

Kapitel 5

Elektrisch wirksame Defekte – Admittanzspektroskopie

Defekte, die energetisch mehr als etwa 20 % der Bandlücke des Materials von den Bandkanten entfernt sind, also „tief“ in der Bandlücke liegen, führen in Solarzellen meist zu Stromverlusten, indem sie die Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern erleichtern und damit die Zelle intern mehr oder weniger massiv kurzschließen [33].

In Gleichstrommessungen, wie zum Beispiel Strom-Spannungs-Kennlinien, sind solche Kurzschlüsse nicht ohne weiteres von Ohmschen zu unterscheiden, wie sie etwa durch strukturelle Lücken in der Absorberschicht, an denen das Fenstermaterial Kontakt zur Rückseite erhält, oder Überlappungen von Vorder- und Rückseitenkontakt entstehen können. Erst die Wechselstromleitfähigkeit ermöglicht einen direkten Zugriff auf defektkorrelierten Stromverlust.

Im Folgenden wird zunächst der Gang einer Auswertung, soweit dies nicht schon aus Abschnitt 3.4 ersichtlich ist, an einem Beispiel dargestellt und seine Aussagekraft untersucht.

Aus der Diskussion der statistischen Unsicherheit des Auswertungsverfahrens ergibt sich ein Exkurs über weitergehende Deutungsversuche der gefundenen Zusammenhänge zwischen Einfangquerschnitt und energetischer Lage der Defekte, der sogenannten Meyer-Neldel-Regel.

Aus der kritischen Bewertung der vorgestellten Verfahren anhand der vorliegenden Messungen und der sich daraus ergebenden Einschränkungen bei der quantitativen Darstellung und Analyse der Messungen wird anschließend eine Diskussion der Möglichkeiten zur *qualitativen* Charakterisierung im Hinblick auf unterschiedliche Prozessierungsmethoden von Solarzellenstrukturen mit Hilfe der Admittanzspektroskopie gegeben.

Abgesehen von den auf CuGaSe_2 basierenden epitaktischen und polykristallinen Solarzellen, die im Zentrum des Interesses der vorliegenden Arbeit stehen, wurden auch eine Reihe von Solarzellen vermessen, die auf den verwandten Chalkopyriten CuInS_2 , Cu(In,Ga)S_2 und Cu(In,Ga)(S,Se)_2 beruhen. Sie werden im Folgenden im Hinblick auf Aspekte der weiteren Prozessierung der Absorber zur vollständigen Solarzelle und ihrer Auswirkungen auf die Defektverteilung dann betrachtet werden, wenn Proben aus CuGaSe_2 bis zur Niederschrift nicht oder nicht in ausreichender Anzahl zur Verfügung standen.

5.1 Kapazitäts- und Leitfähigkeitsspektren

Im Gegensatz zur Hall-Messung ist die Admittanzspektroskopie sowohl an epitaktischen wie auch polykristallinen Filmen anwendbar, da sie nicht auf lateralen Stromtransport angewiesen ist. Dadurch ist ein direkter Vergleich zwischen Ergebnissen an beiden Schichttypen möglich. So lassen sich Einflüsse der auf die Absorberherstellung folgenden Prozeßschritte ermitteln.

Für eine Charakterisierung mit Hilfe der Admittanzspektroskopie wird zunächst wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, die Leitfähigkeit G und Kapazität C als Funktion der Parameter Frequenz f und Temperatur T meßtechnisch erfaßt.

Die so erhaltenen Kapazitäts- und Leitfähigkeitsspektren einer epitaktischen Solarzelle sind in Abbildung 5.1 und 5.2 wiedergegeben. Die Messungen erfolgten in Temperaturabständen von 5 K, zur besseren Übersicht ist in den Abbildungen nur jede 5. Kurve dargestellt, so daß zwischen je zwei Kurven eine Temperaturdifferenz von 25 K besteht. Die Temperatur ändert sich jeweils wie durch die Pfeile angedeutet. Bei Frequenzen von 1 MHz und darüber weisen beide Frequenzgänge eine resonanzartige Struktur mit einem Maximum bei etwa 3 MHz auf, die nicht von der Probe alleine, sondern durch den gesamten Schaltkreis aus Analysator, Kabeln, Probenkontakten und Probe selbst verursacht wird. Entsprechend muß die nachfolgend beschriebene Auswertung vor diesen Extremwerten abgebrochen werden.

Im Leitwert G (Abb. 5.2) fallen neben der Resonanz um 3 MHz charakteristische Maxima auf, die sich mit der Temperatur zu höheren Frequenzen verschieben. Bei der Kapazität C (Abb. 5.1) treten dagegen zwei stufenartige Strukturen hervor, deren Wendepunkte sich mit der Temperatur ebenfalls zu höheren Frequenzen ver-

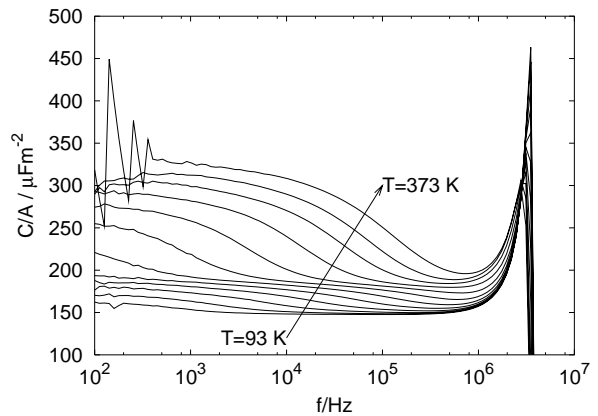


Abbildung 5.1: Frequenzabhängige Kapazität C bei verschiedenen Temperaturen

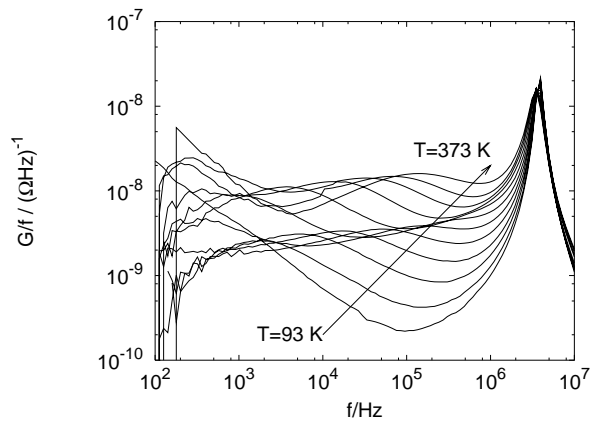


Abbildung 5.2: Frequenzabhängige Leitfähigkeit G bei verschiedenen Temperaturen

schieben. In der für die Auswertung nach Gleichung (3.70) benötigten logarithmischen Ableitung der Kapazität nach der Frequenz

$$C' = \frac{dC}{d \ln f}$$

in Abbildung 5.3 werden daraus ebenfalls Maxima. Wie an den beiden wellenartigen Verläufen schräg zu den Koordinatenachsen von Frequenz f und Temperatur T erkennbar wird, stellen sie nicht nur Extrema bezüglich der Frequenz sondern auch der Temperatur dar. Dies rechtfertigt eine Berechnung der Defekt-

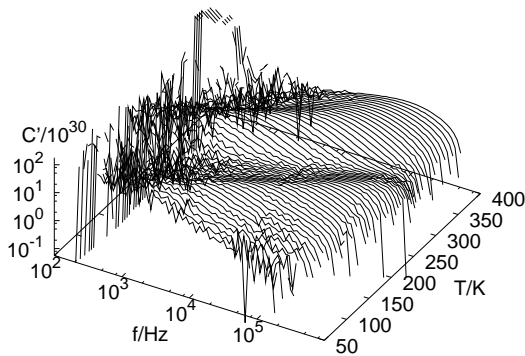


Abbildung 5.3: Differenzierte Kapazität $C'(f, T) = \frac{dC}{d \ln f}$ als Funktion von Temperatur und Frequenz.

dichte nach Gleichung (3.71), wie sie [33] vorschlägt. Sie wird hier jedoch aufgrund der prinzipiellen Ähnlichkeit mit der Auswertung entlang der Frequenzachse nach (3.70) nicht weiter verfolgt. Anhand dieser Abbildung kann die Umrechnung in ein Defektspektrum veranschaulicht werden: Sie entspricht einer Drehung des Datensatzes um die z-Achse, so daß die Verschiebung der Maxima schließlich senkrecht zu der Achse verläuft, die dann als Energieachse skaliert wird.

Bei niedrigen Frequenzen unter etwa 500 Hz setzt das Gerät automatisch die Anzahl der ausgegebenen Dezimalstellen herab, was einen oft stufigen Verlauf der Daten zur Folge hat (Abb. 5.2 unterhalb von 1 kHz). Zudem sind Messungen bei derart niedrigen Frequenzen ohne zusätzliche Abschirmung besonders rauschempfindlich. Entsprechend können auch hier die Kapazitäts- und Leitwertdaten stark streuen, wie in Abbildung 5.1 zwischen 100 und etwa 500 Hz, und müssen bei der Auswertung entsprechend ausgeblendet werden.

Da der unter diesen Einschränkungen noch auswertbare Bereich von Probe zu Probe variiert, wird standardmäßig von 100 Hz bis

10 MHz gemessen und der Frequenzbereich erst bei der folgenden Auswertung beschränkt.

Aus der unteren Grenze der Kapazität kann über Gleichung (3.42) eine Abschätzung für die Raumladungsweite gemacht werden, die in diesem Fall etwa $11 \epsilon_0 / 150 \mu\text{F} = 700 \text{ nm}$ beträgt¹.

In dieser Darstellung treten auch die durch externe Einflüsse wie Netzbrummen, unvermeidliche Erschütterungen im Labor und dergleichen verursachte Störungen vor allem bei niedrigen Frequenzen als vereinzelte Spitzen deutlich hervor, können jedoch bei weiteren der Auswertung ausgeblendet werden.

5.2 Umrechnung in Störstellenspektren – eine kritische Bewertung

Die Maxima in Kapazität und Leitwert werden nach der Argumentation in Abschnitt 3.4 mit Defekten in Verbindung gebracht, deren Eigenschaften sich demzufolge umgekehrt aus den Messungen bestimmen lassen, wie im Folgenden beispielhaft gezeigt wird.

Dabei wird insbesondere die Zuverlässigkeit der Methode, mögliche Fehlerquellen und deren Auswirkung auf das Ergebnis diskutiert.

5.2.1 Thermische Aktivierung

Zur Auswertung wird zunächst die Verschiebung der Stufen in Kapazität (Abb. 5.1) bzw. Maxima in der differenzierten Kapazität (Abb. 5.3) und im Leitwert (Abb. 5.2) mit der Temperatur betrachtet.

Dazu werden die Frequenzen der Maxima, wie in Abbildung 5.4 gezeigt, gegen die reziproke Temperatur $\frac{1000}{T}$ aufgetragen. Dabei ergeben sich zwei näherungsweise lineare Bereiche

¹ $\epsilon = 11$ für CuGaSe₂ aus [103]

mit unterschiedlicher Steigung. Die zum Teil unsystematischen Meßwerte zwischen den beiden näherungsweise linearen Verläufen rühren von den oben genannten Störungen durch externe Einflüsse her und werden daher bei der folgenden Auswertung nicht berücksichtigt.

Das Arrheniusgesetz in der Form (3.63)

$$2\pi f = \omega = \xi_0 T^2 e^{-E_t/kT}$$

wird an die Verläufe sowohl des Leitwertes G als auch der Kapazität C angepaßt. Der Vorfaktor T^2 ist dabei für die leichte Krümmung der angepaßten Kurven verantwortlich².

