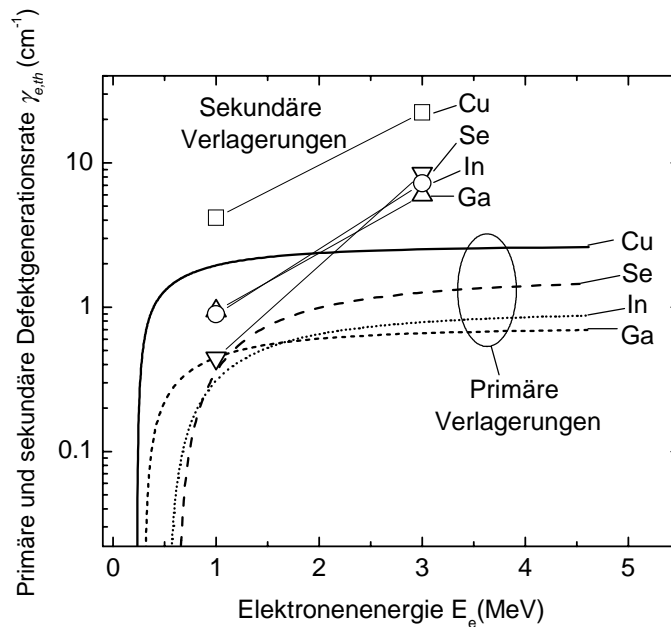


Abbildung 6.3: Die Defektgenerationsraten von Kupfer-, Selen-, Indium- und Gallium-Atomen in Cu(In,Ga)Se₂ nach Bestrahlung mit Elektronen verschiedener relativistisch zu behandelnder Energien. Die Graphen bezeichnen die primäre Rate, die offenen Symbole zum Vergleich die sekundäre Verlagerungsrate für die Bestrahlung mit 1- und 3-MeV-Elektronen.

Die Abbildung 6.3 zeigt die Abhängigkeit der primären Verlagerungsrate γ_e^p von der Elektronenenergie E_e . Die Darstellung berücksichtigt die jeweiligen Anteile der Frenkelpaarsorten (beruhend auf der Verlagerung von Kupfer, Indium, Gallium, Selen). Die gesamte primäre Verlagerungsraten γ_e^p für die Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen beträgt 3.06 cm^{-1} und für die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen 5.22 cm^{-1} . Aus den Verlagerungsraten γ_e^p lassen sich für die in dieser Arbeit wichtigen Elektronenenergien bei Annahme einer Cu(In,Ga)Se₂-Schichtdicke von $d = 2 \text{ }\mu\text{m}$ die Anzahl der primären, pro Elektron erzeugten Frenkelpaare ν_e^p bestimmen. Der Gesamtwert ν_e^p als auch die Einzelbeträge für die verschiedenen Frenkelpaar-Arten liefert die Tabelle 6.2. Die Kupfer-Frenkelpaare bilden aufgrund der niedrigen Verlagerungsenergie E_{Verl} von

Kupferatomen mit etwa der Hälfte der gesamten Frenkelpaare den bei weitem größten Anteil der Verlagerungen im Cu(In,Ga)Se_2 , und dies sowohl für 1- als auch für 3-MeV-Elektronenbestrahlungen.

6.1.2 Targetatom-Targetatom-Wechselwirkung

Ist die Energie E_T des durch Elektronen primär verlagerten Atoms größer als die Verlagerungsenergie E_{Verl} der umgebenden Atome, so kann das primär versetzte Atom solange weitere Atome von den Gitterplätzen entfernen bis seine Energie unter die Verlagerungsschwelle sinkt. Im Folgenden wird die Gesamtheit der durch ein primär verlagertes Atom verursachten Schädigung als sekundäre Schädigung ν_e^s bezeichnet. Diese Schädigung beinhaltet auch die Verlagerungen, die sekundär versetzte Atome erneut bewirken.

Das Monte-Carlo-Programm TRIM [91] ermöglicht die Berechnung der sekundären Schädigung, indem es die Wechselwirkung der primär verlagerten Atome mit dem umgebenden Cu(In,Ga)Se_2 simuliert. Den folgenden Simulationen liegt die Annahme einer abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung zugrunde. Das Programm liefert Angaben über die Menge der generierten Frenkelpaare sowie über deren räumliche Verteilungen. Außerdem ermöglicht TRIM nicht nur die Simulation der Bestrahlung mit einer festen Energie, sondern auch mit Energieverteilungen. So lässt sich auch die Wirkung des Beschusses mit primär verlagerten Atomen untersuchen. Die Abbildung 6.4 illustriert das Vorgehen.

Aus den analytischen Berechnungen in Abschnitt 6.1.1 wird sowohl die Anzahl primär versetzter Atome als auch deren Energieverteilung bestimmt. Diese Angaben dienen als Eingangsparameter für die TRIM-Simulation. Allerdings muss die Schädigung, die jede einzelne verlagerte Atomsorte bewirkt, einzeln berechnet und anschließend je nach Anteil im Cu(In,Ga)Se_2 zur Gesamtschädigung zusammengefasst werden. Die Simulation der sekundären Schädigung mit dem Programm TRIM liefert außerdem die räumliche Verteilung der Vakanzen, die durch den Einschuss des primär verlagerten Atoms verursacht werden.

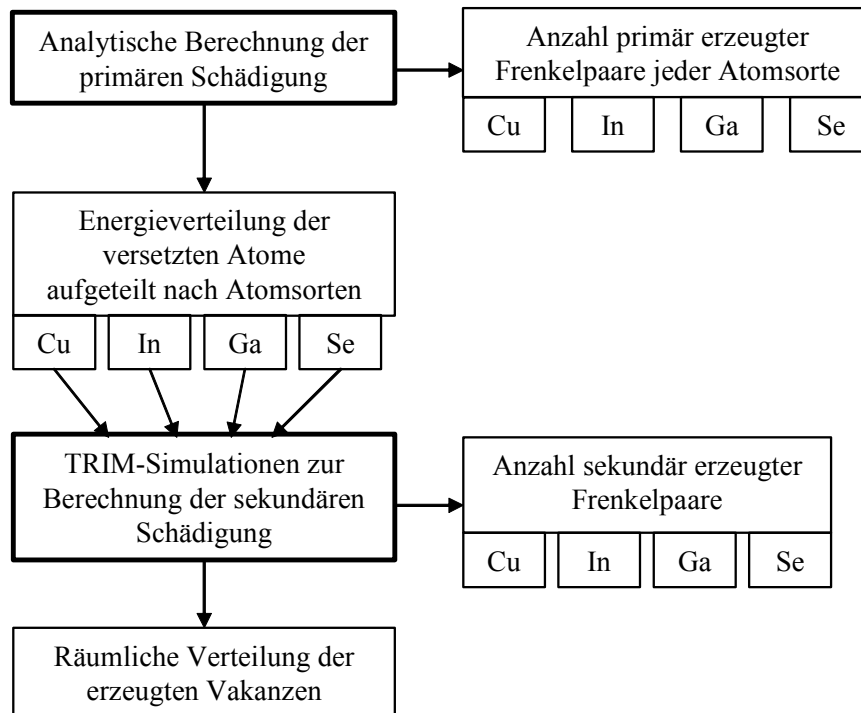


Abbildung 6.4: Verfahren zur Berechnung der primären und sekundären Schädigung in Cu(In,Ga)Se_2

Als weitere Parameter dienen in der TRIM-Simulation die Dichte δ und die Zusammensetzung von Cu(In,Ga)Se_2 , die Verlagerungsenergien E_{Verl} der Atomsorten und Bindungsenergien E_B der Atome an ihre Gitterplätze. Die Dichte und die Zusammensetzung von Cu(In,Ga)Se_2 sind im vorherigen Kapitel erwähnt und die Verlagerungsenergien E_{Verl} in Tabelle 6.1 zusammengefasst wurden. Die Bindungsenergie E_B von Atomen an ihren Gitterplatz kann mit der Bildungsenthalpie $\Delta H(V_A)$ von Vakanzen auf den entsprechenden Gitterplätzen gleichgesetzt werden. Die Werte für diese Enthalpien finden sich ebenfalls in Tabelle 6.1.

Abbildung 6.5 demonstriert als Beispiel die örtliche Verteilung von Vakanzen, die durch verlagerte Kupferatome erzeugt wurden. Die Verlagerung der Kupferatome rührt von der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen her. Die räumliche Verteilung, die Abbildung 6.5 suggeriert, ist nicht wirklich vorhanden, da ja laut Abschnitt 6.1 die primäre Verlagerung, die das sekundäre Verlagerungsereignis auslöst, überall in der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht verteilt stattfindet. Es ist nur die räumliche Korrelation von Ereignissen interessant, die durch ein einziges primäres Ereignis in Gang

gebracht wird, d. h. in diesem Fall durch die primäre Versetzung eines Kupferatoms durch ein Elektron im $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

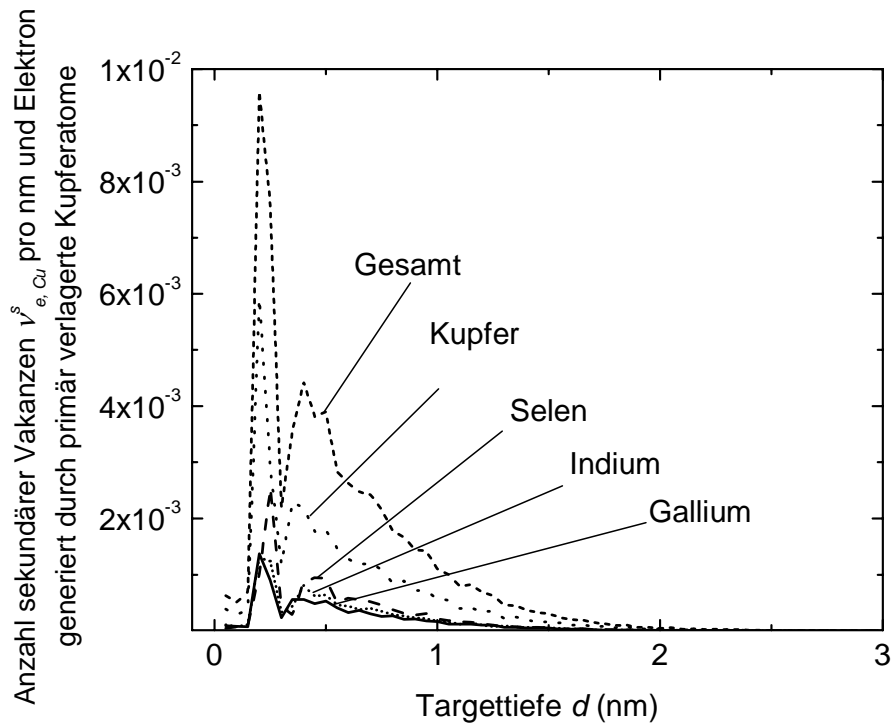


Abbildung 6.5: Tiefenverteilung von Vakanzen im $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, verursacht durch Kupferatome, die bei einer 3-MeV-Elektronenbestrahlungen verlagert wurden (normiert auf ein Elektron). Der Gesamtbetrag an sekundär erzeugten Vakanzen ist in die Beiträge von Kupfer-, Indium-, Gallium- und Selenvakanzen unterteilt.

Die absolute Anzahl ν_e^s von Frenkelpaaren, die sekundär pro Elektron in einer $2\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht nach Bestrahlungen mit 1- und 3-MeV-Elektronen erzeugt werden, sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. In Klammern ist zum Vergleich die Anzahl von Frenkelpaaren aus der primären Schädigung aufgezeigt. Die Tabelle gibt außerdem die Beträge der einzelnen Frenkelpaararten an. Nun kann auch die Gesamtanzahl der in einer $2\ \mu\text{m}$ dicken $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht durch ein Elektron produzierten Frenkelpaare bestimmt werden (ebenfalls in Tabelle 6.3 zu sehen).

Tabelle 6.3: Anzahl ν_e^s sekundärer, durch Elektronen erzeugter Frenkelpaare und Gesamtanzahl ν_e aller durch Elektronen erzeugten Frenkelpaare in Cu(In,Ga)Se₂ (jeweils normiert auf ein Elektron). Die in Spalte 2 und 3 in Klammern angegebenen Werte entsprechen der Anzahl primär erzeugter Frenkelpaare.

Frenkelpaarart	Anzahl ν_e^s sekundär (primär) erzeugter Frenkelpaare pro Elektron (‰)		Gesamtzahl ν_e erzeugter Frenkelpaare pro Elektron (‰)	
	1 MeV	3 MeV	1 MeV	3 MeV
	Kupfer	0.83 (0.389)	4.47 (0.503)	1.22
Indium	0.18 (0.062)	1.44 (0.156)	0.24	1.60
Gallium	0.19 (0.090)	1.19 (0.133)	0.28	1.32
Selen	0.09 (0.071)	1.73 (0.252)	0.16	1.98
Gesamt- Frenkelpaare	1.29 (0.612)	8.83 (1.043)	1.90	9.87

Mit der Beziehung

$$\gamma_{e,th} = \nu_e / d \quad (6.10)$$

kann nun zusammenfassend die Verlagerungsrate $\gamma_{e,th}$ für die Elektronenbestrahlung berechnet werden, wobei ν_e die Gesamtzahl der Verlagerungen in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht und $d = 2 \mu\text{m}$ die Dicke der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht ist. Die Berechnung liefert eine theoretische Verlagerungsrate $\gamma_{e,th}$ von 9.5 cm^{-1} für die 1-MeV-Elektronenbestrahlungen sowie eine Rate $\gamma_{e,th}$ von 49.35 cm^{-1} für die 3-MeV-Bestrahlungen. Der Vergleich von primärer und sekundärer Verlagerungsrate (Abbildung 6.3) zeigt, dass die überwiegende Anzahl der Verlagerungen aus dem sekundären Schädigungsprozess stammt. Aufgrund der relativ niedrigen Verlagerungsenergie E_{Verl} für Kupferatome besteht der größte Teil der im Cu(In,Ga)Se₂ generierten Defekte aus Kupfer-Vakanzen. In den Bestrahlungsexperimenten sollten also im überwiegenden Maße Kupfer-Vakanzen entstehen. Theoretische Berechnungen weisen der Kupfer-Vakanz eine sehr niedrigen

Aktivierungsenergie von etwa 30 meV zu [92]. Dies bedeutet, dass die in den Bestrahlungsexperimenten detektierten tiefen Defekte (bei 300 und 500 meV, siehe Abschnitt 7.1.4) nicht mit Kupfer-Vakanzen zu erklären sind. Vielmehr liegt der Verdacht nahe, dass die in der Admittanzspektroskopie beobachteten N2- und N3-Defekte auf Defektkomplexen beruhen, die aus mehreren Defekten bestehen. Untersuchungen zur Bestimmung möglichen Defektkomplexformationen finden sich in den Referenzen [92,93].

Dieser Arbeit berücksichtigt bei der Berechnungen von Strahlenschäden im Cu(In,Ga)Se₂ im Gegensatz zu früheren Untersuchungen [8] den Einfluss von sekundären Verlagerungsprozessen. Trotz dieser Berücksichtigung unterscheiden sich die berechneten theoretischen Verlagerungsraten $\gamma_{e,th}$ etwa um den Faktor 2000 von den experimentell bestimmten Defektgenerationsraten γ_e für tiefe Defekte (0.004 cm⁻¹ und 0.02 cm⁻¹ für 1- und 3-MeV-Bestrahlungen, siehe Abschnitt 7.1.5). Diese Diskrepanz lässt die Vermutung zu, dass die Einzeldefekte, deren Erzeugung hier theoretisch betrachtet wurde, nur die Vorstufe zur Bildung von Defektkomplexen darstellen, die dann experimentell detektierbar sind. Eine Voraussetzung zur Bildung von Defektkomplexen ist die räumliche Nähe der erzeugten Einzeldefekte zueinander. Deshalb betrachtet der nächste Abschnitt die räumliche Korrelation der strahlungsinduzierten Einzeldefekte.

6.1.3 Räumliche Korrelation der Defektgeneration

Ein Maß für diese räumliche Korrelation von Defekten stellt die sog. Kaskadengröße n_K dar. Die Kaskadengröße n_K entspricht der Anzahl von Frenkelpaaren, die durch ein primäres Ereignis, d. h. durch die primäre Verlagerung eines Targetatoms ausgelöst wird. Die Abbildung 6.6(a) zeigt die absolute Häufigkeit Ω_K der Kaskadengrößen n_K pro einfallendem Elektron für die 1- bzw. 3-MeV-Elektronenbestrahlungen einer 2 μ m dicken Cu(In,Ga)Se₂-Schicht.

In der Abbildung 6.6(b) ist das Produkt $\Omega_K n_K$ über der Kaskadengröße n_K aufgetragen. Aus der Abbildung ist also zu entnehmen, wie viele Atome in einer 2 μ m dicken Cu(In,Ga)Se₂-Schicht in Kaskaden einer bestimmten Größe versetzt werden. Die Bestrahlung mit Elektronen einer Energie E_e von 3 MeV bewirkt einen signifikant größeren Anteil an längeren Defektkaskaden als die Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen.

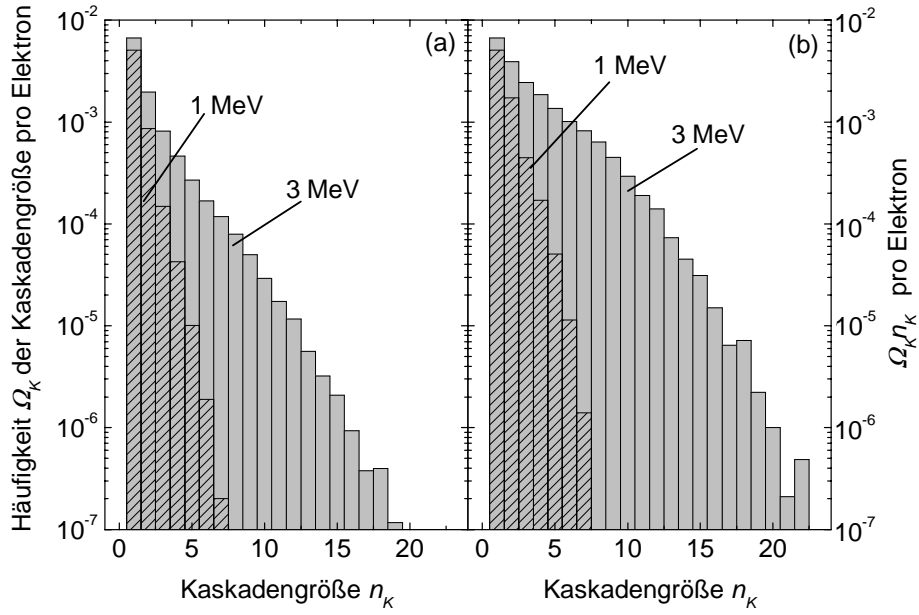


Abbildung 6.6: (a) Häufigkeit Ω_K von Kaskadenlängen, die in einer 2 μm dicken Cu(In,Ga)Se₂-Schicht nach der Bestrahlung mit 1- und 3-MeV-Elektronen pro Elektron verursacht werden. (b) Das Produkt $\Omega_K n_K$ gibt die Anzahl der verlagerten Atome an, die in Kaskaden der Größe n_K erzeugt werden (wieder normiert auf die Bestrahlung mit einem Elektron).

Ein weiteres Kriterium für die räumliche Korrelation von Defekten liegt in der Defektdichte, die in einer Kaskade produziert wird. Zur Bestimmung dieser Defektdichte erfolgt zunächst die Berechnung der Standardabweichungen σ_x , σ_y , σ_z aus den Orten $x_{1...L}$, $y_{1...L}$, $z_{1...L}$ der Defektgeneration einer Kaskade mit der Größe n_K . Diese Werte $x_{1...L}$, $y_{1...L}$, $z_{1...L}$ liefert eine vom TRIM-Programm generierte Datei, wobei die x-Richtung die Einschussrichtung bezeichnet und y- und z-Richtung senkrecht zur x-Richtung liegen. Der „Beschuss“ durch das primär verlagerte Atom erfolgt in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht gleich verteilt und die Richtung der primär verlagerten Atome ist durch die Winkelverteilung des Rutherfordstreuquerschnitts gegeben, was hier aber nicht beachtet wird. Die Standardabweichungen σ_x , σ_y , σ_z der Einzelkaskaden der Größe n_K werden durch Mittelung auf eine mittlere Standardabweichung $\bar{\sigma}_x$, $\bar{\sigma}_y$, $\bar{\sigma}_z$ für eine Kaskadengröße n_K zusammengefasst. Als Dichte $N_{\sigma,K}$ der generierten Vakanzen soll im folgendem nun

$$N_{\sigma,K} = \frac{n_K}{\bar{\sigma}_x \bar{\sigma}_y \bar{\sigma}_z} \quad (6.11)$$

gelten. Die Vakanzen-Dichte $N_{\sigma,K}$ wird für jede primär verlagerte Atomsorte separat bestimmt und mit

$$\bar{N}_{\sigma,K} = \frac{\sum_A N_{\sigma,K}(A) \nu_{e,A}^s}{\nu_e^s} \quad (6.12)$$

zur Gesamtdichte $\bar{N}_{\sigma,K}$ zusammengefasst, wobei $N_{\sigma,K}(A)$ die Vakanzen-Dichte der Atomsorte A ist, und $\nu_{e,A}^s$ den Anteil der sekundären Schädigung angibt, die durch die primär versetzten Atome der Atomsorte A verursacht wurde. In Abbildung 6.7 ist die Dichte $\bar{N}_{\sigma,K}$ als Funktion der Kaskadengröße n_K für die Bestrahlung mit 1- und 3-MeV-Elektronen dargestellt.

Die Vakanzen-Dichte $\bar{N}_{\sigma,K}$ in der Abbildung 6.7 beschreibt die Dichte von Vakanzen, die in einer einzigen Defektkaskade erzeugt werden. Das bedeutet, dass es sich um lokale Dichten rings um den Ort der primären Versetzung durch das Elektron handelt. Diese lokale Dichte ist desto geringer, je höher die ursprüngliche Energie der Elektronen war. Ein Elektron höherer Energie kann mehr Energie auf das primäre verlagerte Atom übertragen. Dieses Atom gibt dann natürlich auch an das nächste Atom mehr Energie weiter. Dies hat zu Folge, dass die Vakanzen, die durch ein primäres Ereignis erzeugt werden, um so weiter verstreut sind, je höher der erste Energieübertrag war. Die Beträge von $\bar{N}_{\sigma,K}$ zeigen, dass der Abstand zwischen den Defekten im Bereich von 0.1 nm liegen. Eine solche Dichte von Defekten sollte eine Interaktion zwischen den Defekten einer Kaskade möglich machen. Damit wäre eine Voraussetzung zur Bildung von Defektkomplexen erfüllt.

Diese Defektkomplexe könnten die Ursache von in der Admittanzspektroskopie detektierten Störstellen sein. Die Überprüfung, ob eine mögliche Anzahl dieser Defektkomplexe mit den experimentellen Werten korreliert, soll folgende Abschätzung liefern: Voraussetzung sei, dass zur Bildung eines Defektkomplexes eine Kaskade aus mindestens 5 Einzeldefekten notwendig ist. Das Verhältnis zwischen der Häufigkeit $\Omega_{nK=1\dots4}$ von Defekten, die aus Kaskaden mit weniger als 5

Einzeldefekten stammen, und der Häufigkeit $\Omega_{n_k \geq 5}$ von Defekten, die aus Kaskaden mit 5 oder mehr Einzeldefekten stammen, beträgt für die 1-MeV-Bestrahlung etwa 120 und für die 3-MeV-Bestrahlung etwa 3. Die Korrektur der theoretischen Verlagerungsraten $\gamma_{e,th}$ um den Quotient $\Omega_{n_k=1..4}/\Omega_{n_k \geq 5}$ liefert die Generationsrate für Defekte, die aus Kaskaden der Größe n_K von 5 und mehr stammen. Diese Rate beträgt für die 1-MeV-Bestrahlung 0.008 cm^{-1} und für 3-MeV-Bestrahlung 16 cm^{-1} . Die Division diese Raten durch die Kaskadengröße $n_K = 5$ ergibt eine grobe Abschätzung für Generationsrate $\gamma_{e,th}^{komplex}$ der Defektkomplexe. Diese Rate beträgt 0.0016 cm^{-1} für die 1-MeV-Bestrahlung und 3.2 cm^{-1} für die 3-MeV-Bestrahlung. Der Vergleich mit den experimentellen Defektgenerationsraten γ_{e,N_2} des N₂-Defekts nach Elektronenbestrahlungen (0.004 bzw. 0.01 cm^{-1} für 1- bzw. 3-MeV-Bestrahlung) zeigt, dass für 1-MeV-Bestrahlungen eine Übereinstimmung der Größenordnung vorliegt, für die 3-MeV-Bestrahlung die theoretisch bestimmte Generationsrate $\gamma_{e,th}^{komplex}$ für Komplexe den experimentellen Vergleichswert γ_{e,N_2} um 2 Größenordnungen überschreitet. Letztendlich beweist die vorgenommene Abschätzung, dass die betrachteten Elektronenbestrahlungen genügend Defekte für die Bildung von Defektkomplexen erzeugen, um die im Experiment beobachteten Defektgenerationsraten zu ermöglichen.

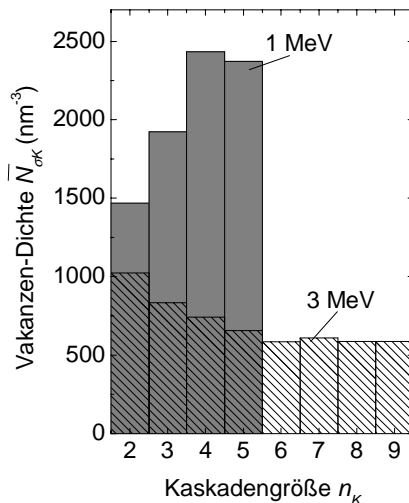


Abbildung 6.7: Die Dichte der Vakanzen, die sekundäre in einer Kaskade der Größe n_K generiert werden. Die Darstellung zeigt die entsprechenden Werte nach der primären Bestrahlung mit 1- und 3-MeV-Elektronen.

Nun besteht natürlich auch die Möglichkeit, dass sich Defektkomplexe aus Defekten bilden, die aus mehreren unabhängigen, primären Verlagerungen stammen. Dazu müssten in einem kleinen

Volumen (in der Größenordnung von beispielsweise einem nm^3) mehrere primäre Treffer eines Elektrons auf ein Targetatom erfolgen. Die geringste in dieser Arbeit untersuchte, primäre Verlagerungsrate γ_e^p haben 1-MeV-Elektronen mit etwa 3 cm^{-1} . Bei einem maximalen Elektronenstrom von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (siehe Abschnitt 7.1) treffen etwa 0.06 Elektronen pro Sekunde auf eine Fläche von einem nm^2 . Unter Berücksichtigung der primären Verlagerungsrate trifft durchschnittlich alle 6×10^7 Sekunden ein Elektron auf ein Targetatom im selben Volumen der Größe 1 nm^3 .

Diese Abschätzung lässt die Diffusionslänge der generierten Punktdefekte unberücksichtigt. Die Autoren der Referenzen [94,95] konnten eine Diffusion von Kupferatomen im $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ nachweisen. Dem gegenüber ist allerdings auch zu bemerken, dass Defekte in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sehr schnell rekombinieren [107].

Ein weiterer Aspekt, der in diesem Zusammenhang zu diskutieren ist, liegt in der hohen Eigendefektdichte des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Die hohe intrinsische Defektdichte im Bereich von einigen 10^{19} cm^{-3} beruht auf der nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [96]. Diese intrinsischen Defekte können natürlich ebenfalls mit den strahlungsgenerierten Defekten in Wechselwirkung treten.

6.2 Strahlenschäden durch Protonen

Bei der theoretischen Betrachtung der Strahlenschäden von Protonen liegt das Hauptaugenmerk auf relativ niedrigen Partikelenergien E_p von 40, 110, 210 und 290 keV. Die Protonenergien sind so gewählt, dass die Hauptschädigung durch die Protonen in definierten Tiefen einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle erfolgt. Außerdem geht dieses Kapitel auch auf hochenergetischen Protonenbestrahlungen mit den Energien 1, 4 und 10 MeV ein. Dazu liegen verlässliche experimentelle Daten aus anderen Arbeiten [97,98] zu Vergleichszwecken vor.

Eine Unterscheidung von primärer und sekundärer Schädigung ist bei der Untersuchung der Strahlenschäden durch Protonen nicht nötig, da die theoretischen Berechnungen als Ganzes mit dem Monte-Carlo-Programm TRIM [91] erfolgen können. Das Programm simuliert die Auswirkung von Protonenbestrahlungen auf die Targetatome einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle, basierend auf der Annahme, dass die Wechselwirkung zwischen dem Proton und dem Targetatom mit dem abgeschirmten Coulomb-Potential beschreibbar ist. TRIM liefert sowohl die Verteilung der Protonen im Targetmaterial als auch die Verteilung der von den Protonen verursachten Vakanzten. Die Parameter der TRIM-Simulation, die denen in den experimentell durchgeführten Untersuchungen entsprechen, sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4: Parameter, die in der TRIM-Simulation verwendet werden, um die Schädigung durch niederenergetische Protonen zu simulieren.

Parameter	ZnO		CdS		Cu(In,Ga)Se ₂			
Schichtdicke x (nm)	350		50		2000			
Dichte δ (g/cm ³)	5.64		5.36		6.00			
	Zn	O	Cd	S	Cu	In	Ga	Se
Verlagerungsenergie E_{verl} (eV)	20	20	20	20	9.8	15.6	12.4	28.5
Bindungsenergie E_B (eV)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.6	2.8	2.7	2.4

In der TRIM-Simulation wird vorausgesetzt, dass die Protonen senkrecht zur Oberfläche durch die Fensterschicht in die Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle eindringen. Die Absorberschicht ist 2 µm dick, die Fensterschicht besteht aus einer 350 nm dicken ZnO- und aus einer 50 nm dicken CdS-Schicht. Die Verlagerungsenergien E_{Verl} und die Bindungsenergien E_B der Atome im Cu(In,Ga)Se₂ sind dem Abschnitt 6.1.2 entnommen. Die entsprechenden Werte für ZnO und CdS zeigt die Tabelle 6.4.

6.2.1 Niederenergetischen Protonenbestrahlungen

Die Abbildung 6.1 stellt die Verteilung aller durch Protonen erzeugten Vakanzen in einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle nach der Bestrahlung mit 40-, 110-, 210- und 290-keV-Protonen dar. Die grau hinterlegten Flächen in der Abbildung 6.8 symbolisieren die Fensterschichten aus ZnO und CdS. Die Abbildung demonstriert, dass der Ort maximaler Schädigung x_p in unterschiedlichen Tiefen der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle liegt: Die Bestrahlung mit 40-keV Protonen schädigt vor allem die Fensterschichten. Die 110-keV-Protonenbestrahlung verursacht eine Schädigung knapp hinter den Fensterschichten im Cu(In,Ga)Se₂. Das Maximum des Schädigungsprofil nach der Bestrahlung mit 210-keV-Protonen befindet sich etwa in der Mitte der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht, während 290-keV-Protonen die größte Anzahl von Frenkelpaaren in der Nähe des Rückkontakts erzeugen.

Die Integration des Schädigungsprofils über die gesamte Tiefe x der Absorberschicht (2 µm) liefert die absolute Anzahl der pro Proton generierten Frenkelpaare ν_p im Cu(In,Ga)Se₂. In Tabelle 6.5 sind die entsprechenden Werte ν_p zusammengefasst. Unterschieden werden dabei die verschiedenen Frenkelpaararten, wobei zu erkennen ist, dass die Kupfer-Frenkelpaare wieder mit etwa 40 % den größten Anteil der generierten Defekte ausmachen.