Die so ermittelten Parameter des Arrheniusgesetzes geben mit E_t sogleich die energetische Lage der betreffenden Defekte relativ zu der Bandkante an, mit der sie Ladungsträger austauschen. In Abbildung 5.4 wurden so die Anregungsenergien zweier Niveaus von etwa 70 und 350 meV bestimmt, wobei sich die anhand der Maxima der Leitfähigkeit G ermittelte Anregungsenergie $E_{t1}^G = 350 \pm 22$ meV des tiefen Defekts um mehr als den asymptotischen Fehler von der aus der Kapazität ermittelten $E_{t1}^C = 312 \pm 70$ meV unterscheidet. Deren Fehler würde dagegen auch noch den erstgenannten Wert miteinschließen. Die Energie läßt sich somit bestenfalls mit einer Unsicherheit von ± 70 meV angeben, bei einigen der im Folgenden gezeigten Auswertungen wird dieser Fehler noch größer ausfallen.

Die Differenz der Anregungsenergien wirkt sich durch die Extrapolation

$$f\left(\frac{1}{T}\right)\Bigg|_{T^{-1} \rightarrow 0}$$

auch auf den Emissionsparameter ξ_0 aus, der für die Umrechnung der Frequenz- in eine Ener-

²In einer Auftragung von f/T^2 gegen $1000/T$ würde zwar das Arrheniusgesetz eine Gerade ergeben, dafür jedoch die y-Achse eine weniger anschauliche Skalierung erhalten, weswegen hier und im Folgenden die Auftragung $f(1000/T)$ gewählt wurde.

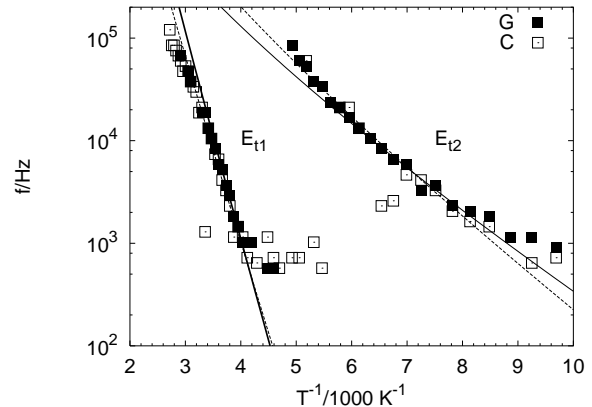


Abbildung 5.4: Arrheniusauftragung der Maxima in

$$G \text{ und } C' = \frac{dC}{d \ln f}$$

Die ermittelten Parameter lauten:

	E_{t1}/meV	E_{t2}/meV
G	350 ± 22	60 ± 4
C	312 ± 70	71 ± 14
	$\xi_{01}/(\text{s}^{-1}\text{K}^{-2})$	$\xi_{02}/(\text{s}^{-1}\text{K}^{-2})$
G	$(2.2 \pm 2.0) \cdot 10^5$	32 ± 10
C	$33200(\pm 10^5)$	$90(\pm 100)$

Die Fehlergrenzen bezeichnen ausschließlich den asymptotischen Fehler der Anpassung. Systematische Fehler sowie Fehler der Meßgrößen bleiben unberücksichtigt. Bei Angaben in Klammern (hier ξ_{01} und ξ_{02} aus dem Imaginärteil) übersteigt der Fehler den Zahlenwert.

gieachse durch Umkehrung von (3.63) nach (3.69)

$$E = kT \ln \left(\frac{\xi_0 T^2}{2\pi f} \right)$$

benötigt wird. ξ_{01} und ξ_{02} unterscheiden sich deshalb stark. Ihr asymptotischer Fehler beträgt bei den Daten aus dem Leitwert G 90 % des Zahlenwertes, bei den Daten aus der Kapazität übersteigt der Fehler gar den Wert.

Obwohl also die aus G und C' bestimmten Temperaturverläufe der Maxima sich qualitativ noch wie in Abschnitt 3.3.6 gefordert gleichen, ergibt ihre quantitative Auswertung schon deut-

liche Diskrepanzen.

In der Anpassung an die Messungen stellen sich also die grundsätzlich als *physikalisch* unabhängig zu betrachtenden Parameter des Arrheniusgesetzes E_t und ξ_0 als *methodisch* abhängig voneinander heraus, was in der weiteren Beurteilung berücksichtigt werden muß, da insbesondere dem offenbar mit einer sehr großen Unsicherheit behafteten Emissionsfaktor ξ_0 wie oben bemerkt eine zentrale Rolle bei der Berechnung der Energieachse zukommt.

Die aus dem Arrheniusgesetz bestimmte Anregungsenergie kann dagegen im Rahmen der oben genannten Fehlergrenzen als abgesichert bezeichnet werden, da hierbei keine Extrapolation der Daten einfließt.

5.2.2 Störstellendichte

Die Störstellendichte kann nach [113] und (3.70) durch numerische Differentiation

$$N_t(E) = -c(E) \frac{f}{kT} \frac{\Delta C(f)}{\Delta f} \quad (5.1)$$

aus den Kapazitätsspektren berechnet werden. Für die Wahl der Gewichtsfunktion $c(E)$ wird der Bandverlauf in der Verarmungszone benötigt. Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, liegt in den meisten Schichten ein näherungsweise konstanter Tiefenverlauf der Dotierung vor, die im Kontakt zu hoch n-dotiertem ZnO steht. Der sich daraus ergebende n^+p -Übergang führt zu einem parabolischen Bandverlauf [104, 113], für den die Gewichtsfunktion (3.72)

$$c(E) = \frac{2U_D^{3/2}}{w\sqrt{e(E-E_F)}}$$

gilt [112]. Die Weite der Raumladungszone w ist über (3.42) aus der gemessenen Kapazität berechenbar; hier geht nur noch die Dielektrizitätskonstante ϵ des Halbleiters ein.

Zur weiteren Berechnung wird nun noch die Diffusionsspannung U_D und die Lage des Ferminiveaus im Bahngebiet des Absorbers E_F benötigt. Beide Größen sind nicht ohne weiteres zugänglich, wie die Diskussion der Bestimmung des eingebauten Potentials in Abschnitt 3.4.2 zeigt. Danach kann $U_D = V_{bi}$ Werte im Bereich von etwa 300 mV bis zur Weite der Bandlücke von 1.68 V annehmen. Da sie nur multiplikativ in die Defektdichte N_t eingeht, diese ihrerseits jedoch um Größenordnungen variieren kann, wird $U_D = 1$ V festgesetzt.

Aus den Hall-Messungen und der in Kapitel 6 diskutierten Anpassung läßt sich die Lage des Ferminiveaus im neutralen CuGaSe₂ zumindest grob mit $E_F = (200 \pm 100)$ meV bei Raumtemperatur abschätzen, was auch von [113] angenommen wird. Da jedoch die aus dem Arrheniusgesetz bestimmten Energien E_t häufig in dieser Größenordnung oder kleiner sind, würde in Gleichung (3.72) das Argument der Wurzel $E - E_F$ im interessanten Energiebereich negativ, und damit die Gewichtsfunktion imaginär werden – was keine physikalische Entsprechung besitzt.

Stillschweigend wird daher die Position des Ferminiveaus behutsam angepaßt, so daß für alle Defekte $E_t > E_F$ gilt, oder aber von vorneherein auf $E_F = 0$ gesetzt [33]. Gegenüber der Unsicherheit in der Bestimmung von ξ_0 und der daraus ermittelten Energieachse ist dieser systematische Fehler jedoch zu tolerieren.

Abbildung 5.5 zeigt das aus dem Kapazitätsspektrum 5.1 unter diesen Annahmen und Näherungen umgerechnete Defektspektrum der epitaktischen Solarzelle. Jeder Punkt entspricht genau einer Admittanzmessung. Ein Teil dieser Messungen überlagert sich zu einer zusammenhängenden Kurve. In diesem Bereich wird die Umrechnung deshalb als *gültig* angesehen: Das Arrheniusgesetz liefert einen konsistenten Zusammenhang zwischen Frequenz, Temperatur und Energie des Defekts [113].

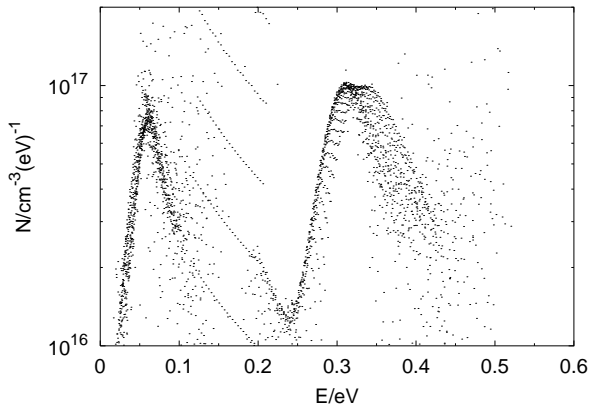


Abbildung 5.5: Defektspektrum aus den Kapazitätsdaten von 5.1

Daneben gibt es eine mehr oder minder große Anzahl von Punkten, die sich nicht in dieses Bild einfügen, das heißt also, diese elektronischen Vorgänge bei den betreffenden Parametern lassen sich *nicht* mit dem Gesetz (3.70) beschreiben.

Bei hohen Frequenzen handelt es sich um die in Abbildung 5.1 sichtbare Resonanz in dem aus Probe, Kabeln und Meßbrücke gebildeten Schwingkreis, bei tiefen Frequenzen verschlechtert sich die Auflösung des Meßgerätes, was durch die Differentiation noch verstärkt wird (s.a. Abbildung 5.3). Dann genügt eine Einschränkung des Frequenzbereichs, um diese Störungen auszublenden, was in Abbildung 5.6, unten angewendet wurde. Durch die Einschränkung des Frequenzbereichs auf Werte von 1 bis 100 kHz wird die Streuung unterdrückt und die Verläufe treten deutlicher hervor. Der visuelle Eindruck kann durch das Verbinden der Punkte mit Splinefunktionen noch verstärkt werden (Abbildung 5.6).

Es muß in diesem Zusammenhang betont werden, daß die *Breite* der Kurvenverläufe dabei *nicht* eine entsprechende *Defektverteilung* wiedergibt, sondern nur die Änderung der Kapazität bei der Grenzfrequenz ω_0 der Störstelle

gemäß Gleichung (3.61) widerspiegelt. Schon bei der Herleitung geht [113] von *diskreten* Niveaus aus, die diese Kapazitätsstufe hervorrufen. Das Arrheniusgesetz selbst gilt ebenfalls nur für ein diskretes Energieniveau E_t , eine Defektverteilung läßt sich damit von vornherein nicht beschreiben. Seine Umkehrung als Energieachse ist demzufolge nur für die Extremwerte, jedoch nicht für die Verläufe dazwischen zulässig.

Bei tatsächlich kontinuierlichen Defektverteilungen würde die Methode nach [113] demzufolge nur deren Maxima erfassen und beschreiben können, der tatsächliche Verlauf würde dagegen in einer Faltung mit (3.61) untergehen.

5.2.3 Einfluß des Emissionsparameters auf die Skalierung

In Abbildung 5.6 sind Spektren mit unterschiedlichen Emissionsparametern ξ_0 skaliert worden, um deren Einfluß auf die Darstellung der Spektren zu verdeutlichen: Die Kurven im oberen Teilbild wurden mit einem mittleren Emissionsparameter $\xi_0 = 8000(\text{s}^{-1}\text{K}^{-2})$ umgerechnet. Die beiden Kurventeile im unteren Teilbild sind wie in Abbildung 5.5 mit den aus dem Arrheniusgesetz (Abbildung 5.4) für das jeweilige Maximum bestimmten Emissionsparametern berechnet. Das jeweils andere Maximum wurde durch Abschneiden der Datensätze bei einer geeignet gewählten Temperatur ausgeblendet.

Bei allen wurden die Punkte durch Splinefunktionen ersetzt. Die Überdeckung der oberen Kurvenschar erscheint, wie aufgrund des willkürlichen Emissionsparameters zu erwarten, insgesamt weniger gut als bei den unteren beiden „korrekt“ umgerechneten Kurvenausschnitten. Auch stimmt die Lage der Maxima nicht mit der aus der Arrheniusauftragung

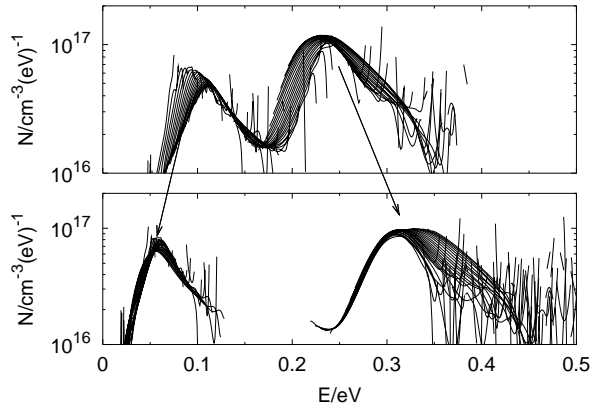


Abbildung 5.6: Defektspektrum – mit unterschiedlichen Emissionsparametern umgerechnet

Durch die Punkte wurden Splinefunktionen gelegt, um ihren Zusammenhang zu verdeutlichen. Der Frequenzbereich wurde gegenüber 5.5 auf 1-100 kHz eingeschränkt.

Die Kurvenschar im oberen Teil entspricht dem gesamten Datensatz aus Abbildung 5.5, umgerechnet mit einem mittleren $\xi_0 = 8000(\text{s}^{-1}\text{K}^{-2})$. Die Maxima liegen nicht an den in Abbildung 5.4 bestimmten Energien.

Der rechte Kurventeil darunter wurde mit dem Emissionsparameter $\xi_{01} = 2.2 \cdot 10^5(\text{s}^{-1}\text{K}^{-2})$, der linke mit $\xi_{02} = 32(\text{s}^{-1}\text{K}^{-2})$ umgerechnet.

Das jeweils andere Maximum wurde durch Abschneiden bei einer Temperatur von 225 K ausgeblendet.

ermittelten Energie überein. Gegenüber den unteren, korrekt umgerechneten Kurven ändert sich zudem ihre Höhe. Bei den unteren Kurven stimmt auch die Lage der Maxima mit den aus der Arrheniusauftragung bestimmten Werten überein.

In [113] wird deshalb vorgeschlagen, die Überdeckung als qualitatives Kriterium für eine korrekte Ermittlung des Emissionsparameters zu werten. Wie noch gezeigt wird, gelingt diese Überdeckung allerdings nicht immer so klar wie in diesem Beispiel, so daß sie nicht immer gleichermaßen als Kriterium dienen kann. Zudem erstreckt sich der Wertebereich, in dem eine Überdeckung noch ausreichend erscheint, über mehrere Größenordnungen, wie anhand der Beispiele in Abbildung 5.6 abgeschätzt werden kann.

Wird dagegen der Einfachheit halber oder weil die zugehörigen Arrheniusverläufe nur schlecht auswertbar sind, *ein* willkürlicher Emissionsparameter für alle Kapazitätsstufen, wie in Abbildung 5.6 oben, und womöglich für mehrere verschiedene Proben verwendet, sind ihre Skalierungen ebenso willkürlich. Sie sind auch untereinander nicht vergleichbar, da die Skalen eben *nicht* über das korrekt parameterisierte Arrheniusgesetz aus der Frequenz und der Kapazitätsstufe umgerechnet wurden. Demzufolge kann auch die Substitution durch relative Skalen daran nichts Prinzipielles ändern.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Bestimmung der Anregungsenergie aus dem Arrheniusgesetz im Rahmen der statistischen Fehler als gesichert angesehen werden kann, soweit das Datenmaterial überhaupt ihre Bestimmung zuläßt. Alle weiteren im wesentlichen auf dem Emissionsfaktor beruhenden Schlüsse sind mindestens mit erheblichen Unsicherheiten behaftet, die häufig den Zahlenwert selbst übersteigen.

Dennoch lassen sich die Daten der Admittanzmessungen unter gewissen Voraussetzun-

gen zur qualitativen Beurteilung heranziehen. Dies um so besser, wenn Vergleichsmessungen an mehreren Proben vorliegen (s. Abschnitt 5.3.2.3), die sich nur durch einen Prozeßparameter unterscheiden, oder gar dieselbe Zelle mehrfach nach unterschiedlichen Behandlungen zum Beispiel durch Lichteinwirkung vermessen wird (s. Abschnitt 5.3.2.4). Dann kann der Einfluß der Prozeßparameter oder Behandlung auf das Defektspektrum ungeachtet der systematischen Unsicherheiten studiert werden.

5.2.4 Die Meyer-Neldel Regel

Ungeachtet der bisherigen Diskussion fällt bei der Auftragung von ξ_0 als Funktion von E_t , wie sie in Abbildung 5.7 dargestellt ist, bei einer größeren Anzahl von Daten eine gewisse Proportionalität nach der Relation

$$\xi_0 = \xi_{00} \exp \frac{E_t}{E_0} \quad (5.2)$$

ins Auge, vor allem, wenn es sich um Proben aus gleichem Material und ähnlichen Herstellungsbedingungen handelt. Dieser Zusammenhang wird in einem Teil der Literatur als „Meyer-Neldel-Regel“ [10, 36] bezeichnet und mit der rein empirischen Argumentation begründet: Sie werde „bei vielen thermisch aktivierten Prozessen in den Naturwissenschaften beobachtet“. Herberholz kann zumindest ein theoretisches Plausibilitätsargument dazu angeben [33]: Unter der Annahme, daß bei den Defektspektren Multiphononenprozesse eine Rolle spielen, kann mit einigen thermodynamischen Betrachtungen der Vorfaktor ξ_{00} mit der Entropieänderung ΔS bei solchen Vielteilchenprozessen in Verbindung gebracht werden. Dann ist aber auch in dieser Argumentationskette das physikalische Ende erreicht: Da weder etwas über die beteiligten Phononenspektren bekannt, noch die Entropieänderung messbar ist, bleibt

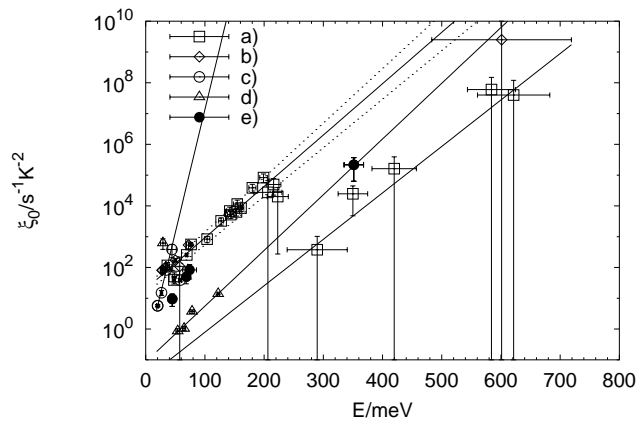


Abbildung 5.7: Auftragung ξ_0 als Funktion von E_t nach Meyer-Neldel

Es sind Zellen auf Basis zu CuGaSe_2 verwandter Chalkopyrite eingetragen, die im Rahmen der Arbeiten am HMI untersucht werden. Darunter Zellen, die auf Siemensabsorbern mit CdS -Puffer \square a), solchen mit ZnSe -Puffer aus dem chemischen Tauchbad \diamond b) und am HMI hergestellten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ \circ c), CuInS_2 \triangle d) und CuGaSe_2 \bullet e) Schichten beruhen.

Die Geraden sind Anpassungen nach 5.2 an die Wertepaare jeweils ähnlicher Proben. Die Fehlerbalken bezeichnen ausschließlich die Varianz der Regression des Arrheniusgesetzes nach (3.69).

der physikalische Aussagegehalt nach wie vor beschränkt.

Eine naheliegendere Erklärung des Sachverhalts geht von der o.g. „empirischen Begründung“ für die Regel aus: Wenn von thermisch aktivierten Prozessen die Rede ist, wird damit implizit die Gültigkeit des Arrheniusgesetzes (3.63) vorausgesetzt. Dessen strukturelle Verwandtschaft mit der Meyer-Neldel-Regel drängt sich nun förmlich auf: Könnte letztere eine Folge der Arrheniusauswertung sein und mithin gar keine weiterreichende physikalische Aussage enthalten?

Dazu betrachte man eine praktische Auswertung: Meßwerte unterliegen einer natürlichen

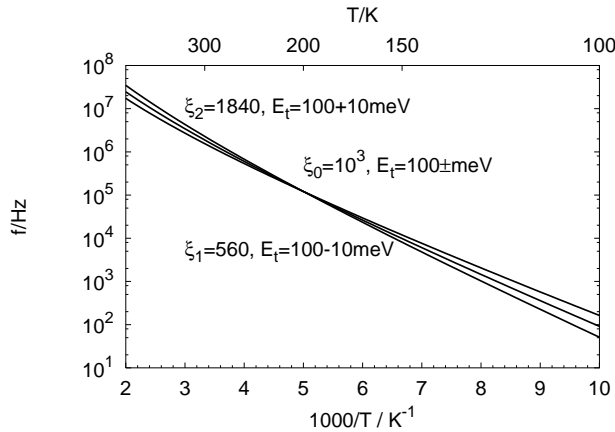


Abbildung 5.8: Drei Arrheniusverläufe mit gemeinsamem Schnittpunkt. Die Anregungsenergie der drei Kurven unterscheidet sich um jeweils $\pm 10\%$, $\xi_{0,1,2}$ wurde jeweils nach (5.4) so gewählt, daß sie sich bei $\frac{1000}{T} = 5$, also $T = 200\text{K}$ schneiden.

Streuung. Ihre Auswertung durch eine Regressionsrechnung läßt immer einen gewissen Interpretationsspielraum zu.

Eine noch akzeptable Anpassung des Arrheniusgesetzes an einen Datensatz ist zum Beispiel durch einen Schnittpunkt aller *akzeptablen* Arrheniuskurven im Bereich der Messpunkte charakterisiert, wie in Abbildung 5.8 angenommen wurde.

Wird die Aktivierungsenergie E_t anhand dreier Anpassungen mit einer Unsicherheit $\pm \Delta E$ bestimmt, so kann aus der Bedingung für einen Schnittpunkt bei der Energie kT

$$\xi_0 \exp \frac{E_t}{kT} = \xi_{1,2} \exp \frac{E_t \pm \Delta E}{kT} \quad (5.3)$$

$$= \xi_{1,2} \exp \pm \frac{\Delta E}{kT} \exp \frac{E_t}{kT}$$

$$\xi_{1,2} = \xi_0 \exp \mp \frac{\Delta E}{kT} \quad (5.4)$$

eine Bedingung für die zugehörigen ξ_i abgeleitet werden, die dieselbe Form wie die Meyer-Neldel-Regel hat, wenn kT mit E_0 und ξ_{00} mit einem der ermittelten ξ_0 identifiziert werden.

Oder andersherum: Sei E_w die *wahre* Aktivierungsenergie und ξ_w der *wahre* Emissionsfaktor. Die aus der Anpassung *gewonnene* Aktivierungsenergie sei um einen Betrag ΔE davon verschieden. Dann liefert (5.4)

$$\xi_w \exp \frac{E_w}{E_0} = \xi_i \exp \frac{E_w + \Delta E}{E_0} \quad (5.5)$$

$$= \xi_i \exp \frac{\Delta E}{E_0} \exp \frac{E_w}{E_0} \quad (5.6)$$

eine Bedingung für den zugehörige Emissionsparameter

$$\xi_i = \xi_w \exp -\frac{\Delta E}{E_0}, \quad (5.7)$$

worin E_0 eine beliebige Energie im gemessenen Intervall darstellt, an der sich wahres und angepaßtes Arrheniusgesetz *zufällig* schneiden.