Neben der Verteilung der Vakanzen bzw. Frenkelpaare in einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle interessiert auch die Verteilung der in der Solarzelle zurückgebliebenen Protonen, da Protonen in Cu(In,Ga)Se₂ Defekte passivieren können [99]. Wie die Abbildung 6.9 zeigt ist der Ort X_p , an dem die maximale Protonenkonzentration auftritt, um etwa 100 nm in die Tiefe der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht verschoben bezüglich des Ortes der maximalen Defektgeneration x_p (siehe Abbildung 6.8). Allerdings liegen die Gebiete der Schädigung und die Bereiche einer hohen Protonenkonzentration so nah beieinander, dass unter der Voraussetzung einer gewissen Diffusion Protonen auftretende Einzeldefekte teilweise passivieren können.

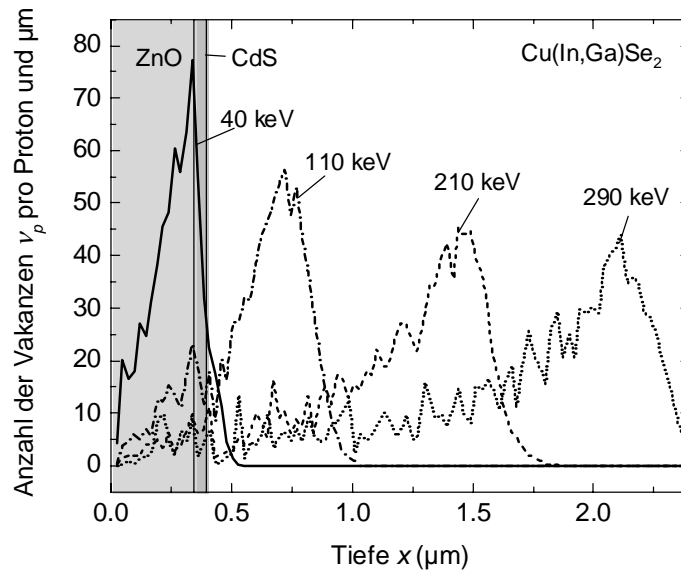


Abbildung 6.8: Verteilung von Vakanzen in einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle nach der Bestrahlung mit Protonen einer Energie von 40, 110, 210 und 290 keV

Tabelle 6.5: Anzahl v_p der in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht durch Protonen generierten Frenkelpaare für die Bestrahlung mit Protonen einer Energie von 40, 110, 210 und 290 keV (auf ein Proton normiert)

Frenkelpaarart	Anzahl der durch ein Proton generierten Frenkelpaare v_p			
	40 keV	110 keV	210 keV	290 keV
Kupfer	0.50	7.67	10.42	12.41
Indium	0.14	3.09	4.37	5.22
Gallium	0.12	2.17	2.94	3.55
Selen	0.21	4.34	6.00	7.48
Gesamt	0.98	17.27	23.74	28.67

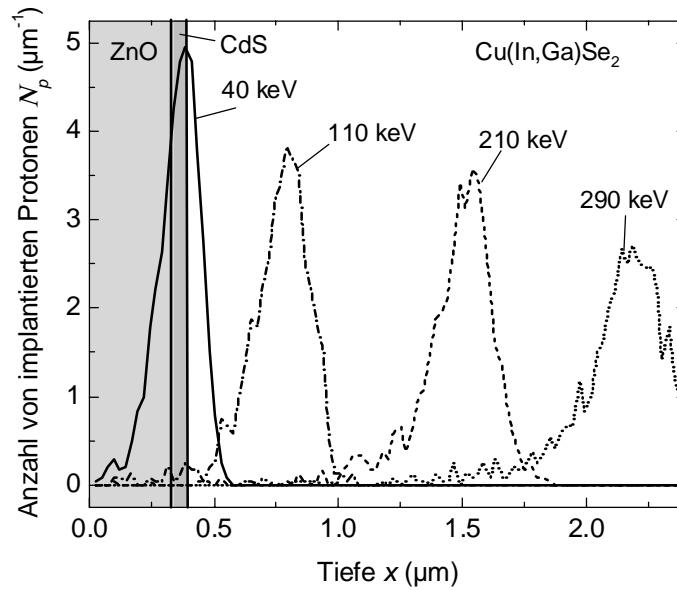


Abbildung 6.9: Verteilung von Protonen in einer Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzelle nach der Bestrahlung mit Protonen einer Energie von 40, 110, 210 und 290 keV. Die Anzahl der implantierten Protonen ist dabei auf die Bestrahlung mit einem Proton normiert.

6.2.2 Hochenergetischen Protonenbestrahlung

Bei einer Bestrahlung von Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen mit Protonen einer Energie E_p von 1, 4 und 10 MeV durchdringen die Protonen die gesamte Solarzelle und sorgen so für eine gleichmäßig in der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht verteilte Schädigung.

In Abbildung 6.10 sind die Verlagerungsraten $\gamma_{p,th}$ von Punktdefekte im Cu(In,Ga)Se_2 für die Bestrahlung mit hochenergetischen Protonen sowie für die Bestrahlung mit niederenergetischen Protonen zum Vergleich aufgetragen. Dabei ist zu bedenken, dass für die Berechnung der Verlagerungsraten die Gesamtschädigung in einer 2 μm dicken Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht berücksichtigt wird. Für Protonenenergien $E_p < 500$ keV sind jedoch die generierten Defekte in der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht nicht gleichmäßig verteilt. Es treten Maxima der Defektgeneration in verschiedenen Tiefen auf, wobei die Defektgenerationsrate in diesen Tiefen die räumlich gemittelte Verlagerungsrate $\gamma_{p,th}$ bei weitem überschreitet.

Über Strahlenschäden durch 4-MeV-Protonen liegen bereits Ergebnisse aus früheren Untersuchungen [8] vor. Obwohl in diesen Untersuchungen die Fensterschichten nicht

berücksichtigt wurden, existiert eine recht gute Übereinstimmung zu den in dieser Arbeit ermittelten theoretischen Verlagerungsraten $\gamma_{p,th}$.

Aus Abbildung 6.10 lässt sich ein generelle Abhängigkeit der Verlagerungsraten $\gamma_{p,th}$ von der Protonenenergie E_p ablesen, die folgendermaßen erklärbar ist: Die Protonenenergien von 40 bis 290 keV sind so niedrig, dass in der Solarzelle eine Abbremsung der Protonen bis zum Stillstand erfolgt. Da der Rutherford-Streuquerschnitt von Protonen mit steigender Protonenenergie abnimmt [100], gibt es die größte Schädigung kurz vor dem Ort, an dem die Protonen zum Stillstand kommen (Vergleich Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9).

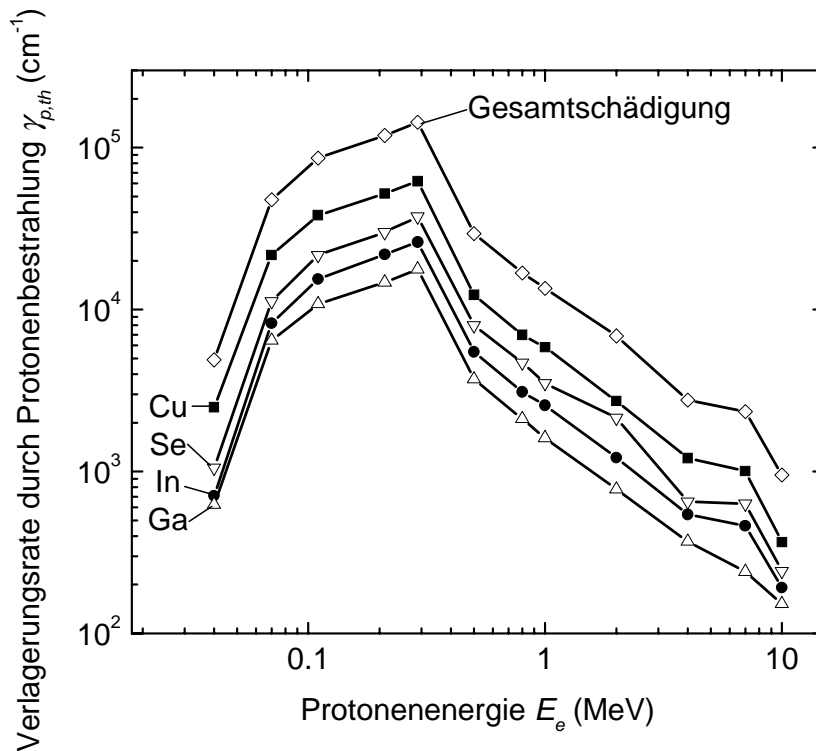


Abbildung 6.10: Verlagerungsrate für Protonenbestrahlung in Cu(In,Ga)Se_2 für verschiedene Protonenenergien. Die Berechnung der Verlagerungsraten setzt die Mittelung der Defektanzahl über die gesamte $2 \mu\text{m}$ dicke Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht voraus. Eine Gleichverteilung der Defekt liegt in Wirklichkeit allerdings nur für Bestrahlungen mit Energie, die größer als 500 keV sind, vor.

Außerdem ist entscheidend, inwieweit das Gebiet, in dem die Protonen die Hauptschädigung verursachen, überhaupt in der Cu(In,Ga)Se_2 -Absorberschicht liegt. Die mit 290-keV-Protonen

bestrahlten Proben haben ihr Schädigungsprofil beinahe vollständig in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht (siehe Abbildung 6.8) und somit den größte Verlagerungsrate $\gamma_{p,th}$. Bei den Bestrahlungen mit den Energien von 500 keV bis 10 MeV bremsen die Protonen nur noch unwesentlich in der Solarzelle ab. In der gesamten Cu(In,Ga)Se₂-Schicht treten Protonen mit der vollen Einschussenergie mit den Targetatomen in Wechselwirkung, und die Wechselwirkung nimmt dann mit zunehmender Protonenenergie entsprechend dem Rutherford-Querschnitt ab. In der Tabelle 6.6 ist zur Vollständigkeit die absolute Anzahl ν_p der in einer 2 μm dicken Cu(In,Ga)Se₂-Schicht pro Proton generierten Frenkelpaare für die hochenergetische Protonenbestrahlung aufgelistet.

Tabelle 6.6: Anzahl ν_p der in einer 2 μm dicken Cu(In,Ga)Se₂-Schicht durch Protonenbestrahlung generierten Frenkelpaare. Die Anzahl der Frenkelpaare ist auf die Bestrahlung mit einem Proton normiert.

Frenkelpaarart V_A, A_i	Anzahl der in der Cu(In,Ga)Se ₂ -Schicht generierten Frenkelpaare (normiert auf ein Proton) ν_p						
	500 keV	800 keV	1 MeV	2 MeV	4 MeV	7 MeV	10 MeV
Kupfer	2.46	1.39	1.17	0.55	0.24	0.20	0.07
Indium	1.09	0.62	0.51	0.24	0.11	0.09	0.04
Gallium	0.74	0.42	0.32	0.16	0.07	0.05	0.03
Selen	1.60	0.94	0.70	0.43	0.13	0.13	0.05
Gesamt	5.89	3.37	2.70	1.38	0.55	0.47	0.19

Aus der Tabelle 6.6 ist abzulesen, dass Protonen vor allem Kupfer-Vakanzen im Cu(In,Ga)Se₂ generieren. Dieser Effekt beruht auf der niedrigen Verlagerungsenergie von Kupfer im Cu(In,Ga)Se₂ und tritt auch bei den Elektronenbestrahlungen auf (siehe Abschnitt 6.1.2). Generell scheint die Kupfer-Vakanz der häufigste Defekt im Cu(In,Ga)Se₂ zu sein [92]. Wie schon in Abschnitt 6.1.2 diskutiert kann aber allein die einzelnen Kupfer-Vakanz aufgrund ihrer niedrigen Aktivierungsenergie E_A (40 meV) nicht die Ursache der in der Admittanzspektroskopie detektierten tiefen Defekten sein (300 meV). So ist es nicht überraschend, dass die theoretischen Verlagerungsraten $\gamma_{p,th}$ (86000, 119000 und 143000 cm^{-1} für die 110-, 210- und 290-keV-

Protonenbestrahlung) die experimentell bestimmte Defektgenerationsrate γ_p für tiefe Defekte (450 cm^{-1} für alle drei Bestrahlungsenergien) bei weitem übersteigt. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch für die Protonenbestrahlung die generierten Einzeldefekte nur die Vorstufe zur Bildung von Defektkomplexen mit hoher Aktivierungsenergie E_A sind. Allerdings ist dazu (a) die räumliche Nähe der Einzeldefekte nötig, und (b) ein gewisser Überschuss an Einzeldefekten, da sicher ein großer Teil der Einzeldefekte relaxiert, bevor die Bildung eines Defektkomplexes erfolgen kann. Der Fakt (b) ist aufgrund der hohen theoretischen Verlagerungsraten $\gamma_{p,th}$ gegeben. Den Fakt (a) diskutiert der nächste Abschnitt.

6.2.3 Räumliche Korrelation der Defektgeneration

Eine weitere wichtige Information über die Defektgeneration durch Protonen liegt in der räumlichen Korrelation der erzeugten Punktdefekte. Die Anzahl der Defekte, deren Erzeugung durch einen einzelnen primären Treffer eines Protons auf ein Targetatom ausgelöst wurde, liefert die Kaskadengröße n_K . In Abbildung 6.11 ist die Häufigkeit Ω_K der Kaskadengrößen n_K sowie das Produkt $\Omega_K n_K$ pro einfallendem Proton für die drei Protonenenergien E_p 110, 210 und 290 keV aufgezeigt. Das Produkt $\Omega_K n_K$ gibt an, wie viele Defekte in Kaskaden der Größe n_K pro Proton generiert werden. Die Abbildung 6.12 liefert ebenfalls die Häufigkeit Ω_K der Kaskadengrößen und das Produkt $\Omega_K n_K$, nur hier für die Bestrahlung mit 1-, 4- und 10-MeV-Protonen. Die Betrachtung der beiden Abbildungen lässt folgende Aussagen zu: Die mittlere Kaskadengröße der Defekterzeugung für die niederenergetische Bestrahlung (110, 210 und 290 keV) liegt etwa bei 13, 18 und 20, während die Bestrahlung mit hochenergetischen Protonen in erster Linie Einzeldefekte verursacht.

Außerdem ist interessant, wie groß die Dichte der Defekte ist, die in einer Kaskade produziert werden. Zur Berechnung dieser Dichte werden zunächst wie in Abschnitt 6.1.3 die Standardabweichungen σ_x , σ_y , σ_z der Orte $x_{1...L}$, $y_{1...L}$, $z_{1...L}$ der Defektgeneration in einer Kaskade der Größe n_K bestimmt. Die Werte $x_{1...L}$, $y_{1...L}$, $z_{1...L}$ liefert eine Datei, die das Programm TRIM während der Simulation generiert.

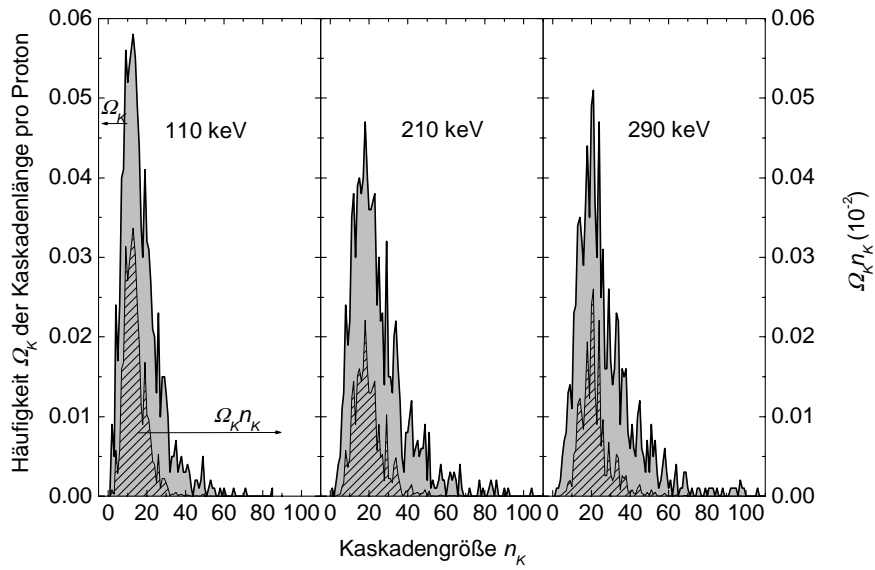


Abbildung 6.11: Die Häufigkeit Ω_K der vorkommenden Kaskadengrößen n_K pro einfallendem Proton für drei verschiedene Protonenenergien 110, 210 und 290 keV. Das Produkt $\Omega_K n_K$ gibt an, wie viele Defekte in Kaskaden der Größe n_K erzeugt werden.

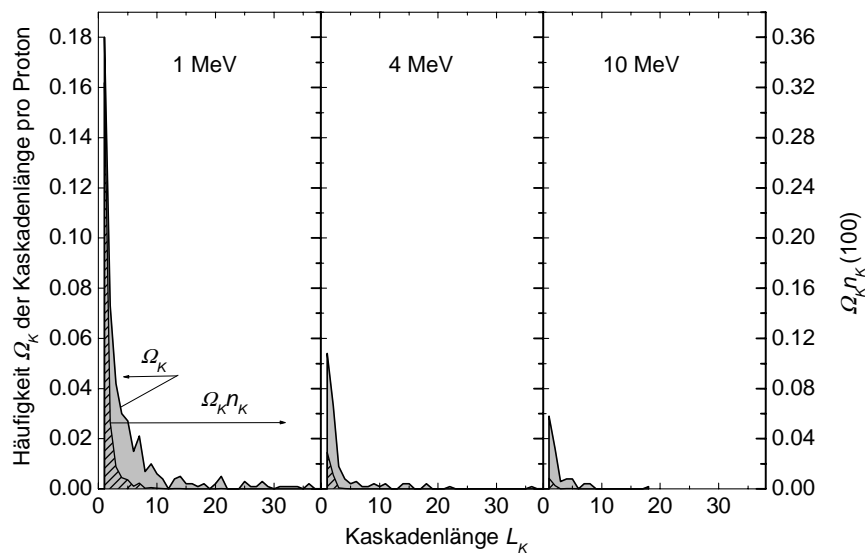


Abbildung 6.12: Absolute Häufigkeit der Kaskadenlängen und das Produkt $\Omega_K n_K$ pro eingeschossenes Proton für die Protonenenergien 1, 4 und 10 MeV

Aus den Standardabweichungen σ_x , σ_y , σ_z einer einzelnen Kaskade wurde durch Mittelung eine mittlere Standardabweichung $\bar{\sigma}_x$, $\bar{\sigma}_y$, $\bar{\sigma}_z$ für alle Kaskaden einer Größe n_K bestimmt. Mit der Gleichung

$$\bar{N}_{\sigma,K} = \frac{n_K}{\bar{\sigma}_x \bar{\sigma}_y \bar{\sigma}_z} \quad (6.13)$$

lässt sich nun die lokale Vakanzen-Dichte $\bar{N}_{\sigma,K}$ für eine Kaskadengröße n_K berechnen. Die Abbildung 6.13 zeigt diese lokale Defektdichte $\bar{N}_{\sigma,K}$ als Funktion der Kaskadengröße n_K für die Bestrahlung mit den Protonenenergie E_p 110, 210 und 290 keV. In der Abbildung sind nur die Werte $\bar{N}_{\sigma,K}$ für die Kaskadengrößen n_K dargestellt, deren Häufigkeit Ω_K wenigstens 10 % der maximalen Häufigkeit ausmacht. Wie die Abbildung zeigt, sinkt die Vakanzen-Dichte $\bar{N}_{\sigma,K}$ mit zunehmender Bestrahlungsenergie E_p .

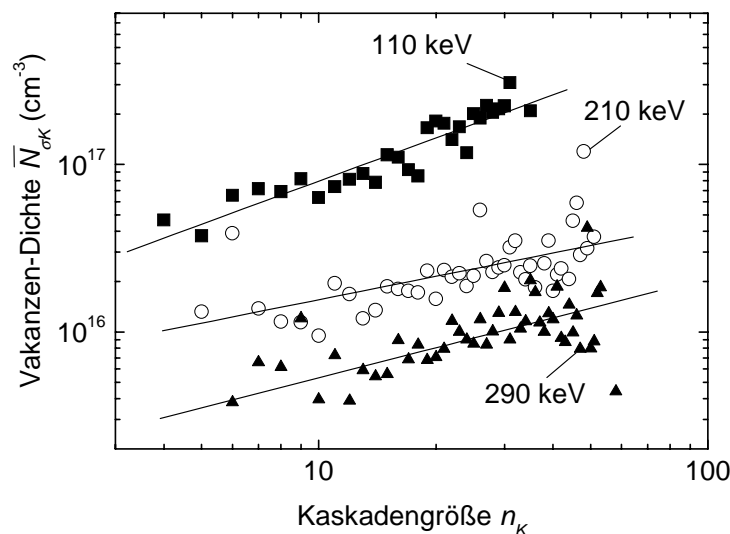


Abbildung 6.13: Vakanzen-Dichten $\bar{N}_{\sigma,K}$, die lokal durch die Defektkaskade der Größe n_K erzeugt werden, für die Bestrahlung mit 110-, 210- und 290-keV-Protonen.

Je mehr Energie durch das Proton in das Material eingebracht wird, desto weiter sind Defekte, die in einer Kaskade erzeugt werden, verstreut. Die Erhöhung der Dichte $\bar{N}_{\sigma,K}$ mit zunehmender Kaskadengröße n_K lässt sich damit erklären, dass zwar die Anzahl der Defekte steigt, aber das

Volumen, in dem sich die Defekte befinden, sich nur unwesentlich erhöht. Hier sei noch einmal darauf hingewiesen, dass sich bei der Vakanzendichte $\bar{N}_{\sigma, \kappa}$ um eine lokale Dichte rings um den Ort des primären Protonentreffers auf ein Targetatom handelt.

Die durch Protonen mit niedriger Energie (110, 210 und 290 keV) in einer Kaskadengrößen erzeugten Defekte reichen ihre Dichte und ihrer Anzahl bei weitem aus, um die Bildung von Defektkomplexen zu ermöglichen.

6.3 Diskussion

Zusammenfassend lassen sich aus den theoretischen Betrachtungen zu Strahlenschäden in Cu(In,Ga)Se₂ durch Protonen und Elektronen folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- (i) Kupfervakanzen und Kupferzwischengitteratome bilden den bei weitem größten Anteil der durch Elektronen und Protonen generierten Defekte in Cu(In,Ga)Se₂ (mindestens 40 Prozent).
- (ii) Der Vergleich von Elektronenbestrahlungen mit 1- und 3-MeV-Elektronen zeigt, dass 3-MeV-Elektronen nicht nur um den Faktor 5 mehr Frenkelpaare generieren als 1-MeV-Elektronen, sondern dass auch die Anzahl der in einer Defektkaskade erzeugten Frenkelpaare für höhere Elektronenenergien steigt. Dies bedeutet, dass nach 3-MeV-Bestrahlungen eine höhere Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Defektkomplexen besteht.
- (iii) Protonen der Energien 110, 210 und 290 keV bremsen vollständig in der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle ab und hinterlassen in verschiedenen Tiefen der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht einen Bereich hoher Schädigung. Bei der Bestrahlung mit 40-keV-Protonen befindet sich das Gebiet der größten Schädigung im Bereich der Fensterschichten der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Die meisten der Protonen einer Energie von 1, 4 und 10 MeV durchdringen die Solarzelle vollständig. Die Erzeugung von primären Defekten durch Protonen der Energien ≥ 1 MeV erfolgt somit räumlich homogen in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht.
- (iv) Die größte Anzahl von Frenkelpaaren in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht erzeugt die Protonenbestrahlung mit den Energien 110 bis 290 keV. Bei der Bestrahlung mit den hochenergetischen Protonen (0.5 bis 10 MeV) reduziert sich die Anzahl der generierten Defekt auf etwa 5% der Defekte, die mit Protonen der Energien 110 bis 290 keV erzeugt werden.
- (v) Die Anzahl der Frenkelpaare, die in einer Kaskade produziert werden, ist ebenfalls für die Bestrahlung mit niederenergetischen Protonen der Energie 110 bis 290 keV am größten. Eine

Kaskade mit mittlerer Größe erzeugt etwa 20 Einzeldefekte. Die Bestrahlung mit 1-, 4- und 10-MeV-Protonen generiert in erster Linie Einzeldefekte. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Defektkomplexen bei Bestrahlung mit niederenergetischen Protonen sehr viel höher als für hochenergetischen Protonenbestrahlungen.

- (vi) Protonen der Energie 110, 210 und 290 keV erzeugen im Bereich des primären Protonentreffers lokale Defektdichten von 10^{16} bis 10^{17} cm^{-3} .
- (vii) Aus dem Vergleich der Elektronen- und Protonenbestrahlungen lässt eine um den Faktor 10000 höhere Defektgenerationsrate für die Protonenbestrahlung erwarten.

Inwieweit die eben genannten theoretischen Vorhersagen zu den tatsächlich im Experiment beobachteten Verhalten passen, soll im nächsten Kapitel geklärt werden.

7 Bestrahlungsexperimente

7.1 Elektronenbestrahlungen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Auswirkungen der hochenergetischen Elektronenbestrahlung auf Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Die Betrachtungen umfassen einerseits die Veränderungen der photovoltaischen Parameter der Solarzellen, also der Leerlaufspannung V_{OC} , des Kurzschlussstroms j_{SC} und des Füllfaktors FF . Andererseits gilt es die Ursachen dieser Veränderungen zu klären. Dazu erfolgt die Untersuchung des Bestrahlungseinflusses auf die Konzentration tiefer Defekte in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht.

Die Bestrahlungsexperimente mit Elektronen erfolgten am DYNAMITRON [101,102] der Universität Stuttgart in einem Dosisbereich ϕ_e von etwa 1×10^{15} bis 4×10^{18} cm⁻². Um eine Erwärmung der Proben zu verhindern, wurden die Solarzellen während der Bestrahlung in einem Kryostat mit flüssigen Stickstoff gekühlt und die Strahlströme mit 1 bis 10 μAcm^{-2} moderat gehalten. Die durchgeführten Messungen der Solarzellenparameter und der Defektdichten erfolgten jeweils vor der Bestrahlung und, wenn möglich, unmittelbar nach der Bestrahlung. Wenn eine sofortige Messung direkt nach der Bestrahlung nicht durchführbar war, lagerten die Proben bis zur Analyse in flüssigem Stickstoff, um ein Ausheilen der Strahlenschäden zu verhindern oder zumindest stark zu verlangsamen.

7.1.1 Photovoltaische Parameter

Die photovoltaischen Parameter Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstrom j_{SC} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η beschreiben die äußeren Eigenschaften der Solarzelle. Die unter dem AM1.5-Standardspektrum [42] gemessenen Hellkennlinien (zur Messmethode siehe Abschnitt 5.1), liefern diese Parameter. Als relative Solarzellenparameter $V_{OC}^{bestr} / V_{OC}^{unbestr}$, $j_{SC}^{bestr} / j_{SC}^{unbestr}$, $FF^{bestr} / FF^{unbestr}$ und $\eta^{bestr} / \eta^{unbestr}$ werden im folgenden die Quotienten aus den Werten der photovoltaischen Parameter nach der Bestrahlung (V_{OC}^{bestr} , j_{SC}^{bestr} , FF^{bestr} , η^{bestr}) und vor der Bestrahlung ($V_{OC}^{unbestr}$, $j_{SC}^{unbestr}$, $FF^{unbestr}$, $\eta^{unbestr}$) bezeichnet.

Die Veränderungen der Solarzellenparameter nach der Bestrahlung mit 1- und 3-MeV-Elektronen sind Abbildung 7.1(a) bzw. Abbildung 7.1(b) dargestellt. Die Degradation des

Wirkungsgrads η nach der Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen ist dominiert durch die Verringerung der Leerlaufspannung V_{OC} , die bei einer Elektronendosis ϕ_e von etwa $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ einsetzt und bei $\phi_e = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ etwa 30 % erreicht. Der Füllfaktor FF wird ebenfalls durch die Bestrahlung beeinflusst, verringert sich aber nur um etwa 10 % bei einer Bestrahlung von $\phi_e = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Der Kurzschlussstrom j_{SC} bleibt im Gegensatz zum Füllfaktor FF und zur Leerlaufspannung V_{OC} unbeeinflusst von der Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen. Die Ergebnisse bestätigen Resultate aus früheren Untersuchungen an 1-MeV-Elektronen-bestrahlten Cu(In,Ga)Se_2 [109].

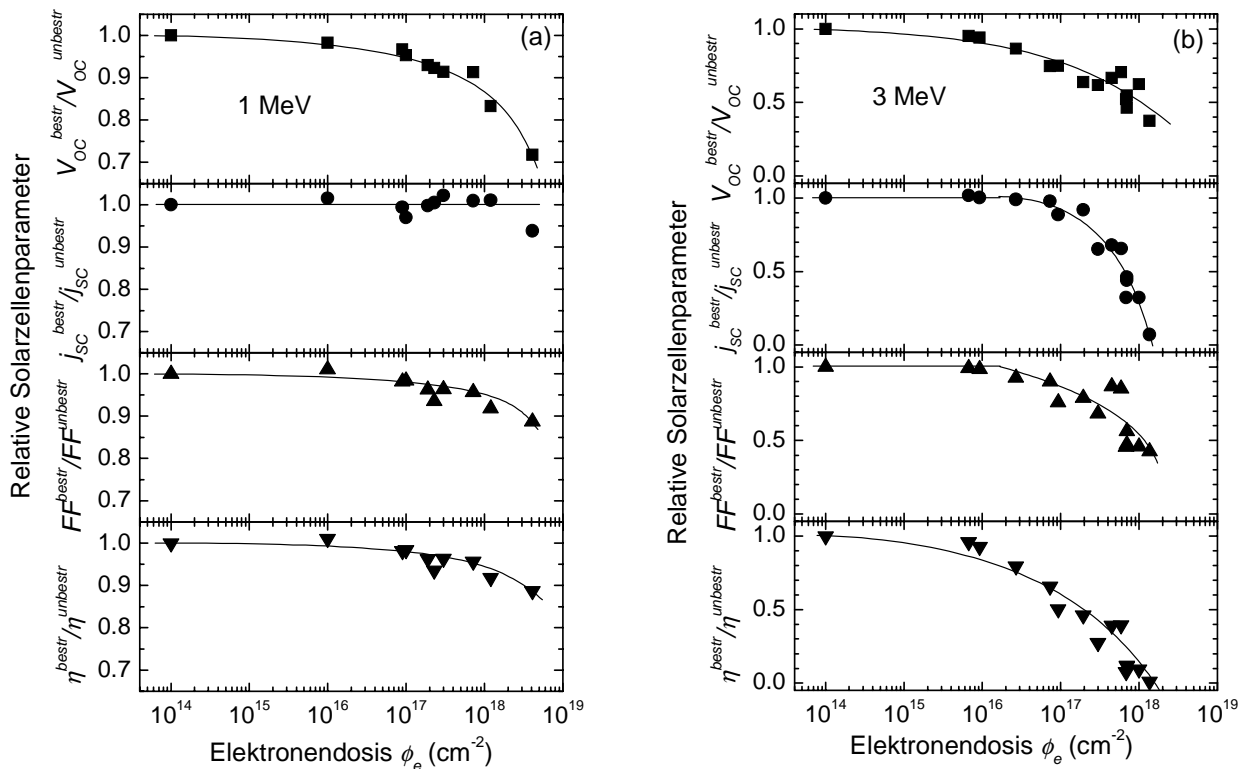


Abbildung 7.1: Verhältnis von Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom, Füllfaktor und Wirkungsgrad vor und nach der Bestrahlung mit 1- und 3-MeV-Elektronen verschiedener Bestrahlungsdosis

Die Degradation der Solarzellenparameter nach der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen zeigt bis zu einer Elektronendosis von $\phi_e = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ einen ähnlichen Verlauf wie die Degradation durch 1-MeV-Elektronenbestrahlungen. Die Abnahme des Wirkungsgrades η wird durch Verringerung

der Leerlaufspannung V_{OC} und des Füllfaktors FF dominiert, wobei die Abnahme der Leerlaufspannung ΔV_{OC} mit etwa 30 % bei $\phi_e = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ etwas größer ist als die des Füllfaktors (etwa 20 %). Für Elektronendosen $\phi_e > 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ tritt zusätzlich zum Rückgang der Leerlaufspannung V_{OC} und des Füllfaktors FF auch eine drastische Degradation des Kurzschlussstroms j_{SC} auf (fast bis zu 100 % bei $\phi_e = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$). Die Reduzierung von Leerlaufspannung V_{OC} und Füllfaktor FF im Niedrig-Dosisbereich $\phi_e < 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ist offenbar durch einen anderen Degradationsmechanismus beeinflusst als die Veränderungen, die für $\phi_e > 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ einsetzen.

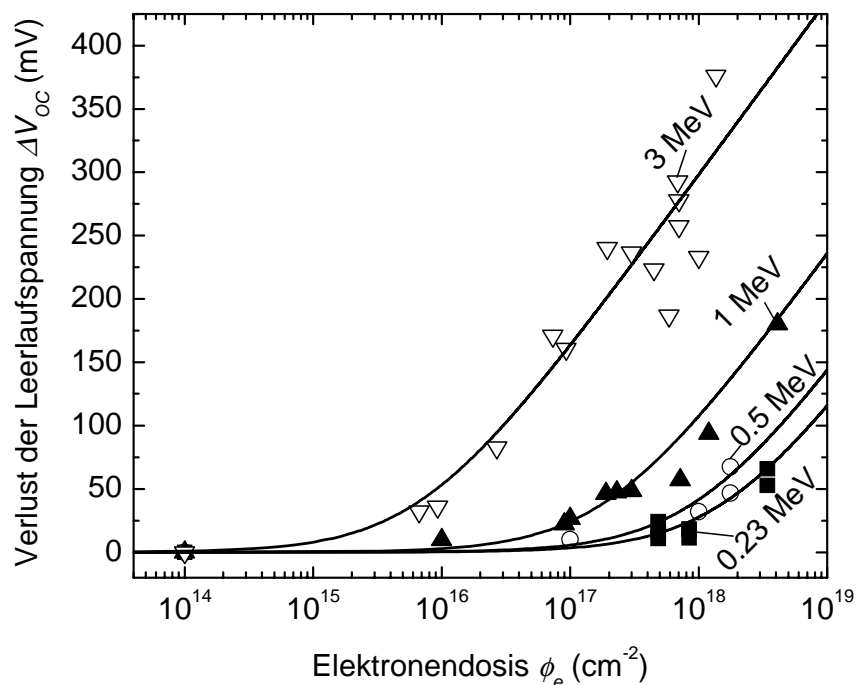


Abbildung 7.2: Verringerung der Leerlaufspannung V_{OC} in Abhängigkeit von der Elektronendosis ϕ_e für die Bestrahlung mit Elektronen einer Energie E_e von 0.23 MeV (volle Vierecke), von 0.5 MeV (offene Kreise), von 1 MeV (volle Dreiecke) und von 3 MeV (offene Dreiecke). Die durchgezogenen Linien entsprechen den Graphen nach Gleichung (7.1).

Der Abschnitt 7.1.2 liefert eine Verlustanalyse zur Füllfaktordegradation. Die Degradation des Kurzschlussstroms j_{SC} betrachtet der Abschnitt 7.1.3 nochmals näher. In diesem Abschnitt erfolgt zunächst die Untersuchung der Dosisabhängigkeit des Leerlaufspannungsverlustes ΔV_{OC} . Zu

Vergleichszwecken werden auch die Ergebnisse von Bestrahlungen mit Elektronen der Energie E_e 0.5 und 0.23 MeV herangezogen, wobei diese Bestrahlungsexperimente den gleichen Versuchsbedingungen unterlagen wie die Experimente mit 1- und 3-MeV-Elektronen. Abbildung 7.2 zeigt die Degradation der Leerlaufspannung V_{OC} unter der Bestrahlung von Elektronen der verschiedenen Energien E_e .

Die Graphen in der Abbildung 7.2 sind den experimentellen Werten nach Gleichung [97]

$$\Delta V_{OC} = \frac{n_i kT}{q} \ln \left(1 + \frac{\phi_e}{\phi_e^*} \right) \quad (7.1)$$

angepasst. In der Gleichung (7.1) ist n_i der Idealität der Solarzelle, die etwa 2 beträgt, und kT/q die thermische Spannung. Die kritische Elektronendosis ϕ_e^* , die in Gleichung (7.1) definiert wird, stellt ein Maß für Stärke der V_{OC} -Degradation in Abbildung 7.2 dar. In der Tabelle 7.1 ist die kritische Dosis ϕ_e^* für alle verwendeten Elektronenenergien erfasst.

Tabelle 7.1: Kritische Dosis ϕ_e^* für die Elektronenbestrahlungen mit den Energien E_e 0.23, 0.5, 1 und 3 MeV berechnet aus der Dosisabhängigkeit der V_{OC} -Degradation nach Gleichung (7.1).

Kritische Elektronendosis ϕ_e^* (cm ⁻²)			
0.23 MeV	0.5 MeV	1 MeV	3 MeV
1.7×10^{18}	1×10^{18}	2×10^{17}	7×10^{15}

Die Gegenüberstellung der kritischer Dosis ϕ_e^* und der experimentell bestimmten Generationsrate γ_e tiefer Defekte in Abschnitt 7.1.5 soll zeigen, ob die Rekombination über diese tiefen Defekte Ursache der V_{OC} -Degradation ist.

7.1.2 Diodenparameter

Neben der Leerlaufspannung V_{OC} und dem Kurzschlussstrom j_{SC} erfährt auch der Füllfaktor FF nach der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen eine starke Degradation. Der Füllfaktor FF

hängt nach [59] von der Leerlaufspannung V_{OC} , vom Serienwiderstand R_S , vom Parallelwiderstand R_p und von der Idealität n_I der Solarzellen ab. Dieser Abschnitt beschränkt sich darauf, den Einfluss von Serien- und Parallelwiderstand auf den Füllfaktor FF zu bestimmen. Die Hellkennlinien liefern mit dem im Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Verfahren die parasitären Widerstände der Solarzellen. Eine Füllfaktoranalyse bereinigt dann sukzessiv den Füllfaktor FF von den Widerstandseinflüssen. Die Abbildung 7.3(a) zeigt das Ergebnis dieser Analyse für eine unbestrahlte Probe und für Proben, die mit einer Elektronendosis ϕ_e von 3×10^{16} und $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt wurden.

Die bereinigten Füllfaktoren FF_{R_p, R_s} der unbestrahlten Zelle unterscheiden sich nur unwesentlich (2%-Punkte) vom ursprünglichen widerstandsbehafteten Füllfaktor FF_i . Durch die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen erhöht sich die Differenz zwischen gemessenen und bereinigten Füllfaktor FF_{R_p, R_s} . Dabei besitzt der Parallelwiderstand R_p einen zunehmenden Einfluss mit steigender Bestrahlungsdosis ϕ_e , während sich der Einfluss des Serienwiderstands R_s nur wenig ändert. Die Veränderung der parasitären Widerstände durch die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen sind in Abbildung 7.3(b) und (c) dargestellt. Die Berechnung der Widerstände erfolgt sowohl aus den Hellkennlinien (offene Symbole) als auch aus den Dunkelkennlinien (volle Symbole). Die Linien in der Abbildung (b) und (c) dienen als Ansichtshilfen. Der aus den Dunkelkennlinien berechnete Parallelwiderstand R_p unterliegt einer leichten Verringerung mit zunehmender Bestrahlungsdosis ϕ_e . Unter Beleuchtung ist dieser Trend stärker ausgeprägt. Allerdings ist im beleuchteten Fall zu beachten, dass je nach Bestrahlungsdosis ϕ_e sehr unterschiedliche Kurzschlussströme j_{SC} auftreten (siehe Abbildung 7.1), die den Parallelwiderstand R_p nicht-linear verfälschen. Auch der große Anteil des Parallelwiderstands R_p bei der Bereinigung des Füllfaktors lässt sich in erster Linie durch die starke Reduktion des Stroms der Solarzelle nach der Bestrahlung erklären. Green [59] zeigt, dass die Korrektur des Füllfaktors FF um den Parallelwiderstand R_p von der Höhe des Kurzschlussstrom j_{SC} bestimmt ist.

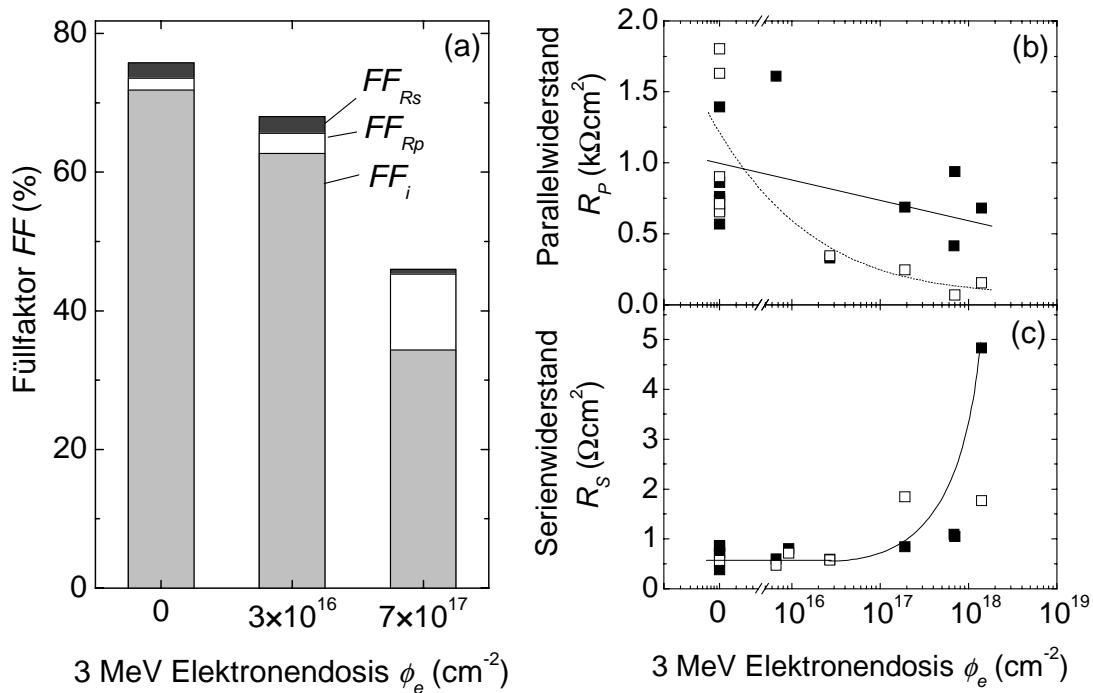


Abbildung 7.3: Die Abbildung (a) zeigt die Füllfaktoren FF einer unbestrahlten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle, sowie einer Solarzelle nach der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen verschiedener Dosis ϕ_e . Es sind sowohl der ursprüngliche Füllfaktor FF_i (grau) als auch die um den Parallelwiderstand R_p und den Serienwiderstand R_s bereinigten Füllfaktoren FF_{Rp} und FF_{Rs} (weiß und dunkelgrau) dargestellt. Die Abbildungen (b) und (c) präsentieren die Parallelwiderstände R_p und Serienwiderstände R_s einer Solarzelle sowohl vor als auch nach der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen verschiedener Dosis ϕ_e . Die Berechnung der Widerstände erfolgte sowohl aus den Hellkennlinien (offene Symbole) als aus den Dunkelkennlinien (volle Symbole). Die Linien in den Abbildungen (b) und (c) dienen als Betrachtungshilfe.

Der Serienwiderstand R_s zeigt mit und ohne Beleuchtung einen einheitlichen Anstieg unter der 3-MeV-Elektronenbestrahlung. Da die Fensterschicht aus ZnO sehr strahlungsresistent ist [103], lässt sich die Erhöhung des Serienwiderstands R_s mit einem Anstieg des Schichtwiderstands der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht erklären [104]. Demnach verringert die Elektronenbestrahlung sowohl die Dotierung N_A der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht als auch die Beweglichkeit μ_p der Majoritätsträger [105]. Eine Erhöhung des Serienwiderstands R_s mit zunehmender Bestrahlungsdosis ϕ_e zeigen auch Untersuchungen mit 1-MeV-bestrahlten Proben [104]. Allerdings verursacht die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen bei vergleichbarer Dosis ϕ_e einen doppelt so

hohen Serienwiderstand R_S wie die Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen. Es muss also eine noch stärker reduzierte Beweglichkeit μ_p und Konzentration N_A der Majoritätsladungsträger vorliegen. Diese Sicht wird durch Admittanzuntersuchungen bestätigt, die eine „Ausfrieren“ der Ladungsträger in 3-MeV-bestrahlten Proben bei relativ hohen Temperaturen ($T = 110$ K) nachweisen (siehe Abschnitt 7.2.4).

Die Kennlinienanalyse liefert auch die Werte für die Idealität n_I und den Sperrsättigungsstrom j_0 . Die Abbildung 7.4(a) und (b) zeigen die Abhängigkeit der beiden aus den Dunkelkennlinien berechneten Größen von der Bestrahlungsdosis ϕ_e nach der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen. Wie in der Abbildung 7.4(a) zusehen steigt die Idealität n_I der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen unter der 3-MeV-Elektronenbestrahlung mit zunehmender Dosis ϕ_e an. Die durchgezogene Linie dient als Ansichtshilfe. Nach Referenz [51] spiegelt die Idealität n_I den Hauptrekombinationsmechanismus, dem die Solarzelle unterliegt, wider. Erfolgt die dominierende Rekombination über einen Defekt im feldfreien Volumen, so sollte der Wert für die Idealität n_I der Solarzellen bei 1 liegen. Die SRH-Rekombination in der Raumladungszone hat eine Idealität n_I von 2 zur Folge. Liegt statt eines monoenergetischen Defekts eine Defektverteilung $D_i(E_A)$ vor, so ergibt sich je nach energetische Lage und Breite der Defektverteilung ein Wert zwischen 1 und 2 für die Idealität n_I (siehe Gleichung (4.8)). Der Grund für die Zunahme der Idealität n_I durch die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen könnte also in einer zunehmenden Rekombination in der Raumladungszone liegen.

Die Idealitäten n_I von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen sind mit nicht-linearen Widerstandsanteilen behaftet [65], die hier nicht berücksichtigt sind. Diese Tatsache könnte die Idealitäten n_I auf Werte über 2 erhöhen, so wie dies in Abbildung 7.4 (a) zu sehen ist. Werner et al. [106] zeigen, dass räumliche Inhomogenitäten an Schottky-Kontakten hohe Idealitäten verursachen. Auch in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen wäre ein solcher Mechanismus, der auf Inhomogenität in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht basiert, denkbar und würde die hohen Idealitäten erklären.

Die Erhöhung des Sperrsättigungsstroms j_0 mit zunehmender Bestrahlungsdosis ϕ_e lässt sich ebenfalls mit einer erhöhten Rekombination in der Raumladungszone erklären. Die durchgezogene Linie in Abbildung 7.4(b) stellt die Anpassung der Gleichung (4.13) an die experimentellen Werte dar. Diese Gleichung wurde unter der Annahme hergeleitet, dass die Erhöhung des Sperrsättigungsstroms j_0 mit der Erhöhung der Dichte N_t tiefer Defekte korreliert. Aus der in

Abbildung 7.4(b) vorgenommenen Anpassung lässt sich für den Quotient $N_t(0)/\gamma_e^{j_0}$ ein Wert von $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ermitteln. Bei bekannter Defektdichte $N_t(0)$ vor der Bestrahlung könnte somit eine Generationsrate $\gamma_e^{j_0}$ tiefer Defekte bestimmt werden.

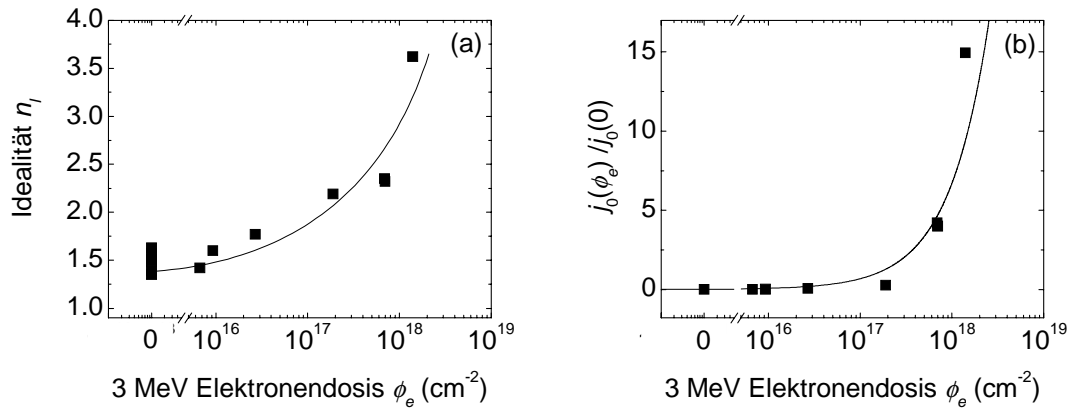


Abbildung 7.4: Veränderung der Idealität n_I und des Verhältnisses des Sperrsättigungsstroms $j_0(\phi_e) / j_0(0)$ vor und nach der Bestrahlung mit zunehmender Bestrahlungsdosis ϕ_e . Die Größen stammen aus der Analyse der Dunkelkennlinie.

7.1.3 Externe Quantenausbeute

Dieser Abschnitt geht näher auf die Verringerung des Kurzschlussstromes j_{SC} durch die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen ein. Die Abbildung 7.5 zeigt die externe Quantenausbeute einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle sowohl vor als auch nach der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen einer Dosis von $\phi_e = 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Nach der Bestrahlung verringert sich die Quantenausbeute drastisch um etwa 80 % im gesamten Wellenlängenbereich. Im Gegensatz dazu, wurde bei 1-MeV-Elektronenbestrahlungen bisher keine Verringerung der Stromausbeute von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen beobachtet [8]. Die wellenlängenunabhängige Reduzierung des Stroms zeigt, dass die Ladungsträgersammlung nicht von der Eindringtiefe des Lichts und damit von der Tiefe der Ladungsträgergeneration in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht abhängig ist. Das bedeutet, dass die Ladungsträgersammlung nicht von der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger beschränkt wird. Es besteht vielmehr der Verdacht, dass nach der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen in

Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen ein Degradationsmechanismus, der auf einer erhöhten Rekombination von Majoritätsladungsträger beruht, vorliegen muss.

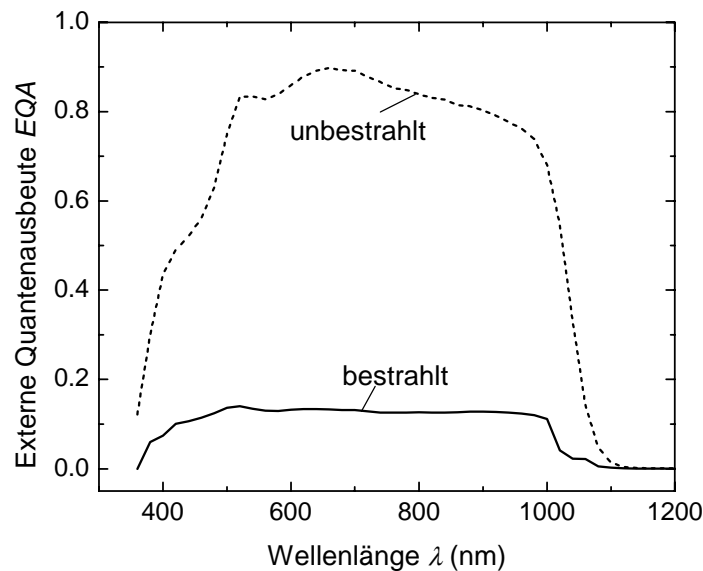


Abbildung 7.5: Externe Quantenausbeute einer unbestrahlten (gestrichelt) und einer mit $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 3-MeV-Elektronen bestrahlten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle (durchgezogene Linie).

7.1.4 Defektspektroskopie

Die Admittanzspektroskopie stellt eine Möglichkeit dar die Verteilung tiefer Defekte in der Absorberschicht der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle zu bestimmen. Der Vergleich der Defektspektren nach der Bestrahlung mit 1- und 3-MeV-Elektronen zeigt Unterschiede auf, die vielleicht erklären, wieso 3-MeV-Elektronen eine Kurzschlussstromdegradation verursachen und 1-MeV-Elektronen nicht. Die Abbildung 7.6 präsentiert die Defektspektren berechnet aus den Ergebnissen der Admittanzspektroskopie für eine Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle (a) vor der Bestrahlung und (b) nach der Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen einer Dosis von $\phi_e = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Diese Abbildung stammt aus Referenz [107]. Die Defektspektren der unbestrahlten Probe besitzen zwei charakteristische Maxima, die in der Abbildung als N1 und N2 bezeichnet sind. Für diese Maxima gelten folgende Zuordnungen [108]: Der N1-Peak steht für ein Donator-Niveau an der Grenzfläche zwischen Fenster- und Absorberschicht der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle. Der N2-Peak entspricht einem

Akzeptor-Niveau mit einer Aktivierungsenergie E_A von etwa 300 meV in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht. Die Rekombination in der Raumladungszone über den N2-Defekt bestimmt nach Referenz [97] die Leerlaufspannung V_{OC} von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Die Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen verändert wenig an der energetischen Lage der beiden Maxima. Allerdings erhöht sich spektrale Defektdichte D_i des N2-Defekts etwa um den Faktor 10.

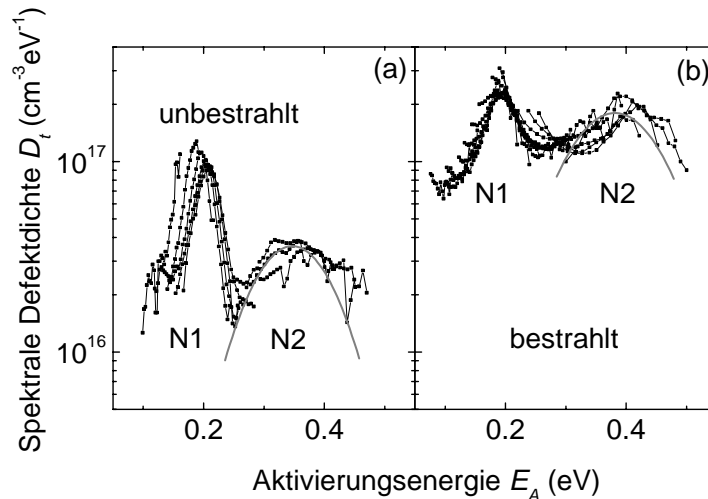


Abbildung 7.6: Defektspektren einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen: (a) Unbestrahlt und (b) bestrahlt mit 1-MeV-Elektronen einer Dosis ϕ_e von $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (Die Abbildung stammt aus Referenz [107]).

Die Abbildung 7.7 zeigt das Defektspektrum einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle jeweils (a) vor und (b) nach der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen einer Dosis von $\phi_e = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Auch in Abbildung 7.7 ist im Defektspektrum der unbestrahlten Probe der Grenzflächen-Defekt N1 und der Defekt N2 der Absorberschicht (bei 350 meV) zu sehen. Das Defektspektrum nach der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen unterscheidet sich erheblich von den Spektren der 1-MeV-bestrahlten Solarzellen. Der Grenzflächen-Peak N1 erscheint nicht mehr. Eine Erklärung hierfür könnte die geringe Ladungsträgerbeweglichkeit μ in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht sein. Schon bei relativ hohen Temperaturen (hier für Temperaturen $T < 110 \text{ K}$) ist bei der Messung der Admittanz ein „Ausfrieren“ der Ladungsträger zu beobachten. Somit ist ein Defekt, der in der Admittanzspektroskopie in diesem Temperaturbereich auftreten sollte, nicht mehr detektierbar (siehe Beschreibung der Admittanzspektroskopie in Kapitel 5.3). Die spektrale Defektdichte D_i des

N2-Defekts erhöht sich durch die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen um den Faktor 10. Der entscheidende Unterschied zur 1-MeV-Elektronen-bestrahlten Probe liegt in dem Erscheinen eines zusätzlichen Maximums der spektralen Defektdichte bei einer Aktivierungsenergie E_A von etwa 500 meV. Dieses neue Maximum hat eine dem N2-Peak vergleichbare spektrale Defektdichte D_i und soll im Folgenden als N3-Peak bezeichnet werden.

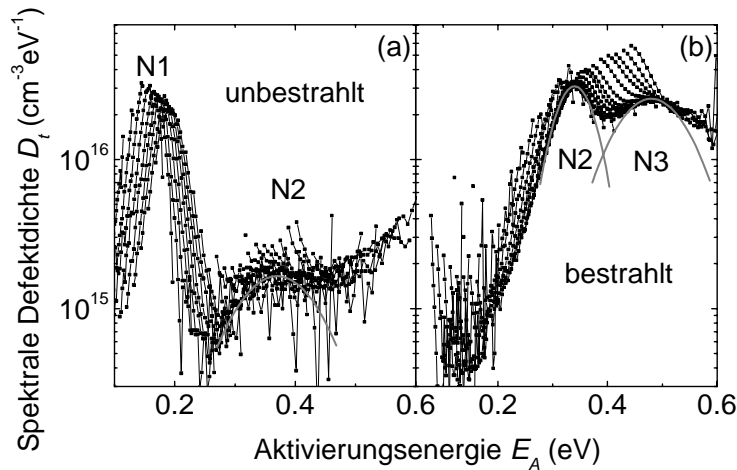


Abbildung 7.7: Defektspektren einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle (a) im unbestrahlten Zustand und (b) bestrahlt mit 2×10^{17} cm⁻² 3-MeV-Elektronen.

7.1.5 Diskussion

Dieser Abschnitt diskutiert, ob die ermittelten Veränderungen in der Verteilung $D_i(E_A)$ tiefer Defekte durch die Bestrahlung mit 1- und 3-MeV-Elektronen mit den Veränderungen der Solarzellenparameter nach der Bestrahlung korrelieren. Referenz [109] liefert ein Modell, das die Verringerung der Leerlaufspannung V_{oc} nach der Elektronenbestrahlung mit einer erhöhten Rekombination in der Raumladungszone über die strahlungsgenerierten tiefe Defekte erklärt. Das Modell geht von einem linearen Anstieg der integralen Defektdichte N_i des Defekts mit der Elektronendosis ϕ_e aus (siehe Gleichung (4.11)). Die Berechnung der integralen Defektdichte N_i erfolgt durch Integration der spektralen Defektdichte D_i über der Aktivierungsenergie E_A aus dem Defektspektren der Admittanzspektroskopie mit der Beschränkung auf den Energiebereich, in dem der untersuchte Defekt liegt [107].

In der Abbildung 7.8 ist die Dichte N_t des N2- bzw. des N3-Defekts als Funktion der Elektronendosis ϕ_e für die Bestrahlung mit 1- und 3-MeV-Elektronen aufgetragen. Aus der Anpassung der Gleichung (4.11) an die experimentellen Werte in der Abbildung 7.8 lässt sich die Defektgenerationsrate γ_e für Elektronen bestimmen. Die Defektgenerationsrate des N2-Defekts $\gamma_{e,N2}$ beträgt bei einer Defektdichte $N_t(0) = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ vor der Bestrahlung bei einer Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen etwa 0.004 cm^{-1} und bei einer Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen etwa 0.01 cm^{-1} . Die Defektgenerationsrate $\gamma_{e,N3}$ des N3-Defekts bei einer Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen liegt wie die Defektgenerationsrate des N2-Defekts $\gamma_{e,N2}$ ebenfalls bei etwa 0.01 cm^{-1} .

Die hier bestimmte Generationsrate $\gamma_{e,N2}$ des N2-Defekts für die Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen unterschreitet den in Referenz [107] veröffentlichten Wert um eine Größenordnung.

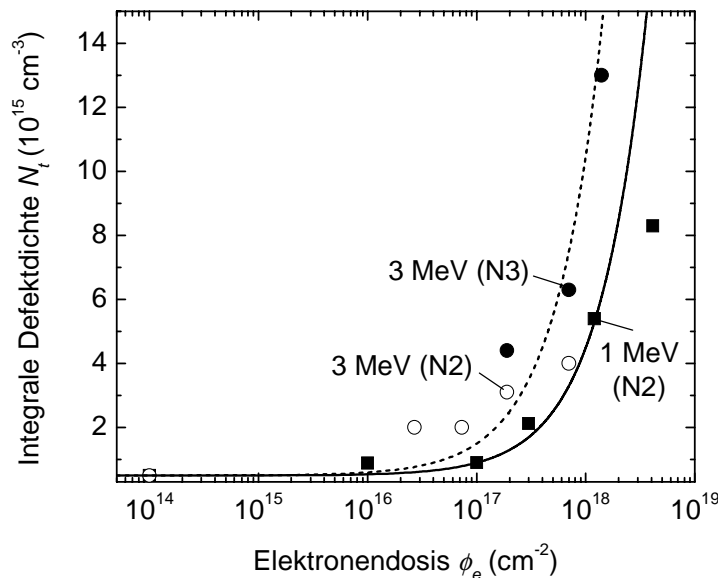


Abbildung 7.8: Die integrale, aus den Defektspektren berechnete Defektdichte N_t des Defekts N2 und N3 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis ϕ_e . Die Symbole bezeichnen die experimentellen Werte nach der 1-MeV-Elektronenbestrahlung (Vierecke) sowie nach Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen (Kreise). Die Kurven entsprechen den nach Gleichung (4.11) bestimmten Werten.

Diese Diskrepanz könnte zwei Ursachen haben: Erstens, ist die Defektdichte $N_t(0)$ des N2-Defekts vor der Bestrahlung bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben um den Faktor 10 geringer als bei den Untersuchungen der Referenz [107]. Treffen die durch die Bestrahlung erzeugten Punktdefekte

auf eine niedrigere Grunddefektdichte im Cu(In,Ga)Se₂, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung dieser Punktdefekte mit den vorhandenen Defekten geringer. Deshalb erscheint auch die Bildung von Defektkomplexen, die vermutlich den mit Hilfe der Admittanzspektroskopie beobachteten Defekten entsprechen, weniger wahrscheinlich. Zweitens, sind die in den Bestrahlungsexperimenten dieser Arbeit verwendeten Strahlströme geringer als die Strahlströme in den Untersuchungen der Referenz [107]. Je weniger Defekte pro Zeiteinheit erzeugt werden, desto mehr verringert sich die Punktdfektdichte infolge der schon während der Bestrahlung stattfindenden Defektrelaxationsprozesse. Eine geringere Punktdfektdichte bedeutet aber auch eine geringere Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Defektkomplexen und damit eine geringere spektrale Defektdichte in den Spektren der Admittanzspektroskopie.

Der Vergleich der Gleichungen (4.12) und (7.1) zeigt, dass der Quotient $N_t(0)/\gamma_e$ der kritischen Dosis ϕ_e^* entspricht, sofern das Modell, das die Verringerung der Leerlaufspannung V_{OC} mit einer aufgrund der Bestrahlung erhöhten Dichte N_t tiefer Defekte erklärt, richtig ist. In der Tabelle 7.2 ist die kritische Dosis ϕ_e^* , die aus der Dosisabhängigkeit der V_{OC} -Degradation bestimmt wurde, dem Verhältnis $N_t(0)/\gamma_e$ gegenübergestellt. Für die Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen entspricht $N_t(0)/\gamma_e$ tatsächlich etwa der kritischen Dosis ϕ_e^* . Bei einer 3-MeV-Bestrahlung gilt dieser Zusammenhang nicht, selbst wenn die Defektgenerationsraten des N2- und N3-Defekts zusammengefasst werden. Der Fakt, dass bei einer 1-MeV-Bestrahlung die Verringerung der Leerlaufspannung V_{OC} allein durch die Erhöhung der N2-Defektdichte N_t erklärbar ist, wurde in früheren Untersuchungen bereits gezeigt [109]. Offensichtlich trifft diese Tatsache für 3-MeV-Elektronenbestrahlungen nicht zu. Für die 3-MeV-Bestrahlung muss ein zusätzlicher Degradationsmechanismus vorliegen, der eine verstärkte V_{OC} -Degradation bewirkt.