E_t und ξ_0 können daher aufgrund ihrer *gemeinsamen Bestimmung* durch die Regressionsrechnung nicht als unabhängige Größen betrachtet werden. Der *physikalische Zusammenhang*, der aus der Meyer-Neldel Regel abgeleitet wird, läßt sich damit auf die methodische Unsicherheit in der Bestimmung seiner Ausgangsdaten zurückführen.

Eine kurze Abschätzung der Fehler soll diese Vermutung quantitativ untermauern: Eine Unsicherheit der Energie von 10% wie in Abbildung 5.8 angenommen, ist bei den vorliegenden Messungen kaum auszuschließen. Bei einer typischen Aktivierungsenergie von 100 meV und einem Schnittpunkt der akzeptablen Arrheniuskurven bei 200 K ergibt sich ein um einen *Faktor 5* unsicherer Emissionsfaktor. Das entspricht einem häufig schon für Aussagen herangezogenen Ausschnitt der Meyer-Neldel-Regel, wie in Abbildung 5.9 dargestellt!

Sogar Herberholz gibt implizit diesen Schwachpunkt zu, beschreibt ihn jedoch umgekehrt als *Möglichkeit zur Bestimmung der Parameter der Meyer-Neldel-Regel* „durch Anpassung an verschiedene Emissionsparameter

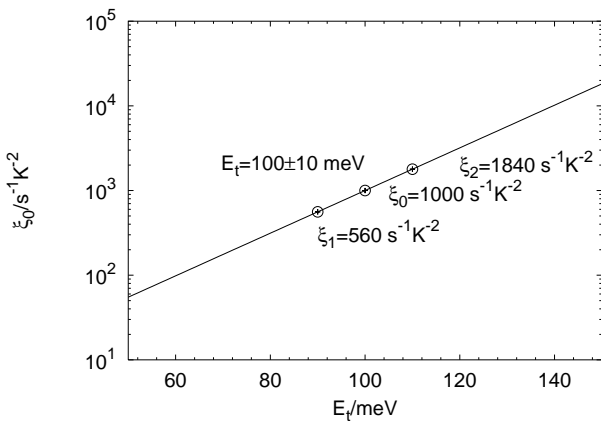


Abbildung 5.9: Simulierte Meyer-Neldel Regel. Die drei Punkte liegen nur um die angenommene Unsicherheit der Energie von 10 % auseinander. Für ξ_0 wurde $1000 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$ angenommen. Die zugehörigen $\xi_{1,2}$ wurde jeweils nach (5.4) berechnet.

E_t, ξ_0 aus *einer* Admittanzmessung“ [33, S. 37].

Demzufolge ist trotz der scheinbaren Korrelation, den die Anordnung der Punkte in Abbildung 5.7 suggeriert, die Meyer-Neldel-Regel eher ein Artefakt des Formalismus als ein physikalisches Gesetz. Im Folgenden wird deshalb nicht weiter ihre vermeintliche Gültigkeit für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Daten diskutiert.

5.3 Qualitative Aussagen der Admittanzspektroskopie

In Abschnitt 5.1 wurde die Auswertung einer temperaturabhängigen Admittanzmessung am Beispiel einer epitaktischen Solarzelle mit in-situ aufgebrachtem ZnSe-Puffer (s.a. Abschnitt 2.2) dargestellt. Dabei wurden prinzipielle Unzulänglichkeiten der von [113] vorgeschlagenen Auswertungsmethode aufgedeckt. Es soll nun anhand weiterer Messungen an epitaktischen und polykristallinen Solarzellen untersucht werden, in wieweit dennoch zumindest qualitative Aussagen zu den Eigenschaften der untersuchten Strukturen möglich sind.

Dazu werden zunächst Admittanzmessungen an epitaktische Solarzellen aus der MOVPE diskutiert. Dabei wird der Einfluß der ZnSe-Abscheidungsdauer auf die Defektdichte im Vordergrund stehen.

5.3.1 Epitaktische Solarzellen

Im Folgenden sollen vier an epitaktischen Solarzellen gemessene Admittanzspektren auf ihre signifikanten Unterschiede und deren Korrelation mit aus anderen Messungen beziehungsweise den Herstellungsbedingungen bekannten Eigenschaften untersucht werden.

Tabelle 5.1 stellt die Daten des Schichtauf-

Nr.	d/nm CuGaSe ₂	t/min ZnSe	Schicht- typ	I_{sc} mAcm ⁻²
1	400	2	Ga+	19.3
2	400	2	Cu+	11.6
3	1200	2	Ga+	5.5
4	1200	1	Ga+	4.7

Tabelle 5.1: Epitaktische Solarzellen. Es ist: d Dicke des Absorbers, t Abscheiddauer des ZnSe-Puffers, Cu- bzw. Ga-reich, I_{sc} Kurzschlußstrom.

baus der Proben zusammen: Es wurden je zwei Zellen mit einer Absorberdicke von 400 nm, wie sie auch für die Hall-Messungen Kapitel 6 verwendet wurden und zwei mit einer dreifachen Absorberdicke von 1200 nm vermessen. Zum Vergleich sind in diesem Falle nur die Kurzschlußströme als Maß für die Zellenqualität angegeben³. Die Zellen 1 und 2 liefern einen für das Material CuGaSe₂ hohen Strom. Aufgrund der geringen Schichtdicke, die nur knapp einer halben Absorptionslänge des Lichts in CuGaSe₂ [38] entspricht, bestand jedoch der Verdacht, daß ein erheblicher Anteil des Stroms aus der Absorption im GaAs stammt.

Deshalb wurden die Zellen 3 und 4 mit dreifacher CuGaSe₂-Schichtdicke hergestellt. Tatsächlich sank dadurch der Kurzschlußstrom, wie in Tabelle 5.1 angegeben, auf ein Drittel bis die Hälfte [42, 98]. Der Absorber steuert demnach tatsächlich nur einen entsprechend geringen Teil des Kurzschlußstromes der Zellen 1 und 2 bei. Außerdem kann auch bei diesen Zellen Licht, dessen Energie unterhalb der Bandkante von CuGaSe₂ (1.68 eV) liegt, bis ins GaAs vordringen und zusätzlich Strom erzeugen.

Mit der Admittanzspektroskopie können Hinweise auf die Ursachen der verglichen mit den polykristallinen Absorbern relativ schlechten Stromerzeugungseigenschaften gefunden werden, wie im Folgenden diskutiert wird.

5.3.1.1 Absorberdicke

Die Dicke des Absorbers sollte für die Defektdichte eine untergeordnete Rolle spielen, da ihre Prozesszeit wie auch in Kapitel 4, Abschnitt 4.3.2 gezeigt werden konnte, in jedem Fall lang genug ist, so daß die Diffusionsprozesse zwischen Absorber und Substrat ins Gleichgewicht kommen können.

³Es existierte zum Zeitpunkt der Messung noch keine AM1.5-Standardbeleuchtung

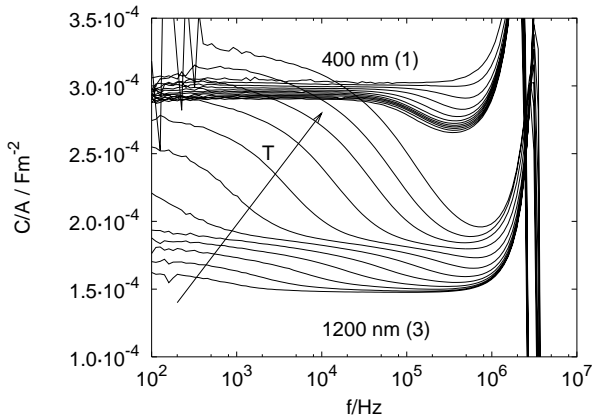


Abbildung 5.10: Kapazitätsspektren: Unterschiedliche Absorberdicke (Probe 1 und 3)

Die Kapazitätsspektren in Abbildung 5.10 zeigen für die 400 nm dünne Absorberschicht (1) eine weitgehend frequenz- und temperaturunabhängige Kapazität, die bei etwa 400 kHz ein Minimum durchläuft, das mit einer Kapazität von $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ F/m}^2$ nahe an der geometrischen Kapazität der Schicht liegt, die nach (3.42)

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{w} = \frac{11 \cdot \epsilon_0}{400 \text{ nm}} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ F/m}^2$$

betragen würde. Dieses Minimum ist sehr wahrscheinlich auf den Serienwiderstand, Gleichung (3.55) zurückzuführen. Die wahre Kapazität ist daher bei niedrigeren Frequenzen abzulesen und mit etwa $3 \cdot 10^{-4} \text{ F/m}^2$ noch etwas größer, was die daraus berechnete Raumladungsweite auf

$$w = \frac{\epsilon\epsilon_0}{C/A} = 325 \text{ nm}$$

reduziert, welche immer noch nahe an der geometrischen Schichtdicke liegt, die selbst mit einem Bestimmungsfehler von schätzungsweise 10 % durch die Messung im Rasterelektronenmikroskop behaftet ist.

Im Vergleich steigt die Kapazität der 1200 nm dicken Schicht (3) erst bei Temperaturen über 90°C und relativ tiefen Frequenzen

unter 10 kHz knapp über den Wert der dünnen Schicht, wenn also nach der Gleichung für die Grenzfrequenz (3.65)

$$E_t < kT \ln \left(\frac{2N_V v_{th} \Sigma_p}{\omega} \right)$$

besonders viele Störstellen aktiviert sind und zur Kapazität beitragen.

Das bedeutet, daß bei einer Absorberdicke von 400 nm die Raumladungszone im wesentlichen durch die Geometrie bestimmt wird und ihre Kapazität bereits durch die geringe Dicke so hoch ist, daß Defekte keinen messbaren Beitrag liefern können. Deshalb ist bei den Zellen 1 und 2 die Auswertung nach dem Arrheniusgesetz wenig aussagekräftig.

Bei der 1200 nm dicken Absorberschicht dagegen beträgt das Minimum der Kapazität $(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ F/m}^2$, was einer Raumladungszone von etwa $w = 700 \pm 100 \text{ nm}$, also knapp 60 % der Schichtdicke entspricht. Bei dieser Probe liefern die Defekte einen erheblichen Beitrag zur Gesamtkapazität, was an den ausgeprägten Stufen im Kapazitätsverlauf zu erkennen ist und eine Umrechnung der Kapazitätsspektren in Defektspektren sinnvoll erscheinen läßt. Sie wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

5.3.1.2 Dauer der Pufferabscheidung

Die Abscheidedauer des ZnSe betrug bei drei der untersuchten Zellen 2 Minuten (Nr. 1-3), bei einer 1200 nm dicken nur eine Minute (4). Wie der Vergleich der Kurzschlußströme zwischen den beiden 1200 nm dicken Proben 3 und 4 in Tabelle 5.1 zeigt, wirkt sich eine Verkürzung der Abscheidedauer in diesem speziellen Fall *nicht* positiv auf den Wirkungsgrad der Solarzellen aus, da die Zelle 4 einen unerklärt hohen Serienwiderstand aufweist, der den Kurzschlußstrom begrenzt. An anderen Zellen wurde jedoch eine deutliche Verbesserung der PV-

Parameter durch die verringerte Abscheidedauer des ZnSe beobachtet [42, 97]. Dies könnte zum einen mit der Absorption im ZnSe zusammenhängen, die allerdings durch seine große Bandlücke von 2.68 eV [57] für sichtbares Licht recht gering ausfällt, zum anderen könnte auch eine Schädigung des Absorbers durch eindiffundierendes Zn zu tiefen Defekten und damit zu Rekombinationsverlusten führen.

Diese Defekte sollten sich – auch unabhängig von dem Einfluß des Serienwiderstandes – im Admittanzspektrum nachweisen lassen. Dazu können die Messungen an der für eine (Nr. 4) und für zwei Minuten mit ZnSe beschichteten Probe verglichen werden. Nach der Diskussion in Abschnitt 5.3.1.1 erscheint nur Probe 3 aufgrund ihrer gleichen Schichtdicken für diesen Vergleich sinnvoll. Diese wurde schon in Abschnitt 5.1 als Beispiel verwendet.