In Abschnitt 7.1.2 wurde für die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen aus der Dosisabhängigkeit des Sperrsättigungsstroms $j_0(\phi_e)$ der Quotient $N_t(0)/\gamma_e^{j_0}$ bestimmt. Dabei war Voraussetzung, dass die durch die Bestrahlung erhöhte Dichte N_t tiefer Defekte Ursache der Erhöhung des Sperrsättigungsstroms j_0 ist. Allerdings lässt sich hier feststellen, dass der Quotient $N_t(0)/\gamma_e^{j_0}$ ($= 1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) weder mit der kritischen Dosis ϕ_e^* noch mit dem direkt aus der Defektdichte bestimmten Quotienten $N_t(0)/\gamma_e$ übereinstimmt. Offensichtlich versagt für die Bestrahlungsexperimente mit 3-MeV-Elektronen das zugrunde liegende Modell.

Die Abbildung 7.9 zeigt noch einmal die Degradation der Solarzellenparameter Leerlaufspannung V_{OC} und Kurzschlussstrom j_{SC} sowie die maximale spektralen Defektdichten D_t^{\max} für den N2- und N3-Defekt als Funktion der 3-MeV-Elektronendosis ϕ_e^* . Die Linien in der Abbildung sind Betrachtungshilfen.

Tabelle 7.2: Gegenüberstellung der kritischen Dosis ϕ_e^* und des Quotienten $N_t(0)/\gamma$.

Elektronen- energie E_e (MeV)	Kritische Dosis ϕ_e^* (cm^{-2})	Defekt	Defektgenerations- rate γ_e (cm^{-1})	$N_t(0)/\gamma_e$ (cm^{-2})
1	2×10^{17}	N2	0.004	1.25×10^{17}
3	7×10^{15}	N2	0.01	5×10^{16}
		N3	0.01	5×10^{16}
		N2 + N3	0.02	2.5×10^{16}

Bei der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen liegen offensichtlich mindestens zwei Degradationsmechanismen vor, die in unterschiedlichen Dosisbereichen auftreten. Im Niedrig-Dosisbereich für Elektronendosen $\phi_e < 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (in Abbildung 7.9 dunkel hinterlegt) tritt eine Verringerung der Leerlaufspannung ΔV_{OC} in Verbindung mit der Erhöhung der spektralen Defektdichte D_t^{\max} des N2-Peaks auf, so wie dies auch bei der Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen beobachtet wird. Für Bestrahlungsdosen $\phi_e > 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ wird zusammen mit Degradation des Kurzschlussstroms j_{SC} das Erscheinen des N3-Defekts beobachtet. Diese Tatsache lässt die Vermutung zu, dass der N3-Defekt das Löcherquasiferminiveau in der Nähe der CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche pinnt und damit einen effektiven Rekombinationspfad für im Cu(In,Ga)Se₂ generierte Löcher eröffnet. Dies wäre dann auch eine Erklärung, weshalb die Abnahme der Stromausbeute nicht wellenlängenabhängig ist (siehe Quantenausbeutespektren Abbildung 7.5).

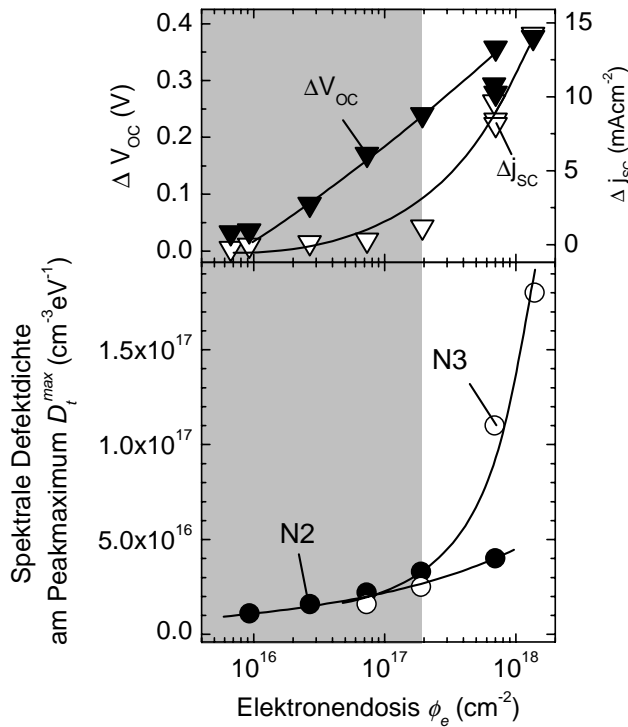


Abbildung 7.9: Die Abbildung zeigt die Degradation der Leerlaufspannung V_{OC} und des Kurzschlussstroms j_{SC} sowie die Erhöhung der spektralen Defektdichte D_t^{\max} am Maximum des N2- und N3-Peaks als Funktion der Bestrahlungsdosis ϕ_e^* bei einer 3-MeV-Elektronenbestrahlung. Die durchgezogenen Linien in der Abbildung dienen als Ansichtshilfen.

Außerdem steigt für Bestrahlungsdosen $\phi_e > 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ auch der Verlust der Leerlaufspannung ΔV_{OC} an, und zwar so stark, dass der einfache Zusammenhang von Gleichung (4.12), der die Dosisabhängigkeit der Leerlaufspannungsdegradation der 1-MeV-Bestrahlung gut beschreibt, für die 3-MeV-Bestrahlungen keine Gültigkeit mehr besitzt. In $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen müssen noch andere Rekombinationsmechanismen vorliegen, die die Leerlaufspannung V_{OC} beeinträchtigen.

Die Tabelle 7.3 stellt die experimentellen Generationsraten γ_e tiefer Defekte und die theoretisch bestimmten Verlagerungsraten $\gamma_{e,th}$ gegenüber. Die Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Generationsraten sind für die 1-MeV-Elektronen- wie für die 3-MeV-Elektronenbestrahlung zwar drastisch, es liegt jedoch eine direkte Proportionalität zwischen den theoretischen und gemessenen Raten vor. Für eine Erklärung wird die bereits in Abschnitt 6.1.3 geführte Diskussion über die Bildung von Defektkomplexen relevant. Je mehr Punkdefekte durch die Bestrahlung (theoretisch) erzeugt werden, desto mehr Defektkomplexe können aufgrund der Defektwechselwirkung entstehen.

Tabelle 7.3: Die Tabelle zeigt die theoretisch bestimmten Verlagerungsraten $\gamma_{e,th}$ sowie die experimentelle Generationsraten γ_e tiefer Defekte für die Bestrahlung mit 1- und 3-MeV-Elektronen.

Elektronen- energie (MeV)	Theoretische Verlagerungsrate $\gamma_{e,th}$ (cm^{-1})	Experimentell bestimmte Defektgenerationsrate γ_e (cm^{-1})	Verhältnis zwischen theoretischer und experimenteller Defektgenerationsrate $\gamma_{e,th} / \gamma_e$
1	9.5	0.004	2375
3	49.35	0.02	2458

Ein weiterer Diskussionspunkt sind die im Cu(In,Ga)Se_2 zu erwartenden Defektaktivierungsenergie: Die Aktivierungsenergien der in der Admittanzspektroskopie detektierten Defekte ($E_A = 300$ und 500 meV) übersteigen die theoretisch berechneten Aktivierungsenergien für die im Cu(In,Ga)Se_2 wahrscheinlichsten Punktdefekte [92]. Die Kupfervakanz, der am häufigsten zu erwartende Punktdefekt, hat beispielsweise eine Aktivierungsenergie von 30 meV. Offensichtlich sind nicht Punktdefekte sondern Defektkomplexe bestehend aus mehreren Defekten Ursache der in der Admittanzspektroskopie beobachteten Störstellen. Die in Abschnitt 6.1.3 abgeschätzten Generationsraten für Defektkomplexe reichen aus, um die experimentelle bestimmten Generationsraten tiefer Defekte zu erklären.

7.2 Protonenbestrahlungen

Dieses Kapitel widmet sich den experimentellen Untersuchungen der Strahlenschäden durch Protonen. Dabei werden wie beim vorigen Kapitel die Ergebnisse der verschiedenen Analyseverfahren gegenübergestellt: Die Bestimmung der photovoltaischen Parameter und der externen Quantenausbeute gibt Auskunft über die Auswirkung der Strahlenschäden auf die äußeren Solarzelleneigenschaften, während die Betrachtung der Defektspektren Aussagen über die innere Defektverteilung insbesondere der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht zulässt, und damit einen Einblick in die Ursachen der strahlungsinduzierten Veränderung der äußeren Solarzellenparameter ermöglicht.

Die Bestrahlungsexperimente mit den Protonenenergien E_p 110 bis 290 keV erfolgten an der Universität Göttingen. Diese Protonenenergien sind so gewählt, dass die maximale Schädigung durch die Bestrahlung in definierten Tiefen der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht auftritt (siehe Abschnitt 6.2.1). Zu Vergleichszwecken dienen sowohl die Ergebnisse der 40-keV-Protonenbestrahlungen, die an der Universität Strathclyde in Großbritannien erfolgten [110], als auch die Ergebnisse der 4- und 10-MeV-Bestrahlungen, die die European Space Agency durchführte [111].

7.2.1 Photovoltaische Parameter

Die Abbildung 7.10 zeigt die Solarzellenparameter von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen unter der Bestrahlung mit Protonen der Energie E_p 110, 210 und 290 keV. Die Abbildung präsentiert das Verhältnis der Solarzellenparameter $V_{OC}^{bestr} / V_{OC}^{unbestr}$, $j_{SC}^{bestr} / j_{SC}^{unbestr}$, $FF^{bestr} / FF^{unbestr}$ und $\eta^{bestr} / \eta^{unbestr}$, das aus den Werten vor der Bestrahlung ($V_{OC}^{unbestr}$, $j_{SC}^{unbestr}$, $FF^{unbestr}$, $\eta^{unbestr}$) und aus den Werten nach der Bestrahlung (V_{OC}^{bestr} , j_{SC}^{bestr} , FF^{bestr} , η^{bestr}) bestimmt wird. Die durchgezogenen Linien in der Abbildung dienen als Betrachtungshilfen.

Die Bestrahlung mit niederenergetischen Protonen bewirkt eine Reduzierung aller hier untersuchten Solarzellenparameter wie dies bereits in Bestrahlungsexperimenten mit ähnlichen Protonenenergien gezeigt wurde [7]. Die Leerlaufspannung V_{OC} und der Füllfaktor FF nehmen stetig ab beginnend bei einer Bestrahlungsdosis vom $\phi_p = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Der Kurzschlussstrom j_{SC} verringert sich zunächst nur wenig.

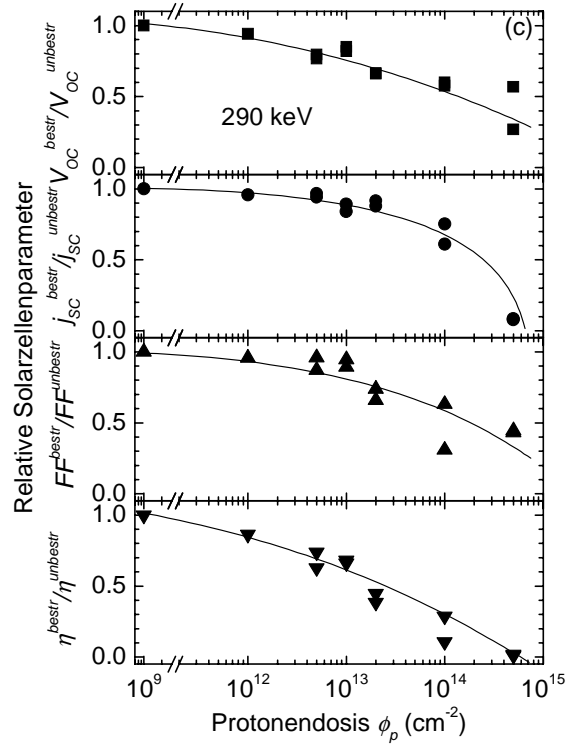
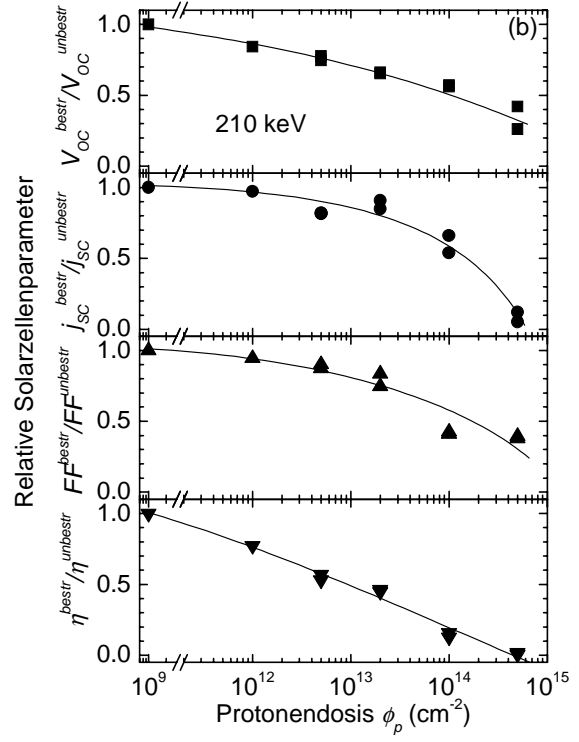
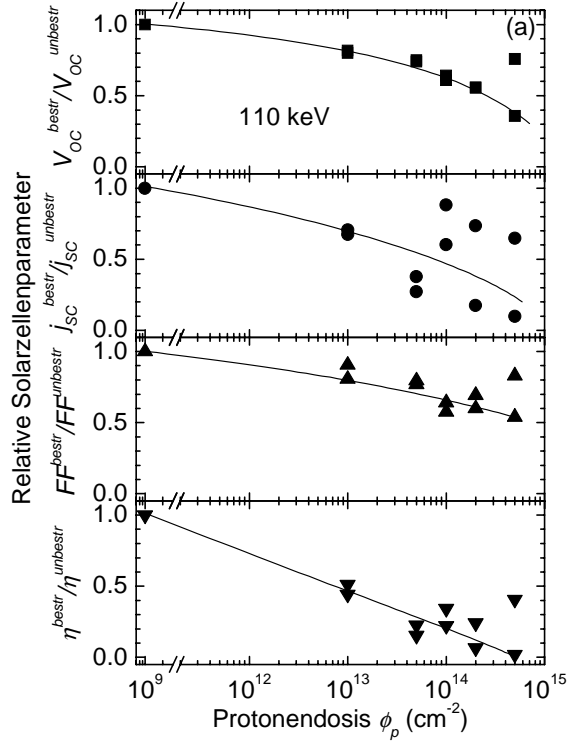


Abbildung 7.10: Degradation der Solarzellenparameter Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstrom j_{SC} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η von Cu(In,Ga)Se_2 -Solarzellen nach der Bestrahlung mit Protonen einer Energie E_p von 110 (a), 210 (b) und 290 keV (c). Die durchgezogenen Linien in der Abbildung dienen als Betrachtungshilfen.

Der Verlust des Kurzschlussstroms Δj_{SC} bei einer Bestrahlungsdosis von $\phi_p = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ beträgt nur 10 %. Im Vergleich dazu liegt der Verlust der Leerlaufspannung ΔV_{OC} und des

Füllfaktors ΔFF für diese Bestrahlungsdosis bei etwa 30 %. Erst durch die Bestrahlung mit einer Dosis von $\phi_p > 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ entsteht eine drastische Verringerung des Kurzschlussstroms j_{sc} , so dass bei einer Dosis ϕ_p von $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ nur noch 5 % des Ursprungswertes verbleiben. Leerlaufspannung V_{oc} und Füllfaktor FF besitzen bei dieser Bestrahlungsdosis immerhin noch 30 % ihres Ausgangswertes. Es scheint ähnlich wie bei den 3-MeV-Elektronenbestrahlungen zwei Degradationsmechanismen zu geben, wobei einer davon bei relativ niedrigen Dosen in erster Linie die Leerlaufspannung V_{oc} und den Füllfaktor FF reduziert und der andere eher für die Verringerung des Kurzschlussstromes j_{sc} im höheren Dosisbereich verantwortlich ist. Die Tatsache, dass die Leerlaufspannung und der Füllfaktor stärker unter Protonenbestrahlungen degradieren als der Kurzschlussstrom wurde schon in früheren Untersuchungen mit 4-MeV-Protonenbestrahlungen gezeigt [98]

Nach der Bestrahlung mit 110-keV-Protonen ist eine relativ große Schwankungsbreite bei der Degradation der Solarzellenparameter, besonders bei der des Kurzschlussstroms zu beobachten (siehe Abbildung 7.10 (a)). Da das Schädigungsgebiet bei einer 110-keV-Protonenbestrahlung in der Nähe der CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche liegt, können kleine Schwankungen der Fensterschichtdicke darüber entscheiden, wie groß der Anteil der Schädigung im Cu(In,Ga)Se₂ und damit die Degradation der Solarzellenparameter ist.

Ähnlich wie bei den Elektronenbestrahlungen soll auch hier zunächst näher auf die Dosisabhängigkeit der Leerlaufspannung V_{oc} eingegangen werden. Dazu werden experimentelle Daten aus früheren Untersuchungen mit anderen Protonenenergien E_p zu Vergleichszwecken herangezogen [97]. Die Abbildung 7.11 zeigt den Leerlaufspannungsverlust ΔV_{oc} über der Bestrahlungsdosis ϕ_p für die Protonenenergien E_p 40, 110, 210 und 290 keV, sowie für $E_p = 4$ und 10 MeV. Die Anpassung der experimentellen Werte an die Gleichung [97]

$$\Delta V_{oc} = \frac{n_i k T}{q} \ln \left(1 + \frac{\phi_p}{\phi_p^*} \right) \quad (7.2)$$

liefert die kritische Dosis ϕ_p^* für die Protonenbestrahlungen verschiedener Energien E_p (ähnlich wie in Abschnitt 7.1.1 für die Elektronenbestrahlungen).

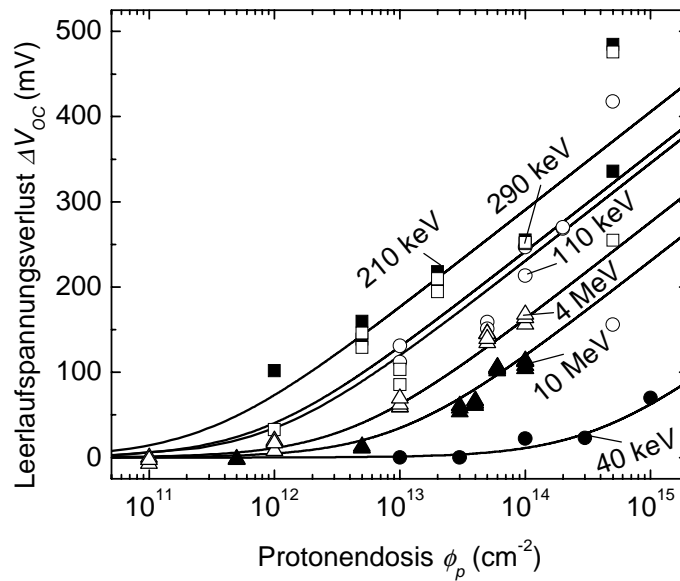


Abbildung 7.11: Degradation der Leerlaufspannung V_{OC} durch die Bestrahlung mit Protonen der Energien E_p 110, 210, 290 und 40 keV bzw. 4 und 10 MeV. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung von Gleichung (7.2) an die experimentellen Werte.

Tabelle 7.4: Kritische Dosis ϕ_p^* der Protonenbestrahlung für verschiedene Protonenenergien E_p .

Protonenenergie E_p (MeV)	kritische Dosis ϕ_p^* (cm^{-2})
0.04	4×10^{14}
0.11	1×10^{12}
0.21	3×10^{11}
0.29	8×10^{11}
4	4×10^{12}
10	1×10^{13}

Die Tabelle 7.4 gibt einen Überblick über die berechneten kritischen Dosen ϕ_p^* . Der Abschnitt 7.1.5 liefert eine Gegenüberstellung der kritischen Dosis ϕ_p^* und der Generationsraten $\gamma_{p,N2}$ des N2-

Defekts, um zu überprüfen, ob die Erhöhung der N2-Defektdichte N_t Ursache der V_{oc} - Degradation ist.

7.2.2 Diodenparameter

Dieser Abschnitt betrachtet die Veränderungen der Diodenparameter Serienwiderstand R_s , Parallelwiderstand R_p , Idealität n_i und Sperrsättigungsstrom j_0 unter der Bestrahlung mit niederenergetischen Protonen. Diese Untersuchung verzichtet auf eine Füllfaktoranalyse, da die mit diesem Verfahren berechneten Verlustanteile mehr durch den Strom- bzw. Spannungsverlust nach der Bestrahlung als durch den Einfluss der parasitären Widerstände geprägt sind (siehe Abschnitt 7.1.2).

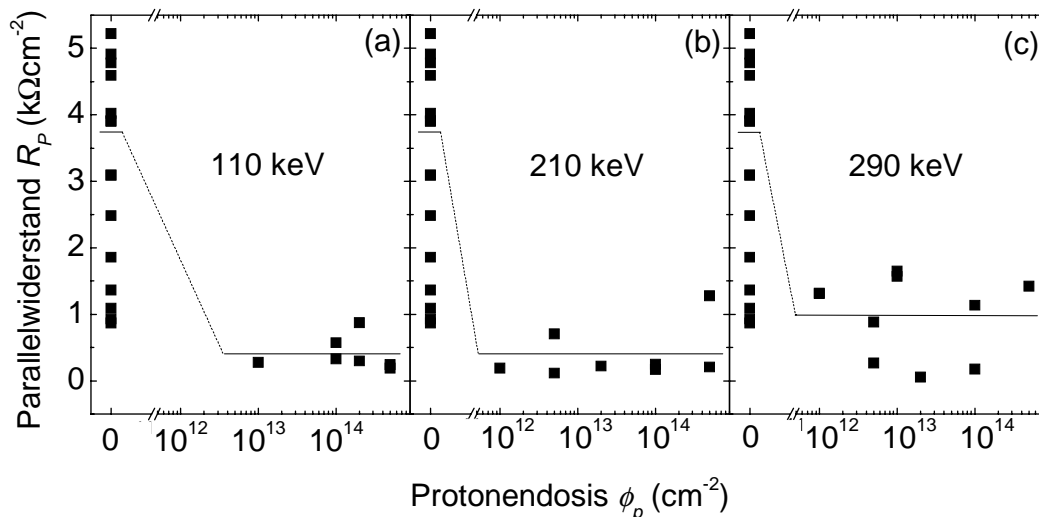


Abbildung 7.12: Die Veränderung des aus den Dunkelkennlinien bestimmten Parallelwiderstands R_p durch die Bestrahlung mit 110-keV-(a), 210-keV-(b) und 290-keV-(c)Protonen. Die durchgezogenen Linien markieren jeweils die Mittelwerte des Widerstands vor und nach der Bestrahlung.

Die Abbildung 7.12 zeigt die aus den Dunkelkennlinien bestimmten Parallelwiderstände R_p von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen vor und nach der Bestrahlung mit 110-, 210- und 290-keV-Protonen (Teilabbildungen (a), (b) und (c)). Die durchgezogenen Linien markieren den Mittelwert des Parallelwiderstands R_p vor und nach der Bestrahlung mit Protonen der jeweiligen Energien E_p . Die Parallelwiderstände R_p der unbestrahlten Solarzellen unterliegen einer großen

Schwankungsbreite, wobei der Mittelwert des Widerstandes bei etwa $3.7 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ liegt. Die Protonenbestrahlung bewirkt eine Reduzierung des Parallelwiderstands R_p auf einige hundert Ωcm^2 für alle Protonenenergien E_p . Neben der allgemeinen Reduzierung des Parallelwiderstands liegt keine Veränderung von R_p mit zunehmender Protonendosis ϕ_p vor. Die Abhängigkeit der R_p -Verringerung von der Protonenenergie E_p ist nur gering. Im Einzelnen beträgt der Mittelwert des Parallelwiderstands R_p nach der Bestrahlung mit 110-keV- und 210-keV-Protonen etwa $400 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ und nach der 290-keV-Bestrahlung etwa $1000 \text{ }\Omega\text{cm}^2$. Eine Reduzierung des Parallelwiderstands R_p hat seine Ursache in auftretenden Leckströmen. Vermutlich verursacht die Protonenbestrahlung ein Stromfluss durch das Innere der Solarzelle, beispielsweise über Korngrenzen oder besser leitende Körner in der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschicht. Über die Eigenschaften von Korngrenzen in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ gibt es bisher nur ungenügende Informationen. Die Referenzen [112,113] weisen auf das Vorhandensein von Natrium und Natriumverbindungen in den Korngrenzen hin. Die Autoren der Referenz [114] beschäftigen sich mit der Klassifikation von Korngrenzen im Allgemeinen. Mit Inhomogenitäten innerhalb der Kornstruktur des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers beschäftigt sich der Abschnitt 9.4.

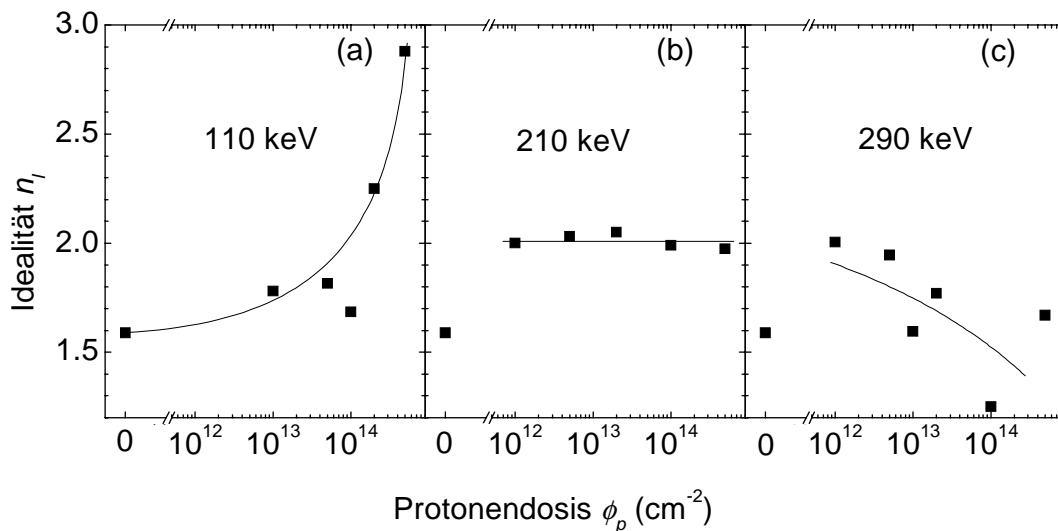


Abbildung 7.13: Veränderung der Idealität n_i von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen mit zunehmender Bestrahlungsdosis ϕ_p von 110-keV, 210-keV- und 290-keV-Protonen. Die durchgezogenen Linien in der Abbildung dienen als Betrachtungshilfen.

Die Veränderung des Serienwiderstands R_s durch die Bestrahlung mit niederenergetischen Protonen unterliegt im Gegensatz zur den Bestrahlungsexperimenten mit Elektronen keinem eindeutigen Trend und wird deshalb hier nicht weiter betrachtet. Den Einfluss der Bestrahlung auf die Idealität n_I der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle zeigt Abbildung 7.13. Die in den Graphen dargestellten Werte (volle Vierecke) entsprechen den Mittelwerten der Idealitäten von Solarzellen, die jeweils den gleichen Bestrahlungsdosen ϕ_p und gleichen Bestrahlungsenergien E_p unterworfen waren. Die Bestimmung der Idealitäten n_I erfolgte aus den Dunkelkennlinien mit der Methode von Werner (Plot A) [63]. Die durchgezogenen Linien in der Abbildung dienen als Ansichtshilfen. Die Bestrahlung mit 110-keV-Protonen verursacht einen Anstieg der Idealität n_I von etwa 1.6 im unbestrahlten Fall auf 2.9 für die höchste Bestrahlungsdosis ϕ_p von $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Die Idealität n_I nach der 210-keV-Protonenbestrahlung bleibt nach einer anfänglichen Erhöhung bei etwa 2.0 für alle Bestrahlungsdosen ϕ_p konstant. Die Idealität n_I erfährt nach der Bestrahlung mit 290-keV-Protonen ebenfalls zunächst einen Anstieg auf 2.0 für die geringste Bestrahlungsdosis ϕ_p , dann aber eine sukzessiver Abnahme bis auf 1.3 für höhere Dosen ϕ_p . Wie in Abschnitt 7.1.2 bereits diskutiert, spiegelt die Idealität n_I die Art des dominierenden Rekombinationsmechanismus wider [51]. Eine Idealität n_I von 1 steht für die SRH-Rekombination im feldfreien Raum der Solarzelle, eine Idealität n_I von 2 für die Rekombination in der Raumladungszone. Bei unbestrahlten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen liegt eine Überlagerung von beiden Rekombinationsarten vor, wobei die Rekombination in der Raumladungszone der dominierende Prozess ist. Eine Erhöhung der Idealität n_I , wie sie nach der Bestrahlung mit 110-keV-Protonen beobachtbar ist, deutet auf einen erhöhten Anteil der SRH-Rekombination in der Raumladungszone hin. Dies ist nach den TRIM-Simulationen in Abschnitt 6.2.1 auch zu erwarten (siehe Abbildung 6.8), denn die Simulation gibt den Ort der Hauptschädigung nach einer 110-keV-Protonenbestrahlung im Bereich der Raumladungszone der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle an. Basierend auf der gleichen Argumentation bedeutet die konstant bleibende Idealität n_I nach der Bestrahlung mit 210-keV-Protonen eine etwa gleich verteilte Schädigung zwischen Raumladungszone und feldfreiem Raum der Solarzelle. Die Verringerung der Idealität n_I nach der Bestrahlung mit 290-keV-Protonen beruht auf einer vergleichsweise hohen Schädigungsrate im feldfreien Raum der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht. Diese Betrachtungen sind sehr vereinfacht. Zwei Fakten dürfen dabei nicht außer Acht gelassen werden:

Erstens, erfolgt die SRH-Rekombination in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen nicht über einen monoenergetischen Defekt, sondern über energetisch verteilte Defekte (siehe Abschnitt 4.3). Die Idealität n_I für die SRH-Rekombination in der Raumladungszone ist deshalb von der energetischen Lage und Breite dieser Defektverteilung abhängig und kleiner als 2 (Gleichung (4.8)). Zweitens, unterliegt die Idealität n_I Einflüssen von nicht-linearen parasitären Widerständen. Dieser Einfluss ist hier nicht berücksichtigt. Drittens, erhöht eine räumliche Inhomogenität in den elektronischen Eigenschaften der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht die Idealität n_I der Solarzellen [106].

Eine Bestätigung der hier getroffenen Annahme, dass die Idealität n_I in erster Linie durch die Änderung des dominierenden Rekombinationsprozesses beeinflusst wird, zeigen Simulationen in Abschnitt 9.3. In diesen Simulationen wird die Tiefe einer defektreichen Cu(In,Ga)Se₂-Schicht innerhalb des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers variiert und die daraus resultierenden Veränderungen der Idealität n_I bestimmt.