Die Auswertung der Arrheniusverläufe der charakteristischen Maxima sind in Abbildung 5.11 zusammen mit den ermittelten Parametern wiedergegeben. Die sich mit diesen Parametern ergebenden Defektspektren sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Da die Schichten ansonsten identisch prozessiert wurden, kann allein die Verdopplung der Pufferabscheidedauer für erheblichen Einfluß auf die Defektverteilung verantwortlich gemacht werden: Danach werden vor allem tiefe Defekte um 300 meV durch die ZnSe-Abscheidung induziert, die besonders als Rekombinationszentren in Betracht kommen [96] und noch in Abschnitt 5.3.2.3 eine ähnliche Rolle spielen werden.

5.3.1.3 Kupfer-zu-Gallium Verhältnis

Da das Phasendiagramm 2.3 einen erheblichen Spielraum speziell für den zusätzlichen Einbau von Gallium in das CuGaSe₂-Gitter ausweist, sollten sich unterschiedliche Metallanteile auch merklich auf die Dichte tiefer Defektzustände auswirken.

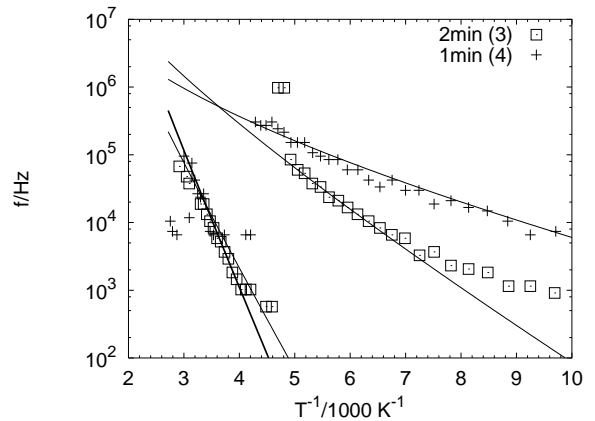


Abbildung 5.11: Arrheniusgesetz: Unterschiedliche Dauer der ZnSe-Pufferabscheidung. Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Probennummer in Tabelle 5.1.

Parameter des Arrheniusgesetzes:

Nr.	t_{ZnSe} min	E_1 eV	ξ_1 $\text{s}^{-1}\text{K}^{-2}$	E_2 eV	ξ_2 $\text{s}^{-1}\text{K}^{-2}$
3	2	350	216000	90	302
4	1	260	5700	32	26

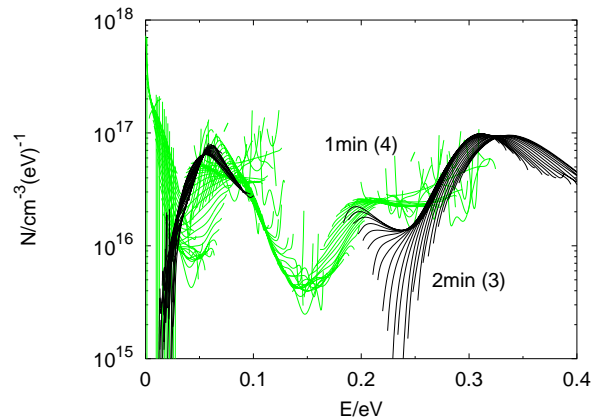


Abbildung 5.12: Defektspektren: Unterschiedliche Dauer der ZnSe-Pufferabscheidung (Probe 3 und 4, Tabelle 5.1)

Hellgrau ist das Spektrum der für eine Minute mit ZnSe beschichteten Probe (4) aufgetragen, schwarz das einer für zwei Minuten beschichteten (3).

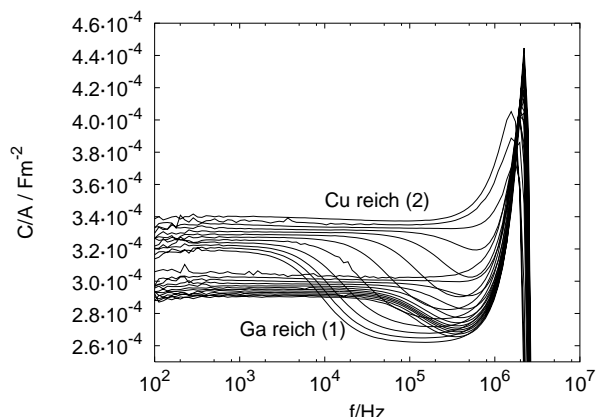


Abbildung 5.13: Kapazitätsspektren: Erhöhter Kupferanteil. Beide Proben (Nr. 1 unten, 2 oben; s.a. Tabelle 5.1) besitzen einen nur 400 nm dicken Absorber

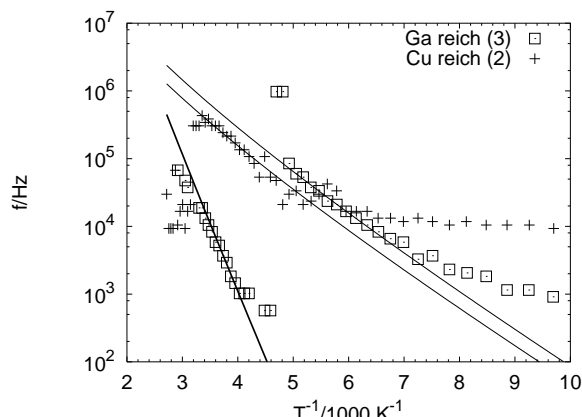


Abbildung 5.14: Arrheniusgesetz: Kupferreiche Probe (2) im Vergleich mit der galliumreichen (3) (Probennummern wie in Tabelle 5.1)

Parameter des Arrheniusgesetzes:

Nr.	Proben- typ	E_1 eV	ξ_1 $s^{-1}K^{-2}$	E_2 eV	ξ_2 $s^{-1}K^{-2}$
3	Ga+	350	216000	90	302
2	Cu+	—	—	89	156

Bis auf eine Probe (Nr. 2) wurden alle Heterostrukturen galliumreich hergestellt, da die freie Oberfläche epitaktischer CuGaSe₂-Schichten unter diesen Präparationsbedingungen in der MOVPE eine glattere Morphologie aufweist, die ein gleichmäßigeres ZnSe-Wachstum erwarten läßt [8, 42]. Ein repräsentativer Vergleich steht deshalb noch aus.

Von der Schichtdicke her ist diese kupferreiche Probe (2) mit der ersten 400 nm dünnen Probe (1) in Abbildung 5.10 vergleichbar. Dies bestätigt sich auch im Kapazitätsspektrum 5.13. Auch bei der kupferreichen Probe erweist sich die Kapazität als weitgehend frequenzunabhängig, allerdings auf einem mit $3.4 \cdot 10^{-4} F/cm^2$ etwas höheren Wert, der eine entsprechend verringerte Raumladungsweite von $d = 312$ bis 332 nm bedeutet. Auch verschwindet die Absenkung der Kapazität schon bei tieferen Temperaturen, wie am Abstand zwischen den einzelnen Kapazitätsverläufen abgelesen werden kann: Bei der galliumreichen Probe tritt bei tiefen Temperaturen eine Verdichtung der Kurven auf, die bei der kupferreichen fehlt. Beides würde auf eine höhere Dotierung

und damit höhere Leitfähigkeit der kupferreichen Probe hindeuten.

Die Auswertung der Arrheniusauftragung in Abbildung 5.14 ergibt bei tiefen Temperaturen einen zur galliumreichen Probe 3 ähnlichen Verlauf, der der Verschiebung im Kapazitätsspektrum 5.13 entspricht. Eine entsprechende Auswertung der Probe 1 ist aufgrund ihrer weitgehend frequenzunabhängigen Kapazität nicht möglich (s.a. Abschnitt 5.3.1.1). Es könnte sich daher entgegen der obigen Diskussion auch *nicht* um eine Absenkung durch den Serienwiderstand handeln, sondern um einen Defektzustand bei etwa 90 meV handeln, der im Defektspektrum 5.15 auch an derselben Stelle auftritt, wie bei der dickeren, galliumreichen Probe (3). Ob die Cu-reiche Probe 2 ebenfalls einen tiefen Defekt bei 300 meV aufweist kann aufgrund der hohen geometrisch bedingten Kapazität nicht geklärt werden werden.

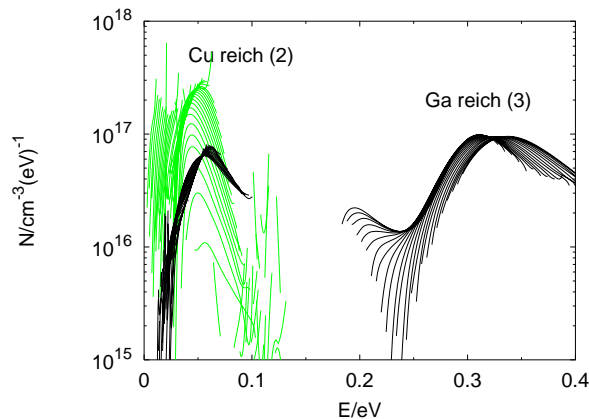


Abbildung 5.15: Defektspektren: Erhöhter Kupferanteil. Vergleich Nr. 2 mit Probe Nr. 3 aus Tabelle 5.1

Umgekehrt könnte es sich auch bei den galliumreichen Proben nicht um einen flachen Defekt, sondern um einen Effekt des Serienwiderstandes handeln, der, wie in Abschnitt 3.3.6 dargestellt wurde, täuschende Ähnlichkeit mit einer störstellenkorrelierten Kapazität haben kann. Eine endgültige Identifikation kann aufgrund der vorliegenden Daten daher nicht gegeben werden.

Insgesamt ist aus den Kapazitätsspektren eine Tendenz zu tiefen Defekten mit zunehmender Dauer der ZnSe-Abscheidung in der MOVPE festzustellen, die sich im allgemeinen auch auf den Wirkungsgrad der Zellen auswirkt. Die höheren Wirkungsgrade der dünnen Strukturen können auf die Stromerzeugung im GaAs zurückgeführt werden, ihre Kapazitätsspektren geben zwar keinen Hinweis auf tiefe Defektzustände, werden aber durch die geringe Schichtdicke verfälscht. Deshalb kann auch kein klarer Einfluß des [Cu]/[Ga]-Verhältnisses in diesen Zellen ermittelt werden.

5.3.2 Polykristalline Solarzellen

Eine erste Serie von polykristallinen Solarzellen mit Absorbern aus CuGaSe_2 , die durch gleichzeitige Verdampfung der Elemente im Hochvakuum hergestellt wurden, konnte in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung und der Pufferabscheidung charakterisiert werden.

Aufgrund der besseren Verfügbarkeit und weitgehend gleichbleibenden Schichtqualität wurden zur Untersuchung der Eigenschaften von verschiedenen Puffermaterialien kommerzielle Absorber von Siemens Solar Industries (SSI) verwendet. Sie besitzen denselben Schichtaufbau wie die polykristallinen Zellen aus CuGaSe_2 in Abbildung 2.7, nur das Absorbermaterial ist durch Cu(In,Ga)(S,Se)_2 ersetzt. An derartigen Zellen sollen im Folgenden unterschiedliche Pufferabscheidungsverfahren und -Parameter vergleichend betrachtet werden.

In Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen wurden außerdem Zellen basierend auf CuInS_2 vermessen, deren struktureller Aufbau ebenfalls Abbildung 2.7 entspricht. Dabei standen Untersuchungen zur Oberflächenbehandlung des Absorbers unmittelbar vor der Pufferabscheidung im Vordergrund. Eine umfassende Darstellung findet sich in [32].