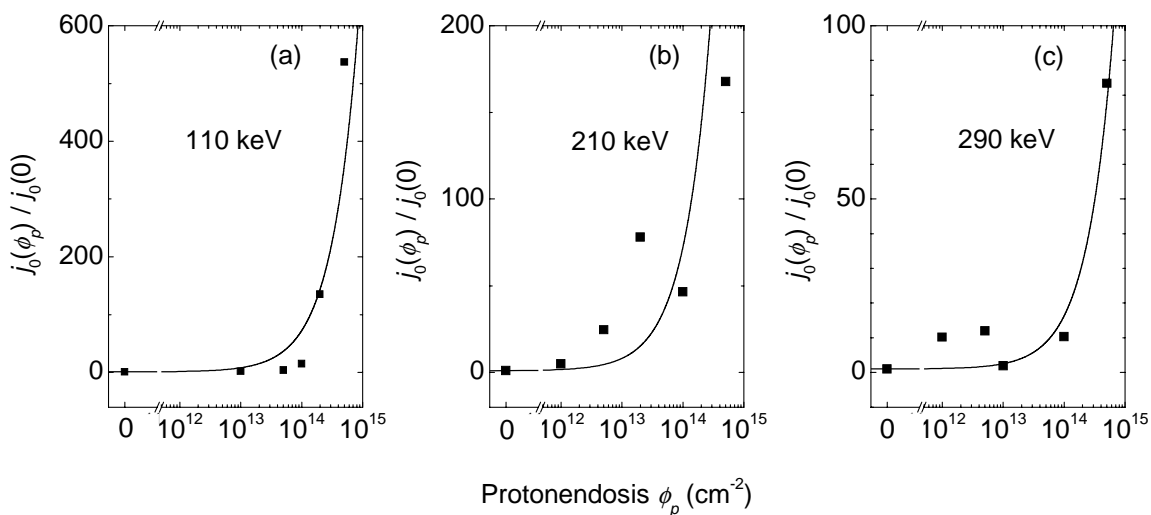


Abbildung 7.14: Erhöhung des Verhältnisses $j_0(\phi_p)/j_0(0)$ durch die Bestrahlung mit 110-keV-, 210-keV- und 290-keV-Protonen verschiedener Dosen ϕ_p . Der Wert $j_0(\phi_p)$ entspricht dem Sperrsättigungsstrom nach der Bestrahlung, $j_0(0)$ ist der Sperrsättigungsstrom vor der Bestrahlung. Die durchgezogenen Linien sind nach Gleichung (4.13) den experimentellen Werten angepasst.

Die Abbildung 7.14 stellt die Abhängigkeit des Verhältnisses $j_0(\phi_p)/j_0(0)$ aus dem Sperrsättigungsstrom $j_0(\phi_p)$ nach der Bestrahlung und dem Sperrsättigungsstrom vor der

Bestrahlung $j_0(0)$ über der Bestrahlungsdosis ϕ_p dar. Die Teilabbildungen (a), (b) und (c) beziehen sich dabei auf die Bestrahlungen mit 110-keV-, 210-keV- und 290-keV-Protonen. Wie nach Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen (Abschnitt 7.1.2) erhöht sich der Sperrsättigungsstrom j_0 mit zunehmender Protonenendosis ϕ_p . Die Betrachtungen in Abschnitt 4.3 über rekombinatorische Verluste in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen legen einen linearen Zusammenhang zwischen der integralen Defektdichte N_t tiefer Defekte und dem Sperrsättigungsstrom j_0 nahe. Die Anpassung der experimentellen Werte an die Gleichung (4.13) ermöglicht die Bestimmung des Quotienten $N_t(0)/\gamma_p^{j_0}$, wobei $N_t(0)$ die Defektdichte der Defekte vor der Bestrahlung und $\gamma_p^{j_0}$ die Defektgenerationsrate dieser Defekte unter Protonenbestrahlung ist. Die Anpassung nach Gleichung (4.13) liefert für $N_t(0)/\gamma_p^{j_0}$ bei einer Bestrahlung mit 110- und 210-keV-Protonen den Wert $1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und bei einer 290-keV-Protonenbestrahlung den Wert $6.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Die Tabelle 7.5 in Abschnitt 7.2.4 stellt den Wert $N_t(0)/\gamma_p^{j_0}$ der kritischen Dosis ϕ_p^* und dem Wert $N_t(0)/\gamma_p$, der aus der Dosisabhängigkeit der Dichte N_t tiefer Defekte bestimmt wurde, gegenüber. Dieser Vergleich soll zeigen, ob das Modell, das die Bestrahlungs-induzierte Verringerung der Leerlaufspannung V_{OC} mit einer erhöhten Rekombination über tiefe Defekte in der Raumladungszone erklärt, für Protonenbestrahlungen Gültigkeit besitzt.

7.2.3 Externe Quantenausbeute

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit dem Einfluss der niederenergetischen Protonenbestrahlung auf die Stromausbeute der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. So zeigt die Abbildung 7.15 die externen Quantenausbeute von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen vor und nach der Protonenbestrahlung einer Energie E_p von 110, 210 und 290 keV. Die Bestrahlungsdosis betrug jeweils $\phi_p = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Die Quantenausbeuten demonstrieren wie genau die Vorhersage des Ortes der maximalen Schädigung durch Protonen in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht aus Kapitel 6.2.1 ist: Die Quantenausbeute nach der Bestrahlung mit 110-keV-Protonen verringert sich im gesamten relevanten Wellenlängenbereich im gleichem Maße. Das bedeutet, dass die Diffusionslänge der Elektronen im Cu(In,Ga)Se₂ für den Stromverlust nach der 110-keV-Bestrahlung nicht die dominierende Rolle spielt. Es liegt nahe anzunehmen, dass das Gebiet der höchsten Rekombinationsrate nahe der Grenzfläche zur Fensterschicht (also unmittelbar am p-n-Übergang) liegt. Der Stromverlust scheint

aus einer reduzierten Löchersammlung zu stammen, vermutlich durch ein Pinning des L cherquasiferminiveaus im Bereich der CdS/Cu(In,Ga)Se₂-Grenzfläche.

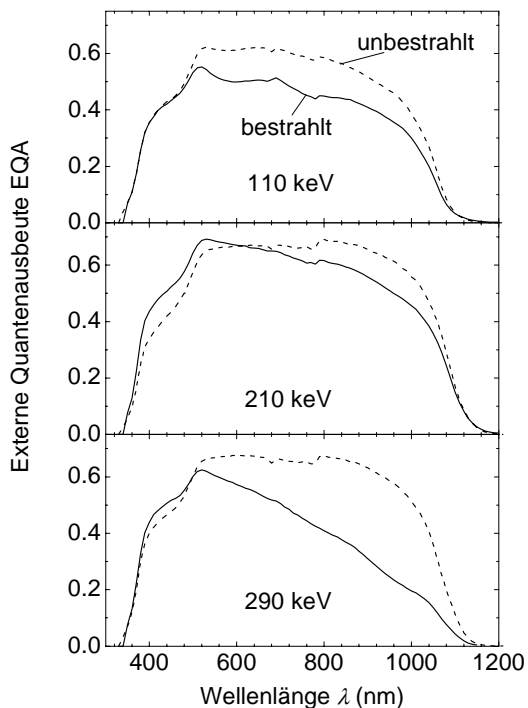


Abbildung 7.15: Die externe Quantenausbeute von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen vor (gestrichelte Linie) bzw. nach der Bestrahlung (durchgezogene Linie) mit 110-, 210- und 290-keV-Protonen.

Für die Bestrahlung mit den Protonenenergien E_p 210 und 290 keV liegt im Gegensatz zur 110-keV-Bestrahlung ein wellenlängenabhängiger Quantenausbeuteverlust vor. Mit zunehmender Wellenlänge steigt der Verlust, wobei die absolute Abnahme der Quantenausbeute für die Bestrahlung mit 290 keV generell gr o er ist als für die 210-keV-Bestrahlung. Der Unterschied des absoluten Stromverlusts zwischen der 210- und der 290-keV-Bestrahlung lässt sich mit der verschieden großen Anzahl generierter Defekte erklären. Der zunehmende Stromverlust mit steigender Wellenlänge zeigt, dass die Sammlung der Ladungsträger von der Tiefe der Generation in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht abhängig ist. Offensichtlich verringert die Protonenbestrahlung die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger so weit, dass Elektronen, die sehr tief in der Absorberschicht erzeugt werden, zum großen Teil auf dem Weg zum p-n-Übergang rekombinieren und damit nicht mehr zum Strom beitragen.

7.2.4 Defektspektroskopie

Dieser Abschnitt untersucht den Einfluss der Protonenbestrahlung auf die mit Hilfe der Admittanzspektroskopie bestimmte Verteilung tiefer Defekte in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen ein. Ziel ist es, die Veränderung der Defektverteilung $D_t(E_A)$ mit der Degradation der Solarzellenparameter zu korrelieren. Die Abbildung 7.16 und Abbildung 7.17 zeigen die Defektspektren von unbestrahlten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen (a), sowie von Zellen nach der Bestrahlung mit Protonen einer Energie E_p von 210 bzw. 290 keV (b). Die Bestrahlungsdosis ϕ_p beträgt jeweils $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Aus den Defektspektren der unbestrahlten Proben lassen sich wie im Kapitel 7.1.4 bereits beschrieben der Grenzflächendefekt N1 und der Volumendefekt N2 auflösen.

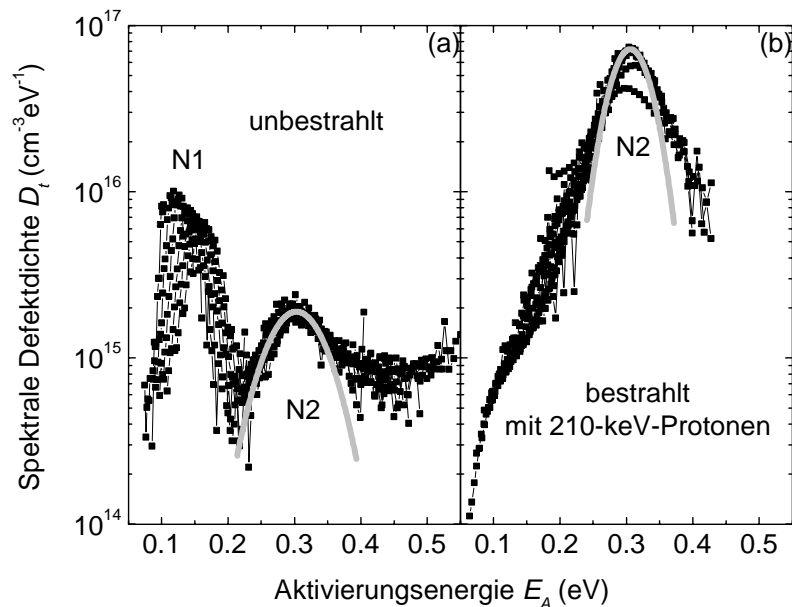


Abbildung 7.16: Defektspektren einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle vor (a)) und nach der Bestrahlung mit Protonen einer Energie E_p von 210 keV und einer Dosis ϕ_p von $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (b)).

Nach der Bestrahlung verschwindet der Grenzflächendefekt N1, was einer stark reduzierten Ladungsträgerbeweglichkeit μ in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht zugeschrieben werden kann. Nach der Bestrahlung tritt bereits bei Temperaturen von $T = 100 \text{ K}$ ein „Ausfrieren“ der Ladungsträger auf. Der N1-Defekt, der für gewöhnlich in diesem Temperaturbereich messbar ist, kann deshalb nicht detektiert werden.

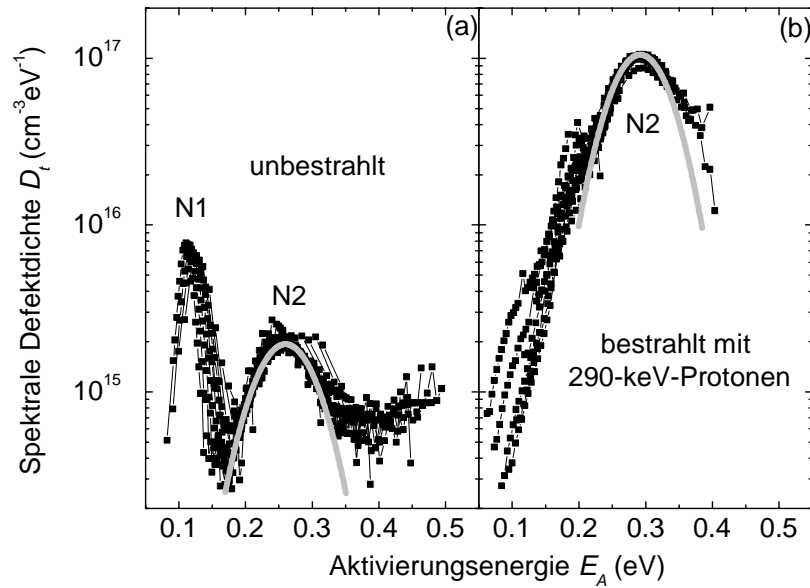


Abbildung 7.17: Defektspektren einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle vor (a)) und nach der Bestrahlung mit Protonen einer Energie E_p von 290 keV und einer Dosis ϕ_p von $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (b)).

Die spektrale Defektdichte D_t des N2-Defekts erhöht sich durch die Bestrahlung um eine mindestens eine Größenordnung, bei der Bestrahlung mit 290-keV-Protonen etwas stärker als bei der Bestrahlung mit 210-keV-Protonen.

Leider sind nicht alle gemessenen Defektspektren so gut aufzulösen wie dies in Abbildung 7.16 und Abbildung 7.17 zu sehen ist. Deshalb erfolgt die weitere Auswertung, die zur Bestimmung der Defektgenerationsrate nötig ist, mit dem vereinfachte Auswerteverfahren der Admittanzspektroskopie (Kapitel 5.3). Die so bestimmten Defektdichten N_t des N2-Defekts als Funktion der Bestrahlungsdosis ϕ_p zeigt die Abbildung 7.18.

Aus der Anpassung der experimentellen Daten in der Abbildung 7.18 an die Gleichung (4.11) lässt sich die Defektgenerationsrate $\gamma_{p,N2}$ des N2-Defekts für die Bestrahlung mit 110-, 210- und 290-keV-Protonen bestimmen. Die Defektgenerationsraten $\gamma_{p,N2}$ unterscheiden sich für die verwendeten Protonenenergien E_p nur unwesentlich und entsprechen etwa 450 cm^{-1} . Der Vergleich der kritischen Dosis ϕ_p^* mit dem Quotienten $N_t(0)/\gamma_{p,N2}$, gibt Aufschluss darüber, ob eine erhöhte Rekombination über den N2-Defekt für die Verringerung der Leerlaufspannung V_{OC} verantwortlich ist.

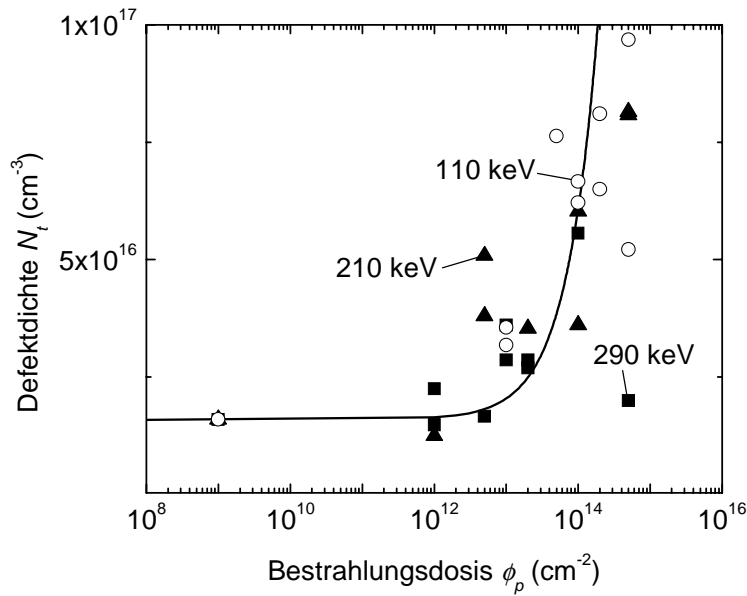


Abbildung 7.18: Die integrale Defektdichte N_t des N2-Defekts in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis ϕ_p für verschiedene Protonenenergien E_p . Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung der experimentellen Werte an Gleichung (4.11).

Die N2-Defektdichte $N_t(0)$ der unbestrahlten Solarzellen beträgt hier $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Wäre der Leerlaufspannungsverlust ΔV_{OC} nur durch die Rekombination über den N2-Defekt verursacht, dann müsste laut Gleichung (7.1) und (4.12) der Ausdruck

$$N_t(0) / \gamma_{p,N2} = \phi_p^* \quad (7.3)$$

gelten. Die Tabelle 7.5 stellt den Quotient $N_t(0) / \gamma_{p,N2}$ der kritischen Dosis ϕ_p^* für die untersuchten Protonenenergien E_p 110, 210 und 290 keV gegenüber. Zwischen der kritischen Dosis ϕ_p^* und dem Quotienten $N_t(0) / \gamma_{p,N2}$ liegen wie in Tabelle 7.5 zu sehen zwei Größenordnungen. Das bedeutet, dass neben der Rekombination über den N2-Defekt noch ein anderer Degradationsmechanismus der Leerlaufspannung V_{OC} vorliegen muss. In der Tabelle 7.4 ist auch der Quotient $N_t(0) / \gamma_p^{j_0}$ dargestellt, der in Abschnitt 7.2.2 aus der dosisabhängigen Veränderung des Sperrsättigungsstroms j_0 bestimmt wurde. Es scheint keine signifikante

Übereinstimmungen dieses Quotienten $N_t(0)/\gamma_p^{j_0}$ mit den anderen in der Tabelle 7.4 aufgelisteten Werten vorzuliegen: Weder mit dem Quotienten $N_t(0)/\gamma_{p,N_2}$, der direkt aus der Dosisabhängigkeit der N2-Defektdichte N_t berechnet wurde, noch mit der kritischen Dosis ϕ_p^* . Diese Tatsache führt erneut zu Zweifeln, ob das Modell, das die Degradation der Leerlaufspannung V_{OC} mit einer erhöhten Dichte N_t tiefer Defekte erklärt, für die Interpretation der Bestrahlungsexperimente mit Protonen ausreichend ist.

Tabelle 7.5: Gegenüberstellung der kritischen Dosis ϕ_p^* und des Quotienten $N_t(0)/\gamma_{p,N_2}$ bzw. $N_t(0)/\gamma_p^{j_0}$

Protonenenergien E_p (keV)	Kritische Dosis ϕ_p^* (cm^{-2})	$N_t(0)/\gamma_{p,N_2}$ (cm^{-2})	$N_t(0)/\gamma_p^{j_0}$ (cm^{-2})
110	1×10^{12}		1.4×10^{12}
210	3×10^{11}	3.6×10^{13}	1.4×10^{12}
290	8×10^{11}		6.5×10^{12}

7.2.5 Diskussion

Dieser Abschnitt liefert den Vergleich zwischen theoretisch berechneten und tatsächlich experimentell bestimmten Strahlenschäden durch Protonenbestrahlung. Die Abbildung 7.19 stellt dazu die experimentell bestimmten Generationsraten γ_{p,N_2} des N2-Defekts und die theoretisch berechneten Verlagerungsraten $\gamma_{p,th}$ gegenüber. Die Diskrepanz dieser beiden Raten beträgt mehr als 2 Größenordnungen. Aus der Tatsache, dass die Aktivierungsenergie E_A des N2-Defekts nicht mit den Aktivierungsenergien E_A der im Cu(In,Ga)Se₂ wahrscheinlichsten Punktdefekte korreliert [92], lässt ausschließen, dass der N2-Defekt auf einem Punktdefekt beruht.

Die theoretischen Untersuchungen der Auswirkungen von Protonenbestrahlungen auf Cu(In,Ga)Se₂ im Abschnitt 6.2.3 zeigen, dass Protonen der Energien E_p 110, 210 und 290 keV in der lokalisierten Umgebung des primären Treffers eines Protons sehr hohe Punktdefektdichten im Cu(In,Ga)Se₂ erzeugen. Diese hohen lokalen Defektdichten stellen die Voraussetzung zur Bildung von Defektkomplexen dar. Somit scheint es sehr wahrscheinlich, dass Defektkomplexe die Ursache des in der Admittanzspektroskopie detektierten N2-Defekts sind. In der Abbildung 7.19 ist ebenfalls die reziproke kritische Dosis $1/\phi_p^*$ als Funktion der Protonenenergie E_p aufgetragen. Die kritische

Dosis ϕ_p^* beschreibt die V_{OC} -Degradation der Solarzellen unter der Protonenbestrahlung. Die Energieabhängigkeit des Wertes $1/\phi_p^*$ korreliert sehr gut mit dem Verlauf der theoretischen Verlagerungsraten $\gamma_{p,th}$. Die Leerlaufspannung V_{OC} erfährt für diejenigen Protonenenergien E_p die größte Degradation, für die auch theoretisch die höchsten Verlagerungsraten $\gamma_{p,th}$ vorausgesagt werden.

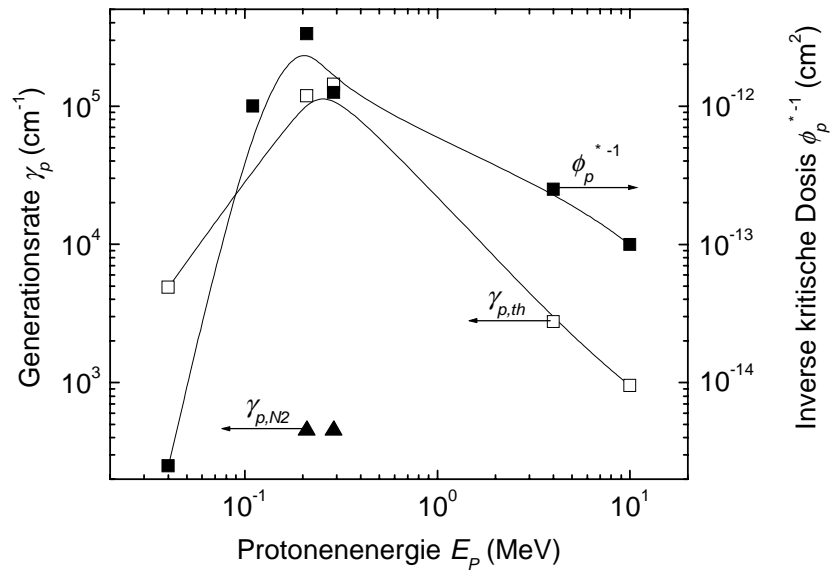


Abbildung 7.19: Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der theoretischen Verlagerungsrate $\gamma_{p,th}$ und der experimentell bestimmten Generationsrate $\gamma_{p,th}$ des N2-Defekts von der Protonenenergie E_p . Ebenfalls in der Abbildung zu sehen sind die Werte der reziproken kritischen Dosis $1/\phi_p^*$ für verschiedene Protonenenergien E_p .

8 Ausheilexperimente

8.1 Elektronenbestrahlte Proben

Das Ausheilen von Strahlenschäden ist insbesondere für die Anwendung von Solarzellen als Stromversorgung von Satelliten entscheidend. Bisherige Untersuchungen an mit 1-MeV-Elektronen bestrahlten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen demonstrierten eine außerordentliche Fähigkeit dieses Solarzellentyps zum Ausheilen von Strahlenschäden bei Raumtemperatur [115]. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit thermischen Ausheilprozessen an Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen, die mit 3-MeV-Elektronen bestrahlt wurden. Das Hauptaugenmerk gilt dabei der Frage, inwieweit die Relaxation der Solarzellenparameter von bestrahlten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mit der Relaxation tiefer Defekte in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht korreliert.

8.1.1 Veränderung der Solarzellenparameter

Die Solarzellenparameter, die sich durch die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen am stärksten verändern, sind die Leerlaufspannung V_{oc} und der Kurzschlussstrom j_{sc} . Die Messung dieser beiden Parameter erfolgt unter der Anwendung eines isochronen thermischen Ausheilprozesses [107,116]. Die Solarzellen unterliegen für ein festes Zeitintervall Δt der Temperatur T_A , die sukzessiv um einen Temperaturschritt ΔT_A erhöht wird. Zwischen den Temperaturerhöhungen erfolgt eine Abkühlung auf 300 K und die Messung der Leerlaufspannung V_{oc} und der externen Quantenausbeute. Die Abbildung 8.1 zeigt die Veränderung der Leerlaufspannung V_{oc} und des aus der Quantenausbeute bestimmten Kurzschlussstroms j_{sc} mit zunehmender Ausheiltemperatur T_A . Der Temperaturschritt ΔT_A , um den die Ausheiltemperatur jeweils erhöht wird, beträgt 20 K, das Zeitintervall Δt 100 s. Die Solarzellen waren vor der Anwendung des Ausheilprozesses einer Bestrahlungsdosis ϕ_e von $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ausgesetzt. Die Kurzschlussstrom- und Leerlaufspannungsrelaxation finden in verschiedenen Temperaturbereichen statt. Die Erhöhung des Kurzschlussstroms j_{sc} beginnt schon bei 300 K, und bereits bei einer Ausheiltemperatur T_A von 360 K erreicht der Kurzschlussstrom den Ursprungswert vor der Bestrahlung. Das Ausheilen der Leerlaufspannung beginnt erst bei einer Temperatur T_A von 360 K, und selbst bei einer Ausheiltemperatur T_A von 440 K verbleibt ein Rest des Leerlaufspannungsverlustes ΔV_{oc} .

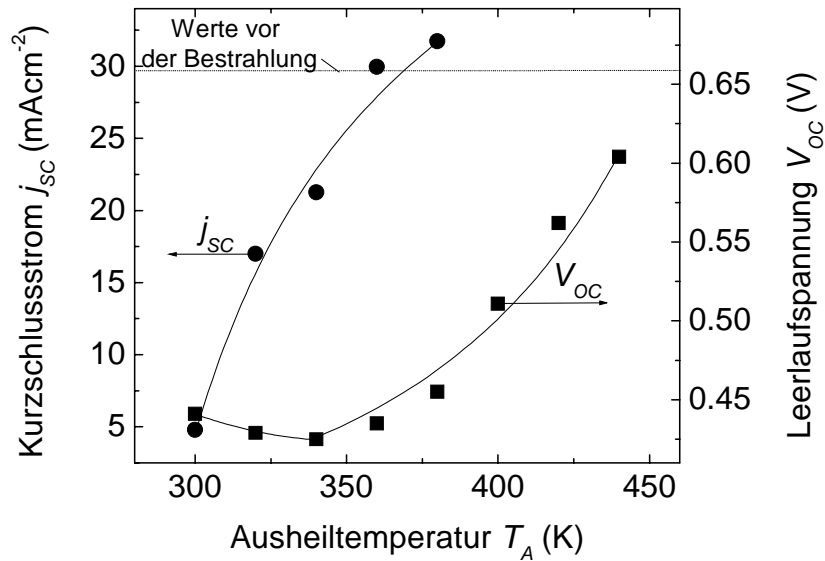


Abbildung 8.1: Erhöhung der Leerlaufspannung V_{OC} und des Kurzschlussstromes j_{SC} mit zunehmender Ausheiltemperatur T_A . Die Dauer der jeweiligen Ausheilschritte beträgt 100 s. Die gestrichelte Linie im oberen Teil der Abbildung gibt die Ausgangswerte von Leerlaufspannung V_{OC} und Kurzschlussstrom j_{SC} vor der Bestrahlung an.

Die Untersuchungen des Abschnitts 7.1.5 zeigen, dass der Leerlaufspannungsverlust ΔV_{OC} unter der Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen mit der Erhöhung der N2-Defektdichte N_t korreliert, während der Verlust des Kurzschlussstromes Δj_{SC} durch die Erhöhung der Dichte N_t des N3-Defekts entsteht. Demnach weisen die verschiedenen Temperaturbereiche der Leerlaufspannungs- und Kurzschlussstromrelaxation auf ebenfalls verschiedene Temperaturbereiche der Defektrelaxation von N2- und N3-Defekt hin.

8.1.2 Relaxation der Quantenausbeute

Die externe Quantenausbeute verringert sich unter der 3-MeV-Elektronenbestrahlung erst für eine Elektronendosis $\phi_e > 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Die Abnahme der Quantenausbeute erfolgt dann gleichmäßig im gesamten relevanten Wellenlängenbereich. Die Erhöhung der Quantenausbeute unter den einzelnen Temperaturschritten T_A des isochronen Ausheilens ist in der Abbildung 8.2 dargestellt. Die untersuchte Solarzelle unterlag vor dem Ausheilen einer 3-MeV-Elektronenbestrahlung mit einer Dosis ϕ_e von $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Die Erhöhung der Quantenausbeute

erfolgt für den jeweiligen Temperaturschritt im gesamten Wellenlängenbereich im gleichen Maße bis bei einer Temperatur T_A von 380 K das ursprüngliche Quantenausbeutespektrum vor der Bestrahlung wieder hergestellt ist.

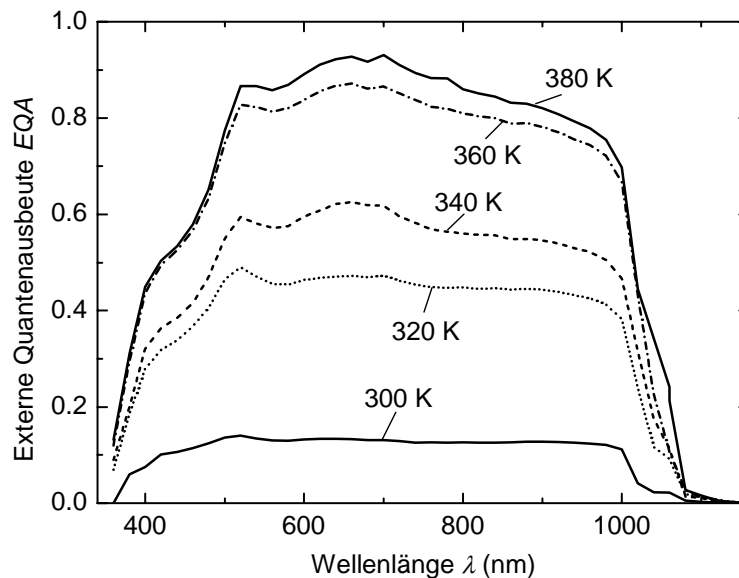


Abbildung 8.2: Externe Quantenausbeute einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle gemessen nach dem Ausheilen bei verschiedenen Temperaturen T_A für jeweils 100 s.

8.1.3 Defektrelaxation

Die Abbildung 8.3 zeigt die aus der Admittanzspektroskopie bestimmten Defektspektren für eine unbestrahlte Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle (a) und für eine mit 3-MeV-Elektronen bestrahlte Solarzelle (b). Die Dosis ϕ_e der Bestrahlung betrug $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Der Teil (c) der Abbildung stellt das Defektspektrum dieser Solarzelle nach einem isochronen Ausheilprozess bis zu einer maximalen Ausheiltemperatur T_A von 440 K dar. Die Abbildung zeigt, dass der Ausheilprozess zu einem Verschwinden des N3-Defekts führt. Die spektrale Defektdichte D_i des N2-Defekts erreicht ihr ursprüngliches Niveau vor der Bestrahlung wieder. Bemerkenswert ist, dass nach dem Modell, das den Leerlaufspannungsverlust ΔV_{OC} mit einer erhöhten Rekombination über tiefe Defekte erklärt, die ursprüngliche spektrale Defektdichte D_i auch die ursprüngliche Leerlaufspannung V_{OC} nach sich ziehen müsste. Dies ist wie gezeigt nicht der Fall, es verbleibt für die betrachtete Solarzelle

nach dem Ausheilen ein Leerlaufspannungsverlust ΔV_{oc} von 24 mV. Die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen verursacht offensichtlich neben der Defektdichteerhöhung noch andere Schäden in der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle, die nicht durch ein thermisches Ausheilen behoben werden können. Frühere Untersuchungen an mit 1-MeV-Elektronen bestrahlten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen zeigten ebenfalls nach einem thermischen Ausheilprozess einen verbleibenden Leerlaufspannungsverlust ΔV_{oc} [117].