5.3.2.1 CuGaSe_2 aus der PVD

Im Vergleich zu epitaktischen Solarzellen aus CuGaSe_2 , die in Abschnitt 5.3.1 beschrieben wurden, führte die Herstellung polykristalliner Zellen in der PVD schneller zu erheblich besseren Resultaten. Eine erste Serie solcher Zellen (Tab. B), deren PV-Parameter in Tabelle 5.2 zusammengestellt sind, soll im Folgenden unter zwei Gesichtspunkten untersucht werden:

1. Es können durch einen Materialgradienten, der durch die Anordnung der Quellen in der PVD-Anlage bedingt ist, in einem Herstellungsgang sowohl gallium- wie auch

Name	FF/%	I_{sc}/mA	V_{oc}/mV	$\eta/\%$
Standard Puffer				
Ga+	54.1	4.3	671.9	3.1
Cu=Ga	54.7	5.1	806.5	4.5
Cu+	55.3	6.0	603.2	4.0
Verunreinigter Thioharnstoff				
Puffer	55.1	4.6	501.2	2.6

Tabelle 5.2: PV-Parameter polykristalliner Solarzellen auf der Basis von CuGaSe_2 aus der PVD, (s.a. Tab. B). Zur Nomenklatur: Ga+ bzw. Cu+ bedeutet jeweils gallium- bzw. kupferreicher Absorber, Cu=Ga bezeichnet eine Zelle, die etwa auf der Stöchiometriegrenze liegt. Puffer bezeichnet eine mit kontaminiertem Thioharnstoff hergestellte Pufferschicht.

kupferreiche Absorber erzeugt werden.

2. Die Pufferabscheidung nach [64, 66] ist empfindlich von der Reinheit seiner Ausgangsmaterialien und hier primär von der Reinheit des Thioharnstoffs abhängig [48].

[Cu]/[Ga]-Verhältnis Die in Abbildung 5.16 dargestellten Kapazitätsspektren stammen von einer kupfer- und einer galliumreichen Solarzelle mit Standard CdS-Pufferschicht. Sie zeigen keinerlei Hinweis auf eine mit dem Serienwiderstand verknüpfte Kapazitätsabsenkung und lassen sich demzufolge (siehe Abschnitt 3.3.6 und 5.3.2.3) ohne weiteres gemäß dem Arrheniusgesetz (3.63) in Abbildung 5.17 auswerten, wobei jedoch die Fehlergrenzen der Emissionsfaktoren deren Werte um ein Mehrfaches übersteigen. Sie können deshalb nach der Diskussion in Abschnitt 5.1 nur als grober Anhaltspunkt angesehen werden. Schon in den Kapazitätsverläufen zeigt sich ein erheblicher Unterschied zwischen den beiden Absor-

5.3. QUALITATIVE AUSSAGEN DER ADMITTANZSPEKTROSKOPIE

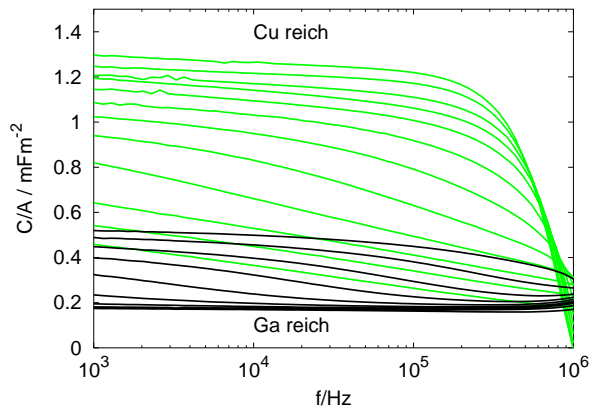


Abbildung 5.16: Kapazitätsspektren: Cu- und Ga-reiche CuGaSe₂-Zelle

bertypen: Während der galliumreiche eine moderate Kapazität von etwas mehr als 0.5 mF/m² erst bei hohen Temperaturen aufweist, liegt sie bei dem kupferreichen schon bei 93 K bei 0.3 mF/m² und steigt im Vergleich mit der galliumreichen bis zum 3 fachen auf 1.5 mF/m² bei 373 K an. Der quasistöchiometrische Absorber unterscheidet sich in dieser Hinsicht kaum von dem galliumreichen und ist deshalb in Abbildung 5.16 weggelassen worden. Die Umrechnung in die Defektspektren mit den in Abbildung 5.17 bestimmten Emissionsfaktoren ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Wie auch bei der Diskussion der CuInS₂-Absorber in Abschnitt 5.3.2.3, zeigt sich hier eine Korrelation der Defektdichte um 220 meV und der Leerlaufspannung zumindest bei den nicht kupferreichen Zellen: Während die Defektdichte von $3.5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}(\text{eV})^{-1}$ bei der galliumreichen Zelle (Ga+) auf $2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}(\text{eV})^{-1}$ bei der stöchiometrischen (Cu=Ga), also um mehr als einen Faktor 5 ansteigt, steigt auch die Leerlaufspannung um 20 % von 671 auf 806 mV an.

Bei der kupferreich präparierten Zelle (Cu+) scheint dagegen, wie schon die Kapazitätsdaten in Abbildung 5.16 zeigen, eine insgesamt derart hohe Defektdichte vorzuliegen, daß sich

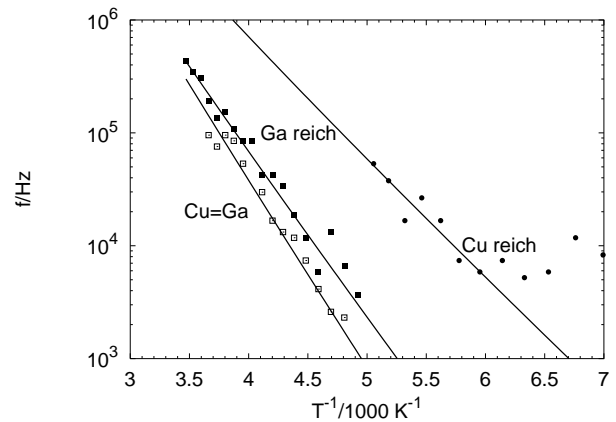


Abbildung 5.17: Arrheniusauswertung: Unterschiedliches [Cu]/[Ga]-Verhältnis in polykristallinen CuGaSe₂-Zellen

Parameter des Arrheniusgesetzes:

	E_t/meV	$\xi_0/\text{s}^{-1}\text{K}^{-2}$
Ga+	250 ± 14	$1.3 \cdot 10^5$
Cu+	175 ± 35	$4.1 \cdot 10^4$
Cu=Ga	290 ± 48	$4.3 \cdot 10^5$

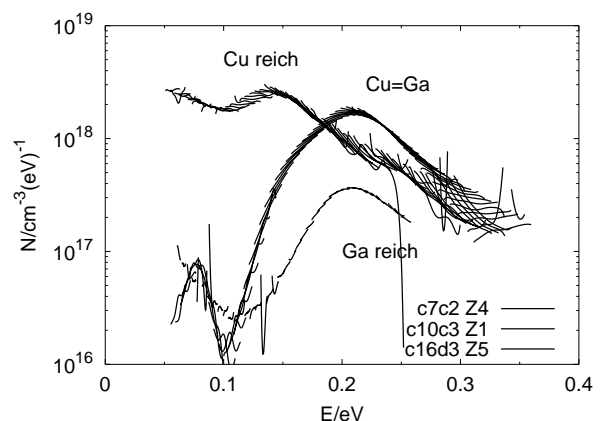


Abbildung 5.18: Defektspektren: Unterschiedliches [Cu]/[Ga]-Verhältnis in polykristallinen CuGaSe₂-Zellen

die relativ hohe Konzentration um 220 meV von $1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3} (\text{eV})^{-1}$ nicht positiv auf die Leerlaufspannung auswirken kann, sondern die Rekombination an anderen Defekten ihren Einfluß mehr als ausgleicht.

Offenbar ist der Vergleich derart unterschiedlicher Zellen aufgrund der in Abschnitt 5.1 diskutierten Unzulänglichkeiten des Auswertungsverfahrens nicht ohne Einschränkungen möglich und zeigt damit die Grenzen der Methode auf.

Pufferabscheidung Der Standardpuffer aus CdS wird aus einer wässrigen Lösung abgeschieden [64]. Der dabei verwendete Thioharnstoff hat einen kritischen Einfluß auf die elektrische Funktion der Zelle. So treten zwischen verschiedenen Thioharnstoffchargen immer wieder unerklärliche Unterschiede im Wirkungsgrad der damit hergestellten Zellen auf, die mit Verunreinigungen in Zusammenhang gebracht werden [48].

Abbildung 5.19 zeigt das Defektspektrum der stöchiometrischen Zelle (Cu=Ga) im Vergleich zu einer mit einer anderen Thioharnstoffcharge behandelten (Puffer). Letztere zeigt eine er-

hebliche Konzentration sehr tiefer Defekte um 470 meV, die auch in Abschnitt 5.3.2.3 als mögliche Ursache einer erheblichen Verringerung sämtlicher PV-Parameter diskutiert werden. Offenbar ist Thioharnstoff je nach Verunreinigung sehr effektiv in der Lage, tiefe Defekte im CuGaSe_2 zu induzieren.

5.3.2.2 Alternative Pufferschichten

Das Cadmium in den standardmäßig verwendeten Pufferschichten für Chalkopyritsolarzellen wirkt als Schwermetall nicht nur bei der Herstellung sondern vor allem bei der Demontage defekter Solarmodule Entsorgungsprobleme auf [64, 102]. Deshalb wird nach alternativen Halbleiterverbindungen aus weniger giftigen Elementen gesucht [19, 76, 77]. Auch am HMI beschäftigen sich mehrere Gruppen mit diesem Problem.

ZnS aus der chemischen Badabscheidung (CBD) Neben dem ZnSe, das auf den epitaktischen Solarzellen in einem MOVPE-Prozeß in-situ abgeschieden wurde, gilt Zinksulfid (ZnS) als mögliche Ersatzverbindung. Sie läßt sich ähnlich wie CdS im chemischen Bad abscheiden [21]. Ein kritischer Parameter ist dabei die Temperatur.

Deshalb wurden drei Defektspektren von ansonsten identischen Solarzellen aufgenommen, deren Pufferschicht bei 40, 50 und 60°C abgeschieden wurde. Ihre PV-Parameter sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Zwischen 40 und 60°C liegt demnach ein Optimum, das sich auch in der Admittanzspektroskopie wiederfinden sollte.

Schon die Kapazitätsspektren in Abbildung 5.20 weisen zwischen der bei 40°C (Z40) und der bei 60°C prozessierten Probe (Z60) deutliche Unterschiede auf: Der bei niedrigerer Temperatur beschichtete Absorber zeigt keinen nennenswerten Kapazitätszuwachs mit der Meß-

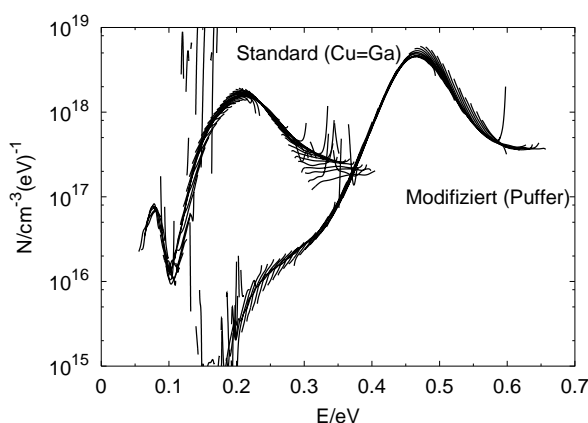


Abbildung 5.19: Defektspektren: Unterschiedliche CdS-Puffer auf CuGaSe_2 -Zellen

5.3. QUALITATIVE AUSSAGEN DER ADMITTANZSPEKTROSKOPIE

	$\theta_{\text{dep}}/^\circ\text{C}$	$j_{\text{sc}}/\text{mAcm}^{-2}$	U_{oc}/mV	FF	$\eta/\%$
Z60	60	33.0	552	70.1	12.8
Z50	50	32.5	562	72.9	13.3
Z40	40	33.5	512	70.1	12.0

Tabelle 5.3: PV-Parameter von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Zellen mit ZnS-Puffer. Es ist θ_{dep} : Abscheidetemperatur, j_{sc} : Kurzschlußstrom, U_{oc} /mV Leerlaufspannung, FF : Füllfaktor und $\eta/\%$: Wirkungsgrad.

temperatur. Bei dem mit der höchsten Temperatur verarbeiteten dagegen steigt die Kapazität ab einer Temperatur von etwa 200 K insgesamt stark an. Die entsprechende Kurve bei einer Meßtemperatur von 200 K ist in Abbildung 5.20 hervorgehoben.