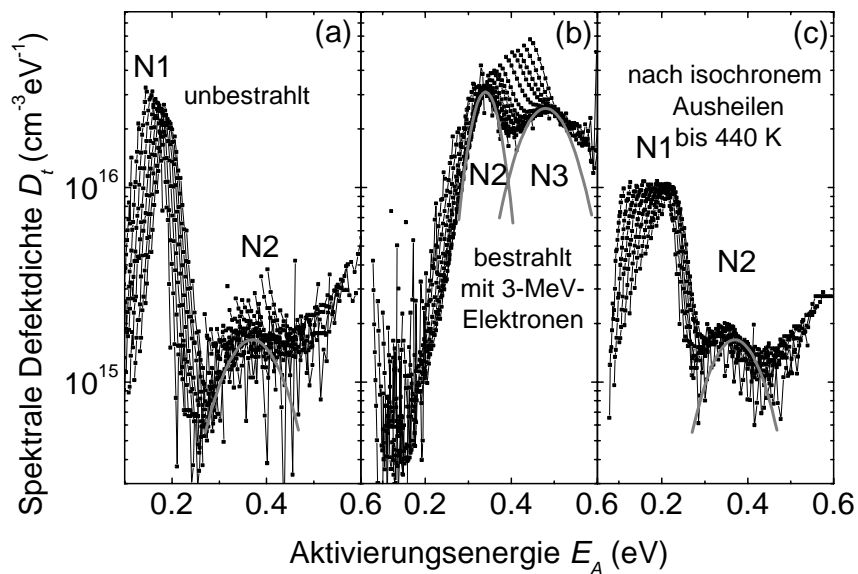


Abbildung 8.3: Defektspektren einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle im unbestrahlten Zustand (a) und bestrahlt mit $\phi_e = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 3-MeV-Elektronen (b). Ein isochroner Ausheilprozess bis 440 K verringert die Defektdichte D_t so weit, dass der unbestrahlte Zustand wieder erreicht wird (c).

8.2 Protonenbestrahlung

Dieser Abschnitt widmet sich dem thermischen Ausheilverhalten von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen nach der Bestrahlung mit Protonen. Dazu erfolgt sowohl die Untersuchung der Relaxation der Solarzellenparameter als auch des Ausheilens tiefer Defekte in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht durch thermisches Ausheilen. In den Experimenten wurden wie im vorigen Abschnitt ein isochrones Ausheilverfahren verwendet: Die Solarzellen unterliegen für ein festes Zeitintervall Δt der Temperatur T_A , die dann sukzessiv in Temperaturschritten ΔT_A von 20 K erhöht wird. Zwischen den Temperaturerhöhungen erfolgt eine Abkühlung der Solarzellen auf 300 K und die jeweiligen Messungen der photovoltaischen Parameter.

8.2.1 Veränderung der Solarzellenparameter

Dieser Abschnitt stellt die Veränderung von Leerlaufspannung V_{OC} und Kurzschlussstrom j_{SC} durch isochrones thermisches Ausheilen gegenüber. Die Abbildung 8.4 zeigt die relative Leerlaufspannung $V_{OC}^{unbestrahlt} / V_{OC}^{ausgeheilt}$, d. h. das Verhältnis zwischen der Leerlaufspannung $V_{OC}^{unbestr}$ vor der Bestrahlung und der Leerlaufspannung $V_{OC}^{ausgeheilt}$ nach dem entsprechenden Ausheilschritt der Ausheiltemperatur T_A . Das Zeitintervall Δt , in dem Solarzelle der jeweiligen Ausheiltemperatur T_A ausgesetzt ist, beträgt hier 300s.

Das Ausheilexperiment erfolgte an Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen, die mit 110-, 210- bzw. 290-keV-Protonen bestrahlt wurden. Die Erhöhung der relativen Leerlaufspannung $V_{OC}^{unbestrahlt} / V_{OC}^{ausgeheilt}$ beginnt bei einer Ausheiltemperatur T_A von 360 K. Bei einer Ausheiltemperatur T_A von 440 K erreichen die relativen Leerlaufspannungen der mit verschiedenen Dosen bestrahlten Solarzellen ein unterschiedliches Niveau. Diese Unterschiede beruhen aber weniger auf den verschiedenen Bestrahlungsenergien E_p , sondern vielmehr auf den verschieden hohen Bestrahlungsdosen ϕ_p . Die Solarzelle, die mit $\phi_p = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt wurde, erlangt nach einer Ausheiltemperatur $T_A = 440 \text{ K}$ die volle Leerlaufspannung $V_{OC}^{unbestr}$ der unbestrahlten Solarzelle. Die Solarzellen, die einer Dosis ϕ_p von 2×10^{14} bzw. $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ausgesetzt waren, erreichen nur noch 90 bzw. 70 % der ursprünglichen Leerlaufspannung $V_{OC}^{unbestr}$ vor der Bestrahlung. Dieser Rest des Leerlaufspannungsverlustes bleibt auch nach längerem Heizen bei einer Temperatur von 440 K erhalten.

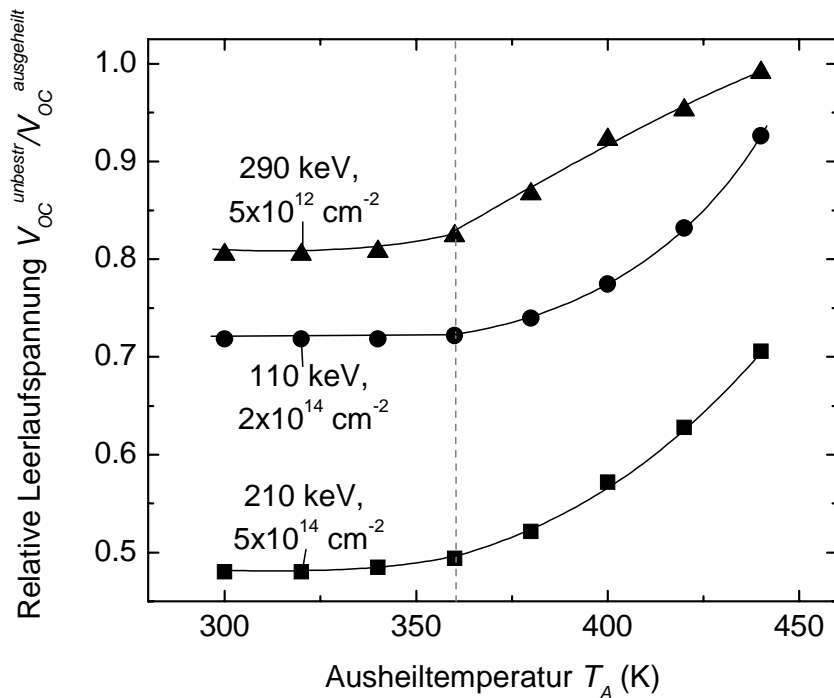


Abbildung 8.4: Die Veränderung der relativen Leerlaufspannung während des isochronen Ausheilens von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen, die mit 110-, 210- bzw. 290-keV-Protonen bestrahlt wurden. Die Ausheilzeit Δt pro Temperaturschritt beträgt 300 s.

Die Veränderung des Kurzschlussstroms j_{SC} im isochronen Ausheilprozess ist in der Abbildung 8.5 für Solarzellen, die mit den Protonenenergien E_p 110, 210 und 290 keV und den Dosen ϕ_p 5×10^{13} bzw. $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt wurden, dargestellt. In der Abbildung ist der relative Kurzschlussstrom $j_{SC}^{unbestrahlt} / j_{SC}^{ausgeheilt}$, also das Verhältnis des Kurzschlussstrom $j_{SC}^{unbestr}$ vor der Bestrahlung und des Kurzschlussstroms $j_{SC}^{ausgeheilt}$ nach dem jeweiligen Ausheilschritt, über der Ausheiltemperatur T_A aufgetragen. Der Kurzschlussstrom der mit 110-keV-Protonen bestrahlten Solarzelle beginnt bereits bei einer Temperatur von 300 K zu steigen, so dass der Kurzschlussstrom vor der Bestrahlung $j_{SC}^{unbestr}$ nach dem Ausheilen bei der Temperatur $T_A = 380 \text{ K}$ wieder erreicht wird. Das Relaxationsverhalten des Kurzschlussstromes j_{SC} der 210- und 290-keV-bestrahlten Solarzellen unterscheidet sich etwas vom Verhalten der 110-keV-bestrahlten Proben. Bei den Solarzellen, die mit 210- bzw. 290-keV-Protonen bestrahlt wurden, beginnt die Verringerung des Kurzschlussstromverlustes Δj_{SC} erst bei einer Ausheiltemperatur T_A von 360 bzw. 380 K. Bei

$T_A = 420$ K ist dann auch für diese Solarzellen der ursprüngliche Kurzschlussstrom $j_{SC}^{unbestr}$ wieder erreicht.

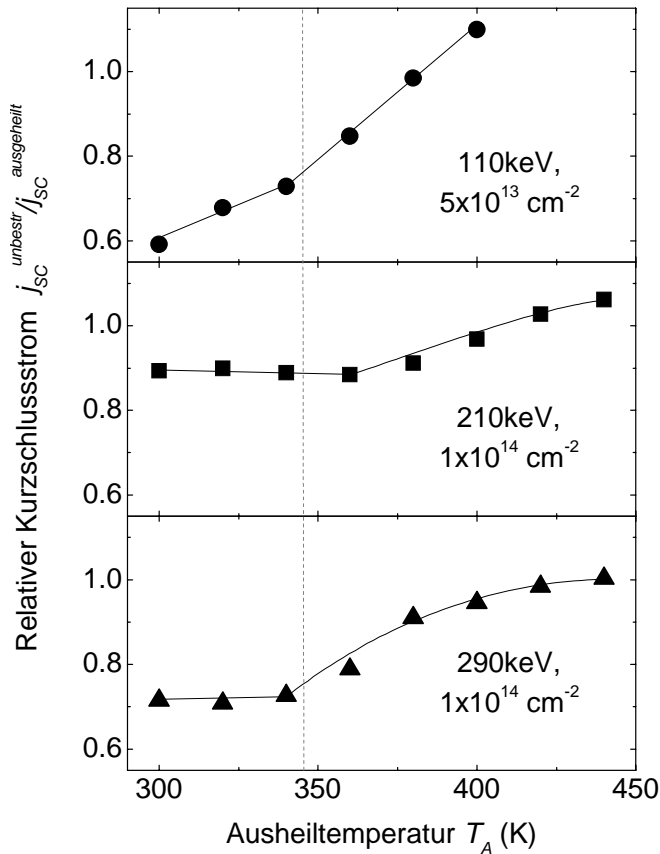


Abbildung 8.5: Veränderungen des Kurzschlussstrom j_{SC} durch isochrones Ausheilen. Aufgetragen ist der relative Kurzschlussstrom $j_{SC}^{unbestrahlt} / j_{SC}^{ausgeheilt}$ (das Verhältnis zwischen dem Kurzschlussstrom $j_{SC}^{unbestr}$ vor der Bestrahlung und dem Kurzschlussstrom $j_{SC}^{ausgeheilt}$ nach dem Ausheilschritt) über der Ausheiltemperatur T_A .

8.2.2 Relaxation der Quantenausbeute

Die externe Quantenausbeute, die zwischen den Temperaturschritten T_A des isochronen Ausheilens gemessen wird, ist in der Abbildung 8.6 zu sehen. Die Abbildung (a) zeigt die Veränderung der Quantenausbeute bei einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle, die mit Protonen der Energie $E_p = 110$ keV und der Dosis $\phi_p = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt wurden. Die Abbildungen (b) und (c) dokumentieren die Veränderung der Quantenausbeute von Solarzellen, die Protonen der Energie E_p 210 bzw. 290 keV und jeweils der Dosis ϕ_p von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ausgesetzt waren. Die Erhöhung der Quantenausbeute der 110-keV-bestrahlten Probe beginnt bei niedrigeren Ausheiltemperaturen T_A , als dies bei den 210- und 290-keV-bestrahlten Proben beobachtet wird. Diesen Unterschied demonstrierte schon der vorherige Abschnitt am Verlauf der Kurzschlussstromerhöhung mit

zunehmender Ausheiltemperatur T_A . Letztendlich erlangen alle der drei untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen nach abgeschlossenen Ausheilprozess ihre volle Quantenausbeute, wie sie vor der Bestrahlung gemessen wurde, zurück.

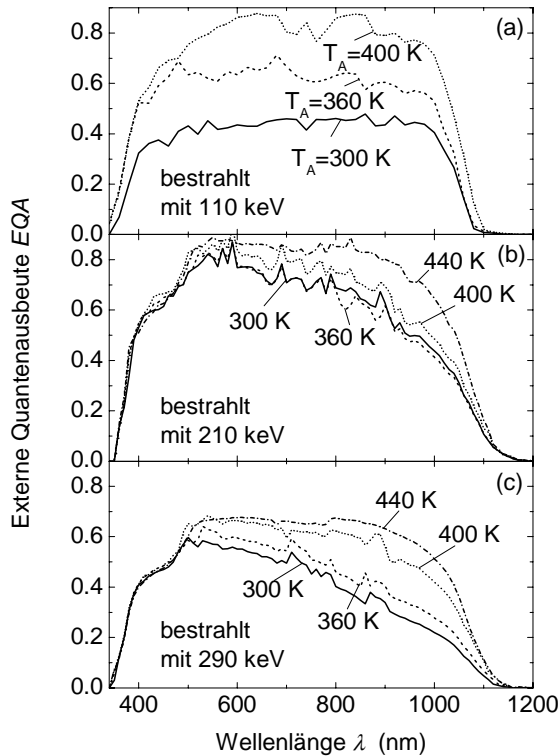


Abbildung 8.6: Erhöhung der externen Quantenausbeute mit zunehmender Ausheiltemperatur T_A im isochronen Ausheilverfahren. Die Abbildung zeigt die Quantenausbeuten von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen, die vor dem Ausheilprozess mit Protonen der Energie E_p (a) 110, (b) 210 und (c) 290 keV bestrahlt wurden.

8.2.3 Defektrelaxation

Die Abbildung 8.7 zeigt die aus der Admittanzspektroskopie bestimmten Defektspektren einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle (a) im unbestrahlten Zustand, (b) bestrahlt mit 210-keV-Protonen der Dosis $\phi_p = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und (c) nach dem isochronen Ausheilverfahren, wie es im Abschnitt 8.2.1 beschrieben wird. Die maximale Temperatur, der die Solarzelle unterzogen wurde, beträgt 440 K. Die spektrale Defektdichte D_t des N2-Defekts, die nach der Protonenbestrahlung von 2×10^{15} auf $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ gestiegen ist, reduziert sich am Ende des isochronen Ausheilprozesses auf $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Die ursprüngliche Defektverteilung der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle wird im Gegensatz zur Elektronenbestrahlung nicht wieder hergestellt. Der Anteil der bestrahlungs-generierten Defektdichte D_t , der nicht thermisch ausgeheilt wird, könnte den verbleibenden V_{oc} -Verlust nach dem isochronen Ausheilverfahren (in Abschnitt 8.2.1) erklären

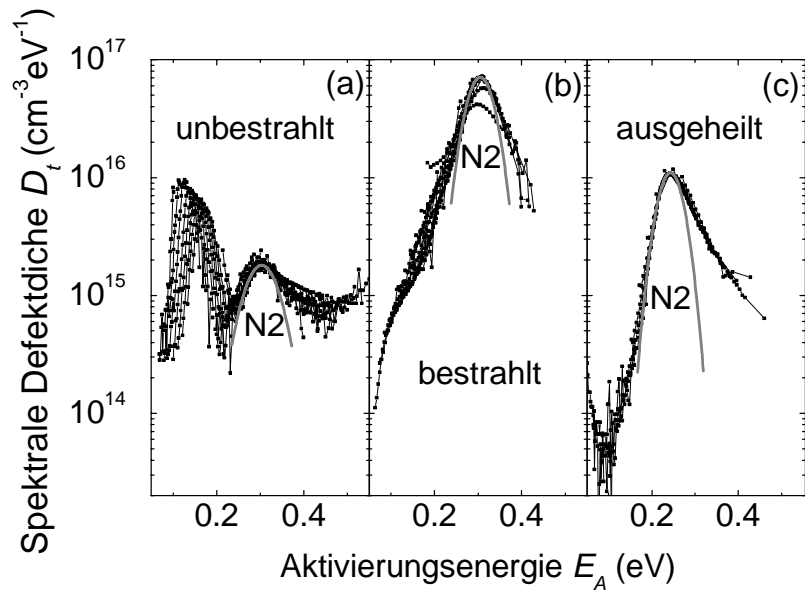


Abbildung 8.7: Defektspektren einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle (a) im unbestrahlten Zustand, (b) nach der Bestrahlung mit Protonen der Energie E_p 210 keV und (c) nach einem isochronen thermischen Ausheilprozess

9 Simulationen der Solarzellenparameter

Dieser letzte Abschnitt befasst sich mit theoretischen Untersuchungen zum Einfluss von Strahlenschäden auf die Solarzellenparameter von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Das Simulationsprogramm SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in one Dimension) [118,119] berechnet die elektrischen Eigenschaften von Dünnschichtsolarzellen mit Heteroübergängen. Das Programm ist in der Lage die Strom-Spannungs-Kennlinie und Quantenausbeute der Solarzellen zu simulieren. Außerdem berechnet SCAPS-1D Kapazitäts-Frequenz- und Kapazitäts-Spannungs-Spektren. Diese Arbeit beschränkt sich auf die Bestimmung der Strom-Spannungs-Kennlinien und der internen Quantenausbeute von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen.

9.1 Theoretische Annahmen

Das Programm SCAPS-1D berechnet die elektrischen Eigenschaften einer Solarzelle, indem es den Stromtransport in differentiell kleinen Schichten bestimmt und anschließend zum Gesamtstrom zusammenfasst. Der Transport von Ladungsträgern in den einzelnen Schichten einer Solarzelle (p- und n-Halbleiter, Front- und Rückkontakt) unterliegt einer ganzen Reihe von theoretischen Annahmen: Am Front- und Rückkontakt der Solarzelle rekombinieren die Minoritätsladungsträger mit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_c , so dass ein Rekombinationsstrom j_{Oberfl}^{\min} von

$$j_{oberfl}^{\min} = qS_c(c - c_0) \quad (9.1)$$

auftritt. Der Betrag $c - c_0$ beschreibt die Differenz zwischen der Minoritätsladungsträgerkonzentration c_0 im Gleichgewicht und der Ladungsträgerkonzentration c unter Anregung. Die Majoritätsladungsträger in Front- und Rückkontakt als auch beide Ladungsträgerarten in den p- und n-Halbleiterschichten unterliegen der thermische Emission. Der Strom j_{th} ist dann abhängig von der Barrierenhöhe Φ_B zwischen den Schichten:

$$j_{th} = qv_{th,n/p}N_{V/C} \exp\left(\frac{-q\Phi_B}{kT}\right) \exp\left[\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right] \quad (9.2)$$

In der Gleichung (9.2) stehen $v_{th,n}$ und $v_{th,p}$ für die thermische Geschwindigkeit von Elektronen und Löchern. Die Größen N_V und N_C bezeichnen die Zustandsdichten in Valenz- und Leitungsband. Das Programm SCAPS-1D berechnet den Absorptionkoeffizienten $\alpha_o(\lambda)$ der Halbleiterschichten in der Solarzelle aus den Absorptionskonstanten B und C mit der Gleichung

$$\alpha_o(\lambda) = \left(B + \frac{C}{h\nu}\right) \sqrt{h\nu - E_g}. \quad (9.3)$$

Die Solarzellen werden dem standardisierten AM1.5G-Spektrum ausgesetzt. Generell besteht aber auch die Möglichkeit andere Lichtspektren zu nutzen.

Neben der Oberflächenrekombination aus Gleichung (9.1) setzt das Simulationsprogramm eine Shockley-Read-Hall(SRH)-Rekombination über tiefe Defekte in den Halbleiterschichten voraus. Die Rekombinationsrate ist

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)}. \quad (9.4)$$

Die Werte p und n in Gleichung (9.4) bezeichnen die Löcher- und Elektronenkonzentration im Halbleiter, während n_i für die intrinsischen Ladungsträgerdichte steht. Kapitel 4.2 beschäftigt sich näher mit der SRH-Rekombination in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Die Lebensdauer für Löcher τ_p bzw. für Elektronen τ_n lässt sich mit

$$\tau_{p/n} = \frac{1}{\sigma_{p/n}v_{th,p/n}N_t} \quad (9.5)$$

berechnen. In der Gleichung (9.5) stehen σ_p bzw. σ_n für die Einfangquerschnitte für Löcher bzw. Elektronen des betrachteten Defekts und N_t für die Dichte des Defekts im Halbleiter.

Die Defekte, über die eine SRH-Rekombination erfolgt, können in SCAPS-1D verschiedene Energieverteilungen besitzen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen setzen als Defektverteilung im Halbleiter einen Valenzband- oder Leitungsbandausläufer voraus. Die Gleichung

$$D_t(E) = D_t^{\max} \exp\left(\frac{E_t - E}{E_{char}}\right) \quad (9.6)$$

beschreibt den Valenzbandausläufer, wobei $D_t(E)$ die spektrale Defektdichte in Abhängigkeit von der energetischen Distanz E vom Valenzband und D_t^{\max} die maximale Defektdichte des betrachteten Defekts bei der Energie E_t bezeichnet. Die charakteristische Energie E_{char} gibt an, wie stark die Defektdichte $D_t(E)$ beginnend bei E_t in Richtung Bandmitte abfällt. Die Energieverteilung des Leitungsbandtails berechnet sich ganz ähnlich nach

$$D_t(E) = D_t^{\max} \exp\left(\frac{E - E_t}{E_{char}}\right). \quad (9.7)$$

Neben der energetischen Verteilung der Defekte ist es auch möglich eine räumliche Verteilung der Defekte einzuführen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen setzen allerdings immer eine gleichförmige räumliche Defektverteilung in den Halbleiterschichten voraus. Zwischen den einzelnen Halbleiterschichten können natürlich auch Grenzflächendefekte vorliegen, die ebenfalls im Programm SCAPS-1D berücksichtigt werden.

Im folgendem beruhen alle präsentierten Simulationen auf der im Kapitel 4.1 dargestellten Solarzellstruktur. Der Anhang A gibt dazu alle in der Simulation verwendeten Parameter wieder. Bei den Simulationen gilt das Hauptaugenmerk den energetischen Verteilungen tiefer Defekte in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht.

9.2 Einfluss einer räumlich homogenen Defektverteilung

9.2.1 Degradation nach 1-MeV-Elektronenbestrahlung

Dieser Abschnitt untersucht die Verringerung der Leerlaufspannung V_{OC} infolge der Erhöhung der Defektdichte N_t des N2-Defektes nach der Elektronenbestrahlung. Die Simulationen enthalten stets einen Defekt, der sein Defektdichtemaximum bei $E_t = 300$ meV hat und eine energetische Breite $E_{char} = 100$ meV besitzt, so wie dies experimentell für den N2-Defekt beobachtet wurde. Eine Erhöhung der maximalen spektralen Defektdichte D_t^{max} entsprechend den experimentell mit der Admittanzspektroskopie bestimmten Werten sollte eine Verringerung der Leerlaufspannung V_{OC} in der Simulation bewirken. Weitere wichtige Parameter, die einen Defekt in der Simulation beschreiben, sind die Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher. Der Einfangquerschnitt σ_p für Löcher des N2-Defekts lässt sich aus der Admittanzspektroskopie bestimmen (siehe Kapitel 4.2). Die Mittelung der Einfangquerschnitte σ_p aller in dieser Arbeit untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen ergibt den Wert 1.6×10^{-15} cm². Der Einfangquerschnitt σ_n für Elektronen lässt sich aus der Betrachtung von Rekombinationsprozessen über tiefe Störstellen (Kapitel 4.2, Gleichung (4.10)) auf etwa 3.8×10^{-14} cm² abschätzen, vorausgesetzt alle anderen Parameter wie z.B. der Einfangquerschnitt σ_p für Löcher, die Defektdichte N_t , die Leerlaufspannung V_{OC} und der Kurzschlussstrom j_{SC} sind bekannt.

Die Abbildung 9.1 zeigt die simulierten V_{OC} -Werte in Abhängigkeit der maximalen Defektdichte D_t^{max} bei einer vorausgesetzten Dotierung N_A der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht von 1×10^{16} cm⁻³ (offene Kreise). Zum Vergleich präsentiert die Abbildung 9.1 auch die experimentellen Werte von 1-MeV-Elektronen-bestrahlten Proben (volle Vierecke). Während für die unbestrahlte Probe die V_{OC} -Werte aus Messung und Simulation gut übereinstimmen, vergrößert sich mit zunehmender Defektdichte D_t^{max} der Abstand zwischen gemessen und simulierten Werten. Eine Möglichkeit diese Diskrepanz zu verringern liegt in der Reduzierung der Dotierung N_A der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht mit zunehmender Defektdichte D_t^{max} . Jasenek et al. [97] berichten über die Verringerung der Dotierung N_A in Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht nach der Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen. Die Autoren erklären die Abnahme der Dotierung durch Strahlungs-generierte Defekte, die die vorliegende Dotierung kompensieren. Die Gleichung

$$N_A(\phi_e) = N_A(0) - \gamma_C \phi_e \quad (9.8)$$

beschreibt die Abhängigkeit der Dotierung N_A von der Bestrahlungsdosis ϕ_e , wobei die Anfangsdotierung $N_A(0)$ gleich $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ist. Die Defektgenerationsrate γ_C für die die Dotierung kompensierende Defekte beträgt 0.045 cm^{-1} . Die minimal erreichbare Dotierung N_A ist laut Referenz [97] $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

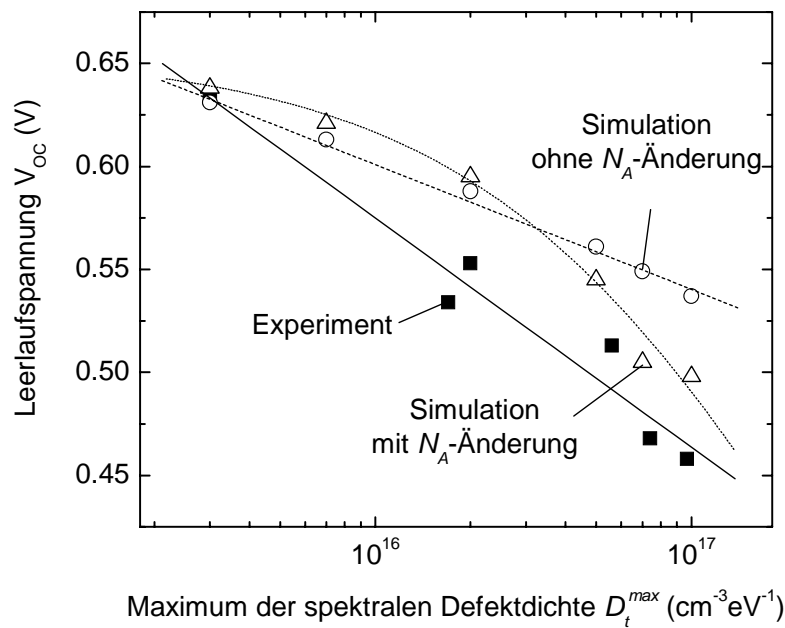


Abbildung 9.1: Abhängigkeit der Leerlaufspannung V_{OC} von der maximalen spektralen Defektdichte D_t^{\max} des N2-Defekts. Die Abbildung zeigt experimentelle Werte nach der 1-MeV-Elektronen-Bestrahlung (volle Vierecke), simulierte Werte mit fester Dotierung N_A (offene Kreise) und variiertes Dotierung N_A (offene Dreiecke).

Um die Gleichung (9.8) auf die Simulationen anwenden zu können, muss zunächst die Beziehung zwischen der maximalen spektralen Defektdichte D_t^{\max} und der Elektronendosis ϕ_e aus den Bestrahlungsexperimenten mit 1-MeV-Elektronen bekannt sein. Die Abbildung 9.2 (a) stellt die maximale spektrale Defektdichte D_t^{\max} über der Bestrahlungsdosis ϕ_e dar. Die lineare Anpassung der experimentellen Werte in dieser semilogarithmischen Darstellung liefert

$$D_t^{\max}(\phi_e) = 1.38 \times 10^{16} \ln \phi_e - 5.00 \times 10^{17} \quad (9.9)$$

für empirischen Zusammenhang zwischen D_t^{\max} (in $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$) und ϕ_e (in cm^{-2}). Die Gleichung (9.9) liefert zu den in der Simulation verwendeten Defektdichten D_t^{\max} die passenden Dosen ϕ_e , aus denen dann mit Gleichung (9.8) die Dotierung N_A bestimmt wird. Die Abbildung 9.2 (b) zeigt die errechneten Dotierungen N_A unter der Berücksichtigung, dass die maximale Dotierung $N_A(0)$ im unbestrahlten Fall $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und die minimale Dotierung $N_A 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ist.

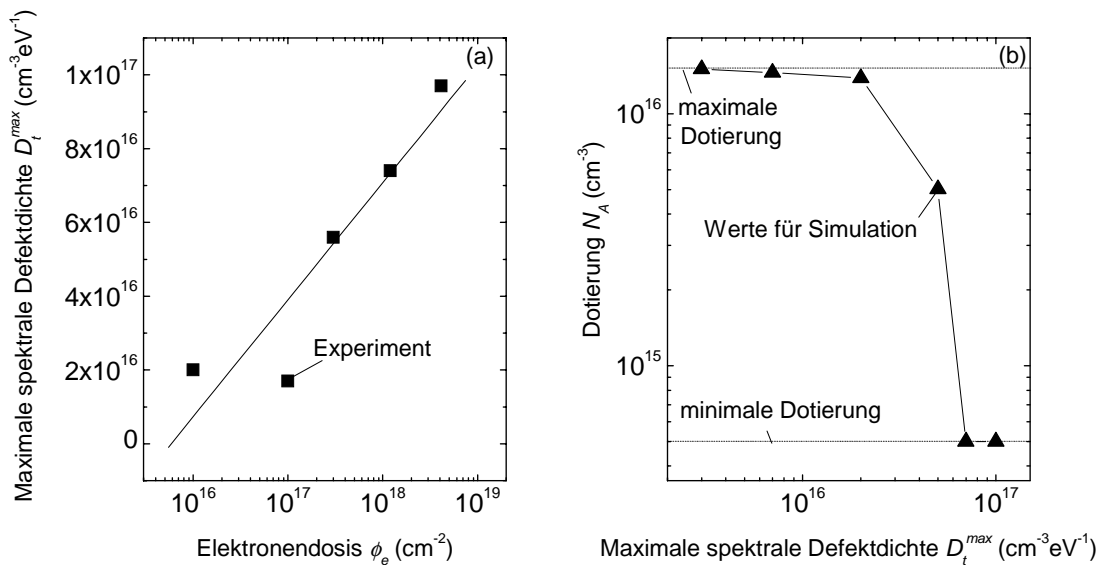


Abbildung 9.2: Der Graph (a) stellt den Zusammenhang zwischen der maximalen spektralen Defektdichte D_t^{\max} des N2-Defekts und der Elektronendosis ϕ_e her. Die durchgezogene Linie entspricht der Gleichung (9.9). Der Graph (b) zeigt die mit Gleichung (9.8) berechneten Werte der Dotierung N_A .

Die Verwendung der berechneten Dotierungen in der Simulation bewirkt eine Annäherung der simulierten V_{OC} -Werte an die experimentell bestimmten V_{OC} -Werten. Die Abbildung 9.1 demonstriert, dass zwar im mittleren Defektdichtebereich immer noch einer Abweichung zwischen Simulation und Messung existiert, aber für hohe Defektdichten D_t^{\max} eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten V_{OC} -Werten besteht.

Neben der Leerlaufspannung V_{OC} liefert die Simulation auch andere Solarzellenparameter, die durch die Veränderung der spektralen Defektdichte D_t^{\max} nicht unbeeinflusst bleiben. Die

Abbildung 9.3 (a) zeigt die simulierten Werte für den Kurzschlussstrom j_{SC} bei konstanter Dotierung N_A (volle Vierecke) und bei einer nach Gleichung (9.8) angepassten Dotierung N_A (offenen Vierecke). Untersuchungen an Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen [120] zeigten, dass mit etwa 10% Reflexionsverlusten an den Fensterschichten zu rechnen ist. Deshalb sind die in der Abbildung angegebenen Kurzschlussströme j_{SC} gegenüber den ursprünglich aus der Simulation stammenden Kurzschlussströmen um 10 % reduziert. Zum Vergleich ist der experimentelle Durchschnittswert des Kurzschlussstroms j_{SC} , der sich bei der Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen nicht ändert, angegeben (durchgezogene Linie). Der mit konstanter Dotierung N_A simulierte j_{SC} -Wert sinkt stetig mit zunehmender Defektdichte D_t^{\max} und stimmt überhaupt nicht mit dem experimentellen Ergebnissen überein. Die Variation der Dotierung N_A nach Gleichung (9.8) sorgt dafür, dass zu mindest bei hohen Defektkonzentrationen D_t^{\max} ähnliche j_{SC} -Werte in der Simulation entstehen wie im Experiment. Für niedrige Defektdichten D_t^{\max} existieren allerdings auch bei einer N_A -Variation große Unterschiede zwischen Simulation und Messung.