Die Kapazitätskurven verlaufen oberhalb von 200 K sehr flach. Die für die Arrheniusauftragung benötigten Maxima liegen außerhalb des Frequenzbereichs und weisen damit auf ei-

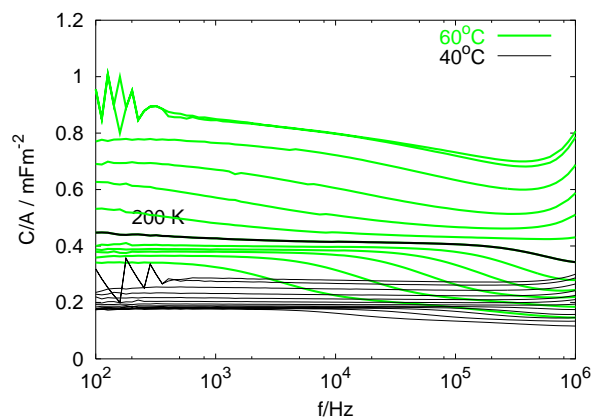


Abbildung 5.20: Temperaturabhängige Kapazitätsspektren: ZnS als Puffer, verschiedene Abscheidetemperaturen. Hervorgehobener Kapazitätsverlauf bei 200 K gemessen, siehe Text.

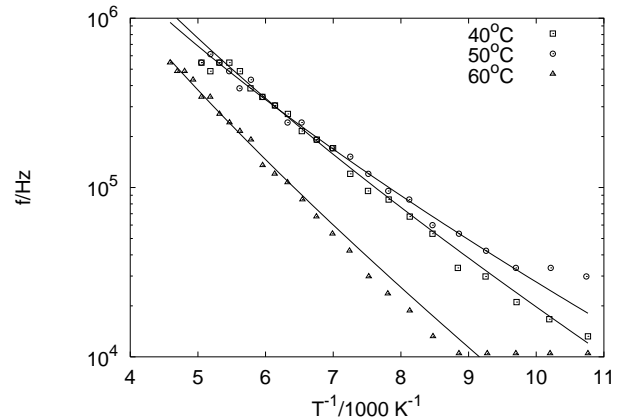


Abbildung 5.21: Arrheniusauswertung: ZnS als Puffer, verschiedene Abscheidetemperaturen

Parameter des Arrheniusgesetzes:

$\theta/^\circ\text{C}$	E_t/meV	$\xi_0/\text{s}^{-1}\text{K}^{-2}$
40	39.1	184
50	31.4	106
60	50.1	172

ne Grenzfrequenz des zugehörigen Defekts von unter 100 Hz hin, was nach Gleichung (3.65) mit einer hohen Anregungsenergie verknüpft ist.

Die Auswertung der Daten nach dem Arrheniusgesetz in Abbildung 5.21 liefert demzufolge auch bei Probe Z60 nur eine sehr geringe thermische Anregung von 50 meV, die mit der Kapazitätsstufe unterhalb einer Meßtemperatur von 200 K verbunden ist.

Im selben Bereich von 40 und 30 meV liegen die Anregungsenergien bei den Proben Z40 und Z50. Entsprechend ist auch der Emissionsfaktor ξ_0 für alle Proben sehr niedrig (s.a. Diskussion in Abschnitt 5.2.4).

Trotzdem führt die Umrechnung in Defektspektren mit den so gewonnenen Emissionsfaktoren zu einem interpretierbaren Bild: 5.22. Bei Abscheidetemperaturen unter 60 °C ergibt sich nur eine Schulter bei niedrigen Energien, die auch mit dem Serienwiderstand in Verbindung gebracht werden kann, und deshalb nicht unbe-

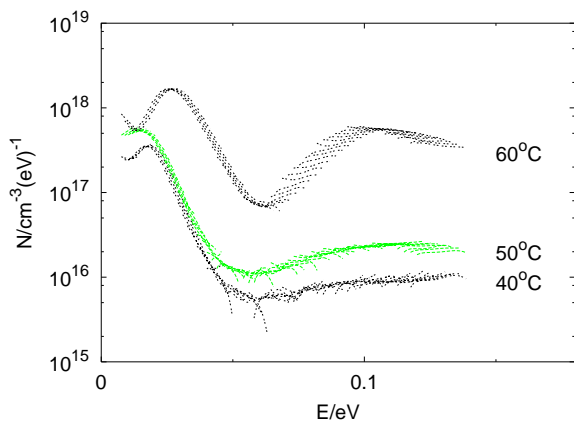


Abbildung 5.22: Defektspektren: ZnS als Puffer bei verschiedenen Abscheidetemperaturen

dingt eine Defektdichte darstellt. Allenfalls eine leichte Erhöhung des Untergrundes ist bei einer Prozeßtemperatur von 50°C (Probe Z50) zu bemerken, der Zelle mit dem höchsten Wirkungsgrad und der höchsten Leerlaufspannung.

Bei 60°C jedoch werden massiv Defekte in dem Absorber induziert, die die Kapazität entsprechend ihrer energetischen Lage um 100 meV ab 200 K deutlich erhöhen. Dies kann durch eine Erhöhung der thermisch aktivierten Diffusion von Zn aus dem Puffer in den Absorber während der Abscheidung verursacht werden. Diese Zelle weist trotzdem noch den zweithöchsten Wirkungsgrad auf.

5.3.2.3 Oberflächenbehandlung an CuInS₂

Die für die effektive Funktion einer chalkopyritbasierten Solarzelle wichtigste Grenzfläche ist die zwischen dem Absorber und dem Fenster. Hier wird standardmäßig der CdS-Puffer aufgebracht, dessen Bedeutung nachgewiesen, seine Funktion jedoch nach wie vor umstritten ist. Auch die Oberflächenbeschaffenheit des Absorbers vor Abscheidung der Pufferschicht spielt nämlich eine entscheidende Rolle, wie durch unterschiedliche chemische Vorbehand-

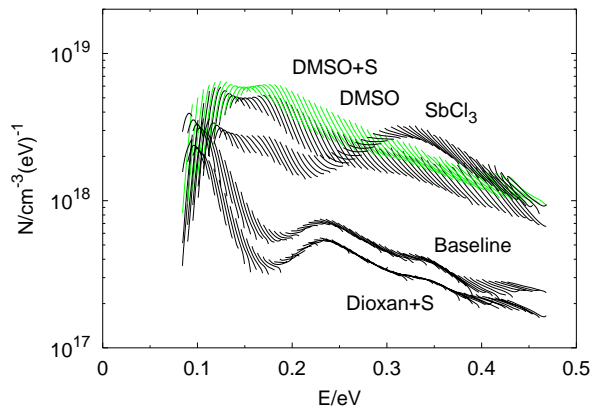


Abbildung 5.23: Defektspektren: Oberflächenbehandlung von CuInS₂

Es bedeutet (s.a. Tabelle 5.4)

DMSO : C₂H₆OS (Dimethylsulfoxid)

Dioxan : C₄H₈O₂

SbCl₃ : Antimontrichlorid

S : Schwefel

Baseline : ohne Behandlung

lungen vor allem mit organischen Lösungsmitteln, aber auch Salzlösungen wie SbCl₃ gezeigt werden kann [32].

In Abbildung 5.23 sind die Defektspektren einer Reihe von entsprechend unterschiedlich behandelten Solarzellen dem einer Zelle aus dem am HMI definierten BaselineProzeß [46, 47, 56] gegenübergestellt (Tabelle 5.4).

Diese schwefelhaltigen Solarzellen weisen eine vom Serienwiderstand gemäß Gleichung (3.55) dominierten Kapazitätsverlauf auf, der die Ermittlung des Emissionsfaktors und damit die gültige Umrechnung der Frequenz- in eine Energieachse unmöglich macht. Zum qualitativen Vergleich der diesem Verhalten nach sehr ähnlichen Spektren erscheint als Ausweg eine Skalierung mit *einem* geeignet gewählten Emissionsfaktor für *alle* Spektren als akzeptabel und wurde in Abbildung 5.23 durchgeführt.

In Tabelle 5.4 sind die photovoltaischen (PV)

Name	FF/%	j_{sc}/mAcm^{-2}	U_{oc}/mV	$\eta/\%$
DMSO+S	61.2	10.2	732.9	9.1
DMSO	62.0	9.8	712.5	10.9
SbCl ₃	39.6	6.2	625.0	3.1
Baseline	71.4	10.6	703.7	10.6
Dioxan+S	66.0	9.4	701.3	8.7

Tabelle 5.4: Photovoltaische Parameter der Zellen in Abbildung 5.23 [31] Es ist j_{sc} : Kurzschlußstrom, U_{oc}/mV Leerlaufspannung, FF : Füllfaktor und $\eta/\%$: Wirkungsgrad.

Parameter der Zellen in der Reihenfolge abnehmender Defektdichte aus Abbildung 5.23 aufgeführt [31]. Zur Nomenklatur siehe Bildunterschrift in Abbildung 5.23. Die Wirkungsgrade der Zellen stehen in keinem systematischen Zusammenhang mit den Gesamtdefektdichten.

Obwohl zum Beispiel die mit DMSO behandelte Zelle in der Admittanz eine insgesamt um fast eine Größenordnung höhere Defektdichte zeigt als die Zelle aus dem Baseline-Prozeß, ähneln sich ihre PV-Parameter stark.

Wird jedoch die Leerlaufspannung betrachten, also die Spannung, die bei mit AM1.5⁴ bestrahlter Zelle ohne elektrische Belastung an ihren Anschlüssen anliegt, so ergibt sich folgendes Bild:

- DMSO erhöht die Leerlaufspannung von 704 bei der Baselinezelle auf 712, bei Zusatz von Schwefel (DMSO+S) auf 732 mV.

Gleichzeitig erhöht sich die Dichte der Defekte *unterhalb* von 300 meV um fast eine

⁴AM1.5 bezeichnet das Spektrum nach der charakteristischen Absorption, die das Sonnenlicht bei einem Weg von der 1.5-fachen Dicke der Erdatmosphäre durch diese erfährt. Dies entspricht im Mittel der Sonneneinstrahlung in unseren Breiten

Größenordnung.

- Mit Schwefel versetztes Dioxan (Dioxan+S) senkt die Leerlaufspannung nicht signifikant, wohl aber den Wirkungsgrad η .

Durch diese Behandlung sinkt das Defektspektrum insgesamt um 20 %, ohne seine Form zu verändern. Dies ist auf die beschriebene Auswertung mit einem gemeinsamen Emissionsfaktor zurückzuführen. Die Proben unterscheiden sich demnach im Defektspektrum nicht signifikant.

Offenbar haben die relativ niederenergetischen Defekte einen Einfluß auf die Leerlaufspannung der Zellen. Wie die Diskussion in Abschnitt 5.1 verdeutlicht hat, sind die absoluten Energie- und Anzahlwertwerte nicht sehr verlässlich, jedoch können insbesondere relative Unterschiede, wie hier zwischen tieferen und flachen Defektdichten dennoch eine physikalische Bedeutung besitzen. Im vorliegenden Fall könnten einem Modell von [32] folgend diese Zustände in der Nähe der Grenzfläche die Bandverbiegung derart beeinflussen, daß die Rekombination über Grenzflächenzustände vermindert und dadurch die Leerlaufspannung erhöht wird. Sie wirken dann nicht als Rekombinationszentren, sondern als Ladungsträgerhaftstellen⁵, die die einmal aufgenommenen Ladungsträger nicht mehr durch Rekombination verlieren können. Durch die dadurch ortsfeste Ladung wird das elektrische Feld an der Grenzfläche so verändert, daß der Rekombinationspfad über das Tunneln in Grenzflächenzustände versperrt wird.