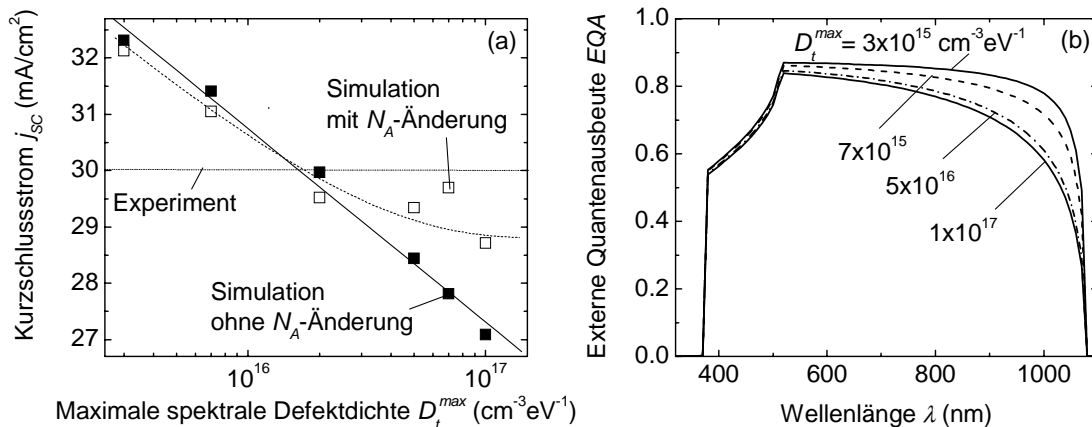


Abbildung 9.3: Veränderung des simulierten Kurzschlussstroms j_{SC} (a) und der simulierten externen Quantenausbeute (b) mit der Erhöhung der maximalen spektralen Defektdichte.

Um zu erkennen, wo die Veränderung des Kurzschlussstromes j_{SC} herrührt, sind in Abbildung 9.3(b) die simulierten externen Quantenausbeutespektren für verschiedene Defektdichten D_t^{\max} dargestellt. Die Simulationen der Abbildung 9.3(b) unterliegen einer N_A -Variation wie in Gleichung (9.8) beschrieben. Die Quantenausbeuten der ursprünglichen Simulation wurden um

10 % reduziert, um den Einfluss der Reflexion zu berücksichtigen. Die Abbildung zeigt, dass der Verlust des Kurzschlussstroms j_{SC} mit zunehmender Defektdichte D_t^{\max} aus einer Reduktion der Quantenausbeute im langwelligen Lichtbereich herrührt. Die Ursache dafür sollte in der Verringerung der Diffusionslänge für Elektronen mit zunehmender Defektdichte D_t^{\max} liegen. Tatsächlich sinkt die vom Simulationsprogramm berechnete Diffusionslänge für Elektronen von 1.7 μm bei einer Defektdichte D_t^{\max} von $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ auf nur noch 0.3 μm bei einer Defektdichte D_t^{\max} von $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Die Veränderungen, die die Abbildung 9.3 widerspiegelt, liegen im Bestrahlungsexperiment mit 1-MeV-Elektronen nicht vor (siehe Abschnitt 7.1.3). Weder der Kurzschlussstrom noch die Quantenausbeute degradieren unter der Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen. Es gibt zwei Möglichkeiten, den Unterschied zwischen Simulation und Experiment zu erklären:

- (i) Der mit Gleichung (4.5) bestimmte Einfangquerschnitt σ_n für Elektronen ist zu groß. Eine Verringerung des Einfangquerschnitts σ_n würde zwar die Verluste in der Quantenausbeute reduzieren, aber gleichzeitig zu noch höheren Leerlaufspannungen V_{OC} führen und damit im Bereich der Leerlaufspannung die Diskrepanz zwischen Messung und Simulation erhöhen.
- (ii) Die vorausgesetzte örtlich homogene Verteilung der tiefen Defekte entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen. Auf diese Vermutung geht der Abschnitt 9.4 ausführlich ein.

9.2.2 Degradation nach 3-MeV-Elektronenbestrahlungen

Das wichtigste Ergebnis der Bestrahlungsexperimente mit 3-MeV-Elektronen ist der starke Rückgang des Kurzschlussstroms j_{SC} , der mit dem Erscheinen des N3-Defekts bei 500 meV in der Admittanzspektroskopie verbunden ist. Das Einführen dieses zusätzlichen Defekts in der SCAPS-1D-Simulation sollte also einen starken Abfall des Kurzschlussstromes bewirken. Aus DLTS-Untersuchungen [121] gibt es starke Hinweise, dass es sich bei dem N3-Defekt um einen Donator handelt. Die Simulation enthält deshalb einen Donator, der 500 meV von der Leitungsbandkante entfernt ist und dessen Einfangquerschnitt σ_n für Elektronen (berechnet aus der Admittanzspektroskopie, siehe Abschnitt 5.3) $9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ beträgt. Der Einfangquerschnitt σ_p für Löcher ist in der Simulation $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ und die energetische Breite E_{char} des Defekts 0.1 eV. Die maximale spektrale Defektdichte D_t^{\max} in der Simulation variiert entsprechend den experimentellen

Ergebnissen von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ bis $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Auch der N2-Defekt liegt in der Simulation mit einer festen Defektdichte $D_t^{\text{max}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ vor. Die anderen Parameter des N2-Defekts entsprechen denen in Abschnitt 9.2.1. Die Dotierung N_A ist leicht reduziert gegenüber der Dotierung in Abschnitt 9.2.1 und beträgt $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Die Abbildung 9.4 zeigt die Abhängigkeit der Leerlaufspannung V_{OC} von der spektralen Defektdichte D_t^{max} des N3-Peaks. Die Abbildung präsentiert sowohl die experimentellen Ergebnisse als auch die Werte aus der Simulation, und es besteht offensichtlich keine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Die Differenz zwischen experimentellen und simulierten V_{OC} -Werte beträgt mindestens 50 mV. Eine Ursache liegt sicher in den sehr hohen theoretischen Einfangquerschnitten für Löcher und Elektronen. Eine anderer Ansatz zur Simulation von 3-MeV-bestrahlten Solarzellen könnte in der Annahme von Defektdichteinhomogenitäten des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers liegen. Die Diskussion dieses Ansatzes erfolgt in Abschnitt 9.4.

Neben der Änderung der Leerlaufspannung V_{OC} interessiert natürlich auch der Einfluss der N3-Defektdichte D_t^{max} auf den Kurzschlussstrom j_{SC} .

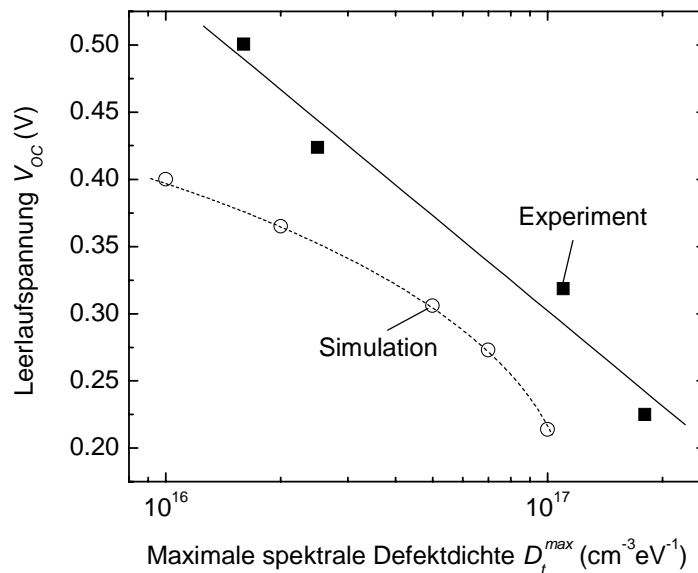


Abbildung 9.4: Die Leerlaufspannung V_{OC} in Abhängigkeit von spektralen Defektdichte D_t^{max} des N3-Defekts in der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht: Experimentelle Werte (volle Vierecke) und Werte aus der Simulation (offene Kreise). Die Linien in der Abbildung dienen als Ansichtshilfe.

Die Abbildung 9.5 (a) zeigt die Abhängigkeit des Kurzschlussstroms j_{SC} von der spektralen Defektdichte D_t^{\max} des N3-Defekts im Experiment (volle Vierecke) und in der Simulation (offene Kreise). Die j_{SC} -Werte in der Abbildung sind gegenüber den ursprünglich simulierten Werten um 10% reduziert, um dem Einfluss der Reflexion Rechnung zu tragen. Auch für den Kurzschlussstrom j_{SC} besteht eine große Diskrepanz zwischen gemessenen und simulierten Werten. Nur für die Defektdichte D_t^{\max} von etwa $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ist eine Übereinstimmung vorhanden. Generell folgen sowohl die experimentellen als auch die simulierten j_{SC} -Werte einem starken Abfall.

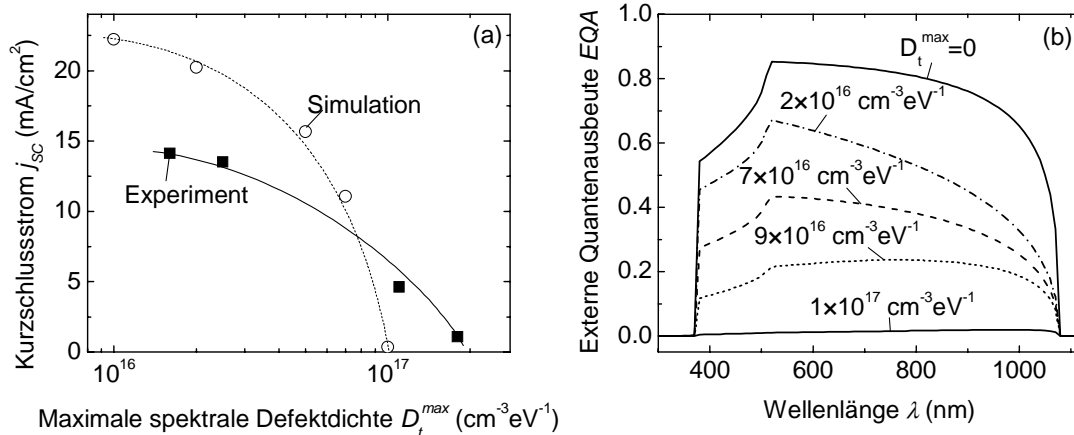


Abbildung 9.5: (a) Abhängigkeit der simulierten und gemessenen Werte des Kurzschlussstroms j_{SC} von der maximalen spektralen Defektdichte D_t^{\max} des N3-Defekts. (b) Einfluss der spektralen Defektdichte D_t^{\max} auf die simulierten Quantenausbeutespektren einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle.

Die Ursache des simulierten j_{SC} -Abfalls sollte aus der externen Quantenausbeute ablesbar sein. Die Abbildung 9.5 (b) zeigt die simulierten Quantenausbeutespektren für verschiedene spektrale Defektdichten D_t^{\max} . Für niedrige spektrale Defektdichten D_t^{\max} ($\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) überwiegt eine Verringerung der Quantenausbeute im langwelligeren Lichtbereich. Dies weist auf eine Verkleinerung der Diffusionslänge für Elektronen hin, was allerdings nicht im Experiment beobachtet wird. Für sehr hohe Defektdichten D_t^{\max} ($9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) ist die Degradation der externen Quantenausbeute nicht mehr wellenlängenabhängig. Dieses Verhalten entspricht dann auch den Ergebnissen der Bestrahlungsexperimente.

9.3 Einfluss der Protonenbestrahlung auf den Idealitätsfaktor

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit dem (simulierten) Einfluss von niederenergetischen Protonen auf die Idealität n_I der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Als Ausgangspunkt für die Simulation dient die in Abschnitt 9.1 und Anhang A erläuterte Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle. Im Absorber der Solarzelle soll wie in Abschnitt 9.2.1 beschrieben im unbestrahlten Fall den N₂-Defekt mit der spektralen Defektdichte D_t^{\max} von $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ vorliegen.

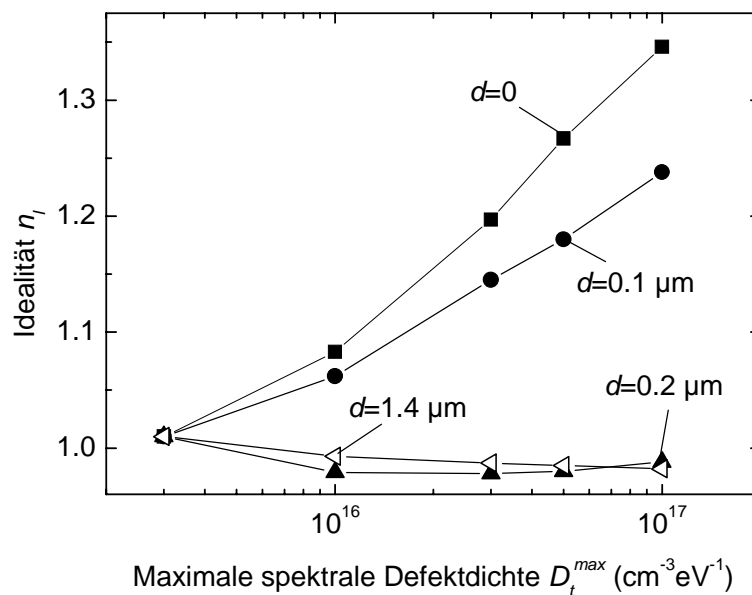


Abbildung 9.6: Einfluss einer defektreichen Cu(In,Ga)Se₂-Schicht innerhalb der Absorberschicht auf die Idealität n_I einer Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle. Die Abbildung zeigt sowohl den Einfluss der Variation der spektralen Defektdichte D_t^{\max} des N₂-Defekts als auch die Abhängigkeit von der Distanz d dieser Schicht zum CdS.

Die TRIM-Simulationen in Abschnitt 6.2.1 und die Ergebnisse der externen Quantenausbeutemessungen zeigen, dass die in dieser Arbeit durchgeführten Protonenbestrahlungen eine örtlich verschiedene Schädigung die Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht verursachen. Je nach Protonenenergie E_p tritt die Hauptschädigung in verschiedenen Tiefen des Absorbers auf. Um diesen Einfluss zu simulieren, ersetzt eine defektreichere Cu(In,Ga)Se₂-Schicht die defektärmere „nicht geschädigte“ Cu(In,Ga)Se₂-Schicht in verschiedenen Tiefen d des Absorbers. Die Breite der defektreichen Schicht orientiert sich an den Ergebnissen der

TRIM-Simulation in Abschnitt 6.2.1 und beträgt $0.4 \mu\text{m}$, die Gesamtdicke des Cu(In,Ga)Se_2 -Absorbers bleibt bei $2 \mu\text{m}$. Bei den Simulationen variiert sowohl die Defektdichte D_t^{max} des N2-Defekts der defektreicheren Schicht als auch deren Abstand d zur CdS-Schicht. Die unter dieser Parametervariation berechneten Dunkelkennlinien liefern Idealitäten n_l , die in Abbildung 9.6 zu sehen sind. Befindet sich die defektreichere Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht unmittelbar an der Grenzfläche zum CdS bzw. nur im geringen Abstand zum CdS, so ist eine Zunahme der Idealität n_l mit ansteigender spektralen N2-Defektdichte D_t^{max} der defektreicheren Schicht zu beobachten. Liegt diese Schicht jedoch tiefer in der Absorberschicht (also näher am Rückkontakt), so erfolgt eine Abnahme der Idealität n_l mit zunehmender N2-Defektdichte D_t^{max} . Die Veränderungen in der Defektdichteabhängigkeit der Idealität n_l mit der Lage der defektreichen Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht weist wie auch das Experiment (Abschnitt 7.2.2) auf einen Wechsel des dominanten Rekombinationsmechanismus in der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht hin. Liegt die defektreichere Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht in der Raumladungszone, so führt die Erhöhung der N2-Defektdichte D_t^{max} in dieser Schicht zur einer erhöhten SRH-Rekombination in der Raumladungszone, was in Idealität größer 1 resultiert. Befindet sich jedoch die defektreichere Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht im feldfreien Raum des Cu(In,Ga)Se_2 -Absorbers, so dominiert mit zunehmender N2-Defektdichte D_t^{max} der defektreicheren Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht natürlich die dort vorliegende Rekombination die Idealität n_l der Solarzelle. Dann sollte der Wert der Idealität n_l bei 1 liegen [51].

9.4 Einfluss von Inhomogenitäten

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit dem Einfluss von örtlichen Defektdichteinhomogenitäten der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht auf die Solarzellenparameter. Beim kolumnaren Wachstum der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht [122,123] entstehen Körner mit einem Durchmesser von 1 bis 2 µm. Die Abbildung 9.7 illustriert diese Struktur des Cu(In,Ga)Se₂-Absorbers. Jedes Korn besitzt Kontakt sowohl zum Molybdän als auch zur CdS-Schicht, bildet also für sich eine kleine Solarzelle. Die Referenz [124] zeigt, dass in der unbestrahlten Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht Körner mit für eine Solarzelle guten und schlechten elektronischen Eigenschaften vorliegen können. In einer Modellvorstellung könnte man also die Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle als eine Reihe von parallel verschalteten Solarzellen sehen, die unterschiedlich gute Solarzellenparameter haben [125]. Zudem lassen die theoretischen Betrachtungen zu Strahlenschäden im Kapitel 6 vermuten, dass eine Bestrahlung mit Elektronen oder Protonen in sehr begrenzten räumlichen Gebieten (einige nm) der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht hohe Schädigungen verursacht. Die Bestrahlung könnte also zu lokal begrenzten Gebieten mit guten und schlechten elektronischen Eigenschaften führen, die nebeneinander im Cu(In,Ga)Se₂-Absorber existieren. Die Gesamtsolarzellen, die in der Modellvorstellung nach Abbildung 9.7 aus einer Überlagerung von guten und schlechten kleinen Solarzellen bestehen, erfahren nach der Bestrahlung eine Degradation ihrer Solarzellenparameter (V_{OC} , j_{SC} , FF , η) aufgrund des größeren Anteils an geschädigten kleinen Solarzellen.

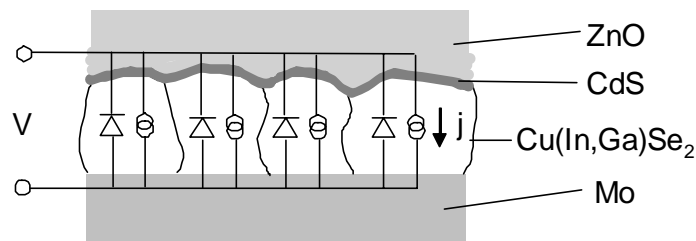


Abbildung 9.7: Modellvorstellung: Die Körner der Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen bilden kleine Solarzellen, die in ihrer Parallelverschaltung die Parameter der gesamten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzelle bestimmen.

Die Umsetzung dieses Modells erfolgt durch die Überlagerung der mit Hilfe des SCAPS-1D-Programms [118] simulierten Hellkennlinien von Solarzellen, die hohe und niedrige photovoltaische Parameter haben. Die ungeschädigte „gute“ Teilsolarzelle enthält den N2-Defekt mit einer maximalen spektralen Dichte D_t^{\max} von $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Die restlichen Parameter dieser Zelle entsprechen denen der simulierten Solarzelle aus Abschnitt 9.2.1 für den unbestrahlten Fall. Die durch die Bestrahlung geschädigte, „schlechte“ Teilsolarzelle besitzt sowohl eine erhöhte N2-Defektdichte D_t^{\max} von $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ als auch den N3-Defekt mit einer maximalen spektralen Defektdichte D_t^{\max} von ebenfalls $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Die übrigen Parameter des N3-Defekts finden sich in Abschnitt 9.2.2 bzw. im Anhang A. Die Dotierung N_A der „schlechten“ Solarzelle ist gegenüber der „guten“ Zelle auf $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ erniedrigt, um der kompensierender Wirkung der Bestrahlung Rechnung zu tragen. Die Abbildung 9.1 zeigt sowohl die simulierten Hellkennlinien der „guten“ und „schlechten“ Solarzelle als auch die aus den Kennlinien bestimmten photovoltaischen Parameter.

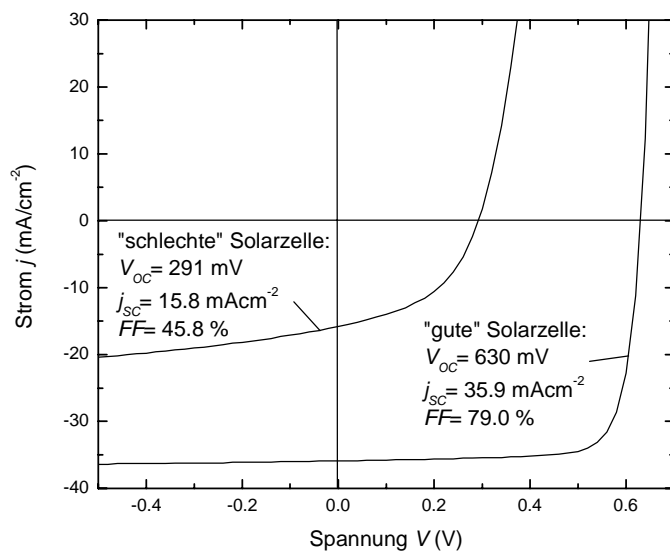


Abbildung 9.8: Hellkennlinien der simulierten Solarzellen, mit „guten“ und „schlechten“ elektronischen Eigenschaften. In der Abbildung sind außerdem die photovoltaischen Parameter der simulierten Solarzellen angegeben.

Die Parameter der gesamten Solarzelle lassen sich aus den Hellkennlinien $j_{ges}(V)$ bestimmen, die nach der Gleichung

$$j_{ges}(V) = (1 - P)j_{gut}(V) + Pj_{schlecht}(V) \quad (9.10)$$

aus den Kennlinien der „guten“ Solarzellen $j_{gut}(V)$ und der „schlechten“ Solarzellen $j_{schlecht}(V)$ berechnet werden. Der Wert P steht für den Anteil der „schlechten“ Zellen an der Gesamtzelle und soll im folgendem als Schädigungsanteil bezeichnet werden. Die Abbildung zeigt die Veränderung der aus $j_{ges}(V)$ bestimmten Parameter (a) Leerlaufspannung V_{OC} , (b) Kurzschlussstrom j_{SC} und (c) Füllfaktor FF mit zunehmenden Schädigungsanteil P .

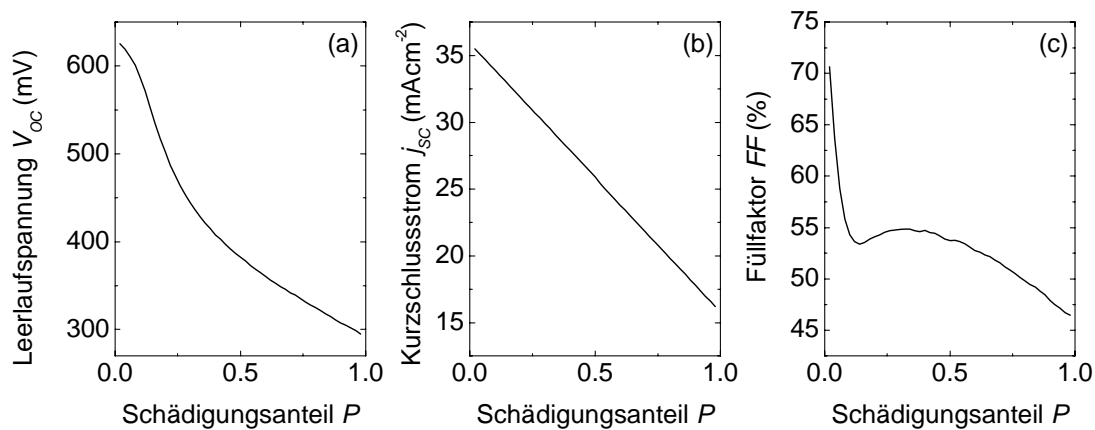


Abbildung 9.9: Die Veränderung der Solarzellenparameter (a) Leerlaufspannung V_{OC} , (b) Kurzschlussstrom j_{SC} und (c) Füllfaktor FF mit dem zunehmenden Schädigungsanteil P .

Für die Leerlaufspannung V_{OC} und den Kurzschlussstrom j_{SC} ist ein stetiger Abfall mit zunehmendem Schädigungsanteil P zu beobachten. Das Minimum in der Abhängigkeit des Füllfaktors FF vom Schädigungsanteil P ist leicht zu erklären, wenn man die Methode zur Bestimmung Hellkennlinien der Gesamtzelle betrachtet. Der Punkte der maximalen Leistung für die „schlechte“ und „gute“ Minizelle liegen bei verschiedenen Spannungen. Die Überlagerung der Kennlinien liefert somit für bestimmte Schädigungsanteile P eine Doppeldiodencharakteristik [125], die den Füllfaktor massiv beeinträchtigt.

Die in diesem Abschnitt verwendete Methode lässt sich beispielsweise auf die Untersuchung der Degradation nach 3-MeV-Elektronenbestrahlungen anwenden. Die Abbildung 9.10(a) setzt den Schädigungsanteil P zu einer Bestrahlungsdosis ϕ_e in Beziehung, die notwendig ist, um die

experimentellen Leerlaufspannungen V_{OC} mit den simulierten gleichzusetzen. Die Abbildung liefert, vorausgesetzt das angenetzte Modell stimmt, den Schädigungsanteil P , den eine bestimmte Bestrahlungsdosis ϕ_e von 3-MeV-Elektronen verursacht. Als Grundlage zur Bestimmung der entsprechenden Bestrahlungsdosen ϕ_e dient die Gleichung (7.1), die die Beziehung zwischen Leerlaufspannungsverlust ΔV_{OC} und Bestrahlungsdosis ϕ_e beschreibt, wobei die kritische Dosis ϕ_e^* für die Bestrahlung mit 3-MeV-Elektronen etwa $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ beträgt.

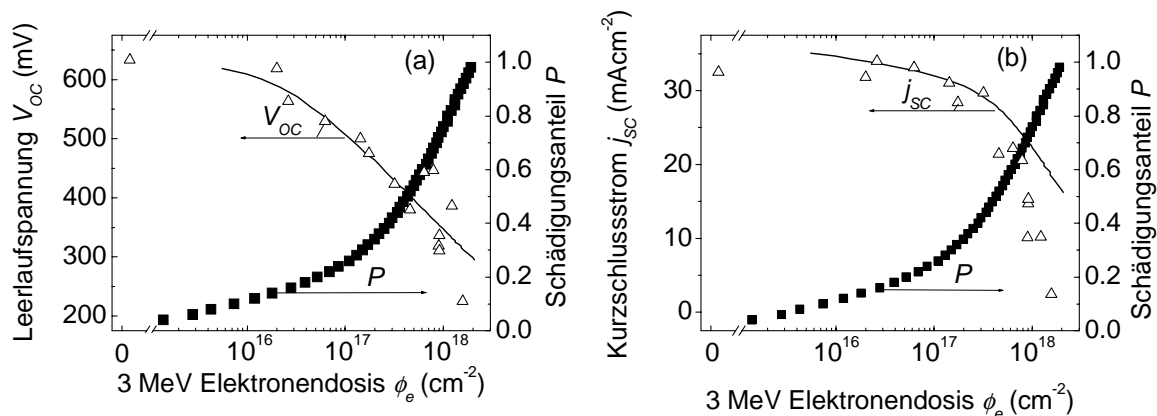


Abbildung 9.10: Die Abbildung (a) dient zur Bestimmung des durch eine Elektronendosis ϕ_e verursachten Schädigungsanteil P (volle Vierecke). Die Abhängigkeit der experimentellen Leerlaufspannungen V_{OC} (offene Dreiecke) von der Bestrahlungsdosis ϕ_e koppelt dabei an die Abhängigkeit der simulierten Leerlaufspannungen V_{OC} (durchgezogene Linie) vom Schädigungsanteil P . Die Abbildung (b) zeigt das Verhalten von experimentellen und simulierten Werten des Kurzschlussstroms j_{SC} für verschiedene Bestrahlungsdosen ϕ_e , wobei die in Abbildung (a) bestimmte Abhängigkeit des Schädigungsanteil P und der Bestrahlungsdosis ϕ_e vorausgesetzt ist.

Unter der Voraussetzung, dass die Beziehung von Elektronendosis ϕ_e und Schädigungsanteil P gilt, lässt sich nun überprüfen, wie neben der (gesetzten) Übereinstimmung von experimentellen und simulierten Leerlaufspannungen V_{OC} das Verhältnis von experimentellen und simulierten Kurzschlussströmen j_{SC} aussieht. Diese Information liefert die Abbildung 9.10(b). Die simulierten Werte des Kurzschlussstroms j_{SC} sind um 10 % nach unten korrigiert, um dem Einfluss von auftretenden Reflexionsverlusten Rechenschaft zu tragen. Der Betrachtung der Abbildung zeigt, dass im niederen Dosisbereich eine recht gut Übereinstimmung zwischen experimentellen und

simulierten Werten des Kurzschlussstroms j_{sc} vorliegt. Nur für Dosen $\phi_e < 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ entsteht eine signifikante Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation.

Neben den Kennlinien lässt sich auch die Quantenausbeute der Gesamtzelle durch die Addition der Stromausbeute der einzelnen kleinen Solarzellen bestimmen. Die Abbildung 9.11 zeigt die externe Quantenausbeute der Gesamtzelle für verschiedene Schädigungsanteile P und damit für verschiedene Bestrahlungsdosen ϕ_e der 3-MeV-Elektronenbestrahlung.

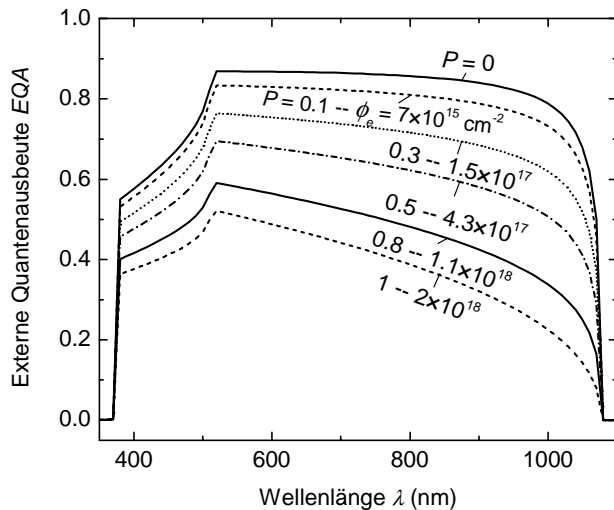


Abbildung 9.11: Die externe Quantenausbeute der Gesamtsolarzelle für verschiedene Schädigungsanteile P , bzw. verschiedene Bestrahlungsdosen ϕ_e von 3-MeV-Elektronen

In den Quantenausbeutespektren ist mit einem zunehmenden Schädigungsanteil P eine Reduzierung der Stromausbeute vor allem im langwelligeren Lichtbereich zu beobachten. Diese Tatsache entspricht nicht den experimentellen Beobachtungen nach der Bestrahlung von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mit 3-MeV-Elektronen. Allerdings ist die Anpassung der Quantenausbeute an das Experiment unter der Voraussetzung einer lokal homogenen Defektdichte auch nicht zufrieden stellend (siehe Abschnitt 9.2.2).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das hier verwendete Modell, welches von strahlungsinduzierten örtlichen Inhomogenitäten in der Defektdichte der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht ausgeht, eine wesentlich bessere Anpassung der Simulation an die experimentellen Daten liefert als dies für ein Modell der homogenen Strahlenschädigung möglich war.

10 Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen tieferen Einblick in die Defektgeneration in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen unter Elektronen- und Protonenbestrahlungen zu geben. Die theoretischen Berechnungen der Strahlenschäden beruhen zum Teil auf Voraussetzungen, die bisher experimentell nicht bestätigt sind. So stehen beispielsweise, die experimentelle Bestimmung von Defektbildungsenthalpien noch aus.

Auch die propagierte Bildung von Defektkomplexen im Cu(In,Ga)Se₂ beruht auf indirekten Beweisen. Die gezeigten Berechnungen und Experimente belegen eine hohe Wahrscheinlichkeit zu Bildung von Defektkomplexen. Für weitere Experimente sollte die direkte Beobachtung der Defektbildung (z. B. *in situ* in der Transmissionselektronenmikroskopie) ein wichtiger Schwerpunkt sein.

Ein weiterer entscheidender Punkt, der in dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden konnte, liegt in der räumlichen Verteilung der strahlungs-generierten Defekte oder Defektkomplexe. Es gibt zwar viele Hinweise auf eine inhomogene Schädigung des Cu(In,Ga)Se₂ während der Bestrahlung mit Elektronen und Protonen, ein direkter Beweis (beispielsweise per EBIC(*Electron Beam Induced Current*)-Messungen) steht aber auch hier noch aus.

Ein dritter Bereich, der ebenfalls noch nicht hinreichend untersucht wurde, betrifft das Ausheilverhalten von Strahlenschäden in Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Dabei ist insbesondere die *in situ*-Untersuchung während des Bestrahlungsvorganges interessant. Theoretische Ansätze zur Beschreibung des Gleichgewichts von Defektgeneration und Defektrelaxation während der Bestrahlung gibt es bereits [126]. Auch liegen erste Ergebnisse aus *in situ*-Experimenten [127] vor, die allerdings noch viele Fragen offen lassen.

Experimente zum lichtgestützten Ausheilen von Elektronen- und Protonen-bestrahlten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen wurden bereits Jasenek und Kawakit durchgeführt [8,127]. Wertvolle Ergebnisse versprechen Ausheilexperimente mit monochromatischen Licht verschiedener Wellenlängen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Verhalten von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen unter Protonen- und Elektronenbestrahlungen noch längst nicht vollständig verstanden ist und noch umfangreiche Untersuchungen nötig sind, um vielen offenen Fragen zu beantworten.

Formelzeichen und Symbole

α	Absorptionskoeffizient
b	Stoßparameter
β	Verhältnis zwischen Elektronengeschwindigkeit v und Lichtgeschwindigkeit c
C	Kapazität
c	Ladungsträgerkonzentration
c_0	Ladungsträgerkonzentration im Gleichgewicht
C_{geo}	Geometrische Kapazität
C_{RLZ}	Raumladungskapazität
d	Materialdicke
$d\sigma$	differentieller Streuquerschnitt
D_t	Spektrale Defektdichte
Δt	Zeitintervall
E_A	Defektaktivierungsenergie
E_B	Bindungsenergie
E_C	Energie der Leitungsbandunterkante
E_{char}	charakteristische Energie der Defektverteilung
E_e	Elektronenenergie
E_F	Ferminiveau
E_{Fn}	Elektronenquasiferminiveau
E_g	Bandlücke
E_p	Protonenenergie
E_T	Energieübertrag
E_t	Defektenergie
E_{Tm}	maximaler Energieübertrag
E_v	Energie der Valenzbandoberkante
E_{Verl}	Verlagerungsenergie
ε	relative Dielektrizitätskonstante

η	Wirkungsgrad
FF	Füllfaktor
F_m	elektrisches Feld
Φ_B	Barrierenhöhe
Φ_b^n	Barrierenhöhe für Elektronen
ϕ_e	Elektronendosis
ϕ_e^*	kritische Elektronendosis
ϕ_p	Protonendosis
ϕ_p^*	kritische Protonendosis
G	Leitwert
G_p	Paralleleitwert
γ_e	Defektgenerationsrate für Elektronenbestrahlungen
$\gamma_{e,N2}$	Generationsrate des N2-Defekts für Elektronenbestrahlungen
$\gamma_{e,N3}$	Generationsrate des N3-Defekts für Elektronenbestrahlungen
$\gamma_{e,th}$	theoretischen Verlagerungsrate für Elektronenbestrahlungen
$\gamma_{e,th}^{komplex}$	theoretische Generationsrate von Defektkomplexen für Elektronenbestrahlungen
γ_p	Defektgenerationsrate für Protonenbestrahlungen
$\gamma_{p,N2}$	Generationsrate des N2-Defekts für Protonenbestrahlungen
$\gamma_{p,th}$	theoretische Verlagerungsrate für Protonenbestrahlungen
j	Strom
j_0	Sperrsättigungsstrom
j_{00}	Referenzstromdichte
j_{AP}	Strom am Arbeitspunkt
j_D	Diodenstrom
j_{DD}	um den Serienwiderstand bereinigter Diodenstrom
j_P	Parallelstrom
j_{ph}	Photostrom
j_{SC}	Kurzschlussstrom
λ	Wellenlänge

M_2	Atommasse
M_{mol}	molare Masse
m_p	effektive Löchermasse
μ_n	Elektronenbeweglichkeit
μ_p	Löcherbeweglichkeit
n	Elektronenkonzentration
N_A	Dichte flacher Akzeptoren
N_C	Zustandsdichte im Leitungsband
N_D	Dichte flacher Donatoren
n_I	Idealität
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
n_K	Kaskadengröße
N_t	integrale Defektdichte
N_p	Anzahl von implantierten Protonen
N_G	Defektdichte
N_V	Zustandsdichte im Valenzband
v_e	Anzahl der durch Elektronen erzeugten Verlagerungen
v_e^p	Anzahl primär durch Elektronen erzeugter Verlagerungen
v_e^s	Anzahl sekundär durch Elektronen erzeugter Verlagerungen
v_p	Anzahl von durch Protonen erzeugten Verlagerungen
v_t	Grenzfrequenz
ω	Kreisfrequenz
Ω_K	absolute Häufigkeit der Kaskadenlänge n_K
p	Löcherkonzentration
P_{max}	Leistung am Arbeitspunkt
P_{ph}	eingestrahlte Lichtleistung
R_p	Parallelwiderstand
R_s	Serienwiderstand
R	Reflexion

δ_A	Atomdichte
δ	Dichte
S_C	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
$s(\lambda)$	spektrale Empfindlichkeit
σ	Streuquerschnitt
σ_V	Verlagerungsquerschnitt
σ_p	Einfangquerschnitt für Löcher
σ_n	Einfangquerschnitt für Elektronen
T	Temperatur
T_A	Ausheiltemperatur
τ_n	Lebensdauer für Elektronen
τ_p	Lebensdauer für Löcher
τ', τ	Zeitkonstanten
θ	Ablenkwinkel des Elektrons
V	Spannung
v	Elektronengeschwindigkeit
V_{AP}	Spannung am Arbeitspunkt
V_{bi}	Diffusionsspannung
V_{OC}	Leerlaufspannung
$v_{th,n}$	thermische Geschwindigkeit von Elektronen
$v_{th,p}$	thermische Geschwindigkeit von Löchern
w	Weite der Raumladungszone
x_p	Tiefe maximaler Schädigung bei Protonenbestrahlungen
X_e	Elektronenaffinität
$Y(\omega)$	Admittanz
Z_2	Ordnungszahl

Konstanten

c	Lichtgeschwindigkeit
ε_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
h	Plancksches Wirkungsquantum
k	Boltzmann-Konstante
m_e	Ruhemasse des Elektrons
q	Elementarladung

Anhang A

Das Kapitel 7 dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Simulation des Einflusses von Strahlenschäden auf die Solarzellenparameter von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen. Das dazu verwendete Programm SCAPS-1D braucht eine ganze Reihe von Parametern, die die Schichten der Solarzelle beschreiben:

Frontkontakt :

- entspricht dem Al/Ni-Frontkontakt
- wichtige Parameter sind:

Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_C (Löcher): 1×10^7 cm/s

- für Elektronen gilt thermische Emission: Die Austrittsarbeit des Metalls wählt das Programm automatisch so, dass keine Barriere zur n-Halbleiterschicht existiert.

n-Halbleiter 1:

- entspricht der dotierten ZnO-Schicht
- wichtige Parameter:

Schichtdicke d :	0.200 μm
Bandlücke E_g :	3.3 eV
Elektronenaffinität X_e :	4.5 eV
relative dielektrische Permeabilität ϵ :	10
effektive Zustandsdichte im Leitungsband N_C :	$4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
effektive Zustandsdichte im Valenzband N_V :	$9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
thermische Geschwindigkeit der Elektronen $v_{th,n}$:	1×10^7 cm/s
thermische Geschwindigkeit der Protonen $v_{th,p}$:	1×10^7 cm/s
Elektronenbeweglichkeit μ_n :	50 cm^2/Vs
Löcherbeweglichkeit μ_p :	10 cm^2/Vs
Dichte der flachen Donatoren N_D :	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Dichte der flachen Akzeptoren N_A :	0

Absorptionskonstante B :	$1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$
Absorptionskonstante C :	$0 \text{ eV}^{1/2}/\text{cm}$

n-Halbleiter 2:

- entspricht der intrinsischen ZnO-Schicht

- wichtige Parameter:

Schichtdicke d :	$0.080 \text{ }\mu\text{m}$
Bandlücke E_g :	3.3 eV
Elektronenaffinität X_e :	4.5 eV
relative dielektrische Permeabilität ε :	10
effektive Zustandsdichte im Leitungsband N_C :	$4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
effektive Zustandsdichte im Valenzband N_V :	$9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
thermische Geschwindigkeit der Elektronen $v_{th,n}$:	$1 \times 10^7 \text{ cm/s}$
thermische Geschwindigkeit der Protonen $v_{th,p}$:	$1 \times 10^7 \text{ cm/s}$
Elektronenbeweglichkeit μ_n :	$50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Löcherbeweglichkeit μ_p :	$10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Dichte der flachen Donatoren N_D :	$6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Dichte der flachen Akzeptoren N_A :	0
Absorptionskonstante B :	$1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$
Absorptionskonstante C :	$0 \text{ eV}^{1/2}/\text{cm}$

n-Halbleiter 3:

- entspricht der CdS-Pufferschicht

- wichtige Parameter:

Schichtdicke d :	$0.05 \text{ }\mu\text{m}$
Bandlücke E_g :	2.42 eV
Elektronenaffinität X_e :	4.4 eV
relative dielektrische Permeabilität ε :	10
effektive Zustandsdichte im Leitungsband N_C :	$2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

effektive Zustandsdichte im Valenzband N_V :	$1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
thermische Geschwindigkeit der Elektronen $v_{th,n}$:	$1 \times 10^7 \text{ cm/s}$
thermische Geschwindigkeit der Protonen $v_{th,p}$:	$1 \times 10^7 \text{ cm/s}$
Elektronenbeweglichkeit μ_n :	$50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Löcherbeweglichkeit μ_p :	$10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Dichte der flachen Donatoren N_D :	$8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Dichte der flachen Akzeptoren N_A :	0
Absorptionskonstante B :	$1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$
Absorptionskonstante C :	$0 \text{ eV}^{1/2}/\text{cm}$

p-Halbleiter

- entspricht der Cu(In,Ga)Se₂-Absorberschicht

- wichtige Parameter:

Schichtdicke d :	2.00 μm
Bandlücke E_g :	1.15 eV
Elektronenaffinität X_e :	4.53 eV
relative dielektrische Permeabilität ϵ :	10
effektive Zustandsdichte im Leitungsband N_C :	$6.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
effektive Zustandsdichte im Valenzband N_V :	$1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
thermische Geschwindigkeit der Elektronen $v_{th,n}$:	$3.9 \times 10^7 \text{ cm/s}$
thermische Geschwindigkeit der Protonen $v_{th,p}$:	$1.4 \times 10^7 \text{ cm/s}$
Elektronenbeweglichkeit μ_n :	$500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Löcherbeweglichkeit μ_p :	$10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Dichte der flachen Donatoren N_D :	0
Dichte der flachen Akzeptoren N_A :	wird variiert $1 \times 10^{14} \text{ bis } 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Absorptionskonstante B :	$6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$
Absorptionskonstante C :	$0 \text{ eV}^{1/2}/\text{cm}$

- Parameter, die den N₂-Defekt im p-Halbleiter beschreiben:

Defekttyp:	Akzeptor
Einfangquerschnitt für Elektronen σ_n :	$3.79 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$
Einfangquerschnitt für Löcher σ_p :	$1.56 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$
Energieverteilung:	Valenzbandtail
Energieniveau (gemessen von der Valenzbandkante) E_t :	0.3 eV
charakteristische Energie E_{char}	0.1 eV
räumliche Verteilung	konstant
maximale Defektdichte D_t^{\max} :	wird variiert 3×10^{15} bis $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$

- Parameter, die den N3-Defekt im p-Halbleiter beschreiben:

Defekttyp:	Donator
Einfangquerschnitt für Elektronen σ_n :	$9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$
Einfangquerschnitt für Löcher σ_p :	$1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$
Energieverteilung:	Leitungsbandtail
Energieniveau (gemessen von der Valenzbandkante) E_t :	0.65 eV
charakteristische Energie E_{char}	0.1 eV
räumliche Verteilung	konstant
maximale Defektdichte D_t^{\max} :	wird variiert 1×10^{16} bis $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$

Rückkontakt:

- entspricht dem Mo-Rückkontakt

- wichtige Parameter sind:

Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_C (Elektronen): $1 \times 10^7 \text{ cm/s}$

- für Löcher gilt thermische Emission: Die Austrittsarbeit des Metalls wählt das Programm automatisch so, dass keine Barriere zur n-Halbleiterschicht existiert.

Grenzflächendefekt zwischen n-Halbleiter 3 (CdS) und p-Halbleiter (Cu(In,Ga)Se₂)

- Parameter, die den Grenzflächendefekt beschreiben

Defektyp:	Donator
Einfangquerschnitt für Elektronen σ_n :	$2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$
Einfangquerschnitt für Löcher σ_p :	$1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$
Energieverteilung:	diskretes Niveau
Energieniveau (gemessen von der Valenzbandkante) E_t :	1.01 eV
Defektdichte N_t :	$1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Referat für Öffentlichkeitsarbeit, *Energie mit Zukunft* (Berlin, 2002)
- [2] Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien, § 3
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Referat für Öffentlichkeitsarbeit, *Energiedaten 2002* (Berlin, 2002), S. 26
- [4] M. Powalla und B. Dimmler, *Proc. 17th Europ. Photovolt. Solar Energie Conf.*, herausgegeben von B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink und P. Helm (WIP-ETA, Florenz, 2002), S. 983
- [5] Mitteilung des National Renewable Energy Laboratory (NREL), Juni 2003, Golden, USA
- [6] T. Hitsamatsu, T. Aburaya und S. Matsuda, *Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Energy Conv.*, herausgegeben von J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (E. C. Joint Research Centre, Luxemburg, 1998), S. 3568
- [7] R. M. Burgess, W. S. Chen, W. E. Devaney, D. H. Doyle, N. P. Kim und B. J. Stanbery, *Proc. 19th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway 1988), S. 909
- [8] A. Jasenek, *Eigenschaften von Defekten in Cu(In,Ga)Se₂ nach Elektronen- und Protonenbestrahlung*, Dissertation (Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik an der Universität Stuttgart), S. 24
- [9] D. Meissner, *Solarzellen* (Vieweg, Braunschweig, 1993)
- [10] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1998)
- [11] M. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander und R. Noufi, *Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway, 1997), S. 359
- [12] A. Rocket, K. Granath, S. Asher, M. M. Al-Jassim, F. Hasoon, R. Matson, B. Basol, V. Kapor, J. S. Britt, T. Gillespie und C. Marshall, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **59**, 255 (1999)

- [13] B. M. Basol, V. K. Kapur, C. R. Leidholm und A. Halani, *Proc. 25th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway, 1996), S. 157
- [14] D. Rudmann, F. J. Haug, M. Krejci, H. Zogg und A. N. Tiwari, *Proc. 16th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, herausgegeben von H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink und P. Helm (James & James Ltd., London, 2000) S. 298
- [15] J. R. Tuttle, A. Szalaj und J. Keane, *Proc. 28th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway, 2000), S. 1042
- [16] R. M. Burgess, W. E. Devaney und W. S. Chen, *Proc. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway, 1993), S. 1465
- [17] E. S. Fairbanks und M. T. Gates, *Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, (IEEE Inc., Piscataway, 1997), S. 979
- [18] V. Probst, F. Karg, J. Rimmach, W. Riedl, W. Stetter, H. Harms und O. Eibl, *Europ. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1996) S. 165
- [19] D. S. Albin, J. R. Tuttle und R. Noufi, *J. Electronic Mat.* **24**, 351 (1995)
- [20] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K. O. Velthaus und H. W. Schock, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 597 (1993)
- [21] P. J. Sebastian, M. E. Calixto, R. N. Bhattacharya und R. Noufi, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **59**, 125 (1999)
- [22] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, C. Koeble, A. Oberacker, M. Ruckh, U. Rühle, R. Schaeffler, T. Walter, S. Zweigart und H. W. Schock, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **3**, 363 (1995)
- [23] M. A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang, J. Scofield und R. Noufi, *Proc. 1st World Conf. Photovolt. Energy Conv.* (IEEE Inc., Piscataway, 1994), S. 68
- [24] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Haason und R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res Appl.* **7**, 311 (1999)

- [25] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau und H. W. Schock, *Thin Solid Films* **387**, 71 (2001)
- [26] R. Ortega-Borges und D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3464 (1993)
- [27] D. Hariskos, *Chemischer Aufbau, Herstellung und Charakterisierung von Zwischen- und Deckschichten für Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se₂*, Dissertation (Fakultät Chemie, Universität Darmstadt, 1998)
- [28] K. Orgassa, Q. Nguyen, I. M. Kötschau, U. Rau, H. W. Schock und J. H. Werner, *Proc. 17th European Sol. En. Spec. Conf.*, herausgegeben von B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink und P. Helm (WIP-ETA, Florenz, 2002), S. 1039
- [29] D. S. Albin, J. R. Tuttle, G. D. Mooney, J. J. Carapella, A. Duda, A. Mason und R. Noufi, *Proc. 21th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway, 1990), S. 562
- [30] J. E. Jaffe und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **28**, 5822 (1983)
- [31] O. Lundberg, M. Bodegard und L. Stolt, *Proc. 16th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, herausgegeben von H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink und P. Helm (James & James Ltd., London, 2000) S. 302
- [32] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald und H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **73**, 2902 (1993)
- [33] D. Cahen und R. Noufi, *Solar Cells* **30**, 53 (1991)
- [34] U. Rau, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, Suppl. 39-1, 389 (2000)
- [35] M. Ruckh, D. Schmid und H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **76**, 5945 (1994)
- [36] D. Schmid, M. Ruckh und H. W. Schock, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **41/42**, 281 (1996)
- [37] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981)
- [38] T. Nakada und A. Kunioka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2444 (1999)
- [39] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. Van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, S. Kakar, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W Riedl und F. Karg, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1451 (1999)

- [40] C. S. Jiang, F. S. Hasoon, H. R. Moutinho, H. A. Al-Thani, M. H. Romero und M. M. Al-Jassim, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 127 (2003)
- [41] C. Heske, U. Groh, O. Fuchs, E. Umbach, N. Franco, C. Bjostedt, L. J. Terminello, R. C. C. Perera, K. H. Hallmeyer, A. Preobrajenski, R. Szargan, S. Zweigart, W. Riedl und F. Karg, *Phys. Stat. Sol. (a)* **187**, 13 (2001)
- [42] R. Hulstrom, R. Bird und C. Riordan, *Solar Cells* **15**, 365 (1985)
- [43] W. Shockley und W. T. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952)
- [44] R. N. Hall, *Phys. Rev.* **87**, 387 (1952)
- [45] H. J. Lewerenz, H. Jungblut, *Photovoltaik* (Springer-Verlag, Berlin, 1995), S. 32
- [46] M. N. Ruberto und A. Rothwarf, *J. Appl. Phys.* **61**, 4662 (1987)
- [47] M. Eron und A. Rothwarf, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 131 (1984)
- [48] T. Dullweber, U. Rau, M. A. Contreras, R. Noufi und H. W. Schock, *IEEE Trans. Electron Devices* **47**, 2249 (2000)
- [49] T. Dullweber, O. Lundberg, J. Malmstroem, M. Bodegard, L. Stolt, U. Rau, H. W. Schock und J. H. Werner, *Thin Solid Films* **387**, 11 (2001)
- [50] T. Dullweber, *Optimierung von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mittels variablen Verlauf der Bandlücke*, Dissertation (Universität Stuttgart, Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik, 2001)
- [51] U. Rau und H. W. Schock, *Appl. Phys. A* **69**, 131 (1999)
- [52] U. Rau, M. Schmidt, A. Jasenek, G. Hanna und H. W. Schock, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **67**, 137 (2001)
- [53] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau und H. W. Schock, *Phys. Stat. Sol. A* **179**, R7 (2000)
- [54] A. Jasenek, U. Rau, K. Weinert, I. M. Kötschau, G. Hanna, G. Voorwinden, M. Powalla, H. W. Schock und J. H. Werner, *Thin Solid Films* **387**, 228 (2001)

- [55] T. Walter, R. Herberholtz, C. Müller und H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **80**, 4411 (1996)
- [56] T. Walter, R. Herberholtz und H. W. Schock, *Solid State Phenom.* **51-52**, 309 (1996)
- [57] U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, F. Engelhardt und Th. Meyer, *Thin Solid Films* **361-362**, 298 (2000)
- [58] G. A. M. Hurkx, D. B. M. Klasen, M. P. G. Knuvers, *IEEE Trans. Electron Devices* ED-**39**, 331 (1992)
- [59] M. A. Green: *Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Application* (University of New South Wales, Sidney, 1995) S.76
- [60] U. Rau, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 111 (1999)
- [61] U. Rau, K. Weinert, Q. Nguyen, M. Mamor, G. Hanna, A. Jasenek und H. W. Schock, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **668**, S. H9 (2001)
- [62] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* (John Wiley & Sons, Inc., 1990), S. 2
- [63] J. H. Werner, *Appl. Phys. A* **47**, 291 (1988)
- [64] M. A. Green: *Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Application* (University of New South Wales, Sidney, 1995) S.96
- [65] M. Schmitt: *Prozesstoleranz und Stabilität von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen*, Dissertation (Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Universität Stuttgart)
- [66] D. Hariskos, M. Ruckh, U. Rühle, T. Walter, H. W. Schock, J. Hedström und L. Stolt, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **41/42**, 345 (1996)
- [67] Q. Nguyen, K. Orgassa, I. M. Koetschau, U. Rau und H. W. Schock, *Thin Solid Films* (im Druck)
- [68] C. Gerthsen, H. Vogel: *Physik* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1993), S. 165
- [69] H. J. Lewerenz, H. Jungblut: *Photovoltaik* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1995), S. 28

- [70] J. Kessler, D. Schmid, R. Schäffler und H. W. Schock, Proc. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf. (IEEE Inc., Piscataway 1993), S. 549
- [71] D. L. Losee, J. Appl. Phys. **46**, 2204 (1975)
- [72] Bergmann, Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Elektromagnetismus*, herausgegeben von W. Raith (Walter de Gruyter, Berlin, NewYork 1999) S.202
- [73] O. Madelung, *Grundlagen der Halbleiterphysik* (Springer, Heidelberg, Berlin, New York, 1970) S. 104
- [74] Y. Zohta, Solid State Electron. **16**, 1029 (1973)
- [75] E. H. Nicollian und A. Goetzberger, Appl. Phys. Lett. **7**, 216 (1965)
- [76] G. Vincent, D. Bois und P. Pinard, J. Appl. Phys. **46**, 5173 (1975)
- [77] R. Herberholtz: *Spektroskopie elektrischer Defekte in Heteroübergängen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se₂*, Dissertation (Fakultät Elektrotechnik an der Universität Stuttgart), S.34
- [78] J. D. Cohen und D. V. Lang, Phys. Rev. B **25**, 5321 (1982)
- [79] G. H. Kinchin und R. S. Pease, Rep. Progr. Phys. **18**, 1 (1955)
- [80] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **A124**, 425 (1925)
- [81] W. A. McKinley und H. Feshbach, Phys. Rev. **74**, 1759 (1948)
- [82] F. Seitz und J. S. Koehler in *Solid State Physics, Advances in Research and Applications* herausgegeben von F. Seitz und D. Turnbull (Academic Press Inc., New York, 1956), S. 305
- [83] J. A. VanVechten, in *Handbook of Semiconductors – Materials, Properties and Preparation*, herausgegeben von S. P. Keller (North Holland Publishing Comp., Amsterdam 1980), S.1
- [84] J. A. Van Vechten, Phys. Rev. B **10**, 1482 (1974)
- [85] J. C. Phillips und J. A. Van Vechten, Phys. Rev. Lett. **30**, 220 (1973)
- [86] J. C. Phillips, Phys. Rev. **166**, 832 (1968)

- [87] J. A. Van Vechten, Phys. Rev. **182**, 891 (1969)
- [88] H. Neumann, in *Verbindungshalbleiter*, herausgegeben von K. Unger (Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1986), S. 392
- [89] J. H. Schön, V. Alberts, und E. Bucher, J. Appl. Phys. **81**, 2799 (1997)
- [90] R. Fouret, B. Hennion, J. Gonzalez, und S. M. Wasim, Phys. Rev. B **47**, 8269 (1993)
- [91] J. F. Ziegler, J. P. Biersack und U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon Press, New York, 1985
- [92] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger und H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B **57**, 9642 (1998)
- [93] U. Rau, A. Jasenek, R. Herberholtz, H. W. Schock, J. F. Guillemoles, D. Lincot und L. Kronik, *Proc. 2nd World Conf. on Photvolt. Energy Conv.*, herausgegeben von J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E. C. Joint Research Centre, Luxemburg, 1998)
- [94] K. Gartsman, L. Chernyak, V. Lyahovitskaya, D. Cahen, V. Didik, V. Kozlovsky, R. Malkovich, E. Skoryatina und V. Usacheva, J. Appl. Phys. **82**, 4282 (1997)
- [95] I. Lubomirsky, K. Gartsman und D. Cahen, J. Appl. Phys. **83**, 4678 (1998)
- [96] H. W. Schock und U. Rau, Physica B **308-310**, 1081 (2001)
- [97] A. Jasenek und U. Rau, J. Appl. Phys. **90**, 650 (2001)
- [98] U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, J. H. Werner, G. LaRoche, A. Robben und K. Bogus, *Proc. 28th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway, 2000), S. 1032
- [99] M. V. Yakushev, H. Neumann, R. D. Tomlinson, P. Dimmler und G. Lippold, Cryst. Res. Techn. **3**, 417 (1994)
- [100] K. P. Lieb in Bergmann, Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Teilchen*, herausgegeben von W. Raith (Walter de Gruyter, Berlin, NewYork 1992) S.364
- [101] U. Kneissl, Prog. Part. Nucl. Phys. **46**, 79 (2001)

- [102] J. W. Hammer, B. Fischer, H. Hollick, H. P. Trautvetter, K. U. Kettner, C. Rolfs und M. Wiescher, *Nucl. Instr. Methods* **161**, 189 (1979)
- [103] F. D. Auret, S. A. Goodman, M. Hayes, M. J. Legodi und H. A. van Laarhoven, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3074 (2001)
- [104] A. Jasenek, *Eigenschaften von Defekten in Cu(In,Ga)Se₂ nach Elektronen- und Protonenbestrahlung*, Dissertation (Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik an der Universität Stuttgart), S.63
- [105] D. Bräunig, *Wirkung hochenergetischer Strahlung auf Halbleiterbauelemente* (Springer-Verlag, Berlin, 1989)
- [106] J. H. Werner und H. H. Güttler, *J. Appl. Phys.* **69**, 1522 (1991)
- [107] A. Jasenek, H. W. Schock, J. H. Werner und U. Rau, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2922 (2001)
- [108] R. Herberholtz, M. Igalson und H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **83**, 318 (1998)
- [109] A. Jasenek, U. Rau, T. Hahn, G. Hanna, M. Schmidt, M. Hartmann, H. W. Schock, J. H. Werner, B. Schattat, S. Kraft, K.-H. Schmid und W. Bolse, *Appl. Phys. A* **70**, 677 (2000)
- [110] M. V. Yakushev, R. W. Martin, J. Krustok, A. V. Mudriy, D. Holman, H. W. Schock, R. D. Pilkington, A. E. Hill, R. D. Tomlinson, *Thin Solid Films* **387**, 201 (2001)
- [111] U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, J. H. Werner, G. La Roche, A. Robben und K. Bogus, *Proc. 28th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway, 2000), S. 1032
- [112] C. Heske, R. Fink und E. Umbach, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3431 (1996)
- [113] B. J. Stanberry, E. S. Lambers, T. J. Anderson, *Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway, 1997), S. 499
- [114] J. H. Werner und N. E. Christensen in *Springer Proceedings in Physics, Vol. 54, Polycrystalline Semiconductors II*, herausgegeben von J. H. Werner und H. P. Strunk (Springer, Berlin, Heidelberg, 1991), S. 145
- [115] A. Jasenek, U. Rau, K. Weinert, H. W. Schock und J. H. Werner, *Proc. 29th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (2002, im Druck)

- [116] A. Khan, M. Yamaguchi, J. C. Bourgoin und T. Takamoto, *J. Appl. Phys.* **91**, 2391 (2002)
- [117] A. Jasenek (unveröffentlicht)
- [118] A. Niemegeers und M. Burgelmann, *Proc. 25th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway, 1996), S. 901
- [119] M. Burgelmann, P. Nollet und S. Degrave, *Thin Solid Films* **361-362**, 527 (2000)
- [120] J. R. Sites, P. Hauk und R. Jacobson, *13th Proc. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE Inc., Piscataway, 1987), S. 818
- [121] M. Mamor (unveröffentlicht)
- [122] N. Ott, G. Hanna, M. Albrecht, U. Rau, J. H. Werner und H. P. Strunk, *Solid State Phenomena* (im Druck)
- [123] F. S. Hasoon, Y. Yan, H. Althani, K. M. Jones, H. R. Moutinho, J. Alleman, M. M. Al-Jassim und R. Noufi, *Thin Solid Films* **387** (2001), S. 1
- [124] K. Bothe, G. H. Bauer und T. Unold, *Thin Solid Films* **403-404**, 453 (2002)
- [125] U. Rau und M. Schmidt, *Thin Solid Films* **387**, 141 (2001)
- [126] U. Rau (unveröffentlicht)
- [127] S. Kawakit, M. Imaizumi, M. Yamaguchi, K. Kuahiya, T. Ohshima, H. Itoh und S. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L797 (2002)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt und ermutigt haben.

Herrn Prof. Dr. habil. Jürgen H. Werner danke ich für die Übernahme des Hauptberichts und für die Schaffung der Rahmenbedingungen zur Promotion am Institut für physikalische Elektronik. Herrn Dr. habil. Uwe Rau gilt mein besonderer Dank. Er betreute diese Arbeit und unterstützte mich insbesondere immer dann, wenn es darum ging, den theoretischen Hintergrund der Strahlenphysik an CIGS-Solarzellen zu ergründen. Bei Herrn Dr. Hans-Werner Schock möchte ich mich für das technologische Know-how über CIGS-Solarzellen bedanken.

Ein großer Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden am Dynamitron des Institutes für Strahlenphysik an der Universität Stuttgart durchgeführt. Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern des Instituts, die mir dort während der Strahlzeiten zur Seite standen. Insbesondere gilt dabei mein Dank Prof. Dr. habil. Ullrich Kneißl, der auch den Mitbericht für diese Arbeit übernommen hat, sowie Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bolse und Frau Dr. Beate Schattat.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Kollegen Dr. Axel Jasenek, mit dem ich so manche Strahlzeit durchwacht habe. Für die tatkräftige Unterstützung durch die Bereitstellung von Solarzellen bedanke ich mich bei Dr. George Hanna, Nyugen Quang, Dr. Kai Orgassa und Leo Bauer.

Für die Durchführung der Protonenbestrahlungsexperimente geht mein Dank an Herrn Derk L. Bätzner und an Marcus Schwickert.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während meines Studiums und meiner Promotion sehr unterstützt und ermutigt haben.