Daß umgekehrt tiefere Defekte sehr effektiv in der Lage sind, sowohl die Leerlaufspannung, als auch die übrigen PV-Parameter zu senken, zeigt die mit SbCl₃ behandelte Zelle: Sie besitzt eine gegenüber den mit DMSO behandelten Zellen um etwa 30 % niedrigere Defektdichte

⁵engl. trap

te bei 150 meV, dafür aber eine fast $1\frac{1}{2}$ -fache oberhalb von 300 meV. Ihre Leerlaufspannung ist um 10 % erniedrigt, ihr Gesamtwirkungsgrad gar auf ein Drittel gesunken.

5.3.2.4 Beleuchtungsinduzierte Defekte in CuInS_2

Unter Lichteinwirkung verändern Solarzellen ihre elektrischen Eigenschaften metastabil: Auch nach einigen Stunden lassen sie sich noch nachweisen. Anhand vergleichender Messungen vor und nach der Beleuchtung mit einem AM1.5 Spektrum kann auch in den Defektspektren ein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Abbildung 5.24 gibt drei an dersel-

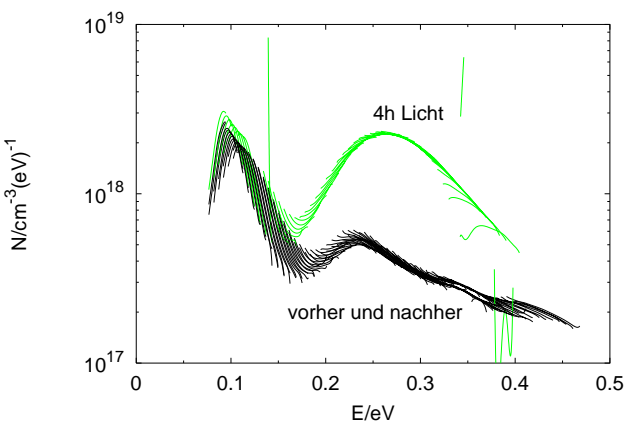


Abbildung 5.24: Defektspektren: Lichtinduzierte Defekte in CuInS_2 (Probe Dioxan+S)

ben Zelle (Dioxan+S) gemessene und identisch ausgewertete Defektspektren wieder. Zwei der Spektren überdecken sich so vollständig, daß sie bei der beschränkten Auflösung der Admittanzmessung nicht voneinander zu unterscheiden sind. Sie wurden direkt vor der Beleuchtung der Zelle beziehungsweise nach der Beleuchtung und vier Tagen Lagerung im Dunkeln aufgenommen.

Das dritte Spektrum ist direkt im Anschluß⁶ an eine vierstündige Beleuchtung der Zelle im Kryostaten unter einer stabilisierten Temperatur von 20°C aufgenommen worden. Neben dem schmalen Maximum um 100 meV von knapp $2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}(\text{eV})^{-1}$, das nur geringfügig höher als bei den anderen Spektren ausfällt, hebt sich ein beinahe ebenso großes um 280 meV von den Spektren der im Dunkeln gehaltenen Zellen ab. [32] beobachtet während und nach Beleuchtung eine verminderte Grenzflächenrekombination des Photostromes, die mit einer Unterbindung der Tunnelvorgänge in Grenzflächenzustände begründet wird. Ein Teil dieses Effekts kann wie in Abschnitt 5.3.2.3 erläutert mit einer durch entsprechend geladene Defekte modifizierten Bandverbiegung im Bereich der Grenzfläche, die die Tunnelbarriere vergrößert, erklärt werden. In diesem Fall werden die Defekte erst durch die intensive Beleuchtung aktiviert. Wie diese Aktivierung im einzelnen abläuft, ist noch völlig unbekannt [31, 48].

Insgesamt können zwar, wie in Abschnitt 5.1 diskutiert wurde, aus den gemessenen Kapazitätsspektren nur sehr eingeschränkt quantitative Ergebnisse gezogen werden, vor allem, wenn eine direkte Bestimmung der Anregungsenergie aus dem Arrheniusgesetz nicht möglich ist. Trotzdem können die Kapazitäts- und Defektspektren von ähnlich prozessierten Zellen im direkten Vergleich ihrer Gemeinsamkeiten und Unterschiede durchaus Hinweise auf den Einfluß der Prozeßbedingungen auf die Eigenschaften der Zellen geben.

⁶Eine Messung während der Beleuchtung erwies sich als unbrauchbar, da der dabei über die Meßbrücke abfließende Photostrom um ein Vielfaches größer als der Meßwechselstrom ist, und das Gerät in die Sättigung treibt.

5.4 Zusammenfassung

Im diesem Kapitel wurden die Möglichkeiten und Grenzen, die die Methode der Admittanzspektroskopie zur Charakterisierung von Defekten in auf Chalkopyriten basierenden Solarzellen bietet, vorgestellt und diskutiert.

Dazu wurde anhand einer Messung an einer epitaktisch auf GaAs hergestellten CuGaSe₂-ZnSe-ZnO-Dünnschichtsolarzelle beispielhaft der Gang einer Messung, ihre Auswertung und Interpretation als Defektspektrum dargestellt. Dabei konnte die energetische Lage zweier diskreter Defektniveaus direkt ohne zusätzliche Annahmen über die Beschaffenheit der Bauteile aus der temperaturabhängigen Verschiebung ihrer Signatur in den Kapazitäts- und Leitfähigkeitsspektren bestimmt werden. Aus dem Minimum der Kapazität bezüglich der Frequenz läßt sich die Weite der Raumladungszone ebenfalls direkt mit (700 ± 100) nm ermitteln.

Die weitergehende Auswertung mit dem Ziel einer Umrechnung der Kapazitätsverläufe in ein Defektspektrum erwies sich dagegen in mehrerlei Hinsicht als problematisch:

- Der zur Berechnung der Energieachse nötige Emissionsfaktor ist durch die Extrapolation der temperaturabhängigen Daten mit einem erheblichen, oftmals selbst bei störungsarmen Daten den Zahlenwert selbst übersteigenden statistischen Fehler behaftet, so daß die darauf basierende Energieskala um mehr als einen Faktor zwei unsicher wird.
- Zur Umrechnung werden der Bandverlauf in der Raumladungszone und das an ihr abfallende Potential benötigt, die a priori nicht bekannt sind.
- Der Formalismus zwingt zu unrealistischen Annahmen über die Position der Fermienergie E_F im Absorber.

- Schließlich ist die Berechnung der Energieachse durch die Umkehrung des Arrheniusgesetzes aufgrund seiner auf diskrete Niveaus beschränkten Gültigkeit strenggenommen unzulässig.

In der Folge zeigen die so ermittelten Defektspektren zwar ausgeprägte Strukturen, die sich jedoch individuell bei jeder Zelle sowohl in ihrer energetischen Lage als auch in ihrer absoluten Intensität verschieben können. Diese Verschiebung kann in manchen Fällen vollständig auf die Unsicherheit in der Auswertung zurückgeführt werden, wenn durch die Variation des Emissionsfaktors eine Überdeckung der Strukturen erreicht werden kann. Damit ist eine eindeutige Identifizierung einzelner Defektniveaus schwierig oder gar unmöglich.

Bei den epitaktischen Zellen, bei denen sowohl das CuGaSe₂ als auch das ZnSe in einem Prozeßlauf in-situ in der MOVPE abgeschieden wurde, konnte ein Zusammenhang zwischen der Abscheidendauer des ZnSe und der relativen Dichte eines tiefen Defekts um 320 meV festgestellt werden. Da sich bei den Zellen, deren Absorber 1200 nm dick ist, die Raumladungszone über etwa 700 nm erstreckt, wird die Kapazität bei einer Absorberdicke von weniger als 700 nm durch dessen geometrische Ausdehnung bestimmt. Da die Kapazität umgekehrt proportional zur Dicke der Verarmungszone ist, erhöht sie sich entsprechend und übersteigt in der Folge jede durch Defekte bedingte Kapazität.

Polykristalline, auf CuGaSe₂ basierende Zellen zeigten ebenfalls einen tiefen Defekt um 220 meV, der jedoch positiv mit der Leerlaufspannung der Zellen korreliert zu sein scheint. Ein ähnliches Verhalten wurde bei CuInS₂-Zellen beobachtet, bei denen die Absorberoberfläche vor der Pufferabscheidung durch organische Lösungsmittel modifiziert worden ist. Erst wenn bei noch höheren Energien eine

erhöhte Defektdichte auftrat, gingen auch bei diesen Zellen Leerlaufspannung und Wirkungsgrad zurück. Da die Bestimmung der Energieachse bei unterschiedlichen Zellen zu unterschiedlichen Skalen führt, kann keine absolute Energie angegeben werden, bei der sich der Einfluß der Defektdichte auf die photovoltaischen Parameter umkehrt und die einen Vergleich unterschiedlicher Zelltypen – wie zum Beispiel solche aus CuGaSe_2 mit denen aus CuInS_2 – erlauben würde. Es ist nur eine *relative* Aussage für Absorber *eines Typs* möglich.

So konnte auch der Einfluß der Temperatur der Lösung auf die Abscheidung von ZnS als alternativen Puffer gezeigt werden: Da die Absorber aus derselben Charge von Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -Schichten stammten und ausschließlich die Badtemperatur geändert wurde, konnte ein klarer Zusammenhang zwischen der Temperatur und einer erhöhten Defektdichte gefunden werden.

In manchen Fällen ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Emissionsfaktors durch das Arrheniusverhalten der Kapazitätsstufen ganz unmöglich, da diese Strukturen von einer durch den Serienwiderstand verursachten Kapazitätsstufe überdeckt werden. Wurden diese Zellen insgesamt vergleichbar prozessiert oder unterschieden sie sich nur in einem wesentlichen Prozeßschritt voneinander, wie in der Oberflächenbehandlung des Absorbers vor der Pufferabscheidung, so kann die Umrechnung der Kapazitätsmessungen in Defektspektren immer noch einen zumindest qualitativen Hinweis auf defektkorrelierte Unterschiede liefern, selbst wenn der Emissionsparameter für die Umrechnung willkürlich gewählt wurde.

Noch eindeutiger wird der Zusammenhang bei Messungen an ein und derselben Zelle, wo eine relative Änderung auch ohne Kenntnis der absoluten Beträge schon weitreichende Schlüsse zuläßt, wie im Falle beleuchtungsinduzierter Defektverteilungen.

Insgesamt lassen sich unter den genannten Einschränkungen folgende Aussagen über die Anwenbarkeit der Admittanzspektroskopie machen:

- Die energetische Lage von Defekten ist aus der Arrhenius-Auftragung eindeutig bestimmbar, wenn
 - sie mehr als 100 meV voneinander getrennt sind.
 - der Serienwiderstand klein gegen den Wechselstromwiderstand der Sperrschicht bleibt.
- Die Umrechnung der Temperatur- und Frequenzskala in eine Energieachse ist ungenau, da
 - die Umkehrung des Arrheniusgesetzes nur für diskrete Defektniveaus zulässig ist,
 - die Bestimmung des Emissionsfaktors von großen Unsicherheiten durch die Extrapolation behaftet ist,
 - und der Bandverlauf in der Raumladungszone unbekannt ist.
- Die Defektspektren haben daher weitgehend nur qualitativen Charakter.
- Insbesondere vergleichende Messungen sind dann aussagekräftig, wenn sie an der gleichen Probe oder an Proben
 - aus dem gleichen Material mit dem gleichen Herstellungsverfahren
 - unter ähnlichen Herstellungsbedingungen und maximal einem geänderten Parameterdurchgeführt wurden.